

1,8-ナフチル-ビス(フェニルスルファン)カーボン(0)の合成と反応性

日大生産工 (院) ○鈴木 隼人

諸崎 友人

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

Frenking らによって、0 価炭素化合物カルボンの概念が 2006 年に報告され¹⁾、ビス(ホスファン)カーボン(0) (Figure 1; BPC) は、*ab initio* 計算の結果から、中心炭素に 2 組の非共有電子対 (LP: Lone Pair) を持つことが明らかにされた。BPC のリンと炭素の結合は、中心炭素の空の軌道とホスファン基の LP による donor-acceptor 相互作用であることが示された。その結合様式は、一般的な錯体と同様であるため、BPC は、0 価炭素がホスファン配位子によって安定化された 0 価 2 配位炭素 ($P \rightarrow C^0 \leftarrow P$) と見なすことができる²⁾。これまでに、環状型 BPC (CBPC) は複数報告されており、その反応性の調査が行われてきた (Figure 1; A-E)³⁾。2013 年、Gandon らは、Tolman's Electronic Parameter (TEP)、プロトン親和力 (PA)、及び $GaCl_3$ 付加体を用いた電子供与能の調査から、六員環 CBPC (Figure 1; B) の電子供与能が、BPC を上回ることを明らかにした^{3d)}。

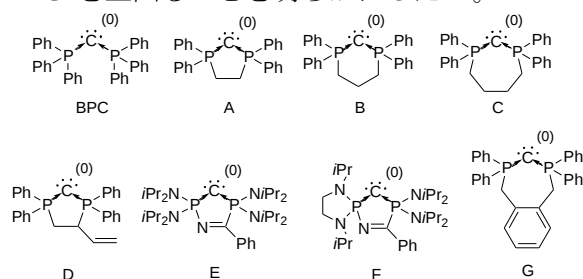


Figure 1

当研究室では、BPC と類似した構造を有し、16 族元素である硫黄によって安定化されたはじめてのカルボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (Figure 2; BiSC) の合成と単離に成功している⁴⁾。BiSC の中心炭素は、*ab initio* 計算の結果から、BPC と同様な 0 価 2 配位炭素 ($S \rightarrow C^0 \leftarrow S$) であることが示されている。これまでに BiSC は、配位子の置換による反応性の調査が行われてきたが⁵⁾、環状型ビス(スルファン)カーボン(0) (CBSC) の合成に関しては、その合成方法がなかったため報告されていない。

本研究では、初の CBSC である 1,8-ナフチル-ビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 2; **1**) の合成検討を行い、化合物 **1** の 4 電子供与能を、金 2 核錯体 (Figure 2; **2**) の合成により証明したので報告する。

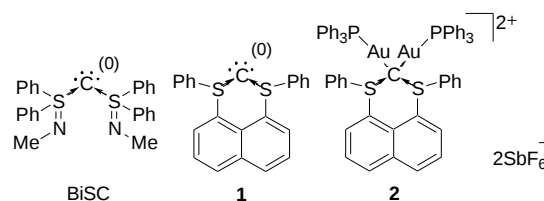
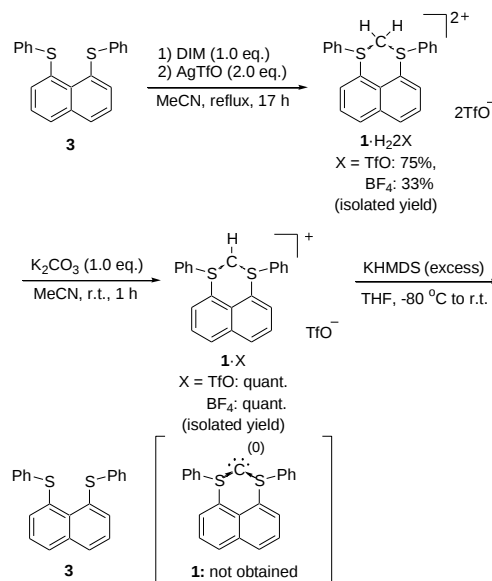


