

カルバゾールを導入した λ^6 -スルファンニトリル誘導体の合成と光物性

日大生産工(院) ○石井隆也 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

近年、カルバゾールは高い電子供与性を有するため、有機エレクトロニクス分野のビルディングブロックとして注目されている¹⁾。中でも、(*N*-カルバゾリル)フェニル基を有する化合物は、カルバゾール由来の熱的安定性、高い電荷輸送特性を示し有機 EL 素子の正孔輸送層やホスト材料などに用いられている。そのため、(*N*-カルバゾリル)フェニル基を骨格とした化合物に様々な置換基を導入し、新たな物性の発現を期待した研究が活発に行われている²⁾。

我々は、硫黄一窒素三重結合を有する λ^6 -スルファンニトリル類の合成、構造、反応性について研究している。今回、フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル³⁾と(*N*-カルバゾリル)フェニルリチウムを反応させ、4-(*N*-カルバゾリル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**1**) および 9,9'-[5-[ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニルフェニル]-1,3-フェニレン}ビス(9*H*-カルバゾール) (**2**) を合成した。更に、化合物 **1** を種々の求電子試薬と反応させ、化合物 **3** から **5** を合成し、それら化合物 **1** から **5** の光学特性の検討をした。

2. 実験

2-1. 化合物 **1** および **2** の合成

アルゴン雰囲気下、脱水 THF にブromoフェニルカルバゾール (1.5 mmol) を溶解させ、-78 °C に冷却した。次に *n*-BuLi を加えて 90 分間反応させ、-78 °C に冷却しておいたフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (1.0 mmol) の THF 溶液に滴下し、6 時間反応させた。溶液をジクロロメタンで回収し、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₃Cl / MeOH = 9 : 1) で精製することで化合物 **1** および **2** を淡黄色固体として得た (**1** : 46%, **2** : 18%)。

2-2. 化合物 **3** の合成

化合物 **1** (100 mg, 0.226 mmol) をアセトニトリルに溶解させ、0 °C に冷却した。過塩素酸ナトリウム水

溶液を加えて 1 時間反応した後、ジクロロメタンで回収し、減圧乾燥させ化合物 **3** を淡緑色固体として得た (97 mg, 81%)。

2-3. 化合物 **4** の合成

化合物 **1** (100 mg, 0.226 mmol) を脱水ジクロロメタンに溶解させ、0 °C に冷却した。トリフルオロメタンスルホン酸メチルを加えて 3 時間反応した後、減圧乾燥させ化合物 **4** を淡緑色固体として得た (93 mg, 73%)。

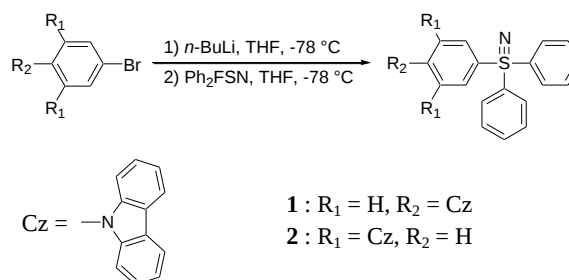
2-4. 化合物 **5** の合成

化合物 **1** (100 mg, 0.226 mmol) をアセトニトリルに溶解させた。無水酢酸を加えて 1 時間反応させた後、過塩素酸ナトリウム水溶液を加えた。反応溶液をジクロロメタンで回収、減圧濃縮し、黄緑色固体を得た。これをクロロホルム/ヘキサンで再結晶させ化合物 **5** を淡黄色固体として得た (18 mg, 27%)。

3. 結果・考察

3-1. 化合物 **1** および **2** の合成

ブromoフェニルカルバゾールを THF に溶解し、-78 °C で *n*-BuLi を加えてハロゲン—リチウム交換反応を行った。次に、フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルの THF 溶液を加えて反応させた (Scheme 1)。目的の化合物 **1** および **2** の同定は、¹H NMR により行った。



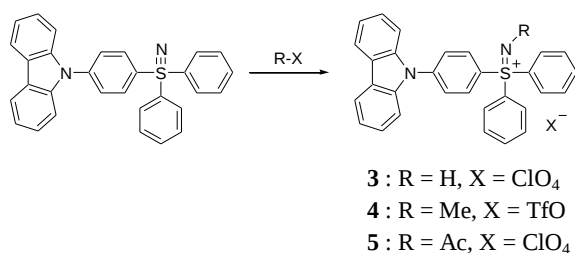
Scheme 1

Synthesis of λ^6 -Sulfanenitrile Derivatives Bearing Carbazole Units and Their Optical Properties

