

ニッケル触媒によるオルト-フルオロ安息香酸とアルキンとの C-F/O-H[4+2]環化反応

(阪大院工) ○松浦 晃久・茶谷 直人

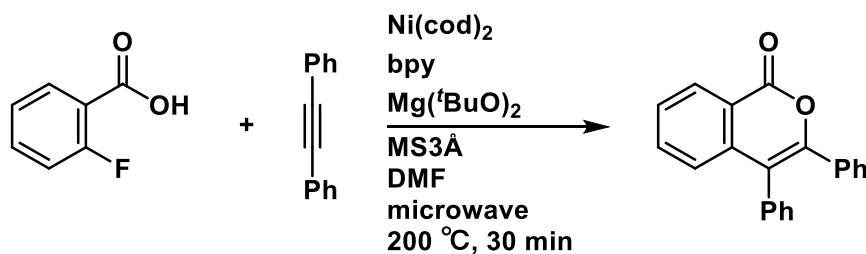
Nickel-Catalyzed C-F/O-H [4+2] Annulation of *ortho*-Fluorobenzoic Acids with Alkynes
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Akihisa Matsuura, Naoto Chatani

The use of a directing group in the site-selective activation of unreactive bonds is one of the most reliable strategies. Therefore, a variety of directing groups has been designed and used for the site-selective activation of unreactive bonds. Among them, carboxylate directing groups are particularly advantageous because of their structural diversity, low cost, and widely availability. However, the use of carboxylate directing groups for activation of unreactive bonds has been limited to the activation of C-H bonds, to the best of our knowledge. We recently reported the Ni-catalyzed reaction of *ortho*-fluorobenzamides with alkynes using a base-promoted strategy, in which a C-F bond at the *ortho*-position is selectively activated under both mild reaction and ligand-free conditions.¹ We expected that this strategy could also be used in reactions using *ortho*-fluorobenzoic acids. We report herein the development of a Ni-catalyzed annulation reaction of *ortho*-fluorobenzoic acid with alkynes which involves C-F bond activation.²

Keywords: C-F bond activation, Nickel complex, Carboxylic acids, [4+2] Annulation, Directing group

位置選択的な不活性結合の活性化において、配向基の使用は最も確実な戦略の一つである。そのため、様々な配向基が不活性結合の位置選択的活性化のため開発され、利用されてきた。なかでも、カルボン酸配向基は構造多様性に富み、低コストかつ容易に入手できることから、特に有用な配向基である。しかし、カルボン酸配向基の不活性結合への利用は、炭素-水素結合の活性化のみにとどまっている。

一方で、当研究室では最近、塩基による活性化を用いて、ニッケル触媒存在下、芳香族アミドのオルト位炭素-フッ素結合の切断を経るアルキンとの環化付加反応を報告した¹。われわれは、この活性化手法がカルボン酸配向基にも適用可能と考え検討を行った。その結果、ニッケル触媒存在下、オルト-フルオロ安息香酸とアルキンとの新規環化反応を見出したので報告する²。



1. I. Nohira, S. Liu, R. Bai, Y. Lan and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 17306-17311.
2. A. Matsuura, N. Chatani, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1990-1992.