

有機分子光レドックス触媒による安息香酸エステル類からの含フッ素アルキルラジカルの発生と反応

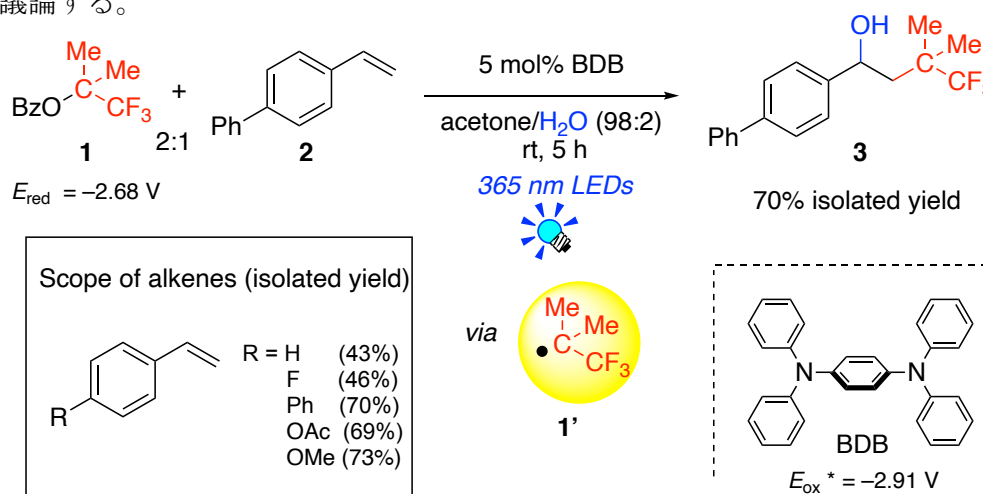
(東工大物質理工¹・化生研²・日本工大応化³) ○奥村遼¹・小池隆司³・穂田宗隆^{1,2}
Generation and reaction of fluoroalkyl radicals from benzoyl esters by organic photoredox catalysis (¹School of Materials and Chemical Technology, ²Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, ³Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology) ○Ryo Okumura¹, Takashi Koike³, Munetaka Akita^{1,2}

Development of new methods for fluoroalkylation has attracted great attention in synthetic organic chemistry. Herein we will discuss about radical fluoroalkylation with fluoroalkyl benzoates which is readily available from the corresponding alcohols. The reaction of 4-vinylbiphenyl with 1,1-dimethyl-2,2,2-trifluoroethyl benzoate in acetone/H₂O in the presence of 1,4-bis(diphenylamino)benzene (BDB) under light irradiation afforded the hydroxy-fluoroalkylated product in 70% isolated yield. We will discuss the scope of the reaction and mechanism.

Keywords : organic photoredox catalyst; oxy-fluoroalkylation; radical reaction; fluoroalkyl radical; benzoyl ester

フルオロアルキル化反応は医薬品の有用な改質法であり、簡便にフルオロアルキル基を導入する手法が求められている。近年ラジカル反応での導入例¹⁾が報告されているが、入手が容易なフルオロアルキルアルコール類をラジカル源とする反応はほとんど報告例がない。今回、対応する安息香酸エステルをラジカル源とするフルオロアルキル基導入反応について報告する。

5 mol%の有機分子光レドックス触媒 1,4-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゼン(BDB)存在下、安息香酸 1,1-ジメチル-2,2,2-トリフルオロエチル(**1**)と 4-ビニルビフェニル(**2**)のアセトン・水混合溶媒に 365 nm の紫外光を照射すると、70%の単離収率でヒドロキシフルオロアルキル化体 **3** が得られた。本系ではフルオロアルキルラジカル **1'** の発生をラジカル捕捉実験で確認している。発表では反応機構や基質適用範囲について議論する。



1) Y. Shi, H. Xiao, X.-H. Xu, Y. Huang, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8472–8476.