

最近のトピックス

ビス(トリフルイル)メチル基をもつ強酸性炭素酸
Strongly Acidic Carbon Acids Bearing Bis(triflyl)methyl Groups

名古屋大学大学院工学研究科 石原一彰

Kazuaki Ishihara

Graduate School of Engineering, Nagoya University

Bis(triflyl)methyl group is an appealing acidic functionality for development of novel Brønsted acid catalysts. Yanai and Taguchi *et al.* have reported that 1,1,3,3-tetrakis(triflyl)propane performs as an excellent catalyst for several carbon–carbon bond forming reactions using silicon enolates.

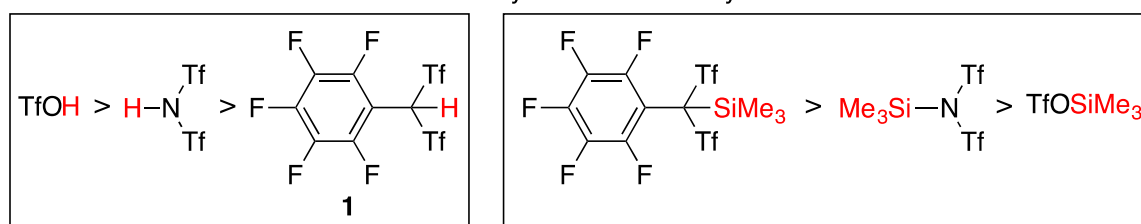
トリフルオロメタンスルホニル (Tf) 基は強い電子求引基として炭素酸の分子設計に役立つ。Table 1 に Tf 基を有する主な Brønsted 酸の酸性度を $pK_a(\text{DMSO})$ または気相酸性度 ΔG_{acid} の値で比較した^{1,2)}。Tf₂NH、Tf₃CH、TfOH は硫酸よりも強い超強酸であることがわかる。一方、Tf₂CH₂ は硫酸と同等、TfCH₃ はトリフルオロ酢酸よりも弱酸であり、炭素上に 2 つ以上の Tf 基を付けることが強酸性炭素酸の分子設計上必須である。

Table 1. Brønsted acidity

	Tf ₂ NH	Tf ₃ CH	TfOH	Tf ₂ CH ₂	H ₂ SO ₄	CF ₃ CO ₂ H	TfCH ₃
$pK_a(\text{DMSO}) =$	–	–	–	2.1	1.4	3.45	18.8
$\Delta G_{\text{acid}}(\text{kcal/mol}) =$	286.5	289.0	299.5	300.6	302.2	316.3	339.8

この分野の先駆的な研究例として、石原・山本等はデザイン型炭素酸触媒の設計を挙げることができる。彼らはアリアルビス(トリフルイル)メタン及びアルキルビス(トリフルイル)メタンの合成法を新たに開拓し、酸触媒としての評価を行なっている³⁾。クロトンアルデヒド β 位水素の化学シフトの変化を指標として酸によるアルデヒドの求電子的活性化の程度を見積もると、Brønsted 酸を用いた場合には、TfOH > Tf₂NH > Tf₂CHC₆F₅ (**1**) の順に、アルデヒドに対する活性化能が小さくなる。一方、対応するトリメチルシリル化体を用いた場合には、活性化能の順が逆転する (Scheme 1)^{3e)}。また、光学活性 2-ビス(トリフルイル)メチル-2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチルの合成、不斉 Brønsted 酸触媒への展開についても論文発表している^{3g)}。

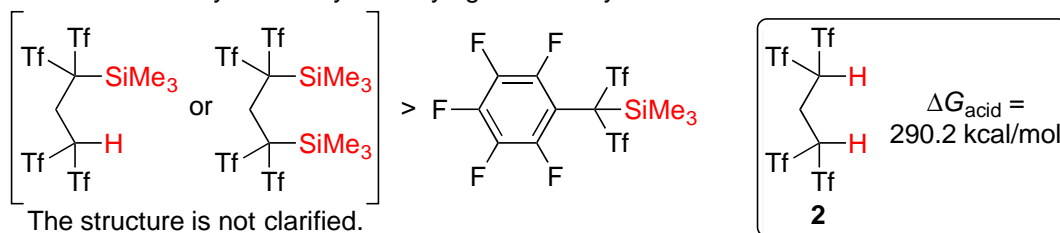
Scheme 1. Brønsted Acidity and Lewis Acidity for Crotonaldehyde



最近、矢内・田口等は 1976 年に Koshar 等によって初めて合成された 1,1,3,3-ビス(トリフルイル)プロパン(**2**)⁴⁾に興味を持ち酸触媒として評価したところ、**2** の ΔG_{acid} は 290.2 kcal/mol であり、Tf₂CH₂

や TfOH よりも強い Brønsted 酸であることがわかった。興味深いことに、**2** は発煙性や潮解性を全く示さない。**2** の単結晶 X 線構造解析によれば、2つの活性水素が分子構造の内側に向いていたこ

