

氏名	内海 慎也
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4560号
学位授与の日付	平成24年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Cu-deposited Mg Metal as a Potent Reducing Agent (強力な還元剤としての金属 Mg-Cu についての研究)
論文審査委員	准教授 片桐利真 教授 酒井貴志 教授 高井和彦

学位論文内容の要旨

学位論文では、溶媒中で粉末状 Mg と CuCl を混ぜることによって調製された、金属 Mg-Cu を用いた有機合成反応およびそれらの反応機構について研究した。

第2章では、金属 Mg-Cu を用いたトリフルオロ酢酸アルキルエステルの 2,2-ジフルオロ-2-(トリメチルシリル)酢酸エステル類への還元的脱フッ素化反応について述べる。2,2-ジフルオロ-2-(トリメチルシリル)酢酸エステル類はジフルオロメチレンビルディングブロックとしての有用性を期待できる。しかし、それらの合成法として、電解還元を用いた方法しか報告されていなかった。電解装置の代わりに金属 Mg を用いた、安価なトリフルオロ酢酸エチルからの還元反応は原料回収に終わっていた。この原料回収は金属 Mg の還元能力の限界によると思われる。金属 Mg の代わりに金属 Mg-Cu を用い、さらに反応条件を最適化した結果、目的化合物類を 60%前後の収率で得た。この反応は安価で簡便な 2,2-ジフルオロ-2-(トリメチルシリル)酢酸エステル類の合成方法である。

第3章では、“金属 Mg-Cu を用いた(ペンタフルオロエチル)ハロベンゼンの還元的脱フッ素シリル化反応の制御”を報告する。*p*-クロロ-(ペンタフルオロエチル)ベンゼンからの Grignard 試薬形成反応と還元的脱フッ素シリル化反応の競争反応において、脱フッ素シリル化反応による生成物を選択的に得る方法を検討した。その結果、低極性溶媒(THF/Et₂O (1:9))条件下で、金属 Mg-Cu を用いることによって、クロロ(ペンタフルオロエチル)ベンゼンの脱フッ素化反応を抑え、選択的 Grignard 試薬形成型反応を達成した。この結果は、ハロベンゾトリフルオリド類からの Grignard 試薬調製において暴走反応を抑える方法に関して反応機構的にも重要な情報を与えるものである。

第4章では、置換ベンゾトリフルオリド類の脱フッ素化反応について述べる。上記のように、金属 Mg-Cu は金属 Mg よりも高い還元能力を持つことを示唆することを明らかにした。金属 Mg-Cu の還元能力の定量的な評価を行った。具体的には置換 benzotrifluoride 類の還元的脱フッ素化反応を行った。それらの反応の結果、高い Mg-Cu の高い還元能力を明確に示すだけでなく、先に示した作業仮説と両立するものであった。

論文審査結果の要旨

本論文は金属銅の微細粒を付着させることにより金属マグネシウムをより強力な電子還元剤として利用できることを、合成化学的側面、反応化学的側面、機構的側面（置換基効果）より明らかにした一連の研究をまとめたものである。研究の主な成果は以下の3項目に要約できる。

1. トリフルオロ酢酸エチルからの（トリメチルシリル）ジフロロ酢酸エチルの合成：（トリメチルシリル）ジフロロ酢酸エチルはジフロロメチルカルバニオンの合成等価体である。マグネシウム/TMS-Cl還元はトリフルオロ酢酸エチルを還元してこの目的物を作れなかった。そこで、金属銅の微細粒を付着させた金属マグネシウム（以下Mg-Cu）を用いることにより、目的物を60%以上の単離収率で得ることによりMg-Cu還元剤の合成化学的有用性を示した。
2. 安全なベンゾトリフロリド・グリニャール試薬調製法の提案：ベンゾトリフロリド・グリニャール試薬はその調製において爆発事故が報告されている。脱フッ素化反応を抑えれば、この暴走反応は避けられると考えられている。溶媒極性を落とし、反応をマグネシウム金属の表面近傍に限ることにより、脱フッ素化反応を抑えられることを示した。顕微鏡観察により、Mg-Cuを用いると、反応を制御しやすいことを示している。
3. Mg-Cuの還元力向上の定量化：ベンゾトリフロリドの脱フッ素化反応における基質の限界を置換基効果により示し、さらにMgのみでの還元的脱フッ素化反応との機構の違いを示唆する結果を得ている。

以上述べたごとく、上記の研究成果は内海氏の見いだした Mg-Cu という新しい電子還元剤を、合成化学的視点、反応化学的視点、反応機構的視点から多面的にか検討したものであり、学術的に優れており、工業的な展開も期待できるので、博士（工学）に値すると認める。