

## 1,2-フェニレンビス(フェニルスルファン)カーボン(0) を有する銀錯体の合成検討

日大生産工(院) ○嶋田健宏 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

## 1. 緒論

有機金属錯体は、高い反応性や選択性を活かして、触媒反応や有機合成のみならず、電子材料や光機能性材料の開発など多岐にわたる分野で重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>。これらの性質や機能は、中心金属そのものの特性に加え、それを取り囲む支持配位子の電子的・立体的性質にも大きく依存する<sup>2)</sup>。したがって、優れた活性や新しい機能を引き出すためには、金属中心の選択のみならず、配位子骨格の分子設計が極めて重要である。

従来、錯体化学における配位子にはリン原子や窒素原子を含む化合物が主に用いられてきたが、1991年にArduengoらがN-ヘテロ環カルベンの合成と単離に成功して以来<sup>3)</sup>、炭素原子を配位点とする新しいタイプの配位子に興味を示されるようになった。

さらに、新規炭素化学種としてFrenkingらにより提唱された0価2配位炭素化合物であるカルボンは<sup>4)</sup>、理論的にその存在が示され、注目を集めている (Fig. 1)。カルボンは、中心炭素上に $\sigma$ 性および $\pi$ 性の2組の非共有電子対 (LP) を持ち、強力な電子供与能を示す中性化合物である。その電子特性は、安定化配位子 (L) の性質に大きく依存し、Lの電子求引性や立体障害の違いにより、カルボン全体の電子供与能や反応性を精密に制御できることが知られている。

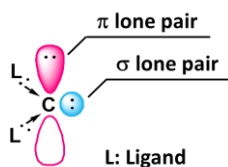


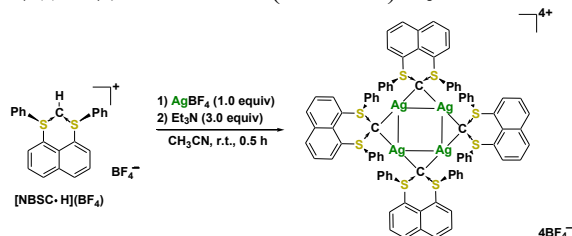
Fig. 1 Bonding situation in Carbone.

最初に報告されたカルボンは、1961年にRamirezらによって合成されたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC) であり<sup>5)</sup>、その後カルボンの理論的および実験的研究が進展した。BPCは水や空気に対する安定性が低く、実用的な

錯体化学への応用には課題が残されていた。一方、配位子骨格を環状化したサイクリックビス(ホスファン)カーボン(0) (CBPC)<sup>6)</sup>では、中心炭素の電子密度が低下し、電子的安定化が弱まる結果、より高い反応性を示すことが報告されている。

そこで当研究室では、カルボンの安定性向上を目的としてカルコゲン元素に着目し、硫黄配位子を導入することで、電子的安定化を図った。その結果、2つのスルファン基で中心炭素を安定化させたビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成および単離に初めて成功した<sup>7)</sup>。BiSCは、中心炭素上のLPが $\sigma^*_{S-CPh}$ および $\sigma^*_{S=N}$ 軌道が関与した負の超共役相互作用によって安定化されているため、水、空気、および熱に対して高い安定性を示すことが明らかとなった。またBiSCは中心炭素およびイミノ窒素の双方に配位能を有しており、単座配位子や多座配位子としても機能しうることが明らかにされている<sup>8)</sup>。

さらに、当研究室ではBiSCを基盤としてカルボン骨格の構造多様化を進め、硫黄原子を含む5員環、6員環および7員環カルボンの合成と単離を検討している。しかし、これらの環状型カルボンでは、合成段階において中心炭素が容易に脱離する傾向があり、単離には至っていない<sup>9)</sup>。一方で、環員数の増加に伴い中心炭素の電子的安定性が向上することが報告されている。実際に、6員環カルボンである1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (NBSC) を配位子に有する銀錯体では、4核構造をもつ錯体が得られている (Scheme 1)<sup>10)</sup>。



Scheme 1. Synthesis of the Ag(I) complex with NBSC ligands.

