

# $S^{II} \rightarrow CH \leftarrow S^{II}$ 化合物と銀 (I) との反応

日大生産工(院) ○飯島 燎

諸崎 友人

日大生産工 藤井 孝宜

## 1. 緒言

強力な電子供与性を有する炭素配位子に 0 価 2 配位炭素化合物カルボンがある。カルボンは、N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) より、強力な電子供与性を示すことから、様々な分野での利用が期待されている。

NHC に代表される 2 価炭素化合物カルベンは、中心炭素原子上に  $\sigma$  性の非共有電子対 (Lone Pair : LP) と空の p 軌道を有するため、強い  $\sigma$  供与性と弱い  $\pi$  受容性を示すことが知られている (Figure 1a)<sup>1)</sup>。それに対して、カルボンは、中心炭素原子上に  $\sigma$  性と  $\pi$  性の 2 つの LP を持つため、 $\sigma$  供与性だけでなく、 $\pi$  供与性を示すことから、NHC より、強力な電子供与性を有していることが明らかになっている (Figure 1b)。また、配位子 L と中心炭素間の結合は、一般的な金属錯体と同様であるので、カルボンは、0 価の炭素が 2 つの配位子 L によって安定化された炭素錯体 ( $L \rightarrow C^0 \leftarrow L$ ) と見なすことができる<sup>2)</sup>。

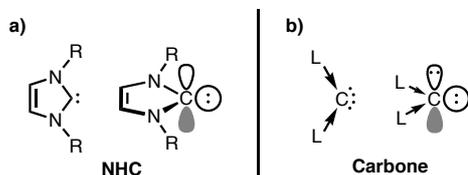


Figure 1

当研究室では、16 族元素である硫黄を用いた初めてのカルボンとして  $S^{IV} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  カルボン (カルボジスルファン : CDS) の合成と単離に成功している (Figure 2)<sup>3)</sup>。ab initio 計算の結果より、CDS は、中心炭素原子上に  $\sigma$  性と  $\pi$  性の 2 つの LP を有するカルボンであることが示唆された。また、中心炭素原子上の LP は、硫黄原子上の反結合性軌道  $\sigma^*_{S-N, S-C}$  との  $n-\sigma^*$  相互作用によって安定化されていることが示された<sup>3)</sup>。

最近、我々は CDS の中心炭素の反応性を明らかにするため、CDS の片側の  $S^{IV}$  を  $S^{II}$  に置換した  $S^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  カルボン **1** を合成し、その反応性を検討したところ、 $n-\sigma^*$  相互作用の減少により、カルボン **1** の中心炭素の反応性が向上することを明らかにした<sup>4)</sup>。このことから、CDS の

2 つの  $S^{IV}$  を  $S^{II}$  に置換した  $S^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{II}$  カルボン **2** は、より高い反応性を示すことが考えられる。そこで、今回、高い反応性を示すと考えられるカルボン **2** の前駆体 **5** の合成に成功し、化合物 **5** における中心炭素上の反応性の検討を行ったので報告する。

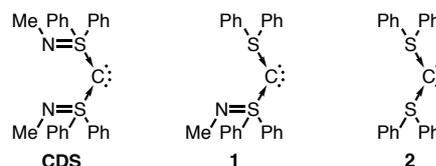


Figure 2

## 2. 実験

### 2.1 ジプロトン化塩 **4** の合成

化合物 **3** に 11 当量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を  $-40$  °C で添加し、その後、室温で 17 時間反応させた。反応後、純水を加え、DCM/MeOH 溶液で抽出し、溶媒を減圧濃縮後、MeCN/Et<sub>2</sub>O で再結晶を行うことで、ジプロトン化塩 **4** を得た。

### 2.2 化合物 **5** の合成

無水 THF 中、 $-40$  °C でジプロトン化塩 **4** にナトリウムアミド (NaNH<sub>2</sub>) を添加し、室温で 1 時間反応させた。反応後、ろ過を行い、溶媒を減圧濃縮し、得られた残渣を DCM/Et<sub>2</sub>O で再結晶を行うことで、化合物 **5** を得た。

### 2.3 銀錯体 **6** および銀 2 核錯体 **7** の合成

イオン交換樹脂 Amberlite (Cl<sup>-</sup> form) を用いて対アニオン交換したジプロトン化塩 **4-Cl**<sub>2</sub> と酸化銀 (Ag<sub>2</sub>O) を遮光しながら、MeOH 中、 $0$  °C で 6 時間反応させた。反応後、ろ過を行い、溶媒を減圧濃縮することで黄色個体を得た。

### 2.4 トリカチオン銀錯体 **8** の合成

無水 DCM 中、室温で化合物 **5** とトリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) を遮光しながら、3 時間反応させた。反応後、ろ過を行い、溶媒を減圧濃縮し、得られた残渣を DCM/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで、トリカチオン銀錯体 **8** を得た。

