

ロジウム触媒的複素環交換反応を利用する非対称ビス複素環セレニドの合成

(九大院農¹) ○韓 魏¹・河合 靖貴¹・有澤 美枝子¹

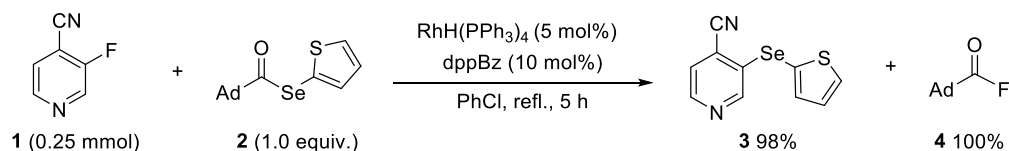
Rhodium-catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Bis(heteroaryl) Selenides Using Heteroaryl Exchange Reaction (¹*Faculty of Agriculture, Kyushu University*) ○Wei Han¹, Yasutaka Kawai¹, Mieko Arisawa¹

Unsymmetric diaryl selenides are widely used in the preparation of materials and pharmaceuticals, and their heteroaryl derivatives, unsymmetric bis(heteroaryl) selenides, are an interesting group of multiple heteroatom compounds, that exhibit notable chemical and biological functions. Unsymmetric bis(heteroaryl) selenides were synthesized by a rhodium-catalyzed heteroaryl exchange reaction of heteroaryl fluorides and Se-(heteroaryl) selenoesters. No base is required in this reaction, which has broad applicability, giving diverse unsymmetric bis(heteroaryl) selenides containing five- and six-membered heteroarenes.

Keywords : *Unsymmetric Bis(heteroaryl) Selenide; Rhodium Catalyst; Heteroaryl Exchange Reaction; Heteroaryl Fluorides; Heteroaryl Acyl Selenide*

非対称ビス複素環化合物は、剛直で多様な複素環部と回転可能なリンカーを有するので、擬ヘリックス構造を含む多様な構造を取ることができる。従って、タンパク質や核酸等の生体高分子と相互作用できると考えられる。当研究室ではこれまでに、周期表 16 族原子をリンカーに有する非対称ビス複素環エーテル及び非対称ビス複素環スルフィドのロジウム触媒合成法を開発した¹⁾。今回、非対称ビス複素環セレニドを、複素環フッ化物 C-F 結合と複素環アシルセレニド C-Se 結合間の切断交換反応によって収率よく合成した。

RhH(PPh₃)₄ 触媒 (5 mol%) と 1,2-ビスジフェニルホスフィノベンゼン (dppBz, 10 mol%) 存在下、3-フルオロ-4-シアノピリジン **1** (0.25 mmol) と 1-アダマンタンカルボニル 2-チエニルセレノエステル **2** (1.0 equiv.) をクロロベンゼン中加熱還流下 5 時間反応させると、4-シアノピリジル-2-チエニルセレニド **3** と 1-アダマンタンカルボニルフルオリド **4** がそれぞれ収率 98% と 100% で得られた。本法は、様々な 5 員環および 6 員環非対称ビス複素環セレニドの合成に適用できた。また、複素環フッ化物の代わりに複素環エーテルまたは複素環スルフィドを利用した場合にも、複素環交換反応を経て本生成物を合成できる。



1) (a) Review: M. Arisawa, S. Tani, T. Tazawa, M. Yamaguchi, *Heterocycles*, **2017**, 94, 2179. (b) M. Arisawa, *Phosphorus sulfur silicon relat. elem.*, **2019**, 194, 643. (c) Review: M. Arisawa, *J. of SJWS.*, **2022**, 22, 69.