

P=C=S 骨格を有する新規ヘテロクムレンの合成

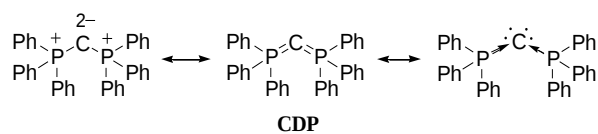
日大生産工(院) ○諸崎 友人

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

カルボジホスホラン(**CDP**)はリン原子を含むヘテロアレン化合物であり, *ab initio* 計算から中心炭素原子が Lone pair(LP)を二組有する 2 価の C(0)化合物であることが Frenking らによって示唆されている (Scheme 1)¹⁾。**CDP** の中心炭素原子は, リン配位子からの強力な σ 供与を受けるとともに, 中心炭素の n 軌道からリン配位子の σ^*_{P-C} 軌道への逆供与によって, ドナー-アクセプター型の結合を形成していることも示唆されており, 炭素の配位錯体として見なす方が適切であると提案されている²⁾。この観点から, **CDP** のリン配位子を他の配位子とすることで, 中心炭素原子の性質を幅広く変化させることができると示唆された³⁾。

当研究室では, カルボジ- λ^6 -スルファン(**CDS**)の合成に成功しており (Figure 1)⁴⁾, **CDP** と同様にその中心炭素は C(0)性を示すことを理論的および実験結果から明らかにしている^{4,5)}。**CDS** は **CDP** と異なり, 空气中で安定である。その要因として NBO 計算の結果から, 特に $n_C \rightarrow \sigma^*_{S-N}$ 相互作用の寄与が大きいことを示唆している。したがって, この骨格を **CDP** に導入することにより, P=C=S 骨格を有する新規ヘテロアレンの単離が可能となると考えられた。このため本研究では, 新規ヘテロアレン化合物[メチルイミノ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニル](トリフェニル- λ^5 -ホスホニウム)メタニド(**1**)の合成を行ったので以下に報告する。



Scheme 1

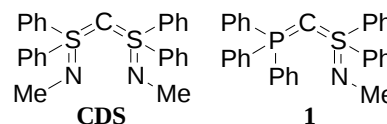


Figure 1

2 実験

2.1 N-メチル-S-フルオロ-S,S-ジフェニルイミノホルホニウムテトラフルオロボレート(**3**)の合成

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($\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$)に, トリメチルオキソニウムテトラフルオロボレート(Me_3OBF_4)を加えて 3 時間攪拌した。その後減圧濃縮し, DCM/AcOEt で再結晶することで目的化合物を得た。

2.2 前駆体化合物 **2** の合成

室温下, THF 中でメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド(Ph_3PMeBr)に *n*-BuLi を加えてメチル(トリフェニル)ホスホニウムイリド(Ph_3PCH_2)を発生させ, 0 °C の化合物 **3** の THF 溶液に加えて翌日まで昇温させた。純水で反応停止させ, Et_2O で抽出を行い, 脱水処理後に減圧濃縮し, MeCN/ Et_2O で再結晶することで目的化合物を得た。

2.3 ヘテロクムレン化合物 **1** の合成

化合物 **2** とカリウムヘキサメチルジシラジド(KHMDS)を重 THF 中-78 °C で反応させ, ^1H NMR 測定を行った。

3 結果と考察

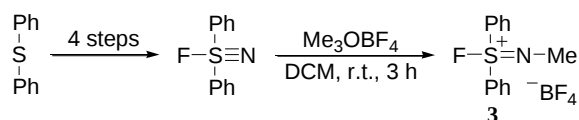
3.1 化合物 **3** の合成

$\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$ に Me_3OBF_4 を反応させ, 化合物 **3** の

Study of Synthesis of the Novel Heterocumulene Containing a P=C=S Skeleton

Tomohito MOROSAKI, Takayoshi FUJII

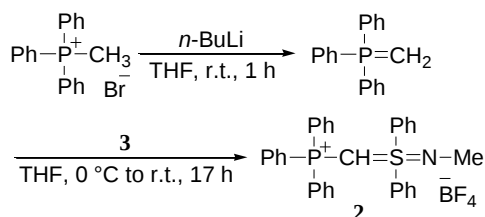
合成を行った (Scheme 2)。化合物の同定は ^1H , ^{13}C NMR 測定によって行った。また、単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにした。



Scheme 2

3.2 前駆体化合物 2 の合成

Ph_3PCH_2 と化合物 3 との反応により、前駆体化合物 2 を合成した (Scheme 3)。化合物の同定は ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR 測定によって行った。さらに化合物 2 の分子構造を、単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Figure 4)。化合物 2 の P-C (1.7279(17) Å) 結合長は、対応する化合物 4 (P-C: 1.705(3) Å) より長くなっており、S-C (1.6763(17) Å) 結合長は、対応する化合物 5 (S-C: 1.695(2) Å) より短くなっていた (Figure 3, 4)。また、化合物 2 の S=N 結合長 (1.5394(14) Å) は、対応する化合物 5 の S=N 二重結合長 (1.526(2) Å) より長くなっていた。このことから、 $n_{\text{C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-N}}$ 相互作用によって、化合物 2 の中心炭素原子の LP の電子が S 側に偏り、リン原子のカチオン性が向上していることが推測された。化合物 2 の P-C-S 結合角は $123.28(10)^\circ$ であり、4 の P-C-P 結合角 ($129.1(2)^\circ$) および 5 の S-C-S 結合角 ($118.0(1)^\circ$) の中間値となっていた。



Scheme 3

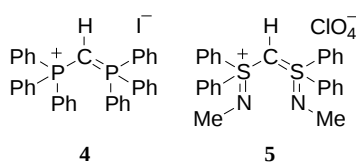


Figure 3

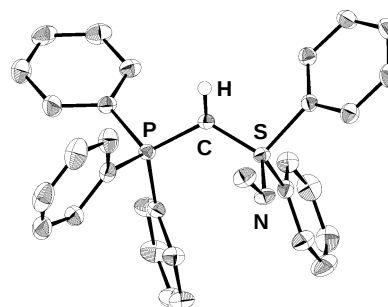


Figure 4 ORTEP drawing of 2 (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogen and BF_4^- anion). Selected bond length [Å] and angles [$^\circ$] : C(1)-P 1.7279(17), C(1)-S 1.6763(17), S-N 1.5394(14) ; P-C(1)-S 123.28(10).

3.3 ヘテロクムレン化合物 1 の合成

化合物 2 の脱プロトン化反応を、KHMDs を用いて重 THF 中、 -78°C で行った。目的化合物の生成は ^1H NMR で確認した。また、化合物 1 の生成を確認後、水を加えると分解したため、1 は水に対して不安定であることが示唆された。これはリン原子のカチオン性が高いため、求核性の高い OH^- イオンの求核攻撃を受けやすくなったためと推測された。

4 今後の展開

リン原子のカチオン性緩和のため、リン上のフェニル基に電子供与基 (Me, OMe) を導入し、新規ヘテロクムレンの単離を試みる。

5 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Nat. Chem.*, **1**, 295 (2009).
- 3) M. Alcarazo, *Dalton Trans.*, **40**, 1839 (2011).
- 4) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 5) 池田学, 藤井孝宜, 日本化学会第 89 春季年会 (日本大学), 2G5-03.