

第2級アミン添加による EDA 錯体形成を利用したケトンカルボニル α 位への可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

(お茶女大院理) ○菅野日菜・柘植亮子・矢島知子

Visible-Light-Induced α -Perfluoroalkylation of Ketones via EDA Complex Formation with Secondary Amines (*Department of Chemistry, Ochanmizu University*) ○Haruna Kanno, Ryhoko Tsuge, Tomoko Yajima

Fluorine-containing organic compounds have fluorine atom-derived properties; therefore, these are widely used as pharmaceuticals, pesticides and functional materials. Hence, there is a high demand for the development of simple synthetic methods for these compounds. Herein we report the visible light induced α -perfluoroalkylation of ketones via the formation of an EDA (Electron Donor-Acceptor) complexes with enamine and a fluorine source (RfI). Since this reaction does not require expensive and toxic metal reagents, it can be considered a simple and eco-friendly method.

Keywords : EDA Complex (Electron Donor Acceptor Complex); Photo Radical Reaction; Visible Light Perfluoroalkylation; Fluorine-containing Organic Compounds; α -Perfluoroalkyl Ketone

含フッ素有機化合物はフッ素原子由来の性質を有することから、医・農薬品や機能性材料として有用であり、その簡便な合成法の開発が求められている。本発表では、エナミンとフッ素源による EDA 錯体形成を利用した、ケトンのカルボニル α 位に対する可視光ペルフルオロアルキル化反応を報告する。本反応は、高価で環境負荷の高い遷移金属試薬を必要とせず、安価で安全な試薬のみで進行する環境適用型の簡便な合成法である。

Ar 雰囲気下、シクロヘキサノン (**1a**) 0.2 mmol のヘキサン溶液 (2 mL) に対し、ピロリジン (**2a**) 2 当量、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**3a**) 1 当量を添加し室温で白色 LED による光照射および攪拌を 3 時間行った (Scheme 1)。この時、反応後の溶液にてエナミン **4aa** の生成を確認したため、1 規定塩酸を用い 1 時間加水分解を行った。その結果 51% の収率で目的化合物 **5aa** を得た。またこの時、フルオロオレフィン **6aa** が 5% の収率で副生した。そこで、目的化合物 **5aa** の収率向上及び選択的合成のため当量数の検討を行ったところ、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**3a**) 0.2 mmol に対しシクロヘキサノン (**1a**) 2 当量、ピロリジン (**2a**) 4 当量を添加した際に、最も良好な収率で選択的に目的化合物 **5aa** を得た。

