

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

|   |         |  |         |            |             |
|---|---------|--|---------|------------|-------------|
| 研究テーマ<br>(和文) AB  |         | 有機ハロゲン化物の無害化処理法並びに有用有機化合物への変換法の開発研究  |         |            |             |
| 研究テーマ<br>(欧文) AZ  |         | Studies on Development of Methodology for Detoxification of Organic Halides and Conversion into Useful Organic Compounds |         |            |             |
| 研究氏<br>代表名<br>者   | カナ CC   | 姓)テラオ  | 名)ジュン   | 研究期間 B     | 2009～ 2010年 |
|   | 漢字 CB   | 寺尾   | 潤       | 報告年度 YR    | 2011年       |
|   | ローマ字 CZ | TERAO  | JUN     | 研究機関名      | 京都大学        |
| 研究代表者 CD<br>所属機関・職名   |         | 京都大学大学院工学研究科・准教授   |         |            |             |
| 概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)   |         |  |         |            |             |
| <p>C-F 結合は結合エネルギーの最も大きい単結合の 1 つであるが、その中でもパーフルオロ基の C-F 結合は特に不活性であり、F を他の元素や原子団に置換することは困難とされている。我々は、銅やニッケル、ジルコニウム等を触媒として用いることにより、フッ化アルキル類とグリニャール試薬とのカップリング反応の開発に成功している。さらに、1 級、2 級、及び 3 級フッ化アルキルと種々のヘテロ元素官能基(X)を有する有機アルミニウム試薬を用いると、遷移金属触媒を用いることなく、(sp<sup>3</sup>)C-F 結合が (sp<sup>3</sup>)C-X 結合に効率よく変換されることを報告している。今回、我々は CF<sub>3</sub> 基の変換反応の可能性を明らかにするため、ヘキサン/ジクロロエタン混合溶媒中、<math>\alpha, \alpha, \alpha</math>-トリフルオロトルエン誘導体と有機アルミニウム試薬との反応を試みたところ、CF<sub>3</sub> 基の 3 つの C-F 結合が C-C 及び、C-Cl, C-H 結合へと効率良く変換されることを見出した。例えば、<math>\alpha, \alpha, \alpha</math>-トリフルオロトルエンと過剰量の Me<sub>3</sub>Al との反応を、ヘキサン/ジクロロエタン = 1 : 1 の混合溶媒中 50°C で 12 時間行ったところ、3 つの F が有機アルミニウム試薬の Me 基により置換された <i>tert</i>-ブチルベンゼンが 90% の収率で得られた。また、CF<sub>3</sub> 基の代わりに、CF<sub>2</sub>H、CF<sub>2</sub>Me、およびパーフルオロ基が置換した化合物を用いた場合にも、同様に効率良くベンジル位の 2 つの F が選択的に置換された生成物が高収率で得られた。次に、Me<sub>3</sub>Al の代わりに AlCl<sub>3</sub> を用いたところ、CF<sub>3</sub> 基の CCl<sub>3</sub> 基への変換反応が効率良く進行した。また、<i>t</i>-Bu<sub>2</sub>AlH との反応では主生成物として水素化体得られると共に、<i>t</i>-Bu 基が導入された化合物が副生成した。さらに、基質として <i>o</i> 位及び <i>p</i> 位に Me 基を有する <math>\alpha, \alpha, \alpha</math>-トリフルオロトルエンを用い Me<sub>3</sub>Al との反応を行ったところ、2 つの F が Me 基へと変換された後、<math>\beta</math>-水素脱離により生成したと考えられるスチレン誘導体がほぼ選択的に得られた。</p> |         |  |         |            |             |
| キーワード FA  | フッ化物    | アルミニウム試薬   | パーフルオロ基 | パーフルオロトルエン |             |

(以下は記入しないでください。)

|            |  |  |  |  |           |  |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA |  |  |  |  | 研究課題番号 AA |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 研究機関番号 AC  |  |  |  |  | シート番号     |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。） |                    |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|-----------------------------------|--------------------|--|-------------------|--|--|--|--|--------------------|--|
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  |  | 発行年 <sup>GE</sup> |  |  |  |  | 巻号 <sup>GD</sup>   |  |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  |  | 発行年 <sup>GE</sup> |  |  |  |  | 巻号 <sup>GD</sup>   |  |
| 雑誌                                | 論文標題 <sup>GB</sup> |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 著者名 <sup>GA</sup>  |  | 雑誌名 <sup>GC</sup> |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | ページ <sup>GF</sup>  |  | 発行年 <sup>GE</sup> |  |  |  |  | 巻号 <sup>GD</sup>   |  |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |  |  |  |  | 総ページ <sup>HE</sup> |  |
| 図書                                | 著者名 <sup>HA</sup>  |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 書名 <sup>HC</sup>   |  |                   |  |  |  |  |                    |  |
|                                   | 出版者 <sup>HB</sup>  |  | 発行年 <sup>HD</sup> |  |  |  |  | 総ページ <sup>HE</sup> |  |

欧文概要 <sup>EZ</sup>

Carbon-fluorine bonds of perfluoroalkane are believed to be extremely inert and stable against a variety of reagents not only due to their strong bonding energies but also due to the shielding of the carbon skeleton by nonbonding electrons of F. Therefore, the development of reactions that replace fluorine atoms of perfluoroalkane with other atoms or functional groups is a challenge in organic chemistry. Although conversion of C-F bonds of perfluoroalkane involving benzotrifluorides to C-H bonds (i.e., hydrodefluorination) has recently been achieved using  $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  or  $\text{NbCl}_5$ , the formation of several C-C bonds from C-F bonds of perfluoroalkane is still very rare. Recently, during our studies on the conversion of C-F bonds to C-C bonds by using transition metal catalysts such as Ni, Cu, and Zr, we observed that C-F bonds of mono-fluoroalkanes can be efficiently converted into C-X (X = C, Cl, H, O,  $\text{NR}_2$ , SR, SeR, and TeR) bonds by using  $\text{R}_2\text{Al-X}$  in the absence of transition metal catalysts. In this study, we observed that all C-F bonds in  $\text{ArCF}_3$  can be converted directly and concomitantly to C-C, C-Cl, or C-H bonds by using organoaluminum reagents in a hexane: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (DCE) (1:1) solution without any catalyst and developed a facile methodology for the concomitant conversion of three C-F bonds of benzotrifluorides to three C-C bonds using aluminum reagents in the absence of catalysts. Trimethylation, trichlorination, dimethylated arylation, and methylmethylenation (conversion to isopropenyl group) of  $\text{CF}_3$  groups on the aromatic ring were carried out. This method was successfully applied to a site selective dimethylation or dichlorination of perfluoroalkylarenes at the benzylic carbon.