

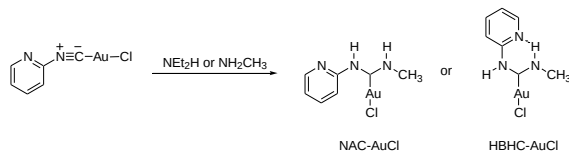
新規カルベン金(I)錯体の合成を目的とした イミノスルホニウムイリドとイソシアニド金(I)錯体の反応

日大生産工(院) ○安達 愛結美
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

1991年にArduengoらによつてはじ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、カルベン金(I)錯体について盛んに研究が行われている¹⁾。カルベン金(I)錯体の合成方法には、分子内環化反応か脱プロトン化後に金(I)イオンに配位させる反応が用いられてきたが、近年、求電子剤や求核剤として利用されるイソシアニド金(I)錯体に、アミンやリンイリドを反応させる分子間反応によるカルベン金(I)錯体の合成が報告されている。

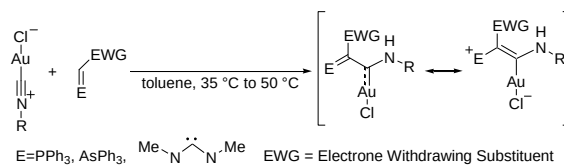
2007—2008年にはEspinetaらによつて、イソシアニド金(I)錯体と第一級アミンもしくは第二級アミンを反応させることにより、分子間水素結合を形成する窒素非環状カルベン(NAC)金(I)錯体²⁾と分子内水素結合によって安定化されたカルベン(HBHC)金(I)錯体³⁾の合成が報告された (Scheme 1)。HBHC金(I)錯体はNAC金(I)錯体とは異なり、1,6-エンインの骨格転位反応やメトキシ環化反応の触媒として優良であることが明らかになっている⁴⁾。



Scheme 1

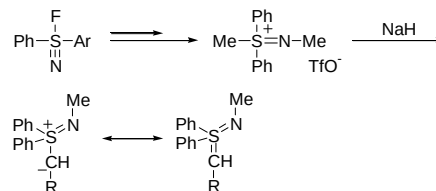
2013年にはAlcarazoらによつて、イソシアニド金(I)錯体と電子吸引性基をもつイリドを分子間求核反応により反応させることで、NHCのカルベン炭素のα位にイリド炭素を導入した非環状アミノイリドカルベン(AAYC)の合成が報告された (Scheme 2)⁵⁾。しかし、AAYCは溶液中で容易に分解してしまうため、触媒としての利用は困難であると

されている。



Scheme 2

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、はじ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 3)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カルベン金(I)錯体(1)の合成を目指した。本発表では、イミノスルホニウムイリド(2)と*p*-トリル基をもつイソシアニド金(I)錯体(3)の反応を試みたので報告する。

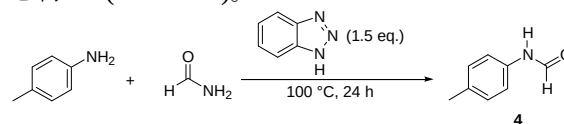


Scheme 3

2. 実験

2-1. *N*-(*p*-トリル)ホルムアミド(4)の合成

アルゴン雰囲気下、1,2,3-ベンゾトリアゾールを触媒として、*p*-トリルイジンとホルムアミドを100 °Cで24時間反応させ、カラムクロマトグラフィーで精製することによって茶色の固体を得た (Scheme 4)。



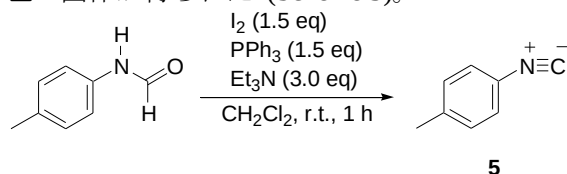
Scheme 4

Reaction of iminosulfonium ylide with gold(I) isocyanide complex
for new gold(I) carbene complex synthesis

Ayumi ADACHI and Takayoshi FUJII

2-2. 4-メチルフェニルイソシアニド(**5**)の合成

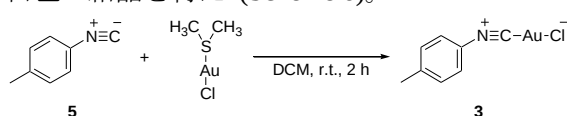
ジクロロメタンを溶媒として、化合物**1**とヨウ素、トリフェニルホスフィン、トリエチルアミンを室温で1時間反応させ、チオ硫酸ナトリウム溶液、純水、食塩水の順で洗浄した。濃縮後、ヘキサンで洗浄し、乾燥させることで、茶色の固体が得られた (Scheme 5)。



Scheme 5

2-3. 4-メチルフェニルイソシアニド金(I)錯体(**3**)の合成

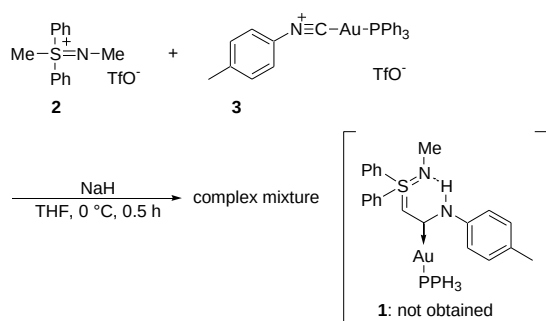
アルゴン雰囲気下で、ジクロロメタンを溶媒として化合物**5**とクロロジフェニルスルフィド金(I)を室温で2時間反応させた。その後、減圧濃縮し、ヘキサン洗浄後ジクロロメタン/ジエチルエーテルで再結晶することにより、白色の結晶を得た (Scheme 6)。



Scheme 6

2-4. イミノスルホニウムイリドと4-メチルフェニルイソシアニド金(I)錯体の反応

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**3**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 7)。



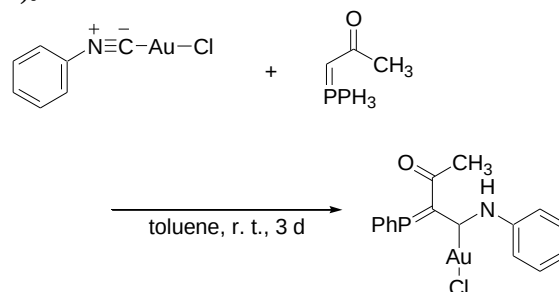
Scheme 7

3. 結果・考察

イリド前駆体(**2**) とイソシアニド金錯体(**3**)の反応を行い、反応時間が1時間と17時間の時に¹H NMR測定を行った。両方の結果より、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。また、ほとんど同じシグナルが得られたため、1時間で既に分解してしまっているのではないかと示唆された。

4. 今後の予定

再びイリド前駆体(**2**) とイソシアニド金錯体(**3**)の反応を行い、反応時間が短い時の¹H NMR測定の結果を確認するとともに、新規カルベンの合成方法を参考にした論文⁵⁾に記載されている反応を試みる予定である (Scheme 8)。



Scheme 8

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).