



Title	Studies on C-F Bond Transformation of Fluoroalkenes via Fluoroalkylcopper Intermediates
Author(s)	阪口, 博信
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69540
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(阪口博信)	
論文題名	Studies on C-F Bond Transformation of Fluoroalkenes via Fluoroalkylcopper Intermediates (フルオロアルキル銅中間体を経由するフルオロアルケンの炭素-フッ素結合変換反応に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本論文は、銅錯体を用いたポリフルオロアルケン類の炭素-フッ素結合変換反応の開発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、テトラフルオロエチレン(TFE)へのカルボキュプレーションを利用したトリフルオロスチレン誘導体のOne-pot合成法を開発した。反応進行の鍵は適切なLewis酸の選択であり、その種類によってはフルオロアルキル銅錯体からのフッ素の脱離が異なる位置で起こることを見出した。また生成物であるトリフルオロスチレン誘導体は、燃料電池のイオン交換膜の原料として用いられている。今回開発した手法を用いることで、これまでのトリフルオロスチレンの合成法ではその合成が困難であった官能基としてブロモ基を有するトリフルオロスチレン誘導体の合成も達成した。このブロモ基はさらなる化学変換が可能であり、これまで発現させることのできなかった機能を有するトリフルオロスチレン誘導体の合成が期待できる。</p> <p>第二章では、炭素-フッ素結合ケイ素化反応(脱フッ素ケイ素化反応)の開発をした。本手法はTFEのみならず、多様なポリフルオロアルケンに適用可能であった。得られた生成物は、そのケイ素部位を足掛かりに自在な変換が可能であると期待できる。また錯体化学的なアプローチに基づく反応機構研究も行い、中間体として想定されるフルオロアルキル銅錯体を単離し、フッ素に由来する特徴的な反応性を明らかにした。さらに反応が進行するにつれて副生するフルオロボランが反応進行の鍵であることも明らかにした。</p> <p>第三章では、第二章で得られた知見をもとに、ポリフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化反応を開発した。得られた生成物は、含フッ素化合物合成における有用な合成中間体としての利用が期待できる。反応機構研究も行い、対応するフルオロアルキル銅錯体の捕捉には至らなかったものの、中間体として想定されるビニル銅錯体を単離し、その反応性を明らかにした。</p> <p>本研究では、銅錯体を用いることにより、ポリフルオロアルケンの炭素-フッ素結合アリール化、ケイ素化およびホウ素化反応の開発を達成した。原料であるポリフルオロアルケンは、これまでモノマーや空調の冷媒としての利用が主であった。そのためこれらの研究結果は、フッ素化学産業のフィードストックであるポリフルオロアルケンに対して、有機フッ素化合物合成における含フッ素ビルディングブロックとしての付加価値を与えるものである。また、これまで合成が困難であったフルオロアルケンの合成が可能となり、フルオロアルケンライブラリーが拡張されていくことにより、機能性材料の開発および製薬のさらなる発展に寄与するところは大きい。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(阪口博信)	
論文審査担当者	(職) 氏名
	主査 教授 生越 専介
	副査 教授 神戸 宣明
	副査 教授 茶谷 直人
	副査 教授 三浦 雅博
	副査 教授 安田 誠
	副査 教授 木田 敏之
	副査 教授 薮巣 守
	副査 教授 真嶋 哲郎
	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

含フッ素化合物はその強固な炭素-フッ素結合に起因した特異な性質を有しており、機能性材料や医薬・農薬など現代社会を構成する上で欠かせない様々な物質に幅広く利用されている。特に、高度にフッ素化されたアルケン（ポリフルオロアルケン）は耐熱性・耐薬品性・耐候性などの機能を有するフッ素樹脂の原料モノマーとしての需要が高まっている。さらにモノフルオロアルケンは、生体内で代謝を受けやすいアミド結合の代謝安定な生物学的等価体として注目されている。しかし、これらの分野で利用できるような多様な置換様式を有するフルオロアルケン類の汎用的な合成法は未だに確立されているとは言い難い。本論文は、銅錯体の付加・脱離反応を利用することにより、フッ素化学産業の基幹原料であるポリフルオロアルケンの炭素-フッ素結合変換反応開発に従事したものである。主な成果は以下のように要約される。

- (1) テトラフルオロエチレン (TFE)へのカルボキュプレーションおよび生じたフルオロアルキル銅錯体へのルイス酸の添加による β -フッ素脱離を利用したトリフルオロスチレン誘導体合成反応を開発している。反応進行の鍵は適切なルイス酸の選択であり、その種類によってはフルオロアルキル銅錯体からのフッ素の脱離が異なる位置で起こるも明らかにしている。
- (2) ポリフルオロアルケンを原料とした多様なフルオロアルケン合成法の確立を目的とし、銅触媒を用いるポリフルオロアルケン類の炭素-フッ素結合ケイ素化反応およびホウ素化反応を開発している。反応生成物のケイ素部位もしくはホウ素部位は他の官能基へと容易に変換可能であることも明らかにしている。また詳細な反応機構研究も行っており、それぞれの反応中間体の捕捉およびその反応性についても明らかにしている。

以上のように、本論文は銅錯体のポリフルオロアルケンへの付加反応によりフルオロアルキル銅錯体が生成すること、およびフルオロアルキル銅錯体からの β -フッ素脱離が進行することを見出し、ポリフルオロアルケン類の炭素-フッ素結合アリール化、ケイ素化、そしてホウ素化反応を開発した。本論文中にて得られた知見は、当該分野の応用科学的研究の発展を大いに促すと期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。