

単核金錯体の合成を指向した 1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ[*d*][1,3]ジチオール-1,3-ジイウムと RAuCl の反応

日大生産工(院) ○栗林 恵

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

4電子供与性を示す中性炭素配位子として、カルボンが注目されている。カルボンとは、2つの電子供与配位子と、4つの価電子を全て結合に用いず、2組のσ性およびπ性のローンペアとした0価炭素からなる化合物である (Figure 1: carbene)¹⁾。2002年にVicenteらによって、ビス(ホスフェン)カルボン(0) (BPC) の2核金錯体が合成されたことにより、初めてカルボンが4電子供与性であると実験的に証明された (Figure 1: BPC)²⁾。

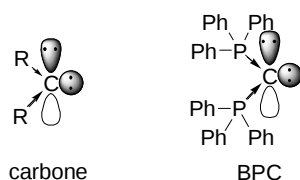
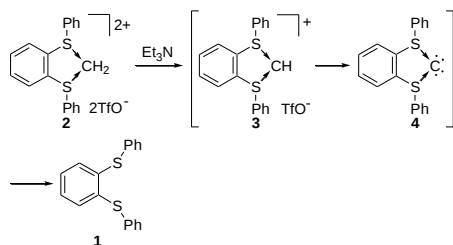


Figure 1

一方、当研究室では2つの硫黄配位子によって安定化された環状型カルボンの合成について検討している。今回、5員環カルボンの合成を試みたところ、カルボン前駆体 $\mathbf{3}$ が室温で分解し、定量的に1,2-ビス(フェニルチオ)ベンゼン ($\mathbf{1}$) を生成することを明らかにした (Scheme 1)。カルボン $\mathbf{4}$ を単離することはできなかったが、 $\mathbf{2}$ と金錯体を反応させて2核金錯体を合成することができれば $\mathbf{4}$ の4電子供与性が実験的に証明できると考えた。

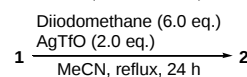


Scheme 1

本発表では、配位能を調査する目的で単核金錯体の合成を指向し1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ [*d*][1,3]ジチオール-1,3-ジイウム ($\mathbf{2}$) の合成を行い、種々の金錯体と反応させたので報告する。

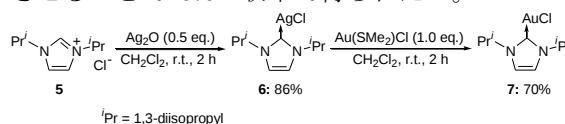
2. 結果および考察

化合物 $\mathbf{2}$ は、 $\mathbf{1}$ とジヨードメタンとを、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) 存在下、アセトニトリル (MeCN) 中、24時間還流させることで32%の収率で得た (Scheme 2)。



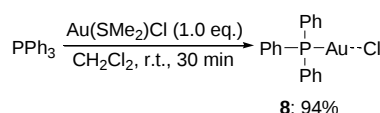
Scheme 2

化合物 $\mathbf{5-7}$ は、既知の方法を用いてScheme 3の方法で合成した。化合物 $\mathbf{7}$ は、クロロ[1,3-ビス(イソプロピル)イミダゾール-2-イリデン]銀(I) ($\mathbf{6}$) とクロロ(ジメチルスルフィド)金(I) (Au(SMe₂)Cl) をジクロロメタン (CH₂Cl₂) 中、室温で2時間反応させることで70%の収率で得られた³⁻⁵⁾。



Scheme 3

化合物 $\mathbf{8}$ は、トリフェニルホスフィン (PPh₃) と Au(SMe₂)ClをCH₂Cl₂中、室温で30分間反応させることで94%の収率で得られた (Scheme 4)。

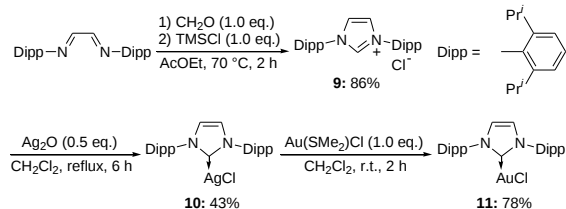


Scheme 4

Toward Synthesis of Mononuclear gold complex, Reaction with 1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*][1,3]dithiol-1,3-diium and RAuCl

Megumi KURIBAYASHI and Takayoshi FUJII

化合物**9-11**は、既知の方法を用いてScheme 5の方法で合成した。化合物**11**は、*N,N'*-1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロリド銀(I) (**10**) と Au(SMe₂)Cl を CH₂Cl₂ 中、室温で2時間反応させることで78%の収率で得られた。



