

4電子供与性を示すE→C←S^{IV}カルボン (E=S^{II}, Se^{II}, S^{IV}) の合成と反応性

日大生産工(院) ○鈴木 翔

諸崎 友人

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

0価2配位炭素化合物であるカルボンは、カルベンとは異なり炭素原子上にσ及びπ性の lone pair (LP) を有しており、この中心炭素は2つの配位子Lとのドナーアクセプター相互作用によって安定化されている。0価2配位炭素上の2組のLPは、それぞれ電子供与性を示し、2つのプロトンまたは金属に対して結合することが、対応する付加体及び2核金錯体によって実証されている^{1,2)}。当研究室では、0価2配位炭素の配位子としてカルコゲンに着目し、S^{II}やSe^{II}, S^{IV}配位子を有するカルボジカルコゲヌラン (CDCh) **1—3**の合成に成功した (Figure 1)^{3,4)}。**1—3**は、*ab initio*計算の結果、中心炭素上に2組のLPの存在が示され、カルボンであることが示唆された^{3,4)}。また我々は、中心炭素のLPと硫黄—窒素結合の反結合性軌道とのn-σ*相互作用の減少や高周期元素の導入により、CDChの反応性が向上することを報告した^{3,4)}。しかしこれまでに、**1—3**ではカルボンの実証例である中心炭素が2つの金属に配位したジメタル化錯体の合成例はない。本研究では、**1—3**のジメタル化錯体の合成を目的に、2核金錯体**8**の合成を試みた。また、銀イオンを用いたジメタル化銀錯体**9**の合成も試みたので併せて報告する (Scheme 1)。

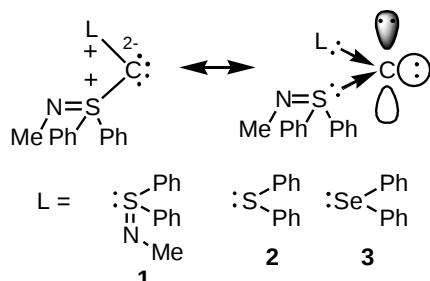
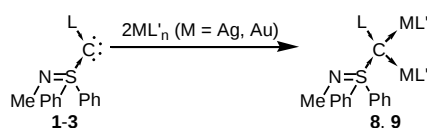


Figure 1



Scheme 1

2. 実験方法

2.1 カルボン**1—3**の合成

無水THF中、-78 °Cで対応する前駆体**4—6**とナトリウムアミド (NaNH₂) を反応させ、反応溶液を減圧濃縮後、Et₂Oで抽出し、黄色固体のカルボン**1—3**を得た。

2.2 単核金錯体**7a—c**の合成

無水THF中、-40 °Cでカルボン**1—3**とクロロトリフェニルホスフィン金(I) (PPh₃AuCl) を反応させ、室温まで昇温し、ナトリウム塩 (NaX, X = TfO, ClO₄) を添加後、16時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮後、ジクロロメタンを用いてセライト濾過し、再び減圧濃縮し、黄白色固体の単核金錯体**5a—c**を得た。

2.3 2核金錯体**8a—c**の合成

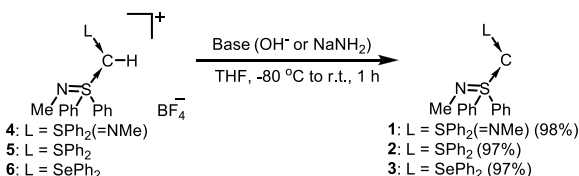
無水THF中、-40 °Cで単核金錯体**7a—c**とPPh₃AuClの混合溶液に、銀塩 (AgX, X = TfO, ClO₄) を添加後、16時間反応させ、室温まで昇温した。反応溶液を減圧濃縮後、ジクロロメタンを用いてセライト濾過し、再び減圧濃縮し、白色固体の2核金錯体**8a—c**を得た。

2.4 4核銀錯体**9a—c**

メタノール中、室温でカルボン**1—3**とトリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgOTf) を6時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮後、ジクロロメタンを用いてセライト濾過し、再び減圧濃縮し、4核銀錯体**9a—c**を得た。

3. 結果と考察

カルボン**1—3**は、既知の合成法に従って合成した^{3,4)}。塩基を用いて前駆体**4—6**の脱プロトン化後、目的生成物**1—3**を定量的な収率で得た (収率 **1**: 97%, **2**: 97%, **3**: 98%) (Scheme 2)。**1—3**の同定は、各種NMR測定及びX線構造解析で行った。

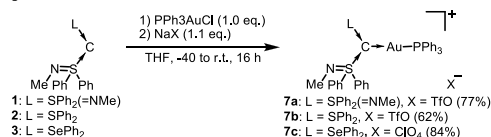


Scheme 2

Synthesis and Reactivities of E→C←S^{VI} Carbones (E = S^{II}, Se^{II}, S^{IV})
Exhibiting Four Electron Donor Properties

