

新規 Se(IV)=C=S(VI)ヘテロクムレンの合成

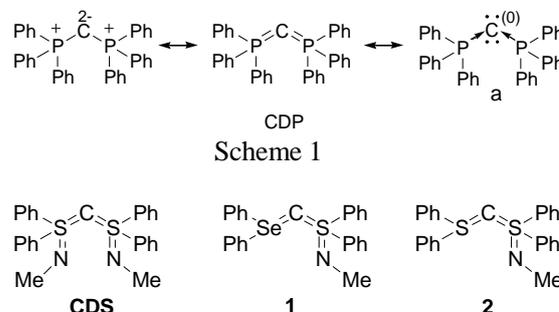
日大生産工(院) ○鈴木 翔
 諸崎 友人
 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

2価2配位炭素上に σ 性のlone pair (LP) を有する*N*-ヘテロ環カルベン (NHC) は、その強い σ 供与性から有機金属錯体の配位子として利用されている。これまでに、高い触媒活性をもつ NHC錯体が数多く報告され、NHCは遷移金属錯体における有効な支持配位子として認知されている。これに対して、最近カルベンに類似し、NHCよりも強力な電子供与性を示す0価2配位炭素化合物が注目されている。その1つであるカルボジホスホラン (CDP, Scheme 1) は、1961年にRamirezらによって最初に合成され¹⁾、構造や反応性の研究がなされてきた^{2),3)}。最近、Frenkingらによる*ab initio*計算の結果、CDPの中心炭素は、P-C結合にほとんど関与していない π 型 (HOMO) と σ 型 (HOMO-1) の2組のLPを持つことが示唆された⁴⁾。そのため、CDPはホスフィンによって安定化された0価2配位炭素化合物 ($\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{C}^{(0)} \leftarrow \text{PPh}_3$) と見なすことができる。

当研究室では、S(VI)=C=S(VI)骨格を有するカルボジスルファン (CDS, Figure 1) の合成と単離に成功している⁵⁾。CDSは、*ab initio*計算の結果より、中心炭素原子上に2組のLPを有する0価2配位炭素化合物であることが示唆され、その中心炭素のLPは、硫黄-炭素または窒素の反結合性軌道と $n-\sigma^*$ 相互作用することによって安定化されている。

最近我々は、中心炭素の反応性を明らかにするため、CDSの一方のS(VI)をS(IV)に置換したS(IV)=C=S(VI)ヘテロクムレン $\mathbf{2}$ を合成し、その性質について検討している⁶⁾。その結果、 $n-\sigma^*$ 相互作用の減少により、化合物 $\mathbf{2}$ の中心炭素上の電子密度が高くなっていることが¹³C NMR等の結果より示唆された (Figure 1)。そこで今回、基本骨格に初めてSe原子を導入したSe(IV)=C=S(VI)ヘテロクムレン $\mathbf{1}$ の合成及び反応性について検討したところ興味ある知見が得られたので報告する。



2. 実験方法

2.1 化合物 $\mathbf{3}$ の合成

リチウムジイソプロピルアミド (LDA) の THF/ヘプタン/エチルベンゼン溶液を -78°C で $[\text{MePh}_2\text{Se}]\text{BF}_4$ と $[(\text{Ph})_2\text{FS}=\text{NMe}]\text{BF}_4$ の無水 THF 溶液に加えて16時間反応させた。反応溶液を純水で反応停止させ、ジクロロメタン (DCM) で抽出し、THFで洗浄後、アセトニトリル/ Et_2O で再結晶することで、無色透明結晶の化合物 $\mathbf{3}$ を得た。

2.2 化合物 $\mathbf{1}$ の合成

無水THF中、 -78°C で化合物 $\mathbf{3}$ とカリウムヘキサメチルジシラジド (KHMDs) を反応させた。反応溶液を減圧濃縮後、 Et_2O で抽出を行い、黄色固体の化合物 $\mathbf{1}$ を得た。

2.3 化合物 $\mathbf{4}$ の合成

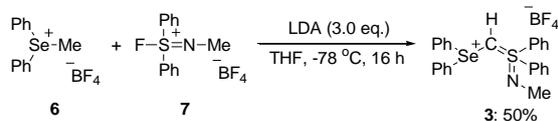
無水 Et_2O 中、 -40°C で化合物 $\mathbf{1}$ とメチルトリフレート (MeOTf) を反応させた。反応溶液を純水で反応停止させ、DCMで抽出し、DCM/ Et_2O で再結晶することで、無色透明結晶の化合物 $\mathbf{4}$ を得た。

