

代替フロンを用いたペルフルオロアルキルケトンのフロー合成

(名工大院工¹・東ソー・ファインケム²) ○岩崎皓斗¹・富士平和¹・足立浩明²・香川巧²・柴田哲男¹

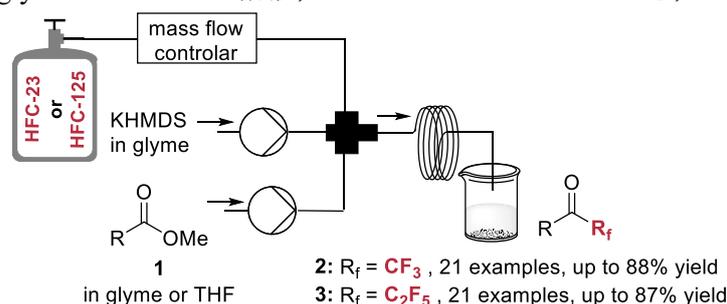
Flow-synthesis of perfluoroalkyl-ketones using HFC (¹*Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. Tech.*, ²*Tosoh Finechem Corporation*) ○Hiroto Iwasaki,¹ Yamato Fujihira,¹ Hiroaki Adachi², Takumi Kagawa², Norio Shibata¹

HFCs have been used in large quantities as raw materials and cleaning liquids; however, due to their high greenhouse effect, the use of HFCs for the original purposes has been to be prohibited. Thus, the new utility of HFCs is urgently required. Our group reported the trifluoromethylation or pentafluoroethylation of carbonyl compounds using HFC-23 or HFC-125 in the batch and flow system. We now extend our works for the flow-synthesis of perfluoroalkyl ketones using HFCs. HFC-23 or HFC-125 were mixed with KHMDS in glyme and esters in glyme or THF via a three-component mixer that gave the corresponding trifluoromethyl ketones (**2**) or pentafluoroethyl ketones (**3**) in good to high yields. The biologically attractive compounds having an ester moiety were also converted to the corresponding perfluoroalkyl ketones under the flow system in good yields.

Keywords : Flow-synthesis; Perfluoroalkylation; HFC; Perfluoroalkyl-ketone; Fluorine

高い温室効果を持つ代替フロン (HFC) は、工業的副産物として生成され、厳しい排出制限があり、HFC のほとんどは焼却処理されている。近年、HFC を廃棄物ではなく、ペルフルオロアルキル (R_f) 源として利用する手法の開発に注目が集まっている。当研究室では HFC であるフルオロホルム (HFC-23, CF_3H) や、ペンタフルオロエタン (HFC-125, C_2F_5H) を用いて、トリフルオロメチル (CF_3) 化及びペンタフルオロエチル (C_2F_5) 化を報告している¹⁻²⁾。また、フロー法へと発展させ、種々のカルボニル類に対するペルフルオロアルキル化も報告した³⁻⁴⁾。しかし、エステル類に対するフロー R_f 化は未開拓であったことから、今回はエステルに対する HFC を用いたフロー R_f 化を検討した。

バッチ反応における最適条件を基に反応条件の探索を行った結果、KHMDS の glyme 溶液、エステル (**1**) の glyme または THF 溶液、HFC-23 または HFC-125 を、3 成分混合ミキサーで混合する手法により、対応するトリフルオロメチルケトン (**2**) またはペンタフルオロエチルケトン (**3**) が中程度から良好な収率で得られた。本手法は種々の生理活性物質誘導体に対しても適用可能であり、良好な収率で生成物を得ることができた。



1) Shibata, N. *et. al.*, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2021**, *17*, 431. 2) Shibata, N. *et. al.*, *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 5883. 3) Shibata, N. *et. al.*, *ChemistryOpen*, **2019**, *8*, 406. 4) Shibata, N. *et. al.*, *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 14044.