



Title	Studies on Catalytic Transformations Involving the Cleavage of Carbon–Fluorine Bonds in Acyl Fluorides and Carbon–Silicon Bonds in Acylsilanes
Author(s)	櫻井, 駿
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82206
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

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 (櫻井 駿)	
論文題名	Studies on Catalytic Transformations Involving the Cleavage of Carbon-Fluorine Bonds in Acyl Fluorides and Carbon-Silicon Bonds in Acylsilanes (遷移金属錯体を用いるアシルフルオリドの炭素-フッ素結合およびアシルシランの炭素-ケイ素結合切断を経る触媒的変換)
論文内容の要旨	
本研究では、遷移金属触媒を用いる酸フッ化物およびアシルシランの新規変換反応を開発した。 第一章では、イリジウム触媒を用いた酸フッ化物の脱カルボニル化を経るC-Hアリアル化反応について述べた。これまで、酸塩化物やエステル、アミドなどのカルボン酸誘導体を用いる脱カルボニル化を経るアリアル化反応が報告されているが、これらの反応ではフェニルピリジンなどの配向基を持つ基質かキノリンなどの複素環化合物を用いる必要があった。本研究では、酸フッ化物を活性化する触媒としてイリジウム/BrettPhosという新しい触媒系を見出し、ベンゼンのような配向基を持たない単純な基質のアリアル化が進行することを明らかにした。また、本触媒条件下では酸塩化物は反応せず、酸フッ化物のみが特異的に反応することから、フッ素基がC-H活性化段階において重要な役割を果たしていることが示唆された。 第二章では、イリジウム錯体上での、NHC配位子の炭素-炭素および炭素-窒素結合切断を経るキノリンのアリアル化反応について述べた。本反応では、メチル基の炭素-炭素結合、NHC配位子の炭素-窒素結合、キノリンの炭素-水素結合という三か所の不活性結合が切断され、メチル基はメタンとして脱離する。アルキルベンゼンの炭素-炭素結合の切断をとまなう錯体レベルでの研究は以前から行われていたが、生成物が金属を含まない有機分子となる前例はこれまでなく、その初めての例を開発した。また、本反応では、メチル基以外にもエチル基、イソプロピル基といった様々なアルキル基が切断されることが明らかになった。 第三章では、パラジウム触媒によるトリメチルシリルシアニドを用いる酸フッ化物および酸塩化物のシアノ化反応について述べた。トリメチルシリルシアニドは数あるシアノ化剤の中でも比較的毒性の少ないシアノ化剤であり、本反応によって酸フッ化物および酸塩化物を効率的にシアノ化できることが明らかになった。また、本研究では、酸フッ化物がトリメチルシアニドとヨウ化ナトリウム存在下で反応し、ベンゾイルシアニドが生成するということが明らかにした。 第四章では、パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応について述べた。遷移金属触媒を用いるアシルシランの変換反応において、アシル基由来の置換基とシリル基の両方が生成物に取り込まれる反応は数例しか報告がないが、本研究ではそのさらに新しい形式の反応を開発した。従来のアシルシランによるシクロプロパン化反応では、光照射が必須であり、アルケンとしては電子求引性基を持つフマル酸エステルしか利用できなかった。本反応では、光照射は必要なく、80℃という穏和な条件でオクテンやスチレン、ノルボルネンといった様々なアルケンのシクロプロパン化が進行するということが明らかになった。 以上のように、本研究では酸フッ化物やアシルシランを用いた新しい触媒反応を開発した。本研究において得られた知見は、他のカルボニル化合物に比して未成熟の酸フッ化物およびアシルシランの触媒的変換法の進展に寄与するものである。本研究で開発した反応において関与すると考えられる金属-フッ素種を用いたC-H結合の活性化や炭素-ケイ素結合の酸化的付加という素過程を活用することで、さらなる新触媒反応群の開発が期待される。さらに、これらの触媒反応開発の過程で見出したNHC配位子のC-C、C-N結合の切断をとまなう錯体上での変換反応は、アルキルベンゼンのC-C結合を切断する稀有な反応であり、反応の触媒化や基質の一般化を進めることにより、この不活性結合の有機合成化学における利用の実現が期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (櫻 井 駿)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	鷹巣守
	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	松崎典弥
	副 査	教授	安田誠
	副 査	教授	正岡重行
	副 査	教授	生越専介
	副 査	教授	菊地和也
	副 査	教授	伊東忍
	副 査	教授	藤塚守
	副 査	教授	家裕隆
	副 査	教授	芝田育也

