

1.8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (NBSC) と N-複素環カルベンを有する金属錯体の合成とその構造

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

金属中心と配位子の組み合わせによって構築されている有機金属錯体は、触媒反応や新規材料開発の分野において重要な役割を担っている。このような錯体の性質や機能は金属中心だけでなく、配位子の種類によって大きく変化する。特に、配位子は電子のおよび立体的特性を精密に制御できるため、金属中心の反応性や安定性を調整する有効な手段として広く利用されてきた。炭素原子を配位中心とする炭素配位子は、従来の窒素やリン配位子とは異なる特性を示すことから近年注目を集めている¹⁾。

1991年にアルデンゴらによってN-複素環カルベン (NHC) (Figure 1 : left) の単離が報告されて以来²⁾, NHCはその優れた化学的特性からホスフィン配位子に代わる炭素配位子として広く利用されている³⁾。さらに, NHCを上回る電子供与能を有する炭素配位子としてカルボンが報告されており (Figure 1 : right)³⁾, σ および π 軌道に2組の非共有電子対 (LP) を持つことで高い電子供与性を示し、金属イオンとのジェミナル配位を可能とする炭素配位子である。

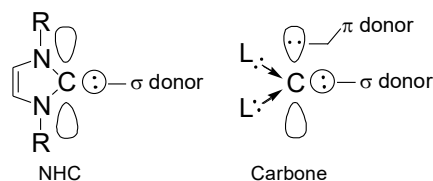
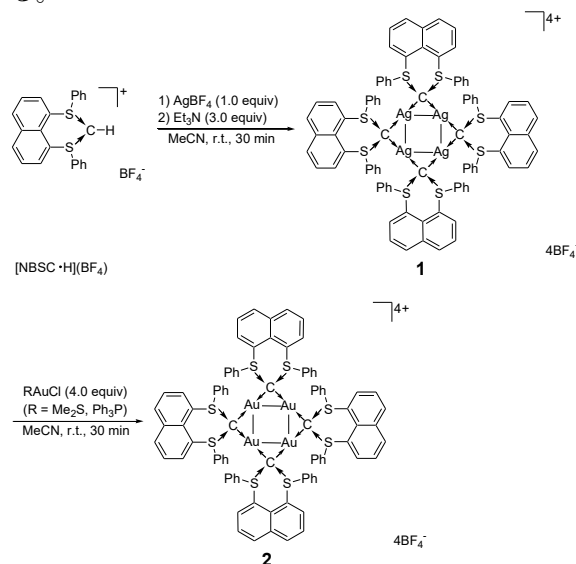


Figure 1. Structure of NHC and Carbone.

当研究室では、硫黄原子によって中心炭素が安定化されたカルボン配位子とする種々の金属錯体の合成に成功している⁴⁻⁸⁾。中でも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) を配位子とする4核銀錯体**1**の合成に成功し、**1**と4当量の $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ および Ph_3PAuCl とのトランスメタル化反応によって4核金錯体**2**が得られることが明らかとなっている (Scheme 1)⁸⁾。そこで本研究では、配位子の電子供与能を評価する指標であるトールマン電子パラメータ (TEP)⁹⁾に着目し、 $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ および Ph_3PAuCl より高い電子供与能を有する RAuCl ($\text{R} = \text{IMe}, \text{I}^i\text{Pr}$,

IMes) を用いたトランスメタル化反応について検討した。さらに、得られた生成物の分子構造を明らかにし、配位子の電子のおよび立体的特性との影響について調査したので報告する。



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、トリエチルアミン存在下、 $[\text{NBSC} \cdot \text{H}](\text{BF}_4)$ (50 mg, 112.5 μmol) とテトラフルオロホウ酸銀 (26.0 mg, 112.5 μmol) 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、さらに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**1**を得た。

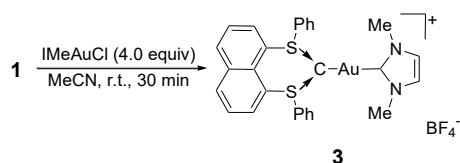
次にアルゴン雰囲気下、アセトニトリル中、**1** (50.0 mg, 22.7 μmol) と4当量の RAuCl ($\text{R} = \text{IMe}, \text{I}^i\text{Pr}, \text{IMes}$) (90.8 μmol) を加え、室温で30分反応させた。その後、反応溶液を5分間遠心分離することで固体と溶液に分離し、得られた溶液にジエチルエーテルを加え、さらに5分間遠心分離を行い、得られた固体をジエチルエーテルで洗浄した。その後、得られた固体をアセトニトリル / ジエチルエーテルにより再結晶することでそれぞれ黄白色固体を得た。

