

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2019

課題番号：16KT0057

研究課題名(和文) 遷移金属錯体上でのフッ素脱離の遷移状態制御と触媒反応への応用

研究課題名(英文) Development of Catalytic Transformations via Transition-Metal Mediated Fluorine Elimination

研究代表者

大橋 理人 (OHASHI, Masato)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60397635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭素-フッ素結合切断の重要な素反応の1つである遷移金属フルオロアルキル錯体上でのフッ素脱離の遷移状態を実験化学・理論化学双方の手法を駆使して解明し、これを鍵過程とする有用含フッ素化合物への触媒的分子変換反応の開発を達成した。すなわち、テトラフルオロニッケラシクロペンタン錯体からのフッ素脱離を鍵とするジフルオロシクロブテン誘導体の合成法を確立し、また、フルオロアルキル銅錯体からの位置及び化学選択的なフッ素脱離を基盤とする、銅(I)触媒を用いたフルオロアルケン類の脱フッ素ホウ素化、および、脱フッ素シリル化反応を創出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フルオロアルキル錯体上でのフッ素脱離過程を錯体中間体の精密分子設計と反応経路探索のアプローチから明らかにし、遷移金属フルオロアルキル錯体を触媒機能を明らかにした一連の成果は、化学的に不活性な炭素-フッ素結合の高効率活性化を可能にする遷移金属触媒の設計指針を提供し得るものであり、遷移状態制御に立脚した反応開発の有用性を示すものとしてその意義は大きい。さらに、機能性材料・医薬品の分野でますます需要が高まる有用含フッ素化合物の簡便な調製法の一つとして期待されている『パーフルオロ化合物のC-F結合切断を基盤とする分子変換反応』の実用化に繋がるものとしてその波及効果は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have established a rational molecular design for transition-metal fluoroalkyl complexes that undergo fluorine elimination in a controlled manner through theoretical calculations. We have also developed transition-metal-catalyzed transformation reactions of organofluorine compounds via fluorine elimination as a key step for a carbon-fluorine bond cleavage.

研究分野：有機金属化学、錯体化学、触媒化学

キーワード：遷移状態制御 炭素-フッ素結合切断 フッ素脱離 ニッケル 銅

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体触媒を用いた「含フッ素化合物の分子変換」を実現する上で、化学的に最も強固な結合の一つである C-F 結合を効率よく切断することが必要不可欠である。このような切断を可能にする重要な素反応過程として「フッ素脱離」が知られているが、これを鍵過程とする効率的、かつ、汎用的な分子変換反応を合理的に開発するためには、遷移金属活性種の精密設計と触媒機能の探求を基盤とする実験化学的手法と、反応経路や遷移状態の解明を指向した理論化学的手法との融合が求められる。このような体系的なアプローチは C-F 結合切断以外の挑戦的かつ困難な分子変換反応の実現に向けて極めて有用であるが、未だ確立されたとは言い難い。

2. 研究の目的

遷移金属活性種を用いた C-F 結合切断反応における重要な素反応過程である フッ素脱離、および、フッ素脱離の遷移状態を実験化学・理論化学双方の手法を駆使して解明する。得られた知見を基に、化学的に不活性な C-F 結合の高効率活性化を可能にする遷移金属触媒の設計指針を提供し、これを用いた新しい分子変換反応を開発する。具体的には、以下の項目を実施する。

- (1) ルイス塩基の添加によって促進される新奇 α フッ素脱離の機構と遷移状態の解明
- (2) ルイス塩基の添加で促進される C-F 結合切断を鍵とする含フッ素 4 員環骨格の構築
- (3) フルオロアルキル銅錯体上での フッ素脱離の機構および遷移状態の解明

3. 研究の方法

(1) ルイス塩基の添加によって促進される新奇 フッ素脱離の機構と遷移状態の解明：
申請当時に研究代表者らが見出した「アミンの可逆的な配位/脱離を鍵とするニッケル上でのフッ素脱離反応」に関する体系的な検証を通じて、フッ素脱離を促進する鍵因子を明らかにするとともに新たな様式の フッ素脱離の遷移状態に関する知見を得る。

