

ビス(イミノスルファン)カーボン(0)と N-複素環カルベンを有する  
単核および二核金(I)錯体と新規非対称カルボジスルファンの合成

日大生産工 (院) ○雨ヶ崎 翔

日大生産工 藤井 孝宜

### 1. 緒言

カーボンとは  $\sigma$  および  $\pi$  性のローンペア (LP) を有する 0 価炭素を種々の配位子で安定化させた中性化合物である<sup>1)</sup>。中心炭素の LP は N-複素環カルベン (NHC) を上回る Lewis 塩基性を有するほか、4 電子供与性に起因する金属原子へのジェミナルな配位挙動を可能にしていることから、金属錯体の新しい支持配位子として注目されている。カーボン炭素の安定化には主としてホスフィンやカルベン配位子が用いられ、これらに安定化されたカーボンは、それぞれカルボジホスホラン (CDP)<sup>2)</sup> やカルボジカルベン (CDC)<sup>3)</sup> と呼称されている。強力な塩基性を有する CDP や CDC は金属触媒の支持配位子などの多数の魅力的な応用研究が報告されているが、水に対する安定性の低さが実用化の障壁になっていた。

この課題を解決するために、当研究室では水や熱、空気に対して安定なカーボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成を行った<sup>4)</sup>。BiSC は 2 つのスルファン配位子によって安定化された初めてのカルボジスルファン (CDS) である。BiSC の遷移金属に対する配位能を調査するために  $\text{PPh}_3$ <sup>5)</sup> や  $\text{IMe}$ <sup>6)</sup> (*N,N*-dimethylimidazol-2-ylidene) で支持された金(I)錯体との反応を行った結果、それぞれに対応する単核および二核金(I)錯体の形成を確認した。特に興味深いのは、 $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{IMe})_2]2\text{TfO}$  は室温、固体状態で UV が照射されると金原子間相互作用による青色発光 ( $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ ) を示したことである。

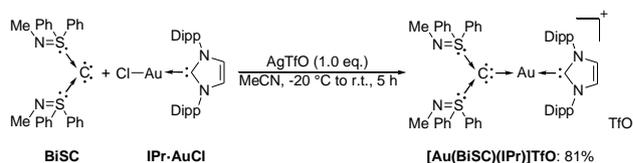
また一方で、BiSC 以外のスルファン配位子をベースとした種々の安定カーボン (iSSC, iSSeC, iSPC)<sup>7,8)</sup> の合成にも成功しており、フレームワークの拡大も行っている。

以上の先行研究を踏まえ、本研究では BiSC と IPr (*N,N*-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) で支持された金(I)錯体を反応させることで単核および二核金(I)錯体を合成したので報告する。また他方で、新規非対称 CDS を合成したので併せて報告する。

### 2. 結果と考察

#### 2-1. 単核および二核 BiSC-Au(I)錯体の合成

各化合物の構造は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR により同定した。既知の方法で調製した BiSC<sup>4)</sup> と IPr·AuCl<sup>9)</sup> をトリフルオロメタンスルホン酸銀(I) (AgTfO) 存在下、アセトニトリル (MeCN) 中、 $-20^\circ\text{C}$  から室温で 5 時間反応させることで  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{IPr})\text{TfO}]$  の黄色結晶を 89% の良好な収率で得た (Scheme 1)。 $^{13}\text{C}$  NMR の結果、BiSC のカーボン炭素は、 $\delta = 54.0 \text{ ppm}$  に現れ、類似錯体である  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{PPh}_3)]\text{TfO}$  の値 ( $\delta = 65.4 \text{ ppm}$ ) や  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{IMe})]\text{TfO}$  の値 ( $\delta = 58.2 \text{ ppm}$ ) よりも高磁場に観測された。

