

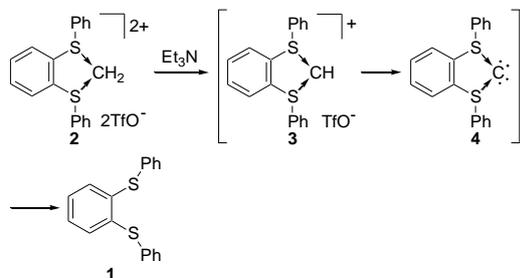
1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ[*d*][1,3]ジチオール-1,3-ジイウムの合成, 構造, および反応性

日大生産工(院) ○栗林 恵
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

C1源とは, 分子に炭素を1つ挿入する反応の際, 化合物から得られる一炭素のことを指す。かつてC1源は, グラファイトにアーク放電を行う手法や, 化合物をプラズマ分解することで発生させていたが, 操作が煩雑であり, 一般的な反応に用いるのは困難を極めていた^{1,2)}。そこで1970年にWolfらによって, ジアゾ化合物から簡便で温和な条件でC1源を発生させる方法が提案された³⁾。それ以来C1源は, ヒドロホルミル化反応といった一般的な増炭反応に利用されるようになった。近年では, ジアゾ化合物から得られたC1源を中心に有した六核金錯体の合成へと応用されている⁴⁻⁶⁾。この錯体は, Au-Au相互作用のために発光を示すことが明らかにされている。しかし, C1源の発生試薬として用いられているジアゾ化合物は毒性が高いことが問題とされている³⁾。

一方, 当研究室では2つの硫黄配位子によって安定化された0価2配位炭素である環状型カルボンの合成について検討している。今回, 5員環カルボンの合成を試みたところ, カルボン前駆体**3**が室温で分解し, 定量的に1,2-(フェニルチオ)ベンゼン (**1**) を生成することを明らかにした (Scheme 1)。このことから系内に中心炭素を放出していると予測し, カルボンをC1源の発生試薬として利用することを考えた。



Scheme 1

本発表では, 環状型カルボンの合成を指向し1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ[*d*][1,3]ジチオール-1,3-ジイウム (**2**) の合成を行い, その構造をX線構造解析により証明した。また**2**の反応性として, 三核金(I)錯体**5**と反応させることで六核金錯体 (Figure 1; **6**) が得られたので合わせて報告する。

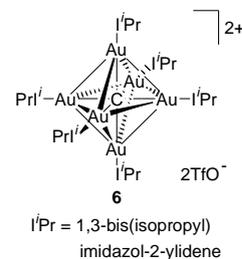
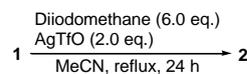


Figure 1. Structure of **6**.

2. 結果および考察

化合物**2**は, **1**とジヨードメタンとを, トリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) 存在下, アセトニトリル (MeCN) 中, 24時間還流させることで32%の収率で得た (Scheme 2)。分子構造は, X線構造解析により明らかにした (*trans*体; Figure 2 and Table 1, *cis*体; Figure 3 and Table 2)。



Scheme 2

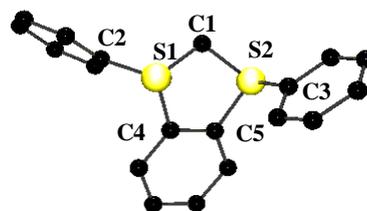


Figure 2. Molecular structure of *trans*-**2** (hydrogens and TfO anions are omitted for clarity).

Synthesis, Structure, and Reactivity of 1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*benzo[*d*][1,3]dithiol-1,3-dium

Megumi KURIBAYASHI and Takayoshi FUJII

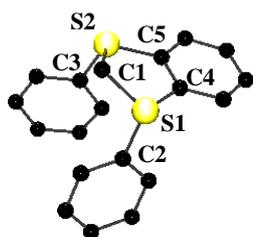


Figure 3. Molecular structure of *cis*-**2** (hydrogens and TfO anions are omitted for clarity).

Table 1. Selected bond lengths (Å) and angles (°).

