

セレノ-ジチオ炭酸および-チオカルバミン酸エステルの酸化によるスルフィンの合成と構造

(中部大工) ○天野 稜也・横関 翔・饒村 修

Synthesis of Sulfines by Oxidation of Seleno-dithiocarbonic and -thiocarbamic Acid Esters and Their Structure (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University*)

○Ryoya Amano, Sho Yokozeki, Osamu Niyomura

Sulfines are generally obtained by oxidation of thiocarbonyl compounds, and it is known that there are *E/Z* isomers depending on the stereochemistry of the oxygen. However, there are very few reports on synthesis and structure of sulfines obtained from thiocarbonyl compounds with Se atom. In this study, we investigated the synthesis of sulfines (**3**, **4**) by oxidation of various seleno-dithiocarbonates and -thiocarbamates (**1**, **2**), and compared the structures by NMR and X-ray structural analysis. Oxidation of the esters **1** and **2** bearing various aryl groups with mCPBA afforded the corresponding sulfines **3** and **4**. X-ray analysis confirmed that the sulfine **3** (R=imidazo[1,5-*a*]pyridyl) is *E*-form and the sulfine **4** is *Z*-form. Theoretical calculation showed that the *E* isomer of the sulfine **3** is stabilized by C–H···O intramolecular interaction between methyl hydrogen and sulfine oxygen. In the case of the sulfine **4**, *Z* isomer is stabilized by the C–Se···O interaction.

Keywords : selenodithiocarbonates; selenothiocarbamates; sulfine; intramolecular interaction; *E/Z* isomer

スルフィン是一般的にチオカルボニル基を有する化合物の酸化により得られ、酸素の立体によって *E/Z* 異性体が存在することが知られている。しかし、Se が隣接したチオカルボニル化合物から得られるスルフィンの合成例は非常に少なく、その構造に関してほとんど検討がなされていない。本研究では、種々のセレノ-ジチオ炭酸および-チオカルバミン酸エステル (**1**, **2**) の酸化によるスルフィン (**3**, **4**) の合成を検討し、NMR、X 線構造解析などから分子構造の違いを比較検討した。

種々のアリール基を有するエステル **1** および **2** を mCPBA で酸化することで対応するスルフィン **3** および **4** が黄~橙色の固体または油状物質として得られた。X 線構造解析に成功したスルフィン **3** (R: イミダゾ[1,5-*a*]ピリジル基) は *E* 体、一方スルフィン **4** は *Z* 体であることが確認された。また、スルフィンの *E/Z* 異性体の構造最適化を行い、安定性と軌道相互作用による安定化効果を比較検討した。その結果、スルフィン **3** の *E* 体では、メチル水素とスルフィン酸素間の C–H···O 分子内相互作用による安定化が見られた。一方スルフィン **4** では、C–Se···O 分子内相互作用により *Z* 体が安定化されていると考えられた。

