

1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) と N-複素環カルベンを 配位子とする 3 核金属錯体の合成検討

日大生産工(院) ○小林宙斗 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒論

有機金属錯体は、様々な構造や機能を持つため、基礎研究だけでなく、実用的な応用を重視した研究が行われている¹⁾。一般的に有機金属錯体の機能性は、配位子の種類によって変化することが多く、有機金属錯体の研究において配位子の選択は非常に重要である。

1991年にAuduengoらによってN-複素環カルベン (NHC) (Figure 1 : left) が単離されて以来²⁾、その安定性や汎用性など優れた化学的特性からホスファン配位子の代替として炭素配位子に興味を示されてるようになった。近年では、NHC よりも高い電子供与能を示す炭素配位子としてカルボンが注目されている (Figure 1 : right)³⁾。カルボンとは、中心炭素上の σ 性及び π 性に 2 組のローンペア (LP) を有することで高い電子供与能を示す 0 価 2 配位子炭素化合物である。

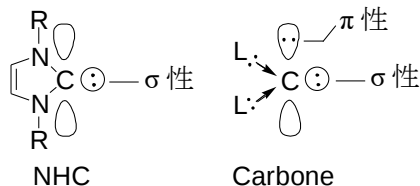
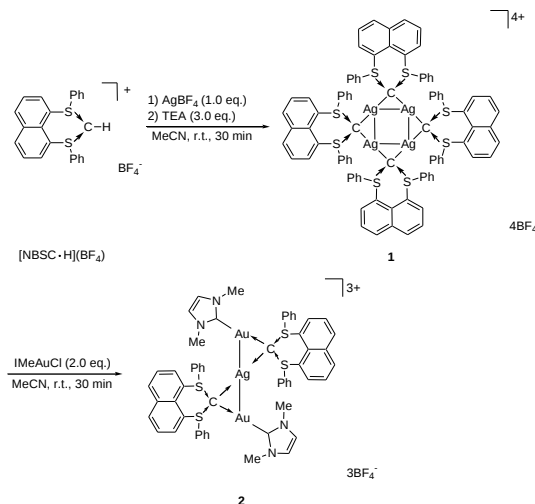


Figure 1. Structure of Carbene and Carbone.

当研究室では、硫黄によって中心炭素が安定化されたカルボンを配位子とした多核金属錯体の合成に成功している⁴⁻⁸⁾。これまでに、6 員環カルボンである 1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (NBSC) を配位子とした 4 核銀錯体 **1** と 2 当量の IMeAuCl を反応させることで Au(I) と Ag(I) イオンを有する 3 核金属錯体 **2** が得られることを報告している (Scheme 1)⁸⁾。しかし、その生成機構について明らかになっていない。そこで本研究では、反応機構の解明を目的に、嵩高いメシチル基を有する IMesAuCl を用い、**1** との反応を試みたので報告する。



Scheme 1. Synthesis of **1** and **2**.

2. 実験方法

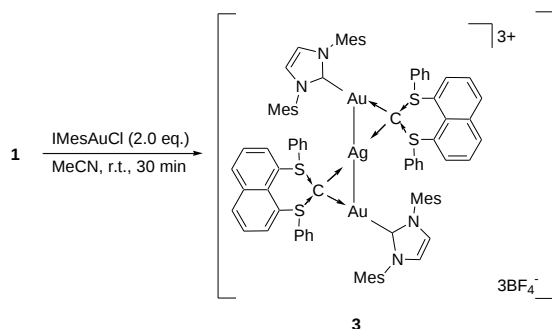
アルゴン雰囲気下、アセトニトリル中、**1** (50.0 mg, 22.7 μmol) と 2 当量の IMesAuCl (45.4 μmol , 24.4 mg) を加え室温で 30 分反応させた。その後、反応溶液を 5 分間遠心分離することで固体と溶液に分離し、得られた溶液にジエチルエーテルを加え、5 分間遠心分離を行い、得られた固体をジエチルエーテルで洗浄した。その後、得られた固体をアセトニトリル/ジエチルエーテルにより再結晶することで黄白色固体を得た。

