

有機分子光レドックス-銅協働触媒系を用いた有機スルフィン酸塩からのモノフルオロメチルスルホン類の合成

(東工大物質理工¹・化生研²、日本工大基幹工学部応用化学科³) ○高橋慶悟¹・小池隆司³・穂田宗隆^{1,2}

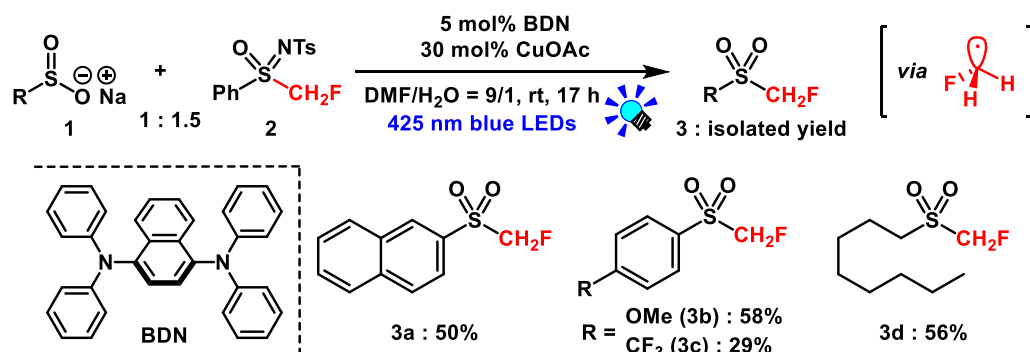
Synthesis of Monofluoromethyl Sulfone from Organic Sulfinate Salts by Dual Organic Photoredox-Copper Catalysis (¹ School of Materials and Chemical Technology, ² Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, ³ Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology) ○Keigo Takahashi¹, Takashi Koike³, Munetaka Akita^{1,2}

Catalytic synthesis of monofluoromethyl sulfones from organic sulfinate salts has been developed. The combination of copper catalysis with the strongly reducing 1,4-bis(diphenylamino)naphthalene photoredox catalysis is a key to the success. The reaction is effective for arene- and alkane- sulfonates.

Keywords : Photoredox Catalysis; Organocatalyst; Radical Reaction; Copper Catalyst; Monofluoromethylation

有機フッ素化合物は医薬分野で重要な化合物である。最近我々は、1,4-ビス(ジフェニルアミノ)ナフタレン (BDN)が高い還元力を有する有機光触媒として機能し、可視光照射の温和な条件下でモノフルオロメチルラジカル源(2)からモノフルオロメチルラジカルを発生できることを報告した¹⁾。今回、発生したラジカル種を銅クロスカップリング系に導入することで、フルオロメチルスルホンを得る新規反応を開発した。

有機スルフィン酸塩(1)およびモノフルオロメチル化剤(2)、有機フォトレドックス触媒 BDN、銅触媒 CuOAc を含む DMF-水混合溶液に可視光 (425 nm)を照射した。その結果、硫黄原子のモノフルオロメチル化体であるスルホン(3)が得られた。アレーン(1a-c)およびアルカンスルフィン酸塩(3d)に対して活性を示し、アレーン中では電子供与性置換基を含む基質において高活性だった (3b>3c)。本発表では反応条件や反応機構、基質の適用範囲について議論する。



1) N. Noto, T. Koike, M. Akita, *ACS. Catal.*, **2019**, 9, 4382-4387.