

フロン類の破壊処理と再利用に有効な化学変換法を発見  
～ニッケルを利用した穏和な条件下での炭素-フッ素結合の連続切断に成功～

研究成果のポイント

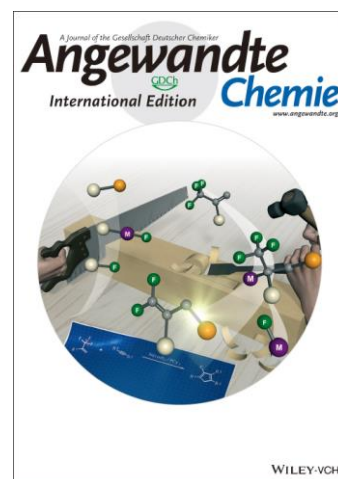
1. 結合エネルギーが高く変換が困難な炭素-フッ素結合を、ニッケルにより穏和な条件下で連続的に切断することに成功しました。
2. フロン類の一つで、複数のフッ素を有するフルオロアルケン類<sup>\*1</sup>から、特定の2つの炭素-フッ素結合を切断して、炭素環化合物を合成しました。
3. 温室効果を持つとされるフロン類の有効再利用に資する、簡便で新しい化学変換法を確立しました。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 市川淳士教授らの研究グループは、 $\beta$ -フッ素脱離<sup>\*2</sup>という遷移金属による反応過程を用いることにより、フルオロアルケン類の炭素-フッ素結合を連続的に効率良く切断できることを見出し、最終生成物として炭素環化合物を合成することに成功しました。

炭素-フッ素結合は高い結合エネルギーを持つため、これを穏和な条件下で切断して化学変換することは困難とされてきました。この結合は温室効果ガスであるフロン類に必ず含まれる構造であり、これを切断する有機合成反応の開発は、現代における挑戦的かつ最重要の課題です。本研究では、フロン類の一種であるトリフルオロメチルアルケンの炭素-フッ素結合を、ニッケル錯体とアルキン<sup>\*3</sup>を用い、室温という穏和な条件下で連続的かつ選択的に切断し、医薬品や合成樹脂などの合成中間体として有用な炭素環化合物である、シクロペンタジエン<sup>\*4</sup>の簡便合成を達成しました。

この反応は、不要になったフロン類を始めとする含フッ素化合物の新たな汎用的化学変換法、つまり有効な再利用法として期待されます。

本研究結果は、ドイツ連邦共和国科学誌「Angewandte Chemie International Edition」のオンライン速報版で2014年5月18日付けで公開され、価値ある成果として認められたため同誌の表紙を飾りました。(右図)



## 研究の背景

フッ素や塩素などのハロゲンを含む炭化水素であるフロン類のうち特に炭素数4以下の化合物は、冷蔵庫、冷凍庫、エアコンなどの冷媒として20世紀に開発され、世界中で広く使用されてきました。ところが、そのうちの塩素を含むクロロフルオロカーボン(CFC)はオゾン層破壊物質として指定され、代替フロンとして開発されたフッ素と炭素と水素のみからなるハイドロフルオロカーボン(HFC)も温室効果が指摘されました。これらのフロン類は、世界中で年々排出規制が厳しくなり、回収や破壊処理が進められています。

フロン類の破壊処理法の一つに、化学反応により炭素-フッ素結合を切断しながら無毒化する化学変換が挙げられ、単に化学構造を変えるだけでなく、さらに有用な化合物へと変換する再利用法の開発が望まれています。しかしながら、炭素-フッ素結合は高い結合エネルギーを持つ安定な化学結合であるため、その切断を伴う化学変換は長年困難とされてきました。近年、遷移金属錯体による酸化的付加<sup>※5</sup>という反応過程を利用した炭素-フッ素結合切断法が開発されましたが、この方法では一般に過酷な反応条件が必要です。このため、穏和な条件下で炭素-フッ素結合を切断する新たな手法の開発が喫緊の課題となっていました。

## 研究内容と成果

本研究グループは、遷移金属錯体による炭素-フッ素結合切断の手法として、穏和な条件下でも効率良く進行する $\beta$ -フッ素脱離に着目し、これをフルオロアルケン類に適用しました。遷移金属錯体として0価ニッケル錯体を用い、トリフルオロメチルアルケンとアルキンとを反応させたところ、2つの炭素-フッ素結合の切断と2つの炭素-炭素結合の生成を経て、炭素環化合物であるシクロペンタジエンが42-93%で得られました(図1)。また、この反応は、ジオキサンあるいはトルエン溶媒中、室温から60°C程度の穏和な条件下で進行します。

