

[イミノ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニリデンメチル]ジフェニルスルホニウムパークロレート
の合成，構造及び反応性

日大生産工(院) ○上原 寛之

日大生産工 藤井 孝宜

[諸言]

錯体化学は，色素や触媒，有機 EL，そして医療に至るまで幅広い分野への応用が期待できる学問として注目を集めている。特に，触媒化学は古くから盛んに研究が行われてきた分野の1つである。近年，触媒活性を高める強い電子供与能を有する有機金属配位子の研究に多くの関心が寄せられている。特に最近では，強い σ 供与性を有する新しい炭素ドナーとしてカルボジホスホラン(CDP) ($R_3P=C=PR_3$) のようなヘテロアレン化合物に注目が集まっている。これらの中心骨格 ($P=C=P$) は，剛直な構造を有するアレン ($R_2C=C=CR_2$) とは異なり大きく折れ曲がっている。興味あることに，Frenking らは CDP に対して *ab initio* 計算を行った結果，その中心炭素には結合に関与していない 2 つの lone pair の軌道が存在することを示唆しており，形式的に 2 価の C(0) の状態であることを提案している¹⁾。

これまでに当研究室では，分子中に $S=C=S$ 結合を有するビス[メチルイミノ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニリデン]メタン ((MeN)Ph₂S=C=SPh₂(NMe), **bism**) の合成と単離，および X 線構造解析にはじめて成功している²⁾。さらに，**bism** の中心炭素は金属イオンに対して配位能を有しており³⁾，2 価の C(0) を有する配位子として機能することが明らかにされている。空気中で安定な **bism** は，理論計算の結果から $n_C \rightarrow \sigma^*_{S-C, S-N}$ 相互作用

が強いことが示唆されており，この相互作用を弱めることにより中心炭素原子の電子供与性が向上することが考えられる。そこで本研究では，強い σ 供与性を有する $S=C=S$ 誘導体を合成することを目的に標題化合物 **2** の合成を試みたところ，[イミノ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニリデンメチル]ジフェニルイミノスルホニウムパークロレート (**1**) の S-N 開裂反応により合成できることを見出した。さらに，化合物 **2** の中心炭素の脱プロトン化のための末端の窒素原子のアシル化を試みた。

[実験]

[イミノ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニリデンメチル]ジフェニルスルホニウムパークロレート (**2**) の合成

2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン存在下，既知の方法で合成した化合物 **1** と 2,4-ジニトロフェニルスルフェニルクロリドを無水アセトニトリル中， $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ で反応させ化合物 **2** を得た。

化合物 **2** の末端窒素のアシル化

化合物 **2** と 1 当量の無水トリフルオロ酢酸を無水アセトニトリル中， 0°C で 1 時間反応させ，得られた油状の生成物をアセトニトリル / ジエチルエーテルで再結晶を行い白色の結晶を得た。

[結果及び考察]

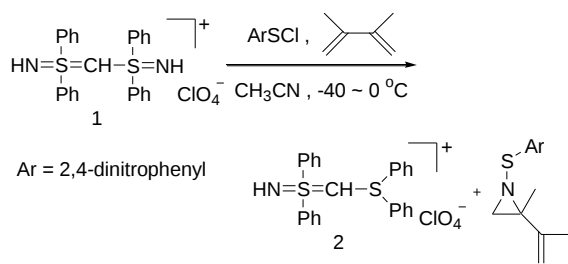
化合物 **2** の合成には当研究室で見出したトリフェニルスルファンニトリルとアリール

Synthesis, Structure, and Reactivities of [imino(diphenyl)- λ^6 -sulfanylidene methyl]diphenylsulfonium perchlorate

Hiroyuki UEHARA, Takayoshi FUJII

スルフェニルクロリドとの反応による S-N 開裂反応を利用した⁴⁾。これは、生成物として対応するスルホニウム塩と反応活性種であるスルフェニルナイトレンを生じる反応である。実際、スルフェニルナイトレンのトラップ剤として 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを用いた。

Scheme 1



Scheme 1 に従って化合物 **2** の合成を行い、得られた黄色の生成物を¹H NMR, ¹³C NMR, FAB-mass, IR 測定によって同定を試みた。その結果、¹H NMR, ¹³C NMR, IR 測定では目的生成物と考えられるピークが確認でき、FAB-mass 測定では陽イオン分子イオンピーク ($M^+ - ClO_4^- = 400$) が観測された。さらに、化合物 **2** の単離精製に成功し、X 線構造解析によりその構造を明らかにした (Figure 1)。

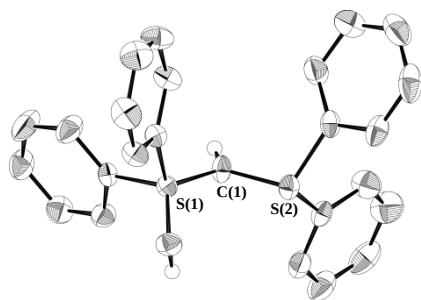


Figure 1. ORTEP drawing of **2** (50% probability thermal ellipsoids omitted all hydrogen and perchlorate ion).

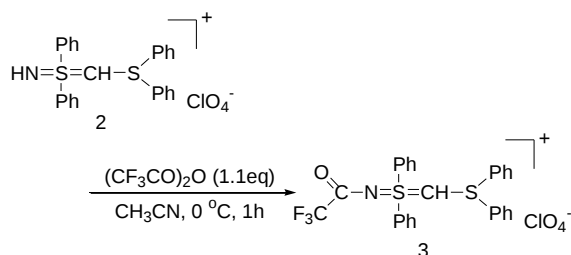
その結果、S(1)-C(1)-S(2)結合角は 116.8°となり、化合物 **1** の対応する結合角 (121.1°) と比べて小さくなっていることがわかった。これは、S-N 結合の開裂によって $n_C \rightarrow \sigma^*_{S-C, S-N}$ 相互作用が弱まったためであると考えられる。

さらに、S-C-S 結合角が 121°から 116°へ小さくなったことでよりテトラヘドラルな構

造となり、中心炭素の s 性が下がることで lone pair の電子密度が高くなっていることが示唆された。

次に、Scheme 2 に従って化合物 **2** の末端窒素のアシル化を行い、得られた結晶を¹H NMR, IR 測定により同定を行った。その結果、目的生成物と考えられるピークが確認できた。

Scheme 2



[結言]

トラップ剤として 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを用いて化合物 **1** の S-N 結合の開裂を起させた化合物 **2** を合成することで、さらに、化合物 **2** の単離に成功し、X 線構造解析によりその構造を明らかにすることができた。また、化合物 **2** の末端窒素のアシル化に成功した。

[今後の展開]

化合物 **3** の中心炭素の脱プロトンを行い、強い供与性を有する S=C=S ヘテロアレン配位子を合成する。

[参考文献]

- 1) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, No. 14 (2002).
- 3) 池田 学, 日本大学院修士論文 (2010).
- 4) T. Fujii, T. Kousaka, and T. Yoshimura, *Tetrahedron Letters* **43**, 5841 (2002).