

ビス(スルファン)カーボン(0) ((ビフェニル-2,2'-ジイル)ビス(フェニルスルファン)カーボン(0)) CO₂ 付加体の有機分子触媒への応用検討

日大生産工(院) ○梅岡舞 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) は豊富で安価かつ無害な再生可能C1源であることに加え、主要な温室効果ガスであるため、CO₂を付加価値の高い化学物質へ変換するためのプロセス開発が望まれている。しかし、CO₂は熱力学的安定性が高く、不活性な化合物であることから、CO₂の活性化および固定化には高いエネルギーが必要となる¹⁾。

そこで、有機分子触媒によるCO₂変換を目指した研究が行われており、その有機分子として強いLewis塩基性を有する0価2配位炭素化学種(カルボン)が注目されている。カルボンとは、2組のローンペア(LP)を有する0価の炭素原子が2つの配位子(L)によって安定化された化合物である(Figure 1)²⁾。中心炭素はσ性とπ性の2組の孤立電子対(LP)により、中性化合物でありながら強いLewis塩基性を示す。実際に、カルボンがCO₂の活性化および固定化が可能な有機分子であり、さらにはCO₂変換のための有機触媒となりうる事が明らかとなっている³⁾。



Figure 1. Carbene

当研究室では、硫黄配位子を有するカルボンの合成と構造および反応性の調査を行っている⁴⁾。環状型カルボンの報告例はないため、先行研究において、5-7員環カルボンである1,2-フェニルビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 2 : PBSC)や、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), および(ビフェニル-2,2'-ジイル)ビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (Figure 2 : BBSC 1)の合成を試みているが、合成段階で中心炭素が容易に脱離するため、単離には至っていない⁵⁻⁷⁾。また、環状型カルボンの環員数を増加させることで中心炭素の安定性が向

上することが明らかとなっている⁸⁾。

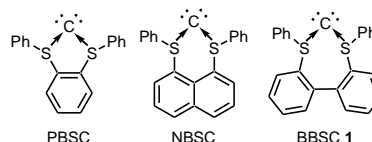
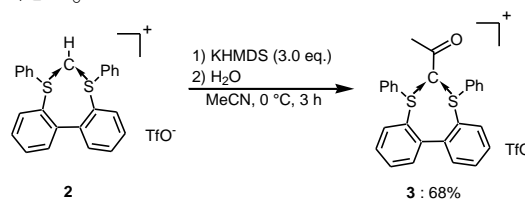


Figure 2. Sulfur-Stabilized Cyclic carbones.

BBSC 1は、前駆体2をアセトニトリル中、KHMDSと反応させることで中心炭素にアセチル基が結合した化合物3が得られることから、カルボンのトラップに成功している(Scheme 1)。また、BBSCがアセトニトリルと反応したことから1の中心炭素はBuLiのような炭素アニオンと同等の高い反応性を有することが示唆された⁹⁾。



Scheme 1. Synthesis of compound 3.

本研究では、熱力学的安定性の高いCO₂の捕捉を目的に、硫黄配位子を有するカルボンの初めてのCO₂付加体である1-CO₂を合成し、その構造を明らかにした。また、1-CO₂の有機分子触媒への利用を目的とし、CO₂とエポキシドを用いた5員環環状カーボナートの合成における1-CO₂の触媒能を検討したので報告する。

2. 結果と考察

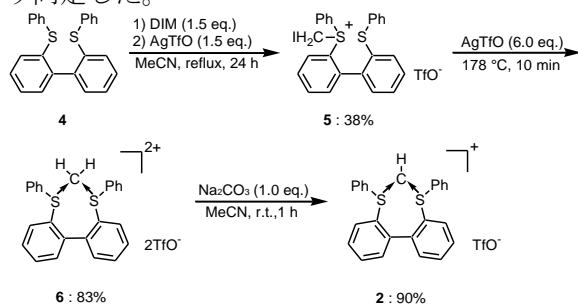
2.1 1-CO₂の合成

初めに、7員環カルボンの前駆体である化合物2の合成を行った⁷⁾。化合物4とジヨードメタンをトリフルオロメタンスルホン酸銀(I)存在下、脱水アセトニトリル中で還流させることで化合物5を得た後(38%)、178 °Cで6当量のトリフルオロメタンスルホン酸銀(I)と反応させることで化合物6を得た(83%)。さらに化合物

