

Ni(0)触媒によるパーフルオロアルキルアレーンの脱フッ素水素化反応

(阪大院工) 安田 雅・○梶田 尚希・土井 良平・生越 専介

Hydrodefluorination of Perfluoroalkylarenes Using Ni(0) Catalyst (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Masashi Yasuda, ○Naoki Kajita, Ryohei Doi, Sensuke Ogoshi

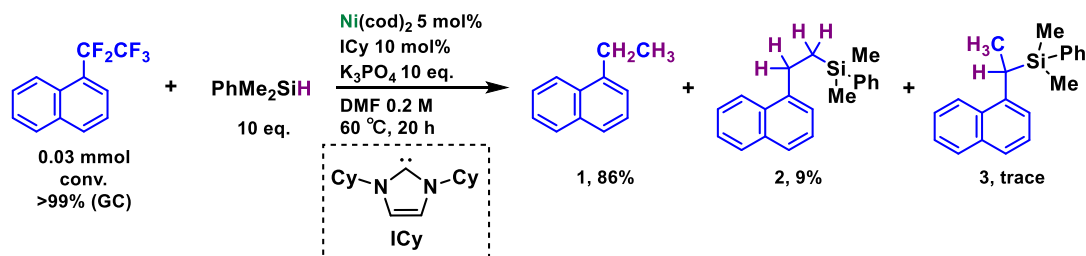
Cleavage of C–F bond is one of the most challenging reactions in organic chemistry. Recently, hydrodefluorination reaction garners attention from the viewpoint of academic challenge as well as disposal of organofluorine waste which persistent in environment owing to its high stability. We have previously reported HDF reaction of trifluoromethylarenes using a Ni(0)/N-heterocyclic carbene catalyst in high yield. In this work, we disclose a HDF reaction of pentafluoroethylarene which resulted in not only benzylic but also homobenzylic C–F bond cleavage to yield ethylarene in good yield.

Treatment of 1-pentafluoroethylnaphthalene with excess hydrosilane and base in DMF with a catalytic amount of Ni(cod)₂ and ICy resulted in formation of 1-ethylnaphthalene in 86% yield.

Keywords : hydrodefluorination, Ni(0) Catalyst, Perfluoroalkylarene

C–F 結合の切断反応は、含フッ素化合物の効率的な分子変換を達成する上で重要な素反応である。近年様々な遷移金属錯体を用いた C–F 結合切断反応が盛んに研究されている¹。当研究室では触媒量の Ni(0)/N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を用いた、トリフルオロメチルアレーンの脱フッ素水素化反応(HDF)を報告した²。この反応は Ni(0)/NHC に対するトリフルオロメチルアレーンの酸化的付加を経て進行する。本研究では、Ni(0)/NHC を用いたペンタフルオロエチル基を有する芳香族化合物の脱フッ素水素化反応を試みた。その結果、ベンジル位に加えてホモベンジル位も還元されることを明らかにした。

1-ペンタフルオロエチルナフタレンに対して触媒量の Ni(0)/ICy 存在下、過剰量のリン酸カリウム、ヒドロシランを加え DMF 中で 60℃、20 時間加熱した。反応溶液を GC で分析したところ、1-エチルナフタレン (**1**) が収率 86% で得られた。また、アルキルシラン **2** および **3** も少量得られた。



1) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119.

2) H. Iwamoto, H. Imiya, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19360.