

カルボホスフィノスルファンの反応性

日大生産工 ○諸崎友人 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

カルボジホスホラン (Figure 1, A, B) の強力な Lewis 塩基性と特異な配位能が明らかにされてから、カルボジホスホランは、ヘテロアレンよりも”カルボン”に分類すべきであると Frenking らによって提案されている^[1]。カルボンは、中心炭素原子上に σ および π 性のローンペアを有するため、強力な電子供与能を持つだけでなく、2 つの遷移金属イオンに対して配位できることが、対応する金 2 核錯体の合成により実証されている^[2]。カルボンの中心炭素と配位子 L の結合は、金属錯体に見られるようなドナーアクセプター相互作用から成るため、0 価の炭素が 2 つの配位子に安定化された炭素錯体 ($L \rightarrow C^0 \leftarrow L$) と見なすことができる^[1a]。炭素錯体という観点から、最近我々は、2 つのカルコゲン配位子に安定化されたカルボン [$E \rightarrow C^0 \leftarrow S^{IV}(E = S^{IV}(C), S^{II}(D), Se^{II}(E))$] の合成に成功し、配位元素の低価数化と高周期化により、中心炭素の電子供与能を調整できることを明らかにしている (Figure 1)^[3]。

一方で、リンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボホスフィノスルファン (CPS) は、その不安定性から、ビス-ジアミノ置換基によって安定化されたリンを有する誘導体に限られている (Figure 1; F, G)^[4]。CPS と有機分子との反応性については検討されており、4 級炭素中心を直接構築することができる不斉炭素原子源としての利用や、ユニークな 4 π 電子系 3 員環が構築できることが明らかにされている^[4b,5]。しかしながら、CPS の中心炭素は、従来のカルボジホスホランに匹敵する電子供与能があることが予測されているにも関わらず、遷移金属との反応については、単核銅(I)錯体に限られており、単核の銀(I)錯体や、4 電子供与体の証拠となる 2 核金(I)錯体は、未だ報告されていない^[4a,6]。そこで本研究では、CPS の化学を拡張するため、従来のカルボジホ

スホランのホスファン配位子とカルボジカルコゲヌランのイミノスルファン配位子を有する新たなカルボン合成し、電子構造について調査したので報告する。さらに、4 電子供与体となるプロトン化金(I)錯体の合成および構造解析を行ったので報告する。

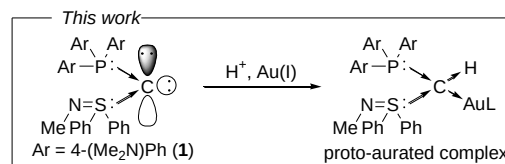
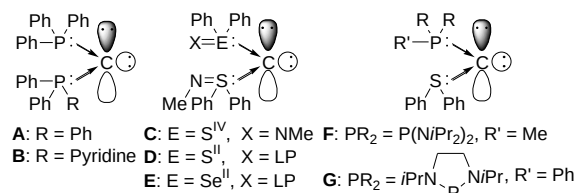
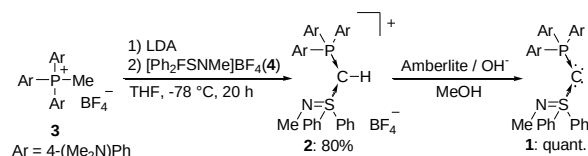


Figure 1. Molecular structure of carbones

2. 結果・考察

カルボン 1 は、ホスホニウム塩 3 とスルホニウム塩 4 を LDA 存在下で反応させることでプロトン塩 2 を得た後、Amberlite (OH⁻) で処理することでほぼ定量的な収率で得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of 1 and 2

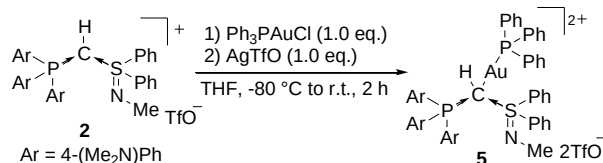
カルボン 1 の電子供与能を、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で評価した。得られた結果を、理論計算の結果およびカルボン C-E の CV の値とともに Table 1 に示した。カルボン 1 は、不可逆酸化波を示したため、酸化波の接線の値 (-1.04 vs. Fc/Fc⁺) から HOMO のエネルギー準位を見積もったところ、-3.76 eV であった。このエネルギー準位は、カルボジカルコゲヌランの中で最もエネルギー準位の高いカルボ

