



Title	Studies on Transformation of Tetrafluoroethylene by Using Palladium or Copper Complexes
Author(s)	西城, 宏樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52117
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名(西城 宏樹)	
論文題名	Studies on Transformation of Tetrafluoroethylene by Using Palladium or Copper Complexes (パラジウムまたは銅錯体を用いるテトラフルオロエチレンの変換反応に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、パラジウムまたは銅錯体を用いたテトラフルオロエチレンの変換反応に関する研究成果をまとめたものである。</p> <p>第一章では全体の緒言として、現在広く利用されているテトラフルオロエチレンの変換反応とその課題について述べた。また、本研究で開発した手法により合成可能である、トリフルオロスチレンおよびテトラフルオロエチレン架橋構造を有する化合物の用途、現在の合成法、およびその課題についてまとめた。</p> <p>第二章では、パラジウム触媒を用いたテトラフルオロエチレンとホウ素化合物との無塩基カップリング反応について述べた。この手法を用いることで、テトラフルオロエチレンを原料として一段階で様々な官能基を有するトリフルオロスチレン誘導体が合成可能であった。また反応機構に関する検討の結果、この反応は炭素-フッ素結合の酸化的付加により生じるフルオロパラジウム錯体を中間体として進行していることが分かった。このフルオロパラジウム錯体がホウ素化合物に対して高い反応性を有しているために、触媒反応が塩基を添加しなくても進行することを明らかとした。更に、この手法はテトラフルオロエチレン以外の含フッ素アルケン、含フッ素アレーン類にも適用可能であることを見出した。</p> <p>第三章では、パラジウム触媒を用いたテトラフルオロエチレンとケイ素化合物との無塩基カップリング反応について述べた。この反応も酸化的付加により生じるフルオロパラジウム錯体を鍵中間体として進行しており、この錯体のケイ素化合物に対する高い反応性が重要であった。また、触媒反応の進行に伴って副生するフルオロシラン類が触媒反応を加速させていることを見出すとともに、触媒量のフルオロシラン類を添加して反応を行うことで、触媒反応の効率が著しく向上することを明らかとした。</p> <p>第四章では、ホウ素化合物と銅錯体から調製した有機銅錯体と、テトラフルオロエチレンとのカルボキュプレーションと呼ばれる付加反応を利用することで、種々のフルオロアルキル銅錯体が形成されることを明らかとした。これらのフルオロアルキル銅錯体は安価な原料から容易に合成可能であり、数ヶ月間にわたり室温にて保管しても純度が低下することはなかった。また、この錯体を試薬として用いて反応を行うことで、テトラフルオロエチレン架橋構造を有するさまざまな化合物が合成可能であることを見出した。更に、テトラフルオロエチレン架橋構造を有する液晶化合物の短段階合成が、この手法を応用することで可能となることを明らかとした。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(西城宏樹)			
論文審査担当者	(職)	氏名	
	主査 教授	生越 専介	
	副査 教授	三浦 雅博	
	副査 教授	安田 誠	
	副査 教授	茶谷 直人	
	副査 教授	井上 佳久	
	副査 教授	明石 満	
	副査 教授	神戸 宣明	
	副査 教授	関 修平	
	副査 教授	真嶋 哲朗	
	副査 教授	安蘇 芳雄	
	副査 教授	芝田 育也	

論文審査の結果の要旨

テトラフルオロエチレン(TFE)は PTFE など含フッ素樹脂の原料モノマーであり、フッ素化学産業における基幹原料といえる化合物の一つであるが、この TFE を有用な含フッ素化合物へと変換する手法は十分に開発されてきたとは言い難い。本研究はパラジウムや銅などの遷移金属錯体を利用して TFE を原料とする分子変換反応の開発に従事したものである。主な成果を要約すると以下の通りである。

1. Pd(0)触媒を用いた TFE と有機ホウ素化合物との鈴木・宮浦型カップリング反応の開発を達成している。多様な官能基を有するトリフルオロスチレン誘導体を TFE から一段階で合成することが可能であり、環境負荷の大きい原料を必要とする従来法に代わる新たなトリフルオロスチレン誘導体の合成法として評価に値する。またこの反応は、無塩基条件下で進行する初めての鈴木・宮浦カップリング反応である。錯体化学の見地に基づく機構研究により、TFE の酸化的付加により生じる高活性なフルオロパラジウム錯体を中間体とするため、カップリング反応が無塩基条件下で進行することを明らかにしている。
2. Pd(0)触媒存在下、ケイ素試薬と TFE との檜山カップリング反応によるトリフルオロスチレン誘導体合成法を開発している。また、ケイ素試薬に対し高い反応性を有するフルオロパラジウム錯体を経由して反応が進行していることを明らかにしている。
3. Cu(I)錯体を用いた TFE とのカルボキシプレーションを経由する、テトラフルオロエチレン架橋構造を有する化合物の合成法を開発している。合成中間体であるフルオロアルキル銅錯体の構造を X 線結晶構造解析および NMR 測定により決定している。この手法は、従来は合成困難であった様々な含フッ素化合物の効率的かつ直接的な合成を可能とするものであるため非常に高い評価に値する。実際に、この手法を利用してテトラフルオロエチレン架橋構造を有する液晶化合物の単段階合成を達成している。

以上のように、本論文は遷移金属錯体を利用した TFE を原料とする分子変換反応を開発し、様々な含フッ素化合物を効率よく合成する有用な手法を発展させた。また、TFE と遷移金属錯体の反応により生じる含フッ素有機金属錯体の単離・構造決定を行い、これらの錯体が有する特徴的な反応性を明らかにしている。本論文で得られた知見は、有機フッ素化学や有機金属化学の分野における更なる発展を大いに促すものと期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。