

平成25年度トピックス

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果
フッ素化合物の合成

名古屋工業大学大学院

氏名 柴田哲男

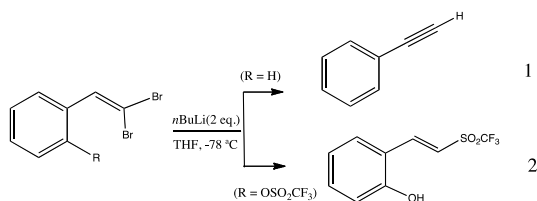
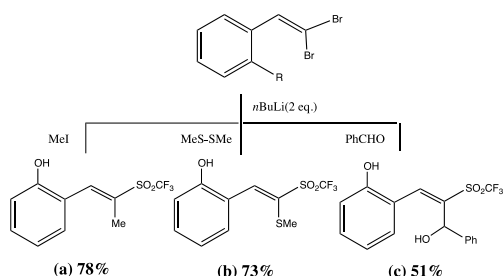
【研究目的】

ビニルトリフロンは、単純で非常に有用な構造を有する化合物であり、その強い電子吸引効果とトリフルル基の多岐にわたる反応性を有していることから、薬化学、材料化学の分野で特に注目されている。これらの合成には一般的にはトリフルル基のビルディングブロックとアルデヒドを直接縮合するか、アルキルトリフロン等を間接的に変換する方法がとられているが、対象の基質に限られる、あるいは多段階の合成に対して難を有する。本研究では直接Cvinyl-Striflyl結合を形成できるビニルトリフロンの合成法について検討した。

【成 果】

gem-ジブロモビニル基質を*n*BuLiで処理すると、アルキンが生成することは知られている。(Scheme 1(1)) オルト位にOTf(トリフルオロメタンスルホニル基)を導入すると、 $0 \rightarrow C_{\text{vinyl}}$ への直接的な挿入反応が進行する。ここでは91%の収率で*E*-ビニルトリフロンの生成が確認できた。(Scheme 1(2))ここでは塩基が2等量存在する条件下で最もよい収率を与えたことから、挿入反応が分子内反応であることが分かった。本反応は、ベンゼン環上の置換基の種類に関わらず適当なあるいはよい収率で*E*-ビニルトリフロンが生成した。gem-ジブロモビニル基質は近年、2官能性化合物の合成に応用されてきており、Scheme 2に示す種々の求電子剤を用いて反応性の検討を行った。*n*BuLi 2当量を加えた後に求電子剤を加えたところ、3置換されたビニルトリフロンが収率よく生成した。化合物3aについては単結晶X線構造解析によりその構造を明らかにした。

(Figure 1) この合成法は生物学的観点からヘテロアリルトリフロンの合成についても検討を行い、よい収率で目的物を合成できることが分かった。このように本研究ではone-potで収率よく種々のビニルトリフロンを合成する手法を開発できた。(Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52(48), 12628-12631.)

Scheme 1. gem-ジブロモビニルベンゼンと*n*BuLiとの反応

Scheme 2 置換ビニルトリフロンの立体選択的合成

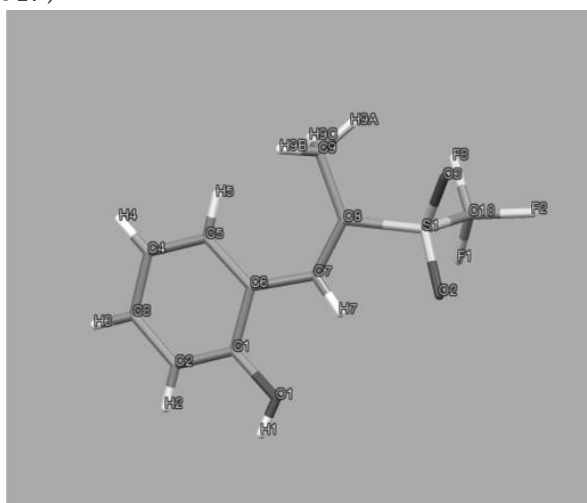


Fig. 1 2置換型ビニルトリフロンの結晶構造図(Scheme 2 (a))