

自己集合型液晶形成を指向したスルファンニトリル化合物の設計と合成

日大生産工(院) ○神山 雄太
日大生産工 藤井 孝宜, 平田 光男

【緒言】

分子自己組織化により形成されるナノ単位構造物質は、機能性物質としての可能性を有していることより、多くの関心が持たれている。液晶物質は、その一つとして、多くの研究が報告されている。

Kanie らは、液晶物質である葉酸誘導体にナトリウムカチオンを付加させることで、新たな液晶を形成することを報告した¹⁾。さらに Hatano らは、動的作用物質を用いた、イオン反応性の良い液晶の合成に成功している²⁾。これは、自己集合により棒状の液晶物質となる。さらに、 Li^+ もしくは Na^+ を付加させることで、カチオンを中心に、サンドイッチ型、ミセル型とそれぞれ特徴的な配向性を示した液晶になると報告した。これにより液晶物質が、アルカリ金属イオンのセンサーや、抽出に利用できることが期待される。

そこで本研究では、この知見を基に当研究室で合成に成功した SN 三重結合化合物を鍵とした自己集合型液晶形成試みる。標的分子としては、**FIGURE 1** に示した長鎖アルキル鎖を有するスルファンニトリル **1** を設計し、

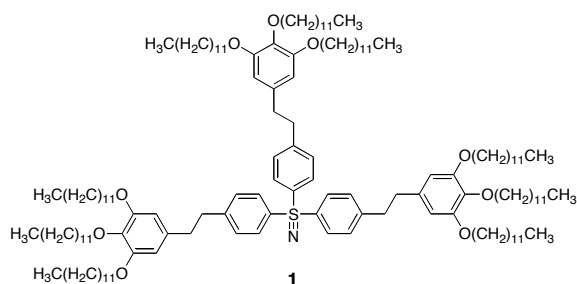


FIGURE 1. Design of new self-assembled liquid crystal compound.

その合成方法について検討した。

【実験】

化合物 **9** の合成は、本研究室で見出したスルファンニトリル合成法を基に合成した^{3,4)}。

化合物 **10** の合成

化合物 **9** を 0.92 g (0.20 mmol) と、N-ブロモスクシンイミド(NBS) を 0.21 g (1.2 mmol) 測りとり、ラジカル開始剤とし、AIBN 0.10 g (0.61 mmol) を用いた。反応溶媒を脱気したのち、5 mL 加え、各反応温度で還流した。反応終了後、ロータリーエバポレータで減圧濃縮し、さらに、真空ポンプで減圧乾燥させた。

得られた生成物を、 ^1H , ^{13}C NMR, IR, Mass スペクトル測定を行った。

【結果・考察】

合成経路を **SCHEME 1** に示す。市販のジ-*p*-トリルスルホキシドを出発原料とし、還元反応によるスルフィド化 **2** (91%), クロラミン-T による *N*-トシル化 **3** (41%), 濃硫酸を用いた脱トシル化 **4** (82%), NBS による *N*-臭素化 **5** (72%), テトラブチルアンモニウムフロリド(TBAF)による *S*-フッ素化 **6** (72%) を行い、種々の収率で得ることに成功した。

