

ビス(ジフェニルスルファン)カーボン(0)の合成と二金化反応

日大生産工(院) ○飯島 療
 諸崎 友人
 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

強力な電子供与性を有する炭素配位子として、0 価 2 配位炭素化合物カルボンがある。カルボンは、2 価炭素化合物カルベンと異なり、中心炭素上に σ 性と π 性の 2 組の非共有電子対 (Lone Pair: LP) を持つことから、カルベンより、強力な電子供与性を有することが明らかになっている。また、配位子 L と中心炭素間の結合は、一般的な金属錯体と同様であるので、0 価炭素原子が 2 つの配位子 L によって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¹⁾。

当研究室では、16 族元素である硫黄を用いたはじめてのカルボンとして、ビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成と単離に成功している²⁾。BiSC は、*ab initio* 計算の結果および、BiSC の金 2 核錯体 が得られていることから、中心炭素上に 2 つの LP を持つカルボンであることを明らかにしている^{2,3)}。また、中心炭素上の 2 つの LP は、硫黄原子上の反結合性軌道 $\sigma^*_{S-N, S-C}$ との強力な $n-\sigma^*$ 相互作用により安定化されているが、同時に、中心炭素上の LP の電子密度の減少による反応性の低下が示された²⁾。

最近、我々は BiSC の反応性を明らかにするため、BiSC の片側のイミノスルファン (S^{IV}) 配位子をジフェニルスルファン (S^{II}) 配位子に置換したイミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) を合成し、反応性の調査を行ったところ、硫黄原子上の $\sigma^*_{S=N}$ 軌道の消失により、 $n-\sigma^*$ 相互作用が軽減され、中心炭素の反応性が向上することを明らかにした (Figure 1)⁴⁾。このことから、BiSC の 2 つの S^{IV} 配位子を S^{II} 配位子に置換したビス(ジフェニルスルファン)カーボン(0) (BSC) は、さらに高い反応性を示すことが考えられる。そこで、BSC の反応性を調査するため、HOMO のエネルギーレベルおよびプロトン親和力計算 (PA) を行った結果、中心炭素の反応性の向上が示され、BSC は BiSC および iSSC より高い反応性を有していることが示唆された (Figure 1)。本研究では、BSC の合成および、反応性の調査として BSC の二金化反応を試みたので併せて報告する。

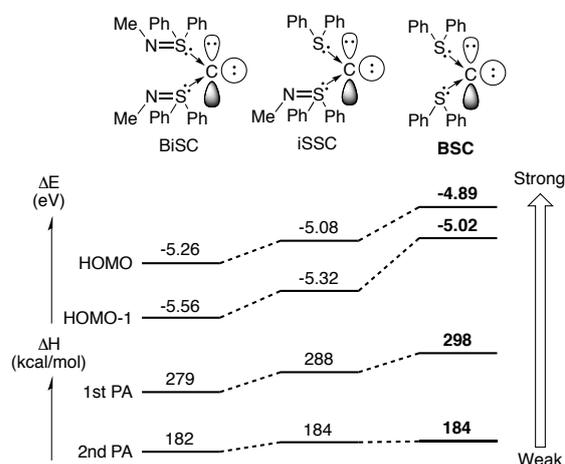


Figure 1 Theoretical energy levels (HOMO and HOMO-1) and proton affinities (PA) of BiSC, iSSC, BSC.

2. 実験

2.1 金錯体 2 の合成

無水 DCM 中、室温で前駆体 1 にトリフェニルホスフィン塩化金錯体 (Ph_3PAuCl) とヘキサフルオロアンチモン酸銀 ($AgSbF_6$) を添加し、24 時間反応させた。反応後、ろ過、減圧濃縮、ベンゼン洗浄することで、金錯体 2 を得た。

2.2 BSC の合成

重 THF 中、 $-80^\circ C$ で前駆体 1 にヘキサメチルジシラザンカリウム (KHMDs) を過剰量添加し、 $-20^\circ C$ で 20 分間反応させることで、BSC を得た。

2.3 金単核錯体 3 の合成

無水 THF 中、 $-20^\circ C$ で BSC に Ph_3PAuCl とトリフルオロメタンスルホン酸銀 ($AgTfO$) をそれぞれ 1 当量添加し、1 時間反応させた。反応後、ろ過、減圧濃縮、 Et_2O 洗浄することで、金単核錯体 3 を得た。

2.4 金 2 核錯体 4 の合成

無水 THF 中、 $-20^\circ C$ で BSC に Ph_3PAuCl と $AgTfO$ をそれぞれ 2 当量添加し、1 時間反応させた。反応後、ろ過、減圧濃縮、ベンゼン洗浄することで、金 2 核錯体 3 を得た。

2.5 カルボントランスファー反応による金 2 核錯体 4 の合成

THF 中、 $-20^\circ C$ で銀錯体 5 に Ph_3PAuCl と

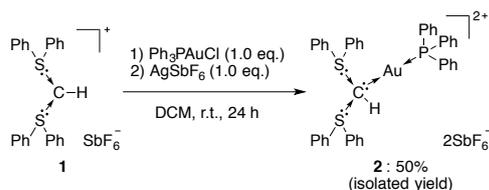
Synthesis and Diauration of Bis(diphenylsulfane)carbon(0)