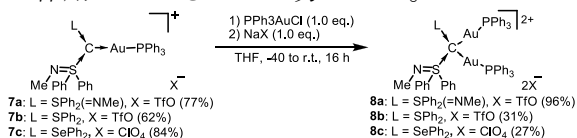
Tsubasa SUZUKI, Tomohito MOROSAKI, and Takayoshi Fujii

1—3を PPh_3AuCl と反応させた後、 NaX ($\text{X} = \text{TfO}, \text{ClO}_4$) で処理することで単核金錯体 **7a—c**を得た (収率 **7a**: 77%, **7b**: 62%, **7c**: 84%) (Scheme 3). ^{31}P NMR測定において、**7a—c**のシグナルは、それぞれ39.0, 40.8, 40.9 ppmのシングレットで観測された。錯体**7a**の分子構造は、X線構造解析により明らかにした。



Scheme 3

単核金錯体**7a—c**と PPh_3AuCl を反応させ、その後、 AgX ($\text{X} = \text{TfO}, \text{ClO}_4$) を加えることで、中心炭素に2つの金イオンが配位した2核金錯体**8a—c**を得た (収率 **8a**: 96%, **8b**: 31%, **8c**: 27%)。 ^{31}P NMR測定において、**8a—c**のシグナルは、それぞれ34.3, 35.4, 36.0 ppmのシングレットで観測された (Scheme 4)。 **8a, c**の分子構造は、X線構造解析により明らかにした。 **8a, c**の Au-C-Au 結合角 (**8a**: 89.8° , **8c**: 91.3°) は、ほぼ直角であることから、中心炭素上に直交した2組のLPが存在することが実証できた。 $\text{Au1} \cdots \text{Au2}$ 原子間距離 (**8a**: 2.9435° , **8c**: 3.0100°) は、ファンデルワールス半径の和 ($3.32 \text{ \AA}$) よりも短く、金原子間相互作用していることが分かった。



Scheme 4

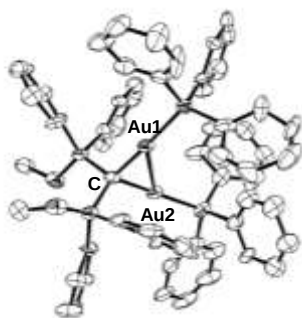
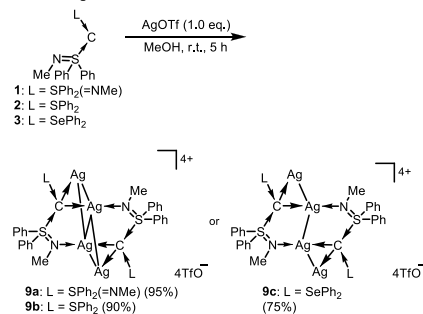


Figure ORTEP drawing of **8a** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens and TfO anions.)

1—3と AgTfO を反応させ、4核銀錯体**9a—c**を得た (Scheme 5)。 **9a—c**の分子構造はX線構造解析により明らかにした。 **9a—c**の C-Ag 結合長 (**9a**: $2.193, 2.228 \text{ \AA}$, **9b**: $2.166, 2.199 \text{ \AA}$,

9c: $2.127-2.208 \text{ \AA}$) は、通常の C-Ag 結合長 ($2.10 - 2.22 \text{ \AA}$)⁵⁾ の範囲内であった。 Ag1-C-Ag2 結合角 (**9a**: 80.9° , **9b**: 82.0° , **9c**: $84.3, 91.2^\circ$) は、**8**の Au-C-Au 結合角と比較して鋭角化していることが分かった。 **9**のX線構造解析の結果は、カルボンが2つの銀イオンに対して4電子供与性を示した初めての合成例である。



Scheme 5

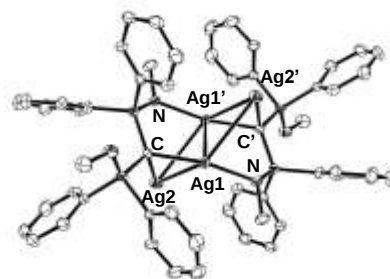


Figure ORTEP drawing of **9a** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens and TfO anions.)

4. 今後の展開

本研究により**1—3**がカルボンであることが定性的に証明できた。 今後は、**1—3**の電子供与能の定量化を目的に、ジヒドリドボレニウムカチオンの合成を行う。

5. 参考文献

- 1) J. Vicente, A. R. Singhal, and P. G. Jones, *Organometallics*, **21**, 5887 (2002).
- 2) G. Frenking and R. Tonner, *Pure Appl. Chem.*, **81**, 597 (2009).
- 3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 5) R. Tonner, F. Öxler, B. Neümmüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).