

ビス(イミノスルファン)カーボン(0)とボランの反応

日大生産工 ○諸崎友人 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

4 電子供与特性を示す中性炭素配位子として、カルボン CL_2 が注目されている。カルボン ($\text{L} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$) は、2つの強い電子供与性配位子と、価電子 4 つを 2 組の直交する σ 性および π 性のローンペアとした 0 価炭素から成る化合物である (Figure 1)^[1]。カルボンの 4 電子供与特性が実験的に証明されたのは、bis(phosphane)carbon(0) (BPC: **A**) を配位子とした 2 核金錯体の報告である^[2]。この報告の後、ホウ素を用いたカルボン炭素の 4 電子供与特性の実証および応用が報告された^[3]。これらの報告から、カルボン炭素が 2 つの求電子剤に結合するだけでなく、2 つの空軌道を有する高度に電子不足なカチオン種を安定化できることが実証されている^[4]。

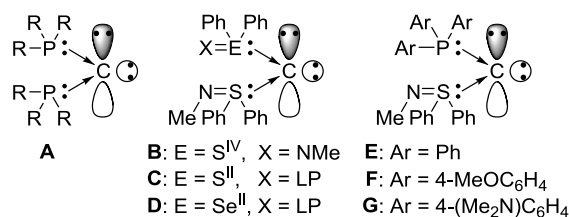


Figure 1. Molecular structures of A–G

最近我々は、カルコゲン配位子またはリン配位子に安定化された、bis(chalcogenane)carbon(0) (BChCs; bis(iminosulfane)carbon(0) (BiSC: **B**), iminosulfane(sulfane)carbon(0) (iSSC: **C**), iminosulfane(selenane)carbon(0) (iSSeC: **D**)) および iminosulfane(phosphane)(0) (iSPCs: **E–G**) の合成と、4 電子供与特性の実証に成功している (Figure 1)^[5]。これら BChCs に関する反応性の調査から、イミノスルファン配位子上の窒素原子に配位能があることを明らかにしている^[6]。これまでに、配位性置換基を有するカルボンとホウ素の反応は報告されていない。そこで本研究では、BiSC を用いたボランとの反応性について検討したので報告する。

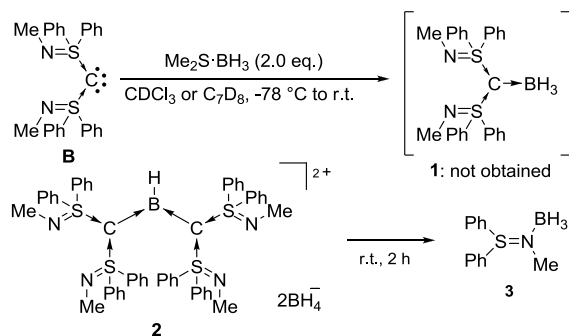
2. 結果・考察

まず、最も単純な構造を有するボランとして BH_3 を選択し、BiSC との反応によるボラン–BiSC 付加物 **1** の合成を試みた (Scheme 1)。BiSC と 2 当量の $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ を C_7D_8 中 -78°C で混合した後、即座に ^{11}B NMR 測定を行ったところ、 -22.9 ppm にブロードなシグナルおよび -34.9 ppm (quin, $J_{\text{BH}} = 81.8$ Hz) に BH_4^- に対応するシグナルが観測された。同様に CDCl_3 中で反応を行い、 ^{11}B NMR 測定を行ったところ、 -29.7 ppm にブロードなシグナルおよび -40.3 ppm (quin, $J_{\text{BH}} = 80.0$ Hz) に BH_4^- に対応するシグナルが観測された^[7]。これらの値は、ボラン–BPC 付加物特有のシグナル (-22.7 ppm, q, $J_{\text{BH}} = 88.3$ Hz) とは異なるため、ボラン–BiSC 付加物 **1** が生成していないことが示唆された。一方で上述の値は、3 配位ジカチオン性ホウ素錯体のシグナル (-25.1 , -38.6 ppm) と類似していたため、同様の構造を有する化合物 **2** が生成していることが示唆された^[8]。実際、1 当量の $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ と BiSC の反応では、未反応の BiSC が 30%程度残っていたことから **2** の生成が示唆された。**2** の生成確認のため単離を試みたが、室温 2 時間でほぼ完全に分解し、 -40°C でも半減期が約 24 時間であったため、単離は難しいことが分かった。分解生成物として、**3** が生成していることが考えられた。**3** の生成は、カチオン性のホウ素中心に対して、配位能を有するイミノスルファン配位子の窒素が求核攻撃することで開始されることが考えられたが、詳細については検討中である。

