



Title	Studies on Formation of Carbon-Carbon or Carbon-Oxygen Bonds by Activation of Alkenes and Alkynes Using Heavier Group 13 Metal Salts
Author(s)	喜多, 悠二
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72357
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (喜 多 悠 二)

論文題名

Studies on Formation of Carbon-Carbon or Carbon-Oxygen Bonds by Activation of Alkenes and Alkynes Using Heavier Group 13 Metal Salts
(高周期13族金属塩を用いたアルケンおよびアルキンの活性化による炭素-炭素もしくは炭素-酸素結合形成反応に関する研究)

論文内容の要旨

有機合成化学において基幹原料であるアルケンおよびアルキンの変換反応は様々な有機分子を合成する基本的戦略となるため重要であり、遷移金属による炭素-炭素多重結合の官能基化が数多く報告されてきた。しかしながら、典型金属による官能基化は未開拓である。高周期13族金属のガリウムやインジウムは炭素-炭素多重結合の官能基化に利用されてきた。これらの金属塩はルイス酸性が中程度であるため、配位性の官能基により失活せず、また、高い π 電子親和性を有するため、炭素-炭素多重結合を求電子的に活性化することが可能である。この知見をもとに、本研究では高周期13族金属塩を活用したアルケンおよびアルキンの新規変換反応の開発を目指した。

第一章 ガリウムトリハライド触媒を用いたシリルケテンアセタールとエノール誘導体のカップリング反応

クロスカップリングによるアルケニル化反応は機能性オレフィンの合成において重要である。当研究室では以前、GaBr₃を触媒に用いたビニルエーテルとシリルケテンアセタールのクロスカップリングが進行することを見出した。本研究では、この反応の一般性の拡大を目指し、基質適用範囲の拡大および反応機構解明を行った。その結果、様々な脱離基のエノール誘導体が適用可能であることが判明した。また、反応機構解明の結果、本反応が付加脱離機構で進行しており、エノール誘導体の脱離基の種類により律速段階が変化することが明らかになった。

第二章 有機ケイ素求核種によるヒドロキシ基を有するスチレン誘導体のインジウム触媒ヒドロ官能基化

アルケンのヒドロ官能基化は高いアトムエコノミーと原料の入手容易さから、アルケンの官能基化の重要な反応形式の一つである。本研究では、OH基を有するスチレン誘導体を用いることで、InI₃触媒存在下、数多くの有機ケイ素求核剤が適用可能なヒドロ官能基化を開発した。反応機構解明の結果、本反応は系中で発生するブレンステッド酸による環状エーテルの生成と、InI₃による置換反応の2段階で進行することが判明した。

第三章 6-endo環化を経由する末端アルキンの選択的オキシメタル化：反応機構解明及び4位置換イソクマリンの効率的合成への利用

イソクマリン類は生理活性物質の一つであるため、その効率的な合成法の開発は大きな意義がある。本研究では、インジウム塩を用いることでエステル部位を有する末端アルキンに対して6-endo選択的な分子内オキシメタル化が進行し、炭素-金属結合を有するイソクマリン類が得られることを見出した。得られた金属種は従来では合成困難なイソクマリン類に変換可能であった。また、反応機構解明の結果、インジウムの大きな原子半径が特異な位置選択性の発現に寄与することが判明した。

第四章 炭素-金属結合を有する2,4,6-トリアリールピリリウムの合成と二官能性光触媒への利用

炭素-金属結合を有するピリリウムは通常不安定であり、数例しか単離されておらず、その構造や物性に関する研究は不十分である。本研究では、カルボニルエンインの分子内オキシメタル化による炭素-金属結合を有する2,4,6-トリフェニルピリリウムを合成し、光学および電気化学的特性を評価した。また、ルイス酸点を有する光触媒としての応用も検討した。有機金属ピリリウムの光触媒への利用は本研究が初例である。

以上、本論文では高周期13族金属塩の有する中程度のルイス酸性と高い π 電子親和性を活用することで、アルケンと有機ケイ素求核剤を組み合わせた炭素-炭素結合形成反応およびアルキンに対する酸素求核種の分子内付加による炭素-酸素結合形成反応をそれぞれ見出した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (喜 多 悠 二)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	芝田 育也
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	神戸 宜明
	副 査	教授	三浦 雅博
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	鷹巣 守

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、有機合成化学において重要な基幹原料であるアルケンおよびアルキンの新規変換反応の開発を行っている。高周期 13 族金属塩の有する中程度のルイス酸性と高い π 電子親和性を活用することで、不活性なアルケンの直接的官能基化ならびに酸素官能基を有するアルキンを用いた位置選択的な含酸素複素環の合成と触媒反応への利用を達成している。

第 1 章では、臭化ガリウム触媒を用いたシリルケテンアセタールとエノール誘導体のクロスカップリング反応について、その一般性の拡大を目指し、ビニル化剤の基質適用性の拡大に取り組んでいる。また、反応中間体の観測と反応速度解析による詳細な機構解明を行い、エノール誘導体の脱離基の種類によって律速段階が変化するという興味深い事実を明らかにしている。

第 2 章では、ヨウ化インジウム触媒を用いることでヒドロキシ基を有するスチレン誘導体の有機ケイ素求核剤によるヒドロ官能基化について述べている。分極の小さいアルケンに有機ケイ素求核剤によりヒドロ官能基化する例は少なく、導入可能な官能基は 3 種類に限られる。一方、本反応では従来の 3 種類の官能基に加え、新たに 5 種類の官能基がスチレン誘導体に対して導入可能である。

第 3 章では、インジウム塩を用いた 2-アルキニル安息香酸エステルの 6-*endo* 選択的な分子内オキシメタル化によるイソクマリン類の新規合成法を見出している。一般的にルイス酸によるアルキンの分子内オキシメタル化は 5-*exo* 環化で進行するが、本反応は 6-*endo* 環化で進行する。学位申請者はこの理由について計算化学を駆使することで解明している。また、得られた有機インジウム化合物は従来では合成困難であったイソクマリン類の合成および生理活性物質の全合成に応用可能であり、本手法の高い実用性が示されている。

第 4 章では、第 3 章で得られた知見をもとに、炭素-金属結合を有する 2,4,6-トリフェニルピリリウムの合成について議論している。合成した有機金属ピリリウムは X 線結晶構造解析による構造決定だけでなく、吸収発光スペクトル測定とサイクリックボルタンメトリーによる物性評価も行われている。また、2,4,6-トリフェニルピリリウムが光触媒として利用されることに着目し、本錯体を分子内にルイス酸点を有する光触媒として応用している。

以上のように、本論文は高周期 13 族金属塩の特異なルイス酸性を活用することで、アルケンやアルキンに対する新規炭素-炭素結合および炭素-酸素結合形成反応を開発した学術的に意義深い研究である。本論文は典型金属を用いた炭素-炭素多重結合の官能基化の更なる発展に貢献すると期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。