

イミノスルホニウムイリドとイソシアニド金(I)錯体の反応

日大生産工(院) ○安達 愛結美
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

有機金属錯体は触媒活性や発光特性など様々な機能を示すことから、幅広い分野で研究が行われている。なかでも、カルベン金(I)属錯体は近年になって著しく発展している分野である。カルベン金(I)錯体は、1991年に Arduengoらによって初めての安定なカルベンである N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) の合成と単離が報告されて以来、盛んに研究が行われている (Figure 1) ¹⁾。

2007—2008年には Espinetらによって、イソシアニド金(I)錯体と第一級アミンもしくは第二級アミンを反応させることにより、分子間水素結合を形成する窒素非環状カルベン (NAC) 金(I)錯体²⁾ と水素結合によって安定化されたカルベン (HBHC) 金(I)錯体³⁾ の合成が報告された (Figure 1)。HBHC 金(I)錯体は NAC 金(I)錯体とは異なり、1,6-エンインの骨格転位反応やメトキシ環化反応の触媒として優良であることが明らかになっている⁴⁾。

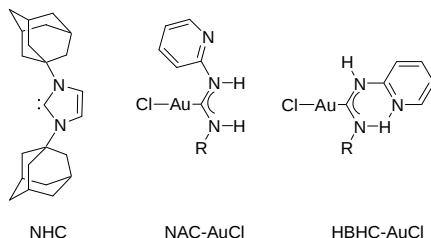
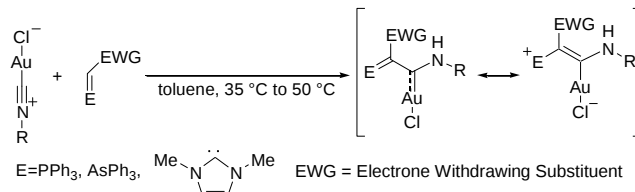


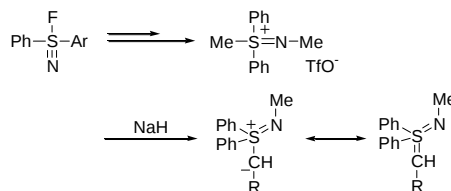
Figure 1

2013年に Alcarazoらによって、イソシアニド金(I)錯体と電子吸引性基をもつイリドを分子間求核反応により反応させることで、非環状アミノイリドカルベン (AAYC) の合成が報告された (Scheme 1) ⁵⁾。しかし、AAYCは溶液中で容易に分解してしまうため、触媒としての利用は困難であるとされている。

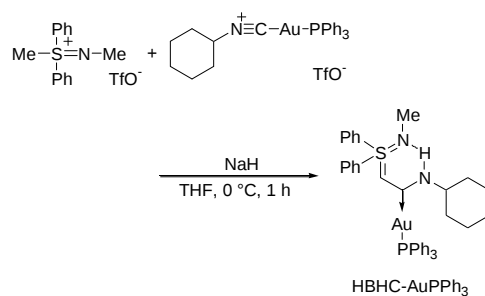


Scheme 1

一方、当研究室では S=N 結合 (スルファンニトリル) について研究しており、2001年にはフッ化スルファンニトリルから2段階を経て脱プロトン化することによって、初めてのイミノスルホニウムイリドの発生に成功している (Scheme 2) ⁶⁾。そこで、このイリドをイソシアニド金(I)錯体と反応させることで、分子内で水素結合を形成する新規なイリドカルベン金(I)錯体(1)の合成を目指している (Scheme 3)。本発表では、イミノスルホニウムイリドとトリフェニルホスフィンをもつイソシアニド金(I)錯体の反応を試みたので報告する。



Scheme 2



Scheme 3

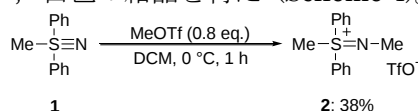
Reaction of iminosulfonium ylide with gold(I) isocyanide complex

