

論文内容の要旨

博士論文題目 第二級 C-H 結合を有するモノヒドロアルカンの新規合成変換法の開発に関する研究

Study on the development of new synthetic transformation of monohydrofluoroalkanes having a secondary C-H bond

氏 名 東 裕亮

(論文内容の要旨)

第一章では、有機フッ素化合物の特異的な性質について述べ、それらを合成するための既存の含フッ素官能基導入反応について紹介している。続いて、第二級および第三級フルオロアルキル基導入反応例が極めて少ないこと、既報の反応形式はいずれもラジカル反応であり、ホモカップリングの併発や電子不足な基質に対する反応性の低さが課題であることが述べられている。以上の背景のもと、申請者はフルオロアルキル陰イオン種を反応中間体とした新規第二級フルオロアルキル基導入反応の戦略を示し、本博士論文の研究目的としている。

第二章では、フルオロアルキル陰イオンの特性に基き、本研究遂行の鍵となる $(CF_3)_2FC$ 陰イオンの再現性ある発生方法について述べている。 $(CF_3)_2FC$ 陰イオン源として 2H-ヘプタフルオロプロパン $HCF(CF_3)_2$ に着目し、塩基性条件下での C-H 結合の不均一開裂を経由した炭素系求電子剤との反応戦略を提案している。

第三章では、反応戦略をもとに 2H-ヘプタフルオロプロパンを用いた電子不足不飽和化合物への 1, 4-付加反応による $(CF_3)_2FC$ 基導入反応について述べている。種々条件検討の結果、ジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシド溶媒中、塩基としてフッ化物塩、特にフッ化 4 級アンモニウム塩の利用により、温和な反応条件で $(CF_3)_2FC$ 基導入を達成している。また、本反応への水の添加はフッ化物イオンの塩基性を調整するだけでなく、生じたイオン性中間体のプロトン源として機能することで副反応であるアニオン重合反応を抑制する効果を有することを立証している。さらに、エステルやスルホニル、スルホキシド、ホスホナート、シアノ基といった幅広い電子求引基を有する不飽和化合物に対し適応可能であることを明らかにしている。

第四章では三章の結果を基に、 $(CF_3)_2FC$ 陰イオンから遷移金属錯体 $M-CF(CF_3)_2$ を合成し、芳香環への $(CF_3)_2FC$ 基導入へ展開した。初期検討では、銅やパラジウムを用いたハロアレーンへの触媒的 $(CF_3)_2FC$ 基導入反応を検討したが、生成物は得られなかった。そこで、トランスメタル化剤として有用な $(CF_3)_2FC$ 銀および銅錯体の合成検討を行い、 $(CF_3)_2FC$ 銀錯体の形成を NMR にて確認された。この実験結果は、2#-ヘプタフルオロプロパンから金属錯体形成を経由した、遷移金属触媒的 $(CF_3)_2FC$ 基導入反応開発のための重要な知見になると期待される。

第五章では、本博士論文研究の成果を総括した。本研究で開発した反応は、 $(CF_3)_2FC$ 陰イオンを用いた炭素不飽和結合への初の導入例であり、従来のラジカル反応の欠点を補完する合成化学的に極めて有用な反応であることが見出された。また、フッ化物イオンを塩基および陰イオンの安定化剤として用いた 2#-ヘプタフルオロプロパンの C-H 結合活性化は、入手容易かつ安価な塩基の利用、水以外の添加材が不要といった従来のモノヒドロフルオロアルカン類の C-H 活性化法と比べて優れた利点を有することが示された。

氏名	東 裕亮
----	------

(論文審査結果の要旨)

フルオロアルキル基導入反応は、産業界で活用されている含フッ素機能性材料創成において重要位置を占めている。これまで、その研究対象は医農薬品開発で需要の高いフッ素あるいはトリフルオロメチル基に焦点が当てられてきた。一方で、第二級および第三級フルオロアルキル基といった嵩高い官能基の導入例は極めて少ない。また、その反応形式はいずれもラジカル反応に依存しており、ホモカップリングの併発による原料の浪費や電子不足な基質に対する反応性の低さが課題であった。本博士論文では、陰イオン中間体を反応活性種とした第二級フルオロアルキル基導入反応の開発を目的としている。特に、ヘプタフルオロ-2-プロピル(CF₃)₂FC基を中心に研究を進め、脂肪鎖及び芳香環への新規(CF₃)₂FC基導入反応に関する研究成果がまとめられている。

第一章では、有機フッ素化合物の特性、既存の第二級フルオロアルキル基導入反応とその課題について述べられている。続いて、本研究の研究目的と戦略について説明されている。第二章では、(CF₃)₂FC陰イオンの発生方法について、塩基性条件下における2H-ヘプタフルオロプロパンHCF(CF₃)₂のC-H結合の不均一開裂を基盤とした反応戦略を構築した。申請者は、フッ化物イオンを塩基および発生した(CF₃)₂FC陰イオン種の安定化剤として活用した反応手法を提案している。第三章では、電子不足炭素不飽和化合物を対象とした1,4-付加反応による(CF₃)₂FC基導入反応の開発に成功した。本反応は、(CF₃)₂FC陰イオンを用いた炭素不飽和結合への初の導入例であり、従来のラジカル反応の欠点を補完する合成化学的に有用な反応であることが示された。第四章では、第三章で確立した(CF₃)₂FC陰イオン種発生方法を用いて、(CF₃)₂FC金属錯体の合成手法およびそれらを用いた芳香環へのクロスカップリング反応による(CF₃)₂FC基導入反応について提案している。第五章では、本博士論文研究の成果を総括した。

以上より、申請者の研究成果は、フッ素化学及び有機合成化学の観点において新規な化学変換であるだけでなく、従来のラジカル反応の欠点を補完することで含フッ素機能性材料創成のための新たな分子設計指針を提供するものである。よって、審査員一同は、本博士論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。