

ジリチオビアリールとフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルの反応

日大生産工(院) ○久保田 聖矢

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

典型元素で架橋された π 共役骨格を有する複素多環式化合物は元素架橋 (ラダー) 型 π 共役化合物と呼ばれ, 高い光学・電気化学特性を示すものが多い¹⁾。これは, 元素架橋に伴う構造の剛直性によって, 分子内振動による無輻射失活が抑制されることに起因している。また, ラダー型の π 共役系では架橋元素上の化学修飾によって分子の双極子モーメントが大きく変化し, 修飾様式に固有の特性が認められる点も特徴である。

Baumgartnerらは, 2,2'-ビチオフェンの 3,3' 位をリン原子で架橋することで, 高い発光特性を有するジチエノホスホール (**1**) を合成した (Figure 1)。また, 化合物 **1** の発光特性は架橋リン原子の電子状態に依存しており, 置換基の導入によって異なる性質を示すことを明らかにしている²⁾。

また, 山口らは, ビス(スチリル)ベンゼン骨格をケイ素および炭素で架橋したラダー型分子 **2a-c** を合成した (Figure 1)。これらの化合物は, 分子中のケイ素原子数の増加にしたがって吸収・発光の各極大波長におけるレッドシフトが観測された。山口らはこれらの結果より, ケイ素原子と π 共役骨格との軌道間相互作用について考察しており, 典型元素がラダー型分子の π 共役系に大きな影響を与えることを報告している³⁾。

これらのことから, ラダー型分子では, 架橋典型元素による電子的効果に加えて, 元素上に導入された置換基との相乗効果によって, 特異な光学・電気化学特性を発現することが期待できる。

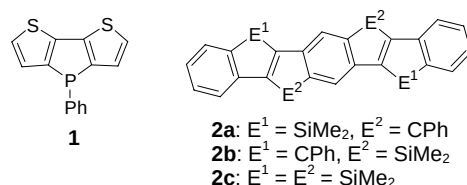
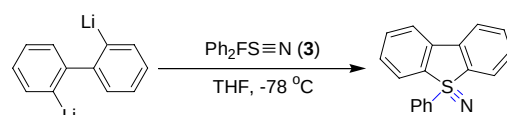


Figure 1

最近我々は, フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**3**) とジリチオビフェニルを反応させることで, 縮環分子内にS—N三重結合を導入したビフェニリレン(フェニル)- λ^6 -スルファンニトリルの合成に成功している (Scheme 1)⁴⁾。



Scheme 1

そこで今回, 化合物 **1** のビチオフェン骨格に着目し, 化合物 **3** とジリチオビチオフェンを反応させることで, 分子内に S—N 三重結合を有するラダー型 π 共役化合物の合成を試みたので報告する。

2 実験

2.1 化合物 **3** と 3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフェンの反応

3,3'-ジブromo-2,2'-ビチオフェンを, THF中, -78 °Cで 2.2 当量の n -BuLi/Hex溶液を加えてハロゲン-リチウム交換反応を行った後, THFに溶解した化合物 **3** を 1.1 当量加えることで反応を行った。

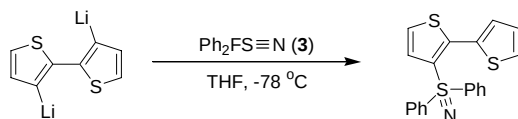
2.2 化合物 **3** と 5,5'位にシリル基を導入した 3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフエンの反応

3,3',5,5'-テトラブロモ-2,2'-ビチオフエンを, THF中, -78°C で2当量の $n\text{-BuLi/Hex}$ 溶液を加えて 5,5'位のハロゲン-リチウム交換反応を行った後, 2当量の各シリルクロライド (テトラメチルシリル (TMS) または $tert$ -ブチルジメチルシリル (TBDMS)) を加えることでシリル基の導入を行った。その後, -78°C で2.2当量の $n\text{-BuLi/Hex}$ 溶液を加えることで3,3'位のハロゲン-リチウム交換反応を行い, この溶液に, THFに溶解した化合物 **3** を -78°C で1.1当量加えて反応を行った。

3 結果および考察

3.1 化合物 **3** とジリチオビチオフエンの反応

THF中, -78°C で, 化合物 **3** と3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフエンの反応を行ったところ, 片方のチオフエン環に化合物 **3** の硫黄原子が結合した化合物が得られた (Scheme 2)。そのほかの生成物として, ジフェニルスルフィド, ジフェニルスルホキシミド, 2,2'-ビチオフエンが得られたことから, 目的の分子内環化反応は進行せず, 化合物 **3** のフッ素イオンの脱離に伴う置換反応のみが進行したと考えられる。

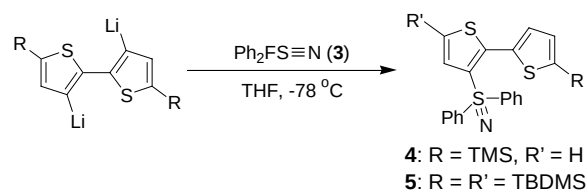


Scheme 2

3.2 化合物 **3** と 5,5'位にシリル基を導入した 3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフエンの反応

THF中, -78°C で化合物 **3** と 5,5'位に各種シリル基 (TMS基およびTBDMS基) を導入した 3,3'-ジリチオ-2,2'-ビチオフエンの反応を行ったところ, いずれの反応においても, 片方のチオフエン環に化合物 **3** の硫黄原子が結合した化合物 **4** (TMS) および **5** (TBDMS) の存在が確認された (Scheme 3)。また, TMS基を導入したビチオフエンとの反応では, 化合物 **3** が結合したチオフエン環のTMS基の脱離が確認された。TBDMS基を導入したビチオフエンとの

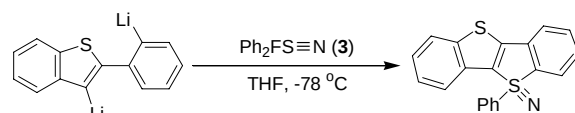
反応では, この脱離生成物が確認されなかったことから, TMS基の脱離は, 脱離基であるフッ素アニオンによるものであることが示唆された。TBDMS基においては, そのかさ高さによって脱離過程が抑制されたものと考えられる。



Scheme 3

4 今後の展開

これまでの反応結果から, 化合物 **3** とジリチオビチオフエンによる環化反応は進行しないものと考えられる。そこで, 環化反応の成功例であるビフェニレン(フェニル)- λ^6 -スルファニトリルの合成法を参考に, ベンゼン環とチオフエン環に架橋点を有するフェニルベンゾチオフエンと化合物 **3** の反応を試みることで, ヘテロテトラセン型ラダー分子の合成を試みる (Scheme 4)。



Scheme 4

5 参考文献

- 1) (a) Y. Ren, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1328. (b) A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.*, **2009**, 4, 1386
- 2) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6197.
- 3) S. Yamaguchi, C. Xu, H. Yamada, A. Wakamiya, *J. Organ. Chem.*, **2005**, 690, 5365.
- 4) T. Fujii, A. Itoh, K. Hamata, T. Yoshimura, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 5041.