

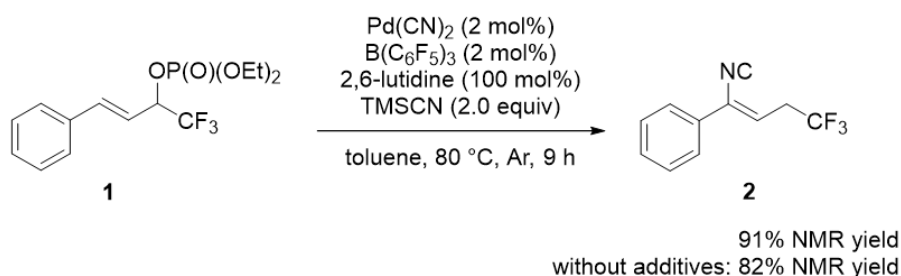


Pd(CN)₂/FLP 協働触媒によるフルオロアルキル基をもつビニルイソニトリルの合成 Synthesis of Vinylic Isonitriles Bearing Fluoroalkyl Groups by Pd(CN)₂/FLP Cooperative Catalysis

市橋 瑞生^a、百合野 大雅^b、大熊 毅^b (a 北大院総化、b 北大院工)

ビニルイソニトリルはイソシアノ基がオレフィン部位に直結した構造を有しており、この特徴的な部分構造を利用した多彩な変換反応が期待される合成素子である。従来、ビニルイソニトリルは、イソシアノ基ないしその前駆体となる官能基を含む基質の量論的な変換反応により合成されてきた。^[1]当研究室では、求電子剤に対して直接的にイソシアノ基を導入する触媒的な求核的イソシアノ化反応の開発に精力的に取り組んでいる。たとえば、アリルリン酸エステルに対し、Pd(OAc)₂ 触媒存在下、シアン化トリメチルシリル(TMSCN)を反応させることでアリル位イソシアノ化反応が円滑に進行する。^[2]この研究の過程で、我々は、脱離基であるリン酸エステルのα位に電子求引性の官能基を導入するとγ位選択的なイソシアノ化とオレフィンの異性化が連続的に進行し、対応するビニルイソニトリルが得られることを見出した。本発表では、誘起的に電子求引性を示すフルオロアルキル基を導入した基質に対してイソシアノ化が進行する適切な触媒系を見出したので報告する (Scheme 1)。本反応で得られるフルオロアルキル化されたビニルイソニトリルは、含フッ素有機化合物の原料や含フッ素高分子モノマーなどへの応用が期待される。

トリフルオロメチル基を有するシンナミルリン酸ジエチル誘導体 **1** をモデル基質とし、2 mol% の Pd(CN)₂ 存在下、トルエン溶媒中で 2.0 当量の TMSCN を作用させることで、82% の NMR 収率で目的生成物 **2** を得ることに成功した。さらなる反応条件の最適化を試みたところ、添加剤としてルイス酸である B(C₆F₅)₃ とルイス塩基である 2,6-ルチジンを加えることが効果的であり、それぞれ 2 mol%, 100 mol% 添加することで、その収率は 91% にまで向上した。B(C₆F₅)₃ と 2,6-ルチジンの組み合わせは、Frustrated Lewis Pair (FLP) として知られており、本反応系において、互いにその性質を損なうことなく機能していると考えられる。本発表では、詳細な条件検討、基質適用範囲、ならびに、反応機構研究と FLP の役割を含めた想定される反応メカニズムについて議論を行う。



Scheme 1. フルオロアルキル基を有するビニルイソニトリルの触媒的合成

<参考文献>

- 1) A. M. Van Leusen *et al.* *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1991**, *110*, 402.
- 2) T. Yurino, R. Tani, T. Ohkuma, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4434.

発表者紹介

氏名 市橋 瑞生 (いちはし みずき)
 所属 北海道大学大学院総合化学院
 分子化学コース
 学年 修士課程 2 年
 研究室 有機合成化学研究室 (大熊研究室)

