OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Ni(0)-Catalyzed Multi-Component Coupling Reactions with Tetrafluoroethylene via the Oxidative Cyclization
Author(s)	白瀧, 浩志
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72359
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　（　白瀧　浩志　）	
論文題名	Studies on Ni(0)-Catalyzed Multi-Component Coupling Reactions with Tetrafluoroethylene via the Oxidative Cyclization （酸化的環化反応を鍵段階とするニッケル(0)触媒を用いたテトラフルオロエチレンの多成分連結反応に関する研究）

論文内容の要旨

本研究の目的は工業的に利用される安価かつ環境負荷の小さいテトラフルオロエチレン（TFE）を出発原料に用いて、多様な含フッ素化合物を合成する手法の開発であった。TFEはもう1分子の不飽和化合物とNi(0)上にて酸化的環化反応が進行し、対応するニッケラサイクルを与えると知られていた。本研究では、このTFEを構成要素とするニッケラサイクルを鍵中間体に経る多成分連結反応について研究を行った。本論文はそれら研究成果をまとめたものである。

TFEを構成要素とするニッケラサイクルを鍵中間体とする触媒反応は、本研究開始時において基質2成分間にて進行する2例に限られていた。そこで本論文の第一章では、Ni(0)触媒を用いたTFEとエチレンとアルデヒドとの交差三量化反応を検討した。本触媒反応はアルデヒドの二量化反応との競争反応であるという問題があったが詳細な反応条件の検討の結果、化学選択的に目的の反応が進行することを見出した。また錯体化学に基づく機構研究により、TFEとエチレンから成る5員環ニッケラサイクル鍵中間体を経由して、触媒反応が進行する事を明らかとした。本触媒反応は基質として酸化的環化反応が進行しやすい電子不足π成分のTFEと電子豊富π成分のエチレンとの組み合わせが用いる事が反応の進行における鍵であった。

Ni(0)は元来、様々な2つのπ成分の組み合わせにて酸化的環化反応が進行し、対応するニッケラサイクルを与える。そこで第二章ではこのNi(0)の特徴に着眼し、TFEとアルデヒドから成るオキサニッケラサイクルを鍵中間体とするTFEとアルデヒドとシランとの三成分カップリング反応を開発した。TFEとアルデヒドはどちらも電子不足π成分であるため、酸化的環化反応が進行しにくい基質の組み合わせであった。そこで副反応である2分子のTFE間での酸化的環化反応を抑制するため、嵩高い配位子を用いて本触媒反応を検討した結果、目的化合物が高収率にて得られる事が分かった。また第一章と同様に錯体化学に基づく詳細な機構研究を行なったところ、本触媒反応がオキサニッケラサイクル鍵中間体を経由し、進行することを明らかとした。

第三章では本触媒反応の更なる展開を目的とし、アザニッケラサイクル鍵中間体を経由するNi(0)触媒を用いたTFEとイミンとシランとの三成分カップリング反応を検討した。第二章と同様にTFEとイミンはどちらも電子不足π成分であるため、酸化的環化反応が進行しにくい組み合わせであった。しかし基質として、*N*-スルホニルイミンを用いる事で目的の触媒反応が効率良く進行し、目的化合物が得られた。錯体化学に基づく詳細な機構研究の結果、本触媒反応はTFEとイミンから成るアザニッケラサイクルを経由して進行する事を明らかにした。イミン上のスルホニル基はイミンのNi(0)に対する配位力を向上させる、生成したアザニッケラサイクルを熱力学的に安定化させる寄与により本触媒反応を促進させている事がわかった。

本研究では、Ni(0)上での酸化的環化反応を鍵段階とするTFEの分子変換反応を開発した。本研究成果は魅力的な出発原料であるTFEから様々な含フッ素化合物を高収率かつ高化学化学選択的に合成できる事を示した。これに加えて、(i)酸化的環化反応が進行しやすい基質の組み合わせを用いる、(ii)適切な配位子を用いて副反応である2分子のTFE間での酸化的環化反応を抑制する、(iii)基質の配位力を調整し、生成するニッケラサイクルを熱力学的に安定化させるという異なる3つの戦略により、TFEと様々な基質との酸化的環化反応を選択的に進行させた。また、本研究にて開発した触媒反応は種々の対応するニッケラサイクルを鍵中間体として進行する事を錯体化学に基づく機構研究により明らかにした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　白瀧　浩志　）

	(職)	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	生越　専介
副 査	教授	茶谷　直人
副 査	教授	木田　敏之
副 査	教授	三浦　雅博
副 査	教授	安田　誠
副 査	教授	鷹巣　守
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

含フッ素化合物はフッ素原子に起因する特異な性質により、医薬品・農薬、機能性材料など現代社会において幅広く利用されている。一方、複数のフッ素原子が置換した複雑な化合物の合成については優れた手法が確立されていない。故に、フッ素化学産業における基幹原料であるテトラフルオロエチレン（TFE）を原料に用いた分子変換反応の開発が望まれる。本論文は、TFE とその他の不飽和化合物とのニッケル（0）上での酸化的環化反応を鍵段階とする異なる 3 成分間での化学選択的な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)　ニッケル（0）触媒を用いた TFE とエチレンとアルデヒドとの交差二量化反応による種々含フッ素ケトンの合成を達成した。本触媒反応は想定される副反応を抑制し、高収率かつ高化学選択的に目的の反応が進行する。機構研究を目的とする量論反応の検討より、本触媒反応が TFE とエチレンから成るニッケラサイクル鍵中間体を経由する事が示唆された。

(2)　ニッケル（0）触媒を用いた TFE とアルデヒドとシランとの三成分カップリング反応による種々含フッ素シリルエーテルの選択的な合成を達成した。本触媒反応は 2 分子の TFE 間での酸化的環化反応を抑制するために嵩高い配位子を用いる事が必須であった。また、錯体化学を駆使した機構研究により鍵中間体としてオキサニッケラサイクルを経る機構が支持された。

(3)　ニッケル（0）触媒を用いた TFE と N-スルホニルイミンとシランの三成分カップリング反応による種々の含フッ素アミンの合成を達成した。量論反応の検討により、鍵中間体アザニッケラサイクルが単離・同定され、本触媒反応が確かに酸化的環化反応を経る機構にて進行する事が示された。本触媒反応の進行にはイミンのスルホニル基が必須であった。これはスルホニル基がイミンの配位能を向上させ、生成するアザニッケラサイクル中間体を熱力学的に安定化させるためと明らかにされた。

以上のように、本論文は 0 価ニッケルと TFE を含む異なる 3 種類の基質から単一の生成物を選択的に合成する手法を開発した。これら触媒反応は TFE とその他の異なる不飽和化合物とのニッケル上での酸化的環化反応を鍵段階として進行する事が量論反応の検討により明らかにされている。本論文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。