

[PBSC·H₂](TfO)₂ の合成と反応性

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⁾。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⁾。

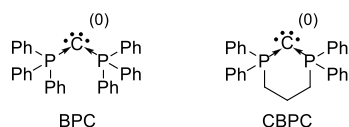


Figure 1

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。

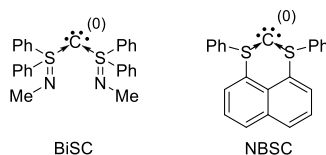


Figure 2

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; NBSC) 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⁾。

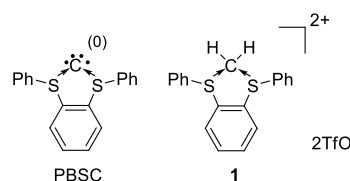


Figure 3

そこで, 本研究では, 6 員環 **1** の環員数を変えた 1,2-フェニルビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 3; PBSC) の前駆体 (Figure 3; **1**) の合成と反応性の調査を行ったので報告する。

2. 実験

2-1 1,2-ビス(フェニルチオ)ベンゼン (**2**)⁷⁾ の合成

1,2,3,4-テトラヒドロ-8-キノリノール (**3**) を配位子とした銅(I) 触媒存在下, 1,2-ジブロモベンゼン (**4**) とベンゼンチオール (**5**) を DMF 中 130 °C で 48 時間反応させることによって無色の液体を得た。

2-2 [PBSC·2H](TfO)₂ (**1**) の合成

MeCN 中, AgTfO 存在下 DIM と化合物 **4** を 24 時間反応させ, MeOH/Et₂O で再結晶することにより白色結晶を得た。

Synthesis and reactivity of [PBSC·H₂](TfO)₂

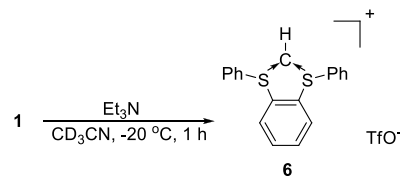
Maika UENO and Takayoshi FUJII

2-3 化合物 **1** と K_2CO_3 の反応

化合物 **1** と K_2CO_3 を MeCN 中室温で1時間反応させることにより茶色の油状物を得た。

2-4 $[\text{PBSC} \cdot \text{H}](\text{TfO})$ (**6**) の合成

NMR チューブ内で化合物 **1** と Et_3N を MeCN 中 -20°C で1時間反応させることにより黄色の液体を得た。

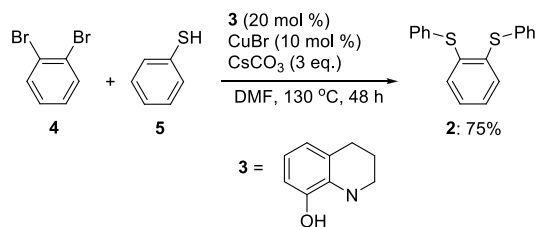


Scheme 3

3. 結果と考察

3-1 化合物 **2** の合成

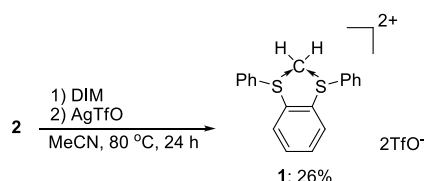
化合物 **3** を配位子とした銅(I) 触媒存在下、化合物 **4** と化合物 **5** を DMF 中 130°C で48時間反応させることによって無色液体の化合物 **2** が収率75%で得られた (Scheme 1)。



Scheme 1

3-2 化合物 **1** の合成

MeCN 中、 AgTfO 存在下 DIM と化合物 **2** を24時間反応させ、 $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ で再結晶することにより白色結晶の化合物 **1** が収率26%で得られた (Scheme 2)。



Scheme 2

3-3 化合物 **1** と K_2CO_3 の反応

化合物 **1** と K_2CO_3 を MeCN 中室温で1時間反応させることにより茶色油状物の化合物 **2** がほぼ定量的に得られた。

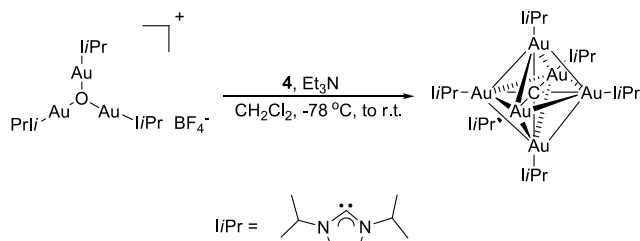
3-4 化合物 **6** の合成

化合物 **1** と Et_3N を CD_3CN 中 -20°C で1時間反応させることにより化合物 **6** が生成していることを ^1H NMR で確認した (Scheme 3)。ま

た、徐々に昇温させることで、化合物 **2** へと分解していくことが明らかになった。

4. 今後の予定

6員環カルボン同様、中心炭素が容易に脱離してしまうので、カルベン金錯体を用いて中心炭素の捕捉を試みる (Scheme 4) ⁸⁾。



Scheme 4

5. 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. Mahrle, 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) S. Mitsuhiko, U. Hitoshi, and Z. Qian, *Organometallics*, 2018, **37**, 2007.