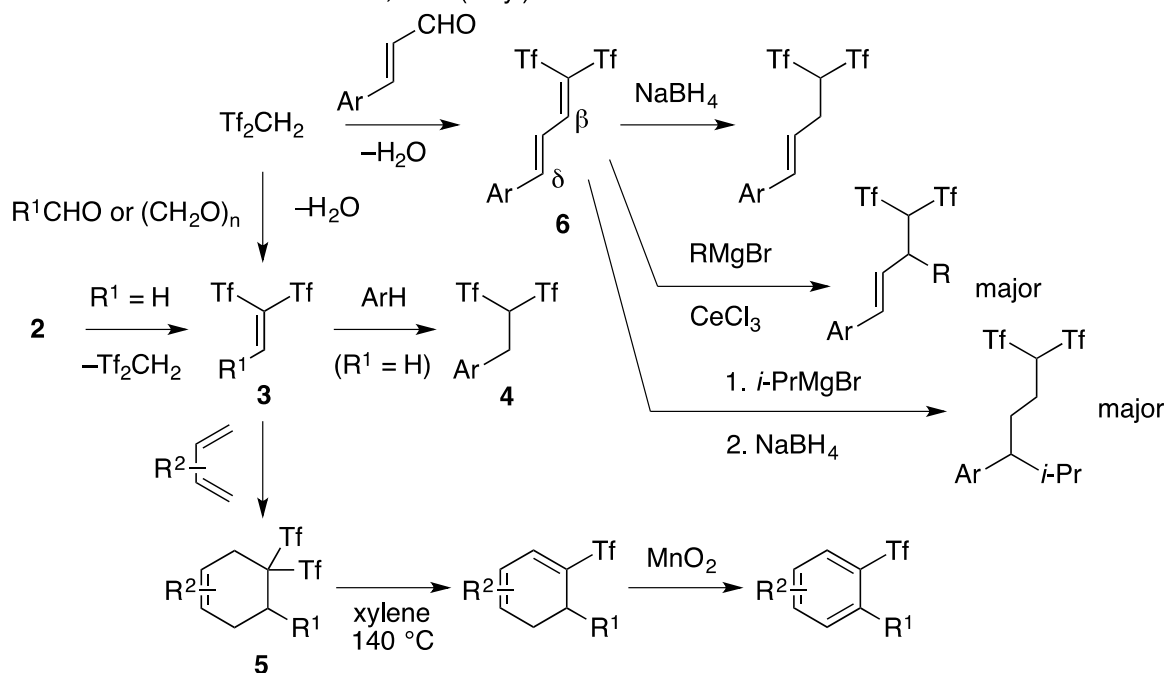
Scheme 2. Catalytic Activity for Vinylogous-Mukaiyama-Michael Reaction



とから、この安定配座こそが発煙性や潮解性を示さない要因であろうと考察している。また、**2** をビニログス向山-Michael 付加反応の触媒として用いたところ高い活性を示した。実際の触媒活性種は **2** のシリル化体であると予想されるが、その分子構造は明らかになっていない (Scheme 2)²⁾。

矢内・田口等はビス(トリフルル)基を有する誘導体の合成ルートを幾つも開拓した (Scheme 3)²⁾。ビス(トリフルル)メタンとアルデヒドの脱水縮合によって 1,1'-ビス(トリフルル)アルケン(**3**)を合成した。また **2** を熱分解しても **3** ($R^1 = H$)を得ることができた。**3** は芳香族求電子置換反応の求電子剤として働き **4** に変換できるばかりか、Diels-Alder 反応の親ジェンとしても働き、その後の **5** の熱分解、 MnO_2 酸化を経てアリールスルホンへと変換できた。また、1,1'-ビス(トリフルル)アルカジエン(**6**)は $NaBH_4$ によって β 位選択的に還元された。Grignard 反応剤も β 位選択的に付加したが、塩化セリウムの存在下で β 位選択性が向上した。但し、例外的に $i\text{-PrMgBr}$ は γ 位選択的に付加した。

Scheme 3. Transformation of 1,1'-Bis(triflyl)alkenes and -alkadienes



これらの合成変換を利用すれば、様々なビス(トリフルル)メチル基を有する炭素酸触媒の設計が可能になる。また、トリフルル基のみならずペルフルオロアルカンスルホン基を有する炭素酸材料への応用も期待される。

参考文献

1. Bordwell, F. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
2. (a) 矢内光, 田口武夫 *有機合成化学協会誌* **2014**, *72*, 158. (b) Yanai, H.; Egawa, S.; Yamada, K.; Ono, J.; Aoki, M.; Matsumoto, T.; Taguchi, T. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 556.
3. (a) Ishihara, K.; Hasegawa, A.; Yamamoto, H. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *106*, 139. (b) Ishihara, K. Hasegawa, A.; Yamamoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4077. (c) Ishihara, K.; Hasegawa, A.; Yamamoto, H. *Synlett* **2002**, 1296. (d) Ishihara, K.; Hasegawa, A.; Yamamoto, H. *Synlett* **2002**, 1299. (e) Hasegawa, A.; Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5731. (f) Hasegawa, A.; Ishikawa, T.; Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1401. (g) Hasegawa, A.; Naganawa, Y.; Fushimi, M.; Ishihara, K.; Yammaoto, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3175.
4. Koshar, R. J. Barber, L. L., Jr. *U.S. Pat.*, **1977**, 4,053,519.