

アシル基を有するイミノスルファンカーボン(0) の合成検討

日大生産工(院) ○入山龍矢 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

有機金属錯体は、中心金属と配位子の組み合わせにより多様な構造と性質を示し、触媒反応や材料化学など幅広い分野で重要な役割を果たしている。その性質は金属の特性に加え、配位子の電子的・立体的性質にも大きく依存しているため、金属錯体の機能発現を制御する上で配位子設計は極めて重要な要素である^{1,2)}。そのため、既存の配位子と異なる配位子を用いた有機金属錯体を設計・構築することで、新たな電子状態や反応性の発現が可能になると考えられる。

本研究では、新規有機金属錯体の創出を目的に、新たな金属錯体配位子としてカルボン配位子に着目した。0価2配位炭素化合物であるカルボンは、中心炭素上に α および π 性の2つの非共有電子対 (LP) を有することから、非常に強力な電子供与能を持つ炭素配位子として、近年注目されている (Fig. 1)^{3,4)}。

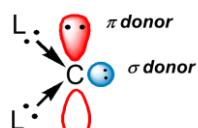
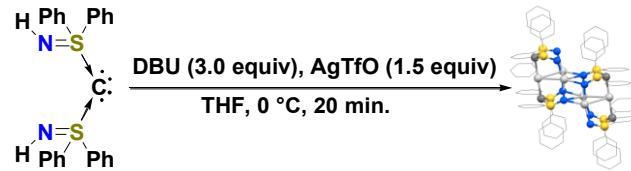


Fig. 1. Bonding situation in Carbone

当研究室では硫黄配位子によって安定化されたカルボンの合成および反応性の調査を行っており、中心炭素にイミノスルファンが結合したビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成と単離に成功した⁵⁾。この配位子は銀(I)イオンを反応させることで、中心炭素およびイミノ窒素上のLPが金属と配位した、4核銀錯体が得られていることが明らかとなっている⁷⁾。このような知見から、イミノ基の窒素上のLPを上手く利用することで、新しい配位環境を有する多核金属錯体が得られるのではないかと考えフリーなイミノ窒素を有するフリービス(イミノスルファン)カーボン(0) (*f*-BiSC) 配位子を1.5当量の銀(I)イオンと反応させたところ、6核銀錯体が構築されることが確認された (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of the Ag(I) complex with *f*-BiSC ligands.

のことから、イミノスルファンカルボン上のイミノ窒素原子の配位能を制御することにより新たな多核金属錯体の創出が期待できると示唆された。

そこで本研究では、新たなカルボン配位子として、イミノスルファンカルボン窒素原子上にアシル基が導入されたイミノスルファンカーボン(0) (*Ac, H, f*-BiSC) を分子設計した。この配位子は、アシル基の電子吸引効果により中心炭素の電子密度を低下させることで構造をより安定化させ、同時にイミノ窒素の配位能を抑制することにより、金属錯体の電子状態を精密に制御できると考えた。今回は *Ac, H, f*-BiSC の合成を試みたので報告する (Fig. 2)。

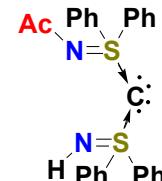


Fig. 2. *Ac, H, f*-BiSC

2. 実験方法

2.1 *f*-BiSCの合成

アルゴン雰囲気下、脱水THF (77 mL) にメチル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (857 mg, 4mmol) を溶解させ、-78 °Cで冷却後、1.9 M ナトリウムヘキサメチルジシラジド (4.2 mL, 8 mmol) をゆっくりと滴下し、0 °C に昇温した後、1 時間反応させた。その後、反応溶液を再び-78 °Cに冷却し、フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (877 mg, 8 mmol) を加えた後、-78 °Cから室温へ昇温し、17 時間反応させた。その後、純水を加え反応を停止させ、ジエチルエーテルで洗浄し、ジク

Study on the synthesis of acyl-substituted iminosulfane carbon(0)

Tatsuya IRIYAMA, Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

ロロメタン (20 mL×3 回) で抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水処理を行った後、減圧濃縮し、白色固体を得た (882 mg, 収率53 %)。

