

氏 名	王 振華
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6046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 and Chlorides to Nitriles, Arylboronates, and Esters (フッ化アシルおよび塩化アシルのニトリル, アリールボロン酸エステル, 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 鈴木孝義 教授 門田 功 准教授 吉田拓人 (広島大学)
学位論文内容の概要	
<p>Carboxylic acids and their derivatives are natural abundant and easily available and their transformation to valuable adducts are highly demanded. In this PhD Thesis, the Author describes the transformation of acyl halides, synthetic protocols for convert carboxylic acid derivatives to valuable adducts, in particular, nitriles, arylboronates, and esters.</p> <p>① Nickel-Catalyzed Decarbonylative Cyanation of Acyl Chlorides</p> <p>In Chapter 2, Ni-catalyzed decarbonylative cyanation of acyl chlorides with trimethylsilyl cyanide has been achieved. This transformation is applicable to the synthesis of an array of nitriles bearing a wide range of functional groups under mild and neutral conditions. Furthermore, step-by-step experimental studies revealed that the reaction sequences of the present catalytic reaction are oxidative addition, transmetalation, decarbonylation, and reductive elimination. The utilization of a weakly coordinating PPh₃ ligand is crucial to facilitate both decarbonylation and reductive elimination steps.</p> <p>② Nickel-catalyzed decarbonylative borylation of acyl fluorides</p> <p>In Chapter 3, the Ni(cod)₂/PPh₃ catalyst system has been established for decarbonylative borylation of acyl fluorides with bis(pinacolato)diboron. A wide range of functional groups in the substrates were well tolerated and arylboronates were obtained in good to excellent yields. The easy access of the starting acyl fluorides indicates that these results might become an alternative to the existing decarbonylation events.</p> <p>③ PPh₃ - Assisted Esterification of Acyl Fluorides with Ethers via C(sp³)-O Bond Cleavage Accelerated by TBAT</p> <p>In Chapter 4, the Author describes triphenylphosphine (PPh₃) - assisted methoxylation of acyl fluorides with cyclopentyl methyl ether (CPME) accelerated by tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate (TBAT) via regioselective C-OMe bond cleavage. Easily available CPME was utilized not only as the solvent, but a methoxylating agent in this transformation. The present method is featured by C-O and C-F bond cleavage under metal - free conditions, good functional - group tolerance, and a wide substrate scope. Mechanistic studies revealed that the radical process was not involved.</p>	

論文審査結果の要旨

申請者は、フッ化アシルおよび塩化アシルを出発物質として、ニッケル触媒を用いる脱カルボニルを伴うシアノ化反応やポリル化反応を開発した。また、通常溶媒として汎用される非対称エーテルの炭素-酸素結合を選択的に切断し、エステルを合成することにも成功した。

一つ目の研究テーマとして、ニッケル触媒を用いた塩化アシルのシアノ化反応を開発した。塩化アシルに対して、シアノ化剤としてシアニ化トリメチルシランを用いることにより、脱カルボニル化を伴ったシアノ化反応が進行し、様々なニトリル化合物の合成に成功した。さらに、反応機構を解明するために、配位子を変えながら、触媒サイクルの中間体として想定される錯体の単離や構造解析、速度論的な研究をおこない、配位子が反応に与える影響についても考察した。

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ったポリル化反応をおこなった。配位子として入手容易で安価なトリフェニルホスフィンを用い、添加剤としてフッ化カリウムおよび塩化ナトリウムを用いることでポリル化が速やかに進行した。最後に、ポリル化剤を変えることにより、その後の変換反応に用い易いポリル基を有する生成物の合成にも成功した。

三つ目の研究テーマとして、トリフェニルホスフィンを有機触媒として用い、テトラブチルアンモニウムジフルオロカルベントリフェニルシリケート (TBAT) を活性化剤として用いるフッ化アシルに対するメトキシ化をおこない、様々なメチルエステルを合成した。

以上のように、申請者は、フッ化アシルおよび塩化アシルを巧みに用い、有機合成化学において重要な合成中間体である有機ニトリル、有機ホウ素化合物の合成に成功した。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、天然物や薬理活性物質、有機機能性材料の合成への応用が期待できる。

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。