

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	芳香族 Grignard 試薬を用いた含フッ素化合物合成法の開発
Title(English)	
著者(和文)	潮崎雅宏
Author(English)	masahiro shiosaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9732号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,井上 宗宣,山下 敬郎,中村 浩之,稲木 信介,淵上 壽雄
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9732号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		潮崎 雅宏	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	富田育義	教授	審査員	稲木信介	講師	
	審査員	井上宗宣	連携准教授		洲上壽雄	東京工業大学 特命教授	
		山下敬郎	教授				
		中村浩之	教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「芳香族 Grignard 試薬を用いた含フッ素化合物合成法の開発」と題し、日本語で書かれ、六章から構成されている。

第一章「フッ素の特徴及び研究背景」では、有機金属種を用いた含フッ素官能基導入法に関する研究背景を概説し、本研究の目的と意義について述べている。

第二章「芳香族プロモジフルオロメチル化反応の開発及び反応機構解析」では、芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとを用いた芳香族プロモジフルオロメチル化反応及びその反応機構解析について述べている。プロモジフルオロメチル化反応の反応中間体であるアリールジフルオロメチルアニオンの安定性向上が同反応を進行させる鍵であるという仮説を立て、同中間体の安定性を向上させるための三つの置換基効果（配位効果、電子的効果、立体効果）を検証し、芳香族 Grignard 試薬のベンゼン上の置換基の電子的効果が同反応を進行させるために重要であると明らかにしている。シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基、ペンタフルオロスルファニル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子等の電子求引基が置換した芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとを -78°C で反応させることで、芳香族プロモジフルオロメチル化反応が進行することを明らかにしている。また、反応機構解析を行い、本反応がカルベン中間体を経る反応機構で進行していることを明らかにしている。

第三章「芳香族プロモクロロフルオロメチル化反応の開発」では、第二章の芳香族プロモジフルオロメチル化反応において副生成物として得られた（プロモクロロフルオロメチル）ベンゼン誘導体を主生成物として得る、芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとを用いた芳香族プロモクロロフルオロメチル化反応について述べている。反応中間体であるアリールジフルオロメチルアニオンからハロゲン交換反応を経て同反応が進行していることから、反応系中の塩化物イオン濃度の増加及びフッ素－塩素交換反応を促進するための温度制御が重要であると考え、条件検討を行い、塩化リチウム存在下、電子求引基を有する芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとを室温で反応を行うことで、芳香族プロモクロロフルオロメチル化反応が主反応で進行することを明らかにしている。得られた化合物のベンジル位の炭素原子は、異なる三種のハロゲン原子が置換した不斉炭素であり、1-メントールを不斉補助基として用いた不斉プロモクロロフルオロメチル化反応の検討を行い、22%de で不斉誘起が起こることを明らかにしている。

第四章「芳香族ジプロモフルオロメチル化反応の開発」では、芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとの反応において、種々の塩存在下同反応を行った結果、臭化リチウム存在下、電子求引基を有する芳香族 Grignard 試薬とジプロモジフルオロメタンとを室温 $\sim 35^{\circ}\text{C}$ で反応を行うことで芳香族ジプロモフルオロメチル化反応が主反応で進行することを明らかにしている。

第五章「 α,α,α -トリハロトルエン誘導体を用いた変換反応」では、第二章から第四章で合成した α,α,α -トリハロトルエン誘導体の反応性について述べている。これら化合物は、酸性条件では安定であるが、塩基性条件では徐々に対応するカルボン酸に加水分解されることを明らかにしている。また、これら化合物のトリハロメチル基に対する水素、フッ素、ヨウ素、窒素、酸素、炭素及びリン求核試薬による置換反応の検討を行い、トリハロメチル基のハロゲン原子の置換様式及び求核剤の種類により、異なる反応性を示すことを明らかにしている。

第六章「総括及び今後の展望」では、本論文を総括するとともに今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は芳香族 Grignard 試薬を用いた新規な含フッ素官能基導入法の開発及び得られたトリハロトルエン誘導体の反応性に関して述べたものであり、理学的貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。