

(イミノスルファン)(トシルイミノスルファン)カーボン(0)の合成, 構造および反応性

日大生産工(院) ○鈴木 優太 雨ヶ崎 翔 日大生産工(学部) 町山 快
日大生産工 野口 桂子 藤井 孝宜

1. 緒言

カルボンは σ 性と π 性のローンペア (LP) を有する0価の炭素原子が2つの配位子 (L) によって安定化された構造をとる中性化合物である (Figure 1)¹⁾。中心炭素のLPはN-複素環カルベン (NHC) を上回るLewis塩基性を有するほか、4電子供与性に起因する金属原子へのジェミナルな配位挙動を可能にしていることから、金属錯体の新しい支持配位子として注目されている²⁾。また、配位子の構造を変化させることで中心炭素の電子供与能を調整することが可能である²⁾。代表的なカルボンとしてホスファン配位子で構成されたビスホスファンカーボン(0) (BPC)³⁾ やカルベンを配位子としたビスカルベンカーボン(0) (BCC)⁴⁾ が挙げられる (Figure 1)。BPCやBCCは金属錯体触媒の支持配位子など多数の応用研究が報告されているが、水に対する安定性の低さが実用化の障壁になっていた^{3, 4)}。

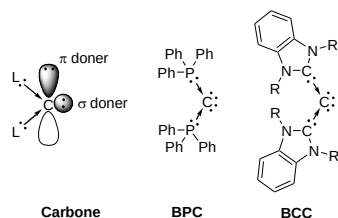


Figure 1 Structure of carbone, BPC, BCC

この課題を解決するために、当研究室では、0価の炭素を2つのスルファン配位子で安定化させたカルボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) (Figure 2) の合成に成功した⁵⁾。BiSCは、中心炭素のLPが $\sigma^*_{\text{S-CPh}}$ および $\sigma^*_{\text{S=N}}$ 軌道が関与した負の超共役によって安定化していることに起因して、水や熱、空気に対して高い安定性をもつことが示された。また、BiSC以外のスルファン配位子をベースとした種々の安定カルボン (iSSC, iSSeC) (Figure 2) の合成にも成功している⁶⁾。

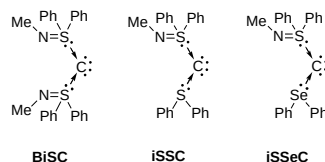
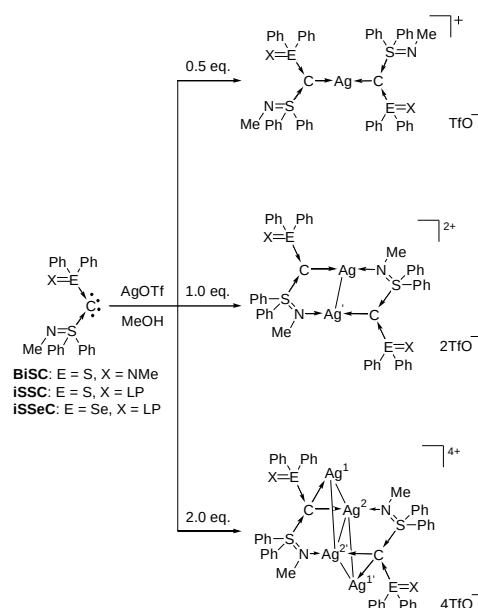


Figure 2 Structure of BiSC, iSSC, iSSeC

また、これらのカルボンを用いた金(I)錯体および銀(I)錯体の合成および構造解析にも成功している⁷⁻⁹⁾。中でもAgTfOとの反応では中心炭素のみではなくイミノ窒素上のLPが銀原子に対して配位することが示された (Scheme 1)。したがって、BiSCをはじめとした種々の硫黄配位子によって構成されたカルボンは、単座配位子や多座配位子として機能できることが示された。