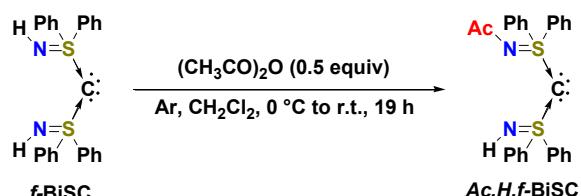
2.2 *Ac, H, f*-BiSCの合成

アルゴン雰囲気下、脱水ジクロロメタン (5 mL) に *f*-BiSC配位子 (82 mg, 0.2 mmol) を溶解させ、0 °Cに冷却した。その後、無水酢酸 (9.4 μL, 0.1 mmol) を加え、自然昇温しながら19時間攪拌した。反応終了後、減圧濃縮し、メタノール / ジエチルエーテルで、再結晶することで白色固体を得た。

3. 実験結果および考察

既存の方法^{8,9)} に従いジフェニルスルフィドを出発原料に5段階の反応を経て、メチル(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニトリルを別途合成し、アルゴン雰囲気下、脱水THF中、−78 °Cでナトリウムヘキサメチルジシラジドとゆっくりと反応させた。その後、反応溶液を再び、−78 °Cに冷却し、フルオロ(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニトリルを加えた後、−78 °Cから室温へ昇温し、17 時間反応させることで*f*-BiSCを収率53%で合成することに成功した。

次に*Ac, H, f*-BiSCの合成を目指し。アルゴン雰囲気下、脱水ジクロロメタン中、0 °C で*f*-BiSCと無水酢酸を反応させた後、自然昇温させながら19時間反応させた。反応終了後、反応溶液を減圧濃縮し、黄色いアメ状の化合物を得た (Scheme 2)。



得られた粗生成物の¹H NMR測定を行ったところ、原料である *f*-BiSC と目的物である *Ac, H, f*-BiSC のほかに、*f*-BiSC の両側のイミノ窒素にアシル基が導入した *Ac, Ac, f*-BiSC の合成が示唆された。その後、粗生成物をメタノール / ジエチルエーテルにより再結晶することで、白色固体を得たため¹H NMR測定を行った。¹H NMR測定の結果から *Ac, Ac, f*-BiSC は除去できたが原料である *f*-BiSC と目的物である *Ac, H, f*-BiSC のピー

クが確認された (Fig. 3)。

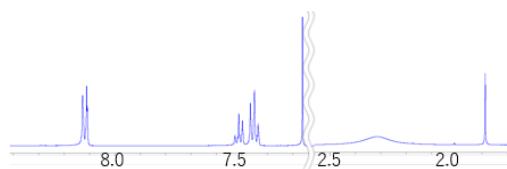


Fig. 3. ¹H NMR Spectra by *Ac, H, f*-BiSC

これらの化学的性質が非常に類似していることから化合物の分離は困難であり分離には至っていない。

今後は、混合物の分離方法や、新たな合成法を模索する予定である。また、分離後には単結晶 X 線構造解析を行い構造の同定を行うとともに、金属と反応させることで新たな有機金属錯体の構築を目指す。

4. まとめ

イミノスルファンカルボン上のイミノ窒素原子の配位能を制御することを目的としたイミノスルファンカルボン窒素原子上にアシル基が導入された *Ac, H, f*-BiSCを*f*-BiSC 配位子と無水酢酸を反応させることで、合成を試みた。得られた固体を再結晶での精製を行ったが、単離には至らなかった。今後は混合物の分離方法や、新たな合成法を模索する予定である。

参考文献

- Chakraborty, I.; Pradeep, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208–8271.
- Miyajima, S.; Ikeda, A.; Iwase, T.; Negishi, Y.; et al. *Commun. Chem.* **2023**, *6*, 1–9.
- Arduengo, A. J., III; Kline, M.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
- Tonner, R.; Oxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- Fujii, T.; Ikeda, T.; Mikami, T.; Suzuki, T.; Yoshimura, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576–2578.
- Morosaki, T.; Suzuki, T.; Wang, W.-W.; Nagase, S.; Fujii, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9569–9572.
- Morosaki, T.; Suzuki, T.; Fujii, T. *Organometallics* **2016**, *35*, 2715–2722.
- 雨ヶ崎翔. 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, 2021.
- 鈴木優太. 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, 2023.