論文審査の結果の要旨

本論文では、遷移金属触媒を用いる酸フッ化物およびアシルシランの新規変換反応を開発している。

第一章では、イリジウム触媒を用いた酸フッ化物の脱カルボニル化を経る C-H アリール化反応について述べている。これまで、酸塩化物やエステル、アミドなどのカルボン酸誘導体を用いる脱カルボニル化を経るアリール化反応が報告されているが、これらの反応ではフェニルピリジンなどの配向基を持つ基質かキノリンなどの複素環化合物を用いる必要があった。本研究では、酸フッ化物を活性化する触媒としてイリジウム/BrettPhos という新しい触媒系を見出し、ベンゼンのような配向基を持たない単純な基質のアリール化が進行することを明らかにしている。また、本触媒条件下では酸塩化物は反応せず、酸フッ化物のみが特異的に反応することから、フッ素基が C-H 活性化段階において重要な役割を果たしていることが示唆されている。

第二章では、イリジウム錯体上での、NHC 配位子の炭素-炭素および炭素-窒素結合切断を経るキノリンのアリール化反応について述べている。本反応では、メシチル基の炭素-炭素結合、NHC 配位子の炭素-窒素結合、キノリンの炭素-水素結合という三か所の不活性結合が切断され、メチル基はメタンとして脱離する。アルキルベンゼンの炭素-炭素結合の切断をともなう錯体レベルでの研究は以前から行われていたが、生成物が金属を含まない有機分子となる前例はこれまでなく、その初めての例を開発している。また、本反応では、メチル基以外にもエチル基、イソプロピル基といった様々なアルキル基が切断されることを明らかにしている。

第三章では、パラジウム触媒によるトリメチルシリルシアニドを用いる酸フッ化物および酸塩化物のシアノ化反応について述べている。トリメチルシリルシアニドは数あるシアノ化剤の中でも比較的毒性の少ないシアノ化剤であり、本反応によって酸フッ化物および酸塩化物を効率的にシアノ化できることが明らかにしている。また、本研究では、酸フッ化物がトリメチルシアニドとヨウ化ナトリウム存在下で反応し、ベンゾイルシアニドが生成するということも明らかにしている。

第四章では、パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応について述べている。遷移金属触媒を用いるアシルシランの変換反応において、アシル基由来の置換基とシリル基の両方が生成物に取り込まれる反応は数例しか報告がないが、本研究ではそのさらに新しい形式の反応を開発している。従来のアシルシランによるシクロプロパン化反応では、光照射が必須であり、アルケンとしては電子求引性基を持つフマル酸エステルしか利用できなかった。本反応では、光照射は必要なく、80℃という穏和な条件でオクテンやスチレン、ノルボルネ

ンといった様々なアルケンのシクロプロパン化が進行するということを明らかにしている。

以上のように、本論文では酸フッ化物やアシルシランを用いた新しい触媒反応を開発している。本研究において得られた知見は、他のカルボニル化合物に比して未成熟の酸フッ化物およびアシルシランの触媒的変換法の進展に寄与するものである。本研究で開発した反応において関与すると考えられる金属-フッ素種を用いた C-H 結合の活性化や炭素-ケイ素結合の酸化的付加という素過程を活用することで、さらなる新触媒反応群の開発が期待される。さらに、これらの触媒反応開発の過程で見出した NHC 配位子の C-C、C-N 結合の切断をともなった錯体上での変換反応は、アルキルベンゼンの C-C 結合を切断する稀有な反応であり、反応の触媒化や基質の一般化を進めることにより、この不活性結合の有機合成化学における利用の実現が期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。