

N,N'-ジフルオロ-2,2'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)酸化剤存在下でのヨードアレーン触媒によるフッ素化反応

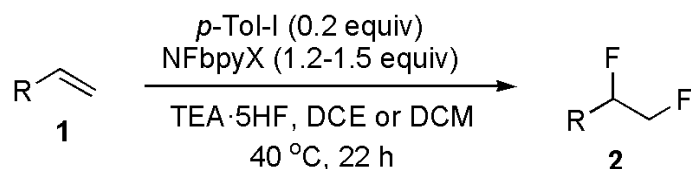
(佐賀大理工¹・ダイキン²) ○北村 二雄¹・北村 大地¹・小山田 重蔵¹・東 昌弘²・岸川 洋介²

N,N'-Difluoro-2,2'-bipyridinium Bis(tetrafluoroborate) as a Terminal Oxidant for Iodoarene-catalyzed Fluorination (¹*Faculty of Science and Engineering, Saga University*, ²*Daikin Industries, Ltd.*) ○Tsugio Kitamura,¹ Daichi Kitamura,¹ Juzo Oyamada,¹ Masahiro Higashi,² Yosuke Kishikawa²

A new iodoarene-catalyzed fluorination reaction was achieved by using N,N'-difluoro-2,2'-bipyridinium bis(tetrafluoroborate) (NFbpyX) as a terminal oxidant. This iodoarene-catalyzed fluorination reaction in the presence of the HF reagent such as TEA·5HF or pyr·9HF is effective for the fluorination reaction of simple alkenes, aromatic alkenes and 1,3-dicarbonyl compounds, and gives 1,2-difluorinated alkanes, geminal difluorinated compounds, 2-fluorinated-1,3-dicarbonyl compounds in good to high yields, respectively. This catalytic fluorination reaction is a useful fluorination reaction that not only improves the issues of the fluorination reaction using a conventional mCPBA as a terminal oxidant but also constructs a simpler catalytic cycle. In addition to the previously developed stoichiometric fluorination reactions with ArIO/HF reagent and catalytic fluorination reactions using mCPBA,¹⁾ the present catalytic fluorination reaction is also expected to be a useful fluorination reaction.

Keywords : Hypervalent Iodine; Iodoarene; Oxidant; Fluorination

N,N'-ジフルオロ-2,2'-ビピリジニウム ビス(テトラフルオロボレート) (NFbpyX) を酸化剤として用いるヨードアレーン触媒によるフッ素化反応について報告する。このヨードアレーン触媒によるフッ素化反応は TEA·5HF 又は pyr·9HF 存在下で効率よく進行し、シンプルアルケン、芳香族アルケン、1,3-ジカルボニル化合物のフッ素化物をそれぞれ良好な収率で与えることがわかった。この触媒的フッ素化反応は mCPBA を酸化剤とするフッ素化反応の問題点を解決するばかりでなく、よりシンプルな触媒サイクルを構築できることがわかった。これまで開発してきた ArIO/HF 反応剤による量論的フッ素化反応及び mCPBA を用いる触媒的フッ素化反応に加え¹⁾、本触媒的フッ素化反応も有用なフッ素化反応として期待される。



1) (a) J. Han, G. Butler, H. Moriwaki, H. Konno, V. A. Soloshonok, T. Kitamura, *Molecules*, **2020**, 25, 2116. (b) T. Kitamura, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **2017**, 75, 134.