

3,5-ジブロモフェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルと 2-置換ピリジンとの パラジウムカップリング反応

日大生産工(院) ○岡田 裕美

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

遷移金属錯体は光学特性や触媒活性など、様々な機能を発現できることから広い分野での研究が行われている。

なかでも、三座配位子の一種であるピンサー型配位子(Figure 1)¹⁾を有する金属錯体は、平面性が高く、中心金属のイリジウム(III)や白金(II)を配位子が3ヶ所でしっかりと固定するため、優れた熱安定性を示すとともに、剛直性から分子運動や励起状態における構造変化に伴う熱失活を抑制し、高効率の燐光発光が得ることができる²⁾。ピンサー型錯体はこのことから、最新の光化学技術の材料となり得ると盛んに研究されている。

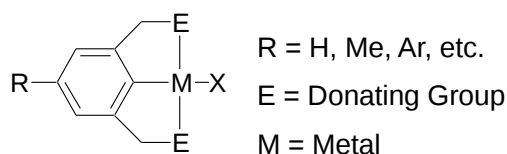
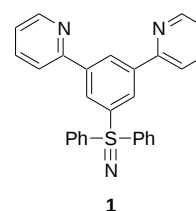
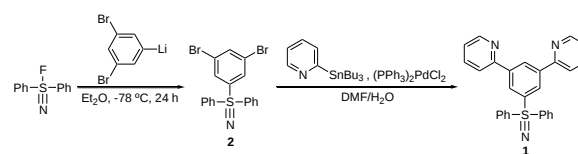


Figure 1. ECE coordination.

当研究室では硫黄-窒素三重結合を持つスルファンニトリルを反応基質とする種々のカップリング反応を行っている。その一例として、*m*-ターフェニルを有したスルファンニトリルの合成および単離に成功している³⁾。この化合物は室温中、青色発光を有し、*m*-ターフェニルよりも発光強度が高いという特徴を示した。

これらの背景をもとに、硫黄-窒素三重結合を有するピンサー型配位子である 3,5-ビス(2-ピリジル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファ

ンニトリル (**1**) の合成 (Figure 2) を Pd カップリング反応によって行うことを目的とした。本発表では、Pd カップリング反応によって化合物 **1** の合成検討を行ったので以下に報告する (Scheme 1)。

Figure 2. Molecular structure of compound **1**

Scheme 1

2 実験

2-1. 3,5-ジブロモフェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**2**) の合成

アルゴン雰囲気下、脱水ジエチルエーテル中、1,3,5-トリブロモベンゼンと 2.6 M *n*-BuLi を -78 °C で 1 時間反応させた。続いて、フルオロジフェニル- λ^6 -スルファンニトリルのジエチルエーテル溶液を加え、さらに 24 時間攪拌した。反応液をジクロロメタンで回収し、純水で洗浄した。ジクロロメタン層を減圧濃縮することで褐色のオイル状物質が得られた。このオイル状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより化合物 **2** を褐色固体と

Palladium coupling reaction with 3,5-dibromo phenyl (diphenyl) - λ^6 -sulfanenitrile
and 2-pyridine derivative

Yumi OKADA and Takayoshi FUJII

して得た (収率 14%)。

2-2. 3,5-ビス(2-ピリジル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**1**) の合成

アルゴン雰囲気下, 化合物 **2**, 2-トリ-*n*-ブチルスタニルピリジン, 塩化リチウム, ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム(II)を DMF/H₂O 混合溶媒中, 80 °C で 48 時間撹拌した。反応液をジクロロメタンで回収し, 純水で洗浄した。有機層を減圧濃縮して得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで, 褐色の油状物質を得た。

3 結果・考察

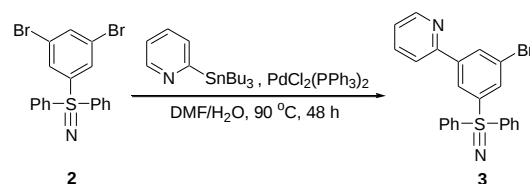
3-1. 3,5-ビス(2-ピリジル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**1**) の合成

化合物 **2** と 2-トリ-*n*-ブチルスタニルピリジンとの Stille カップリング反応 (Scheme 1) を行った際の条件検討を表 1 に示した。

Table 1. Examination of best condition

Entry	Temperature (°C)	Solvent	Yield (%)
1	80	THF/H ₂ O	recover
2	80	DMF/H ₂ O	40
3	90	DMF/H ₂ O	40
4	100	DMF/H ₂ O	decompound

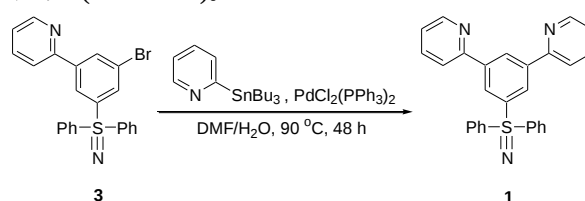
上記の条件で反応させた結果, 化合物 **1** は得られず, 片側にピリジンが置換した 3-ブロモ-5-(2-ピリジル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**3**) が 40%の収率で得られた (Scheme 2)。その後, 反応温度を 100 °C に上げて同様の反応を行ったが, 目的物は得られずにジフェニルスルフィドとスルホキシミドが得られた。



Scheme 2

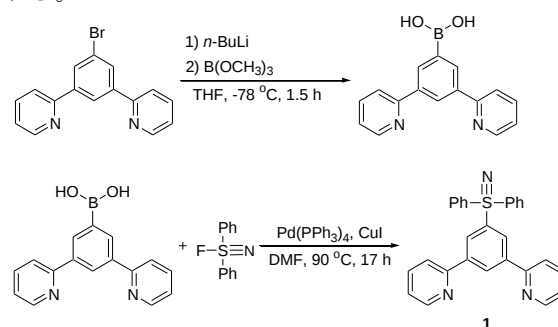
4 今後の予定

今回得られた化合物 **3** を用いて, 再度カップリング反応を行うことにより, 目的物の合成を行う (Scheme 3)。



Scheme 3

また, 1-ブロモ-3,5-ビス (2-ピリジル) ベンゼンを合成した後にスルファンニトリルを置換させる合成経路 (Scheme 4) での合成も試みる。



Scheme 4

5 参考文献

- 1) M. Albrecht and G. Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3750 (2001).
- 2) 滑川 友美, 筑波大学大学院 数理物質科学研究科 修士論文 (2011).
- 3) 椎名 裕樹, 日本大学生産工学部 応用分子化学科 卒業論文 (2013).