

論文審査の結果の要旨

氏名 横田 実咲

本論文は 4 章からなり、第 1 章は 1,1-ジフルオロ-1-アルケンの遷移金属錯体による活性化と Friedel-Crafts 型環化反応、第 2 章は 2,2-ジフルオロビニルケトンのカチオン環化反応、第 3 章は 1,1-ジフルオロアレンの合成と Friedel-Crafts 型環化反応、そして第 4 章では 2-トリフルオロメチル-1-アルケンの Friedel-Crafts 型反応について述べている。

第 1 章では、1,1-ジフルオロ-1-アルケンの遷移金属錯体による求電子的活性化とその Friedel-Crafts 型環化反応への展開について述べている。1,1-ジフルオロ-1-アルケンは電子不足なために求電子的活性化が困難とされているが、 π 電子受容能の極めて高いカチオン性パラジウム[Pd(MeCN)₄](BF₄)₂ を活性化剤として用いることによりこれを達成している。なお、BF₃•OEt₂ を組み合わせて用いることによって、本活性化法がパラジウム錯体に関して触媒的に行えることも明らかにしている。さらに、本手法を Friedel-Crafts 型環化に展開して、環状ケトンや含フッ素芳香族化合物および多環式芳香族化合物であるヘリセンの効率的な合成に応用できることも見出している。

第 2 章では、2,2-ジフルオロビニルケトンのカチオン環化反応と多環式化合物の合成について述べている。従来困難とされている 1,1-ジフルオロ-1-アルケンの求電子的活性化に対し、ジフルオロアルケン部位の近傍に Lewis 酸が配位しやすい置換基を導入し、これを足掛かりにする手法を開発している。すなわち、ジフルオロアルケン部の隣接位に配位性置換基としてカルボニル基を導入した 2,2-ジフルオロビニルケトンは、Me₃SiOTf にて活性化できるようになり、発生する α -フルオロカルボカチオンを分子内アリール基で速やかに捕捉することによって、Friedel-Crafts 型環化体が得られることを明らかとしている。さらに、本反応を Nazarov 型環化とのドミノカチオン環化へと展開して、ステロイド骨格である 6/6/6/5 縮合環系を一挙に構築できることも見出している。

第 3 章では、1,1-ジフルオロアレンの合成と Friedel-Crafts 型環化反応およびその応用として含フッ素芳香族化合物の合成について述べている。一置換および二置換のジフルオロアレンには、これまで一般的合成法が確立されていなかった。ここでは両者の合成に適用できる一般的な簡便合成法を開発している。本手法は従来の合成法と異なり、様々な置換基をアレン炭素上に導入できる上に、一置換と二置換の両 1,1-ジフルオロアレンを合成できる汎用性を備えている。同時に、中間体であるアリルアルコール誘導体のアリル位置置換基を変更するだけで、1-フルオロアレンの合成も可能とした。さらに、調製が容易となった 1,1-ジフルオロアレンは、BF₃•OEt₂ にて求電子的に活性化できることを明らかとした。本活性化によると、分子内にアリール基を有する 1,1-ジフルオロアレンから、アルキル基の転位を伴って Friedel-Crafts 型環化が進行することを示し、含フッ素芳香族化合物の合成に成功している。

第 4 章では、2-トリフルオロメチル-1-アルケンの Friedel-Crafts 型反応について述べている。2-トリフルオロメチル-1-アルケンのアリル位のフッ素原子は配位部位として利用することができ、特にフッ素と親和性の高い Et₂AlCl を用いることにより、その電子不足二重結合が活性化されることを見出している。本活性化法は分子内および分子間 Friedel-Crafts 型反応へと利用することができ、対応する種々の置換基を有するジフルオロアルケンが良好な収率で得られることを明らかにしている。

以上のように、従来困難とされていたフルオロアルケン類の求電子的活性化を、(1) カチオン性パラジウム触媒と Lewis 酸を組み合わせて用いることによって、あるいは (2) フルオロアルケン類へ配位性の置換基を導入し Lewis 酸を作用させることによって、それぞれ達成している。これらの手法により、様々な含フッ素芳香族化合物や多環式化合物が合成できることを明らかにした。

なお、本論文は川島隆幸・奈良坂紘一・市川淳士・藤田大士との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。