(2) ルイス塩基の添加で促進される C-F 結合切断を鍵とする含フッ素 4 員環骨格の構築：
上記(1)の知見に基づき、ニッケル上での四フッ化エチレンとスチレン類との酸化的環化と、アミン添加を駆動力とした C-F 結合切断を鍵過程とする、多様な含フッ素 4 員環骨格の構築法を確立する

(3) フルオロアルキル銅錯体上での フッ素脱離の機構および遷移状態の解明：
研究代表者が申請当時に見出したフルオロアルキル銅錯体を活用し、フッ素脱離に関する体系的な検証を実施し、フッ素脱離の遷移状態制御に基づいた含フッ素有機化合物の触媒的変換反応を創製する。

4. 研究成果

1) テトラフルオロニッケラシクロペンタン錯体上での フッ素脱離の機構解明と分子変換への応用
シクロヘキシルホスフィン配位子存在下、0 価ニッケル上での四フッ化エチレンとスチレンとの酸化的環化によって生じるテトラフルオロニッケラシクロペンタン錯体に対し、ジベンジルアミンを加えると、ニッケル上での フッ素脱離が進行し、シクロブチル基を有するニッケル(II) 錯体二量体を与えることを見出し、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られた二量体錯体を溶液中、室温下にて静置すると、さらなる フッ素脱離の進行を経てジフルオロシクロブテン誘導体へと変換されることを確認した。一方、アミンとしてトリエチルアミンを用いた場合には、同様の フッ素脱離は一切進行せず、また、2,2'-ピピリジンなどの二座配位子を支持配位子とした場合にも フッ素脱離の進行は確認されなかった。これらの結果から、フッ素脱離の進行には i) アミンの窒素原子上にプロトン性水素が存在していること、および、ii) 配位不飽和座の発生に有利な単座配位子がニッケルの支持配位子であること、iii) スチレンの芳香環部位の配位に起因する柔軟な ベンジル構造を有すること、が鍵であることが明らかとなった。さらに、フッ素脱離過程における遷移状態について理論化学計算に基づいたアプローチを進めた結果、アミン窒素がニッケルに配位すると同時に、窒素原子上のプロトン性水素がフッ素脱離によって引き抜かれるフッ素と相互作用を有していることを明らかにした。配位子や添加剤の種類によって フッ素脱離の反応性が異なることを実験的・理論的に明らかとした一連の成果は遷移状態制御による反応開発の有用性を実証したものであり、その意義は大きい。

一方、上述の反応においてスチレンに代わりエチレンを用いて得られるテトラフルオロニッケラシクロペンタン錯体では、ベンジル構造を持たないため フッ素脱離は起こらないものの遷移金属フルオロアルキル錯体に特有の超共役(金属(M)に隣接した位炭素上の $\sigma^*(C\alpha-F)$ 軌道と金属上の充填 d 軌道との相互作用)によって Ni-CF₂ 結合が Ni-CH₂ 結合に比べ短く(強固に)なっていることが明らかとなった。この錯体中間体の特徴を活かし、TFE/エチレン/アルデヒド、および、TFE/エチレン/アルキンの化学および位置選択的鎖状交差三量化、および、鎖状交差四量化反応の開発を達成するとともに、他に類を見ない TFE/エチレン/アルキン/アルデヒドの化学および位置選択的な 4 成分鎖状交差四量化反応の創製を達成した