Ryo IJIMA, Tomohito MOROSAKI and Takayoshi FUJII

AgTfO をそれぞれ 2 当量添加し、室温中で 1 時間反応させた。反応後、ろ過、減圧濃縮、ベンゼン洗浄することで、金 2 核錯体 **4** を得た。

3. 結果と考察

金錯体 **2** は、化合物 **1** と Ph₃PAuCl, AgSbF₆ を反応させることで、50 % の収率で得られた (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析により、金錯体 **2** の分子構造を明らかにした (Figure 2)。その分子構造は、**1** が金に配位した構造であり、**1** の中心炭素上には π 性の LP が存在していることが示された。また、金錯体 **2** は、BSC がプロトンと金に 4 電子供与した構造と見なすことができる。



Scheme 1

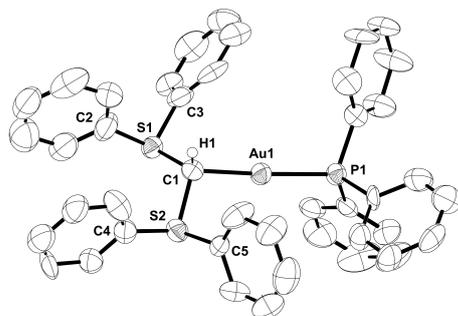
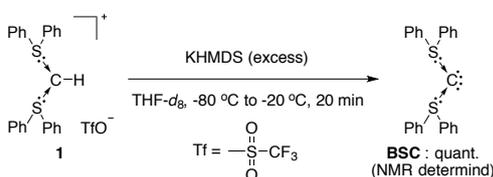


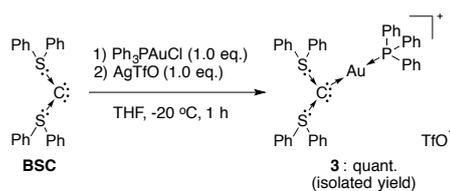
Figure 2 Molecular structure of **2** (ellipsoids are drawing at 50% probability). Hydrogen atoms and counter anion are omitted clearly.

BSC は、**1** と KHMDS を反応させることで、定量的な収率で得られた (Scheme 2)。低温 ¹H NMR 測定より、**1** のセンタープロトンの消失とシグナルの高磁場シフトが観測されたことから、BSC の生成を確認した。また、分解生成物のシグナルが観測されなかったことから、BSC は -20 °C で安定であることが示された。



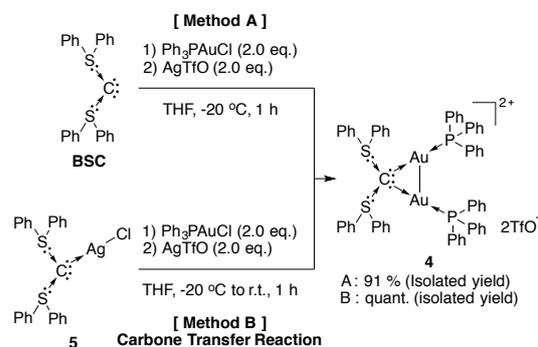
Scheme 2

金単核錯体 **3** は、BSC と 1 当量の Ph₃PAuCl, AgTfO を反応させることで、定量的な収率で得られた (Scheme 3)。金単核錯体 **3** の同定は、¹H, ¹⁹F, ³¹P NMR 測定により行った。



Scheme 3

金 2 核錯体 **4** は、BSC と 2 当量の Ph₃PAuCl, AgTfO を反応させることで、91 % の収率で得られた (Scheme 4: Method A)。また、金 2 核錯体 **4** は、Scheme 4 (Method B) に示した方法でも定量的な収率で得られた。単結晶 X 線構造解析により、金 2 核錯体 **4** の分子構造を明らかにした (Figure 3)。これらの結果から、BSC は金属に対しても、4 電子供与体として作用することが明らかとなった。



Scheme 4

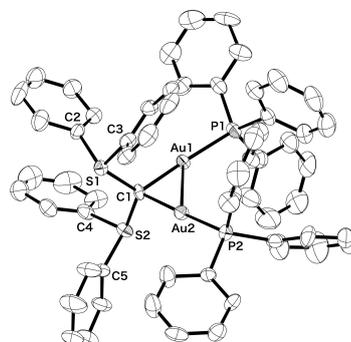


Figure 3 Molecular structure of **4** (ellipsoids are drawing at 50% probability). Hydrogen atoms and counter anion are omitted clearly.

4. 今後の予定

本研究により、BSC が高い反応性を有するカルボンであることを証明した。今後は、触媒反応への応用を目的に、BSC を配位子とした金触媒の合成および金触媒反応を行う。

5. 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8038-8042.
- 2) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2576-2578.
- 3) 鈴木翔, 日本大学大学院, 生産工学研究科応用分子化学専攻修士論文 (2015)
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W. Wang, S. Nagase and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 9569-9571.