

Title	Studies on Development of New Reactions Involving Cleavage of Aliphatic C-F Bonds
Author(s)	Shameem, Ara Begum
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48558
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	シャミーン アラ ベガム Shameem Ara Begum
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21145 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Development of New Reactions Involving Cleavage of Aliphatic C-F Bonds (脂肪族炭素-フッ素結合の開裂を伴う新反応の開発に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 神戸 宣明 (副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 芝田 育也 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

論文内容の要旨

本論文は、一般に不活性と考えられている脂肪族炭素-フッ素結合を開裂させる新反応系の創出とその応用を目的として行った研究結果をまとめたものである。本論文は、緒言、本論 3 章、及び総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、及び研究の概略について述べている。

第 1 章では、ジルコニウム錯体が種々のハロゲン化アルキルと β -フェネチルグリニャール試薬とのカップリング反応に高い触媒能を有することを見出している。また、ハロゲン化アルキルとしてフッ化アルキルを用いた場合に副反応が抑制され、生成物が効率よく得られる事を示すと共に、トシラート及びスルフェート類を用いても同様の反応が進行することを明らかにしている。反応機構についても検討を加え、本反応がスチレンを配位子として有するジルコニウム錯体を触媒活性種として進行している可能性が高いことを示している。

第 2 章では、フッ化アルキルと種々の有機アルミニウム試薬との反応について検討を加え、ヘキサン溶媒を用いることにより、フッ化アルキルの (sp^3)C-F 結合の切断が効率よく進行することを示すと共に、フッ素原子を温和な条件下でアルキル基や Cl、H、O、S、N 等のヘテロ原子を含む種々の官能基に変換出来ることを見出している。本反応系では、副反応となり得る S_N1 型転移反応がほぼ完全に抑制され、フッ素原子が結合した炭素上での置換反応が選択的に進行することを示している。また、本反応が二級や三級のフッ化アルキルを用いても効率よく進行することを明らかにしている。さらに、本反応の立体化学を H -NMR を用いて検討し、本反応が S_N2 型の反応機構を経て進行していることを明らかにしている。また、本反応系では、配位性の低いヘキサンを溶媒として用いることにより、アルミニウムがフッ素に効果的に配位し、C-F 結合の切断を促進しているものと推論している。

第 3 章では、上記第 2 章で得られた知見を基に、フッ化アルキルと種々のヘテロ原子官能基を有するマグネシウム試薬との反応を検討し、フッ化アルキルの (sp^3)C-F 結合を効率よく (sp^3)C-X (X=I, SR, SeR, TeR) 結合に変換することに成功している。また、主生成物として立体反転型生成物が得られることを明らかにし、本置換反応が S_N2 型の反応機構を経て進行することを示している。さらに、同様の条件下、ヨウ化アルキル、臭化アルキルおよび塩化アルキルを用いた場合には反応がほとんど進行しないことから、本反応がフッ化アルキルに対して高い官能基選択性

を有していることを明らかにしている。

総括では、得られた主要な成果とその意義をまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、脂肪族炭素-フッ素結合の開裂を伴う新反応の開発に関する研究を行った結果についてまとめたものである。本研究により得られた主な成果は次の通りである。

- (1) ジルコノセン触媒存在下、ハロゲン化アルキル、トシラート及びスルフェート類と β -フェネチルグリニャール試薬との反応により、2-フェニルアルカンが効率よく生成することを見出している。本反応は、スチレンが配位したジルコナート錯体を触媒活性種として進行し、アルキル化剤としてはフッ化アルキルを用いた場合に最も効率よく対応する生成物が得られ、副生成物の生成が抑制されることを明らかにしている。
- (2) フッ化アルキルとヘテロ原子官能基を有する有機アルミニウム試薬との反応により、フッ化アルキルの $(sp^3)C-F$ 結合が $(sp^3)C-X$ ($X=Cl, C, H, O, S, N$) 結合に効率よく変換されることを見出している。本反応では、ヘキサン溶媒を用いることにより S_N1 型の反応を抑制し、フッ素原子が結合した炭素上で選択的に置換反応を生起させることに成功している。また、本反応は二級や三級のフッ化アルキルを用いても効率よく進行することを見出している。さらに、 H -NMR測定により、本反応が S_N2 型の反応機構を経て進行していることを明らかにしている。本反応は、極性の低いヘキサン溶媒中でのフッ素とアルミニウムの強い相互作用を巧みに活用することにより達成されたものである。
- (3) フッ化アルキルとヘテロ原子官能基を有するマグネシウム試薬との反応により、フッ化アルキルの $(sp^3)C-F$ 結合が $(sp^3)C-X$ ($X=I, SR, SeR, TeR$) 結合に効率よく変換されることを見出している。また、本反応が S_N2 型の反応機構を経て進行することを明らかにしている。さらに、類似のヨウ化、臭化および塩化アルキルの反応性を比較することにより、本反応がフッ化アルキルに対して高い官能基選択性を有していることを明らかにしている。

以上のように、本研究は、結合エネルギーが大きい炭素-フッ素結合の選択的切断とその応用反応の開発を目的として行われたものであり、フッ素へのルイス酸の配位を巧みに活用することにより、従来法では困難とされていた興味ある反応が見出されている。得られた成果は有機化学、有機金属化学およびヘテロ原子化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。