

## 単環性芳香族ジアミンを光還元触媒として用いたモノフッ化アリールの脱フッ素化反応の開発

(東工大理) ○山下 和也・鳥海 尚之・岩澤 伸治

Hydrodefluorination of Monofluoroarenes using Monocyclic Aromatic Diamine as a Photoredox Catalyst (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kazuya Yamashita, Naoyuki Toriumi, Nobuharu Iwasawa

Activation of C–F bonds presents a demanding challenge because of their high stability. The simplest transformation of C–F bonds is reductive hydrodefluorination to give C–H bonds. In recent years, there have been an increasing number of reports about photoredox catalysis related to partial hydrodefluorination of polyfluoroarenes under mild conditions. However, photocatalyzed C–F bond cleavage of monofluoroarenes has not been developed yet.

Herein, we present a metal-free hydrodefluorination of monofluoroarenes using *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD), a simple monocyclic aromatic diamine, as a strong photoreduction catalyst. The catalytic reaction proceeded well in the presence of a stoichiometric amount of *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA) under near ultraviolet light irradiation (365 nm). We found that electron-rich monofluoroarenes gave the corresponding hydrodefluorination products in good yield.

**Keywords :** Aromatic diamine; Photoredox catalyst; Fluoroarene; Hydrodefluorination

炭素–フッ素結合は、非常に強い結合として知られており、その変換は一般に困難である。最も単純な変換反応は還元的な脱フッ素化–水素化反応であり、近年では光増感剤を利用した穏和な条件でのポリフッ化アリールの部分的な脱フッ素化反応が報告されるようになってきている。しかし、モノフッ化アリールの効率の良い脱フッ素化反応は未だ達成されていない。

本研究では、単環性芳香族ジアミンである *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) を強力な光還元触媒として用いることで、金属を必要としないモノフッ化アリールの炭素–フッ素結合切断反応を達成した。すなわち、化学量論量の *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA) を犠牲電子供与剤として使い、365 nm の近紫外光を照射することで触媒量の TMPD による脱フッ素化反応が効率よく進行した (**Scheme 1**)。一般に還元することの困難であった電子豊富なモノフッ化アリールを用いた場合に良好な収率で対応する水素化体を得ることができた。

**Scheme 1**

