

ジアニオン型相間移動触媒を用いるアリルアミドの不斉フッ素化反応とその反応機構に関する研究

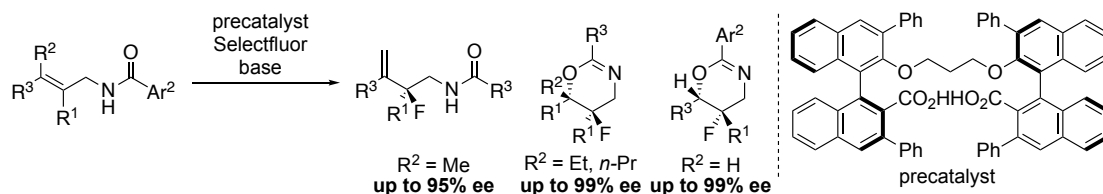
(静岡県大薬) ○江上 寛通・丹羽 智紀・西橋 幸佑・佐藤 瞳・氏家 清・山下 賢二・濱島 義隆

Asymmetric Fluorination of Allylic Amides Using Dianionic Phase-Transfer Catalyst and Its Mechanistic Insight (*School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○Hiromichi Egami, Tomoki Niwa, Kousuke Nishibashi, Hitomi Sato, Kiyoshi Ujiie, Kenji Yamashita, Yoshitaka Hamashima

Fluorine is an element of interest in life science field, because biological activity is often improved by introduction of fluorine into an organic molecule at an appropriate position. Since each enantiomer usually has different bioactivity due to chiral environment in nature, asymmetric control in fluorine incorporation is an important subject. In this context, we recently developed dicarboxylate phase-transfer catalyst and demonstrated the asymmetric fluorofunctionalizations of alkenes and dearomatizing fluorinations of aromatic compounds. This time, we examined allylic amides having various substitution pattern using the catalyst, and we noticed the stereochemistry depends on substitution pattern. Based on the mechanistic studies, it was found that active catalytic species were altered in the presence or absence of R² substituent. In this presentation, we will discuss the details.

Keywords : Fluorine; phase-transfer catalyst; asymmetric reaction; alkene; reaction mechanism

有機分子の適切な位置にフッ素を導入することでその生物活性がしばしば向上することから、生命科学研究においてフッ素は関心の高い元素である。生体内がキラルな環境下にあるため光学異性体は生体内で異なる作用を示すことから、フッ素導入における不斉制御は重要な課題である。当研究室では最近、キラルなジカルボキシレート型相間移動触媒の開発に成功し¹⁾、アルケン類の不斉フッ素官能基化および芳香族化合物の脱芳香環化型フッ素化反応の優れた触媒となることを明らかとしてきた。今回様々なアリルアミド類を検討したところ、その生成物および立体化学が基質の置換パターンに応じて異なることがわかった。そこで反応機構解析を行ったところ、アルケン部位の R² 置換基の有無によりその活性種が変化することが明らかとなった²⁾。本発表ではその詳細について報告する。



- 1) H. Egami, T. Niwa, H. Sato, R. Hotta, T. Rouno, Y. Kawato, Y. Hamashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2785.
- 2) T. Niwa, K. Nishibashi, H. Sato, K. Ujiie, K. Yamashita, H. Egami, Y. Hamashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16599.