

ジルコノセン-可視光レドックス協働触媒系を利用したアルキルフルオリドの C-F 結合開裂反応

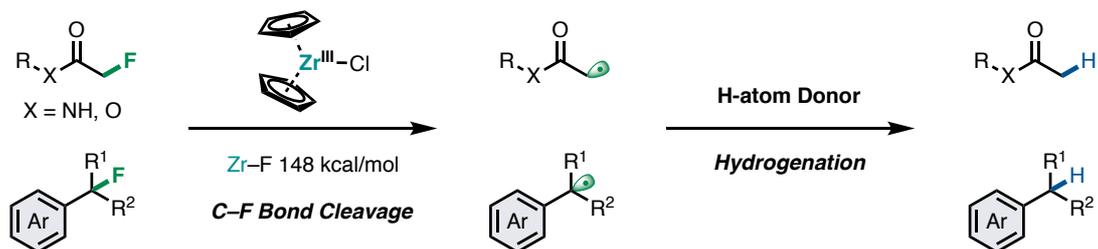
(早大院先進理工)○瀧本 春樹・会田 和広・太田 英介・山口 潤一郎
 C-F Bond Cleavage of Alkyl Fluorides using Zirconocene and Photoredox Catalysis
 (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
 ○Haruki Takimoto, Kazuhiro Aida, Eisuke Ota, Junichiro Yamaguchi

We have developed a C-F bond homolysis using zirconocene/photoredox catalysis. α -Fluoro carbonyl compounds and benzyl fluorides could undergo the C-F bond cleavage to afford the hydrogenated compounds. C-F bond homolysis occurred via the formation of a strong Zr-F bond. A wide variety of functional groups were tolerated, which highlights the mild nature of the catalytic protocol.

Keywords : Zirconocene; Photoredox Catalyst; C-F Bond Cleavage; Radical; Fluorides

C-F 結合は有機化合物の中で最も結合エネルギーが高く、安定な結合である。その安定性に起因する数々の特性から、有機フッ素化合物は多くの工業材料や医農薬品に見られる。有用な C-F 結合の形成のため、新規フッ素化反応が精力的に開発されている一方で、導入した C-F 結合の自在変換も重要な研究領域となっている。しかし、強固な C-F 結合は反応性が低く、その開裂は困難である。特に、C(sp³)-F 結合の温和かつ触媒的な開裂反応は、依然として報告例が少ない¹⁾。

今回、我々はジルコノセン触媒と可視光レドックス触媒の協働触媒系を利用した、アルキルフルオリドの C-F 結合開裂反応を見いだした。可視光レドックス触媒との反応により生じた三価のジルコノセンが、Zr-F 結合の形成を駆動力としてフッ素原子を引き抜き、炭素ラジカルを生じる。本反応は、カルボニル α 位もしくはベンジル位の C-F 結合に適用できる。また、温和な条件で進行し、さまざまな官能基をもつアルキルフルオリドに適用可能である。本発表では、さらにラジカルクロック実験などの機構解明研究について述べる。



- 1) (a) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183. (b) Shen, Q.; Huang, Y.-G.; Liu, C.; Xiao, J.-C.; Chen, Q.-Y.; Guo, Y. *Journal of Fluorine Chemistry* **2015**, *179*, 14–22. (c) Yu, Y.-J.; Zhang, F.-L.; Peng, T.-Y.; Wang, C.-L.; Cheng, J.; Chen, C.; Houk, K. N.; Wang, Y.-F. *Science* **2021**, *371*, 1232–1240.