OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Synthesis of Fluoroalkyl Compounds via Addition of Metal Species to Tetrafluoroethylene
Author(s)	石田, 尚義
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82203
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　（　石田　尚義　）	
論文題名	Studies on Synthesis of Fluoroalkyl Compounds via Addition of Metal Species to Tetrafluoroethylene (テトラフルオロエチレンへの金属種の付加を経由するフルオロアルキル化合物の合成に関する研究)

論文内容の要旨

本論文は、金属種のテトラフルオロエチレン (TFE) への付加を経由するフルオロアルキル化合物の合成法の開発に関する研究成果をまとめたものである。TFEはフッ素化学産業におけるフィードストックであるが、ポリマーの原料としての利用が主であった。本反応ではTFEを直接有機合成に用いることで、従来の合成法よりも簡便に対応するフルオロアルキル化合物の合成可能であることを明示した。

第一章では、複素芳香環の窒素原子上にテトラフルオロエチレン鎖を有する化合物のone-pot合成法を開発した。この反応では、Cu–N結合を有する錯体がTFEに付加し*N*-フルオロアルキル銅錯体が生成することが鍵であった。また、室温にて芳香族炭素–窒素結合形成反応が進行しないため、予めヨウ化アリールを反応系中に加えても*N*-フルオロアルキル銅錯体の生成が優先され、選択的に*N*-テトラフルオロエチレン化合物が合成可能であった。今回開発した手法を用いることで、従来の合成法で利用されていた、モントリオール議定書において製造が禁止されているHalon-2402を用いずに*N*-テトラフルオロエチレン化合物が可能となった。さらに、*N*-テトラフルオロエチレン化合物の合成には多段階の反応が必要であったが、one-potにて合成可能となった。この反応により、医農薬品としての効果を有することが期待される化合物の簡便な合成が可能となった。

第二章では、銅フルオリド錯体のTFEへの付加により生成するペンタフルオロエチル銅錯体を用いたヨウ化アリールのペンタフルロエチル化反応を開発した。本反応では、銅フルオリド錯体がTFEに付加することを初めて実証した。さらに、フッ化セシウム (CsF) 存在下反応させることで触媒的にペンタフルオロエチル化反応が進行した。本反応では、非撹拌条件下反応させることでCsFによるTFEのオリゴメリ化を抑制することが、高収率でペンタフルオロエチルアレーンを合成する鍵であった。また、本反応により、TFEを用いることで高価なペンタフルオロエチル化試薬を用いずに触媒的にペンタフルオロエチルアレーンを合成可能であることを明らかにした。

第三章では、CsFのTFEへの付加により生成するCsC_2F_5を活性種とした、芳香族酸フルオリドの触媒的ペンタフルオロエチル化反応を行った。従来の芳香族ペンタフルオロエチルケトンの合成法では、TFEを原料に合成されるペンタフルオロエチルヨージド (IC_2F_5) 等を用いる反応が主であった。本手法は、TFEを直接利用することで反応段数や副生成物を減少させた反応である。また実験的、計算的に機構研究を行い、本反応において高温条件が必要であること、ペンタフルオロエチルケトンの生成機構が反応温度に依存し異なることを示した。

最後に本研究の総括をした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　石田　尚義　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主査　教授	生越　専介
	副査　教授	茶谷　直人
	副査　教授	正岡　重行
	副査　教授	三浦　雅博
	副査　教授	木田　敏之
	副査　教授	松崎　典弥
	副査　教授	安田　誠
	副査　教授	鳶巣　守
	副査　教授	菊地　和也
	副査　教授	伊東　忍
	副査　教授	藤塚　守
	副査　教授	家　裕隆
	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の特性から、様々な生理活性物質や機能性材料に利用される。しかし、長鎖パーフルオロアルキル基や、化合物内部へのフルオロアルキル鎖の導入反応は、高価な試薬や製造が禁止されている化合物を用いる必要があり、課題が多い。本論文は、工業原料であるテトラフルオロエチレン（TFE）を用いて簡便にそれらの官能基を有機化合物に導入する反応の開発に従事したものである。

その主な成果は、以下のように要約される。

1. TFE のアザキュプレーションにより *N*-テトラフルオロエチル銅錯体が生成することを見出している。また、生成した錯体とヨウ化アリールとのカップリング反応により、従来多段階の反応を必要とする *N*-フルオロアルキル化合物の one-pot での合成法を開発している。

2. 銅フルオリド錯体が TFE に付加しペンタフルオロエチル銅錯体が生成ことを実証している。また、フッ化物塩存在下ヨウ化アリールを作用させることにより、触媒的なペンタフルオロエチルアレーンの合成法を開発している。本反応では、反応溶液の撹拌が副生成物の生成を促進することを見出し、非撹拌条件での反応が高収率で目的化合物を得るために重要であることを明らかにしている。

3. フッ化セシウムの TFE への付加により生成するペンタフルオロエチルセシウム種を用いた芳香族酸フルオリドのペンタフルオロエチル化反応を開発している。また反応中間体を捕捉し、実験的、計算的な機構研究により、反応温度が反応機構に大きく影響を及ぼすことを見出している。

以上のように、本論文は種々の金属塩が TFE に付加することで得られるフルオロアルキル種を用いて、TFE 架橋構造の構築やペンタフルオロエチル基の簡便な導入反応を開発している。本論文にて得られた成果は、当該分野の研究の発展に寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。