

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05234

研究課題名(和文)新規架橋戦略に基づく超耐性フッ素ゴムの合成法の開発

研究課題名(英文) Development of an novel synthetic method for the preparation of ultra-resistant perfluorinated rubber

研究代表者

今野 勉 (Konno, Tsutomu)

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号：70303930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：架橋部位の脆弱構造に起因した劣化耐性を改善するために、架橋点にシアノ基を有するペルフルオロゴム原料と、両末端に三重結合を有する共架橋剤を用いた[2+2]環化付加反応を通して、超耐性フッ素ゴムの創製を行った。

容易に調製可能かつ安価なコバルト触媒の存在下、架橋反応のモデル反応としてとりあげた、含フッ素ジインとニトリルを用いた[2+2]環化付加反応は極めてスムーズに進行した。この高効率的反応を可能にした、コバルト-アルキンの強い相互作用を活用し、含フッ素アルキンを用いた各種環化付加反応も開発することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属を用いた含フッ素アルキンの反応では、これまでPd, Ru, Rhなどの希少かつ高価な遷移金属が利用されてきた。本研究では、自然界に豊富に存在し、かつ安価なコバルトを用い、上記遷移金属とは異なる化学的挙動、例えば、高位置あるいは高立体選択性などを実現できたことは、学術的観点から極めて貴重と言える。

また、含フッ素アルキンとニトリルとの交差[2+2]環化付加反応を開発できたことは、今後の反応条件の更なる精査が必須であるとはいえ、ペルフルオロゴム原料を用いた交差[2+2]環化付加反応を通じた、超耐性フッ素ゴム創製の実行可能性に光明が差したと言え、社会的意義も大きいと思われる。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the degradation resistance derived from the fragility of the crosslinked structure, some attempts were made to develop ultra-resistant fluoroelastomers through the [2+2] cycloaddition reaction using commercially available perfluoropolymers with cyano groups in the crosslinking sites, and crosslinking agents with triple bonds at both terminals. The [2+2] cycloaddition reactions using various fluoroalkylated diynes and nitriles, as a model reaction for the crosslinking reaction, proceeded very smoothly in the presence of readily prepared and inexpensive cobalt catalysts. Taking advantage of the strong interaction, that is to say, pi-back donation, between the cobalt and the alkyne, which is derived from a strong electron-withdrawing fluoroalkyl substituent, various cycloaddition reactions using fluorinated alkynes to produce isoquinolinone, isoquinoline, and indenol derivatives were also developed.

研究分野：有機フッ素化学

キーワード：[2+2]環化付加反応 ニトリル コバルト触媒 含フッ素アルキン ピリジン環 イソキノリノン環
イソキノリン環 インデノール環

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

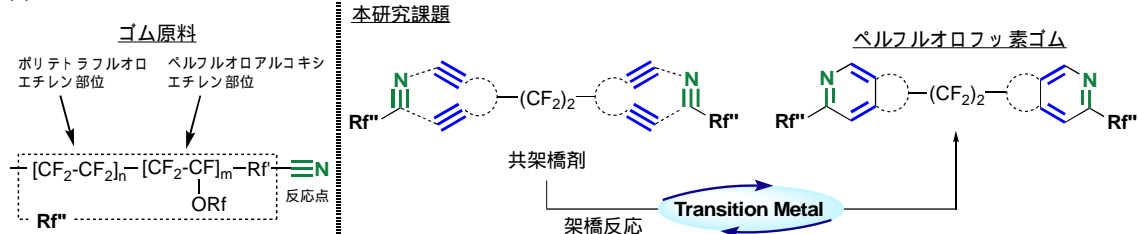
耐熱性/耐油性/耐薬品性/耐水蒸気性などの優れた特徴を発現するフッ素ゴムは、自動車や航空機のエンジンまわりのシール剤や燃料ホースといった、高い信頼性が要求される分野を中心に利用されている。中でも、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合より得られるフッ素系高分子は、劣化原因となる脆弱な炭化水素基を持たないため、極めて安定なゴム原料であり、わずかに添加されるキュアサイトモノマーに含有する架橋点(炭素ハロゲン結合やシアノ構造)を足掛かりに、様々な共架橋剤を用いた架橋法(過酸化剤架橋法、アミン架橋など)によってペルフルオロフッ素ゴムが合成されている。例えば、過酸化剤架橋法の場合では、共架橋剤にトリアリルイソシアヌレートやポリフルオロ末端ジエンが用いられるが、得られるゴムには共架橋剤に由来する脆弱な炭化水素基が存在し、この部位からの分解は必然的に起こる。したがって、こうした共架橋剤由来の脆弱構造を排除できれば、究極の耐性をもつフッ素ゴムが開発できることから、共架橋剤の開発によるフッ素ゴムの耐性向上が強く求められている。