Scheme 1 Syntheses of silver(I) carbene complexes

以上の先行研究から、本発表では、BiSCのような硫黄配位子を用いたカルボンの中心炭素のみではなく、配位子上のイミノ窒素原子にも反応性を持たせるように設計された

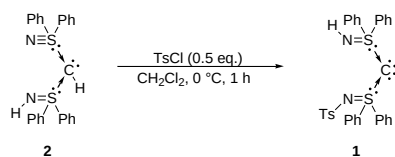
Syntheses, Structure and Reactions of (Iminoslufan)(tosyliminosulfan)carbon(0)

Yuta SUZUKI, Kakeru AMAGSAKI, Kai MATIYAMA, Keiko NOGUCHI
and Takayoshi FUJII

$\text{Ph}_2(\text{HN}=\text{S})\text{C}\leftarrow\text{S}(=\text{NTs})\text{Ph}_2$ (**1**) の合成および**1**とTsClとの反応について報告する。更に、**1**のメチル化および銀錯体の形成も試みたので併せて報告する。

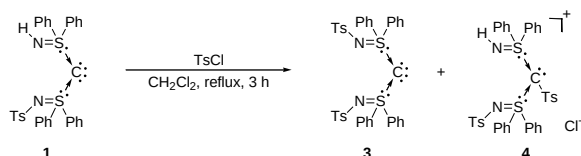
2. 結果と考察

化合物**1**は、調製した化合物**2**をアルゴンガス雰囲気下、 CH_2Cl_2 中、 0°C でTsClと1時間反応させることで得た (Scheme 2)。**1**の構造は ^1H , ^{13}C NMRおよびX線構造解析により同定した。



Scheme 2 Synthesis of **1**

1と求電子性の高いTsClを反応させることで得られるトシル化生成物から中心炭素およびイミノ窒素が有するLPの反応性を確かめた。アルゴンガス雰囲気下、 CH_2Cl_2 中、**1**をTsClと3時間還流することで中心炭素およびイミノ窒素それぞれがトシル化された化合物**3**, **4**が約1:1の割合で得られた (Scheme 3)。このことから、**1**は中心炭素およびイミノ窒素に同等の反応性を持つことが分かった。



Scheme 3 Tosylation of **1**

^1H NMRの結果、一方の生成物は2つのトシル基のシグナルが等価に、もう一方の生成物は2つのトシル基のシグナルが非等価に観測されたことから、得られた生成物は**3**および**4**と同定した。**3**と**4**のそれぞれの ^{13}C NMRにおいて、**3**の中心炭素のシグナルは33.7 ppmに観測されており、**1**の対応するシグナル (44.6 ppm) と比較し高磁場にシグナルが観測された。

3は $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ での再結晶により単結晶が得られたため、X線構造解析によって分子構造を明らかにした (Figure 3)。S1-C1-S2結合角 (121.2°) は**1**の対応する結合角 (115.7°) と同程度であった。また、**3**の2つのN-トシル基はそれぞれanti配座の関係にあった。これは、トシル

基の大きな立体障害によりsyn配座をとることができなかったためだと考えられる。

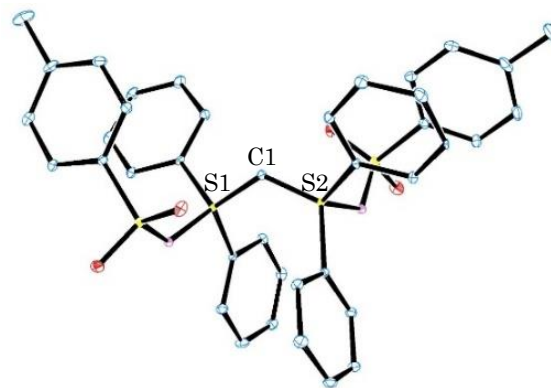


Figure 3 ORTEP drawing of **3** (hydrogen and atoms are omitted for clarity)

参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Nat. Chem.*, **1**, 295 (2009).
- 3) F. Ramírez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 4) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3206 (2008).
- 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, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **23**, 8694 (2017).
- 8) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **35**, 2715 (2016).
- 9) 鶴井翔大 日本大学大学院生産工学研究科 応用分子化学専攻 修士論文 (2019).