

芳香環へのエオシン Y を用いた光ペルフルオロアルキル化反応 による環化生成物とヨウ化物の作り分け

(お茶女大院理) ○山口 愛織・神原 将・矢島 知子

Perfluoroalkylations of Aromatics with Photocatalyst to Lead Iodine and Cyclized Compounds Depending on the Reaction Conditions (*Graduate School of Chemistry, Ochanomizu University*) ○Airi Yamaguchi, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

Fluorinated organic compounds are widely used in our daily lives, owing to specific properties of fluorine. We have developed the visible-light-induced perfluoroalkylation of alkenes using eosin Y as an inexpensive organic photo-catalyst, using its both oxidative and reductive quenching cycles. This time, we developed perfluoroalkylation of aromatics using eosin Y and 1,4-diiodoperfluorobutane as a fluorine source. As a result, products reacted at one side of iodine were synthesized under the reaction condition of reductive quenching cycle of eosin Y, while cyclized compounds were obtained under the reaction condition of oxidative quenching cycle.

Keywords : Photo Catalyst; Photo Perfluoroalkylation; Fluorinated Aromatics; Radical Reaction; Organic Dye Catalyst

含フッ素有機化合物は、代謝安定性や疎水性の向上などのフッ素原子に由来する特異的な性質を有することから、医薬品などの生理活性物質や機能性材料として、その有用性が幅広く注目されている。また、グリーンケミストリーの観点から遷移金属を用いず、穏やかな条件下、有機化合物にフッ素を導入するクリーンな合成法の開発は重要な課題である。

当研究室ではこれまでに、安価で入手容易な光レドックス触媒であるエオシン Y の還元的及び酸化的消光サイクルを用いた、電子不足なオレフィン類に対する光ペルフルオロアルキル化反応を報告している¹⁾。そこで本研究では、エオシン Y の還元的及び酸化的消光サイクルを利用して、芳香族化合物に対する 1,4-ジヨードペルフルオロブタンをフッ素源とした光ペルフルオロアルキル化反応を行った。

アスコルビン酸を還元剤として用いることで、エオシン Y の還元的消光サイクルによる反応を行った。その結果、フッ素源の片方の末端のヨウ素のみが反応したヨウ化物を単一の生成物として得た (Scheme, 左)。

一方で、チオ硫酸ナトリウムを還元剤として添加することで、エオシン Y の酸化的消光サイクルを用いて反応を行った。その結果、ヨウ化物の他に、両方の末端のヨウ素が同一の芳香環と反応した環化生成物も得られることが明らかとなった (Scheme, 右)。

発表時には、基質検討の結果及び反応機構の詳細についても報告する。

1) a) S. Shigenaga and T. Yajima, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 1, 138-141. b) S. Shigenaga, H. Shibata, K. Tagami, T. Kanbara and T. Yajima, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, *21*, 14923-1492

