

オニウム塩触媒を用いる選択的変換反応

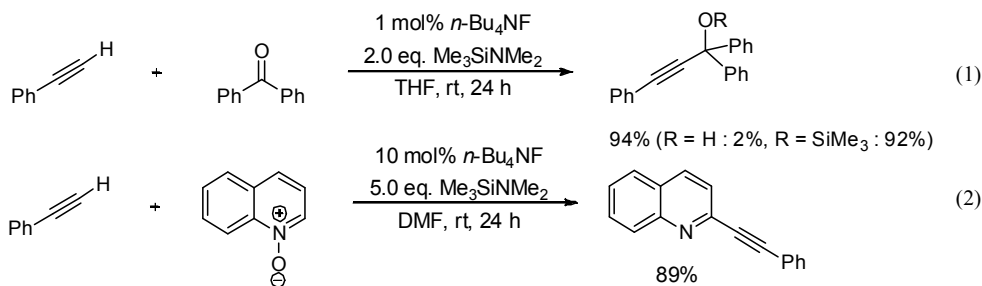
東北大学大学院薬学研究科 分子変換化学分野

○米本 みさと、荒木 勇太、廣野 佑太郎、根東 義則

炭素-炭素結合は、生理活性物質など重要な化合物を形作る最も基本的な結合であり、効率的な結合形成反応の開発が活発に研究されている。多様な C-C 結合形成反応の中でも、C-H 結合を直接活性化し修飾する方法は、予め基質を官能基化する必要のない簡便な手法であるといえる。我々は有機塩基でありながら金属塩基にも匹敵するほどの Brønsted 塩基性を有する、ホスファゼン塩基を触媒とした反応開発に取り組み、これまでに例のない複素芳香環の脱プロトン化-修飾反応を見出した。¹⁾ 今回さらに多様な基質の C-H 結合活性化を可能とする新たな反応系の開発を目指し、フッ化オニウム塩触媒による末端アルキンおよび複素芳香環の脱プロトン化-修飾反応を試みた。

【フッ化オニウム塩触媒を用いる脱プロトン化-付加反応】

かさ高いカチオンを有するフッ化物塩 (R^+F) とアミノシラン ($R_3Si-NR'_2$) によって発生するアミドアニオンが強力な塩基として働くことを期待し、フェニルアセチレンの脱プロトン化-付加反応を試みた。フッ化物塩としてフッ化テトラブチルアンモニウム用い、トリメチルシリルジメチルアミンを添加剤として反応を行ったところ、ベンゾフェノンやキノリン N-オキシドなどの求電子剤に対する付加反応が効率的に進行した [eq. (1, 2)]



複素芳香環上プロトンの活性化は、触媒を検討した結果、塩基性条件下安定なフッ化ホスホニウム塩である $\{[(Me_2N)_3P=N]_4P^+F^-\}$ (P5F, **Figure 1**) を用いることで、反応が円滑に進行することを見出した。[eq. (3, 4)]

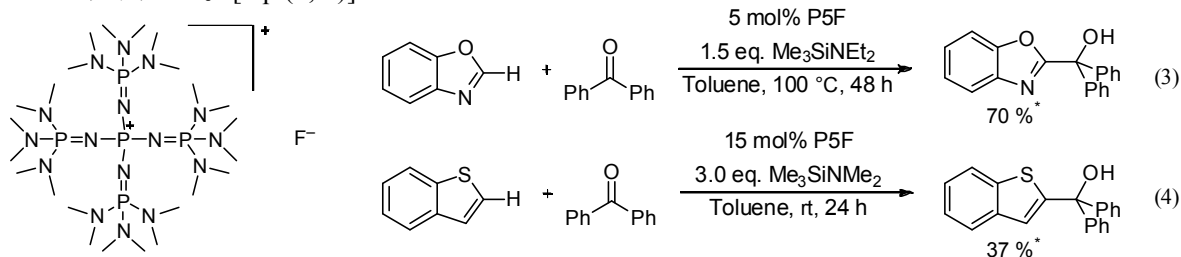


Figure 1. P5F

* Isolated yield after desilylation.

(a) Hirono, Y.; Kobayashi, K.; Yonemoto, M.; Kondo, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7623–7624.

(b) Araki, Y.; Kobayashi, K.; Yonemoto, M.; Kondo, Y. *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 78-80.