

氏名	段 王 保 文
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1407号
学位授与の日付	平成7年9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	Generation and Synthetic Application of Fluorinated Reactive Intermediates 含フッ素反応性中間体の生成及びその合成への応用
論文審査委員	教授 宇根山健治 教授 宇高 正徳 教授 鳥居 滋 教授 齋藤 清機 教授 原山 尚

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、医薬、農薬及び機能性有機材料の分野で有望視されている含フッ素化合物の合成を指向して、4種類の含フッ素反応性中間体の生成およびその合成への応用を検討した。

すなわち、(1) ハロゲン化トリフルオロアセトイミドイルへのスズラジカル、あるいは、光の作用、および、相当するアゾ化合物の熱分解反応により、トリフルオロアセトイミドイルラジカルの生成を可能にした。これを用い、新しい含フッ素インドール、キノリンの合成法を見出し、また、速度論的にそのラジカル発生を研究し、構造と反応速度についての関係を明らかにした。(2) 電気化学的手法を用い、新しいフッ素化剤 [PhSeF] の発生法を開発し、これを用いてオレフィンのフルオロ-セレネニル化を可能にした。(3) 電気化学的手法を用いて発生したトリフルオロメチルラジカルを、位置選択的にオレフィンに導入するトリフルオロメチル-水素化を見い出した。(4) トリフルオロ酢酸のセレノエステルの新しいタイプの Baeyer-Villiger Type の転位反応を見い出した。

以上、4種の含フッ素反応性中間体の生成により、これを利用する含フッ素化合物の合成化学的な展開を行った。

論文審査結果の要旨

含フッ素化合物は、医薬、農業及び機能性有機材料の分野で有望視されているが、その合成法は限られており、簡便かつ適用範囲の広いフッ素化法の開発が強く望まれている。このような背景の下で、本研究は、含フッ素反応性中間体の調製とその合成反応への応用について研究したものである。

次に示す4種の含フッ素反応性中間体の生成、およびそのフッ素化合物合成への応用について検討している。

- 1) トリフルオロアセトイミドイルラジカル(1)の生成およびその合成への応用
ラジカル1を三種類の方法、すなわち、スズラジカルを用いるヨウ素引き抜き反応, 光反応による炭素-ヨウ素結合のラジカル開裂, ならびに、アゾ化合物の熱分解により発生させ、含フッ素インドールなどの新合成法を開発している。
- 2) 電気化学的手法によるオレフィンのフルオロ-セレネニル化
(P₂HSe)₂-Et₃N・3HF-CH₂Cl₂系でフッ化ベンゼンセレネニルを生成させる新しい方法を開発し、オレフィンのフルオロ-セレネニル化を行っている。
- 3) 電気化学的手法によるオレフィンのモノフルオロメチル化
トリフルオロ酢酸を陽極酸化することにより、トリフルオロメチルラジカルを発生させ、フマル酸エステルをトリフルオロメチル化する新しい方法を開発している。
- 4) トリフルオロ酢酸セレノエステルの酸化的転位反応
セレノエステルを酸化すると生成するセレンオキシドエステルの新しい転位反応を経る、ベンゼンセレネニルアセタートの生成、およびその反応機構を究明している。

以上、本論文に納められた研究成果は、新しい含フッ素反応性中間体を創製したものであり有機フッ素化合物の合成化学に、学術上貴重な貢献をもたらしている。よって、本論文を博士(工学)の学位論文に値すると認める。