

## 各 種 報 告

## トリアリールアンチモンジフルオリドの合成と チオフェン誘導体の C-H アリール化反応への応用

○北村有希

愛知学院大学大学院 薬学研究科 薬化学研究室

**【概要】**

2019年12月5~7日、愛媛県松山市、松山大学 カルフル・ホールで開催された「第46回 有機典型元素化学討論会」に参加し、以下の研究内容を口頭発表した。

**【目的】**

アンチモン(Sb)化合物は有機合成化学の分野において酸化剤・ルイス酸・不斉配位子としての利用や、クロスカップリング反応や光反応の反応基質に利用されている。近年、著者らのグループでは有機アンチモン化合物の有機合成試薬としての利用に取り組んでおり、これまでに Sb 試薬がパラジウム触媒下でのクロスカップリング反応で優れたアリール基供与体として働くことを見出した。しかしながら、芳香族複素環の C-H アリール化反応にアンチモン試薬が利用された例は報告されていなかった。

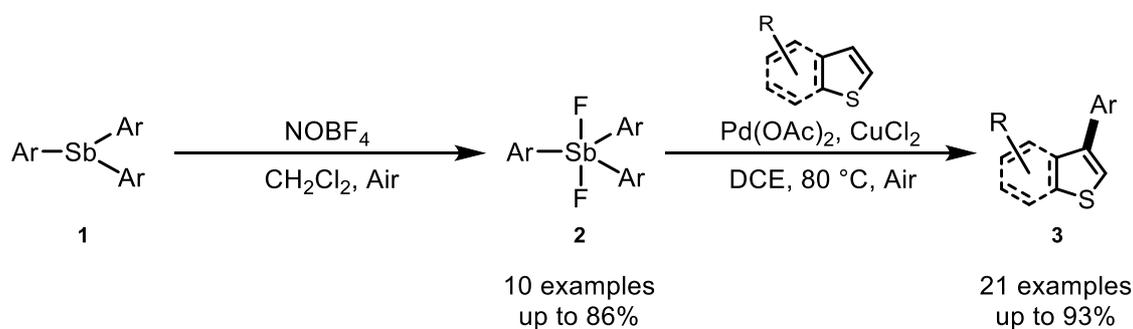
そこで、今回著者はトリアリールスチバンに対して比較的安定で取り扱い容易な求核的フッ素化剤のテトラフルオロホウ酸塩を作用させて、ジフルオロ体に誘導するとともにチオフェン誘導体に対する C-H アリール化反応への応用を検討した。

**【方法と結果】**

まず、トリフェニルスチバン(**1a**: Ar = Ph)に対して有効なフッ素化剤を知る目的で、空気雰囲気下、各種フッ素化剤を室温下で作用させた。その結果、NOBF<sub>4</sub>を用いた場合に3時間で84%の高収率で**2a**を得ることができた。そこで、各種のトリアリールスチバン(**1**)からトリアリールアンチモンジフルオリド(**2**)への誘導を検討し、電子供与基、求引基のいずれが置換した場合でも対応する**2**が得られることが明らかとなった。

また、良好な単結晶が得られたため、X線解析を行い化合物**2**のアンチモン原子が三方両錘構造をとることが分かった。

次に、得られた**2**とベンゾチオフェンを用いて C-H アリール化反応の最適条件の検討を行った。その結果、塩化銅存在下、酢酸パラジウムを用いて、空気雰囲気下、ジクロロエタン溶液中、80℃で最も高収率かつβ位選択的に対応する**3**が得られることが判明した。次いで、得られた最適条件をもとに、各種の**2**とベンゾチオフェン誘導体ならびにチオフェン誘導体との反応を行った。その結果、良好な収率かつβ位選択的に**3**を得ることができたが、電子求引性基を持つ場合に収率の低下が見られた。これまでのチオフェンの



C-H アリール化では、電子供与基を持つアリール化剤の場合に、収率が低くなることが知られていた。そこで、メトキシ基をもつ **2b** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe) とチオフェンとの反応を行ったところ、高い化学収率と位置選択性で目的物を得ることができた。このことは、アンチモン試薬がこれまでに知られるアリール基供与体よりも優れた試薬となることを示している。

#### 【考察】

本反応は空気雰囲気下、トリアリールスチバンに対して酸化的フッ素化を施すことで容易にトリアリールアンチモンジフルオリドに誘導できること、得られた化合物はチオフェン誘導体の C-H アリール化に対して有効なアリール基供与体になることなどを新たに見

出した。本反応は、特にメトキシ基をもつアリール基の導入にも応用できている。

#### 【感想】

今回の学会で発表した際に、研究内容について質問を受けたり他の先生方からアドバイスをいただいたりすることで、改めて自分の研究を見直すことができました。また、典型元素化学討論会ということもあって専門的な内容や高度な研究内容の発表を聞いて、刺激を受けました。そして今後、自分の研究の参考にできたらと思いました。

最後になりましたが、このような機会を与えていただいた愛知学院大学薬学会に感謝いたします。

