

# (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)を有する金(I)錯体の合成検討

日大生産工(院) ○田中優樹 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

## 1. 緒言

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)<sup>1)</sup>。中心炭素が有する4つの価電子を $\sigma$ 軌道および $\pi$ 軌道にLPとして持つため、高い電子供与能を示すことが知られている。また、カルボンに配位する配位子を変化させることで中心炭素の電子供与能を調整することが可能となる。

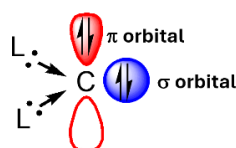


Figure 1. Structure of Carbone.

カルボンの初めての報告例は、1961年 Ramirez らによって合成されたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC)<sup>2)</sup>であり、以降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。BPCを環状化させたサイクリックビス(ホスファン)カーボン(0) (CBPC)<sup>3)</sup>は、中心炭素の電子供与能がBPCよりも高いことを示し、環状型にすることで反応性が向上するようになった。しかし、BPCやCBPCは水や空気および熱に対して不安定であるという問題点が残っていた。

この問題を解決するために当研究室では、硫黄配位子を有する非環状型カルボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC)の合成と単離に初めて成功している<sup>4)</sup>。BiSCは中心炭素上のLPと硫黄上の反結合性軌道との $n-\sigma^*$ 相互作用が大きいため、水や空気に安定なカルボンである。これまで、硫黄配位子を有する環状型カルボンの報告例はないため、先行研究にて5員環カルボン (PBSC)、6員環カルボン (NBSC) および7員環カルボン (BBSC)の合成を検討してきたが、いずれも合成経路にて容易に中心炭素が脱離するため単離には至っていない (Figure 2)<sup>5-7)</sup>。そこで、カルボンの特性を実験的に証明するための方法として、単核金錯体および二核金錯体

を合成することが挙げられ、これまでにPBSCおよびNBSCを配位子とした二核金錯体の合成に成功した。その結果、PBSCとNBSCが4電子供与性を示すことを実験的に証明している<sup>6,8)</sup>。一方で、BBSCを配位子とした金錯体の合成は行われていない。

そこで本研究では、BBSCの前駆体を合成し、金(I)イオンとの反応により金錯体の合成を試たので報告する。

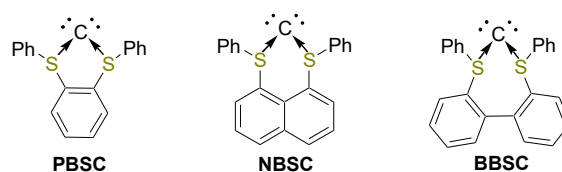


Figure 2. Sulfur-Stabilized cyclic carbones.

## 2. 実験方法

### 2.1 二核金錯体の合成

アルゴン雰囲気下、脱水ジクロロメタン中に**1** (50.0 mg, 93.8  $\mu\text{mol}$ ) と $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  (102 mg, 206  $\mu\text{mol}$ )、トリエチルアミン (39.3  $\mu\text{L}$ , 281  $\mu\text{mol}$ ) およびトリフルオロメタンスルホン酸銀 (53 mg, 206  $\mu\text{mol}$ ) を加え室温で5時間反応させた。その後、反応溶液を5分間遠心分離することで固体と溶液に分離し、得られた溶液にジエチルエーテルを加え、固体を析出させ、さらに5分間遠心分離を行った。得られ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白色固体を得た。

### 2.2 単核金錯体の合成

アルゴン雰囲気下、脱水ジクロロメタン中に**1** (50.0 mg, 93.8  $\mu\text{mol}$ ) と $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  (46 mg, 93.8  $\mu\text{mol}$ )、トリエチルアミン (39.3  $\mu\text{L}$ , 28.1  $\mu\text{mol}$ ) およびトリフルオロメタンスルホン酸銀 (22 mg, 93.8  $\mu\text{mol}$ ) を加え室温で1時間反応させた。その後、反応溶液を5分間遠心分離することで固体と溶液に分離し、得られた溶液にジエチルエーテルを加え、固体を析出させ、さらに5分間遠心分離を行った。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄した。得られた固体

