

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05438

研究課題名(和文)0価2配位炭素の および 電子供与能の定量化とそれを活用した新触媒の開発

研究課題名(英文)Quantification of sigma and pi electron donating ability of divalent carbon (0) and development of new catalyst utilizing it

研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII, Takayoshi)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：00283060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、新しい型のカルボン化合物の合成とそれらの4電子供与特性について、実験的および理論的に研究をおこなった。

(1)今回、新たにS(III) C(0) S(III)および、S(IV) C(0) P(III)型のカルボンの合成に成功した。(2)得られたカルボンの電子構造とプロトン親和力を理論計算により予測した。(3)2核金(I)錯体を合成することで、カルボンが4電子供与能を示すことを実験的に証明した。(4)カルボンのボレンウムイオン付加物を合成し、電子供与能が評価できることを示した。(5)カルボンのプロトン・金(I)錯体は、ヒドロアリール化反応を触媒した。

研究成果の概要(英文)：Previously, we have successfully prepared two chalcogen-stabilized carbones.

In this work, we have investigated preparation of new types of carbones and their four-electron donor abilities. These results obtained in this work are as follows. (1) We have succeeded in new types of carbones, S(III) C(0) S(III) and S(IV) C(0) P(III). (2) the electronic structure and proton affinity of carbones were predicted by ab initio calculation. (3) The carbene character demonstrated by forming the corresponding diaurated complexes and this constitutes the first experimental proof of carbones behaving as four-electron donors. (4) The borenium cation was prepared by the use of carbones as monodentate ligand acting as stabilizing and donors. (5) The proton-curated complex of S(III)-stabilized carbon catalyzed the hydroarylation of mesitylene and ethyl propiolate.

研究分野：有機元素化学

キーワード：カルボン 0価2配位炭素化合物 炭素配位子 4電子供与能 2核金(I)錯体

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒による有機機能性材料や医薬農薬中間体などの精密有機合成反応は、新たな配位形態を有する配位子とそれを用いて精密に設計された金属錯体の登場を契機として、急速な発展を遂げている。本研究課題で用いる炭素は、カルベンと異なり、0価2配位炭素上に $\sigma$ および $\pi$ 性のローンペアを有することから、強力な電子供与能を待つ炭素配位子として最近注目されている化合物群である。最近研究代表者らは、独自の方法により、カルコゲン配位子により安定化された炭素の合成に成功している(図1)。そこで、本研究計画では、独自に開発した炭素炭素の電子供与能の評価と炭素を配位子とした新規炭素ベース触媒系を構築するための研究を行った。

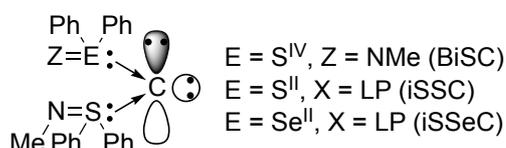


図1 カルコゲン原子で安定化された炭素の構造

## 2. 研究の目的

本研究計画は、新規炭素ベース触媒系を構築するために、1)炭素配位子としての電子供与能の定量的評価法を開発し、2)得られた電子供与能の知見をもとにした炭素-金(I)錯体の新たな触媒系を開拓することを目的としている。

これまでに研究代表者らは、硫黄-窒素三重結合を有するスルファンニトリル類に関する一連の研究から、2つの4価硫黄( $S^{IV}$ )配位子に安定化された唯一の炭素化合物であるイミノスルファンカーボン(0)の合成法を初めて見出し、その分子構造を明らかにした。また、 $S^{IV}$ 配位子を有する炭素の系統的合成法を開発し、 $S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{IV}$  および  $Se^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{IV}$  炭素の合成に成功し、得られた炭素の反応性の調査から、配位元素の低価数化( $S^{IV} \rightarrow S^{II}$ )と高周期化( $S^{II} \rightarrow Se^{II}$ )により、0価2配位炭素の電子供与能が向上することを明らかにした。

