

ビスイミノスルファンカーボン(0)と *N*-ヘテロサイクリックカルベンを配位子とする金(I)錯体の合成

日大生産工(院) ○埋田 務旦
日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

有機金属錯体は金属原子と有機配位子から成り、その組み合わせによって様々な機能の発現が起こる。中でも、新たな電子構造や配位形態を有する配位子の出現は、そのまま新たな可能性の提供に繋がる。

これまでの有機配位子はリンや窒素を中心とするものが多かったが、1991年にArduengoらによって *N*-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) が発表されて以来、炭素配位子の注目度が高まった。NHCは、炭素原子上に空のp軌道とσ性のローンペア (LP) を有する2価炭素化合物であり、高い電子供与能や化学修飾の豊富さから、数多くの研究成果によって多数の用途がもたらされてきた¹⁾。

一方、カルボンとはσ性およびπ性の2つのLPを持つ中心炭素を、種々の配位子により安定化させた、0価2配位炭素化合物である²⁾。中心炭素のLPは、NHCを上回るLewis塩基性を有しており、かつ4電子供与能に由来するジェミナルな配位形態をとることが可能なため、有機金属錯体への新たな支持配位子として注目されている。カルボンの主な例として、ホスフィンやNHC配位子を用いたカルボジホスホラン (CDP)³⁾ やカルボジカルベン (CDC)⁴⁾ が挙げられる (Figure 1)。これらを使用した研究例は、多数の研究グループによって報告されているが、CDPやCDCのようなカルボンは水に対する安定性が低いため、実用化には至っていない。

そこで当研究室では0価の炭素原子を二つの硫黄配位子で安定化させたS→C⁰←S骨格をもつカルボンであるビスイミノスルファンカー

ボン (BiSC; Ph₂(MeN=)S→C⁰←S(=NMe)Ph₂)の合成を行った⁵⁾。BiSCはσ*_{s-CPh}およびσ*_{s-N}軌道が関与した負の超共役により、中心炭素上の2組のLPが安定化されているため、水、空気および熱に対して安定な性質を示すカルボンである。

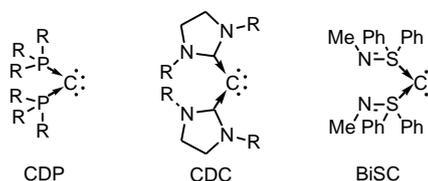
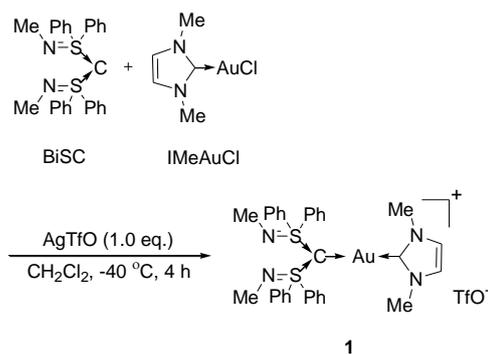


Figure 1. CDP, CDC and BiSC

当研究室では過去に、BiSCとメチル基を有するカルベン金(I)錯体を反応させたカルボン—カルベン金(I)錯体[Au{C(Ph₂SNMe)₂}IMe]⁺ (1)の合成および構造解析に成功している (Scheme 1)。



Scheme 1

以上の先行研究を踏まえ本研究では、BiSCと1,3-diisopropylimidazol-2-ylidene gold(I)chloride (IiPrAuCl) を反応させることで、イソプロピル基を有するカルボン—カルベン金(I)錯体 [Au{C(Ph₂SNMe)₂}IiPr]⁺ (2) の合成と構造解析

Synthesis of Gold(I) Complexes with Bis(iminosulfane)carbone(0) and *N*-heterocyclic carbene Ligands

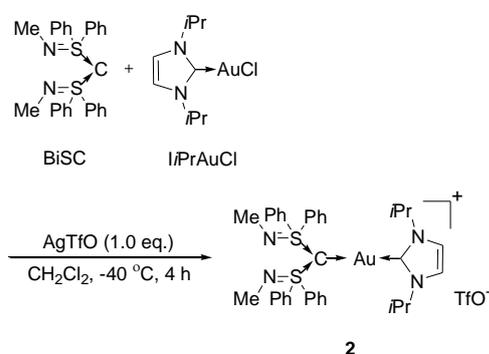
Michiaki UMEDA and Takayoshi FUJII

を行ったので報告する。更に金(I)錯体**2**とカルベン金(I)錯体*i*PrAuClとの反応を行ったので併せて報告する。

2. 結果と考察

各化合物の同定は ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR および元素分析により行った。

既知の方法で合成したBiSCと*i*PrAuClをトリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) 存在下, ジクロロメタン (CH_2Cl_2) 中, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で40時間反応させることで $[\text{Au}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{SNMe})_2\}\text{iPr}]^+$ (**2**) の白色結晶を79%の収率で得た (Scheme 2)。



Scheme 2

^{13}C NMRの結果, **2**のカルボン炭素は $\delta=58.1$ ppmに表れ, 類似した構造を持つ**1**の値 (58.2 ppm) と同程度となった。

2は $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ での再結晶により単結晶が得られたため, 単結晶X線構造解析によって分子構造を明らかにした (Figure 2)。

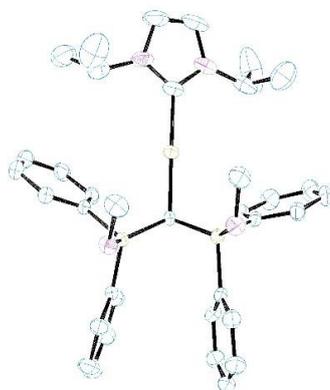


Figure 2. ORTEP drawing of **2** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens and TfO anions).

1と**2**の構造を比較したところ, **1**のC(0)-Au, C(II)-Au距離は $1.997\text{ \AA} < 2.051\text{ \AA}$ であったのに対して, **2**では $2.062\text{ \AA} > 2.003\text{ \AA}$ とC(0)-Au距離が広がり, S-C-Sは 114.9° (**1**) から 106.2° (**2**) に減少した⁶⁾。これらの違いからイソプロピル基のかさ高さが構造に影響していることが示唆された (Table 1)。

Table 1. Selected bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) of Au(I) complexes.

	1	2
C(0)-Au	1.997	2.062
C(II)-Au	2.051	2.003
S-C(0)	1.686	1.692
	1.699	1.697
C(0)-Au-C(II)	177.45	178.66
S-C-S	114.9	106.2

3. 参考文献

- 1) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler and F. Glorius, *Nature*, **510**, 485 (2014).
- 2) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 3) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961).
- 4) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, and G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3206 (2008).
- 5) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 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).