

## 1,8-ナフチルビス(セレンアン)カーボン(0)とホスフィン配位子を有する二核金(I)錯体

日大生産工(院) ○塚本 玲奈 日大生産工(院) 野口 桂子 日大生産工 藤井 孝宜

## 1. 緒論

カルボジホスホラン (CDP) のような2価の C(0)種は、中心炭素上に  $\sigma$  性及び  $\pi$  性のローンペア (LP) と配位子 (L) で安定化した構造を持ち、強い電子供与性や配位能を示すことが報告されている (Figure 1: Carbone)<sup>1,2)</sup>。当研究室では、硫黄によって中心炭素を安定化した炭ボンの合成及び単離に成功しており、非環状型や環状型などの様々な炭ボンの合成や反応性の調査が行われている<sup>3-5)</sup>。非環状型は炭ボンとして単離されている一方で、6員環炭ボンである1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (Figure 1: NBSC)は、合成段階において中心炭素が容易に脱離するため、単離には至っていない<sup>6)</sup>。炭ボンの特性を実験的に証明する方法の一つとして二核金(I)錯体の合成が挙げられ、炭ボンの特性を定義する基準として確立されている<sup>7)</sup>。NBSCは二核金(I)錯体の合成によって、中心炭素の4電子供与性が明らかとなっている (Scheme 1)<sup>6)</sup>。

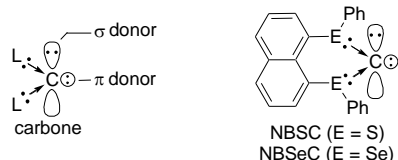
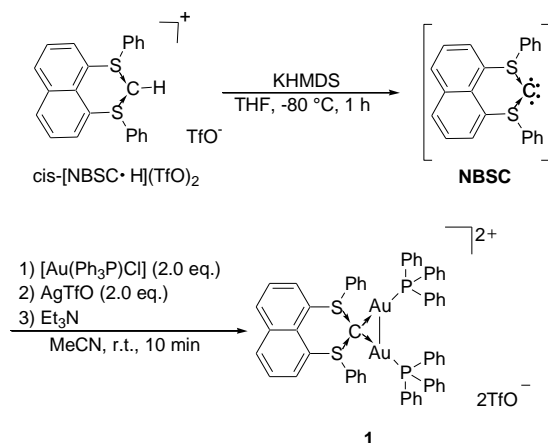


Figure 1. Structures of carbone, NBSC, and NBSeC.



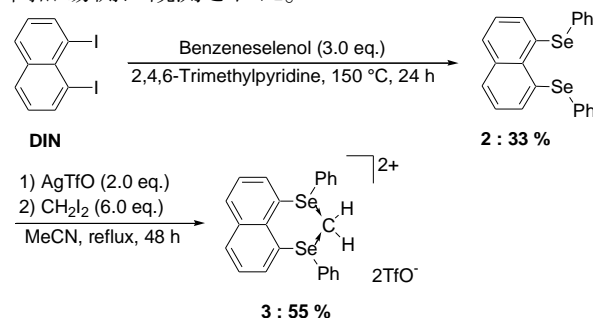
Scheme 1. Synthesis of 1.

今回、硫黄からセレンに置換したNBSeCの合成検討を行った (Figure 1: NBSeC)。しかしモノプロトン化体である[NBSeC·H]TfOの合成を試みたところ、中心炭素が脱離し、合成することができなかった。そのため本研究では、新規環状型炭ボンの前駆体である *trans*-[NBSeC·2H](TfO)<sub>2</sub> (3)を合成した後、さらに、NBSeCが炭ボンであることを実験的に証明するために、二核金(I)錯体 4 の合成を行ったので報告する。

## 2. 結果・考察

2.1 *trans*-[NBSeC·2H](TfO)<sub>2</sub> (3)の合成

化合物 2 は、1,8-ジヨードナフタレン (DIN) と別途調製したベンゼンセレンオールを、2,4,6-トリメチルピリジン中、150 °Cで 24時間反応させることで収率 33%で得られた。次に化合物 3 は、2 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時間加熱還流させることで収率 55%で得た (Scheme 2)。化合物 3 の同定は、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se NMRスペクトル測定及び単結晶X線構造解析によって行った。化合物 3 の<sup>1</sup>H NMRスペクトルは  $\delta = 5.62$  ppm に中心炭素上のプロトンのシグナルを確認し、硫黄が配位した *trans*-[NBSC·2H](TfO)<sub>2</sub> ( $\delta = 6.05$  ppm)と比較すると高磁場側に観測された。



