

## BF<sub>2</sub> 錯体により活性化されたメチル基のハロゲン化反応

(名工大院工) ○千田 峻也・小島 杏介・小野 克彦

Halogenation of Methyl Groups Activated by BF<sub>2</sub> Complexes

(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Shunya Senda, Kyosuke Kojima, Katsuhiko Ono

The methyl group adjacent to the β-diketonate BF<sub>2</sub> complex exhibits high reactivity. In this study, the halogenation reaction of the methyl group using *N*-halosuccinimides (NXS) was investigated. The reaction was conducted in dichloromethane solution with NXS and a catalytic amount of triethylamine. As a result, various halogenated compounds, including mono-, di-, and trihalogenated products, were obtained depending on the reactivity of NXS and the structure of the BF<sub>2</sub> complex.

**Keywords :** Regioselective Halogenation; *N*-Halosuccinimide; Amine Catalyst; β-Diketone; BF<sub>2</sub> Complex

β-ジケトンには、優れた配位子として知られるだけでなく、天然物のビルディングブロックとしても注目され、多様な分野で重要な役割を果たす化合物群である。その反応性は広く研究されているものの、α炭素への反応が優先する性質により、γ炭素を標的とした反応の実現は困難を伴う。これまでの位置選択的なハロゲン化反応も主にα-メチレン基を対象としており、γ-メチル基への反応例は限られている。また、既存の手法には、厳しい反応条件や危険な試薬の使用、さらには基質範囲が限定されるといった課題が存在している。このため、γ-メチル基を標的とする新たなハロゲン化反応の開発が求められている。

本研究では、β-ジケトネート BF<sub>2</sub>錯体に隣接するメチル基が高い反応性を示す特性に着目し、*N*-ハロスクシンイミド (NXS) を用いたハロゲン化反応を検討した。この結果、触媒量のトリエチルアミンを添加したジクロロメタン溶液中で反応が進行することが明らかになった。また、NXS の反応性と BF<sub>2</sub>錯体の構造に基づき、モノ、ジ、トリハロゲン化物を含む複数の生成物を効率的に得ることができた。さらに、従来法では第2級、第3級のγ炭素へのハロゲン原子の導入は困難とされてきたが、本反応ではそれが達成された。本手法は、γ炭素の位置選択的なハロゲン化における有望なアプローチであり、今後の有機合成化学において重要な可能性を示すものである。

