

硫黄一窒素三重結合を導入したベンゾ[b]チオフェン誘導体の合成法の検討

日大生産工(院) ○石井隆也 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

π 共役骨格が典型元素によって架橋された複素多環式化合物は、元素架橋 (ラダー) 型 π 電子化合物ともよばれ、多環芳香族炭化水素と同様、剛直かつ平面性の高い π 共役系に由来する特異な光学特性や電気化学特性を示すものが多い。なかでもビアリールやスチルベンが第3周期典型元素で架橋されたラダー型分子には、高い発光特性を示す化合物が多い。これは、典型元素架橋により π 骨格が固定化されるため、励起一重項状態からの熱的失活過程が抑制されることに起因している。また、複数の典型元素を含み、高い発光効率や特徴的な分子内電荷移動性をもつラダー分子も数多く開発されている¹⁾。更に、ラダー型 π 系に関しては、 π - π 相互作用に加えて典型元素どうしの効果的な分子間相互作用の発現も期待できるため、高いキャリア移動度をもつ材料の研究に大きな関心が寄せられている。2012年に俣野らは、 π 共役ベンゾ[b]ホスホールの合成法として Stille 反応および Heck 反応を利用した新規合成法を開拓し、蛍光量子収率 0.44 と高効率な発光材料の開発に成功している²⁾。このようにラダー型の π 共役系では、架橋元素の組み合わせ・配列、元素上の化学修飾により吸収・発光特性に大きな差が現れることがわかる。一方、我々はこれまでに硫黄一窒素三重結合を有する λ^6 -スルファンニトリルを基本骨格として、その特異な結合様式を活かした、新たな物性の発現を試みてきた。

そこで本研究では、 π 共役骨格に硫黄一窒素三重結合を導入した新規ベンゾ[b]チオフェン誘導体 **1** の合成を計画している (Fig. 1)。

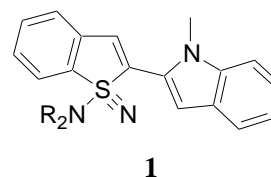


Fig. 1 Target compound **1**

その合成経路として、1979年に田村らが報告している *o*-メシチレンスルホニルヒドロキシルアミン (MSH) を用いてスルフィミンを合成する合成法³⁾を参考にし、ベンゾ[b]チオフェン誘導体のスルフィミン体を合成し、フッ素化剤である SelectfluorTM を用いて硫黄一窒素三重結合を導入する方法を考えている。本発表では、その進捗状況と今後の展開について発表する。

2. 実験

2-1. 2-(2-ベンゾチエニル)-*N*-メチルインドール (**2**) の合成

アルゴン雰囲気下、*N*-メチル-2-(トリブチルスタニル)インドール (1.2 mmol)、2-ブロモベンゾ[b]チオフェン (1.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.05 mmol) を脱水 THF に溶解させ、60 °C で3日間反応させた。生成物を中圧分取シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホル

An Investigation of Synthesis Method of Benzo[b]thiophene Derivatives Bearing S=N Triple Bond.

Takaya ISHII, Takayoshi FUJII

ム=9/1) で精製することで化合物 **2** の白色固体を得た(収率 89%)。

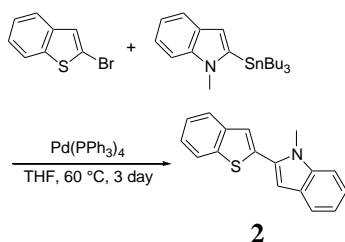
2-2. 化合物 **2** と MSH との反応

アルゴン雰囲気下, 化合物 **2** (1.0 mmol), MSH (1.2 mmol) をそれぞれジクロロメタンで溶解し, 0 °C に冷却した。MSH 溶液を, ベンズ[b]チオフェンの溶液へゆっくり滴下し, 室温へ昇温しながら 5 時間反応させた。生成物をジエチルエーテルにより洗浄することで化合物 **2** と MSH との塩である化合物 **3** の褐色固体を得た (収率 21%)。得られた塩 **3** (0.21 mmol) をメタノールに溶解させ, この溶液を 15%水酸化ナトリウム水溶液により 2 時間処理をしたイオン交換樹脂アンバーライトに通して, 溶媒を濃縮することで化合物 **4** の褐色固体を得た (収率 90%)。

3. 結果と考察

3-1. 化合物 **2** の合成

パラジウム触媒により, *N*-メチル-2-(トリブチルスタニル)インドールと 2-ブロモベンズ[b]チオフェンの Stille 反応を用いることで化合物 **2** を合成した (Scheme 1)。得られた化合物 **2** は, ¹H, ¹³C NMR スペクトルにより同定した。

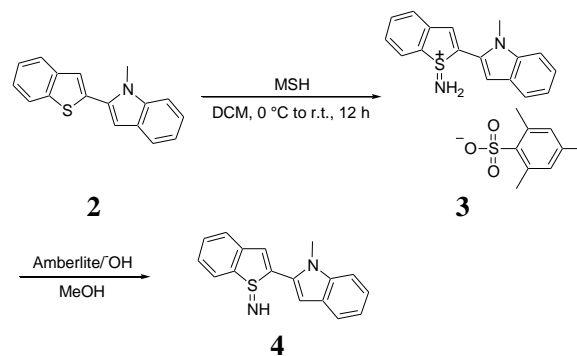


Scheme 1

3-2. 化合物 **2** と MSH との反応

ジクロロメタン中, 室温で化合物 **2** と MSH とを反応させ, 生成物をジエチルエーテルにより洗浄することで化合物 **3** を精製した。次

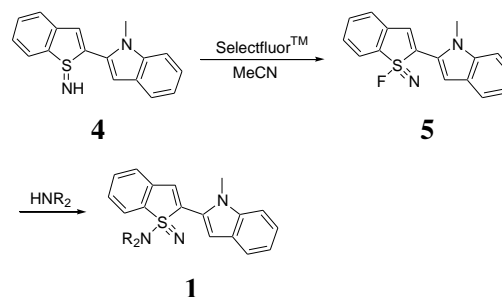
に得られた化合物 **3** を塩基性アンバーライトで処理することで中和し, その後溶媒を濃縮することで化合物 **4** を合成した (Scheme 2)。化合物の同定は, ¹H NMR 測定により行った。



Scheme 2

4. 今後の展開

化合物 **4** と Selectfluor™ とを反応させ, 硫黄—窒素三重結合を導入したベンズチオフェン誘導体 **5** を合成した後, アミノ基を導入することで目的化合物 **1** の合成を行う。



Scheme 3

5. 参考文献

- 1) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6197 (2004).
- 2) Y. Hayashi, Y. Matano, K. Suda, Y. Kimura, Y. Nakao, and H. Imahori, *Chem. Eur. J.*, **18**, 15972 (2012).
- 3) Y. Tamura, Y. Nishikawa, C. Mukai, K. Sumoto, M. Ikeda, and M. Kise, *J. Org. Chem.*, **44**, 1684 (1979).