2. 研究の目的

すでに筆者は、共架橋剤部位に、芳香環以外に炭化水素置換基をもたないフッ素ゴムであれば、市販のフッ素ゴムと比較して、極めて高い耐性、特に高い耐水蒸気性を発現するであろうことを、量子化学計算から導き出している。

ところで、ごく最近、筆者は、含フッ素アルキンの三量化反応、いわゆる[2+2+2]環化付加反応において、「カチオン性ロジウム触媒/三級アミン」といった条件を用いることで、反応が極めてスムーズに進行することを見出している。そこで本研究では、架橋点にシアノ基を有するゴム原料と、両末端に三重結合を有する共架橋剤を用いることで、共架橋剤の両末端部位で[2+2+2]環化付加反応が進行し、ペルフルオロアルキレン基や芳香環しかもたない、超耐性フッ素ゴムが調製できるのではないかと考えた(図1)。

図1



すなわち、本研究課題の核心は、「いかにしてフッ素ゴム原料と共架橋剤との[2+2+2]環化付加反応を効率的に進行させるか？」とともに、「いかにして両末端にジエン構造を有する共架橋剤を合成するか？」であり、また、共架橋剤の分子構造と架橋反応性との関係、あるいはフッ素ゴムの耐性性能との関係といった基礎的かつ学術的知見を基に、精密な分子設計を行い、超耐性フッ素ゴムの合成に挑むことも本研究の目的に据えた。

3. 研究の方法

(1) 含フッ素アルキンを用いた[2+2+2]環化付加反応における触媒探索

前述したように、筆者はすでに、ロジウム触媒を用いた[2+2+2]環化付加反応を報告している。しかし、用いる触媒が高価な上に、10 mol%あるいはそれ以上の量を必要とするばかりか、反応には長時間を必要とし、加えて使用するアルキンに対する構造的制限が厳格に存在していた。それゆえ、ロジウム上の配位子はもちろんのこと、用いる遷移金属をロジウムに限定せず、様々な遷移金属触媒存在下、架橋反応のモデルとして、含フッ素アルキンの三量化反応や、含フッ素アルキンと非フッ素系アルキンとの[2+2+2]環化付加反応を取り上げて調査した。

(2) 含フッ素ジエンと各種ニトリルとの[2+2+2]環化付加反応

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]環化付加反応では、含フッ素アルキンの三量化反応や、含フッ素アルキンと非フッ素系アルキンとの[2+2+2]環化付加反応は比較的良好に進行する一方で、含フッ素アルキンと各種ニトリルとの[2+2+2]環化付加反応は、ほとんど進行しないことがわかっている。そのため、(1)で得られた触媒系が、目的とする架橋反応に適用できるかどうかを検証すべく、実際の架橋反応により近いモデル反応として、含フッ素ジエンと各種ニトリルとの[2+2+2]環化付加反応について調査した。

(3) 含フッ素ジエンとシアノ基含有ゴム原料を用いた架橋反応

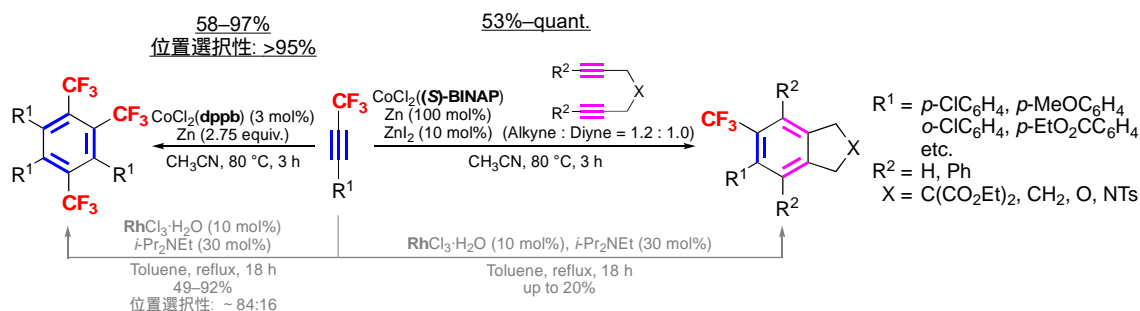
(2)で得られた結果を基に、実際のゴム原料を用いて架橋反応が進行するかどうかを検証した。

