

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 小林 悟 |
| 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2556号 |
| 学位授与の日付 | 平成15年 3月25日 |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当) |
| 学位論文の題目 | Thermal and Oxidative Reactions of Difluoroenol Silyl Ethers and Their Derivatives (ジフルオロエノールシリルエーテルとその誘導体の熱的および酸化的反応) |
| 論文審査委員 | 教授 宇根山 憲治 教授 酒井 貴志 教授 高井 和彦 |

学位論文内容の要旨

ジフルオロエノールシリルエーテル (1) とその誘導体の熱的および酸化的反応について研究を行った。過去に当研究室では、マグネシウムを用いる簡便な (1) の合成方法を見出した。ここでは (1) の材料分野への展開を意図し、(1) を出発原料とするポリマーの前駆体となりうる化合物の合成を行った。具体的には、(1) の熱的 [2+2] -環化反応または酸化的 2 量化反応を行って、 CF_2 -ユニットと二つの官能基を併せ持つ化合物を合成した。

(1) を 110℃、6 時間加熱することで、2 量体の 3, 3, 4, 4-テトラフルオロシクロブタン (2) が得られた。シクロブタン (2) はシス、トランス異性体の混合物で、各異性体に対してそれぞれ X 線による結晶構造解析に成功した。さらに (2) は、フッ化物イオンとの反応により、新規なテトラフルオロシクロブタンジオール (3) に変換できた。

銅トリフラートを酸化剤とし、アセトニトリル中で (1) を反応させることで 2 量体の 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ジケトン (4) が得られた。さらに 2 量体 (4) のバイヤー-ビリガー酸化反応 (以下 B-V 反応と略す) によるエステル化を検討し、*m*-クロロ過安息香酸を酸化剤に使用し、塩化メチレン/ヘキサフルオロイソプロピルアルコール混合溶媒中で触媒量のリン酸緩衝溶液を添加して反応を行うと、短時間に高収率でテトラフルオロコハク酸ジエステルが得られることを明らかとした。

一方、B-V 反応に対するケトンの α 位に置換されたフッ素原子の影響を詳細に検討し、フッ素原子が B-V 反応を促進する結果を見出すとともに、B-V 反応の機構について考察した。また、4-メトキシフェニル基が優れた転位反応性を有することがわかり、同置換基を含有するフルオロエノールシリルエーテルから誘導されたモノフルオロおよびジフルオロケトンから、多数の含フッ素エステルが効率良く得られることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

本研究はフッ素系機能性材料の合成を指向して、ジフルオロエノールシリルエーテル(1)とその誘導体の熱的および酸化的反応について研究を行ったものである。研究の結果は以下の3項目に要約される。

- 1) ジフルオロエノールシリルエーテル(1)の熱的[2+2]-環化反応により、2量体3,3,4,4-テトラフルオロシクロブタン(2)を得ている。さらに(2)の脱シリル化反応を経て、相当する2官能性のテトラフルオロシクロブタンジオール(3)を合成し、X線結晶構造解析を行いシス-ジオール体、およびトランス-ジオール体の構造を解析している。
- 2) ジフルオロエノールシリルエーテル(1)をアセトニトリル中、銅トリフラートで酸化して生成したラジカルカチオンを2量化させ、2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ジケトン(4)を得ている。さらに2量体(4)を相当するテトラフルオロコハク酸に誘導している。また、(1)のラジカルカチオンとフランとのクロスカップリングにより(2-フリル)ジフルオロメチルケトン合成している。
- 3) 化合物(4)および関連するフッ素化アルキルアリアルケトンのバイヤー-ピリガー酸化反応によるエステル化を検討している。
ヘキサフルオロイソプロピルアルコール-塩化メチレン混合溶媒中で触媒量のリン酸緩衝溶液を用いることで、従来難しいとされていた含フッ素ケトンのバイヤー-ピリガー酸化反応を温和な反応条件下、短時間に行い、高収率で相当するエステルを合成する方法を開発している。

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的にも実際的にも優れたものであり、博士(工学)に値すると認める。