

1,2-フェニルビス(フェニルスルファン)カーボン(0) の合成方法の検討

日大生産工 (院) ○上野 麻衣香
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 年に報告された (Figure 1; BPC)¹⁾。リン配位子に安定化されたビス(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, 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⁾。また, これまでに環状型 BPC (Figure 1; CBPC) は複数報告されており³⁾, CBPC (Figure 1; CBPC) の電子供与能が BPC を上回ることが明らかになっている⁴⁾。

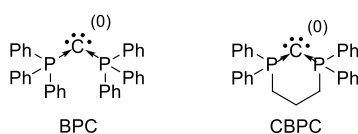


Figure 1

当研究室では, 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⁵⁾。BiSC の中心炭素は, *ab initio* 計算の結果から, 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。

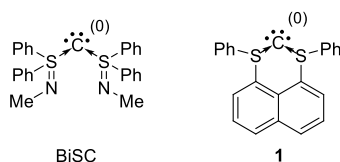


Figure 2

一方, 硫黄に安定化された環状型カルボンについては, 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**) が二核金錯体の合成より確認されているが, 室温で容易に中心炭素が脱離し単離には至っていない⁶⁾。

そこで, 本研究では, 六員環 **1** の環員数を変化させた 1,2-フェニルビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 3; **2**) の合成方法の検討を行ったので報告する。

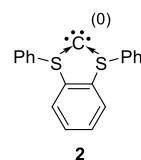
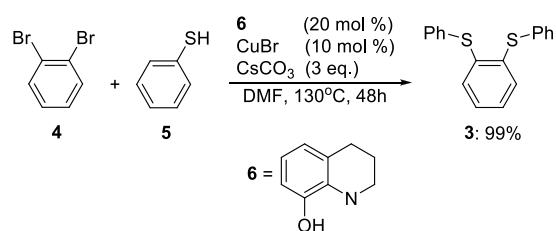


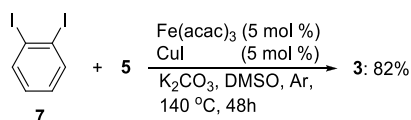
Figure 3

2. 化合物 **2** の合成計画

1,2-ビス(フェニルチオ)ベンゼン (**3**) の合成については, 1,2,3,4-テトラヒドロ-8-キノリノール (**6**) を配位子とした銅(I)錯体存在下, 1,2-ジブロモベンゼン (**4**) とベンゼンチオール (**5**) を反応させる方法 (Scheme 1)⁷⁾ と, $Fe(acac)_3$ 錯体存在下, 1,2-ジヨードベンゼン (**7**) と **5** を反応させる方法 (Scheme 2)⁸⁾ を選択した。

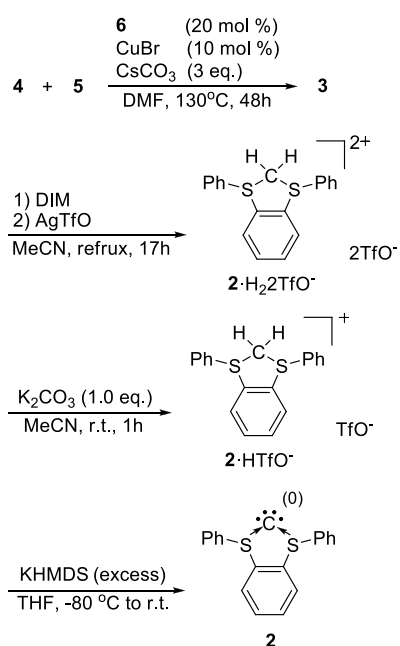


Scheme 1



Scheme 2

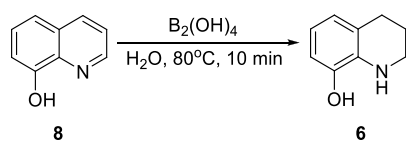
化合物 $2 \cdot \text{H}_2\text{TfO}^-$ の合成は、化合物 **1** と同様の方法で合成を試み、得られた $2 \cdot \text{H}_2\text{TfO}^-$ を K_2CO_3 と MHMDS 等の塩基により化合物 $2 \cdot \text{HTfO}^-$ と **2** がそれぞれ得られる方法を計画した (Scheme 3)。



Scheme 3

3. 進捗状況

現在、Scheme 1 の反応を試みるため、8-キノリノール (**8**) と次ほう酸を水中 80 °C で反応させることで、化合物 **6** の粗生成物を得た (Scheme 4)。今後、化合物 **6** の精製を行う。



Scheme 4

4. 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8038.
- 2) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 295.
- 3) H. Schmidbaur, T. Costa, B. M. Mahrla, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, **19**, 555.
- 4) A. Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, and V. Gandon, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11493.
- 5) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2576.
- 6) 鈴木隼人 日本大学大学院 生産工学研究科応用分子科学専攻修士論文 2016.
- 7) Y. Li, X. Xi, H. Wang, T. Chen, and Y. Xie, *SYNTHESIS.*, 2010, **21**, 3602.
- 8) X. Qu, T. Li, Y. Zhu, P. Sun, H. Yang, and J. Mao, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 5043.
- 9) Y. Xia, X. Sun, L. Zhang, K. Luo, and L. Wu, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 17151.