4. 研究成果

(1) 比較的安価なハロゲン化コバルト(II) (CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2)から容易に調製可能で、かつ極めて取扱容易な CoX_2 (Phosphine)触媒を用いることで、各種含フッ素アルキンの三量化反応、ならびに含フッ素アルキンと各種末端ジインとの[2+2+2]環化付加反応が極めてスムーズに進行し、対応する含フッ素ベンゼン誘導体が高収率かつ高位置選択的に得られることがわかった (Scheme 1)。とりわけ、ロジウム触媒を用いた場合と比較すると、三量化反応においては、反応温度、反応時間、触媒量、ならびに位置選択性において優位性が確認できる。さらにジインとの[2+2+2]環化付加反応においては、上記優位性に加え、収率も格段に向上していることがわかる。

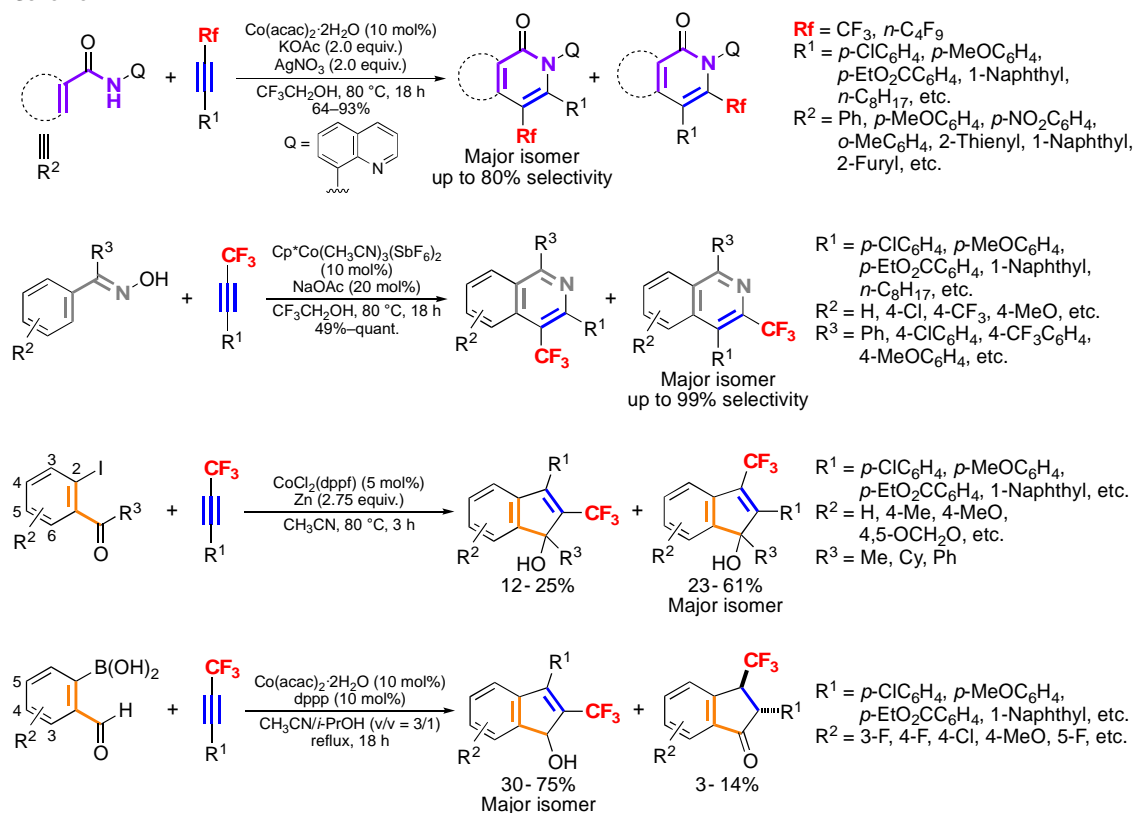
本反応と非フッ素系アルキンを用いた場合の反応とを比較することで、本反応における反応速度の加速効果が認められた。これは、フルオロアルキル基の強い電子求引性に由来する、コバルト金属からの 逆供与が強く働いたものと推定している。

