

イミノスルファン(カルベン)カーボン(0)モノプロトン化塩の合成方法の検討

日大生産工(院) ○雨ヶ崎 翔

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

近年, 0 価 2 配位炭素化合物 (カルボン) が金属錯体触媒の新たな支持配位子として注目を集めている。カルボンとは, σ 性と π 性のローンペアを有する 0 価炭素とこれを安定化させる配位子から構成された化合物である。最大の特徴は非常に強力な電子供与性を有する点にあり, その強さはトリアルキルホスフィンや N-複素環カルベン (NHC) を上回る。また, カルボンは環状化や配位子の構造変化に応じて, 立体的な嵩高さや中心炭素の電子供与性をチューニングできるため, 目的に沿った触媒構造の構築が可能である。今までに合成が報告されている代表的なカルボンとしては, 中心炭素を二つのトリフェニルホスフィン配位子に安定化させたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC) や NHC 配位子に安定化させたビス(カルベン)カーボン(0) (BCC) が挙げられる^{1,2)}。これらは, ヒドロアリール化や C-C クロスカップリング等の触媒の配位子として, 高活性を示すことが明らかにされており, NHC 配位子で支持した類似の触媒よりも高収率で生成物を得ることに成功している^{3,4)}。しかし, BPC や BCC をはじめとした既知のカルボンは水に対して不安定であるという課題があった。

そこで当研究室では, 水や熱, 空気に対して安定なスルファン配位子に安定化されたカルボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (Figure 1; BiSC) の合成と単離をはじめて行った⁵⁾。BiSC の Natural Bond Orbital (NBO) second-order perturbation 解析の結果から, イミノスルファン配位子の S=N 二重結合骨格は中

心炭素の安定化に大きく寄与していることが明らかになった。また, 化合物の安定性について調査するために, イミノスルファン配位子をベースとしたカルボン (Figure 1; iSSC, iSSeC, iSPC) を新たに三種類合成し, その全てにおいて高い安定性が確認できた^{6,7)}。さらに, この過程で中心炭素の電子供与性は配位元素が低価数, 高周期であるほど強力になることを実証した。このような, 種々の高安定性カルボンの開発や電子供与性のチューニング技術の確立は, カルボン分野のみならず錯体化学や触媒化学の発展にも多いに貢献できる。

その研究の一環として, 本研究ではイミノスルファン配位子と NHC 配位子に安定化された新規カルボンであるイミノスルファン(カルベン)カーボン(0) (Figure 1; iSCC) の合成に着手しており, 今回, その前駆体に相当するモノプロトン化塩 (iSCC·H) の合成を二通りの S_N2 反応を以って検討した。一つ目は, イミノスルホニウムイリド **1** を求核剤として, NHC 配位子の合成等価体 **2** に攻撃させる方法を採用した。二つ目は, N-複素環オレフィン **3** を求核剤として, イミノスルファン配位子の合成等価体 **4** に攻撃させる方法を採用した。

