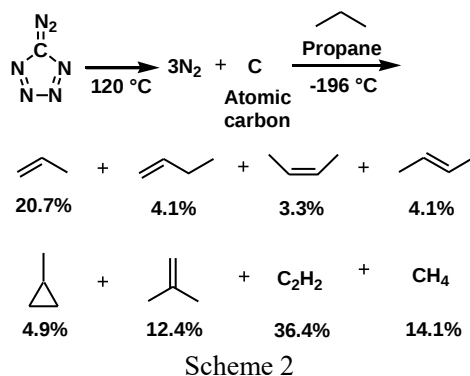
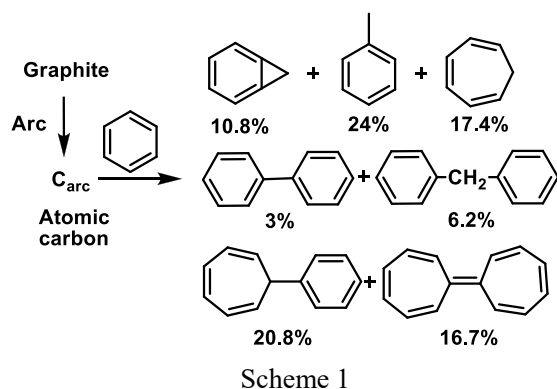


環状型 $S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{II}$ カルボンの合成および それを用いた原子状炭素の発生と捕捉

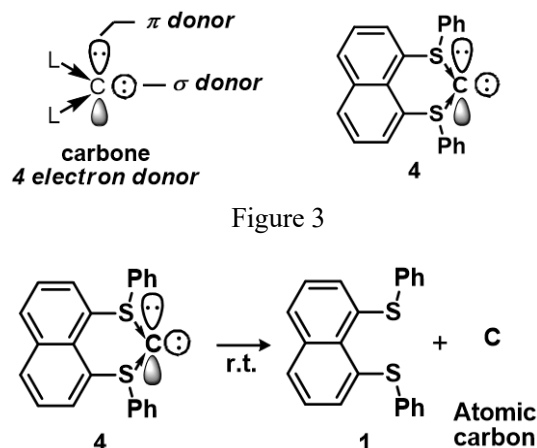
日大生産工 (院) ○鈴木 隼人 日大生産工(研究員) 諸崎 友人
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

星々の間では、水素を主成分とし、様々な元素が原子状態で存在しており、それら元素は高い活性を示すことから、特異な反応性を示すことで知られている。原子状炭素もその一つであり、このような高活性な原子状炭素を地球上で発生させるため、様々な研究がなされている。これまでの研究では、グラファイトに対してアーク放電を行う手法 (Scheme 1)¹⁾ や、不安定なジアゾ化合物の分解反応を利用した発生法 (Scheme 2)²⁾ が報告されているが、発生条件の厳しさや、炭素源となる試薬の毒性・安全性などが問題視されている。



0 価 2 配位炭素化合物カルボンは、中心炭素上に 2 組の配位子 (L) と 2 組の非共有電子対 (LP) を持つ非常に稀な化合物である (Figure 3; left)³⁾。当研究室で合成した硫黄により安定化された環状型カルボン **4** は、2 核金錯体の合成から、中心炭素の 4 電子供与性が明らかになっている (Figure 3; right)⁴⁻⁶⁾。カルボン **4** は、室温で分解し、定量的に **1** を生成していることから、系内で原子状炭素を放出していると考えられる (Scheme 3)。本研究では、**4** より発生する原子状炭素を金クラスター **6** の合成によりトラップしたので報告する。また、**4** を原子状炭素発生試薬とした反応系の探索も検討中であるので併せて報告する。



