

有機触媒を用いた電子不足オレフィンに対するヒドロキシーペルフルオロアルキル化反応の開発

(お茶女大院理) ○田上 湖都・大藤 柚・神原 将・矢島 知子

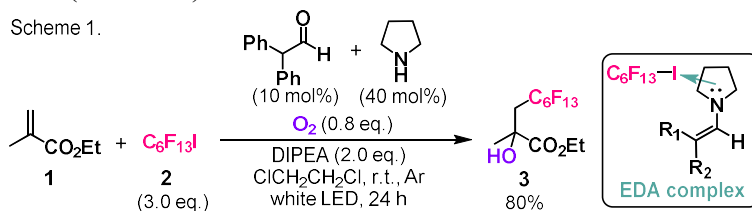
Visible-Light-Induced Hydroxy-Perfluoroalkylation of Electron-Deficient Olefins Using Organocatalyst (¹Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University, ○Koto Tagami,¹ Yu Ofuji,¹ Tadashi Kanbara,¹ Tomoko Yajima¹)

Fluorinated compounds are of the most essential motifs for pharmaceutical, agricultural, and functional materials, and effective synthetic methods of those compounds are highly demanded. In addition, mild visible-light reactions have attracted attention in recent years, and the examples of photoinduced perfluoroalkylation of electron-rich olefins using organocatalyst have been reported. We have also reported the visible-light-induced iodo-perfluoroalkylation catalyzed by enamine, but also in this case, the substrates were limited to the electron-rich olefins. In this study, we have applied the reaction to electron-deficient olefins and found that hydroxy-perfluoroalkylated products are produced in the presence of gaseous oxygen.

Keywords : Organocatalyst; Green Chemistry; EDA Complexes; Electron-Deficient-Olefins; Perfluoroalkylation

含フッ素化合物は医薬品や機能性材料に欠かすことのできない化合物であり、その合成法の開発は盛んに行われている。中でも、電子豊富なオレフィンに対するラジカルペルフルオロアルキル化反応については多くの報告がなされており、当研究室でも、エオシン Y やエナミンがヨウ化ペルフルオロアルキル化の有機触媒となることを報告している^{1,2)}。今回、エナミンを触媒とする反応を電子不足なオレフィンに適用したところ、酸素存在下においてヒドロキシ基が付加した生成物が良好な収率で得られることを明らかとした。

メタクリル酸エチル (**1**) の 1,2-ジクロロエタン溶液に対し、ジフェニルアセトアルデヒド 10 mol%、ピロリジン 40 mol%、DIPEA 2.0 当量、酸素 0.8 当量、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**2**) 3.0 当量を添加し、アルゴン雰囲気下、白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行ったところ、80%の良好な収率でヒドロキシーペルフルオロアルキル化体 **3** を得た (Scheme 1)。



- 1) Iodo-perfluoroalkylation using EY has been reported. T. Yajima, M. Ikegami, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2126-2129.
- 2) Iodo-perfluoroalkylation using enamine has been reported. T. Yajima, M. Murase, Y. Ofuji, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 3808-3811.