3. 実験結果および考察

既存の方法⁷⁻⁸⁾により、1,8-ジアミノナフタレンを出発原料に 4 段階で NBSC 前駆体であるモノプロトン体 $[\text{NBSC} \cdot \text{H}](\text{BF}_4)$ を得た。得られたモノプロトン体と 1 当量のテトラフルオロホウ酸銀をアルゴン雰囲気下、アセトニトリル中、トリエチルアミン存在下、室温で 30 分間反応させ **1** を得た (収率 96%)。次に、**1** と 2 当量の IMesAuCl をアルゴン雰囲気下、アセトニトリル中、室温で 30 分間反応させ、3 核金属錯体 **3** の合成を試みた (Scheme 2)。

Synthetic study of trinuclear metal complexes with 1,8-naphthylbis(sulfane)carbon(0) and N-heterocyclic carbene ligands

Hiroto KOBAYASHI, Keiko NOGUCHI, and Takayoshi FUJII



Scheme 2. Synthesis of **3**.

得られた生成物の¹H NMRを測定したところ、ナフタレンとフェニル骨格由来のシグナルのみが観測された。この結果から、予想していた**3**ではなく、**1**の2つの銀(I)イオンが金(I)イオンに置換され、4核金属錯体**4**が得られたと考えられた (Figure 2)。

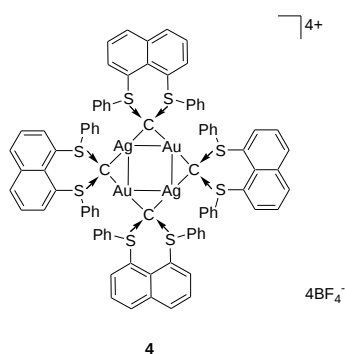


Figure 2. Structure of **4**.

3核錯体**3**が得られなかった理由としては、嵩高いメシチル基による立体障害が要因でIMesが脱離したことが考えられる。また、このような反応は、**1**と2当量の(Me)₂SAuClやPh₃PAuClとの反応においても確認されている⁸⁾。このことから、Au(I)錯体の配位子としては、配位能が高く、立体障害が低い配位子の導入が必要である。そこで、配位子の相対的な電子供与能を比較するトールマン電子パラメータ (TEP)⁹⁾ を参考に (Table 1), メシチル基を有するNHCよりも配位能の高いアブノーマルNHCを用いて、3核金属錯体**5** (Figure 3) の合成および、その反応機構の解明を目指す。

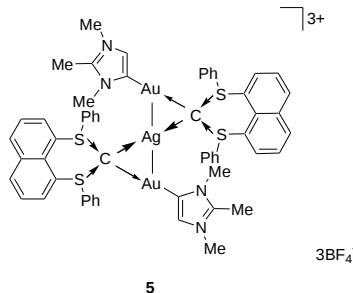


Figure 3. Structure of **5**.

4. まとめ

4核銀錯体**1**から3核金属錯体**2**となる反応機構の解明を目的に嵩高いメシチル基を有するIMesAuClを用いて**1**との反応を試みた。しかし、予想していた3核金属錯体**3**ではなく、Au₂Ag₂型の4核金属錯体**4**が得られたと考えられた。今後は、配位能の高いアブノーマルNHCを用いた3核金属錯体の合成を行い、反応機構の解明を目指す。

参考文献

- 1) Two Approaches to Multimetallic Catalysis: Combined Use of Metal Complexes and Multinuclear Complex Catalysts, in Multimetallic Catalysts in Organic Synthesis (Eds. M. Shibasaki, Y. Yamamoto), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 2) A. Arduengo, III, R. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 361.
- 3) G. Frenking, R. Tonner, *pure Appl. Chem.*, **2009**, 81, 597-61; b) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem Commun.*, **2013**, 49, 3140.
- 4) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2576.
- 5) T. Morosaki, T. Suzuki, T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.
- 6) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 8694.
- 7) 鈴木隼人 日本大学院生産工学研究科 応用分子化学専攻修士論文 (2017).
- 8) 塚本玲奈 日本大学院生産工学研究科 応用分子化学専攻修士論文 (2024).
- 9) D. Gusev, *Organometallics*, **2009**, 28, 6458.