ケミカルス覚え書き

イッテルビウム(III)トリフルオロメタンスルホナート

荻野 忠 芳*・小野 沢 孝*

Ytterbium(III) Trifluoromethanesulfonate

Tadayoshi OGINO* and Takashi ONOZAWA*

標題化合物イッテルビウム(III)トリフルオロメタンスルホナート(以下、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$)はイッテルビウムトリフラートあるいはトリス(トリフルオロメタンスルホナート)イッテルビウムなどとも呼ばれている。1991年に小林らがホルムアルデヒド水溶液を用いるアルドール反応に利用し、そのルイス酸としての有用性を初めて報告した¹⁾。以来、多くの有機合成反応に用いられている。

1. 製 法

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ はイッテルビウムオキシドとトリフルオロメタンスルホン酸の水溶液を加熱することにより得られる²⁾。

国内では東京化成工業(株)が製造し、販売している。

2. 性 質

分子式 $\text{C}_3\text{F}_9\text{O}_9\text{S}_3\text{Yb}$
分子量 620.25
外 観 白色結晶
吸湿性あり

3. 用 途

一般にルイス酸触媒を用いる合成反応は、ルイス酸が水と反応して分解あるいは不活性化してしまうため、厳密な無水条件下で行われている。 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は従来から知られているルイス酸触媒と異なり、水系溶媒中でもそ

の活性を失わず、ルイス酸として機能し、種々の反応を円滑に進めることができる。また反応における必要量も数モル%程度と少量で高い活性を示し、反応後の回収、再利用も可能である。そのため、今までにない新しいタイプのルイス酸触媒としてその有用性が注目されている。詳細は小林らの総説³⁾を参照していただきたい。

1) アルドール反応

ホルムアルデヒドは、高い反応性を有するCl求電子試薬の1つとして種々の合成反応に多用されている。多くの場合、ドライガス状のホルムアルデヒドが使われているが、ガス状ホルムアルデヒドは容易に自己重合を起こしてしまう。そのため、使用直前にパラホルムアルデヒドの熱分解により調製しなければならない。一方、市販のホルムアルデヒド水溶液は、取り扱いやすい安定な試薬で、しかも安価である。従って、この市販のホルムアルデヒド水溶液を有機合成反応に応用できれば、その利用価値は非常に高い。小林らは、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ をルイス酸触媒として用いることにより、シリルエノールエーテルとホルムアルデヒド水溶液とのアルドール反応を成功させている。 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は触媒量でホルムアルデヒドを強く活性化し、シリルエノールエーテルが加水分解を受けるより速くアルドール付加体を与える。この反応は、温和な条件下、立体障害の大きなシリルエノールエーテルからも高い収率で付加体得られ、塩基性条件下の反応でしばしば見られるジ-およびポリヒドロキシメチル体やシリルエノールエーテルの異性化による副生物を生じない。ホルムアルデヒド以外の水溶性アルデヒドや従来のルイス酸を不活性化する2-ピリジンカルボキシアリデヒドなどにも応用できる⁴⁾。また、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は、ジクロロメタンのような有機溶媒よりも水に溶解しやすい。従って、反応終了後、水-ジクロロメタンを加えると、目的物はジクロロメタン層に抽出され、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は水層に抽出される。水層からほぼ100%の割合で $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ が回収でき、繰り返し再利用することができる。一方、ケテンシリルアセタールとアルデヒドとのアル

* 東京化成工業(株) ()

* TOKYO KASEI KOGYO Co., Ltd. ()

ドール反応は、ケテンシリルアセタールが水に対して極めて鋭敏であるため、水系溶媒中では直ちに加水分解を受ける。従って、このアルドール反応は、有機溶媒中で行わなければならない。Yb(OTf)₃は、有機溶媒中でもルイス酸触媒として機能し、高い収率でアルドール付加体を与える⁵⁾。

