

氏名	中村 裕
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3648号
学位授与の日付	平成20年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Magnesium-Promoted Modifications of Pentafluoroethyl and Trifluoroacetyl Groups (ペンタフルオロエチルおよびトリフルオロアセチル基のマグネシウムによる化学変換)
論文審査委員	教授 酒井 貴志 教授 田中 秀雄 教授 高井 和彦 准教授 片桐 利真

学位論文内容の要旨

ペンタフルオロエチル基(CF₃CF₂基)を有した芳香族やケトン化合物およびトリフルオロアセチル化合物の金属Mgによる還元的化学変換を研究し、反応における置換基の種類や位置、LUMO値との相関性について考察した。さらに、得られたシリル体を中間体として様々なジフルオロメチレン基(CF₂基)およびトリフルオロメチル基(CF₃基)を有する誘導体の合成について検討した。

金属Mgによる炭素—フッ素結合活性化に基づく、フッ素系化合物の本合成手法の更なる応用展開を行うために、①CF₃CF₂基有した芳香族やケトン化合物の金属Mgによる還元的反応と、得られたシリル体を中間体として様々なCF₂基およびCF₃基を有する誘導体の合成、②脱離基有したトリフルオロアセチル化合物の反応性の2点に着目し、還元的分子変換を計画した。

①：CF₃CF₂ベンゼンの金属Mgによる還元的化学変換は電子求引性のハロゲン有するCF₃CF₂ベンゼンにおいて進行し、ベンジル位の脱フッ素—シリル化反応とGrignard反応が進行した。3位にフッ素または塩素置換したCF₃CF₂ベンゼンにおいては、ベンジル位の脱フッ素—シリル化反応は高収率で進行した。得られたシリル体は少量のフッ化物イオンによる触媒的1,2-脱シリル—脱フッ素化反応、またAl-F結合相互作用を利用したベンジル位のハロゲン交換反応、さらに金属Znによる脱ハロゲン化反応を駆使して、 α 位に種々の官能基を有した β,β -ジフルオロスチレンの合成に成功した。

ペンタフルオロプロピオフェノンの金属Mgによる選択的脱フッ素—シリル化反応は、 β -CF₃エノールシリルエーテルを良好な収率で与え、さらに化学変換により α -置換- β,β,β -トリフルオロプロピオフェノンを効率良く合成できることを見出した。

②：脱離基を有したトリフルオロアセチル化合物の金属Mgによる還元的化学変換は、室温下で一酸化炭素(CO)の発泡を伴って進行し、CF₃化剤として有用なRuppert-Prakash試薬(CF₃-SiMe₃)の生成を確認した。一方、低温下ではCOの発生は抑制され、トリフルオロアセチルシランを生成し、さらに反応温度を室温に戻すと脱フッ素—シリル化反応が進行してジフルオロジシリル体が生成することを見出した。

以上、金属Mgを用いたペンタフルオロエチル化合物の還元的脱フッ素化を経由し、各種、含フッ素化合物の合成を達成した。また、脱離基を有したトリフルオロアセチル化合物の金属Mgによる還元反応は脱フッ素化を伴わない興味深い化学変換を示した。この様に、高価で付加価値のある含フッ素化合物群を、入手容易な原料から簡便かつ安価に合成できる方法を確立した。

論文審査結果の要旨

本論文は有用なフッ素系化学物質の合成法を開発する目的で、ペンタフルオロエチルおよびトリフルオロアセチル基の金属マグネシウムによる化学変換につき研究したものである。研究の成果は以下の4項目に要約できる。

1. ペンタフルオロエチルベンゼン誘導体の金属マグネシウムによる炭素-フッ素結合の切断を基軸とする、1-トリメチルシリル-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルベンゼン誘導体 (A) の合成を行っている。また、その反応条件の最適化、基質の構造と反応性との相関関係の究明、ならびに反応機構の考察を行い、その結果に基づき目的生成物 (A) の最適合成法を確立している。
2. 上記1. で述べたシリル誘導体 (A) をフッ化物イオンを反応系内で再生循環する1, 2-脱シリル-脱フッ素化する新しい反応を見だし、機能性高分子材料の原料となりうるトリフルオロスチレンならびに1-置換-2, 2-ジフルオロスチレンの高効率合成法を開発している。
3. 上記1. で述べた金属マグネシウムによる炭素-フッ素結合切断法をペンタフルオロエチルフェニルケトンに応用し、そのケトンの α -位を化学修飾することによる高効率物質変換法を開発している。
4. 塩化トリフルオロアセチルならびに無水トリフルオロ酢酸と金属マグネシウムとの反応による、反応性中間体トリフルオロアセチルマグネシウムおよびトリフルオロメチルマグネシウムの調整法を見いだしている。工業的に安価な塩化トリフルオロアセチルを出発原料とする、その反応性中間体を経るフッ素系物質の合成化学的応用展開の可能性を示している。

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的に優れており、工学的応用の可能性を持つものであるので、博士（工学）に値すると認める。