

7 員環カルボンの前駆体合成

日大生産工(院) ○松村 優花
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

1991年にArduengoらによって報告された*N*-複素環カルベン (Figure 1; NHC)¹⁾は、有機分子触媒や金属錯体の支持配位子などに幅広く応用されている。NHCの安定性は、 σ 吸引性置換基として、炭素原子より電気陰性度の高い窒素原子を用いることで、誘起効果による中心炭素の電子密度の低下と、窒素原子上の π 性の非共有電子対(LP; Lone Pair)と炭素の空の軌道との共鳴効果によってもたらされている。また、芳香環構造による安定化の寄与も大きなものとなっている。しかし、中心炭素上の空のp軌道に由来する π 受容性を示すことから、その電子供与性は限界がある。2006年にFrenkingらによって、カルベンの電子供与性を上回る新たな炭素配位子が報告された²⁾。その炭素配位子は、カルボンであり、2組のLPを持つ炭素に2つの配位子が配位した化合物である。中心炭素は σ 供与性に加え、 π 供与性も示すことが明らかにされている。このことから、カルボンは4電子供与性があり、電子供与能が強いことが特徴である。1961年、Ramirezらによって最初のカルボンであるビス(ホスファン)カーボン(0) (Figure 1; BPC)の合成が報告された³⁾。BPCがカルボンであることの証明は、BPCから合成された2核金(I)錯体 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C} \rightarrow (\text{AuCl})_2]$ のX線構造解析と*ab initio*計算の結果より明らかにされている⁴⁾。さらに、1980年、Schubertらによって、5~7員環の環状ビス(ホスファン)カーボン(0) (Figure 1; CBPC)⁵⁾の合成が報告され、中心炭素の電子供与能が非環状型のBPCよりも高いことが報告されている。

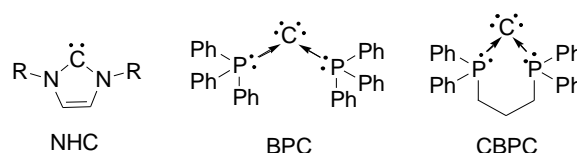


Figure 1. Carbene and Carbenes

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初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⁶⁻⁷⁾。また、イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (Figure 2; iSSC)やビス(スルファン)カーボン(0) (Figure 2; BSC)のように片方の配位子を調節することで電子供与能のチューニングを可能としている。

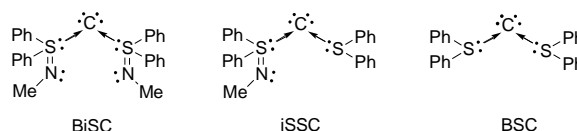


Figure 2. Noncyclic carbenes

また、非環状型のカルボンよりも強力な電子供与性を有する環状型のカルボンの研究も行われており、6員環のカルボンである1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (Figure 3; NBSC)および5員環のカルボンである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)を報告している⁸⁻⁹⁾。この2つの環状型カルボンは、その強い反応性から中心炭素が容易に脱離するため、単離されていない。

以上の先行研究を踏まえ、本研究では、7員環カルボンである(ビフェニル-2,2'-ジイル)ビ

Synthesis of precursors of seven-membered cyclic carbene (0)

Yuka MATSUMURA and Takayoshi FUJII

ス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 3 ; BBSC) の合成を目的に 7 員環カルボンの前駆体を合成したので報告する。

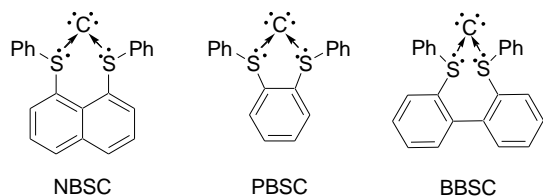
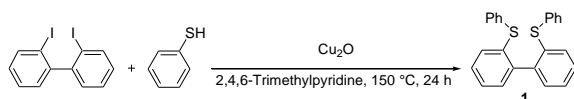


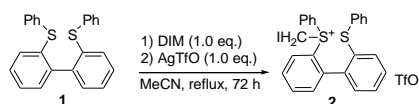
Figure 3. Cyclic carbones

2. 結果と考察

各化合物の構造は, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR および単結晶 X 線構造解析により同定した。初めに **1** をアルゴン雰囲気下, 2,4,6-トリメチルピリジン中, ジヨードビフェニルと酸化銅 (I) (Cu_2O) を $150\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間反応させることで得た (Scheme 1)。これをアルゴン雰囲気下, 無水アセトニトリル (MeCN) 中, トリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) 存在下で, ジヨードメタン (DIM) と 72 時間反応させることで **2** を得た (Scheme 2)。

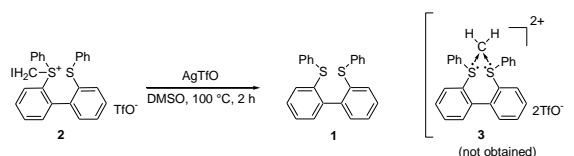


Scheme 1. Synthesis of **1**



Scheme 2. Synthesis of **2**

2 は, 溶媒中で構造が変化することからアトロプ異性体であることが示唆された。**3** の合成を目的にジメチルスルホキシド (DMSO) 中 **2** と AgTfO を $100\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間反応させた。 ^1H NMR の結果, **1** が得られたことから, 極性の高いジメチルスルホキシドがメチレン基の炭素に求核攻撃していることが示唆された (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of **3**

溶媒存在下で分解反応が示唆されたため, 無溶媒での反応を検討した。**2** と AgTfO を $178\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させることで, 白色固体が得られた。今後は合成した白色固体を ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR および単結晶 X 線構造解析により構造決定を行う。

3. 参考文献

- 1) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, and M. A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).
- 2) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 3) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 4) J. Vicente and A. R. Singhat, *Organometallics*, **21**, 5887 (2002).
- 5) H. Schmidbaur, T. Costa, B. M. Mahrla, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 555 (1980).
- 6) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 7) T. Morosaki, T. Fuji, W.W. Wang, and S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9596 (2014).
- 8) 鈴木隼人 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 (2017).
- 9) 上野麻衣香 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 (2019).