Scheme 5

化合物**12**は以下に示す4通りの方法で合成検討を行った (Scheme 6)。

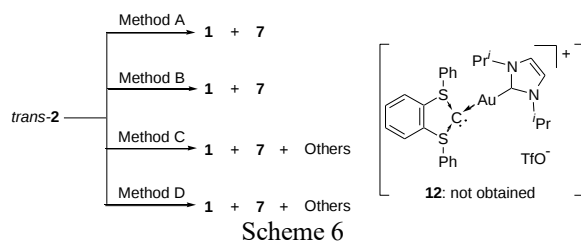
Method A: CH₂Cl₂ 中、トリエチルアミン (Et₃N) 存在下で *trans*-**2** と **7** を -20 °C で1時間反応させた。

Method B: MeCN 中、Et₃N 存在下で *trans*-**2** と **7** を -20 °C で1時間反応させることで黄色油状物質を得た。

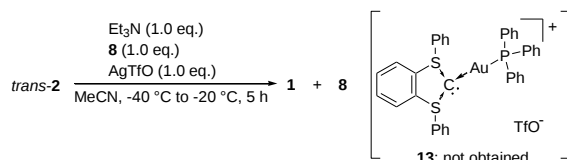
Method C: MeCN 中、AgTfO 触媒下、Et₃N 存在下で *trans*-**2** と **7** を -20 °C で1時間反応させることで黄色油状物質を得た。

Method D: MeCN 中、Et₃N と *trans*-**2** を -40 °C で1時間反応させた後、AgTfO 触媒下、-20 °C で **7** と5時間反応させることで、黄色油状物質を得た。

Method A および B の反応では **1** が得られたため、主な反応は分解反応であることが分かった。Method C および D の反応では、**1** および **7** の他に目的の化合物 **12** とは異なる複数の化合物の生成が確認された。分解が生じた原因として、カルベン錯体が水や空気に不安定な化合物であることが考えられる。



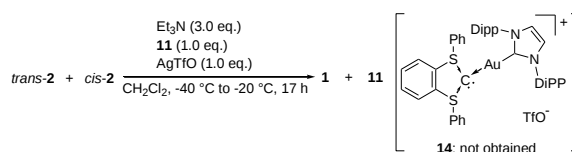
化合物**13**は次に示す方法で合成検討を行った。MeCN 中、Et₃N と *trans*-**2** を -40 °C で1時間反応させた後、AgTfO 触媒下、-20 °C で **8** と5時間反応させることで、黄色油状物質を得た (Scheme 7)。¹H NMR による化合物の同定を行った結果、原料である **8** と42%の **1** が得られたことから、主な反応は分解反応であることがわかった。



Scheme 7

化合物**14**は次に示す方法で合成を試みた。

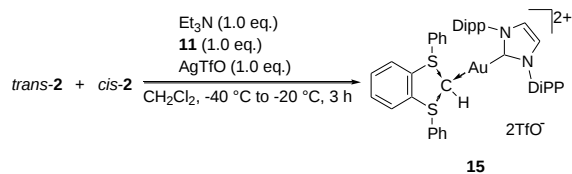
CH₂Cl₂ 中、Et₃N と *trans* 体および *cis* 体が混合した **2** を -40 °C で1時間反応させた後、AgTfO 触媒下、-20 °C で化合物 **11** と17時間反応させることで黒色油状物質を得た (Scheme 8)。¹H NMR による化合物の同定を行った結果、原料である **11** と50%の **1** が得られたことから、主な反応は分解反応であることがわかった。



Scheme 8

3. 今後の予定

これまでの実験結果から、単核金錯体は不安定な物質であることが予測される。そこで、中心炭素に1つ水素原子が付いた化合物**15**を合成し、構造の解析を試みる (Scheme 9)。



Scheme 9

4. 参考文献

- a) G. Frenking and R. Tonner, *Pure. Appl. Chem.*, **81**, 597 (2009); b) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, and A. Fürstner, *Chem. Commun.*, **49**, 3140 (2013).
- J. Vicente, A. R. Singhal, and P. G. Jones, *Organometallics*, **21**, 5887 (2002).
- J. H. Jia and Q. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16634 (2009).
- I. J. B. Lin and H. M. J. Wang, *Organometallics*, **17**, 972 (1998).
- I. J. B. Lin, A. H. H. Chang, H. M. J. Wang, C. S. Vasam, T. Y. R. Tsai, and S. C. Chen, *Organometallics*, **24**, 486 (2005).