

ビスイミノスルホニウムビスイリドと Pd(II) イオンの反応

日大生産工(院) ○池田 学

日大生産工 藤井 孝宜

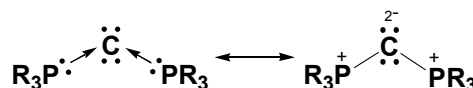
[緒言]

近年，錯体化学では，新規な配位子の報告が数多くされており，それらの金属錯体が有する化学的性質に注目が集まっている。特に，金属錯体の触媒能は錯体化学において関心が寄せられている分野の一つであり，より優れた触媒活性を発現させるための配位子の研究が盛んに行われている。特に，2 価の C(II) を有するカルベン化合物は，1991 年に Arduengo らが安定な含窒素環カルベン (NHC) の合成と単離に成功して以来，多くの関心を集めるようになった^{1,2)}。その後，Grubbs 触媒に代表されるように，NHC を配位子とする錯体の多くが安定で優れた触媒活性を示すことが報告されるようになり³⁾，カルベン化合物は錯体化学において重要な配位子の一つとして取り上げられるようになった。

カルベンの化学が大きな発展を遂げる一方で，最近ではカルボジホスホラン⁴⁾ ($R_3P=C=PR_3$) のようなビスイリド化合物に注目が集まっている。カルボジホスホランの中心炭素原子は sp^2 混成の状態にあり， $P=C=P$ 結合部が屈曲した構造を有している。Frenking らは，*ab initio* 計算の結果より，その中心炭素原子には 2 組の lone pair が存在していることを示唆しており，形式的に 2 価の C(0) を持つ化合物であることを提唱している (Scheme 1)⁵⁾。また，Beceiredo らは，分子中に $P=C=S$ 結合を有するビスイリドの中心炭素原子にも同様の傾向があり，中心炭素に配位能があることを報告している⁶⁾。しかし，これらの興味ある知見にも関わらず，配位子の多様性や錯形成に関する報告は殆ど無く，ビスイリド化合物が持

つ配位能には非常に興味を持たれる。

これまでに本研究室では， $S=C=S$ 結合を有する $(MeN)Ph_2S=C=SPh_2(NMe)$ (**1**) の合成に成功している⁷⁾。モデル化合物 $(MeN)Me_2S=C=SMe_2(NMe)$ (**1'**) を用いた *ab initio* 計算の結果より，その中心炭素原子の HOMO および HOMO-1 には結合に関与していない σ 性と p 性の lone pair がそれぞれ存在していることが示唆された (Figure 1)。さらに，最近我々は，Ag(I) を用いた化合物 **1** の錯形成 (Scheme 1) と，得られた錯体 **2**, **3** の X 線構造解析に成功しており (Figure 2)，化合物 **1** が炭素ドナーとして働くことを明らかにした。分子骨格中に $S=C=S$ 結合を有する化合物の錯形成に関する報告はなく，化合物 **1** の配位能には非常に興味を持たれる。本研究では，種々のカップリング反応で利用されている Pd(II) 錯体に焦点を当て，新規な Pd(II) 錯体の合成を試みたので報告する。



Scheme 1. Bonding situation in Carbodiphosphorane in terms of divalent carbon (0) (left) and the Lewis structure (right).

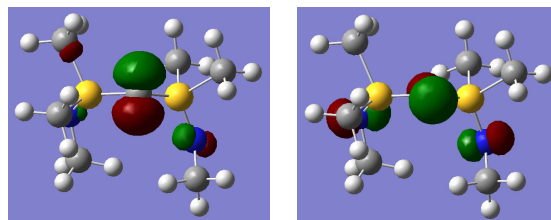
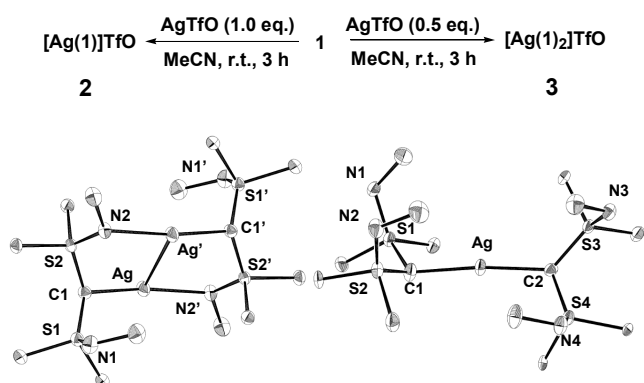