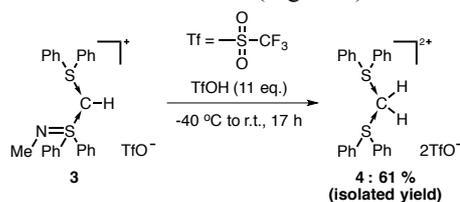
## 3. 結果と考察

ジプロトン化塩 **4** は、化合物 **3** と TfOH とを反応させることで、61 % の収率で得た

Reaction of  $S^{II} \rightarrow CH \leftarrow S^{II}$  compound with Silver(I)

Ryo IJIMA, Tomohito MOROSAKI and Takayoshi FUJII

(Scheme 1)。ジプロトン化塩 **4** の同定は,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR で行い, 単結晶 X 線構造解析によって, その構造を明らかにした (Figure 3)。



Scheme 1

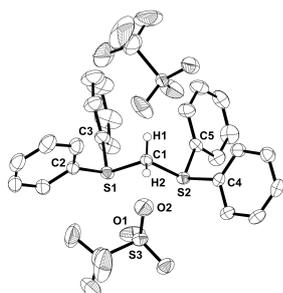
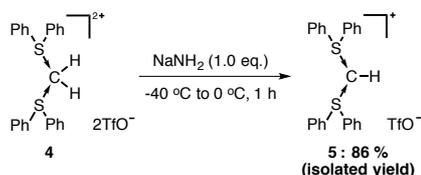


Figure 3 Molecular structure of **4** (ellipsoids are drawing at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted clarity.

化合物 **5** は, ジプロトン塩 **4** を  $\text{NaNH}_2$  と反応させることで, 86% の収率で得られた (Scheme 2)。また, 単結晶 X 線構造解析によって, その構造を明らかにした (Figure 4)。



Scheme 2

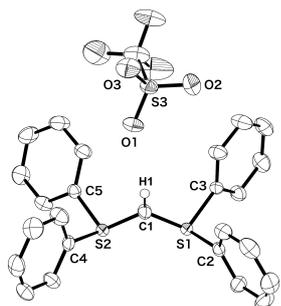
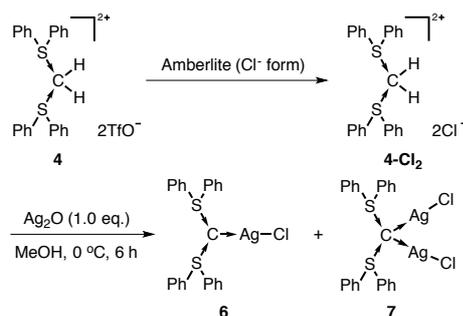


Figure 4 Molecular structure of **5** (ellipsoids are drawing at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted clarity.

銀錯体 **6** および銀 2 核錯体 **7** は Scheme 3 に従って合成した。銀錯体 **6** および **7** の同定は,  $^1\text{H}$  NMR で行い, 銀錯体 **6** については, 単結晶 X 線構造解析に成功し, その構造を明らかにした (Figure 5)。また, 銀 2 核錯体 **7** は,  $^1\text{H}$  NMR 測定において, 中心炭素上のプロトンの消失および, 電子密度の低下による低磁場シフトが確認されたことから, 銀錯体 **7** の生成が示唆された。



Scheme 3

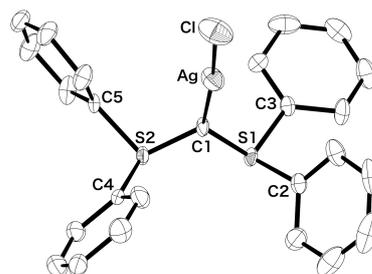
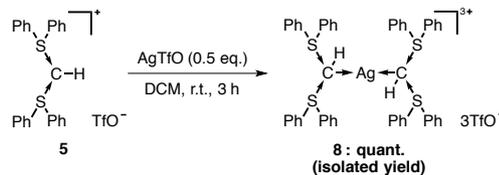


Figure 5 Molecular structure of **6** (ellipsoids are drawing at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted clarity.

銀錯体 **8** は, 化合物 **5** と  $\text{AgTfO}$  とを反応させることで, 定量的な収率で得られた (Scheme 4)。銀錯体 **8** の同定は,  $^1\text{H}$  NMR で行い, 予備的な単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。これらのことから, 化合物 **5** の中心炭素は, 配位能を有することが示された。また, 化合物 **3** において, 同様の銀錯体が単離されていないことから, 化合物 **5** は,  $\text{S}^{\text{IV}}$  配位子を持つ化合物 **3** より高い反応性を有することが示された。



Scheme 4

#### 4. 今後の展開

得られた  $\text{S}^{\text{II}} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{S}^{\text{II}}$  カルボン前駆体 **5** を脱プロトン化することで,  $\text{S}^{\text{II}} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{S}^{\text{II}}$  カルボン **2** 発生させ, 単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにする。

#### 5. 参考文献

- 1) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, and F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485-496.
- 2) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8038-8042.
- 3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2576-2578.
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W. Wang, S. Nagase and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 9569-9571.