

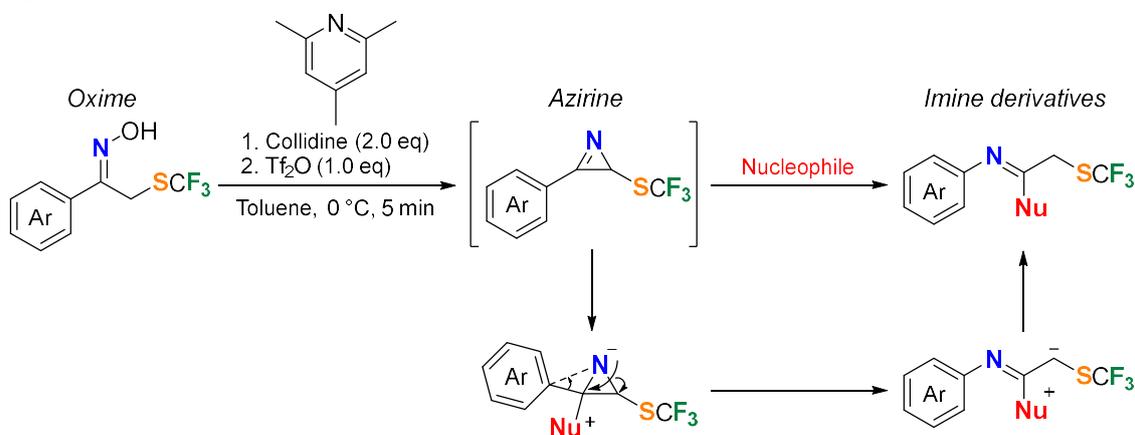
[目的]

私は今回、フランスの CNRS(Centre National de la Recherche Scientifique)において、ストラスブール大学の Frédéric Leroux 先生の下で研究を行うことを目的に、およそ三か月にわたってストラスブールに滞在した。

[実施内容]

本研究の目的は、トリフルオロメチルチオ基を有するオキシム (Oxime) の活性化によって生成するアジリン (Azirine) に対して、求核剤を作用させることで付加反応および転位反応が進行することを利用し、種々のイミン誘導体 (Imine derivatives) を合成することである (Scheme 1)。私は本研究において、脂肪族炭化水素を置換基として有するオキシムおよび、これまで合成できていなかった電子求引性の置換基を有するオキシムの合成を行い、その反応性を調べた。また、アジリンに対して様々な求核剤および求電子剤を作用させ、トリフルオロメチルチオ基を有する新規化合物の合成を目指した。

Scheme 1.

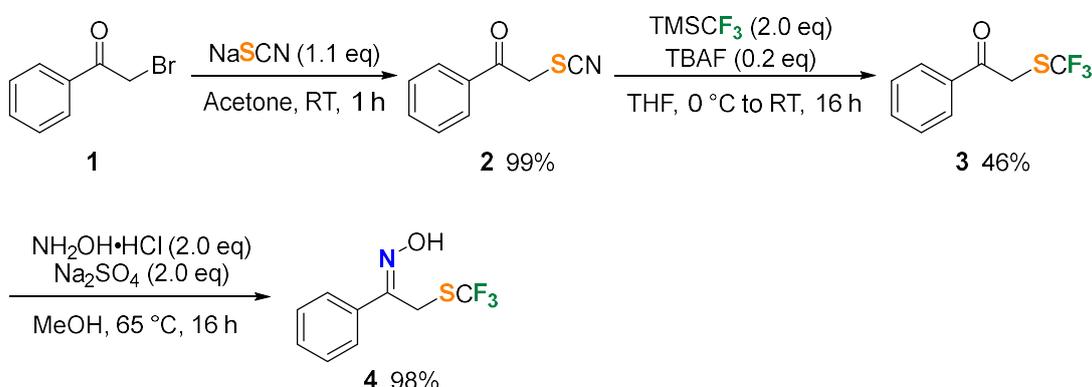


近年、含フッ素化合物は医農薬、ポリマー、電子材料の分野で注目を集めている。これは、フッ素原子が高い電子求引性を有しつつ、共有結合を形成する原子の中では水素の次に原子半径が小さい、といった特異な性質を有するためである。その中でも硫黄元素にトリフルオロメチル基が置換したトリフルオロメチルチオ基を有する化合物は、高い電子求引性と疎水性を有することから様々な分野での利用が期待され、研究が急がれるが、有効な合成手段は未だ少ない。このような背景の中で、本研究はトリフルオロメチルチオ基が置換した化合物の合成法として重要なものとなる。

[研究成果]

まずは原料となるオキシムの合成を行った。出発物質としてブロモアセトフェノン (**1**) を用い、アセトン中でチオシアン酸ナトリウムと攪拌することで、ほぼ定量的にチオシアノアセトフェノン (**2**) へと変換した。続いて、得られた **2** に対してトリフルオロメチルトリメチルシラン (Ruppert-Prakash 試薬) とトリブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を作用させ、シアノ基をトリフルオロメチル基へと変換した後にヒドロキシルアミンとの縮合反応によってオキシム **4** を得た (Scheme 2)。ベンゼン環のパラ位にトリフルオロメチル基が置換したオキシムおよびフェネチル基、ベンジル基が置換したオキシムについてもそれぞれ同様に調製した。

Scheme 2.



次に、調製したオキシムに対して2,4,6-トリメチルピリジン (Collidine) および無水トリフルオロメタンスルホン酸 (Tf_2O) を作用させることでアジリンへと変換し、種々の求核剤および求電子剤を加える検討を行った。ペピリジンを加えたとき、目的のイミンを収率52%で与え、前任者の再現を取ることができた。続いてシアニド、イソシアニド、イソシアナート、イミン、フェノール、グリニャール試薬、アルキンを加える検討を行ったが、いずれも目的物が生成しない、または単離に至らなかった。一方で、マロノニトリルを加えたところ、目的のイミンではなく異性体のアミンを与え、その単離に成功した。また、トリプタミンを加えたところ、付加体を得ることができた。

フェネチル基が置換したオキシムに Collidine および Tf_2O を加え、アジリンに変換しようとしたところ、GCMS でアジリンのピークを検出したものの、系が複雑化した。また、ベンジル基が置換したオキシムについては2種類のアジリンとみられるピークを検出したものの、求核剤を加えても反応が進行しなかった。

トリフルオロメチル基が置換したオキシムをアジリンに変換した後にモルホリンを加えたところ反応が進行し、この検討によって本反応は電子求引基が置換したアジリンからも目的物を得ることができると分かった。