## Synthesis Study of Silver Complexes Containing 1,2-Phenylene Bis(Phenylsulfane) Carbon(0)

Takehiro SHIMADA, Keiko NOGUCHI, and Takaoshi FUJII

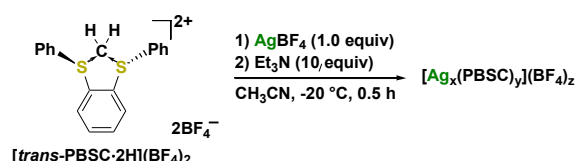
以上のことから本研究では、環員数を5に縮小したフェニレン骨格を有する1,2-フェニレンビス(フェニルスルファン)カーボン(0) (PBSC) 配位子に着目し、PBSC前駆体である[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と銀(I)イオンの錯化反応を試み、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

アルゴン雰囲気下、脱水アセトニトリル (5.0 mL) に[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (50 mg, 0.104mmol) およびトリフルオロホウ酸銀(I) (20.2 mg, 0.104mmol) を加え-20 °Cで15分間撹拌した。そこへトリエチルアミン (105 mL, 1.04mmol) を加え-20 °Cで30分間撹拌した。反応終了後、ジエチルエーテルを加え15分間遠心分離したところ固体が析出した。析出した固体にジエチルエーテルを加え、さらに5分間遠心分離することで、析出した固体をジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体をアセトニトリル / ジエチルエーテルにより再結晶することで、黄白色固体を得た (28.7 mg)。

## 3. 実験結果および考察

既存の方法<sup>11)</sup>に従い1,2-ジブロモベンゼンを出発原料に2段階の合成を経て、PBSC前駆体である[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を別途調製した。さらに調整した[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>をアルゴン雰囲気下、脱水アセトニトリル中、-20 °Cでトリフルオロホウ酸銀(I)およびトリエチルアミンと30分間反応させた。反応溶液をジエチルエーテルで洗浄することで、析出した固体を分離し、黄白色固体を得た (Scheme 2)。



**Scheme 2.** Synthesis study of silver complex.

得られた固体をアセトニトリル / ジエチルエーテルで再結晶することで黄色固体を得たため、<sup>1</sup>H NMRおよび<sup>19</sup>F NMR測定を行った。<sup>1</sup>H NMR測定の結果から、7.1–8.3 ppmにかけてピークが確認された。得られたピークは[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と異なるため、新たな化合物であることが推測された。また、<sup>19</sup>F NMR測定の結果から-151.35 ppmにピークが確認できた。これは既知のテトラフルオロホウ酸アニオンの値<sup>12)</sup> (-150.16 ppm) に近いピークであり、これらの結果から、この化合物はテトラフル

オロホウ酸アニオンを有する化合物であることが示唆された。

## 4. まとめ

PBSCを有する銀錯体の合成を目的に、PBSC前駆体である[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と銀(I)イオンの錯化反応を試みた。得られた化合物の<sup>1</sup>Hおよび<sup>19</sup>F NMR測定を行った。その結果から、[*trans*-PBSC·2H](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>とは異なる新たなピークを確認することができた。加えて、テトラフルオロホウ酸アニオンを有する化合物であることが示唆された。

## 参考文献

- 1) 北川進, 機能性金属錯体, 学術の動向, 12巻, 12号, (2007), pp.64-65.
- 2) 山本昭夫, 有機金属化学—基礎と応用—, 裳華房, (1982), pp.1-8.
- 3) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, and F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 25, 9704.
- 4) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9569.
- 5) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3539.
- 6) H. Schmidbaur, T. Costa, B. M. Mahrle, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 555.
- 7) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 47, 9569.
- 8) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.
- 9) a) 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). b) 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). c) 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).
- 10) 塚本玲奈 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 (2024).
- 11) a) Q. Zeng, C. Dai, X. Sun, X. Tu, L. Wu, and D. Zhana, *Synthesis*, **2010**, 21, 3602. b) 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). c) T. Fujii, M. Kuribayashi, K. Kubo, *X-Ray Structure Analysis Online*, **2021**, 37, 21.
- 12) A. Zavras, A. Ariafard, G. N. Khairallah, J. M. White, R. J. Mulder, A. J. Canty and R. A. J. O'Hair, *Nanoscale*, **2015**, 7, 18129.