OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Transition Metal-Catalyzed Non-Substitution Type Coupling Reactions via the Activation of Acyl Fluorides, Acylsilanes and Diarylacetylenes
Author(s)	吉田, 朝輝
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91910
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　吉田　朝輝　）	
論文題名	Transition Metal-Catalyzed Non-Substitution Type Coupling Reactions via the Activation of Acyl Fluorides, Acylsilanes and Diarylacetylenes **(遷移金属触媒による酸フッ化物、アシルシランおよびジアリールアセチレンの活性化を経る非置換型カップリング反応の開発)**

論文内容の要旨

本研究では、原子効率の高い変換反応の開発を目指し、遷移金属触媒による酸フッ化物、アシルシランまたはジアリールアセチレンの活性化を経る非置換型カップリング反応を開発した。

１章では、ジアリールアセチレンの環化二量化反応が白金触媒により進行し、ナフタレン誘導体を与えることを見出した。本反応は、フェニル基のオルト位の炭素－水素結合の切断をともなって進行した。また、白金触媒として加藤・Barceiredoらにより報告された３員環シリレンを配位子とする錯体を用いた時のみ、特異的に環化二量化反応が進行した。一方で、汎用されるNHCやトリフェニルホスフィンを配位子に用いても、反応は全く進行しなかった。

２章では、ロジウム触媒によるアシルシランの脱カルボニル化反応について述べた。本反応では、アシルシランの炭素－ケイ素結合と炭素－炭素結合が切断され、アリールシランが生成した。これまで、アシルシランの炭素－ケイ素結合の酸化的付加反応を含む触媒反応は、これまでパラジウム（０）やニッケル（０）触媒を用いる例に限定されていた。今回見出した反応により、新たにロジウム（I）に対しても、アシルシランの炭素－ケイ素結合が酸化的付加するということが示唆された。検討の結果、１価のロジウム触媒$[RhCl(CO)_2]_2$とBrettPhos配位子を用いると、脱カルボニル化が進行することがわかった。また、本反応ではニッケル触媒の系と異なり、分子間でケイ素基のクロスオーバーが進行することを明らかにした。この結果から。本反応では、１価のクロロロジウムだけでなく、１価のアリールロジウムも関与している可能性が示唆された。

３章では、亜鉛（II）触媒による、アシルシランとジアゾエステルを用いる形式的なカルベンのクロス二量化反応について述べた。アシルシランは、硫黄イリドやリンイリド、ジアゾメタンとの反応で、シロキシカルベンの等価体としてはたらくことが知られていたが、いずれも混み合いの大きい四置換アルケンの合成には適用できなかった。本研究では、$ZnBr_2$を触媒とするアシルシランとジアゾエステルのクロスカップリング反応が進行し、四置換アルケンが得られることを新たに見出した。$ZnBr_2$はLewis酸としてはたらき、アシルシランを活性化することで、ジアゾエステルの求核付加を促進していると推定した。

４章では、ロジウム触媒による酸フッ化物のC－F結合切断を経るアルケンの分子内カーボフルオロ化について述べた。有機フッ素化合物のC－F結合にアルケンやアルキンを挿入させる反応は、複雑な有機フッ素化合物を原子効率１００％で合成できる有用な反応であるが、そのような反応の報告は２例に限定されていた。本研究では、新たなC－F結合への挿入反応として、酸フッ化物のC－F結合切断を経るアルケンの分子内カーボフルオロ化反応を見出した。触媒を検討したところ、ロジウムテトラフルオロボレート塩が本反応に有効であることを見出した。機構研究の結果、ロジウムカチオンはLewis酸として作用し、酸フッ化物からフッ化物イオンを引き抜き、アシルカチオンを生成可能であることが示唆された。また、フッ素化の段階では、触媒のカウンターアニオンであるBF_4アニオンがフッ素源として働いていることを明らかにした。今回見出した触媒系は、アルケンのみならずアルキンのカーボフルオロ化反応にも有効なこともあわせて明らかにした。

以上のように、本研究では遷移金属触媒による酸フッ化物、アシルシランおよびジアリールアルキンの活性化を経る非置換型の触媒反応を開発した。これらの反応はそれぞれ、不活性な結合である炭素－水素、炭素－ケイ素、炭素－フッ素結合の切断を含んでいる。本研究により、原子効率の高い反応形式である付加反応やフラグメントカップリング反応に不活性結合を利用可能であることを示した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　吉田　朝輝　）

		(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	鳶巣　守
	副 査	教授	平野康次
	副 査	教授	木田敏之
	副 査	教授	正岡重行
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	松崎典弥
	副 査	教授	生越専介
	副 査	教授	芝田育也
	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

論文審査の結果の要旨

本論文では、遷移金属触媒による酸フッ化物、アシルシラン、またはジアリールアセチレンの活性化を経る非置換型カップリング反応について述べられている。

第 1 章では、白金触媒によるジアリールアセチレンの環化二量化反応により、ナフタレン誘導体が得られることが述べられている。本反応は、フェニル基のオルト位にある C-H 結合の切断をともなって進行する。本反応では、嵩高い 3 員環シリレンを配位子に持つ白金触媒が特異的に有効であり、典型的な NHC やホスフィン錯体は、全く有効ではない。

第 2 章では、ロジウム(I)触媒によるアシルシランの脱カルボニル化を経るフラグメントカップリング反応について述べられている。本反応には、１価のロジウム錯体と BrettPhos 配位子の組み合わせが有効であることを明らかにしている。クロスオーバー実験では、2 種類の基質の間でケイ素基のクロスオーバーが進行することを見出しており、2 種類の異なるロジウム (I)種が触媒サイクルに関与することが示唆されている。

第 3 章では亜鉛(II)触媒による、アシルシランをシロキシカルベン等価体として用いるジアゾエステルとの形式的なカルベンのクロス二量化反応について述べられている。本反応には、触媒として $ZnBr_2$ が特異的に有効であり、$ZnCl_2$ や $Zn(OTf)_2$ などの他の亜鉛触媒や、ホウ素やアルミニウムなどの他の Lewis 酸触媒は有効ではない。

第４章ではロジウムテトラフルオロボレート塩を触媒とする、酸フッ化物の C-F 結合切断を経るアルケンの分子内カーボフルオロ化反応について述べられている。有機フッ素化合物の C−F 結合にアルケンやアルキンが挿入するカーボフルオロ化反応は報告例が限定的である上に、単純なアルケンが挿入する例は全くなかった。本反応では、カチオン性ロジウム触媒を用いることで、酸フッ化物の C−F 結合へのアルケン分子内挿入反応が進行することを明らかにしている。本反応は、中性のロジウム触媒を含む他の遷移金属触媒や、Lewis 酸触媒では進行しない。機構研究により、カチオン性ロジウムが Lewis 酸として作用することで生じるカルボカチオンに対して、カウンターイオンである BF_4 アニオンがフッ化物イオンを供与するという機構が支持されている。

以上のように、本論文は遷移金属触媒を用いる付加反応やフラグメントカップリング反応といった非置換型カップリング反応において、炭素－水素結合、炭素－ケイ素結合および炭素－フッ素結合といった不活性結合が利用可能であることを新たに示した。これらの成果は、遷移金属触媒による不活性結合の切断を利用した原子効率の高い触媒反応を開発するための基礎知見を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。