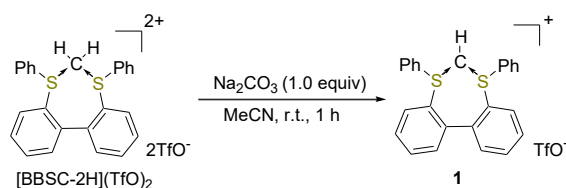
Synthetic study of gold(I) complexes with  
(biphenyl-2,2'-diyl)bis(phenylsulfane)carbon(0)

Yuki TANAKA, Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

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白色固体を得た。

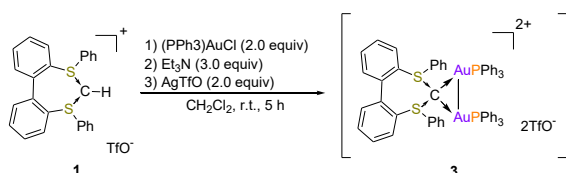
### 3. 実験結果および考察

既存の方法により<sup>7)</sup>, 2-アミノビフェニルを出発原料に6段階でジプロトン体[BBSC-2H](TfO)<sub>2</sub>を得たのちに, 中心炭素の脱プロトン化を行い, 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, **1**を収率93%で得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **1**.

次に**1**と2当量のPh<sub>3</sub>PAuClをトリフルオロメタンスルホン酸銀存在下, 脱水ジクロロメタン中, 室温で1時間反応させ, 二核金錯体の合成を試みた (Scheme 2)。得られた生成物の<sup>1</sup>H NMR測定を行ったところ, 原料である**1**と複雑なピークを示した。そこで反応時間を5時間とし同様の実験を行ったところ, **1**のピークが消失し, 新たなピークが確認できた。このため反応が進行したことが示唆された (Figure 3)。



Scheme 2. Synthesis of **3**.

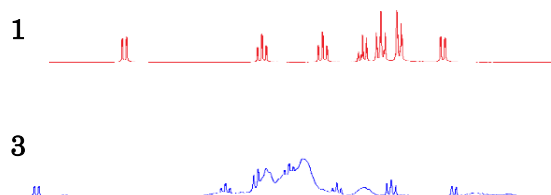
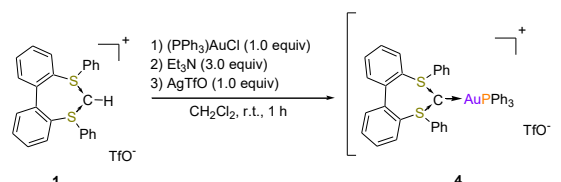


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of **1** and **3**.

次に単核金錯体の合成を目的にPh<sub>3</sub>PAuClの当量を1当量に変更し, 同様の反応を行った (Scheme 3)。得られた生成物の<sup>1</sup>H NMR測定を行ったところ, **1**のピークと**3**の合成で得られた生成物と同様のピークが確認できた。このため, **1**とPh<sub>3</sub>PAuClの反応では当量に関わらず, 同様の生成物が得られていることが示唆された (Figure 4)。



Scheme 3. Synthesis of **4**.

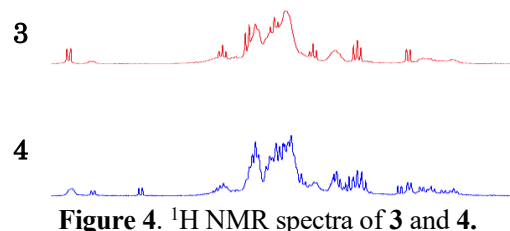


Figure 4. <sup>1</sup>H NMR spectra of **3** and **4**.

### 4. まとめ

BBSC 前駆体 **1** を合成し, 二核金錯体 **3** と単核金錯体 **4** の合成を試みた。得られた生成物の<sup>1</sup>H NMR 測定の結果から **1** のピークが消失し, 新たなピークが確認できたため, 反応が進行したことが分かった。しかし, 単核金錯体の合成では **3** と同じピークが確認され, この反応では, 金試薬の当量に関わらず, 同じ反応しかできないことが示唆された。今後は, 得られた生成物の再結晶を行い, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 測定および単結晶 X 線構造解析によって構造決定を行う。

### 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 8038.
- 2) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. Mckelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9569.
- 3) H. Schmidbaur, T. Costa, B. M. Mahrla, and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 555.
- 4) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2576.
- 5) 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).
- 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) 藤巻拓巳 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).