

フッ化物イオンの系内生成を利用した触媒的トリハロメチル化反応

(京大院工) ○徳山 大弥・浅野 圭佑・松原 誠二郎

Catalytic Trihalomethylation via In Situ Generation of Fluoride Ions (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Daiya Tokuyama, Keisuke Asano, Seijiro Matsubara

Nucleophilic trifluoromethylation of carbonyl compounds is an important synthetic approach to chiral alcohols bearing trifluoromethyl groups. The treatment of Ruppert–Prakash reagent with ammonium fluorides generates reactive trifluoromethyl ammonium salts, and the in situ cation exchange with chiral quaternary ammonium catalysts enables enantioselective reactions. However, this method still contains background pathways involving the achiral trifluoromethyl ammonium salts. In this study, we developed another activation mode using acid fluorides with nucleophilic catalysts, which generate fluoride ions in situ to catalytically activate Ruppert–Prakash reagent. The trifluoromethylation did not proceed in the absence of any nucleophilic catalyst, and this method is potentially more efficient for catalyst-controlled selectivities. In addition, in chloroform, trichloromethylation took place.

Keywords : Trihalomethylation; Fluoride Ion; Acid Fluoride; Catalytic Reaction

カルボニル化合物の求核的トリフルオロメチル化反応はトリフルオロメチル基が置換したキラルアルコールの重要な合成法である。Ruppert–Prakash 反応剤にフッ化アンモニウムを作用させる手法は系内で反応性の高いトリフルオロメチルアンモニウム塩を生成し、キラル第四級アンモニウム触媒と系内でイオン交換させることによりエナンチオ選択的反応も可能である。しかし、この手法にはアキラルなトリフルオロメチルアンモニウム塩が関与するバックグラウンド反応も存在する。本研究では、酸フッ化物が求核触媒と反応して系内で生じるフッ化物イオンを利用して Ruppert–Prakash 反応剤を触媒的に活性化する新たな触媒的トリフルオロメチル化法を開発した。求核触媒が存在しなければ反応は進行せず、高効率な触媒的選択性制御につながる可能性がある。また、クロロホルム中ではトリクロロメチル化反応が進行した。

