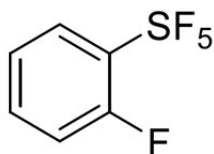


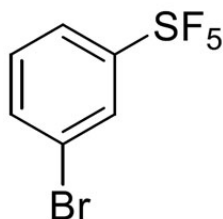
Molecular Model of PhSF₅

UBE Aromatic SF₅ Compounds

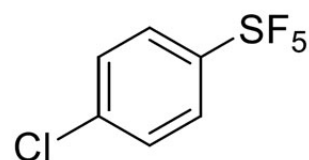
UBE の SF₅ 化合物は、多様な SF₅ 化合物を低コストで供給できる画期的な手法で合成されています。現在、下記の SF₅ 化合物のご提供が可能です。医薬、農薬、高分子材料、エレクトロニクス材料等、お客様が求める機能材料のビルディングブロックとしてご活用ください。



2-Fluorophenylsulfur pentafluoride
CAS:864230-02-4



3-Bromophenylsulfur pentafluoride
CAS:672-30-0



4-Chlorophenylsulfur pentafluoride
CAS:5310-68-9

UBE / UBE Corporation

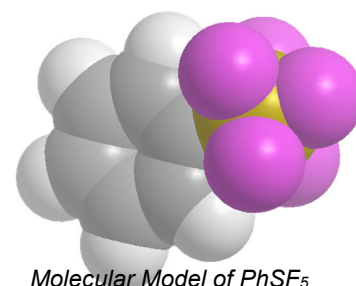
UBE 株式会社 医薬事業部

Phone: 03(5419)6178

FAX: 03(5419)6257

E-mail: fluorine@ube.com

UBE Aromatic SF₅ derivatives, prepared in high yield via highly versatile & cost competitive methods.



Molecular Model of PhSF₅

はじめに:

SF₅ 化合物の合成技術の進歩に伴い、医薬、農薬、エレクトロニクス等のさまざまな分野で、SF₅ 化合物の持つユニークな特性を生かしたアプリケーションが開発中です。UBE の芳香族 SF₅ 化合物は、これらの多様なアプリケーションに対応するビルディングブロックとしての適用を目指しています。

SF₅ 化合物のユニークな特性は、分子中の SF₅ 基より発現します。SF₅ 基のよく知られた特徴は、1) 非常に強い電子吸引性、2) 高い脂溶性、3) 高い熱安定性と耐化学薬品性、が知られております。特に、医農薬分野においては、SF₅ 化合物の脂溶性が、同様の特性を持つフルオロ化合物やトリフルオロメチル化合物よりも高いと想定されており、SF₅ 基を有する化合物が続々と発表されております¹⁾。また、電子材料分野では、例えば液晶分子として、SF₅ 基の電子吸引特性を活かし、分子の双極子モーメントを高度にデザインした材料が既に提案されています^{1),2)}。

SF₅ 化合物の特徴 :

SF₅ 基は、“スーパートリフルオロメチル基”と呼ばれています²⁾。その特性は、一般のフッ素化合物と似通っていますが、SF₅ 基中のフッ素原子の数が他のフッ素含有置換基に比べて多いため、その特性がより顕著に発揮される傾向にあります。SF₅ 基において確認されている優れた特性を下記に示します。

A) 電子吸引性効果³⁾

SF₅ 基は非常に強い電子吸引特性を示すことが知られております。Fig.1 に安息香酸誘導体において、その置換基を変化させた場合の電子吸引性効果 (pKa 値) 変化についての評価結果を示します。Fig.1 において、SF₅ 基は、ニトロ基に次ぐ、強い電子吸引特性を示す結果が得られております。

Fig. 1

pKa	4.60	4.82	5.11	5.15	5.16	5.28
EtOH:H ₂ O = 50:50						
σ _m	0.73	0.61	0.44	0.40	0.39	0.28

B) 脂溶性²⁾

フッ素を含有する化合物は、一般に高い脂溶性を示すことが知られております。Table 1 は、置換基を変化させた場合の脂溶性の変化を調査した結果を示します。Table 1 において、SF₅ は、SCF₃ 基に次ぐ、高い脂溶性を示しております。CF₃ 化合物は、その高い脂溶性から、医薬用途への応用が研究されておりますが、SF₅ 基に変換することで、更に高い脂溶性が発揮されることが期待されます。