2) フルオロアルキル銅錯体上での化学および位置選択的な フッ素脱離と触媒反応への応用

NHC 配位子を有するボリル銅錯体 $(\text{NHC})\text{Cu-B}(\text{OR})_2$ に四フッ化エチレンを室温で作用させたところ、Cu-B 結合に対して四フッ化エチレンが挿入した後にフルオロボラン $\text{FB}(\text{OR})_2$ の脱離を伴う フッ素脱離が速やかに起こり、トリフルオロビニル銅錯体 $(\text{NHC})\text{Cu}(\text{CF}=\text{CF}_2)$ を定量的に与えることを見出した。得られた錯体の単結晶 X 線構造解析を行い、確かにトリフルオロビニル基が銅に結合した構造であることを確認した。この銅錯体をビスピナコラートジボロンで処理したところ、ボリル銅が再生するとともにトリフルオロビニルホウ素誘導体を得られた。これらの知見をもとに、銅(I) 触媒とビスピナコラートジボロンを用いたフルオロアルケン類の脱フッ素ホウ素化反応の開発を達成した。本反応は、四フッ化エチレンのみならず、トリフルオロスチレン誘導体や *gem*-ジフルオロアルケン誘導体にも適用可能である。

一方、ジボロンの代わりにシリルボランを本触媒系に用いたところ、Cu(I) 前駆体として銅フルオリド $(\text{NHC})\text{CuF}$ を用いた際に対応する脱フッ素シリル化が進行することを見出した。本触媒反応の鍵過程を量論反応から明らかにすべく、NHC 配位子を有するシリル銅錯体 $(\text{NHC})\text{Cu-SiMe}_2\text{Ph}$ に四フッ化エチレンを室温で作用させたところ、Cu-Si 結合に対して四フッ化エチレンが挿入したフルオロアルキル銅錯体が定量的に得られるとともに、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。このフルオロアルキル銅錯体から フッ素脱離が進行するためには昇温が必要であった。

さらに、これら 2 種類のフルオロアルキル銅錯体からの フッ素脱離における反応性の相違についてさらに深く検証したところ、1,10-phenanthroline (phen) 配位子を有する銅フルオリド錯体が TFE に付加して生じるペンタフルオロエチル銅錯体が 60 度以上においても安定に存在する(フッ素脱離が起こらない)ことを明らかにするとともに、この錯体を鍵活性種とするヨードアレーン類の触媒的ペンタフルオロエチル化反応の創出を達成した。フルオロアルキル銅錯体中間体が有する触媒機能を実験的・理論的に実証し、合成化学における有用性を示したこれら一連の成果の意義は大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Ohashi Masato, Ishida Naoyoshi, Ando Kota, Hashimoto Yu, Shigaki Anna, Kikushima Kotaro, Ogoshi Sensuke	4. 巻 24
2. 論文標題 CuI-Catalyzed Pentafluoroethylation of Aryl Iodides in the Presence of Tetrafluoroethylene and Cesium Fluoride: Determining the Route to the Key Pentafluoroethyl CuI Intermediate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9794 ~ 9798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/chem.201802415	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 Kawashima Takuya, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 140
2. 論文標題 Selective Catalytic Formation of Cross-Tetramers from Tetrafluoroethylene, Ethylene, Alkynes, and Aldehydes via Nickelacycles as Key Reaction Intermediates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17423 ~ 17427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/jacs.8b11671	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 Shirataki Hiroshi, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 2019
2. 論文標題 Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes via Oxa-Nickelacycles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1883 ~ 1887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/ejoc.201801721	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 Shirataki Hiroshi, Ono Takafumi, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 21
2. 論文標題 Ni(0)-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and N-Sulfonyl-Substituted Imines with Silanes via Aza-Nickelacycles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 851 ~ 856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03674	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 Ohashi Masato, Adachi Takuya, Ishida Naoyoshi, Kikushima Kotaro, Ogoshi Sensuke	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Fluoroalkyl Copper Complexes by the Oxycupration of Tetrafluoroethylene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11911 ~ 11915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703923	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 Sakaguchi Hironobu, Uetake Yuta, Ohashi Masato, Niwa Takashi, Ogoshi Sensuke, Hosoya Takamitsu	4. 巻 139
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Regioselective Monodefluoroborylation of Polyfluoroalkenes en Route to Diverse Fluoroalkenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12855 ~ 12862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b08343	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 Kikushima Kotaro, Grellier Mary, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 56
2. 論文標題 Transition-Metal-Free Catalytic Hydrodefluorination of Polyfluoroarenes by Concerted Nucleophilic Aromatic Substitution with a Hydrosilicate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16191 ~ 16196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201708003	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 Sakaguchi Hironobu, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 57
2. 論文標題 Fluorinated Vinylsilanes from the Copper-Catalyzed Defluorosilylation of Fluoroalkene Feedstocks	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 328 ~ 332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201710866	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 Kawashima Takuya, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 139
2. 論文標題 Nickel-Catalyzed Formation of 1,3-Dienes via a Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene, Styrenes, Alkynes, and Ethylene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17795 ~ 17798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b12007	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 M. Ohashi, Y. Ueda and S. Ogoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Nickel(0)-Mediated Transformation of Tetrafluoroethylene and Vinylarenes into Fluorinated Cyclobutyl Compounds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Chem.	6. 最初と最後の頁 2435-2439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201610047	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 -