Scheme 1



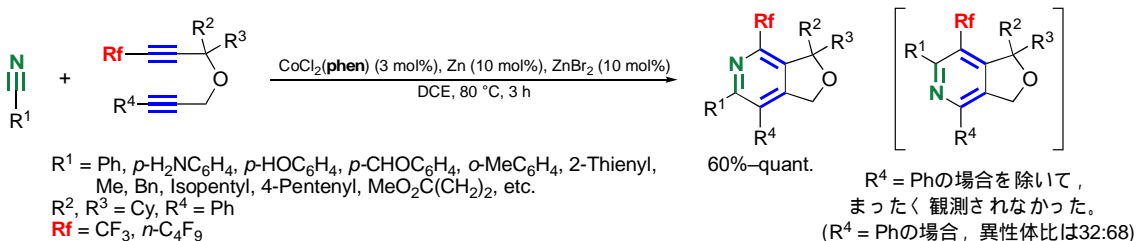
本研究課題からは幾分逸脱することとなるが、コバルト金属と含フッ素アルキンとの強い相互作用 (逆供与)を見出したことで、この相互作用を巧みに利用した他の反応(含フッ素イソキノリン、イソキノリン、インデノール合成法)の発見にも繋がった (Scheme 2)。

Scheme 2



(2)(1)での反応条件を参考にして、各種含フッ素ジインならびに各種ニトリルを用いた[2+2+2]環化付加反応を行ったところ、若干の反応条件の変更をすることで(すなわち、1,2-ジクロロエタンを溶媒とし、かつコバルト金属上の配位子を1,10-フェナントロリンとすることで)、反応は極めて良好に進行することが判明した (Scheme 3)。

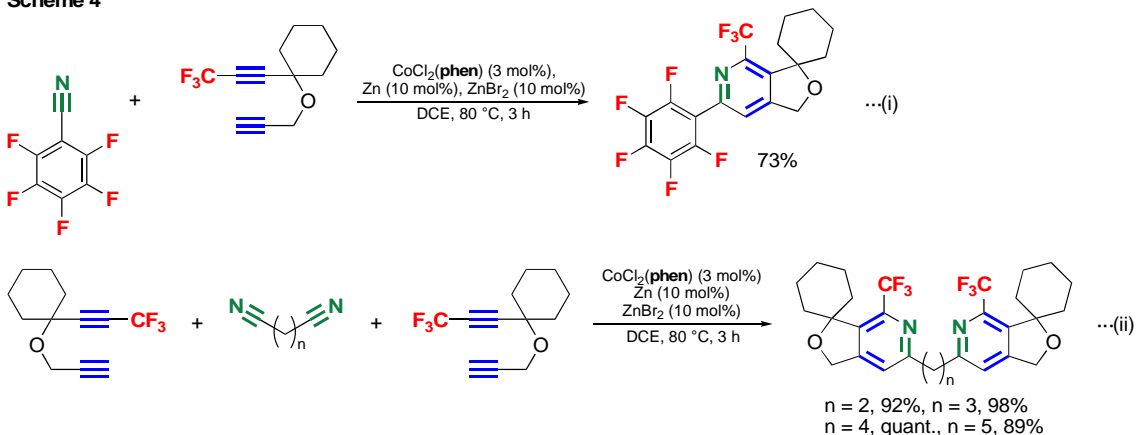
Scheme 3



とりわけ、ペンタフルオロベンゾニトリルといった強力な電子求引基を有するニトリルの場合でも反応が良好に進行したことは、同様の電子構造を有すると思われる、シアノ基含有フッ素ゴム原料を用いた場合の反応に対して、光明が見えたと言えよう (Scheme 4, 式(i))。また、各種ジニトリルに対しても、両末端で効率よく [2+2+2] 環化付加反応が進行していることを考えると、本反応条件がいかに効率的に進行しているかが容易に理解できる (Scheme 4, 式(ii))。

ロジウム触媒を用いた場合と比較して、これほどまでに高効率である理由は、ロジウム金属に比べてコバルト金属の高い Lewis 酸性性に起因すると思われる、ニトリル部位がコバルトに強く (電子不足ニトリルの場合はそれなりに弱くなるであろうけれど) 配位するためであろう。

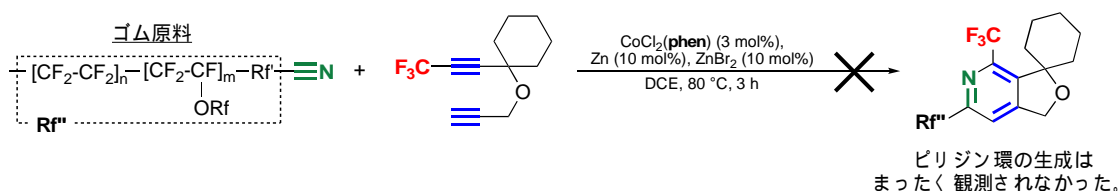
Scheme 4



(3) 実際の架橋剤を合成する前に、ゴム原料が [2+2+2] 環化付加反応の基質となりうるか否かを確認するために、ゴム原料とポリフッ素化ジンをを用いた [2+2+2] 環化付加反応をモデル反応として取り上げ、検討した (Scheme 5)。

