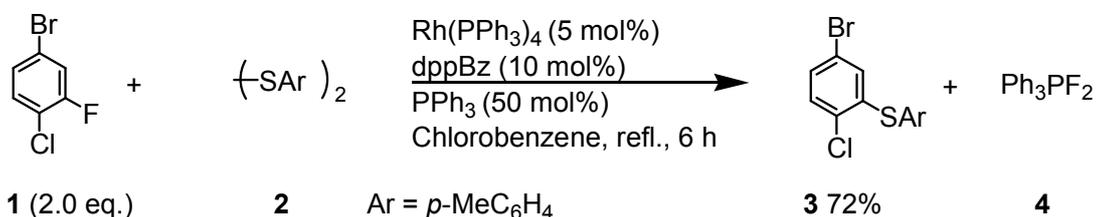


ロジウム触媒を用いるポリフルオロベンゼンの位置選択的アリールチオ化反応

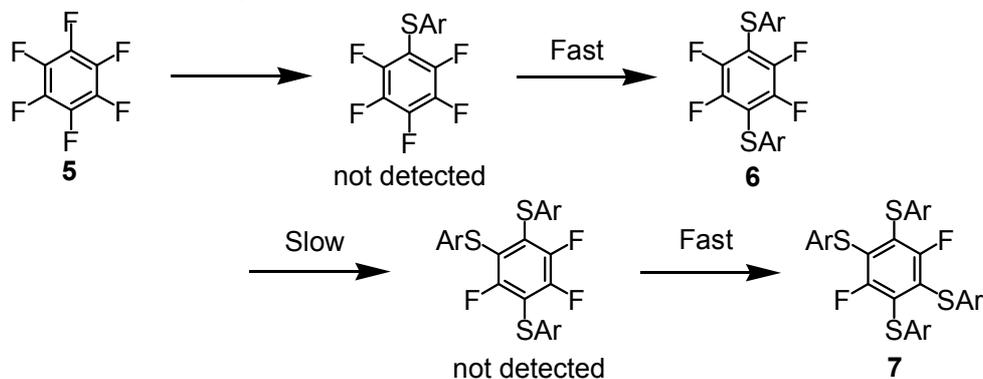
有澤美枝子、○鈴木貴彰、山口雅彦 (東北大院・薬)

芳香族 C-F 結合が強固で、酸化的付加が進行しにくいために、遷移金属触媒を用いる芳香族 C-F 結合の活性化反応は容易でないとされている。ところで、当研究室では、ロジウム触媒を用いると芳香族 C-F 結合を触媒的に活性化できることを見出し、S-S 結合活性化と組み合わせて C-F 結合を C-S 結合に変換できることを明らかにした。今回、この芳香族ヘテロ元素化合物の合成について述べる。

RhH(PPh₃)₄、dppBz と PPh₃ 存在下、ポリハロベンゼン **1** (2.0 eq.) と *p*-トリルジスルフィド **2** を反応させると、フッ素原子が選択的にアリールチオ化された化合物 **3** (72%) を与える。PPh₃ はフッ素原子の捕捉剤として作用し Ph₃PF₂ **4** として回収される。



本反応における位置選択性や配向性を調べた。ヘキサフルオロベンゼン **5** を作用させると、1,4-置換化合物 **6** および 1,2,4,5-置換化合物 **7** が生成した。モノアリールチオ化体やトリアリールチオ化体は得られない。モノ-、トリ-あるいはペンタアリールチオ化に比べてジ-、テトラ-あるいはヘキサアリールチオ化が速いことを示している。また、本反応はフッ素原子が 2 個ずつ *p*-置換される方向で反応し、ロジウム錯体が芳香環上の π 電子の偏りを認識することを示唆した。



ロジウム触媒存在下、**5** とテトラメチルジホスフィンジスルフィド **8** を反応させると、ジメチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルホスフィンジスルフィド **9** を与えた。芳香族 C-F 結合を活性化して新たに C-P 結合も生成できることがわかったので、これについても述べる。

