

2019年 10月28日

所属:名古屋工業大学

生命・応用化学専攻

氏名:住井 裕司



2018年度 助成

研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	光照射機器とフロー機器の組合せによる革新的トリフルオロメチル化機器の開発
研究の結果	<p>トリフルオロメチル (CF₃) 基は、高い脂溶性と電子求引性を持つフッ素官能基である。そこで、近年クリーンな反応駆動力として注目を集めている光照射を用いる反応技術を応用し、ジシアノアルキリデン類に対するトリフルオロメチル化の開発を行った。</p> <p>光触媒として研究室で開発したトリフルオロエトキシ化サブファタロシアニン(TFEOSubPc)を用い、ジシアノアルキリデン1当量に対し、DMF溶媒中、TFEOSubPcを1 mol%, CF₃ 化剤としてトリフルオロヨードメタン(CF₃I)を過剰量、炭酸セシウムを2当量加え、10W白色LED照射下で反応を行ったところ、収率74%で目的物が得られた。次に、対照実験として光触媒非存在下で反応を行ったところ、63%で目的物が得られた。一方、光触媒存在下、光照射なしの場合は目的物が得られなかった。これらの結果から、本反応では、光触媒は必要なく、可視光の照射のみでCF₃ 化が可能であることが明らかになった。続いて、反応条件を精査し、塩基に2.0当量のリン酸三カリウムと0.2当量のベンジルアミンを組み合わせる条件を最適条件に決定した。最適条件を用いて、種々のジシアノアルキリデンについて光トリフルオロメチル化の基質一般性を評価したところ、環状、非環状のジシアノアルキリデンにおいて良好な収率でトリフルオロメチル化が進行した。</p> <p>次に、本反応の反応機構を解明するため、対照実験を行った。その結果、光を照射しない場合や、ラジカル阻害剤を1当量加えた場合に、トリフルオロメチル化は阻害された。また、反応途中で光照射を止めた場合、反応はほとんど進行しないことが明らかになった。以上の結果から、今回開発した光トリフルオロメチル化は、反応系中で電子受容体と電子供与体が電荷移動錯体を形成し、これが可視光を吸収することで錯体内の電子が励起され、一電子移動を行うことでラジカルが生成すると推定した。現在、フロー化の検討を行っている。</p> <p>次に、フッ素官能基の中でも、硫黄とフッ素が組み合わされたペンタフルオローλ⁶-スルファニル(SF₄)構造の合成に着手した。SF₄はトリフルオロメチル基よりも高い脂溶性と電子求引性を持ち、直線状に置換基を連結できることから、医薬品の新規構造として期待される。そこで、ピリジン-SF₄Clとアルキン類の光付加反応を検討した。1Wの青色LEDを用い、溶媒について検討したところ、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)を用いた場合に最も良い収率で付加体を得られた。最適化した反応条件で、種々のアルキン類、および置換ピリジン類について付加反応を行ったところ、中程度から高収率で生成物が得られることを見出した。また、この光付加反応は無溶媒でも反応が進行し、良好な収率で生成物が得られることを見出した。本光反応のフロー化について、検討中である。</p>
研究発表 (実績)	本研究に関する学会発表・論文投稿はまだ行っていません。

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書(原本)」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。