Figure 1. Highest occupied molecular orbitals of **1'**: HOMO (left) and HOMO-1 (right).

Reaction of the Bis-iminosulfonium Bisylide with Pd(II) Compounds

Manabu IKEDA, Takayoshi FUJII

Scheme 1

Figure 3. ORTEP drawing of **2** (left) and **3** (right) (50% probability thermal ellipsoids for all non-hydrogen atoms and phenyl groups).

[実験]

化合物 **1** と PdCl_2 の反応

概知の方法で合成した化合物 **1**⁷⁾ と PdCl_2 を 1:1 または 2:1 の比でジクロロメタン中、室温で 24 h 反応させた。反応後の溶液をろ別後、溶液を減圧濃縮したところ、褐色の固体がそれぞれ得られた。

[結果と考察]

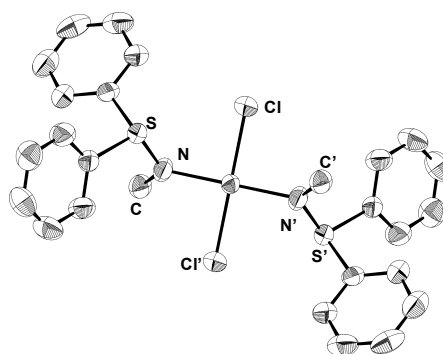
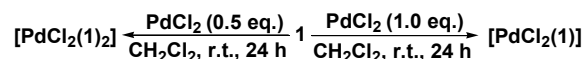
化合物 **1** と当量の PdCl_2 を Scheme 2 に従い反応させたところ、 ^1H NMR スペクトルの結果から複数の生成物が得られていることが分かった。得られた生成物をジクロロメタン / ペンタンを用いて再結晶を行った結果、オレンジ色の単結晶が得られた。X 線構造解析によってその構造を明らかにしたところ、化合物 **1** が分解して生じたと考えられる Ph_2SNMe が $\text{Pd}(\text{II})$ イオンに配位した錯体 **4** が得られていることが分かった。化合物 **2** と PdCl_2 を 2:1 で反応させた場合では、錯体 **4** と $\mathbf{1}\cdot\text{HCl}$ と考えられる生成物、およびジフェニルスルフィドが得られた。これらの結果から、化合物 **1** の Pd 錯体は非常に不安定であり、 C-S 結合の解裂を伴って錯体 **4** が生成することが示唆された。

[結言]

化合物 **1** と PdCl_2 との反応からは目的とする $\text{Pd}(\text{II})$ 錯体を得ることができず、複雑な生成物を与える結果となった。しかし、これま

の理論的な研究と実験結果から、化合物 **1** は中心炭素に 2 つの lone pair を有する $\text{C}(0)$ 化合物であることを支持している。化合物 **1** と $\text{Pd}(\text{II})$ イオンとの分解反応の機構に関しては、現在調査中である。

Scheme 2

Figure 2. ORTEP drawing of **4** (50% probability thermal ellipsoids for all non-hydrogen atoms).

[参考文献]

- 1) A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).
- 2) J. C. Garrison, W. J. Youngs. *Chem. Rev.*, **105**, 3978 (2005).
- 3) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1**, 953 (1999).
- 4) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. MacKellvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 5) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 6) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, V. Branchadell, N. Saffon-Merceron, T. Kato, G. Bertrand, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9078 (2007).
- 7) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).