[学会発表] 計123件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 20件)

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属活性種を用いた四フッ化エチレンの自在変換
3. 学会等名 第15回フッ素相模セミナー 東ソー(株)東京研究所 (綾瀬市、神奈川県) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白瀧 浩志、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒を用いたテトラフルオロエチレンとアルデヒドとシランとの三成分カップリング
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム ANAクラウンプラザホテル神戸 (神戸市、兵庫県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi.
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes
3. 学会等名 the 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) Congress and Exhibition Centre (Florence, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida, Kota Ando, Yu Hashimoto, Anna Shigaki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Cu(I)-Catalyzed Pentafluoroethylation of Iodoarenes with Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 the 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (22nd ISFC) University of Oxford (Oxford, United Kingdom) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene with Various Unsaturated Compounds
3. 学会等名 the 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (22nd ISFC) University of Oxford (Oxford, United Kingdom) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井宮 弘人、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)/NHC 錯体を用いたトリフルオロメチルアレーン類のsp ³ 炭素 - フッ素結合切断反応
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会 仙台国際センター (仙台市、宮城県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	Masato Ohashi, Naoyoshi Ishida, Kota Ando, Yu Hashimoto, Hironobu Sakaguchi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題	Catalytic Application of Fluoroalkyl Copper Complexes Generated via the Addition of Organocopper Species across Fluorinated Alkenes
3. 学会等名	the 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) Sendai International Center (Sendai, Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Hiroshi Shirataki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題	Nickel-Catalyzed Formation of Fluorine-Containing Ketones via Chemoselective Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes
3. 学会等名	The 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4) Keio University (Yokohama, Japan) (国際学会)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	安藤 康太、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題	4,5 位に含フッ素電子求引性基を有するN-ヘテロ環状カルベンの合成と性質
3. 学会等名	第48回複素環化学討論会 長際ブリックホール (長崎市、長崎県)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	井宮 弘人、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題	Ni(0)/NHC 錯体を用いたトリフルオロメチルアレーン類のsp ³ 炭素 - フッ素結合活性化反応
3. 学会等名	第65回有機金属化学討論会 同志社大学今出川校地 室町キャンパス (京都市・京都府)
4. 発表年	2018年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、TFE、エチレン、アルキン、アルデヒドの高選択的交差四量化反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会 同志社大学今出川校地 室町キャンパス（京都市・京都府）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、志垣 杏奈、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 銅(I)触媒存在下、四フッ化エチレンとCsFを用いたヨウ化アリールのペンタフルオロオロエチル化反応の開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会 北海道教育大学函館校（函館市、北海道）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白瀧 浩志、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒を用いたテトラフルオロエチレンとアルデヒドとシランとの三成分カップリング反応
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ タワーホール船堀（東京）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井宮 弘人、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)/NHC 錯体に対する芳香族トリフルオロメチル化合物の炭素 - フッ素結合の酸化的付加反応
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 弘前文化センター（弘前市、青森県）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 ニッケラサイクルを鍵中間体とした、テトラフルオロエチレンと多様な不飽和化合物との触媒的炭素-炭素結合形成反応
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 弘前文化センター（弘前市、青森県）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Formation of Fluorine-Containing Ketones via Chemoselective Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes
3. 学会等名 The Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (Junior ACP) National University of Singapore (Singapore) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Unprecedented Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene, Ethylene, Alkynes, and Aldehydes
