

## 光酸化還元触媒とヨウ化スズを用いるトリフルオロメチルアレーンの脱フッ素ヘテロアリール化反応

(阪大院工) 杉原 尚季・○阿部 将之・西本 能弘・安田 誠

Defluoroheteroarylation of Trifluoromethylarenes Using Photoredox Catalyst and Tin Iodide  
(Graduate School of Engineering, Osaka University) Naoki Sugihara, ○Masayuki Abe, Yoshihiro Nishimoto, Makoto Yasuda

Fluorinated compounds are valuable in many fields, for example pharmaceutical chemistry, agrochemistry, and electronic material chemistry. We envisioned that C–F bond transformation of trifluoromethylarenes give diaryldifluoromethanes, which are known to be bioisostere of diaryl ethers. Herein, we report that the reaction of trifluoromethylarenes with heteroarenes in the presence of Ir(ppy)<sub>3</sub> catalyst and Bu<sub>3</sub>SnI under blue light irradiation proceeded to give diaryldifluoromethanes. Photoexcited Ir(ppy)<sub>3</sub> reduces the trifluoromethylarenes via single electron transfer, and then defluorination generates radical intermediates which couple with arenes. Bu<sub>3</sub>SnI captures fluoride anion due to its high fluoride ion affinity and suppresses the retro reaction. Pyrroles, furans and thiophenes were applicable to this reaction.

*Keywords* : photo reaction; photo catalyst; trifluoromethylarene; heteroarylation; tin compounds

含フッ素有機化合物は医薬品、農薬、有機電子材料などに利用される重要な化合物である。特に医薬品において、ジアリールジフルオロメタンはジアリールエーテルの生物学的等価体として知られており、その簡便な合成法の開発は重要である。入手容易なトリフルオロメチルアレーンの C-F 結合の直接変換により、ジアリールジフルオロメタンの合成が可能だと考えた。本研究では、可視光酸化還元触媒存在下、スズ化合物をフッ化物イオントラップ剤として使用することで、トリフルオロメチルアレーンとヘテロアレーンによる直接的な脱フッ素アリール化を達成した。

トリフルオロメチルアレーン **1** とピロール **2** の反応を青色 LED 照射下、Ir(ppy)<sub>3</sub> 触媒と Bu<sub>3</sub>SnI の存在下にて行くと、脱フッ素アリール化が進行し、ジアリールジフルオロメタン **3** が 62% の収率で得られた。光励起した Ir(ppy)<sub>3</sub> 触媒による基質 **1** の一電子還元と、続くフッ化物イオンの脱離により生じるラジカル中間体が、ピロール **2** とカップリングし、生成物 **3** を与える。この過程において、Bu<sub>3</sub>SnI がフッ化物イオンを捕捉し、逆反応を抑制することが反応進行の駆動力である。ピロール類に替えて、フラン類、チオフェン類も適用可能であった。

