

氏 名	王 秀
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第6047号
学位授与の日付	2019年 9月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Selective Transformation of Acyl Fluorides to Arylsilanes, Arylstannanes, 2-Substituted Propenes, and Esters (フッ化アシルのアリールシラン, アリールスタナン, 2位置換プロペンおよびエステルへの選択的な変換反応)
論文審査委員	教授 西原康師 教授 門田 功 教授 鈴木孝義 准教授 吉田拓人 (広島大学)
学位論文内容の概要	
<p>Acyl fluorides as one of the carboxylic acid derivatives have been attracted much attention in organic chemistry, due to their high activity and great stability. In this PhD Thesis, the Author focused on the functionalization of acyl fluorides to construct valuable C-C, C-Si, and C-Sn bonds in carbonyl retentive and decarbonylation processes.</p> <p>① Nickel/Copper-Cocatalyzed Decarbonylative Silylation of Acyl Fluorides</p> <p>Nickel/copper-cocatalyzed decarbonylative silylation of acyl fluorides with an inexpensive and stable monophosphine PPh₃ was disclosed, affording a wide range of electronically and sterically (hetero)arylsilanes via carbon-fluorine bond cleavage and carbon-silicon bond formation..</p> <p>② Nickel-Catalyzed Decarbonylative Stannylation of Acyl Fluorides under Ligand-Free Conditions</p> <p>A practical method to synthesize various arylstannanes via ligand-free nickel-catalyzed decarbonylative stannylation of acyl fluorides was developed. The experimental results revealed that the presence of cesium fluoride is vital not only to activate trimethyl(tributylstannyl)silane to facilitate a transmetalation step, but to reduce the starting nickel(II) chloride to nickel(0) species.</p> <p>③ Bidentate Phosphine-Assisted Methylenation of Acyl Halides with AlMe₃</p> <p>A direct and efficient method for the conversion of acyl halides to 2-substituted propenes was developed, in which AlMe₃ acts as a methylenating reagent with the aid of a catalytic amount of 1,3-bis(diphenylphosphanyl)methane (DPPM) to adjust the acidity of the reaction system to retard the possible side reactions.</p> <p>④ Methoxylation of Acyl Fluorides by C-OMe Bond Cleavage in TMPP under Metal-Free Conditions</p> <p>Unprecedented process via C(aryl)-OMe bond cleavage of tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine (TMPP) under transition-metal-free conditions was discovered, in which a diverse of acyl fluorides were subjected to esterification to give the corresponding aromatic esters in high yields.</p>	

論文審査結果の要旨

申請者は、フッ化アシルを出発物質として、ニッケル触媒を用いた脱カルボニル化を伴うシリル化やスタニル化反応および遷移金属触媒を用いないメチレン化やエステル化反応を選択的にこなうことに成功した。

一つ目の研究テーマとして、ニッケルと銅の共触媒を用いたフッ化アシルの脱カルボニル化を伴うシリル化反応により、様々なアリールシランを合成した。シリル化剤としてシリルボラン化合物を用い、添加剤としてフッ化カリウムを用いると反応が効率的に進行した。本反応は対応する塩化アシルでは全く進行しないことから、フッ化アシルのフッ素が重要な役割を果たしていることがわかった。

二つ目の研究テーマとして、ニッケル触媒を用いるフッ化アシルの脱カルボニル化を伴うスタニル化反応をおこなった。本反応は配位子を全く必要とせず、フッ化セシウムが添加剤として優れていることを明らかにした。

三つ目の研究テーマとして、トリメチルアルミニウムを用いるフッ化アシルに対するメチレン化をおこなった。本反応は二座配位子である DPPM により効率的に進行し、通常はアルデヒドやケトンを基質に用いる反応をフッ化アシルに拡張することができた。

四つ目の研究テーマとして、トリス (2,4,6-トリメトキシフェニル) ホスフィンのメトキシ基を利用した、フッ化アシルのメトキシ化を実現し、様々なエステルを合成した。

以上のように、申請者は、フッ化アシルをアリール剤またはアシル剤として利用し、クロスカップリング反応に用いることができる有機ケイ素、有機スズ化合物の合成に成功した。さらに、遷移金属触媒を用いない炭素-炭素、炭素-酸素結合形成反応も開発した。これらの反応は、従来の合成法における問題点を改善できる方法として応用が期待できる。

したがって、本論文は、博士 (理学) の学位に相当するものと認める。