



Title	Phosphole Synthesis via Carbon–Phosphorus Bond Cleavage and Catalytic Reactions Using a Fluorophosphorane Platform
Author(s)	藤本, 隼斗
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88014
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 (藤 本 隼 斗)

論文題名

Phosphole Synthesis via Carbon-Phosphorus Bond Cleavage and Catalytic Reactions Using a Fluorophosphorane Platform (炭素-リン結合の切断をともなうホスホール合成反応およびフルオロホスホランを鍵中間体とした触媒反応の開発)

論文内容の要旨

本研究では、炭素-リン結合の切断をともなうホスホール合成反応およびフルオロホスホランを鍵中間体とした触媒反応を開発した。

第1章では、ニッケル触媒を用いたビスホスフィンの2つの炭素-リン結合の切断をともなう分子内環化反応について述べた。本反応はニッケル触媒によって炭素-リン結合の切断をともなった環化反応が効率的に進行する初めての例となった。これにより、市販のビスホスフィンからホスホール誘導体を直接合成することができた。また、従来のパラジウム触媒では反応が進行しない脂肪族基質においても反応が進行しており、新しい結合活性化触媒としての可能性を提示した。

第2章では、フッ素置換ホスフィンとアラインとの反応による炭素-リン結合の切断をともなう分子間環化反応について述べた。本反応は遷移金属を必要としない分子間の環化反応であるため、入手容易な原料から多様なホスホール誘導体が合成可能となった。また、本反応の鍵中間体としてフルオロホスホランを経由していることを明らかにした。

第3章では、ホスフィン触媒によるアルキンのカルボフルオロ化反応について述べた。第2章で見出したフルオロホスホランを触媒反応の鍵中間体として組み込むことで、これまでに達成されていなかったアルキンの分子間カルボフルオロ化反応をホスフィン触媒によって実現した。本反応では触媒としてトリシクロヘキシルホスフィンが特異的に有効であり、他のトリアルキルホスフィンやN-ヘテロ環状カルベンのような求核触媒は活性を示さなかった。

第4章では、ホスフィン触媒によるアルキン、酸フッ化物、シリルエノールエーテルの三成分連結反応について述べた。これにより、遷移金属触媒と相補的な選択性でアルキンのヒドロビニル化反応を実現することができた。また、本三成分連結反応では鍵段階としてフルオロホスホラン中間体とシリルエノールエーテルとの間で配位子交換が進行していることを明らかにした。リン上での配位子交換を進行させることで、P(III)/P(V) レッドクス触媒が複雑な合成反応へ展開可能であることを実証した。

以上のように、本研究では炭素-リン結合の切断をともなうホスホール合成反応およびフルオロホスホランを鍵中間体とした触媒反応を開発した。本研究において得られた知見は、有機電子材料や、配位子、触媒等の分野で利用される新しい環状リン化合物の創製に寄与するものである。また、リン上での形式的な酸化的付加、配位子交換、還元的脱離を進行させることで、遷移金属と類似のリンのレッドクス触媒反応を開発した。本研究において得られた知見はリンに限らず、典型元素を利用したレッドクス触媒反応等の関連分野の更なる発展に寄与することが期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (藤 本 隼 斗)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	薦巢守
	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、炭素-リン結合の切断をともなうホスホール合成反応およびフルオロホスホランを鍵中間体とした触媒反応を開発している。

第1章では、ニッケル触媒を用いたビスホスフィンの2つの炭素-リン結合の切断をともなう分子内環化反応について述べている。本反応はニッケル触媒によって炭素-リン結合の切断をともなった環化反応が効率的に進行する初めての例である。これにより、市販のビスホスフィンからホスホール誘導体を直接合成することができている。また、従来のパラジウム触媒では反応が進行しない脂肪族基質においても反応が進行しており、新しい結合活性化触媒としての可能性を提示している。

第2章では、フッ素置換ホスフィンとアラインとの反応による炭素-リン結合の切断をともなう分子間環化反応について述べている。本反応は遷移金属を必要としない分子間の環化反応であるため、入手容易な原料から多様なホスホール誘導体が合成可能である。また、本反応の鍵中間体としてフルオロホスホランを経由していることを明らかにしている。

第3章では、ホスフィン触媒によるアルキンのカルボフルオロ化反応について述べている。第2章で見出したフルオロホスホランを触媒反応の鍵中間体として組み込むことで、これまでに達成されていなかったアルキンの分子間カルボフルオロ化反応をホスフィン触媒によって実現している。

第4章では、ホスフィン触媒によるアルキン、酸フッ化物、シリルエノールエーテルの三成分連結反応について述べている。これにより、遷移金属触媒と相補的な選択性でアルキンのヒドロビニル化反応を実現した。また、本三成分連結反応では鍵段階としてフルオロホスホラン中間体とシリルエノールエーテルとの間で配位子交換が進行していることを明らかにしている。リン上での配位子交換を進行させることで、P(III)/P(V) レッドクス触媒が複雑な合成反応へ展開可能であることを実証している。

以上のように、本論文では炭素-リン結合の切断をともなうホスホール合成反応およびフルオロホスホランを鍵中間体とした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、有機電子材料や、配位子、触媒等の分野で利用される環状リン化合物の新しい合成法となる。また、リン上での形式的な酸化的付加、配位子交換、還元的脱離を進行させることで、遷移金属と類似のリンのレッドクス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リンに限ら

ず、典型元素を利用したレドックス触媒反応等の関連分野の更なる発展に寄与することが期待される。
よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。