Takaya ISHII, Takayoshi FUJII

3-2. 化合物 3-5 の合成

化合物 **1** と種々の求電子試薬とを反応させ、化合物 **3-5** を合成した (Scheme 2)。各化合物の同定は、 ^1H NMR により行った。



Scheme 2

3-3. 化合物 **1** および **5** の X 線構造解析

化合物 **1** および **5** の単結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した (Figure 1, 2)。化合物 **1** の S(1)原子周りの立体化学は、N(1)-S(1)-C の結合角がそれぞれ 116° であり、正四面体の角度 109.5° よりも大きく、C-S(1)-C の結合角はそれぞれおよそ 101° と小さくなっていることから、歪んだ四面体構造を形成していることが分かった。S(1)-N(1)結合距離は $1.466(2) \text{ \AA}$ であり、トリフェニルスルファンニトリル ($1.462(3) \text{ \AA}$)⁴⁾ の S-N 三重結合の長さとはほぼ同様の値であるため、三重結合性を有していることが示唆された。化合物 **5** に関しては、N(1)-S(1)-C(1)の結合角は 103° であった。S(1)-N(1)結合距離は $1.560(3) \text{ \AA}$ とジメチルスルホンジイミンの S(1)-N(1)結合 $1.533(2) \text{ \AA}$ と似た値を示した。また、化合物 **1** および **5** のカルバゾールとベンゼン環同士のねじれ角はそれぞれ 49.9° 、 46.1° であった。

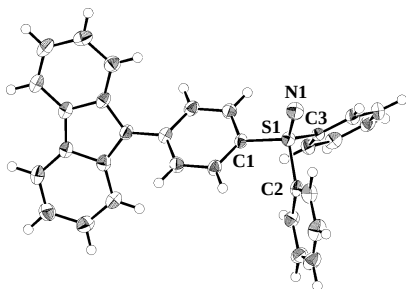


Figure 1. ORTEP drawing of **1**

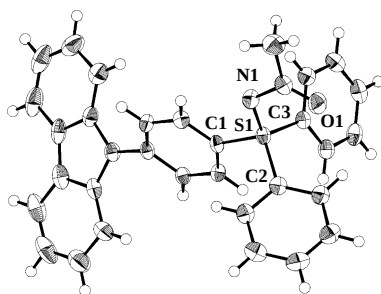


Figure 2. ORTEP drawing of **5** (ClO_4 anion are omitted for clarity)

3-4. 化合物 **1** から **5** の光学特性

化合物 **1** から **5** の UV-vis スペクトル測定を行ったところ、 235 nm 付近にベンゼン環の π - π^* 遷移に起因する吸収、 290 nm 付近にカルバゾールの n - π^* に起因する吸収が見られ、また、 370 nm 付近にカルバゾール部位とスルファンニトリル部位の分子内電荷移動遷移に基づく吸収が観測された (Figure 3)。

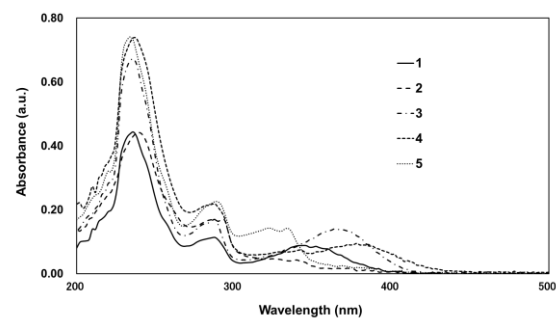


Figure 3. UV-vis spectra of **1-5** in CH_2Cl_2 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) at room temperature

次に化合物 **1** から **5** の蛍光、励起スペクトルを測定した結果、それぞれ 350 、 360 nm 付近に発光極大を持つ吸収が観測された (Figure 4)。

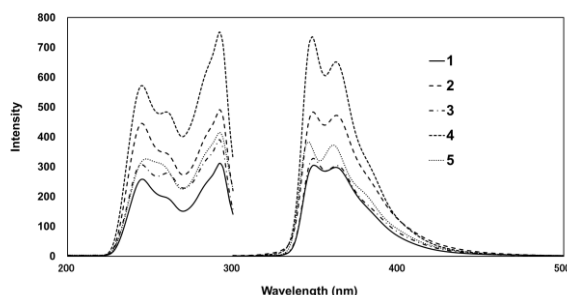


Figure 4. Emission spectra of **1-5** in CH_2Cl_2 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) at room temperature ($\lambda_{\text{exc}} = 292 \text{ nm}$)

4. 参考文献

- 1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- 2) W. Jiang, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, and Y. Qiu, *Org. Lett.*, **13**, 3146 (2011).
- 3) T. Yoshimura, H. Kita, K. Takeuchi, E. Takata, K. Hasegawa, C. Shimasaki, and E. Tsukurimichi, *Chem. Lett.*, **21**, 1433 (1992).
- 4) M. Ohkubo, T. Fujii, S. Ono, H. Morita, T. Yoshimura, E. Horn, and S. Sato, *J. Org. Chem.*, **62**, 3802 (1997).