

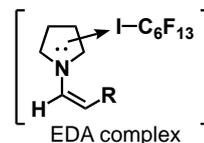
エナミンを経由するカルボニル α 炭素に対する可視光 α -ペルフルオロアルケニル化反応の開発

(お茶女大院理¹⁾ ○柘植 亮子¹・松井 春奈¹・神原 将¹・矢島 知子¹
 Photoinduced α -perfluoroalkenylation of carbonyl α -carbone via Enamine (¹*Graduate School of Science, Ochanomizu University*) ○Ryohko Tsuge,¹ Haruna Matsui,¹ Tadashi Kanbara,¹ Tomoko Yajima¹

Fluorinated compounds are promising for physiologically active substances such as medical drugs, agricultural chemicals. Therefore, the development of effective synthetic methods for fluorinated compounds is highly demanded. Here we report visible light induced α -perfluoroalkenylation of aldehydes via enamine. In this study, the reaction using secondary aldehyde proceeded with HF elimination to give olefinated product. This reaction proceeds via formation of an EDA complex which contains enamine and perfluoroalkyl iodide.

Keywords : Perfluoroalkylation; Organocatalyst; EDA complex; Fluoroolefin; visible light

含フッ素有機化合物はフッ素原子特有の性質から、医・農薬品や機能性材料として広く用いられている。当研究室では、カルボニルの α 位の炭素が三級であるアルデヒドに対する、エナミンを経由した可視光ペルフルオロアルキル化を報告している¹⁾。本研究では、カルボニル α 位の炭素が二級であるアルデヒドに対しては、フッ素が脱離したフルオロオレフィンが生成することを見出したので報告する。本反応は、エナミンとヨウ化ペルフルオロアルキルからなる電荷移動 (EDA) 錯体への可視光照射によるラジカルの発生を利用しており、ラジカル開始剤や触媒を必要としないクリーンな反応である。



Ar 雰囲気下、アルデヒド (**1**) のジクロロメタン溶液に対し、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**2**) (1 当量)、ピロリジン (2 当量) を添加し、室温で白色 LED による光照射を 6 時間行った (Table 1)。その結果、脱フッ素化を伴ったペルフルオロアルケニル化合物 (**3**) を 27%、化合物 (**3**) のフッ素原子がアミンによって置換された化合物 (**4**) を 31% の収率で得た (entry 1)。続いて溶媒の検討を行ったところ、ヘキサンを用いた場合、化合物 (**3**) を 68%、化合物 (**4**) を 14% の収率で得た (entry 2)。一方、アセトニトリルを用いた場合、化合物 (**4**) のみを 43% の収率で得た (entry 3)。

発表時には、基質適用範囲の検討、及び反応機構等についても述べる。

Table 1.

entry	solvent	3-(E/Z)	4-(E/Z)
1	CH ₂ Cl ₂	27%	31%
2	hexane	68%	14%
3 ^{a)}	CH ₃ CN	0%	43%

a) pyrrolidine (4.0 eq.)

1) H. Matsui, M. Murase, T. Yajima, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 7120-7123