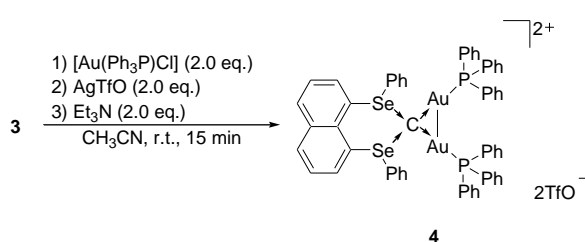
Scheme 2. Synthesis of 2 and 3.

## Synthesis of Dinuclear Gold(I) Complexes with 1,8-Naphtylbis(selenane)carbone(0) and Phosphane Ligands.

Rena TSUKAMOTO, Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

## 2.2 二核金(I)錯体 **4** の合成

二核金(I)錯体 **4** は、トリフルオロメタンスルホン酸銀及びトリエチルアミン存在下、アセトニトリル中、室温で **3** と  $[\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}]$  を15分間反応させることで得た (Scheme 3)。二核金(I)錯体 **4** の同定は、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  及び  $^{77}\text{Se}$  NMR測定を用いて行った。 $^{31}\text{P}$  NMRのシグナルは  $\delta = 38.2$  ppm に現れ、 $[\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}]$  ( $\delta = 33.0$  ppm) と比較すると低磁場側で観測された。また、過去に当研究室で合成された  $[\text{Au}_2(\text{PBSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}$  ( $\delta = 36.7$  ppm) 及び  $[\text{Au}_2(\text{BSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}$  ( $\delta = 36.4$  ppm) と同程度の値を示した。



Scheme 3. Synthesis of **4**.

## 2.3 二核金(I)錯体 **4** の分子構造

二核金(I)錯体 **4** は  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶することにより、単結晶 X 線構造解析によって分子構造を明らかにした (Figure 2)。

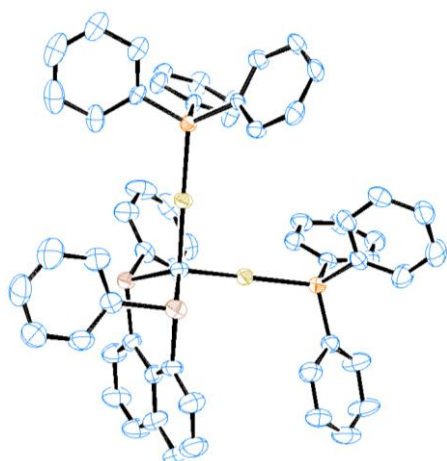


Figure 2. Molecular structure of **4** (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity.).

得られた結果から、硫黄配位子を有する二核金(I)錯体 **1** はシス体であったのに対し、錯体 **4** は前駆体 **3** と同様にトランス体であることが分かった。 $\text{C}\rightarrow\text{Au}$  距離は、**1** (2.076 Å, 2.101 Å) と **4** (2.082 Å, 2.078 Å) では同程度

の値を示した。また **4** の Au-Au 距離は、3.110 Å と **1** (3.061 Å) よりも長いことが分かった。これらの距離は、 $\text{Au}\cdots\text{Au}$  相互作用で一般的に観測される範囲内 (2.50 - 3.50 Å) であった。今後は NBS<sub>2</sub>C を単離するために、セレンの酸化反応を検討する予定である。

## 3. まとめ

硫黄からセレンに置換した新規環状型カルボンの前駆体 **3** の合成に成功した。また得られた **3** と  $[\text{Au}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}]$  を反応させることで二核金(I)錯体 **4** を合成し、中心炭素の4電子供与性を明らかにした。

## 参考文献

- 1) a) G. Frenking, R. Tonner, *pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597-61; b) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140-3142.
- 2) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038-8042; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206-8211.
- 3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576 -2578; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2688-2690.
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9569-9571; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9723-9725.
- 5) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8694-8702.
- 6) 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).
- 7) a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295-301; b) M. Alcarazo, R. M. Suárez, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9746-9749; c) M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1839-1845; d) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140-3142.