3. 学会等名 the 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) Rihga Royal Hotel Kyoto (Kyoto, JAPAN) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井宮 弘人、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)/NHC 錯体を用いた芳香族トリフルオロメチル化合物の炭素-フッ素結合切断によるフルオロニッケル(II)錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 甲南大学岡本キャンパス（神戸市、兵庫県）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu Sakaguchi、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Defluorosilylation of Tetrafluoroethylene and Analogous Fluoroalkenes
3. 学会等名 The 12th International Conference of Heteroatom Chemistry (ICHAC-12) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida、Kotaro Kikushima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Catalytic Pentafluoroethylation with Cu(I) Complex and Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Kawashima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Cross-Tetramerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Alkynes
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki、Kotaro Kikushima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Reductive Coupling of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、橋本 侑、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 遷移金属フルオリドを用いた含フッ素官能基導入反応
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム 東京国際フォーラム (東京)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白瀧 浩志、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 酸化的環化反応を鍵段階とするTFEとエチレンとアルデヒドとの交差三量化反応
3. 学会等名 第7回フッ素化学若手の会 湯の花温泉 渓山閣 (亀岡市・京都府)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレン、エチレンおよびアルキンの交差四量化反応
3. 学会等名 第7回フッ素化学若手の会 湯の花温泉 渓山閣 (亀岡市・京都府)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、足立 卓也、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンの銅 酸素結合への挿入を鍵とするフルオロアルキル銅錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会 東北大学川内キャンパス (仙台市・宮城県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との高選択的炭素 炭素結合形成反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会 愛媛大学城北キャンパス(松山市・愛媛県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masato Ohashi
2. 発表標題 Synthesis, Reactivity, and Catalytic Application of Fluoroalkyl Copper Complexes via the Addition of Organocopper Species across Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会 北海道大学札幌キャンパス(札幌市・北海道)(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、菊蔭 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンへの付加反応を経由する触媒的ペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ タワーホール船堀(東京)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hironobu Sakaguchi、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Defluorosilylation and Defluoroborylation of Fluoroalkenes
3. 学会等名 The 7th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (JICCEOCA-7) (Lanzhou, China)(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni触媒を用いた、テトラフルオロエチレン、エチレンおよびアルキンの高選択的交差四量化反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、菊蔭 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 CsF存在下、銅触媒と四フッ化エチレンを用いたヨードアレーン類のペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阪口 博信、余 亭慧、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni/NHC錯体によるsp ³ 炭素 フッ素/ sp ³ 炭素 酸素結合の選択的切断
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽 節、植竹 裕太、阪口 博信、大橋 理人、生越 専介、細谷 孝充
2. 発表標題 銅触媒を用いた2,2-ジフルオロビニルアレーン類の位置選択的脱フッ素ホウ素化反応の開発
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大橋 理人、上田 雄大、生越 専介
2. 発表標題 四フッ化エチレンとビニルアレーンの酸化的環化を鍵過程とする含フッ素有機化合物への変換反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属活性種を用いたパーフルオロ化合物の分子変換反応の創出
3. 学会等名 公益社団法人 新科学技術推進協会 先端科学・材料技術部会 高選択性反応分科会 講演会（公社）新科学技術推進協会 会議室（東京） （招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊嶌 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンを出発物質に用いる有用含フッ素化合物合成中間体への直截変換
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス（船橋市・千葉県）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、菊嶌 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレン存在下、銅触媒を用いたヨウ化アリーのペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス（船橋市・千葉県）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井宮 弘人、Andrella Nicholas Orlando、星本 陽一、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)/NHC錯体を用いた炭素-フッ素結合切断反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-catalyzed multi-component coupling reactions of tetrafluoroethylene with unsaturated compounds
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima、Kotaro Kikushima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Development of a Catalytic Reaction via the Oxidative Cyclization of Tetrafluoroethylene and Unsaturated Compounds with Ni(0) as a Key Step
