

論文の要約

| | | | |
|--|---|----|------|
| 報告番号 | 甲 第 938 号 | 氏名 | 清水 怜 |
| 学位論文題目 | Studies on Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Olefins (銅触媒を用いたオレフィン類のトリフルオロメチル化反応に関する研究) | | |
| 論文の要約 | | | |
| <p>第一章 序論</p> <p>トリフルオロメチル基を有機分子内に導入する事は代謝安定性や脂溶性の向上が期待できるため、医薬、農薬の分野では重要な戦略の一つになっている。しかしながら、トリフルオロメチル基を有機分子内に導入する方法や、導入できる位置は現在でも限られており、新たな方法論の開発が求められている。この課題に対して、著者は銅触媒および求電子的な超原子価ヨウ素トリフルオロメチル化試薬 (Togni試薬) を用いたオレフィン類のトリフルオロメチル化反応を開発し、既存の方法論では合成困難であった炭素_{sp3}-トリフルオロメチル結合を有する多種多様な含トリフルオロメチル基含有化合物を創製する事を目的とした。</p> <p>第二章 銅触媒を用いたアリルシランのトリフルオロメチル化反応</p> <p>種々の単純アルケンを基質として用いトリフルオロメチル化反応を試みたところ、基質適応範囲はほとんどが末端アルケンに限定されていた。そのため著者は、アルケンよりも求核性の高いアリルシランに着目した。反応条件を種々検討した結果、多置換アルケン類の基質においても良好な収率で目的とする脱シリル化したトリフルオロメチル化体を合成する事ができた。一方興味深いことに、単純なアリルシランを基質として用いると脱シリル化ではなく、脱プロトン化が進行したトリフルオロメチル化生成物を与える事を見出した。また合成したトリフルオロメチル化合物は更なる変換反応を施す事が可能で、種々のトリフルオロメチル基を有する化合物を合成する事に成功した。</p> <p>第三章 銅触媒を用いた多重結合のオキシトリフルオロメチル化およびそのβ-トリフルオロメチルスチレン誘導体合成への応用</p> <p>アリルシランのトリフルオロメチル化で得た知見を基に、次にスチレン類のオキシトリフルオロメチル化反応に展開し、収率良く所望のオキシトリフルオロメチル化体を得る事に成功した。また、反応条件を整える事でオレフィン上に置換基を有するスチレン誘導体、共役ジエン、アルキン類の同反応が進行する事も見出した。一方で、同反応に適切な酸または塩基を同時に加える事でβ-トリフルオロメチルスチレン誘導体を合成可能にした。</p> <p>第四章 銅触媒を用いたオキシトリフルオロメチル化反応の反応機構解析研究</p> <p>スチレン誘導体のオキシトリフルオロメチル化の反応機構について反応中間体の性質に関する情報や反応機構に関する知見を得る事ができた。</p> <p>第五章 銅触媒を用いたアルケン類のカルボトリフルオロメチル化反応：トリフルオロメチル基を有する炭素環および複素環の構築</p> <p>芳香環を有するオレフィン類の分子内カルボトリフルオロメチル化反応の開発に成功した。また、基質適応範囲は広く、芳香環上に電子求引基や電子供与基を持つ基質、オレフィン上に嵩高い置換基を有する基質においても効率良くカルボトリフルオロメチル化が進行し、トリフルオロメチル基を有する炭素環だけでなく、ヘテロ環合成にも成功した。</p> <p>第六章 総括</p> <p>以上のように、本論文では銅触媒およびTogni試薬を用いるオレフィン類のトリフルオロメチル化反応を開発し、既存の方法論では合成困難であった様々な炭素_{sp3}-トリフルオロメチル結合を有する化合物を創製可能にした。これらの手法は医薬、農薬などの生命科学の分野だけでなく機能性材料の分野にも貢献できるものと期待している。</p> | | | |