

パラジウム触媒を用いたカップリング反応による カルボランスルフィド誘導体の合成

(阪大院工¹・阪大 OTRI²) ○峰松 夏希¹・西井 祐二^{1,2}・平野 康次^{1,2}

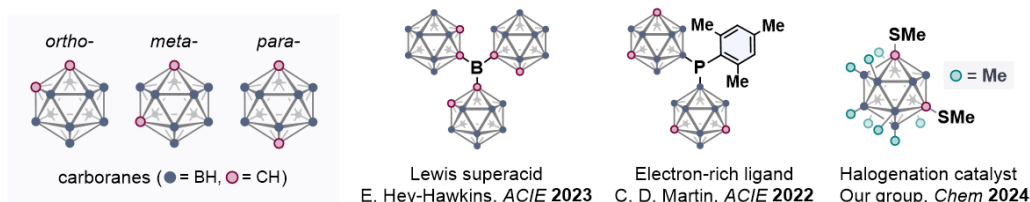
Synthesis of Carborane Sulfides by Palladium-Catalyzed Coupling Reaction (¹Graduate School of Engineering and ²Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University) ○Natsuki Minematsu,¹ Yuji Nishii,^{1,2} Koji Hirano^{1,2}

Carboranes are a series of aromatic cluster compounds with an icosahedral structure constructed with two carbon atoms and ten boron atoms. The carbon vertices of the cluster scaffold are electron-deficient, whereas the boron vertices are considerably electron-rich. This unique characteristic is beneficial for tuning electronic properties of the attached substituents. We herein developed a synthetic method for carborane sulfides through Pd-catalyzed coupling reaction of carborane thiols with aryl halides. The developed reaction system was also effective for the synthesis of di(carboranyl)sulfides, which exhibited considerably high catalytic activity and regioselectivity in the electrophilic halogenation of aromatic compounds.

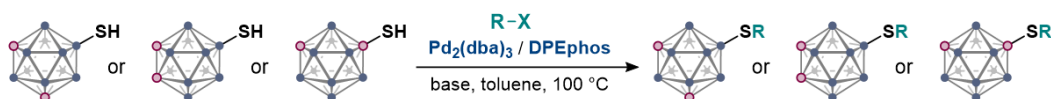
Keywords: Carborane, Palladium, Coupling reaction

カルボランは2個の炭素原子と10個のホウ素原子からなる正二十面体クラスター化合物であり、その電子的特性を利用した機能性分子の開発が最近注目を集めている(下図1)¹。本研究では、パラジウム触媒を用いた、カルボランチオールとハロゲン化合物とのカップリング反応によって、カルボランスルフィド誘導体の新規合成法を開発した(下図2)。本反応は、ジカルボランスルフィドの合成にも適用可能であり、生成物の一部は芳香族化合物のハロゲン化反応に優れた触媒活性を示した。

1. Selected examples of carborane-based functional molecules



2. This work: Pd-catalyzed synthesis of carborane sulfides



- 1 (a) J. Schulz, R. Clauss, A. Kazimir, S. Holzknecht, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218648. (b) M. O. Akram, J. R. Tidwell, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212073. (c) C. N. Kona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, 10, 402-413.