Synthesis and structures of metal complexes with 1,8-naphthylbis(sulfane)carbon(0) (NBSC) and N-heterocyclic carbenes

Hiroto KOBAYASHI, Keiko NOGUCHI, and Takayoshi FUJII

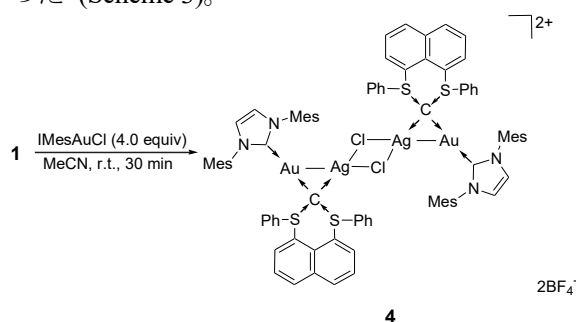
3. 実験結果および考察

既往の方法^{7,8)}により, 1,8-ジアミノナフタレンを出発原料に4段階の反応を経てNBSC前駆体であるモノプロトン体 [NBSC・H](BF₄)を得た。その後, 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, [NBSC・H](BF₄) とテトラフルオロホウ酸銀を室温で30分反応させ**1**を得た (収率96%)。次に得られた**1**と4当量のIMeAuClをアルゴン雰囲気下, アセトニトリル中, 室温で30分反応させた。得られた生成物をESI-MS測定によって同定を行ったところ, NBSCとIMeがAu(I)イオンを介して配位した単核金錯体**3**が得られたことが分かった (Scheme 2)。



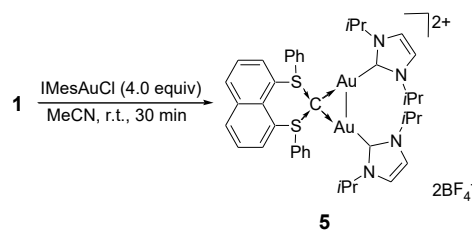
Scheme 2. Synthesis of **3**.

しかし錯体**3**はIMeに起因する電子的および立体的要因で, IMe-Au-IMeへと不均化してしまうことから, 安定した錯体の構築が求められた。そこで, 嵩高い置換基を持つIMesAuClを用いて同様の反応を行い, 単結晶X線構造解析によって分子構造を明らかにしたところ, NBSCにAu(I)イオンとAg(I)イオンがジェミナル配位した2量体錯体**4**が得られたことが分かった (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of **4**.

得られた結果から錯体**4**は, 置換基の嵩高さによる立体障害の影響で単核金錯体への反応が進行しなかったと考えられ, 単核金錯体へとなる中間体であることが示唆された。次に, 錯体**4**が反応中間体であることを調査するために, IPrAuClを用いた反応を行い, 単結晶X線構造解析によって分子構造を明らかにしたところ, NBSCに2つのAu(I)イオンがジェミナル配位した2核金錯体**5**が得られたことが分かった (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of **5**.

この結果から, 錯体**5**は, IMeを用いた反応と同様に, 単核金錯体を形成した後に不均化し, 2核金錯体を形成したと考えられる。

4. まとめ

新規金属錯体の合成を目的に, (CH₃)₂SAuCl およびPh₃PAuClより高い電子供与能を有するRAuCl (R = IMe, IPr, IMes) を用いたトランスメタル化反応を行い, その分子構造を明らかにした。ESI-MS測定および単結晶X線構造解析により, RAuClの置換基の種類に応じて単核金錯体**3**, 2量体錯体**4**および2核金錯体**5**など配位形態が異なる錯体を得られた。これらの結果から, 配位子の電子的性質および立体障害が, 錯体構造の安定性や構築に影響を与えることが示唆された。

参考文献

- 1) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290.
- 2) A. Arduengo, III, R. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- 3) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.
- 4) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2576.
- 5) a) T. Morosaki, T. Suzuki, T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2715; b) T. Morosaki and T. Fujii, “*Advances in organometallic Chemistry*“, ed. P. J. Pérez, **2017**, Vol. 68, Chap. 3, Elsevier Inc. Cambridge, 137.
- 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.