

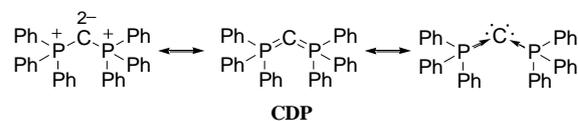
新規P(V)=C=S(VI)ヘテロクムレンの合成と構造

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ローンペア(LP)を2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C(0)炭素上のLPは, 双方とも金属原子への配位能を有するため, 強力な σ 供与性を持つことが実験的に明らかにされている²⁾。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)³⁾, CDPと同様にその中心炭素はC(0)性を示し, 遷移金属への配位能を有することを理論的および実験的結果から明らかにしている⁴⁾。CDSはCDPと異なり, 空気中で安定である。その要因としてNBO計算結果より, 特に $n_C \rightarrow \sigma^*_{S-N}$ 相互作用の寄与が大きいことが示唆されており, この骨格をCDPに導入することで, 強力な σ 供与性と空気中の安定性を兼ね備えたヘテロアレンを合成できると考えた。我々はこれまでに, CDPおよびCDS双方を基本骨格に含む, 新規P-C-Sヘテロアレン化合物 $Ph_3P=C=SPh_2(NMe)$ (2)の不活性雰囲気下での合成に成功し, 遷移金属への配位能を明らかにしている (Figure 1)^{5,6)}。本研究では, P=C=S化合物の単離を目的として, リン原子の置換基に電子供与基を導入することで, 目的化合物が空気中でも安定に存在できることを明らかにした。今回, 電子供与性基として*N,N*-ジメチルアミノフェニル基を導入した化合物1の合成・単離およびX線構造解析に成功したので報告する。



Scheme 1

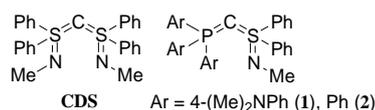
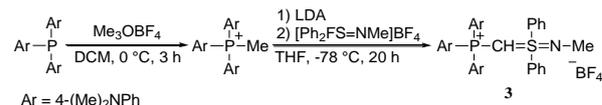


Figure 1

2 結果・考察

化合物3は, トリ[4-(ジメチルアミノ)フェニル]ホスフィン Meerwein 試薬メチル化した後, LDAを用いてリンイリドを発生させ, $[Ph_2FS=NMe]BF_4$ と反応させることで80%の収率で得た (Scheme 2)。

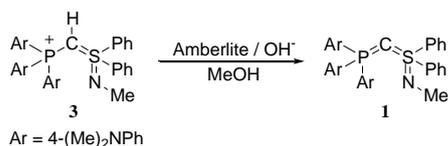


Scheme 2

化合物3をAmberlite(OH)で処理し, 化合物1の黄色粉末を収率90%で得た (Scheme 3)。³¹P NMR測定において, 化合物1のシグナル ($\delta = -0.01$ ppm)は, 前駆体3 ($\delta = 12.8$ ppm)と比較して高磁場側に観測された。また, 化合物1の中心炭素は, ¹³C NMRにおいて $\delta = 21.9$ ppmにダブルレット ($^1J_{PC} = 55.3$ Hz)のピークとして現れた。化合物1をアセトニトリル/ジエチルエーテルで再結晶することで単結晶が得られたため, X線構造解析によってその分子構造を明らかにした (Figure 2)。

Synthesis and Structure of Novel P(V)=C=S(VI) Heterocumulene

Tomohito MOROSAKI, Takayoshi FUJII



Scheme 3

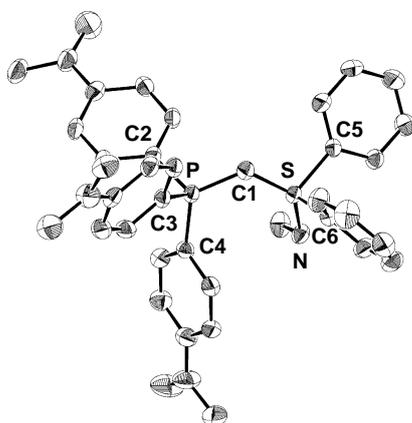


Figure 2 ORTEP drawing of **1** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogen.)

Table 1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **1**, **CDP**, and **CDS**

	1	CDP	CDS
P-C	1.663(3)	1.635(5)	-
S-C	1.602(2)	-	1.636(2)
S-N	1.558(2)	-	1.550(8)
E-C-E	125.59(15)	130.1(6)	116.8(2)

化合物 **1** の P-C 結合長 (1.663(3) Å) は, **CDP** (1.635(5) Å) より長く, S-C 結合長 (1.602(2) Å) は, **CDS** (1.636(2) Å) よりも短くなっていた (Table 1)。P-C-S 結合角は 125.59(15)°であった。化合物 **1** の電子構造について知見を得るため, B3LYP/6-31G(d,p)レベルで *ab initio* 計算を行った。NBO 計算の結果から, 化合物 **1** の HOMO (σ_C -LP) および HOMO-2 (π_C -LP) において, 中心炭素上に σ 性および π 性の LP が存在しているため, C(0)化合物となっていることが示唆された。HOMO-1 は, S=N 部位の窒素上の LP であったが, π 性の LP であることから, 遷移金属や他原子との結合形成には関与しないことが推測された。また, **CDS** の中心炭素上の LP のエネルギー準位

(HOMO = -0.174 eV, HOMO-1 = -0.189 eV) と比較して, 化合物 **1** の対応する LP のエネルギー準位 (HOMO = -0.078 eV, HOMO-2 = -0.155 eV) が高くなっていることから, 中心炭素原子の σ 供与性が強くなっていることが示唆された。NBO second-order perturbation analysis の結果から, 中心炭素上の 2 組の LP は, S-N, S-C_{Ph}, P-C_{Ar} の σ^* 軌道との相互作用によって安定化されていることがわかった。特に, σ_C -LP は σ^* S-N (18.2 kcal/mol), σ^* P-C4 (18.0 kcal/mol) と相互作用しており, π_C -LP は σ^* S-C6 (29.5 kcal/mol), σ^* P-C2 (12.7 kcal/mol), σ^* P-C3 (14.6 kcal/mol) と相互作用していた。また, σ_C -LP の *s* 性は 26.2%であった。対照的に, π_C -LP は *p* 性が 100%であった。以上の結果から, 化合物 **1** は C(0)性を有し, σ_C -LP の安定化において S=N 部位の寄与が示唆された。**CDP** の反応性として, B(C₆F₅)₃ と組み合わせることでフラストレイティド・ルイスペアとして小分子を活性化することが報告されている⁷⁾。このため, 化合物 **1** のさらなる反応性の調査を目的として B(C₆F₅)₃ との反応を検討中であるので, その結果も併せて報告する。

3 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) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 4) 池田学, 藤井孝宜, 日本化学会第 89 春季年会, 2G5-03 (2009).
- 5) 諸崎友人, 藤井孝宜, 日本化学会第 92 春季年会, 3K4-56 (2012).
- 6) 諸崎友人, 藤井孝宜, 第 38 回有機典型元素化学討論会, P-12 (2011).
- 7) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, and R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5788 (2010).