すなわち、(3) で得られた反応条件下である、1,2-ジクロロエタン溶媒中、3 mol% の $\text{CoCl}_2(\text{phen})$ 、10 mol% の亜鉛金属ならびに臭化亜鉛存在下、ゴム原料に過剰の含フッ素ジンを作用させ、80 にて3時間撹拌した。しかし、反応はまったく進行せず、ピリジン環生成の痕跡はまったく認められなかった。フッ素系溶媒を用いるなど、各種反応条件を検討したが、目的の生成物はまったく観測されなかった。

Scheme 5



[今後の展望]

現段階で、本研究課題の達成に至らなかった原因は、ゴム原料ならびにその他の試剤の、溶媒への相溶性にあると考えている。含フッ素ジンに関しては、最終的には全フッ素化ジンをを用いることとなるため、フッ素系溶媒を用いるのであれば問題にならないが、コバルト触媒が最大の難点だ。配位子上にフルオラスタグを導入するなど、コバルト触媒をフッ素系溶媒に溶解させる工夫をすることで、本問題を克服することにつながると期待する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Kumon Tatsuya, Yamada Shigeyuki, Agou Tomohiro, Kubota Toshio, Konno Tsutomu | 4. 巻 213 |
| 2. 論文標題 Highly regioselective cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of fluorine-containing internal alkynes to construct various fluoroalkylated benzene derivatives | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry | 6. 最初と最後の頁 11~17 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2018.06.004 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kumon Tatsuya, Shimada Miroku, Wu Jianyan, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Regioselective cobalt(II)-catalyzed [2 + 3] cycloaddition reaction of fluoroalkylated alkynes with 2-formylphenylboronic acids: easy access to 2-fluoroalkylated indenols | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 2193~2200 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.184 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Kumon Tatsuya, Yamada Shigeyuki, Agou Tomohiro, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio, Hammond Gerald B., Konno Tsutomu | 4. 巻 363 |
| 2. 論文標題 Practical Synthesis of Trifluoromethylated Pyridines Based on Regioselective Cobalt Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition using Trifluoromethylated Dienes with Nitriles | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis | 6. 最初と最後の頁 1912~1922 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.202001433 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Kumon Tatsuya, Wu Jianyan, Shimada Miroku, Yamada Shigeyuki, Agou Tomohiro, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio, Hammond Gerald B., Konno Tsutomu | 4. 巻 86 |
| 2. 論文標題 Cobalt-Catalyzed C-H Activation/Annulation of Benzamides with Fluorine-Containing Alkynes: A Route to 3- and 4-Fluoroalkylated Isoquinolinones | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 5183~5196 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.1c00080 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 岸本直人, 公文達也, 山田重之, 今野勉 |
| 2. 発表標題 含フッ素アルキンの二量化反応を基盤とする1,4-ビス(フルオロアルキル)ブタ-1,3-ジエン誘導体の合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tsutomu Konno, Shigeyuki Yamada, Kento Nagai, Yuji Nishi |
| 2. 発表標題 Highly regioselective cobalt-catalyzed hydrosilylation of tetrafluorinated 1,3-cyclohexadiene: An efficient formal synthesis of negative-type liquid crystal |
| 3. 学会等名 19th European Symposium on Fluorine Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 公文達也・山田重之・今野勉 |
| 2. 発表標題 第8回フッ素化学若手の会 |
| 3. 学会等名 コバルト触媒を用いた[2+2+2]環化付加反応を駆使した含フッ素ピリジン誘導体の合成 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 公文達也・山田重之・今野勉 |
| 2. 発表標題 [2+2+2]環化付加反応を駆使した含フッ素ピリジン誘導体の合成 |
| 3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー 明日の有機合成を担う人のために |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 公文達也・山田重之・今野勉 |
| 2. 発表標題 コバルト触媒を用いた[2+2+2]環化付加反応を駆使した含フッ素ピリジン誘導体の新規合成 |
| 3. 学会等名 第8回CSJフェスタ2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Kumon, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno |
| 2. 発表標題 A Novel Synthetic Method for the Preparation of Fluoroalkylated Pyridine Derivatives Based on Cobalt-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Reactions |
| 3. 学会等名 IKCOC-14 The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tatsuya Kumon, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno |
| 2. 発表標題 Novel Synthesis of Various CF ₃ -containing Aromatics Based on Cobalt-catalyzed [2+2+2] Cycloaddition |
| 3. 学会等名 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|