OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Cross-Oligomerization Reactions via Oxidative Cyclization of Tetrafluoroethylene and Ethylene with Nickel
Author(s)	河島, 拓矢
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72356
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　河島　拓矢　）	
論文題名	Studies on Cross-Oligomerization Reactions via Oxidative Cyclization of Tetrafluoroethylene and Ethylene with Nickel (ニッケル上でのテトラフルオロエチレンとエチレンとの酸化的環化を経る交差多量化反応に関する研究)

論文内容の要旨

本論文は、ニッケル(0)上でのテトラフルオロエチレン (TFE) とエチレンとの酸化的環化反応を経る交差多量化反応の開発に関する研究成果をまとめたものである。

第一章では、ニッケル(0)触媒を用いたTFEと二分子のエチレンとの共三量化反応を開発した。まず、ホスフィン配位子存在下、ニッケル(0)上でのTFEとエチレンとの酸化的環化反応によって生じる5員環ニッケル錯体を単離し、その構造を単結晶X線構造解析によって明らかにした。続いて、5員環ニッケル錯体にエチレンを反応させると、共三量化体である5,5,6,6-テトラフルオロ-1-ヘキセンが得られた。この結果を触媒反応に展開すると、目的の共三量化体が低収率ではあるが単一の生成物として得られた。更に、単離した5員環ニッケル錯体はα,β-不飽和カルボニル化合物に対してマイケル付加を起こすことも見出した。

第二章では、ニッケル(0)触媒を用いた、環状ニッケル錯体を経るTFE、二分子のエチレン、アルキンとの三成分四量化反応を開発した。本反応では最適条件下において、考えられる副生成物である上述した共三量化体やアルキンの環化三量化体は全く生じず、100%の選択性を示した。従来の遷移金属触媒を用いた不飽和化合物の四量化反応では、エチレンの四量化による1-オクテンの合成など同一成分の四量化反応は知られていたが、本反応のように複数の成分を交差で四量化させた報告は過去に全く例がない。このような反応の開発が困難な理由の1つとして、ホモカップリングなど様々な副反応が進行することが挙げられる。ここまでの知見を基に基質にTFEを用いれば、前例のない四成分全てが異なる交差四量化反応も開発できると期待した。

よって、第三章では、ニッケル(0)触媒を用いた、環状ニッケル錯体を経るTFE、エチレン、アルキン、アルデヒドとの完全四成分交差四量化反応の開発に挑戦し、これを達成した。考えられる生成物は四の四乗以上存在するにも関わらず、本反応では最適条件下において単一の交差四量化体を合成することができ、この結果は学術的に興味深いと考えている。また、反応機構研究も行い、中間体として想定される7員環ニッケル錯体を単離し、その反応性を明らかにした。

今回合成した種々の化合物はCF_2CF_2Hユニットを持つが、これまでにCF_2CF_2Hユニットを含む化合物の効率的・汎用的な合成手法は確立されていない。一方、近年これらの化合物は医薬品や殺虫剤としての用途が見出され始めており、それらの新規合成法の開発は重要な研究課題である。よって、本研究はそれらを合成する新たな手法を提供することができると期待でき、含フッ素化合物ライブラリーが拡張されることで、CF_2CF_2Hユニットを含む化合物の用途展開のさらなる発展に寄与するところは大きい。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　河島　拓矢　）		
		（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	鳶巣　守
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	神戸　宣明
	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て耐熱性・耐薬品性・耐候性を示すなど、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多様な物質に利用されている。そのため、新規含フッ素化合物を効率的に合成する手法の開発は重要であり、今日まで数多くの合成法が開発されてきた。フッ素化試薬やトリフルオロメチル化試薬を用いたフッ素官能基化反応はその代表的な例である。一方、高度にフッ素化されたポリフルオロ化合物を合成する際には、高価なフッ素化試薬を用いる手法よりも、安価な含フッ素フィードストックを用いた合成法が望ましい。そのような含フッ素フィードストックの1つに、PTFEなど含フッ素樹脂の原料モノマーとして利用されているテトラフルオロエチレン（TFE）が挙げられる。従って、TFEから多様な含フッ素化合物を合成する手法の開発は重要な研究課題である。一方、ニッケルは原子半径が小さく、また非常に電子豊富であるため、2つの不飽和化合物間で新たなC-C結合形成を伴いながら酸化的環化反応が進行しやすい。 また、この際に生じる5員環ニッケル錯体は多成分カップリングや環化付加反応などの鍵中間体である。これらを踏まえ、本論文は、Ni(0)上でのTFEの酸化的環化反応を経る触媒反応の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)　ホスフィン配位子存在下、ニッケル(0)上での TFE とエチレンとの酸化的環化反応によって生じる 5 員環ニッケル錯体を単離し、その構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにしている。また、5 員環ニッケル錯体にエチレンを反応させると、共三量化体である 5,5,6,6-テトラフルオロ-1-ヘキセンが得られ、この結果を触媒反応に展開すると、目的の共三量化体が単一の生成物として得られることを明らかにしている。

(2)　ニッケル(0)触媒を用いた、環状ニッケル錯体を経る、TFE、二分子のエチレン、アルキンとの三成分四量化反応とTFE、エチレン、アルキン、アルデヒドとの四成分四量化反応を開発している。従来の遷移金属触媒を用いた不飽和化合物の四量化反応では、エチレンの四量化による1-オクテンの合成など同一成分の四量化反応は知られていたが、本反応のように複数の成分を交差で四量化させた報告は過去に全く例がない。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、本論文はニッケル(0)上でのTFEとエチレンとの酸化的環化反応により5員環ニッケル錯体が生成すること、およびこれを鍵中間体としたTFEと多様な不飽和化合物との高選択的交差多量化反応を開発した。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。