

硫黄配位子に安定化された新規硫黄イルジイドの合成検討

日大生産工 (院) ○坂 拓省

日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

100年以上前にイリドが発見されて以来、イリド種は多くの天然物や医薬品などの複雑な分子の合成に用いられている。単純なイリドの他に、 α -金属化誘導体 (イルジイド) も高い求核性と複数の官能基を有する化学種として研究が進められている。しかし、イルジイドは高い反応性と、分子内での非選択的な金属化を起こすことから副生成物の生成と分解反応を起こしやすい¹⁾。この扱いの困難さから、現在単離され、構造が決定されているイルジイドは非常に乏しい (Figure 1; A-E)^{2,3)}。しかし、イルジイドを置換した化合物は、電子的性質が変化し、反応性や性質をチューニングすることができる。これまで、単離されているイルジイドは、Bartrandらによって合成された化合物Bを除いて、すべてがイリド前駆体から脱プロトン化することで得られている。このように、合成法が乏しこともあり十分な研究が進んでおらず、単離されたイルジイドに関する反応性の検討は、あまりにも不十分である。

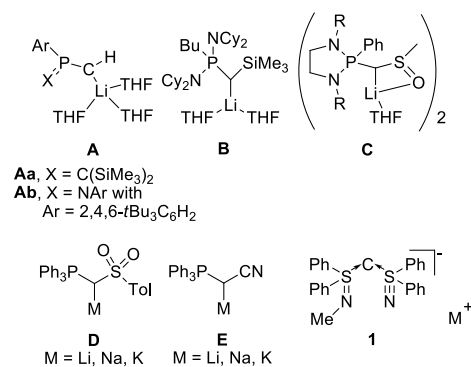
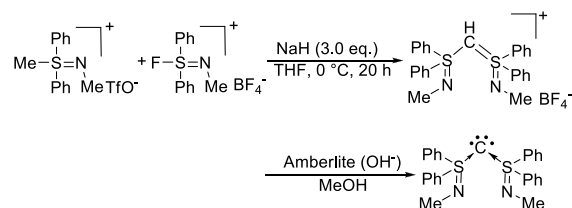


Figure 1

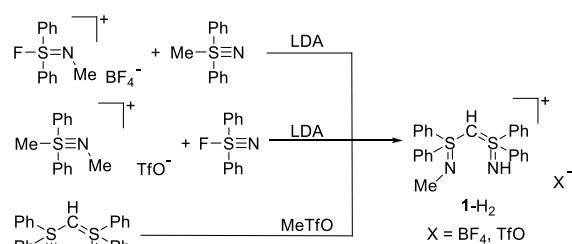
当研究室では2001年に中心炭素が硫黄配位子のみにによって安定化された、ビスイミノスルファンカーボン(0) (BiSC) の合成と単離に成功している (Scheme 1)⁴⁾。BiSCの中心炭素は4つの価電子を2つの非共有電子対 (LP: Lone Pare)として有していることから、0価2配位炭素化学種カルボンであることが証明されている。

また、BiSCのスルファン配位子上のイミノ基に由来する硫黄原子上の反結合性軌道と中心炭素のLPとの負の超共役による安定化から、BiSCは熱や水に安定な初めてのカルボンであることが示唆された。一方で、BiSCは反応性という点においては、非常に乏しいものであった。



Scheme 1

当研究では、BiSC骨格の反応性の向上を目指し、分子全体を負に帯電させた新規硫黄イルジイド1をデザインし、その合成と単離を目的としている (Figure 1; 1)。1の合成は、BiSCの合成方法、およびこれまで報告されているイルジイドの合成方法をもとに、プロトン化体からの脱プロトン化によって合成する予定である。本発表では、3つのアプローチによるイルジイド1-H₂の合成を試みたので報告する (Scheme 2)。



