日本化学会 第102春季年会 (2022)

ニッケル触媒による 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) とアルキンのカップリング

(筑波大数理) ○北島 昌樹・藤田 健志・市川 淳士

Nickel-Catalyzed Coupling of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) with Alkynes

(*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Masaki Kitajima, Takeshi Fujita, Junji Ichikawa

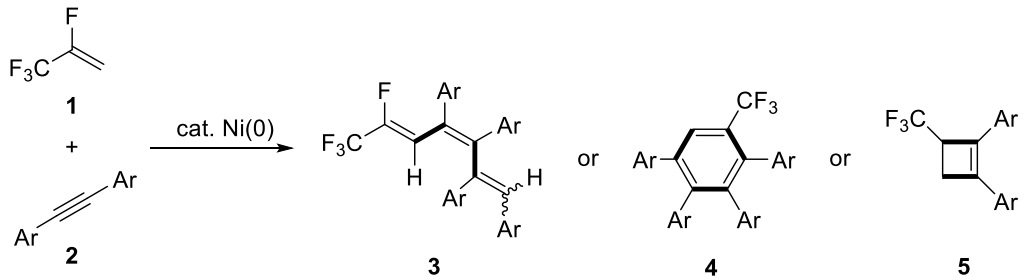
Since 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) does not destroy the ozone layer and has no greenhouse effect, its use as a next-generation refrigerant has already begun. Thus, it seems necessary to consider how to reuse it for the future. We have already reported nickel-catalyzed methods for C–F bond activation of 2-(trifluoromethyl)-1-alkenes and 1,1-difluoro-1-alkenes. By combining the methods for these two types of fluoroalkenes, we succeeded in selective syntheses of each one of three compounds via nickel-catalyzed coupling between HFO-1234yf and alkynes.

In the presence of a nickel(0) catalyst, one molecule of HFO-1234yf selectively reacted with two molecules of diarylacetylenes to give tetrafluorotrienes. Addition of an amine or a borane under the similar conditions promoted elimination of the vinylic fluorine to afford CF_3-substituted arenes or cyclobutenes, respectively. All of these reactions are probably initiated by nickel-mediated oxidative cyclization of HFO-1234yf with alkynes.

Keywords : Nickel catalysts, Hydrofluoroolefines, C–F Bond activation, Alkynes, Oxidative cyclization

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (HFO-1234yf) は、オゾン層を破壊せず温室効果もないことから、次世代冷媒としての利用が既に始まっており、将来的に再利用の方法を考える必要がある。当研究室では、2-(トリフルオロメチル)-1-アルケンや 1,1-ジフルオロ-1-アルケンのニッケル触媒による炭素–フッ素結合活性化を報告している。そこで我々は、HFO-1234yf がこれら二つのアルケンの構造を併せ持つことに着目し、ニッケル触媒を用いたアルキンとのカップリング反応により、三種の化合物の選択的合成に成功した。

0 価ニッケル触媒存在下、HFO-1234yf (**1**) に対してジアリールアセチレン **2** を作用させたところ、一分子の **1** と二分子の **2** が反応してテトラフルオロトリエン **3** が得られた。同様の条件下でも、アミンまたはボランを添加することにより、ビニル位フッ素の脱離が進行し、(トリフルオロメチル)アレーン **4** あるいは(トリフルオロメチル)シクロブテン **5** がそれぞれ選択的に得られた。これらの反応は全て、ニッケルを介した **1** と **2** の酸化的環化で生じるニッケラサイクルを起点として進行すると考えている。



© The Chemical Society of Japan