

cis-[NBSC·H]TfO と IPrAuCl の反応

日大生産工(院) ○塚本玲奈 日大生産工 野口桂子 藤井孝宜

1. 緒言

多くの金属錯体は、フォトルミネッセンスなどの発光性が知られており、様々な研究が行われている。中でも金(I)錯体の発光は、金原子同士がファンデルワールス半径の和 (3.50 Å) よりも金原子同士の距離が近づくことで、発光特性を示すことが知られている。この相互作用による発光は、機械的刺激、溶媒や温度などの条件によって、異なる発光特性を示すため、クロミック材料や有機ELへの応用が期待されている。金(I)錯体の配位子として、現在注目されている配位子が0価2配位炭素化合物のカルボンである。

カルボンとは、中心炭素上に二組の配位子と(L)と二組のσ性とπ性のLPを有する反応性の高い化合物である (Figure 1 ; left)¹⁾。カルボンは非環状型と環状型が存在しており、非環状型よりも環化した構造を持つ環状型の方が中心炭素の反応性が向上することが示唆されている。また、カルボンはLPを有するため、四電子供与特性を示し、二酸化が可能な配位子であることから、発光性金(I)錯体の合成や発光特性も報告されている。カルボンを用いた金(I)錯体において、非環状型カルボンと金(I)化合物の合成及び発光特性は多く報告されているにも関わらず、反応性が高い環状型カルボンを用いた金(I)錯体の発光特性は報告されていない。

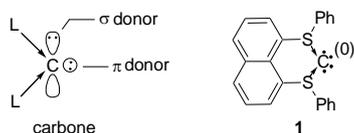
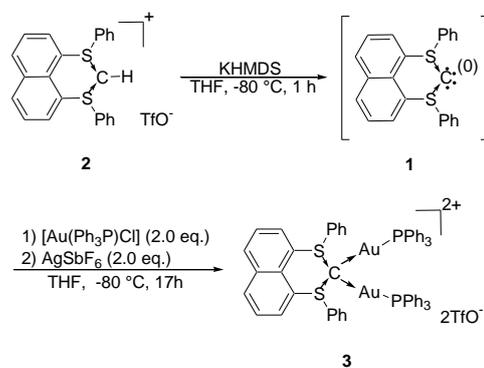


Figure 1. Structures of carbene(0) and NBSC(0).

当研究室では、硫黄によって安定化されたカルボンの合成と単離を報告しており、非環状型や環状型などの様々なカルボンの

合成や反応性の調査が行われている^{2,4)}。ナフタレンをベースとした環状型6員環カルボン**1**は、二核金(I)錯体**3**の合成によって、4電子供与性が示されている (Scheme 1)^{5,6)}。また、*cis*-[NBSC·H]TfO (**2**) を用いた金(I)錯体の合成も報告されている。しかし、*cis*-[NBSC·H]TfO (**2**) と金(I)錯体の補助配位子として用いられているN-複素環状カルベン(NHC)を有する金(I)化合物との反応におけるカルボン-カルベン金(I)錯体の合成は報告されていない。

Scheme 1. Synthesis of [Au₂(NBSC)(Ph₃P)₂]TfO₂.

そこで本研究では、二核金(I)錯体の合成と特性評価を行うことを目的とし、NHCを有する金(I)化合物**10**と単核金及び二核金が合成可能な配位子である *cis*-[NBSC·H]TfO (**2**) を組み合わせたカルボン-カルベン金(I)錯体**4**の合成を試みたので報告する。

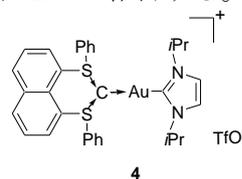


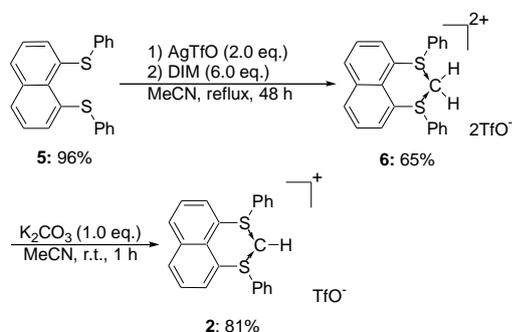
Figure 2. carbene-carben gold(I) complex.

Reaction of *cis*-[NBSC·H]TfO and IPrAuCl

Rena TSUKAMOTO, Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

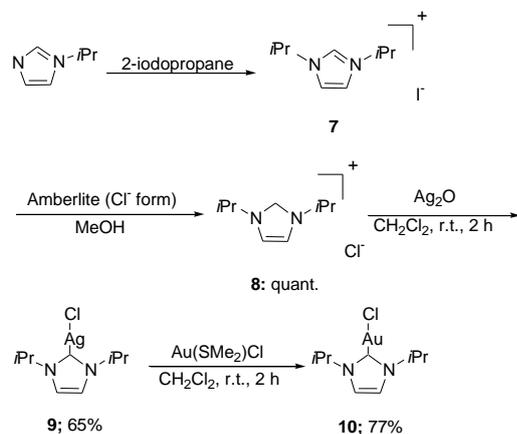
2. 結果・考察

化合物**2**は、**5**とCH₂I₂をAgTfO存在下で反応させ、**6**を得た後、K₂CO₃により脱プロトン化することで81%の収率で得られた (Scheme 2)。



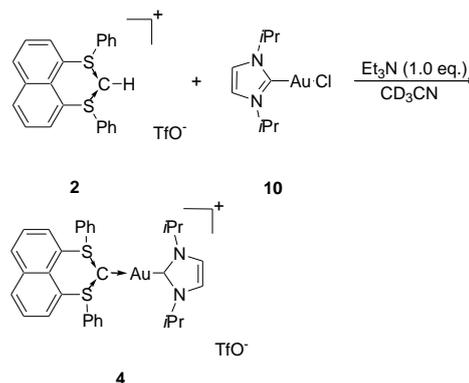
Scheme 2. Synthesis of *cis*-[NBSC·H]TfO (**2**).

化合物**10**は、四段階反応によって合成された。1-イソプロピルイミダゾールを2-ヨードプロパンと反応させ、得られた化合物**7**をイオン交換樹脂によって処理することで化合物**8**をとし、さらに酸化銀と反応させ、銀化合物**9**を得た後、クロロジメチルスルフィド金(I)と反応させることで、金(I)化合物を77%の収率で得られた (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of LiPrAuCl.

そこで金(I)錯体**4**を得るため、化合物**2**とEt₃N存在下、**10**をCD₃CN中室温で反応させることで、対応する金(I)錯体**4**を¹H NMR測定で確認した(Scheme 4)。



Scheme 4 Synthesis of carbene-carbon gold(I) complex.

¹H NMRでは、化合物**10**を加えた後、化合物**2**の中心炭素のプロトンのピークであるシングレットが消失し、トリエチルアミン塩酸塩が生成した。また、低磁場側に新しいピークが確認され、これはナフタレン骨格のピークが**10**と配位したことによって低磁場にシフトしたことが考えられる。しかし、30分後に測定すると、反応直後には見られなかったピークが確認された。このため、室温では、化合物**4**の安定性が高くないことが予想されるため、今後は、化合物の安定性を調べるために、反応条件を検討する。

参考文献

- 1) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Franking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8038 (2006).
- 2) T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 3) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **35**, 2715 (2016).
- 4) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii., *Chem. Eur. J.*, **23**, 8694 (2017).
- 5) T. Morosaki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **21**, 15405 (2015).
- 6) 鈴木隼人 日本大学生産工学研究科応用分子化学専攻 修士論文 (2017).