この反応では、まずトリフルオロメチルアルケンとアルキンとがニッケルと反応し、5員環のメタラサイクル<sup>※6</sup>が生じます。ここではニッケルの結合した炭素の隣の炭素( $\beta$ 炭素)にフッ素が存在するため、 $\beta$ -フッ素脱離という反応過程が進行し、1つ目の炭素-フッ素結合の切断が起こります。生成する鎖状中間体はさらに環化し、再びニッケルの $\beta$ 炭素にフッ素が置換した環状中間体を生じます。ここから2つ目の $\beta$ -フッ素脱離を経て、シクロペンタジエンが最終生成物として得られます。

さらにこの反応は、5つの炭素-フッ素結合を持つペンタフルオロエチルアルケンにも適用できることが分かりました。トリフルオロメチルアルケンの反応では、3つある炭素-フッ素結合のうち2つが脱離し、1つは生成物のシクロペンタジエンに残ります。これと同様に、ペンタフルオロエチルアルケンにおいても特定の2つのフッ素が脱離して、トリフルオロメチル基を持つシクロペンタジエンが得られました(図2)。

本研究で開発したこの方法は、穏和な条件下で2つの炭素-フッ素結合を連続して効率良く切断する、画期的な化学変換法です。

## 今後の展開

本研究で合成した含フッ素シクロペンタジエンは、さまざまな化合物の有用な合成中間体として知られており、さらなる化学変換によって、医薬品や機能性材料等として有望な含フッ素有機化合物を創成することが可能です。また、環境に直接影響を及ぼす気体のフロン類へも本手法を適用することで、付加価値の高い化合物を産み出す、フロン類の有効再利用法へと発展し、社会に貢献すると期待されます。