Reactivities of Carbophosphinosulfane

Tomohito MOROSAKI and Takayoshi FUJII

ン **E** より高くなっていた。したがって、セレン配位子よりリン配位子の導入によって、カルボン炭素の電子供与能がさらに向上することが分かった。

4 電子供与体の実証例となるプロトン化-金(I)錯体 **5** は、プロトン塩 **2** に対して 1 当量の Ph_3PAuCl を混合した後、 AgTfO を加えて反応させることで得られた (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of proto-aurated complex **5**

^{31}P NMR において、**5** のシグナルは、ダブレット (17.3, 38.6 ppm, $^3J_{\text{PP}} = 9$ Hz) として観測された。錯体 **5** の X 線構造解析の結果から、カルボン **1** の中心炭素がプロトンおよび金(I)に配位していることが明らかとなった (Figure 2)。

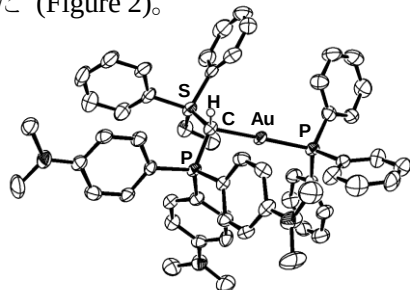


Figure 2. Molecular structure of **5**

錯体 **5** の $\text{P}\rightarrow\text{C}$ 結合長 (1.817 Å) および $\text{S}\rightarrow\text{C}$ 結合長 (1.782 Å) は、前駆体塩 **4** ($\text{P}\rightarrow\text{C}$: 1.741 Å, $\text{S}\rightarrow\text{C}$: 1.657 Å) よりも伸長しており、単結合長 ($\text{P}-\text{C}$: 1.87 Å^[7], $\text{S}-\text{C}$: 1.81 Å^[8]) に近くなっていた。 $\text{C}\rightarrow\text{Au}$ 結合長 (2.106 Å) および $\text{Au}\leftarrow\text{P}$ 結合長 (2.279 Å) は、**B** の単核金(I)錯体 ($\text{C}\rightarrow\text{Au}$: 2.066 Å, $\text{Au}\leftarrow\text{P}$: 2.280 Å) および 2 核金(I)錯体

($\text{C}\rightarrow\text{Au}$: 2.126 Å, $\text{Au}\leftarrow\text{P}$: 2.265 Å) と同程度であった^[1b]。錯体 **5** の $\text{P}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{S}$ 結合角 (116.30°) は、前駆体 **4** (122.0°) より鋭角化していた。モノプロトン塩の $\text{E}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{S}$ 結合角が、錯化とともに鋭角化する傾向は、セレン含有カルボン **E** のプロトン塩 (113.8°) からトリカチオン銀錯体 (103.8°および 104.5°) の変化と同様であった。 $\text{C}\rightarrow\text{Au}\leftarrow\text{P}$ 結合角 (178.92°) は、ほぼ直線であった。 $\text{H}\leftarrow\text{C}\rightarrow\text{Au}$ 結合角は、109.39°であった。この結果から、カルボン **1** のモノプロトン体 **2** の中心炭素が配位能を持つことが分かった。これは、ホスファンおよびスルファン配位子に安定化されたカルボホスフィノスルファン (CPS) が、4 電子供与体として振る舞う初めての实証例である。

- [1] a) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 597 – 614; b) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3140 – 3142.
- [2] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295 – 301.
- [3] a) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2576 – 2578; b) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9569 – 9571.
- [4] a) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9078 – 9080; b) N. Dellus, T. Kato, X. Bagan, N. Saffon, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6798 – 6801.
- [5] N. Dellus, T. Kato, N. Saffon, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7949 – 7951.
- [6] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1474 – 1481.
- [7] *Inorganic Chemistry* (Ed.: E. Wiberg, N. Wiberg), Academic Press, Orlando, **2001**, pp. 1760.
- [8] P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1939 – 1941.

Table 1. Theoretical and experimental eV of the HOMO, HOMO-1 and proton affinities (PA) of **1** and Carbodichalcogenuranes **C–E**.

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [V]	HOMO ^[a] [eV]	HOMO ^[b] [eV]	HOMO-1 ^[b] [eV]	First PA ^[b] [kcal mol ⁻¹]	Second PA ^[b] [kcal mol ⁻¹]
1	-1.04	-3.76	-4.58	-4.73	301.1	208.3
C	-0.45	-4.35	-5.26	-5.56	278.8	182.2
D	-0.73	-4.07	-5.08	-5.32	288.0	184.4
E	-0.92	-3.88	-5.09	-5.36	287.1	187.0

[a] Experimental values. HOMO energy level were calculated using the following equations^[7]: $\text{HOMO} = [E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.8]$ eV, where $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ is the onset of the first oxidation wave. [b] Theoretical values.