炭素化合物の電子供与能の評価は、 $\sigma$ および $\pi$ 電子供与能の総合評価であるTolman's Electronic ParameterまたはCyclic Voltammetry測定に限られており、炭素特有の $\pi$ 電子供与能を純粋に評価できる手法が確立されていない。そこで、研究代表者らは、炭素が $\pi$ 電子供与能を有する点に着目し、空のp軌道を有する13族カリオン( $BH_2^+$ )を用いて、それらの炭素付加物を合成し、対応するNMRの化学シフト値から、炭素炭素の $\pi$ 電子供与能を定量的に評価できることを考案した。さらに総合評価であるTolman's Electronic Parameterと化学シフト値の相関から、 $\sigma$ 電子供与能を評価することを考えた。本研究計画の

電子供与能の評価法の確立により、新規炭素ベース遷移金属錯体を用いた新規触媒反応の開発に大きく寄与できることが期待できる。

## 3. 研究の方法

(1)  $S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{II}$  および、 $S^{IV} \rightarrow C^0 \leftarrow P^{III}$  炭素の合成検討

$S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{II}$  および、 $S^{IV} \rightarrow C^0 \leftarrow P^{III}$  炭素の合成方法について検討した。化合物の同定は、各種スペクトルにより行った。また、単結晶化が可能な化合物については、X線構造解析により、分子構造を明らかにした。

(2) 理論計算を用いた各種炭素の電子構造および、プロトン親和力の予測

本研究課題で合成した炭素の電子構造ならびにプロトン親和力を*ab initio*計算を用いることで調査した。

(3) 各種炭素の2金(I)化検討

本研究課題で合成した炭素の4電子供与能を実験的に証明するため、各種炭素と2当量の $[AuCl(PPh_3)]$ との反応を試みた。化合物の同定は、各種スペクトルにより行った。また、単結晶化が可能な化合物については、X線構造解析により、分子構造を明らかにした。

(4) 各種炭素を用いたボラン付加物とボレニウムカチオン付加物の合成検討

主にビス(イミノスルファン)カーボン(0)(BiSC)および、ビス(スルファン)カーボン(0)(BSC)を用い、ボラン付加物ならびにボレニウムカチオン付加物の合成を検討した。得られた付加物は、 $^{11}B$ 核磁気共鳴測定により、電子供与能の評価を行った。

(5) BSC $\cdot$ Hを配位子とした金(I)クロリド錯体(BSCH $\cdot$ AuCl)の合成とヒドロアリアル化反応の検討

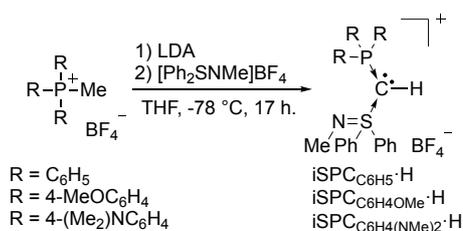
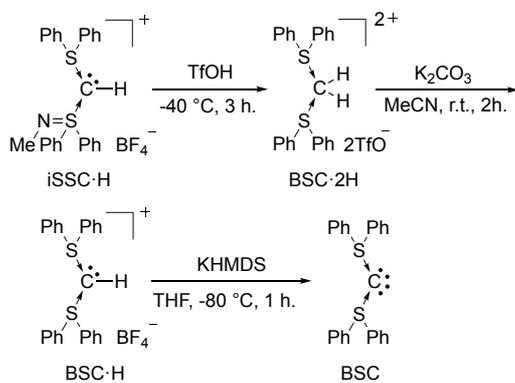
BSCのモノプロトン化体(BSC $\cdot$ H)より、金(I)クロリド錯体を調製し、それを用いてメシチレンとエチルプロピレートとのヒドロアリアル化反応を試みた。

## 4. 研究成果

(1) 硫黄、セレンおよびリン配位子を有する炭素の合成検討

$S^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{IV}$  および  $Se^{II} \rightarrow C^0 \leftarrow S^{IV}$  炭素の合成は、我々が既に見出した方法で合成した。また、今回新たにビス(スルファン)カーボン(0)(BSC)とイミノスルファン(ホスファン)カーボン(0)(iSPC)を式1、2の方法で合成することに成功した。また、iSPCの合成に関しては、イミノスルホニウムメチリドと $Ph_2PCl$ との反応が、P-メチル化することで前駆体塩を合成し、得られた化合物の脱プロトン化による合成方法も見出した。得られた新規炭素化合物の同定は、各種スペクトル

