

有機分子光・酸触媒の協同作用による高密度トリフルオロメチルアルキルラジカル種の発生と反応

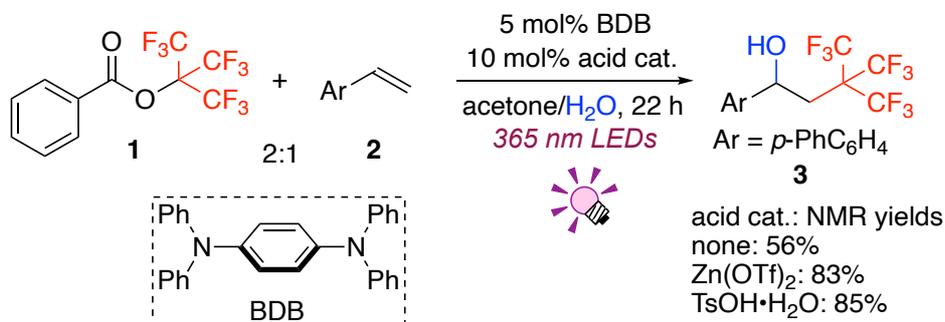
(日本工業大学) 弘田 香織・喜屋武 翔太・多々良 尚弘・○小池 隆司
Simple Generation and Reaction of Densely Trifluoromethylated Radicals by a Combination of Organic Photoredox and Acid Catalysis (*Nippon Institute of Technology*) Kaori Hirota, Shota Kiyatake, Naohiro Tataru, ○Takashi Koike

Densely trifluoromethylated substituents such as the nonafluoro-*tert*-butyl group are structural motifs that are expected to have high electrophilicity and lipophilicity. In the present study, generation of densely trifluoromethylated radicals from the readily available corresponding fluorinated alkyl benzoates by a combination of organic photocatalysis and acid catalysis. In this presentation, the scope of radical reactions will be discussed.

Keywords : Photoredox Catalysis; Radical Reactions; Organofluorine Compounds

ノナフルオロ-*tert*-ブチル (C(CF₃)₃) 基のような高密度トリフルオロメチルアルキル置換基は、高い求電子性と脂溶性が期待できる構造モチーフである。一方で高密度トリフルオロメチル構造の構築方法は限られている¹⁾。本研究では、入手容易な対応するフッ素化アルキルベンゾエート類に有機分子光触媒と酸触媒を作用することで、簡便に高密度トリフルオロメチルアルキルラジカル種の発生が可能であることを見出した。

有機分子光触媒 BDB (5 mol%) とノナフルオロ-*tert*-ブチルベンゾエート (1)、4-ビニルピフェニル (2) のアセトンと水の混合溶媒 (98:2) に 22 時間 365 nm の光照射を行った。その結果、アルケンに C(CF₃)₃ 基と水酸基が導入された RPCO (Radical Polar Crossover) 型の生成物 3 が 56% NMR 収率で得られた。反応系にルイス酸である Zn(OTf)₂ や TsOH を 10 mol% 加えると顕著な反応加速効果がみられ、良好な収率で 3 が得られた。本反応では光励起状態の BDB が強力な一電子供与剤²⁾として、酸触媒はエステル官能基を活性化し、電子移動過程を促進するとともに、炭素-酸素結合の切断過程に関与していると考えている。基質の適用範囲や反応機構に関して本発表で議論する。



1) Z. Wei, L. Wen, K. Zhu, Q. Wang, Y. Zhao, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22281.

2) T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe, M. Akita, *ChemCatChem*, **2023**, *15*, e202201311.