

有機光レドックス-銅二元触媒系によるカルボン酸及びフェノール類の *O*-モノフルオロメチル化反応の開発

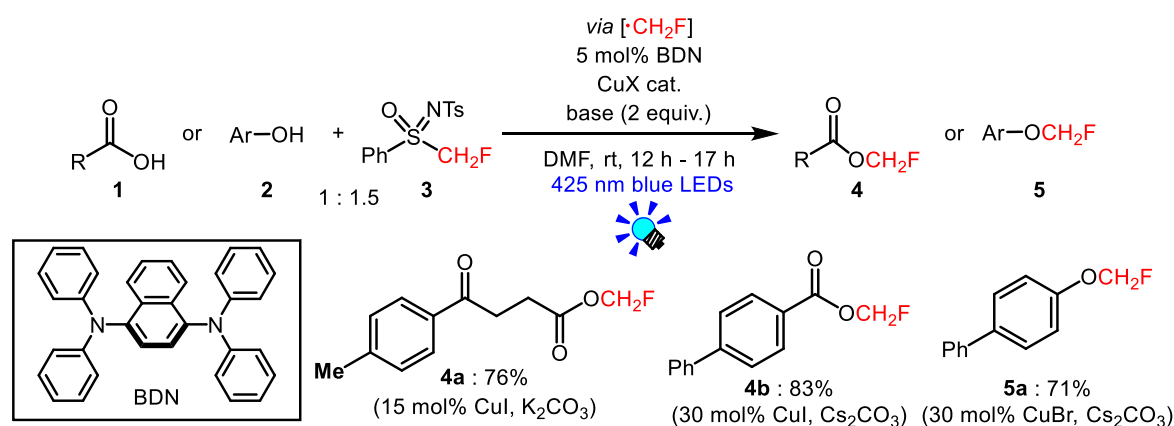
(東工大物質理工¹・化生研²) ○高橋慶悟¹・納戸直木¹・小池隆司^{1,2}・穂田宗隆^{1,2}
O-Monofluoromethylation of Carboxylic Acids and Phenols by Dual Organic Photoredox-Copper Catalysis(¹ *School of Materials and Chemical Technology*, ² *Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Keigo Takahashi,¹ Naoki Noto,¹ Takashi Koike,^{1,2} Munetaka Akita^{1,2}

Radical monofluoromethylation of the oxygen atoms in carboxylic acids and phenols under mild reaction conditions has been developed. A combination of copper catalysis with 1,4-bis(diphenylamino)naphthalene photoredox catalysis is a key to the success. In addition, choice of the copper catalyst and base turned out to be crucial. Use of CuI and K₂CO₃ or Cs₂CO₃ is the best for carboxylic acids, and CuBr and Cs₂CO₃ are effective for phenols.

Keywords : Photoredox Catalysis; Organocatalyst; Radical Reaction; Copper Catalyst; Monofluoromethylation

有機フッ素化合物は医農薬分野で重要な化合物である。最近、我々は高還元力を示す有機光レドックス触媒 (1,4-ビス(ジフェニルアミノ)ナフタレン:BDN) が、可視光照射下の温和な条件でスルホキシイミン型前駆体 **3** から CH₂F ラジカルを発生できることを報告した¹⁾。今回、本光触媒存在下、銅触媒との協働作用による、カルボン酸 **1** やフェノール **2** の酸素原子上でのラジカル的なモノフルオロメチル化反応について発表する。

カルボン酸 **1**、CH₂F 前駆体 **3**、光触媒 BDN、銅触媒 CuI、塩基 K₂CO₃ ないし Cs₂CO₃ を加えた DMF 溶液に可視光(425 nm)を照射した結果、対応するエステル **4** が良好な収率で得られた。また、銅触媒をに CuBr、塩基に Cs₂CO₃ を用いることで、フェノール **2** からエーテル **5** が得られた。本発表では反応条件や反応機構、基質の適用範囲について議論する。



1) N. Noto, T. Koike, M. Akita, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 4382-4387.