

エステル結合の光触媒的活性化を起点としたベンゾエートからの含フルオロアルキルラジカルの発生

(東工大物質理工¹・化生研²) ○奥村遼¹・小池隆司^{1,2}・穂田宗隆^{1,2}

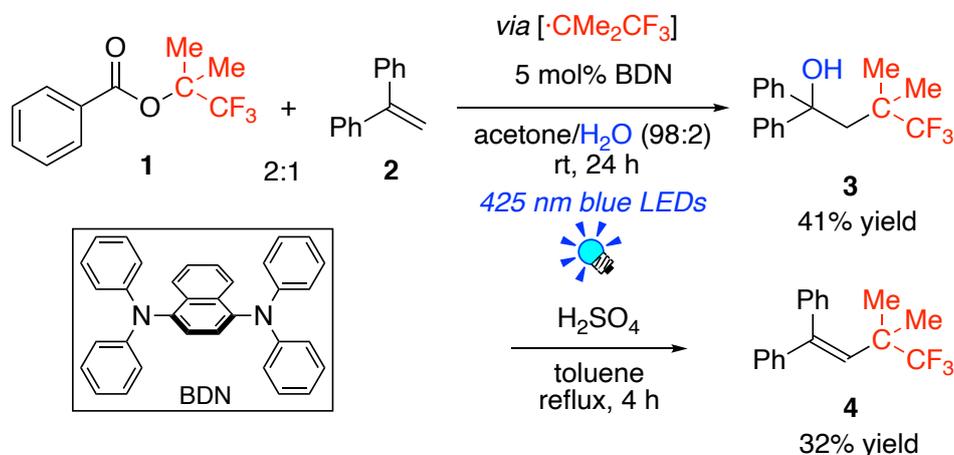
Generation of Fluoroalkyl Radical from Benzoyl Esters by Photoredox Activation of Ester Bonds (¹School of Materials and Chemical Technology, ²Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) ○Ryo Okumura¹, Takashi Koike^{1,2}, Munetaka Akita^{1,2}

Development of simple methods for fluoroalkylation has attracted great attention because organofluorine compounds are important in fields of pharmaceuticals and agrochemicals. Herein we will discuss radical fluoroalkylation with fluoroalkyl benzoates by organic photoredox catalysis. The reaction of 1,1-diphenylethylene with 1,1-dimethyl-2,2,2-trifluoroethyl benzoate in acetone/H₂O in the presence of 1,4-bis(diphenylamino)naphthalene (BDN) catalyst under visible light irradiation afforded the hydroxy-fluoroalkylated product in 41% yield. We will discuss the scope of the reaction and mechanism.

Keywords : Photoredox Catalysis; Organocatalyst; Radical Reaction; Activation of Ester bond; Benzoyl Ester

有機フッ素化合物は医農薬分野で有用であり、簡便に含フッ素有機ユニットを導入する手法の開発は重要な課題である。近年、光レドックス触媒を用いたラジカル反応が活発に研究されている。今回、高い還元力を示す有機光レドックス触媒である1,4-ビス(ジフェニルアミノ)ナフタレン(BDN)を用いると¹⁾、調製が容易な安息香酸フルオロアルキルから、温和な条件で、フルオロアルキルラジカルを発生できることを見出した。

含フッ素アルコール由来の安息香酸エステル(1)と1,1-ジフェニルエチレン(2)、BDN(5 mol%)のアセトン/H₂O(98:2)溶液に可視光(425 nm)を照射した結果、ヒドロキシフルオロアルキル化生成物3が41%で得られた。また、3は酸性条件下で容易に脱水し、アルケン4が32%の収率で生じた。本反応では、安息香酸エステルからの対応するアルキルラジカルの発生と、そのアルケンへの付加が鍵プロセスである。本発表では基質の適用範囲や反応機構について議論する。



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