

S(VI)=C=S(IV) ヘテロアレンの合成及び反応性

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、CDP と類似した構造を持ち、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示唆されている。空气中で安定な **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 $S=C=S$ 誘導体の合成を目的に [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** の末端窒素原子のトリフルオロアセチル化、中心炭素の脱プロトン化を行うことで S(VI)=C=S(IV) ヘテロアレン (**4**) の合成に成功した。また、化合物 **4** と銀イオンとの反応性を検討したので報告する。

[実験]

化合物 **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、ジエチルエーテル洗浄、アセトニトリル / ジエチルエーテル二液再結晶を行い、黄色の結晶を得た。

化合物 **3** の合成

化合物 **2** と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。

化合物 **4** の合成

化合物 **3** をメタノールに溶解させ、塩基性イオン交換樹脂アンバーライトを用いたカラムに通し、その後減圧濃縮し、褐色の結晶を得た。

Synthesis and Reactivities of S(VI)=C=S(IV) Heteroallene

Hiroyuki UEHARA, Takayoshi FUJII

化合物 4 と AgOTf の反応

化合物 4 と AgOTf を無水ジクロロメタン中、室温で 3 時間反応させ、得られた生成物をメタノール / 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⁾。実際、反応活性種の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-ブタジエン存在下、Scheme 1 に従って化合物 2 の合成を行った。

化合物 2 は単離精製に成功し、X 線構造解析によりその構造を明らかにした。その結果、化合物 1 の対応する結合角 (121.1°) に比べて S(1)-C(1)-S(2) 結合角が 116.8° と小さくなっていることがわかり、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 結合角が小さくなったことでより四面体構造となり、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。

Scheme 1

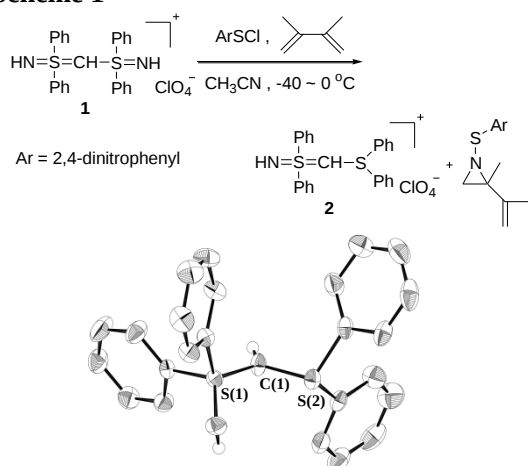
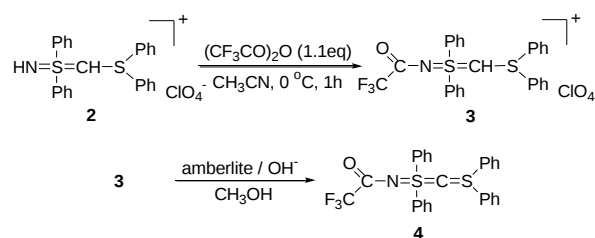


Figure 1. ORTEP drawing of 2 (50% probability thermal ellipsoids omitted all hydrogen and perchlorate ion).

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

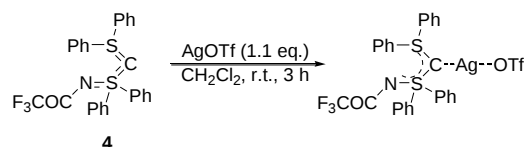
果、目的生成物と考えられるピークが確認できた。さらに、化合物 3 の脱プロトン化を行ったところ、¹H NMR 測定で中心炭素のプロトンの消失が確認でき、化合物 4 の合成を確認した。化合物 4 は、重クロロホルム中で酸との反応によるプロトン化が起きていると示唆され、その中心炭素の活性を確認することができた。

Scheme 2



また、化合物 4 と AgOTf の反応を行ったところ、¹H NMR 測定からフェニル基のオルトプロトンに帰因するダブレットの高磁場シフトを確認することができ、Ag⁺ イオンが中心炭素に配位していることが示唆された。

Scheme 3



[結言]

化合物 1 の S-N 結合開裂による化合物 2 の合成を見出し、さらに化合物 2 の末端窒素のトリフルオロアセチル化、中心炭素の脱プロトン化を行い、S(VI)=C=S(IV) ヘテロアレン (4) の合成に成功した。また、化合物 4 の中心炭素に活性があり、Ag⁺ イオンとの反応による Ag 錯体の形成が示唆された。

[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).