2.4 化合物 $\mathbf{5}$ の合成

MeOH 中、 -20°C で化合物 $\mathbf{1}$ とトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を反応させた。反応溶液を純水で反応停止させ、DCMで抽出し、 MeOH で熱再結晶することで、無色透明結晶の化合物 $\mathbf{5}$ を得た。

3. 結果と考察

化合物**3**は、Scheme 2の合成法に従って合成した。化合物**6**の脱プロトン化により $[\text{Ph}_2\text{Se}=\text{CH}_2]$ を発生させ、化合物**7**と反応させることで化合物**3**を得た (収率 50%)。



Scheme 2

化合物**3**の同定は、 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{77}Se NMRで行い、その分子構造をX線構造解析により明らかにした。

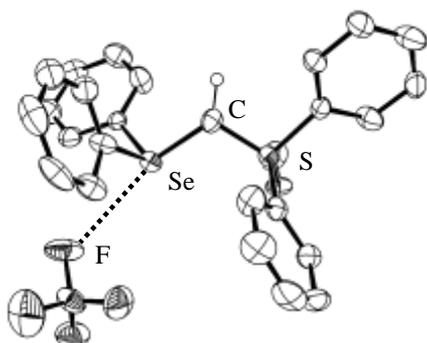
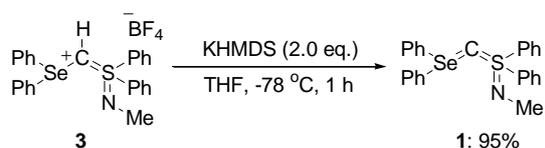


Figure 2. ORTEP drawing of **1** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens (except for that on C_{center})).

化合物**3**のSeと対アニオン BF_4^- のFの原子間距離 $\text{C}\cdots\text{F}$ (3.27 Å) は、ファンデルワールス半径の和 (3.37 Å) よりも短かった。また、 $\text{C}-\text{Se}\cdots\text{F}$ は、直線構造 (168.4°) であり、Seは歪んだ三方両錐構造を示した。これらの結果から、Se原子は超原子価を形成していることが分かった (Figure 2)。

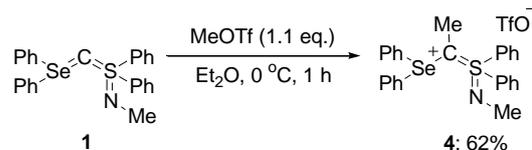
化合物**1**は、化合物**3**とKHMDSを反応させることで得られた (収率 95%) (Scheme 3)。



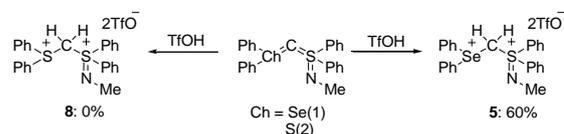
Scheme 3

^{13}C NMR測定において、化合物**1**の中心炭素のシグナルは、49.9 ppmに観測された。この値は、化合物**2**とCDSの中心炭素のシグナル (36.9 and 39.9 ppm)⁶よりも低磁場シフトしていた。CDSの片側をS(IV)に置換した際の変化として、 $n-\sigma^*$ 相互作用の減少による中心炭素原子の高磁場シフトが起こったが、Se(IV)を導入した場合には、低磁場シフトすることが分かった。化合物**1**の中心炭素の反応性を調査するため、MeOTf及びTfOHとの反応を行った。

化合物**1**とMeOTfの反応では、中心炭素がメチル化された化合物**4**が得られたため、CDSと同様に中心炭素に求核性があることが分かった (収率 62%) (Scheme 4)。次に、化合物**1**とTfOHとの反応では、ジカチオンである化合物**5**が得られた (収率 60%) (Scheme 5)。化合物**2**では、ジカチオンが得られないことからSe(IV)の導入は、中心炭素の求核性を向上させることが分かった。この結果は、 ^{13}C NMR測定における中心炭素の低磁場シフトと逆行しており、興味深い結果であった。



Scheme 4



Scheme 5

4. 今後の展開

化合物**1**の単結晶を精製し、X線構造解析からその構造を明らかにする。また、得られたX線構造をもとに電子軌道計算を行い、その電子状態を明らかにする。

5. 参考文献

- 1) F. Ramirez and N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 2) A. T. Vincent and P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 617 (1972).
- 3) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, **48**, 1 (1983).
- 4) R. Tonner and F. Öxler, B. Neümüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 5) T. Fujii and T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 6) 鈴木翔, 諸崎友人, 藤井孝宜, 日本化学会第93春季年会(日本大学), 3PA-61 (2013).