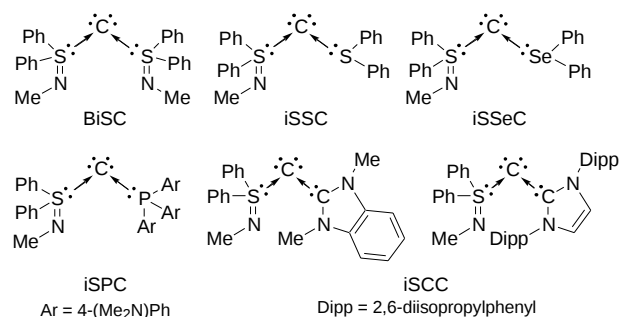


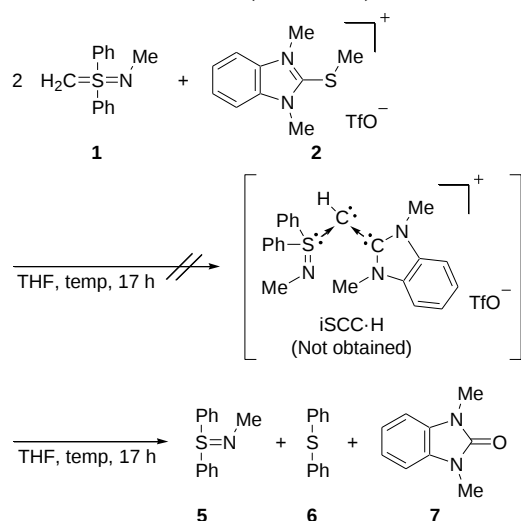
Figure 1

Examination of the Synthesis Methods of Iminosulfane(carbene)carbon(0) Mono Protonated Salts

Kakeru AMAGASAKI and Takayoshi FUJII

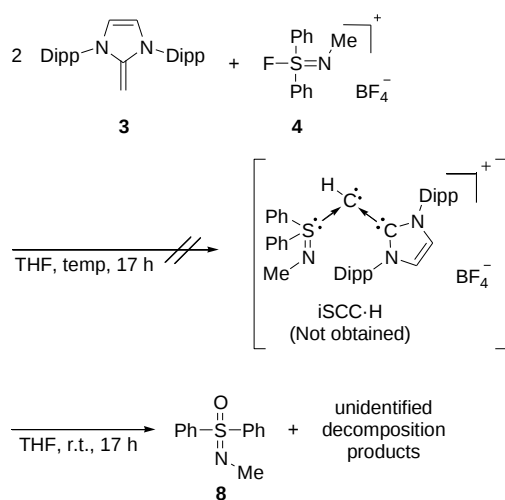
2. 結果と考察

各化合物の構造は ^1H , ^{13}C NMR により同定した。初めに **1** および **2** を既知の方法で調製し^{8, 9)}, これらをアルゴン雰囲気下, 無水 THF 中, 種々の温度 (0, 25, 50 °C) で 17 時間反応させることで **5**, **6**, **7** を得た (Scheme 1)。



Scheme 1

得られた化合物のうち, **5** と **7** は iSCC・H の加水分解生成物であることが示唆された。そこで, NHC 配位子の窒素原子上の置換基をメチル基から嵩高い 2,6-ジイソプロピルフェニル (Dipp) 基に変更することで, 加水分解を阻止できると考えた。これを踏まえて, **3** と **4** を既知の方法で調製し¹⁰⁾, これらをアルゴン雰囲気下, 無水 THF 中, 室温で 17 時間反応させることで **8** と **3** 由来の分解物を得た (Scheme 2)。



Scheme 2

生成物 **8** は **4** の加水分解生成物であるため, この反応系は未反応であることが示唆された。これは, Dipp 基の嵩高さが **3** の求核性を弱めているためだと予想される。今後は, 反応温度の上昇等により **3** の求核性を高めることで, iSCC・H の合成を検討する。

3. 参考文献

- 1) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 2) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3206 (2008).
- 3) A. El-Hellani, C. Bour, and V. Gandon, *Adv. Synth. Catal.*, **353**, 1865 (2011).
- 4) Y. C. Hsu, J. S. Shen, B. C. Lin, W. C. Chen, Y. T. Chan, W. M. Ching, G. P. A. Yap, C. P. Hsu, and T. G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2420 (2015).
- 5) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 6) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 7) T. Morosaki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **21**, 15405 (2015).
- 8) T. Fujii, T. Suzuki, T. Sato, E. Horn, and T. Yoshimura, *Tetrahedron Letters*, **42**, 6151 (2001).
- 9) W. C. Chen, J. S. Shen, T. Jurca, C. J. Peng, Y. H. Lin, Y. P. Wang, W. C. Shih, G. P. A. Yap, and T. G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15207 (2015).
- 10) R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, and C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **29**, 4921 (2014).