Figure 2

2. 結果と考察

目的化合物 **1** の前駆体 **1**·HX (X = TfO, BF₄) の合成は、Scheme 1 の方法で合成した。



Scheme 1

1,8-ビス(フェニルチオ)ナフタレン (**3**) とジヨードメタンを、 AgX (X = TfO, BF₄) 2 当量存在下、MeOH 中 17 時間還流することで、化合物 **1**·H₂TfO を 75%、**1**·H₂2BF₄ を 33% の収率で得た。次に、化合物 **1**·HX は、**1**·H₂2X と炭酸カリウム (K_2CO_3) 1 当量を、室温、MeCN 中 1 時間反応させることで定量的に得られた。また、

単結晶 X 線構造解析により、化合物 **1**·H₂2BF₄ の分子構造を明らかにした (Figure 3)。

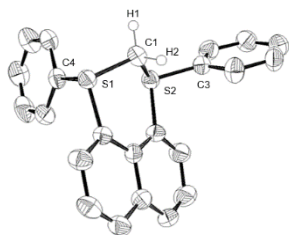
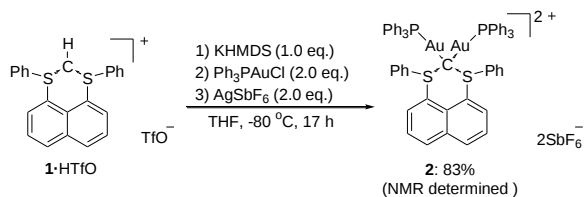


Figure 3. Molecular structure of compound **1**·H₂2BF₄

目的化合物 **1** の合成は、**1**·HTfO と、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド (KHMDs) の反応により行った。**1**·HTfO と KHMDs を -80 °C, THF 中で反応させたところ、目的生成物は得られず、中心炭素の脱離した化合物 **3** が得られた (Scheme 1)。

化合物 **1** が観測できなかったことから、金 2 核錯体の合成による **1** のトラップ反応を試みた。**1**·H と KHMDs 1.5 当量を、-80 °C, THF 中で反応させた後、Ph₃PAuCl 2 当量を加え、1 時間反応させた。反応後、ヘキサフルオロアンチモン銀 (AgSbF₆) 2 当量と反応させることで化合物 **2** を 83% の収率で得た (Scheme 2)。化合物 **2** の同定は、¹H, ¹⁹F, ³¹P NMR で行い、その分子構造を予備的 X 線構造解析により明らかにした (Figure 4)。



Scheme 2

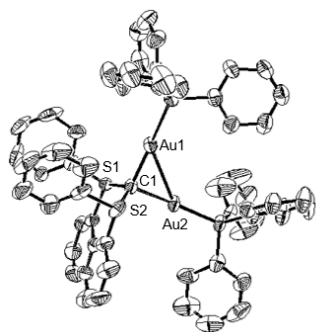


Figure 4. Molecular structure of compound **2**

3. まとめ

化合物 **1** 前駆体である **1**·H₂2X (X = TfO, BF₄) と **1**·HX (X = TfO, BF₄) の合成に成功し、**1**·H₂2BF₄ の X 線構造解析に成功した。また、化合物 **2** の合成と、予備的 X 線構造解析に成功し、化合物 **1** の 4 電子供与性を実験的に明らかにした。

4. 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.*, **1**, 295 (2009); b) M. Alcarazo, *Dalton Trans.*, **40**, 1839 (2011).
- 3) a) H. Schmidbaur, T. Costa, B. M. Mahrla, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 555 (1980); b) G. Frenking, R. Tonner, *Pure. Appl. Chem.*, **81**, 597 (2009); c) Y. canac, C. Lepetit, R. Chauvin, W. Petz, G. Frenking, *Transition Metal Complexes of Neutral η^1 -Carbon Ligands*, 56-65 (2010); d) A. Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.*, **52**, 11493 (2013); e) W. Pets, *Coodin. Chem. Review.*, **291**, 1 (2015).
- 4) a) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002); b) W. Petz, G. Frenking, *Top. Organomet. Chem.*, **30**, 49 (2010).
- 5) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, T. Fulii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1 (2014).