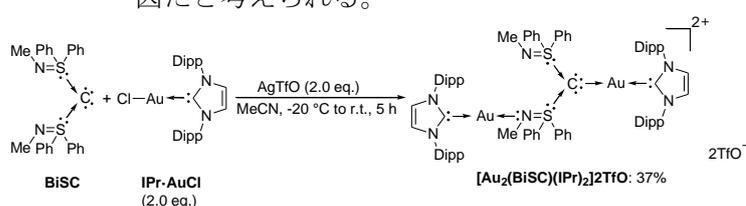


Scheme 1. Synthesis of  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{IPr})\text{TfO}]$

Synthesis of Mono- and Dinuclear Gold(I) Complexes with Bis(iminosulfane)carbon(0) and N-heterocycliccarbenes; and Synthesis of Novel Asymmetric Carbodisulfane

Kakeru AMAGASAKI and Takayoshi FUJII

同様に、2 当量の IPr・AuCl を用いて反応を行うことで  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{IPr})_2]2\text{TfO}$  の白色結晶を 37% の収率で得た (Scheme 2)。 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR の結果、2 つの NHC 配位子の Dipp 基に由来するシグナルがそれぞれ非等価に現れたことから、 $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{IPr})_2]2\text{TfO}$  はカルボン炭素が金原子にジェミナル配位した従来型ではなく、窒素原子の LP を活用した特異的な錯体であることが示唆された。ジェミナルな配位挙動が観測されなかったのは Dipp 基の高さが原因だと考えられる。

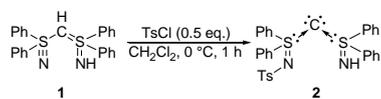


**Scheme 2.** Synthesis of  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{IPr})_2]2\text{TfO}$

今後は合成した  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{IPr})\text{TfO}]$  と  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{IPr})_2]2\text{TfO}$  の構造を X 線構造解析や元素分析によって、より詳細に調査する。

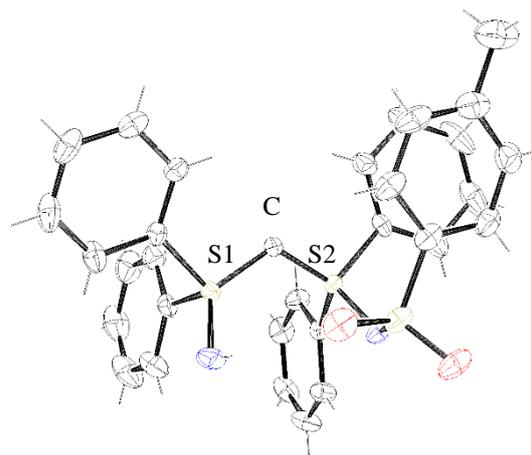
## 2-2. 新規非対称カルボジスルファンの合成

化合物の構造は  $^1\text{H}$  NMR および X 線構造解析により同定した。調製した **1** をアルゴンガス雰囲気下、ジクロロメタン中、 $0\text{ }^\circ\text{C}$  で TsCl と 1 時間反応させることで、新規非対称 CDS **2** の白色結晶を得た (Scheme 3)。



**Scheme 3.** Synthesis of CDS **2**

**2** は MeCN/ジエチルエーテルでの再結晶により単結晶が得られたため、X 線構造解析により分子構造を明らかにした (Figure 1)。S1→C←S2 結合の角度は  $115.7^\circ$  と屈曲しており、これは類似 CDS である BiSC の値 ( $116.8^\circ$ ) とよく一致していた。



**Figure 1.** Molecular structure of **2**: S1→C 1.648 (4) Å, S2→C 1.609 (4) Å, S1→C←S2 115.71 (3) °

## 3. 参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) F. Ramírez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 3) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3206 (2008).
- 4) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 5) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **23**, 8694 (2017).
- 6) 鶴井翔大 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).
- 7) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 8) T. Morosaki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **21**, 15405 (2015).
- 9) S. T. Liu, C. I. Lee, C. F. Fu, C. H. Chen, Y. H. Liu, C. J. Elsevier, S. M. Peng, and L. S. Tzung, *Organometallics*, **28**, 6957 (2009).