

Stille クロスカップリング反応による
硫黄-窒素三重結合を有するスルファンニトリル誘導体の合成

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。

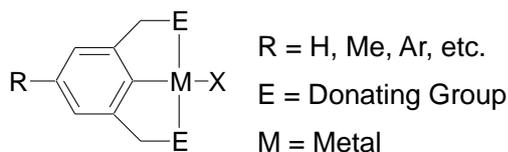


Figure 1. ECE coordination.

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)。

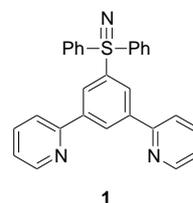
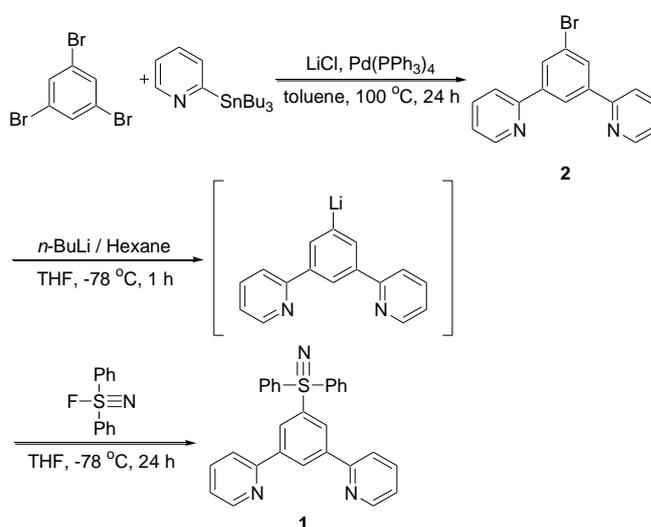


Figure 2. Molecular structure of compound **1**



Scheme 1

2 実験

2-1. 1-ブromo-3,5-ビス(2-ピリジル)ベンゼン (**2**)の合成

アルゴン雰囲気下、50 mL 枝付ナス型フラスコに 1,3,5-トリブromoベンゼン、トリ-*n*-ブチルスタニルピリジン、塩化リチウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (**0**) を加え、トルエンに溶解し 100 °C で 24 時間攪拌した。その後、反応溶液をジクロロメタンで回収し、飽和食塩水で 3 回水洗した。有機層を脱水処理後、減圧濃縮することにより得た褐色の液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール =

Synthesis of sulfanenitrile derivatives
bearing sulfur-nitrogen triple bond by Stille cross-coupling reaction
Yumi OKADA and Takayoshi FUJII

20 : 1) で精製し、黄褐色の固体を得た。

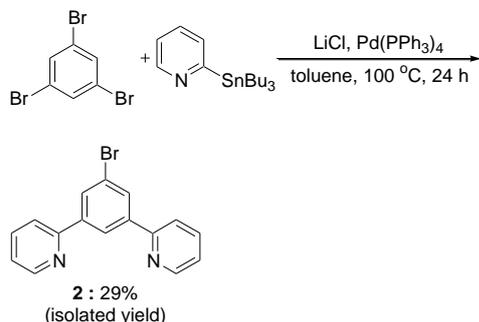
2-2. 3,5-ビス(2-ピリジル)フェニル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (**1**) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 **2** を脱水 THF に溶解させた。この溶液を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した後、2.6 M *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を滴下して 1 時間反応させた。この反応液に、既知の方法で合成したフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル/THF 溶液を加え、17 時間反応させた。水で反応を停止し、反応液をジクロロメタンで回収して純水で 3 回洗浄した。有機層を脱水処理後、ろ液を減圧濃縮して油状物質を得た。油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : メタノール = 9 : 1) で精製することにより褐色の油状物質を得た。

3 結果・考察

3-1. 1-ブロモ-3,5-ビス(2-ピリジル)ベンゼン (**2**) の合成

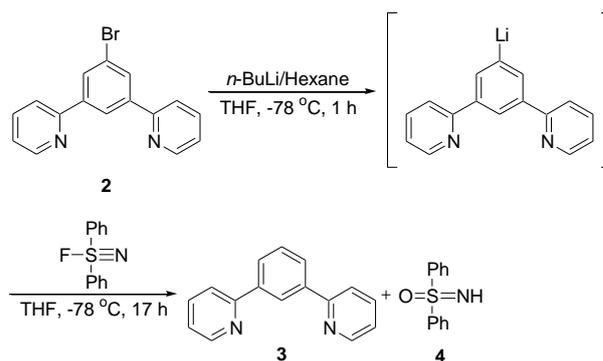
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 存在下、トルエン中で 1,3,5-トリブromoベンゼン、トリ-*n*-ブチルスタニルピリジンを $100\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間反応させた。得られた反応液をジクロロメタンで回収し、純水で水洗して減圧濃縮することで褐色の液体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで化合物 **2** を得た (収率 : 29%)。



Scheme 2

3-2. 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

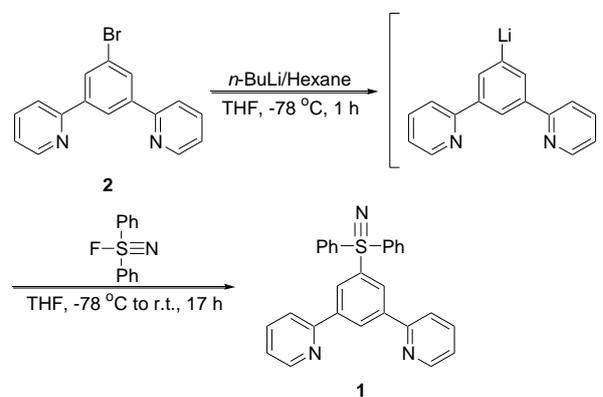
アルゴン雰囲気下、脱水 THF 中で化合物 **2** を *n*-BuLi と反応させることによって、ハロゲン-リチウム交換反応を行った。その後、生成したリチオ体とフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルを反応させたところ、1,3-(2-ピリジル)ベンゼン (**3**) と *S,S*-ジフェニルスルホキシミド (**4**) が得られた。



Scheme 3

4 今後の予定

反応条件を変えることで化合物 **1** を合成し、発光特性の調査を行う。



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, 日本大学大学院 生産工学研究科 修士論文 (2015).