3. 学会等名 the 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Masato Ohashi
2. 発表標題 Transition-metal mediated transformations of tetrafluoroethylene into polyfluorinated organic compounds
3. 学会等名 the 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Kikushima Kotaro, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Chemoselective Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes via Nickelacycle Keyintermediate
3. 学会等名 the 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Synthesis of Perfluoroalkyl and Perfluoroalkoxy Complexes from Cu(I) Complex
3. 学会等名 OM&Cat 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 白瀧浩志, 菊蔦孝太郎, 大橋理人, 生越専介
2. 発表標題 ニッケラサイクル鍵中間体を經由するテトラフルオロエチレンとエチレンとカルボニル化合物の交差三量化反応
3. 学会等名 第6回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 河島拓矢, 菊蔦孝太郎, 大橋理人, 生越専介
2. 発表標題 ニッケル(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との高選択的多量化反応
3. 学会等名 第6回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 石田尚義、菊蔭孝太郎 大橋理人、生越専介
2. 発表標題 パーフルオロアルキル、およびパーフルオロアルコキシド基を有する銅(I)錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 上田 雄大・菊蔭 孝太郎・大橋 理人・生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンとビニルアレン化合物を構成要素とするニッケラサイクルの合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 阪口博信・菊蔭孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 銅触媒によるフルオロアルケンの脱フッ素ケイ素化反応
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 河島拓矢・菊蔭孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との高選択的オリゴメリ化反応
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大橋理人・河島拓矢・菊嶋孝太郎・生越専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒を用いた四フッ化エチレン、エチレン、アルキン類の交差四量化
3. 学会等名 第118回触媒討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 白瀧浩志・菊嶋孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒を用いたテトラフルオロエチレンとアルデヒドとヒドロシランとの還元的カップリング反応
3. 学会等名 第39回フッ素化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 阪口博信・菊嶋孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 銅触媒を用いたフルオロアルケン類の脱フッ素ケイ素化およびホウ素化反応
3. 学会等名 第39回フッ素化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 河島拓矢・菊嶋孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 5員環ニッケラサイクルを鍵中間体とした、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との触媒的炭素-炭素結合形成反応
3. 学会等名 第39回フッ素化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 足立卓也・菊蔭孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 銅アルコキシド錯体のTFEへのオキシキューブレーションを鍵過程とする含フッ素エーテルの合成
3. 学会等名 第39回フッ素化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大橋理人
2. 発表標題 フルオロアルキル鎖を有する遷移金属活性種の創製と分子変換反応への応用
3. 学会等名 第55回錯体化学若手の会・近畿支部勉強会（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 上田雄大・菊蔭孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 フルオロアルキル鎖と ベンジル構造を有するニッケラサイクルの反応性
3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 石田尚義・菊蔭孝太郎・大橋理人・生越専介
2. 発表標題 パーフルオロアルコキシド、およびパーフルオロアルキル銅(I)錯体の合成
3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ2016
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 河島拓矢, 菊島孝太郎, 大橋理人, 生越専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との高選択的交差四量化反応
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Kikushima Kotaro, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Hydrosilanes via Oxa-Nickelacycle
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 YU, Tinghui, SAKAGUCHI, Hironobu, OHASHI, Masato, OGOSHI, Sensuke
2. 発表標題 C(sp ³) - F Bond Cleavage of α -Fluorocarbonyl Compounds with Ni(0)/NHC Complex
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、菊島 孝太郎 大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンのフルオロキュプレーションを鍵とする触媒反応
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 阪口博信、菊島孝太郎、大橋理人、生越専介
2. 発表標題 銅触媒によるフルオロアルケンの脱フッ素ホウ素化反応
3. 学会等名 日本化学会 第97春季年会 (2017)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 フッ素置換含窒素複素環化合物、及びその製造方法	発明者 大橋 理人、生越 専介、足達 健二	権利者 ダイキン工業株式会社、国立大学法人大阪大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-38072	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~ogoshi-lab/publication/index.html http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~ogoshi-lab/research/fluorine.html http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~ohashi/research/

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
---------------------------	-----------------------	----