

## 水素原子移動触媒による含フッ素ベンジル位 C-H 官能基化反応

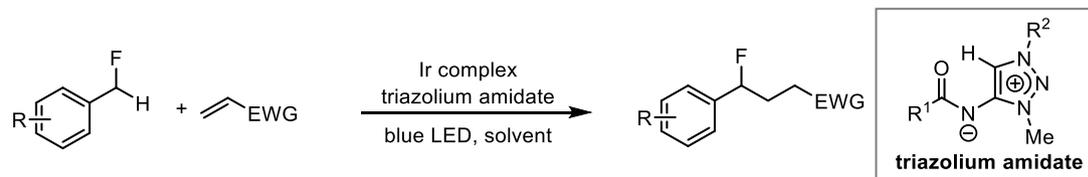
(名大 WPI-ITbM; 名大院工) ○藤田 博貴・大松 亨介・大井 貴史  
 Hydrogen-Atom Transfer Catalysis for Fluorine-Substituted Benzylic C-H Functionalization  
 (WPI-ITbM, Nagoya Univ.; Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.) ○Hiroki Fujita, Kohsuke  
 Ohmatsu, Takashi Ooi

New methods for the preparation and functionalization of fluorine-containing compounds are in high demand in the various fields of chemical science and industry. Here, we report an unprecedented catalytic C(sp<sup>3</sup>)-H functionalization of benzylic fluoride with electron-deficient olefins. A key for success is the use of zwitterionic 1,2,3 triazolium amidate as a hydrogen-atom transfer (HAT) catalyst.<sup>1</sup> During our on-going research on the design and application of HAT catalysts, we found that *N*-benzoyl triazolium amidate was uniquely effective for HAT reaction of benzylic fluorides while other representative HAT catalysts failed to promote this reaction. The details of reaction development and the unique derivatization of functionalized benzylic fluorides will be presented.

**Keywords :** Hydrogen-Atom Transfer; Photoredox Catalyst; Benzylic Fluorides

有機分子へのフッ素原子の導入は、撥水性、脂溶性、耐熱性、あるいは安定性向上に大きく寄与すると同時に、電子構造を劇的に変化させるといった効果をもたらす。そのため、含フッ素化合物の合成法の開発は、特異な生理活性や優れた材料特性を発現する機能性有機分子の創製に必要不可欠である。一方、C-F 結合は高い結合解離エネルギーゆえに均等開裂条件に対して安定であるものの、ベンジル位やアリル位等に存在する活性 C-F 結合は、不均等開裂を起こす特定の反応条件下で切断可能であり、特異的な官能基変換が可能である。そのため、有機フッ素化合物は、機能性材料分野だけではなく、合成化学的にも潜在的に高い有用性を備えている。

入手容易な含フッ素化合物の変換反応、とりわけフッ素置換炭素中心の C-H 結合官能基化反応は、複雑な有機フッ素化合物の合成に有効な戦略のひとつとして広く研究されている。しかし、 $\alpha$ -フルオロカルボニル化合物のような pK<sub>a</sub> の低い基質を用いた反応が数多く達成されているものの、より単純な含フッ素炭化水素化合物の C-H 変換反応はほとんど報告されていない。今回我々は、当研究室が独自に開発した水素原子移動 (HAT) 触媒である双性イオン型 1,2,3-トリアゾリウムアミデート<sup>1</sup>が、ベンジルフルオリド誘導体の C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の変換に特異的に有効であることを見出した。本発表では、開発した反応の詳細や生成物の誘導化について報告する。



1) K. Ohmatsu, R. Suzuki, Y. Furukawa, M. Sato, T. Ooi, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2627.