

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-ジイウムの合成, 構造と塩化トリフェニルホスフィン金との反応

日大生産工(院) ○藤巻拓巳 日大生産工(学部) 平岡杏央 日大生産工(院) 栗林恵
日大生産工 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

カルボンとは, 2つの配位子Lによって安定化された $L \rightarrow C^0 \leftarrow L$ 骨格を持つ0価2配位炭素化学種である¹⁾。安定化に寄与している配位子を変化させることで, 中心炭素の電子供与を調整することが可能であり²⁾, 種々の配位子を有するカルボンの合成が試みられている。当研究室では, 硫黄配位子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 1 ; BiSC) の合成と単離に成功しており, 種々の硫黄配位子ベースのカルボンの合成と単離及び反応性の調査を行っている³⁻⁵⁾。

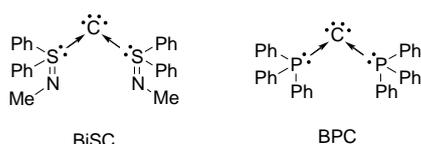


Figure 1. Carbones

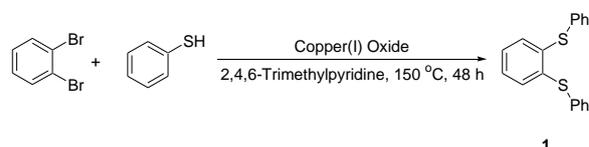
カルボンは中心炭素上に σ 性と π 性のローンペアを有していることから, 四電子供与性を有しており, 単核及び二核錯体を形成することが可能である。Vicenteらは, ビス(ホスファン)カーボン(0) (Figure 1 ; BPC)と塩化テトラヒドロチオフェン金との二核金(I)錯体である $[Au_2(BPC)Cl_2]$ の合成に成功している⁶⁾。また, 当研究室では, BiSCと塩化トリフェニルホスフィン金との単核金(I)錯体である $[Au(BiSC)(PPh_3)](TfO)$ と, 二核金(I)錯体である $[Au_2(BiSC)(PPh_3)_2](TfO)_2$ を合成している⁵⁾。

金(I)錯体は, 金親和性相互作用と呼ばれる水素結合に似た強さの金原子間の相互作用によって, 可視光域に燐光を示すことがあり, 刺激応答性材料やセンサー等への応用が期待さ

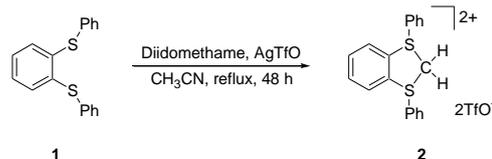
れている⁷⁾。そこで, 本発表では, 5員環カルボン—金(I)錯体の合成を目的に, 1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ-[*d*][1,3]ジチオール-1,3-ジイウム(2)を合成し, 塩化トリフェニルホスフィン金(3)との反応を種々の条件で行ったので報告する。

2. 結果と考察

化合物1は, 1,2-ジブロモベンゼンとベンゼンチオールを, 酸化銅存在下, 2,4,6-トリメチルピリジン中, 150 °Cで48時間反応させることで得た (Scheme 1)。次に化合物2は, 1とジヨードメタンをトリフルオロメタンスルホン酸銀存在下, アセトニトリル中, 48時間還流させることで得た (Scheme 2)⁸⁾。



Scheme 1. Synthesis of 1



Scheme 2. Synthesis of 2

2は単結晶X線構造解析によって分子構造を決定した (Figure 2)。S1-C1-S2結合角は109 °であり, 理想的な五員環の角度 (108 °) よりもやや広い値をとっていた。また, 2のC1-S1, C1-S2結合距離はそれぞれ1.808, 1.823 Åであり, 構造最適化した構造のC1-S1 (1.808 Å), C1-S2 (1.822 Å) 結合距離と同程度であった。

Synthesis, structure and reaction of
1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*][1,3]dithiol-1,3-dium with
triphenylphosphine gold chloride

Takumi FUJIMAKI, Ao HIRAOKA, Megumi KURIBAYASHI, Keiko NOGUCHI
and Takayoshi FUJII

