

## 光レドックス触媒を用いたアリールヒドラゾンの C-H フルオロアルキル化反応の開発

(京工織大工芸) ○大南愛佳、鵜飼茉由佳、安井基博、山田重之、今野勉

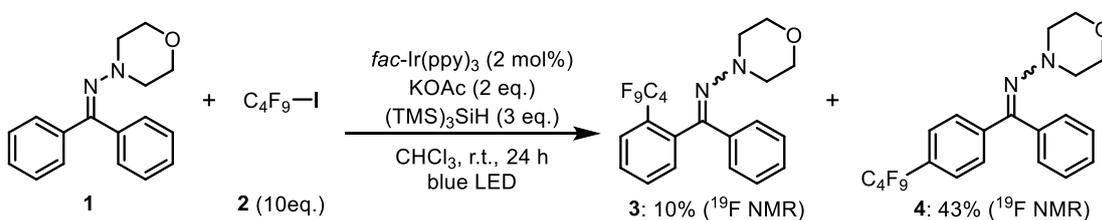
Photoredox-Catalyzed C-H fluoroalkylation of arylhydrazones (*Kyoto Institute of Technology, Faculty of Molecular Chemistry and Engineering*) ○Aika Ominami, Mayuka Ukai, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

Due to their unique properties, arenes containing fluoroalkyl groups (R<sub>f</sub> groups) are of particular interest in the pharmaceutical, agrochemical, and materials science fields. In this study, we aimed to utilize aryl hydrazones as radical acceptors in the aryl C-H fluoroalkylation reaction. This reaction typically suffers from harsh conditions and low selectivity, particularly when applied to electron-poor arenes. After extensive investigation, we found that diphenylhydrazones **1** and perfluoroalkyl iodides **2** were treated with *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>, tris(trimethylsilyl)silane and KOAc under blue-LED irradiation at room temperature for 24 hours to give aryl C-H fluoroalkylated products **3** and **4**.

**Keywords** : hydrazone, photoredox catalyst, fluoroalkylation, radical, C-H functionalization

フルオロアルキル基 (R<sub>f</sub>基) 含有アレーンはそのユニークな特性により、医薬、農業、材料科学の分野で特に注目されている。そのため、不活性な C-H 結合の水素原子を R<sub>f</sub>基に置換する C-Hフルオロアルキル化反応は、これらの分野において望みの化合物に迅速にアクセスするために有用である。しかし、本反応は電子不足なアレーンにおいて、過酷な条件の要求や低選択性といった多くの問題点が残されている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、カルボニル基に容易に変換可能で、優れたラジカル受容基として機能することが知られているヒドラゾンの反応性を利用して、電子不足アレーン等価体への R<sub>f</sub>基導入を試みた。さらに、予備的な NBO 解析からパラ位が最も負に帯電していることが示唆され、位置選択的に R<sub>f</sub>ラジカルが反応すると期待した。

クロロホルム溶媒中、2 mol%の光レドックス触媒 *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> 存在下、ジフェニルヒドラゾン **1** に、2当量の酢酸カリウム、3当量のトリス(トリメチルシリル)シラン、10当量のパーフルオロブチルヨード (**2**) を作用させ、青色 LED 照射下、室温で 24 時間攪拌することで、オルト位で反応した C-H フルオロアルキル化体 **3** が 10%、パラ位で反応した **4** が 43%の NMR 収率で得られた。



1) May, Donald, Douglas. Polyfluoroalkylation of Aromatic Compounds. WO9316969.1993-02-13.