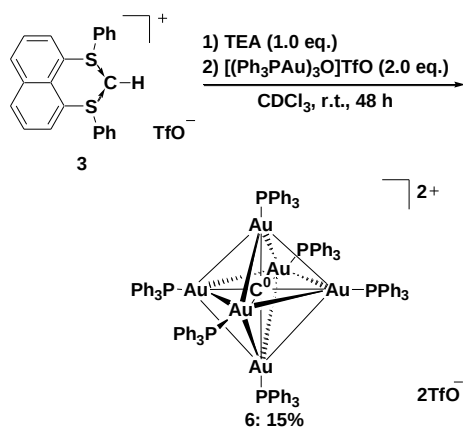
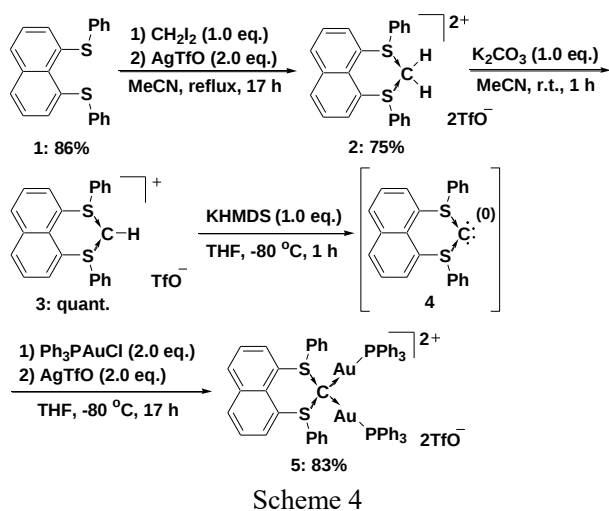
2. 結果と考察

化合物 **3** は、**1** とジヨードメタン (CH_2I_2) をトリフルオロメタンスルホン酸銀 ($AgTfO$) 存在下で反応させ、**2** を得た後、 K_2CO_3 により脱プロトン化することで、ほぼ定量的に得られた (Scheme 4)。次に、カルボン **4** を得るため、**3** とカリウムヘキサメチルジシラジド (KHMDs) を反応させ室温での単離を試みた

Synthesis of $S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{II}$ Cyclic-carbene and
Generation and of Atomic Carbon.

Hayato SUZUKI, Tomohito MOROSAKI and Takayoshi FUJII

ところ、中心炭素が脱離した **1** が定量的に得られた。そこで、カルボン **4** の捕捉を目的に、**3** と KHMDS を THF 中、 -80°C で反応させ、その後 Ph_3PAuCl と AgTfO を加えることで、カルボン **4** が二金化された **5** が得られたことから (Scheme 4), 化合物 **3** からカルボン **4** が生成していることが明らかとなった (Scheme 4)。次に、**4** が分解する際、発生すると考えられる原子状炭素をトラップするため、**3** と 2 当量の $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}]\text{TfO}$ をトリエチルアミン (TEA) 存在下反応させたところ、中心に原子状炭素をトラップした六核金錯体 **6** が得られた (Scheme 5)。化合物 **6** の同定は、 ^1H , ^{19}F , ^{31}P NMR で行い、その分子構造を X 線構造解析により明らかにした⁷⁾。



3. まとめ

環状型カルボン **4** の合成に成功し、その **4** 電子供与特性を明らかにした。また、**6** の合成により、**4** から発生する原子状炭素の捕捉に成功した。

4. 参考文献

- 1) a) P. S. Skell, R. F. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5807 (1965); b) P. S. Skell, R. R. Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4883 (1966); c) P. S. Skell, J. Havel, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 97 (1973); d) J. F. Verdick, A. W. Mau, H. Chem. Commun., 226 (1969); e) K. A. Biesiada, C. T. Koch, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2098 (1980). f) G. H. Jeong, K. J. Klabunde, O. G. Pan, G. C. Paul, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8784 (1989); g) B. M. Armstrong, F. Zheng, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6007 (1998).
- 2) a) P. B. Shevlin, A. P. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 3987 (1970); b) P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7830 (1974).
- 3) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 5) T. Morosaki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **21**, 15405 (2015).
- 6) T. Morosaki, T. Suzuki, T. Fujii, *Organometallics*, **35**, 2715 (2016).
- 7) A) J-H. Jia, Q-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **46** (2009); b) J-H. Jia, J-X. Liang, Z. Lei, Z-X. Cao, Q-M. Wang, *Chem. Commun.*, **47**, 4739 (2011).