Ni(0)錯体によるジフルオロシリルエノールエーテルの位置選択的な $C(sp^2)$ -F 結合切断反応

(阪大院工¹) ○梶原光稀¹・土井良平¹・生越専介¹

Regioselective C(sp²)–F bond cleavage of silyl difluoroenol ether by Ni(0)/NHC complexes (¹Graduate School of Engineering, Osaka University)

Koki Kajiwara, Ryohei Doi, Sensuke Ogoshi

In recent years, it has attracted much attention that construction of fluorine containing compounds by direct cleavage and conversion of C–F bond which have strong bonding energy because of it can shorten the synthesis stage to target compounds such as pharmaceuticals. In our group, it succeeded that C–F bond cleavage of TFE in a short time at room temperature in the presence of Li salts and Ni(0) or Pd(0) complexes.

In this work, we carried out the cleavage of $C(sp^2)$ –F bond of silyl difluoroenol ether that has a potential being intermediate for pharmaceuticals by NHC–Ni(0) complexes in the presence of Li salts(**Scheme 1**). As a results of some measurements such as SC–XRD, NMR spectroscopy, we found that the cleavage proceeded selectively to the fluorine at the cis side of phenyl group. We are working on the catalytic selective conversion of C–F bond besed on these results.

Keywords: Organometallic chemistry; Ni complex; Regioselectivity; Organometallic complex; SC–XRD

強固な結合エネルギーをもつ C-F 結合を直接的に切断、変換しての含フッ素化合物の構築は医薬品等の目的化合物への合成段階を大幅に短縮できるため近年注目を集めている。当研究室ではこれまでに、Li 塩存在下 Ni(0)錯体及び Pd(0)錯体を TFE に作用させることで室温、短時間での C-F 結合切断に成功している ¹。

本研究では、医薬品の重要な中間体となり得るジフルオロシリルエノールエーテルを原料として Li 塩存在下、NHC-Ni(0)錯体による $C(sp^2)$ -F 結合の切断反応を行った (Scheme 1)。 単結晶 X 線構造解析及び各種 NMR の結果より、フェニル基シス位側のフッ素に対して選択的に切断反応が進行すると見出した。現在この結果を基にした触媒的な C-F 結合の選択的変換反応に取り組んでいる。

Scheme 1. Regioselective C(sp²)-F bond cleavage of difluoroenol ether

1) Ogoshi. S.; Doi, R.; Saijo, H.; Hatanaka, T.; Kambara, T.; Ohashi, M. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3256.