Investigation of the application of Bis(sulfan)carbon(0) ((Biphenyl-2,2'-diyl)bis(phenylsulfanyl)carbon(0)) CO₂ adduct to the organocatalyst

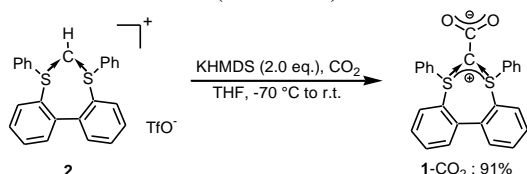
Mai UMEOKA, Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

6を脱水アセトニトリル中、炭酸ナトリウムを用いて脱プロトン化することで化合物**2**を収率91%で得た (Scheme 2)。各化合物の構造は、¹H, ¹³C, ¹⁹F NMR測定および単結晶X線構造解析により同定した。



Scheme 2. Synthesis of **2** and **4**–**6**.

次に、CO₂雰囲気下、化合物**1**の前駆体である1,3-ジフェニル-1*H*-ジベンゾ [*d,f*][1,3]ジチエピン-1-ニウムトリフレート (**2**)とKHMDSを脱水THF中、-70 °Cで反応させることで、**1-CO₂**を91%の収率で得た (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of **1-CO₂**.

1-CO₂の同定は、¹H, ¹³C NMRおよびIR測定を用いて行った。¹³C NMR測定の結果、化合物**2**の中心炭素に相当する12 ppmのピークが消失し、新たにCO₂由来のピークが170 ppmに現れたことから、中心炭素にCO₂が導入されたことが確認された。また、**1-CO₂**は単結晶X線構造解析により分子構造を決定した (Figure 2)。

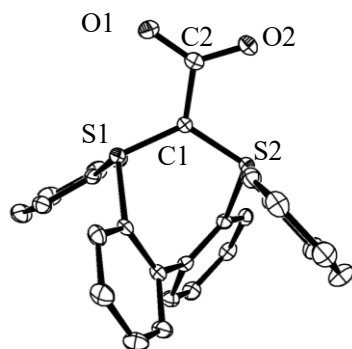


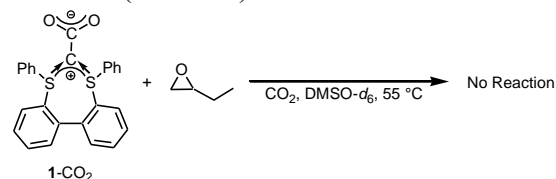
Figure 2. ORTEP drawing of **1-CO₂** (hydrogen atoms are omitted for clarity).

化合物**2**のS-C結合長 (1.690 Å, 1.683 Å) および、S1-C1-S2結合角 (125.4°) と比較したところ、**1-CO₂**のS-C結合長 (1.714 Å, 1.696 Å) は化合物**2**よりも僅かに長くなり、**1-CO₂**のS1-C1-S2

結合角 (122.8°) は化合物**2**よりもわずかに鋭角化していることが分かった。また、通常CO₂は直線構造をとるが、中心炭素と結合したことで**1-CO₂**のO1-C2-C2結合角は128.0°と湾曲構造をとることが明らかとなった。

2.2 **1-CO₂**の有機分子触媒への応用検討

1-CO₂の有機分子触媒への利用を目的に、エポキシドとCO₂を用いた5員環環状カーボナートの合成における**1-CO₂**の触媒能を検討した。CO₂雰囲気下、**1-CO₂**と1,2-ブチレンオキシドを55 °Cで72時間反応させたが、反応は進行しなかった (Scheme 4)。



Scheme 4. Reaction of **1-CO₂** with 1,2-butylene oxide in DMSO-*d*₆ at 55 °C.

今後は、反応条件等を変更し、引き続き**1-CO₂**の有機分子触媒への応用を検討する。

参考文献

- 1) a) T. Sakakura, J. Choi, and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365. b) P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, and T. E. Meller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281.
- 2) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8038.
- 3) a) W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, and B. Neumuller, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1263. b) A. Liu, T. Dang, H. Zhou, J. Zhang, and X. Lu, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2686.
- 4) T. Morosaki and T. Fujii, *Adv. Organomet. Chem. Ed.*, **2017**, *68*, 3, 137.
- 5) 栗林 恵 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 (2021).
- 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) 松村 優花 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 (2022).
- 8) H. Schmidbauer, T. Costa, B. M. Mahrla, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 555.
- 9) 梅岡 舞 日本大学生産工学部応用化学科卒業論文 (2023).