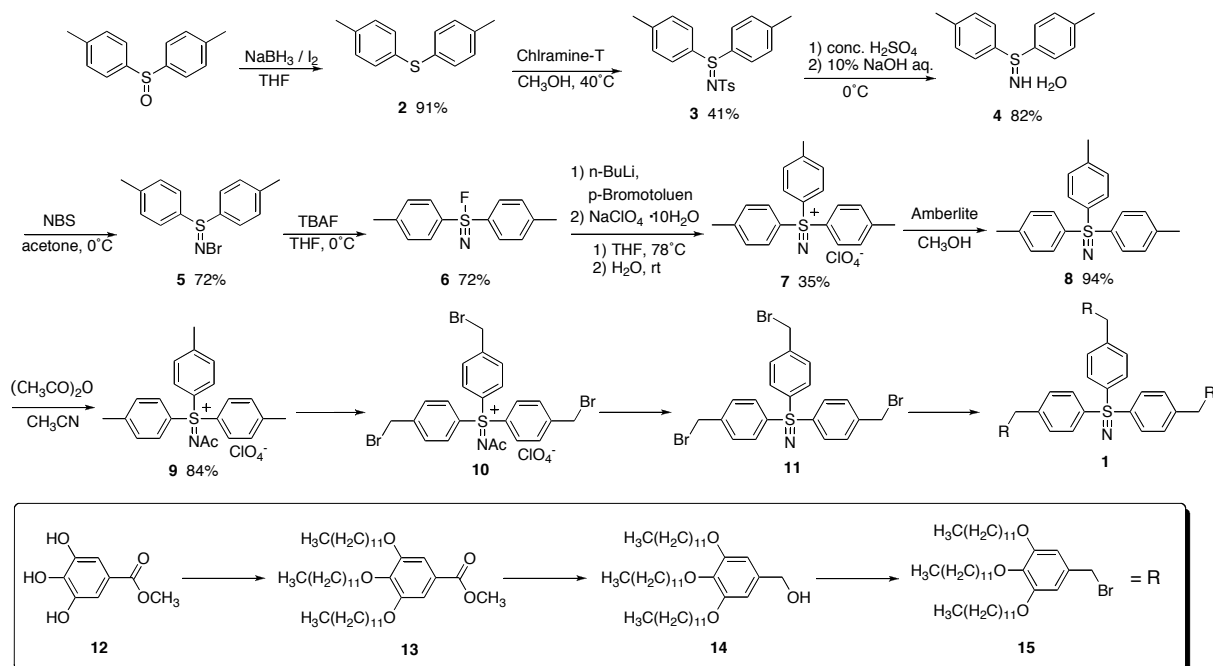
化合物 **8** は、化合物 **6** とトシルリチウムとを反応させ、その後分離精製を容易にするため、過塩素酸塩 **7** を経由し合成を行った。

化合物 **9** の合成は、化合物 **8** の窒素原子の保護を目的に、*N*-アシル化 (84%) を行なった⁴⁾。

Design and Preparation of Sulfanenitrile Compounds Directed toward Self-Assembled Liquid Crystal

Yuta KAMIYAMA, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

SCHEME 1



次に、化合物 **9** のメチル基の臭素化反応について検討した。その条件を **TABLE 1** に示す。 **Entry 1,2** はラジカル開始剤なしでの反応を試みたが、反応が進行せず、原料回収に終わった。また、四塩化炭素を溶媒に使用すると、化合物 **9** が溶解しないため、反応が進行しなかった。しかし AIBN 存在下での反応では、臭素化反応が進行したと考えられる生成物が得られた(**Entry 3,6**)。 反応混合物の ^1H , ^{13}C NMR, IR, Mass 測定を行った結果、 ^1H , ^{13}C NMR では複雑なピークを示したが、FAB-Mass スペクトルにおいて、目的生成物

10 の分子イオンピーク (599 m/z) が確認できた。また、このピークは、臭素が 3 個置換された化合物の同位体ピークパターンを示した。このことより反応混合物中には、化合物 **10** が含まれていると考えられた。今後は、再結晶などで目的化合物の単離を試みる。また、実験条件の見直しを行い、臭素三置換体が効率良く生成するように改善していく。

【参考文献】

- 1) K. Kanie, T. Yasuda, S. Ujiie, and T. Kato, *Chem. Commun.* 1899, (2000).
- 2) T. Hatano, and T. Kato, *Chem. Commun.* 1277, (2006).
- 3) T. Yoshimura, K. Hamada, M. Imado, K. Hamata, K. Tomoda, T. Fujii, H. Morita, C. Shimasaki, S. Ono, E. Tsukurimichi, N. Furukawa, and T. Kimura, *J. org. Chem.* **62**, 3802, (1997).
- 4) T. Yoshimura, T. Fujii, K. Hamata, M. Imada, H. Morita, M. Ono, and E. Horn, *Chem. Lett.* 1013 (1998).

TABLE 1 Radical bromination of benzylic position^a.

Entry	Solvent	Catalyst	Temp/°C	Time/h	Yield ^b (%)
1	CH ₂ Cl ₂	none	40	5	- ^c
2	CH ₂ Cl ₂	none	80	15	- ^c
3	CH ₂ Cl ₂	AIBN	80	15	-
4	CCl ₄	AIBN	80	15	- ^c
5	CH ₃ CN	AIBN	60	15	- ^c
6	CH ₃ CN	AIBN	80	15	-

^a Reaction conditions: compound **9** (0.20 mmol), NBS (1.2 mmol), solvent (5 ml), catalyst (0.60 mmol). ^b Isolated yield, ^c Unreacted.