により同定を行った。iSPC<sub>C6H4NMe2</sub>においては、X線構造解析により分子構造を明らかにした。BSCは、配位子元素の低価数化により、カルボン炭素の反応性が高い化合物として期待でき、iSPCは、これまで知られている高い配位能を有する P<sup>III</sup>→C<sup>0</sup>←P<sup>III</sup>カルボンに熱的安定性を加えたカルボンであり、新たな炭素配位子として有機金属化学や有機合成化学の分野を中心に波及効果が期待できる。

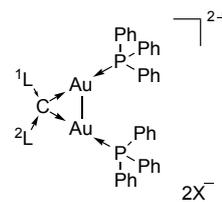


(2) 理論計算を用いた各種カルボンの電子構造および、プロトン親和力の予測

合成した BSC および iSPC<sub>C6H4NMe2</sub> の電子構造を明らかにするため *ab initio* 計算 (B3PW91/6-311G(d,p)) を行った。その結果、カルボン炭素に  $\sigma$  および  $\pi$  性の非共有電子対 (LP) が存在確認でき、新規に合成した化合物も L→C<sup>0</sup>←L 型の電子構造を有することが明らかとなった。また、中心炭素の反応性を予測するため、プロトン親和力について調べたところ、BSC の第 1 プロトン親和力は、予想したとおり、S<sup>II</sup>→C<sup>0</sup>←S<sup>IV</sup> および Se<sup>II</sup>→C<sup>0</sup>←S<sup>IV</sup> 型のカルボンより、高い値を示した。また、iSPC<sub>C6H4NMe2</sub> は、P<sup>III</sup>→C<sup>0</sup>←P<sup>III</sup> 型よりも高い第 1 プロトン親和力を示し、BSC とほぼ同じ値であった。これらのことから、本研究課題で新規に合成したカルボンは、これまで知られているカルボンよりも高いプロトン親和力を有することが分かった。

(3) 各種カルボンの 2 核 (I) 化検討

本研究課題およびこれまで研究代表者らが合成したカルボンの 4 電子供与能を実験的に証明するため、各種カルボンと 2 当量の [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] との反応を試みたところ、対応する 2 核金 (I) 錯体の合成と単離に成功し、図 2 に示した錯体においては、X 線構造解析により、その分子構造を明らかにした。これまでに、カルボン炭素の 2 核錯体においては、2 例のみ報告されていたが、硫黄を配位元素とするカルボンでは、新たに 7 例の構造解析に成功した。これらの結果は、カルボン化合物群には、結合に関与しない 2 つの LP が存在することを実験的に示したことは、炭素配位子を研究する上で、非常に大きな成果である。

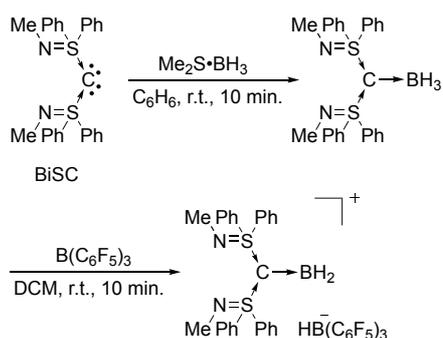


<sup>1</sup>L, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = TfO  
<sup>1</sup>L = Ph<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = TfO  
<sup>1</sup>L = Ph<sub>2</sub>Se, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = TfO  
<sup>1</sup>L, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>S, X = TfO  
<sup>1</sup>L = MePh<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = SbF<sub>6</sub>  
<sup>1</sup>L = Ph<sub>3</sub>P, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = SbF<sub>6</sub>  
<sup>1</sup>L = {4-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}P, <sup>2</sup>L = Ph<sub>2</sub>SNMe, X = SbF<sub>6</sub>

