

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		エナント選択的炭素- フッ素結合活性化反応の開拓			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Enantioselective C-F Bond Activation			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)アミイ	名)ヒデキ	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	網井	秀樹	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	AMII	HIDEKI	研究機関名	群馬大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻・教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) 新しい炭素—フッ素結合活性化反応の開発を、以下の手順で実施した。 (1) プロキラルな基質 (ジフルオロメチレン化合物) の合成 ヨウ化アリールと α-シリルジフルオロ酢酸エチルを、1 当量のヨウ化銅、及びフッ化カリウム存在下で反応させることによりクロスカップリング反応が進行し、芳香族ジフルオロ酢酸エチルエステルが得られた。次に、クロスカップリング反応で導入したジフルオロ酢酸エステル部位の変換反応を検討した。具体的には、エチルエステル化合物を加水分解生成物である 2-アリールジフルオロ酢酸をフッ化物塩存在下で加熱することにより、脱炭酸反応が進行し、芳香族ジフルオロメチル化合物へと変換することに成功した。興味深いことに、基質として α-ヘテロアリールジフルオロ酢酸エステルを用いると、ワンポット操作で加水分解と脱炭酸が進行することを見出した。 (2) 有機アルミニウム反応剤による炭素—フッ素結合活性化 炭素—フッ素結合は非常に強固で安定な結合であるため、その結合を活性化することは一般的には困難である。近年、遷移金属錯体触媒、ルイス酸触媒を用いる炭素—フッ素結合の活性化が活発に研究されている。中でも、アルミニウム反応剤を用いて炭素—フッ素結合が活性化された例が報告されている。私たちは今回、有機アルミニウム反応剤を用いて含フッ素アルコールの反応挙動を調査したところ、炭素—フッ素結合が効率良く活性化されることを見出した。1,2-ジクロロエタン溶媒中、基質の2-アリールジフルオロ酢酸エステルから1段階で得られる β-フルオロアルコールに対し、2当量のトリメチルアルミニウムを作用させると、脱フッ素化が進行し、ケトン体が良好な収率で得られた。本反応において、β-フルオロアルコールのジフルオロメチレン部位がカルボニル基に、ヒドロキシル基がメチル基に効率良く変換された。					
キーワード FA	フッ素	脱フッ素化	アルミニウム	クロスカップリング	
(以下は記入しないでください。)					
助成財団コード TA				研究課題番号 AA	
研究機関番号 AC				シート番号	

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	An Efficient Route to Difluoromethylated Pyridines								
	著者名 ^{GA}	Kenichi Fujikawa	雑誌名 ^{GC}	Synthesis						
	ページ ^{GF}	3015~3018	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	第 44 巻 (9 号)	
雑誌	論文標題 ^{GB}									
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}							
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}		
雑誌	論文標題 ^{GB}									
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}							
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		

欧文概要 ^{EZ}

Fluorinated organic compounds play a key role in the remarkable progress of medicinal, agricultural, and material sciences. We have investigated the synthesis and transformation of organofluorine compounds.

(1) A convenient access to difluoromethylated aromatics which involves Cu-promoted cross-coupling of haloarenes with α -silyldifluoroacetate and the subsequent decarboxylation has been developed.

(2) Alkylaluminum reagents were found to promote C-F bond activation of beta-fluoro alcohols, which were readily prepared from 2-aryldifluoroacetates. In the presence of a stoichiometric amount of trimethylaluminum, selective defluorination and the subsequent methylation proceeded smoothly to afford the ketones in good yields.