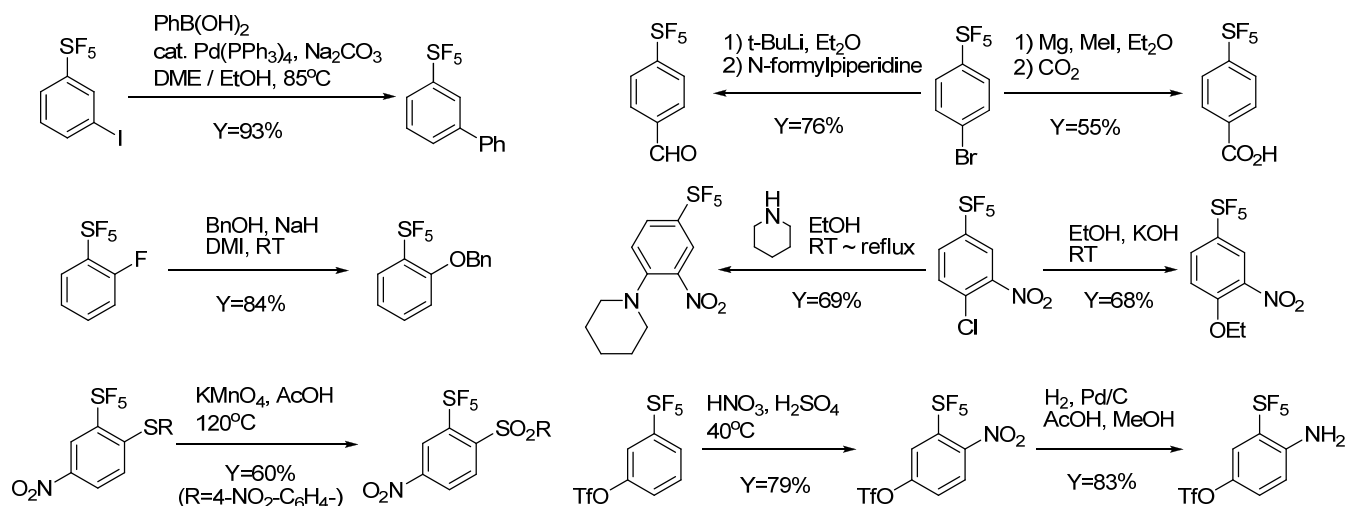
Table 1 Lipophilicity(π) of substituent X

Substituent X	SCF ₃	SF ₅	OCF ₃	CF ₃	F	H	NO ₂
π _p	1.44	1.23	1.04	0.88	0.14	0	-0.28

C) 熱安定性と耐薬品安定性

芳香族 SF₅ 化合物は、非常に優れた熱安定性と耐化学薬品性を持つことが知られております。熱安定性に関する事例としては、PhSF₅ 化合物を密閉容器中で、400℃の条件で 7 時間加熱したところ、その分解は 20%以下であることが報告されています^{3a)}。また、強酸および強塩基の条件においても、SF₅ 化合物は、対応するトリフルオロメチル (CF₃) 化合物よりも高い安定性を持つことが報告されています^{3a, 4a)}。

芳香族 SF₅ 化合物の誘導体の合成例を下記に示します。CF₃ と同様に、SF₅ が化学的に安定な官能基であることから、出発原料に芳香族 SF₅ 化合物を使用することで、多様な誘導体の合成が可能です⁴⁾。



D) 毒性

芳香族 SF₅ 化合物の危険有害性の評価として、Table2 に示す 5 種類の芳香族 SF₅ 化合物の、エームズ試験および急性経口毒性試験（ラット）を実施しました。芳香族 SF₅ 化合物について、顕著な毒性は確認されませんでした。

Table 2 Safety testing of Aromatic SF₅ compounds

NAME	PSF	4MPSF	4FPSF	4CPSF	4BPSF
Structure					
Ames Test	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative
ACUTE ORAL TOXICITY (Rat): LD ₅₀	>2000mg/Kg	50-300mg/Kg	>2000mg/Kg	300-2000mg/Kg	300-2000mg/Kg

参考文献:

- 1) R. W. Winter, R. A. Dodean, and G. L. Gard, *Fluorine-Containing Synthons*, V.A. Soloshonok edited; American Chemical Society, Washington, **911**, p.87, 2005
- 2) P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*; WILEY-VCH, Weinheim, p.146, 2004
- 3) a) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3072-76. b) C. J. Byrne, et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1649-53. c) J. Shorter, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2497-2510.
- 4) a) R. D. Bowden et al., *Tetrahedron* **2000**, 56, 3399-3408. b) P. Kirsch et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1989-1992. c) S. Nishino et al., *JP Patent 2009-96740*. d) A. M. Sipyagin et al., *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1305-1316. e) T. Mo et al., *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5137-5140.

- 5) *R.D. Bowden et al., WO 97/05106, 1997*
- 6) *T. Umemoto et al., US 7592491, 2009*