Length		Angle	
C1-S1	1.808 (5)	S1-C1-S2	109.27 (9)
C1-S2	1.823 (6)	C1-S1-C2	102.00(11)
S1-C2	1.785 (8)	C1-S2-C3	102.11 (3)
S2-C3	1.782 (6)	C2-S1-C4	105.61 (3)
		C3-S2-C5	103.55 (17)

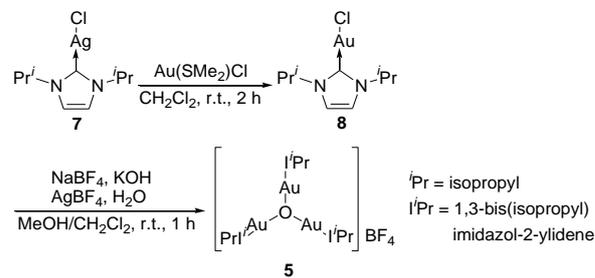
Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°).

Length		Angle	
C1-S1	1.812(8)	S1-C1-S2	111.03(4)
C1-S2	1.824(9)	C1-S1-C2	102.91(5)
S1-C2	1.807(14)	C1-S2-C3	105.51(5)
S2-C3	1.810(14)	C2-S1-C4	103.84(5)
C2-C3	3.487(4)	C3-S2-C5	103.66(5)

S1-C1-S2角度は*trans*体よりも*cis*体が1.76°大きく、結合長はわずかに*cis*体が長いことが分かった。また*cis*体のC2-C3距離が3.60 Å以内であったことから、この構造はπ-πスタッキング相互作用を示すことが示唆された。さらに、どちらの構造が熱力学的に安定かを確認するために、DFT計算を行った。B3PW91/6-311G(d, p) レベルでの構造最適化の結果、*trans*体が1.87 kcal/mol 安定であることが分かった。この結果から、*trans*体が優位に生成することが分かった。

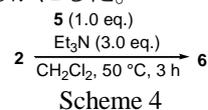
化合物**5-8**は、既知の方法を用いてScheme 2の方法で合成した。化合物**8**は、クロロ[1,3-ビス(イソプロピル)イミダゾール-2-イリデン]銀(I) (**7**) とクロロ(ジメチルスルフィド)金(I) (Au(SMe₂)Cl) をCH₂Cl₂中、室温で2時間反応させることで70%の収率で得られた^{7,8)}。化合物**5**は塩化テトラフル

オロボレート (NaBF₄) およびテトラフルオロボレート銀(I) (AgBF₄) 存在下、MeOH/CH₂Cl₂中、室温で**8**と水酸化カリウム (KOH) を1時間反応させることで32%の収率で得られた⁶⁾。



Scheme 3

カルบอนをC1源の発生試薬として利用することを試み、**2**と**5**をCH₂Cl₂中、トリエチルアミン (Et₃N) 存在下、50 °C で3時間反応させることで化合物**6**を31%の収率で得た (Scheme 4)⁶⁾。錯体**6**の同定は、¹Hおよび¹⁹F NMR測定により行った。この結果より、**4**がC1源の発生試薬として利用できることを明らかにした。



Scheme 4

3. 今後の予定

6の構造をX線結晶構造解析により明らかにし、発光特性を調査する。

4. 参考文献

- 1) P. S. Skell and R. R. Engel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1135 (1965).
- 2) F. Martinotti, M. J. Welch, and A. P. Wolf, *Chem. Comm.*, 115 (1968).
- 3) P. B. Shevlin and A. P. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 3987 (1970).
- 4) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Kruger, and H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **27**, 1544 (1988).
- 5) J. H. Jia and Q. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16634 (2009).
- 6) H. Ube, Q. Zhang, and M. Shionoya, *Organometallics.*, **37**, 2007 (2018).
- 7) I. J. B. Lin and H. M. J. Wang, *Organometallics.*, **17**, 972 (1998).
- 8) I. J. B. Lin, A. H. H. Chang, H. M. J. Wang, C. S. Vasam, T. Y. R. Tsai, and S. C. Chen, *Organometallics.*, **24**, 486 (2005).