2) ディールスーアルダー反応

Yb(OTf)₃はカルボニル基を有するジエノフィルとジエンとのディールスーアルダー反応において、有効な触媒として反応を進行させる。たとえば、メタアクロレインとシクロペンタジエンとの反応では、20 モル%の Yb(OTf)₃の存在下、室温でディールスーアルダー付加物を生成し、その収率は77%と高収率である⁶⁾。

また、Yb(OTf)₃、(R)-(+)-1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL)、1,2,6-トリメチルピペリジンなどの3級アミンからなるキラルなイッテルビウム錯体は、不斉ディールスーアルダー反応の有用な触媒として機能する⁷⁾。

さらに、Yb(OTf)₃はアザディールスーアルダー反応、不斉アザディールスーアルダー反応に応用され、種々の含チソ複素環が合成されている⁸⁾。

3) その他の反応

上記の反応以外にもグリコシル化反応⁹⁾、アジリジンの開環反応¹⁰⁾、フリーデルクラフト反応¹¹⁾、マンニッヒ反応¹²⁾などへの応用例が報告されている。

4. 取り扱い上の注意

Yb(OTf)₃は皮膚や粘膜等を刺激し、炎症を起こすことがある。その他の有害性や毒性に関する十分な知見はまだ得られていない。従って、粉塵が飛散しないよう注

意し、換気の良い場所で適切な保護具を着用して取り扱う必要がある。保管に際しては、直射日光や湿気を避け、密栓した後、冷暗所に貯蔵する。

5. 識別名番号・適用法規・その他

CAS Reg. No. 54761-04-5

輸出統計品目番号 2846.90-000

消防法 非危険物

文 献

- 1) S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1991**, 2187
- 2) J.H. Forsberg, V.T. Spaziano, T.M. Balasubramanian, G.K. Liu, S.A. Kinsley, C.A. Duckworth, J.J. Poteruca, P.S. Brown, J.L. Miller, *J. Org. Chem.*, **52**, 1017 (1987)
- 3) S. Kobayashi, *Synlett*, **1994**, 689; 小林修, 八谷 巖, 有合化, **53**, 370 (1995)
- 4) S. Kobayashi, I. Hachiya, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1625 (1992); *idem*, *J. Org. Chem.*, **59**, 3590 (1994)
- 5) S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, *Synthesis*, **1993**, 371; ごく最近, 少量の界面活性剤を用いる水溶液中での反応が報告されている。S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama, H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4559 (1997)
- 6) S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6815 (1992)
- 7) S. Kobayashi, I. Hachiya, H. Ishitani, M. Araki, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4535 (1993); S. Kobayashi, H. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4083 (1994)
- 8) S. Kobayashi, H. Ishitani, S. Nagayama, *Synthesis*, **1995**, 1195; H. Ishitani, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7357 (1996)
- 9) J. Inanaga, Y. Yokoyama, T. Hanamoto, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2791 (1993); *idem*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1090; N. Hashizume, S. Kobayashi, *Carbohydr. Lett.*, **2**, 157 (1996)
- 10) M. Meguro, Y. Yamamoto, *Heterocycles*, **43**, 2473 (1996)
- 11) A. Kawada, S. Mitamura, S. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1157
- 12) S. Kobayashi, H. Ishitani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1379

(平成9年9月11日受理)

会員の皆様の声をお寄せ下さい

本誌は、投書欄を設けて、会員諸氏のご意見を編集面に反映させてまいりたいと思います。

本誌に対するご意見以外に、本会の行事(講習会、シンポジウム等)や有機化学分野での事項等、何でも結構です。本誌をよりアトラクティブで親しみのもてる雑誌に育てたいと考えておりますので、建設的なご投稿をお待ち申し上げております。

なお投書欄への投稿資格は、本会会員に限らせていただきます。また、原則として記事は実名で掲載させていただきますが、編集委員会です承された場合は匿名掲載のケースもあります。

有機合成化学協会 編集委員会