図2 硫黄、セレンおよびリン配位子に安定化されたカルボンの2核金(I)錯体

(4) 各種カルボンを用いたボラン付加物とボレニウムカチオン付加物の合成検討

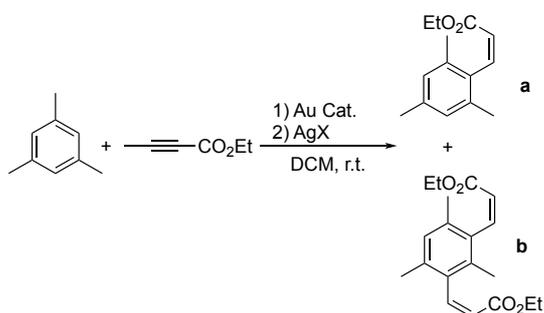
硫黄元素を配位子とするカルボン群の電子供与能の定量化を行うことを目的に、まず、BiSC のボラン付加物の合成を試みた (式 3)。<sup>11</sup>B 核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果、対応する BiSC-ボラン付加物の生成を支持するシグナルが -22.6 ppm に確認できた。次に BiSC-ボラン付加物を B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を用いて脱ヒドリド化したところ、<sup>11</sup>B NMR スペクトルから 57.7 ppm に対応するボレニウムカチオンと考えられるシグナルを確認した。この値は、Alcarazo ら合成した Ph<sub>3</sub>P→C<sup>0</sup>←PPh<sub>3</sub> (BPC) のボレニウムカチオン付加物の化学シフト値 (55.6 ppm) と比較して、低磁場側にあることから、BiSC の  $\pi$  電子供与能は、BPS より低いことが示唆された。これらの結果より、ボレニウムカチオン付加物を用いることで、カルボンの  $\pi$  電子供与能が評価できることが示された。続いて、BiSC より、 $\pi$  電子供与能が高いと予想される BSC のボラン及びボレニウムカチオン付加物の合成を試みたところ、ボラン付加物においては、<sup>11</sup>B NMR スペクトルから生成が確認できたが、ボレニウムカチオン付加物については、確認できなかった。しかし、BSC と 9-BBN との反応では、対応するボレニウムカチオン付加物の生成が <sup>11</sup>B NMR スペクトルにおいて確認できた。今後、種々のカルボンを 9-BBN との付加物を調製することで、 $\pi$  電子供与能が評価できることが期待できる。



式3 BiSCボラン及びボレニウムイオン付加物の合成

(5) BSC·H を配位子とした金(I)クロリド錯体 (BSCH·AuCl) の合成とヒドロアリアル化反応の検討

BSC·H を配位子とした金(I)クロリド錯体 (BSCH·AuCl) を合成し、ヒドロアリアル化反応の触媒としての活性評価を行った。基質として、メシチレンとエチルプロピオレートを選択し、BSCH·AuCl と銀(I)塩を用いて反応を試みた (式4)。その結果、BSCH·AuCl は、高活性な触媒として知られるカルベン配位子 (IPrAuCl) と同等の触媒活性を示すことが分かった (表1)。この結果は、カルボン特有の高い電子供与特性を利用することで、さらなる高活性触媒の開発が期待できる。



式4 金(I)触媒を用いたヒドロアリアル化反応

表1 金(I)触媒によるメシチレンとエチルプロピオレートとのヒドロアリアル化反応

No.	Au Cat.	AgX	Time (h)	Yield (%) (a : b)
1		AgTfO	24	45 (99 : 1)
2		AgBF <sub>4</sub>	24	22 (100 : 0)
3	[(BSC·H)AuCl]TfO	AgClO <sub>4</sub>	24	25 (100 : 0)
4		AgNTf <sub>2</sub>	24	78 (90 : 10)
5		AgSbF <sub>6</sub>	24	78 (85 : 15)
6		AgSbF <sub>6</sub>	4	77 (86 : 14)
7	Me <sub>2</sub> SAuCl	AgSbF <sub>6</sub>	24	71 (81 : 19)