Ayumi ADACHI and Takayoshi FUJII

2. 実験

2-1. *N*-メチル-*S,S*-ジフェニル-*S*-メチルイミノスルホニウムトリフレート(2) の合成

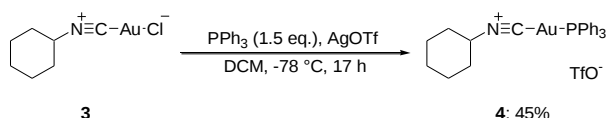
無水 DCM 中、メチル(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニトリルとトリフルオロメタンスルホン酸メチルを -20 °C で 1 時間反応させ、DCM で抽出後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮と減圧乾燥を行い、エーテルで洗浄した。そして、メタノール/エーテルで再結晶を行い、白色の結晶を得た (Scheme 4)。



Scheme 4

2-2. シクロヘキシルイソシアニドトリフェニルホスフィン金(I)錯体(3) の合成

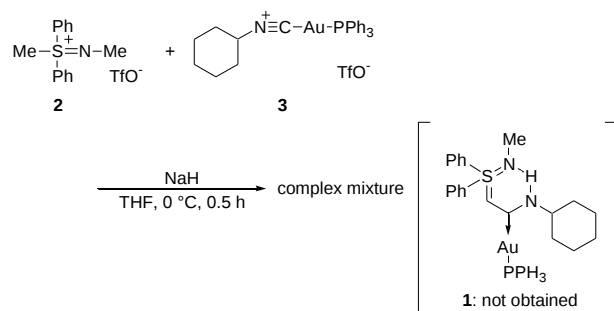
無水 DCM にクロロシクロヘキシルイソシアニド金(I)錯体とトリフェニルホスフィンを溶解させ、-78 °C で冷却後、トリフルオロメタンスルホン酸銀を加え、17 時間反応させた。反応終了後、ろ過と減圧濃縮、減圧乾燥を行い、DCM/ジエチルエーテルで再結晶することで白色の結晶を得た (Scheme 5)。



Scheme 5

2-3. イリド前駆体(2) とイソシアニド金(I)錯体(3) の反応

無水 THF に水素化ナトリウム(NaH) とイリド 2 を溶解させ、0 °C で冷却後、イソシアニド金(I)錯体 4 を加えて 1 時間反応させた。反応終了後、減圧濃縮し、茶色の固体が得られた (Scheme 6)。



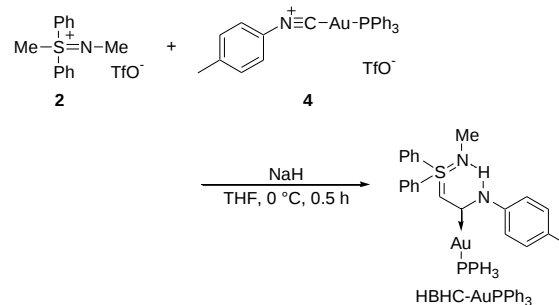
Scheme 6

3. 結果・考察

イリド前駆体(2) とイソシアニド金錯体(3) の反応は、まず、2 : 3 : NaH = 1 : 1 : 1.5 の比で反応を行ったが、¹H NMR測定の結果より、反応が進行していることは確認できたが、同定には至らなかった。次に、イリド前駆体(2) の水素を引き抜くのにNaHの量が不足していると考え、2.5当量を増やして反応を試みたが、同様の結果となった。また、イリド前駆体(2) を2当量を増やして反応を試みたが、同定には至らなかった。

4. 今後の予定

イソシアニド金(I)錯体(3) のシクロヘキシル基の立体障害が大きいと考え、シクロヘキシル基をトリル基に変えたイソシアニド金(I)錯体(4) を合成し、イミノスルホニウムイリド(2) との反応を試みる (Scheme 7)。



Scheme 7

5. 参考文献

- 1) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).
- 2) C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, and J. M. Martín-Alvarez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5339 (2007).
- 3) C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, and J. M. Martín-Alvarez, *Inorg. Chem.*, **47**, 1616 (2008).
- 4) C. Bartolomé, Z. Ramiro, P. Pérez-Galán, C. Bour, M. Raducan, A. M. Echavarren, and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, **47**, 11391 (2008).
- 5) E. González, J. Rust, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Soc.*, **52**, 11392 (2013).
- 6) T. Fujii, T. Suzuki, T. Sato, E. Horn, and T. Yoshimura, *Tetrahedron Letters*, **42**, 6151 (2001).