参考図

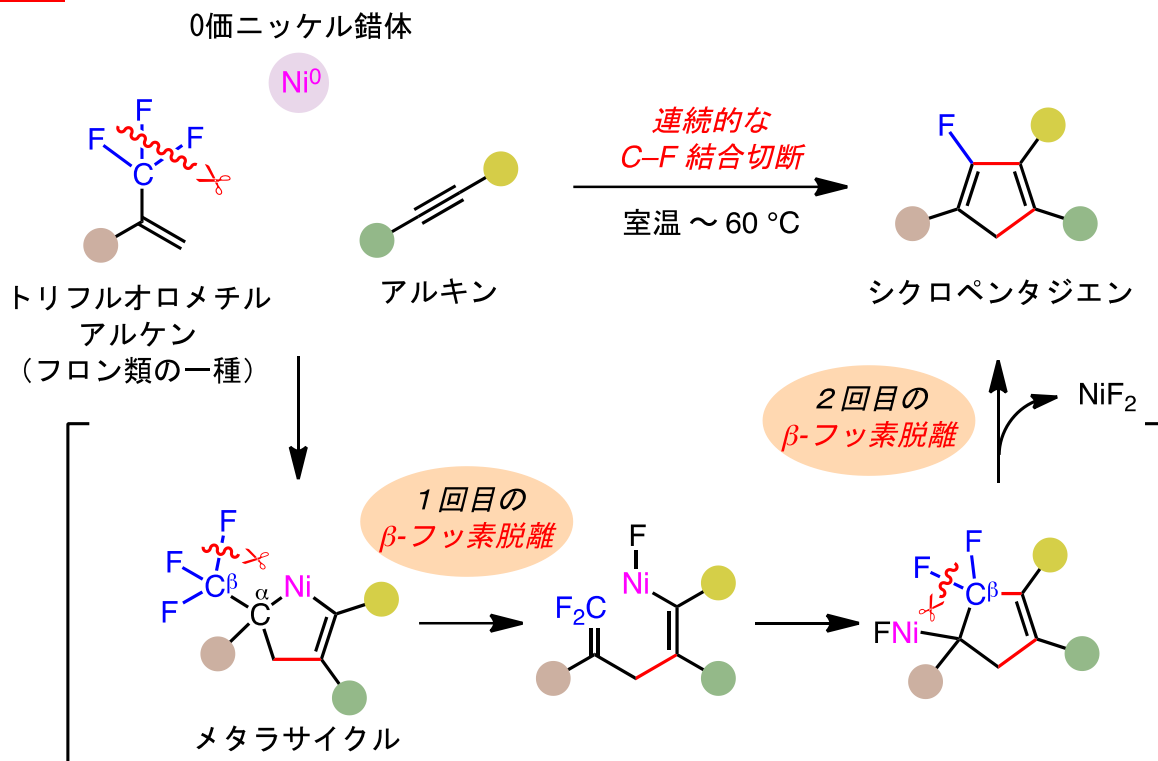


図1 トリフルオロメチルアルケンに含まれる炭素-フッ素結合(青色)の連続的な切断。  
ニッケル(紫色)により穏和な条件下で反応が進行し、炭素-炭素結合(赤色)が生成する。  
桃・緑・黄色の丸は、いずれも炭素置換基。

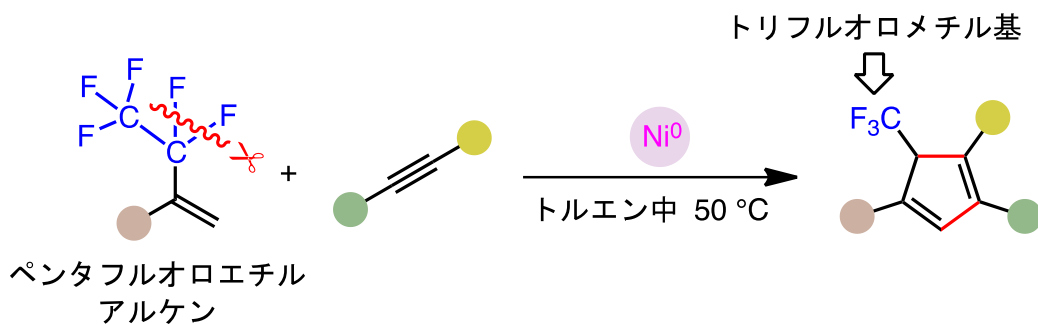


図2 ペンタフルオロエチルアルケンに含まれる炭素-フッ素結合(青色)の選択的かつ連続的な切断。  
生成物のシクロペンタジエンには、医農薬や機能性材料によく含まれるトリフルオロメチル基が導入される。

用語解説

※1) フルオロアルケン類

フロン類の一種で、フッ素を含有する炭素-炭素二重結合を持つ有機化合物のこと。フルオロは「フッ素を含む」という意味。

※2) β-フッ素脱離

金属原子と結合した炭素(α炭素)の隣の炭素(β炭素)にフッ素が結合している際に起こる、炭素-フッ素結合が切断される反応過程。この反応過程が進行するとα炭素とβ炭素が二重結合で結ばれ、一方フッ素は金属と結合し金属フッ化物を生成する。

※3) アルキン

炭素-炭素三重結合を持つ有機化合物のこと。反応性が高く、様々な反応に用いられる。アセチレン類とも呼ばれる。

※4) シクロペンタジエン

炭素-炭素二重結合を環内に2つ持つ炭素5員環化合物のこと。天然物合成の中間体として、しばしば用いられる。

※5) 酸化的付加

化学結合の間に金属が挿入する、金属錯体に特有の反応過程。2010年にノーベル賞の授賞対象になったクロスカップリング反応も、初めの段階は炭素-ハロゲン結合の酸化的付加である。

※6) メタラサイクル

炭素-金属結合を持つ有機金属化合物の一種で、金属原子を環内に有する環状構造の金属錯体。有機金属化学における重要な中間体である。

掲載論文

【題名】 Double C-F Bond Activation via  $\beta$ -Fluorine Elimination: Nickel-Mediated [3+2] Cycloaddition of 2-Trifluoromethyl-1-alkenes with Alkynes

(和訳)  $\beta$ -フッ素脱離を活用する炭素-フッ素結合の連続的活性化: ニッケルによる 2-トリフルオロメチル-1-アルケンおよびアルキンの[3+2]付加環化反応

【著者名】 Tomohiro Ichitsuka, Takeshi Fujita, Tomohiro Arita, and Junji Ichikawa

【掲載誌】 Angewandte Chemie International Edition

問い合わせ先

市川 淳士(いちかわ じゅんじ)

筑波大学 数理物質系 教授