

## 分子間エンインカップリングによるフルオロアルキル化 1,3-ブタジエン誘導体の合成

(京工織大院工芸)○吉岡雄大・安井基博・山田重之・今野 勉

Synthesis of fluoroalkylated 1,3-butadiene derivatives via intermolecular ene-yne coupling  
(Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology) ○Yudai Yoshioka, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

Treatment of CF<sub>3</sub>-containing alkynes with 1.2 equiv of styrene in the presence of 10 mol% each of Co(dppe)Br<sub>2</sub> and 2,2'-bipyridyl, and 40 mol% each of zinc and zinc iodide, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 50 °C for 24 h afforded the corresponding ene-yne coupling products, namely 1,3-butadiene derivatives, in high yields as mixtures of regioisomers.

**Keywords :** Fluorinated alkynes; Fluorine; 1,3-Butadiene; Intermolecular ene-yne coupling reaction; Cobalt catalyst

1,3-ブタジエンユニットは、天然物や医薬品に頻出する基本骨格であり、合成化学において長年にわたり重要な研究対象とされてきた。その効率的かつ選択的な構築法の開発は、現在も活発に研究が進められている。近年、この1,3-ブタジエン骨格にフルオロアルキル基を導入することにより、フッ素原子に特有の電子的・立体的効果に起因した新規分子機能の発現が期待され、含フッ素1,3-ブタジエンの合成に注目が集まっている。

すでに当研究室では、含フッ素アルキン **1** の二量化反応を利用することで、1,3-ブタジエン誘導体 **2** を高い位置選択性および立体選択性で合成できることを明らかにしている(下図, *Previous Work*)。しかし、本手法は同種アルキンの二量化に基づくため、対称性を有する1,3-ブタジエンしか得ることができなかった。そこで本研究では、非対称な含フッ素1,3-ブタジエンの合成を目的として、含フッ素アルキンと末端アルケンの分子間エンインカップリング反応について検討した。

反応条件を精査したところ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中、アルキン **1** に対して 1.2 当量のスチレン、10 mol% の Co(dppe)Br<sub>2</sub> および 2,2'-bpy、さらに 40 mol% の金属亜鉛および ZnI<sub>2</sub> を作用させ、50 °C で 24 時間攪拌することで、対応するエンインカップリング生成物 **3** および **3-Iso** が、位置異性体混合物として良好な収率で得られることがわかった(下図, *This Work*)。含フッ素アルキンの置換基 R に依存して、生成物の異性体比が 65/35 ~ 74/26 に変化することも明らかとなった。各種アルキンならびに末端アルケンを用いた分子間エンインカップリング反応の詳細については、現在検討中である。