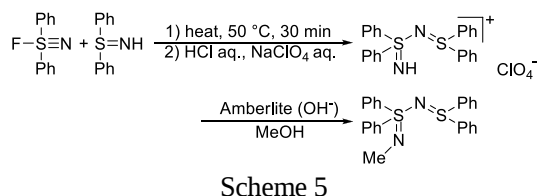
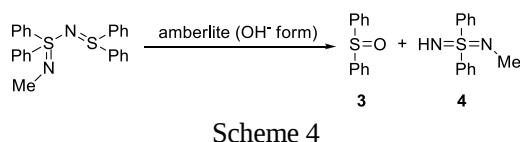
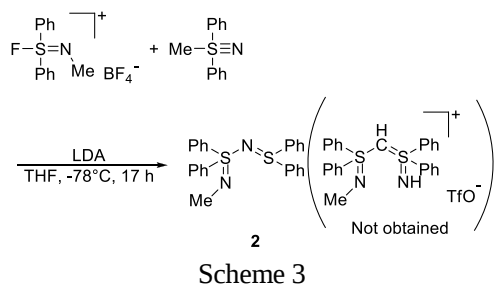
Scheme 2

2 結果・考察

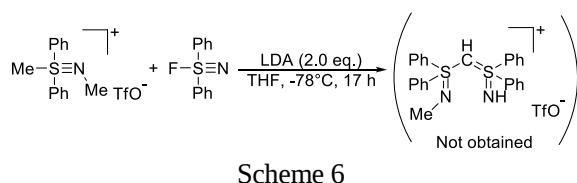
まず、S-フルオロ-N-メチルスルファンニトリルとメチルスルファンニトリルを1当量のLDA存在下、THF中で-78 °Cから室温に昇温させながら、17時間反応させることで白色固体を得た (Scheme 3)。得られた生成物を、¹H NMR

Synthesis of new sulfane ylidiide stabilized by sulfane ligands
Takumi SAKA and Takayoshi FUJII

による同定を試みたところ、目的生成物**1-H₂**の生成が示唆された。しかし、その後、イオン交換樹脂amberlite (OH form) による脱プロトン化を試みた結果、加水分解生成物**3**, **4**の生成がみられた (Scheme 4)。ここで、この加水分解反応の逆合成解析から、この反応において、化合物**1-H₂**ではなく、メチル基が消失した既知の窒素中心化合物**2**が生成されていることが予想された。そこで、既知の方法で化合物**2**を合成し、反応生成物と¹H NMRを比較したところ、全てのスペクトルが完全に一致した (Scheme 5)。この反応機構については現在調査中である。

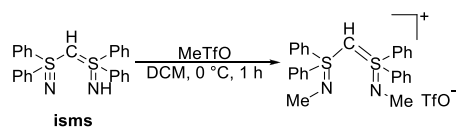


次に、*S,N*-ジメチルスルファンニトリルとフルオロスルファンニトリルを、2当量のLDA存在下、THF中で-78 °Cから室温まで昇温させながら17時間反応させることで黄色油状物を得た (Scheme 6)。得られた生成物の¹H NMRによる同定を試みたところ、未知化合物の生成が確認されたが、複数の有機塩が混在していることから生成が困難であり、単離、および同定には至っていない。



最後に、[イミノスルファニリデンメチル]イミノスルホニウム (**isms**) とMeTfOを、ジクロ

ロメタン中、0 °Cで行うことで進行した (Scheme 7)。得られた生成物の¹H NMRによる同定を試みたところ、2つの配位子にメチル化されたBiSC-Hの生成が確認された。また、副生成物については、再結晶による精製を試みたが、単離には至っておらず、同定には至っていない。



Scheme 7

3 今後の予定

今回行った結果から、未だ同定には至っていない生成物があるものの、化合物**1-H₂**の合成は困難であることがわかった。そこで、新たにイミノスルファン配位子トシル基を導入し、配位子の立体性を向上させた硫黄イルジド**5**の合成を目指していく (Figure 3)。

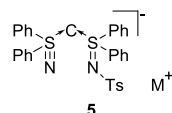


Figure 3

4 参考文献

- 1) F. G. Schröder, J. Sundermeyer, *Organometallics*, **34**, 1017 (2015).
- a) S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 678 (1999); b) T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12410 (1997); d) E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **107**, 2012 (1995).
- a) T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8542 (2015); b) H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **26**, 79 (1987).
- T. Fujii, T. Sato, E. Hom, and T. Yoshimura, *Tetrahedron Letters*, **42**, 6151 (2001).