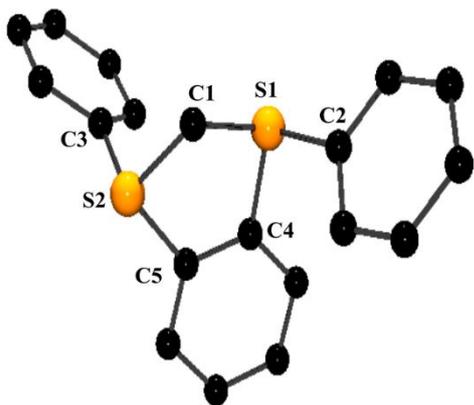
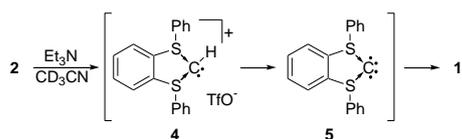


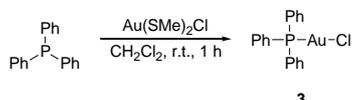
Figure 2. Molecular structure of **2** (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted for clarity.)

5員環カルボン**5**を合成するために、**2**にトリエチルアミンを反応させたところ、カルボン前駆体**4**は-20 °Cにおいて確認できたが、室温でゆっくりと分解し、定量的に**1**が得られることが分かった (Scheme 3)。

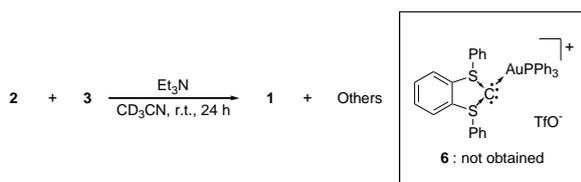


Scheme 3. Reaction of **2** with Et₃N

単核金(I)錯体**6**の合成を目的に、トリエチルアミン存在下、**2**とScheme 4の方法によって合成した1当量の**3**⁹⁾を、アセトニトリル中室温で24時間反応させることで黄色油状物質を得た (Scheme 5)。¹H NMRの結果、**1**の他に複雑なピークを示したため、複数の化合物が生成していることが示唆された。分解物である**1**が得られた原因として、溶媒中で**4**の金化の速度が遅いことが考えられた。



Scheme 4. Synthesis of **3**



Scheme 5. Synthesis of **6**

金化を促進することを目的に、トリフルオロメタンスルホン酸銀を加え、トリエチルアミ

ン存在下で、**2**と1当量の**3**をアセトニトリル中室温で24時間反応させることで黄色油状物質を得た。¹H NMRの結果、**1**のピークは減少したが複雑なピークを示したため、複数の化合物が生成していることが示唆された。

そこで、副反応の抑制を目的に、トリフルオロメタンスルホン酸銀とトリエチルアミン存在下、-20 °Cにおいて、**2**と1当量の**3**を重アセトニトリル中で24時間反応させることで黄色油状物質を得た。¹H NMRの結果、**1**のピークは確認できず、**2**とは異なるベンゼン骨格の特徴的なピークが高磁場側にシフトしていた。今後は得られた黄色油状物質を再結晶によって精製し、¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P NMR及びX線構造解析によって構造決定を行う。

3. 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) M. Alcarazo, C. W. Lehman, A. Anoop, W. Thiel, and A. Fürstner, *Nat. Chem.*, **1**, 295 (2009).
- 3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 4) T. Morosaki, T. Fujii, W.-W. Wang, and S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9596 (2014).
- 5) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **23**, 8694 (2017).
- 6) J. Vicente, A. R. Singhal, and P. G. Jones, *Organometallics*, **21**, 5887 (2002).
- 7) A. Chu, F. K.-W. Hau, L.-Y. Yao, and V. W.-W. Yam, *ACS Materials Lett.*, **1**, 277 (2019).
- 8) T. Fujii, M. Kuribayashi, K. Kubo, *X-Ray Structure Analysis Online*, **37**, 21 (2021).
- 9) A. C. J. Heinrich, *Synlett*, **26**, 1135 (2015).