8	Me <sub>2</sub> SAuCl	AgSbF <sub>6</sub>	4	73 (75 : 25)
9	IPrAuCl	AgSbF <sub>6</sub>	24	81 (80 : 20)
10	IPrAuCl	AgSbF <sub>6</sub>	4	76 (83 : 17)

〈引用文献〉

- ① G. Frenking, R. Tonner, Divalent Carbon(0) Compounds, *Pure Appl. Chem.*, 81, 2009, 597-614.
- ② T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, Syntheses, Structures, and Reactivities of Two Chalcogen-Stabilized Carbones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2014, 9651-9571.
- ③ T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, Synthesis of Structure of (MeN)Ph<sub>2</sub>S=C=SPh<sub>2</sub>(NMe), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2002, 2576-2578.
- ④ C. A. Tolman, Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, 77, 1977, 313-348.
- ⑤ B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, Synthesis, Structure, and Reactivity of a Dihydro Borenium Cation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2011, 8400-8403.
- ⑥ A. El-Hellani, C. Bour, V. Gandon, Evaluation of the Electronic Properties of a Carbodiphosphorane through Gold Catalysis, *Adv. Synth. Catal.*, 353, 2011, 1865-1870.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Morosaki, T. Fujii, Recent Advances in Heteroatom-Stabilized Carbones and Their Metal Complexes, *Advances in Organometallic Chemistry*, 査読有り, 68, 2017, 137-196, DOI: 10.1016/bs.adomc.2017.08.002.
- ② T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, Synthesis, Electronic Structure, and Reactivities of Two-Sulfur-Stabilized Carbones Exhibiting Four-Electron Donor Ability, *Chemistry A European Journal*, 査読有り, 23, 2017, 8694-8702, DOI: 10.1002/chem.201700863.
- ③ T. Morosaki, T. Suzuki, T. Fujii, Syntheses and Structural Characterization of Mono, Di, and Tetranuclear Silver Carbene Complexes, *Organometallics*, 査読有り, 35, 2016, 2715-2721, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00452.
- ④ T. Morosaki, T. Fujii, Synthesis of Phosphorus- and Sulfur-Stabilized Carbene (Me)Ph<sub>2</sub>P→C←SPh<sub>2</sub>(=NMe), *Phosphorus*,

*Sulfur, and Silicon and the Related Elements*,  
査読有り, 191, 2015, 159-162, DOI:  
10.1080/10426507.2015.1114488.

- ⑤ T. Morosaki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, Synthesis, Structure, and Reactivities of Iminosulfane- and Phosphane-Stabilized Carbenes Exhibiting Four-Electron Donor Ability, *Chemistry A European Journal*, 査読有り, 21, 2015, 15405-15411, DOI: 10.1002/chem.201502166.

[学会発表] (計5件)

- ① 鶴井翔大, 藤井孝宜, 4 電子供与性を示すカルボンを利用した二核金(I)錯体の合成, 日本化学会第98春季年会, 2018年  
② 鶴井翔大・藤井孝宜, カルボンとカルベンを配位子とした二核金錯体の合成, 第44回有機典型元素化学討論会, 2017年  
③ 鈴木隼人, 諸崎知人, 藤井孝宜, 4 電子供与性を示す環状型  $S(II) \rightarrow C(0) \leftarrow S(II)$  カルボンの合成と金(I)イオンとの反応, 第43回有機典型元素化学討論会, 2016年  
④ 諸崎知人, 鈴木翔, 飯島燎, 藤井孝宜, 硫黄およびセレン配位子に安定化されたカルボンの合成, 構造および4電子供与特性, 第27回基礎有機化学討論会, 2016年  
⑤ 諸崎知人, 飯島燎, 藤井孝宜, ビス(スルファン)カーボン(0)の合成と反応性, 第42回有機典型元素化学討論会, 2015年

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

日本大学研究者情報システム  
[http://kenkyu-web.cin.nihon-u.ac.jp/scripts/webs\\_earch/index.htm](http://kenkyu-web.cin.nihon-u.ac.jp/scripts/webs_earch/index.htm)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII, Takayoshi)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号: 00283060