BiSC と $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ の反応では、ボラン–カルボン付加物が得られなかったため、ホウ素上の置換基を、よりかさ高い置換基にすることで、ホウ素付加物を合成できると考えたので、速度論的に安定化されたボラン誘導体として 9-BBN を選択し、BiSC との反応による

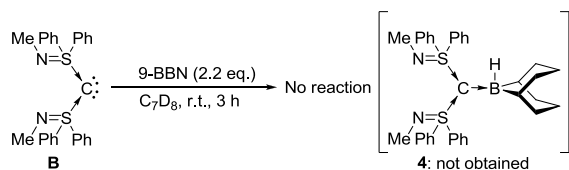
Reaction of Bis(iminosulfane)carbon(0) with Boranes

Tomohito MOROSAKI and Takayoshi FUJII

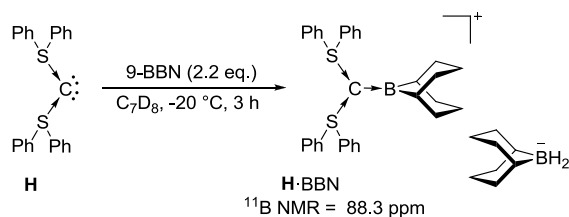


Scheme 1. Reaction of **B** with $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$

4 の合成を試みた (Scheme 2). C_7D_8 中で, BiSC と過剰量の 9-BBN を混合し, ^{11}B NMR 測定を行った。しかしながら, ボラン付加物 **4** に対応するダブレット (NHC: -16.6 ppm, d, $J_{\text{BH}} = 80$ Hz) は観測されなかった^[9]。一方, 2 つのスルファン配位子に安定化された bis(sulfane)carbon(0) (BSC: **H**) と 9-BBN の反応では, 対応するボレニウムカチオン付加物が生成することが示唆されているので (Scheme 3)^[10], イミノスルファン配位子によって安定化されたカルボンは, 立体障害により 9-BBN と反応しないことが示された。



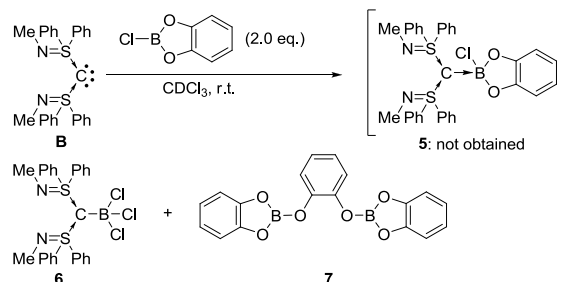
Scheme 2. The reaction of **B** with 9-BBN.



Scheme 3. The reaction of **H** with 9-BBN.

このため, より立体障害の小さいクロロカテコールボランを用いて付加物 **5** の合成を試みた。BiSC とクロロカテコールボランを混合し, 即座に ^{11}B NMR 測定行ったところ, BCl_3 付加物 **6** (7.04 ppm) および不均化した生成物 **7** (23.0 ppm) と考えられるシグナルが観測された。トリフェニルホスファンとクロロカテコールボランの反応において, 対応するクロロカテコールボラン-ホスファン付加物の生成後, 不均化反応を経てトリクロロボラン-

ホスファン付加物が得られることが報告されている^[11]。このため, 今後 BCl_3 と BiSC の反応により, 付加物 **6** の形成を確認する。



Scheme 4. The reaction of **B** with chlorocatechol borane.

- [1] a) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597 – 614; b) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140 – 3142.
- [2] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887 – 5900.
- [3] a) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507 – 4517; b) B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400 – 8403;
- [4] a) S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644 – 5647; b) M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Gangly, D. Vidović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3132 – 3135.
- [5] a) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2688 – 2690, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576 – 2578; b) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9723 – 9725, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9569 – 9571; c) T. Morosaki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15405 – 15411.
- [6] 鈴木翔, 諸崎友人, 藤井孝宜, 第 41 回有機典型元素化学討論会, **2012**, O-203, 山口大学.
- [7] X. Chen, X. Bao, J.-C. Zhao, S. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14172 – 14175.
- [8] W.-C. Chen, C.-Y. Lee, B.-C. Lin, Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, C.-P. Hsu, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 914 – 917.
- [9] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728 – 15731.
- [10] Our unpublished data of BSC.
- [11] R. B. Coapes, F. E. S. Souza, M. A. Fox, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, D. S. Yufit, M. A. Leech, J. A. K. Howard, A. J. Scott, W. Clegg, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1201 – 1209.