

博士學位論文

リン，硫黄およびセレン配位子に安定化された  
炭素の合成，構造および4電子供与特性

*Syntheses, Structures, and Four-Electron Donor  
Ability of Carbones Stabilized by Phosphorus,  
Sulfur, and Selenium Ligand*

日本大学大学院 生産工学研究科  
博士後期課程 応用分子化学専攻

諸 崎 友 人



# 目次

<b>第 1 章 緒論</b>	<b>1</b>
1-1 均一系遷移金属錯体触媒	1
1-2 カルベン	2
1-3 <i>N</i> -ヘテロ環カルベン	4
1-4 0 価 2 配位炭素化合物 (カルボン)	7
1-5 BPC を配位子とした触媒反応	9
1-6 カルボン炭素のチューニング	12
1-7 ビス(イミノスルファン)カーボン(0)	15
1-8 本論文の構成	18
参考文献	19
<b>第 2 章 2 つのカルコゲン配位子に安定化されたカルボンの 合成と 4 電子供与特性</b>	<b>23</b>
2-1 緒言	23
2-2 BiSC, iSSC および iSSeC の合成と構造	23
2-3 iSSC, iSSeC, iSSC·H および iSSeC·H の分子構造	26
2-4 2 核金(I)錯体の合成による 4 電子供与特性の実証	27
2-5 iSSC·H および iSSeC·H と金(I)の反応による プロトン化金(I)錯体の合成	32
2-6 iSSC·H および iSSeC·H と銀(I)の反応による プロトン化銀(I)錯体の合成	34
2-7 iSSC および iSSeC の電子構造	36
2-8 BiSC, iSSC および iSSeC と TfOH の反応	41
2-9 iSSC および iSSeC と ROTf (R = Me, Et) との反応	42
2-10 結言	44

2-11 実験	45
2-11-1 試薬と分析装置	45
2-11-2 BiSC·H, iSSC·H および iSSeC·H の合成	45
2-11-3 BiSC, iSSC および iSSeC の合成	50
2-11-4 BiSC, iSSC および iSSeC を配位子とした 金(I)錯体の合成	51
2-11-5 iSSC·H および iSSeC·H を配位子とした 金(I)錯体の合成	53
2-11-6 BiSC, iSSC および iSSeC と求電子剤の反応	55
2-11-7 X線構造解析	57
参考文献	66

第3章 リンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボンの 合成と4電子供与特性	67
3-1 緒言	67
3-2 イミノスルファン(ホスファン)カーボン(0) (iSPC) の合成	68
3-3 2核金(I)錯体およびプロトン化金(I)錯体の合成による 4電子供与特性の実証	71
3-4 iSPC <sub>Me</sub> , iSPC <sub>Ph</sub> , iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の 電子構造	74
3-5 iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> と求電子剤の反応	81
3-6 カルボン銀(I)錯体の合成と カルボントランスファー試薬としての応用	82
3-7 結言	85

3-8	実験	86
3-8-1	iSPC·H, iSPC <sub>Ph</sub> ·H, iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>Me</sub></sub> ·H および iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> ·H の合成	86
3-8-2	iSPC <sub>Me</sub> , iSPC <sub>Ph</sub> , iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>Me</sub></sub> および iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の合成	89
3-8-3	iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> および iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> ·H を 配位子とした金(I)錯体の合成	91
3-8-4	iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> と求電子剤の反応	93
3-8-5	[Ag(iSPC <sub>Ph</sub> )Cl] および [Ag(iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> )Cl] の合成	94
3-8-6	カルボン銀(I)錯体を用いた カルボントランスファー試薬としての応用	95
3-8-7	X線構造解析	96
	参考文献	102
第4章	配位性置換基を有するカルボンを用いた 多核金属クラスター錯体の合成	104
4-1	緒言	104
4-2	BiSC, iSSC および iSSeC を単座配位子とした 単核銀(I)錯体の合成と構造	104
4-3	BiSC, iSSC および iSSeC を2座配位子とした 2核銀(I)錯体の合成と構造	106
4-4	BiSC, iSSC および iSSeC を3座配位子とした 4核銀(I)錯体の合成と構造	107

4-5	BiSC を 4 座配位子とした 11 族多核金属錯体の 合成	111
4-6	結言	113
4-7	実験	114
4-7-1	銀(I)錯体の合成	114
4-7-2	異核三核錯体の合成	117
	X 線構造解析	117
	参考文献	121
	<b>第 5 章 総論</b>	<b>122</b>

なお、本論文では、国際単位系 (SI) ではない単位として、  
以下を使用する。

angstrom:  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

kilocalorie·mole:  $= 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

electron·volt:  $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$

liter:  $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

# Syntheses, Structures, and Four-Electron Donor Ability of Carbones Stabilized by Phosphorus, Sulfur, and Selenium Ligand

Tomohito Morosaki

In accordance with the concept of green chemistry, it is an essential component of molecular science and technology in 21<sup>st</sup> century that the development of the practical active transition-metal catalysts enables the atom economic processes and sustainable molecular transformations. Control over the electron-donating ability and coordination geometries of ligands are of critical importance for optimization of the catalytic activity of transition-metal-based complexes. Divalent carbon(0) species (carbones) have been recognized as exhibiting four-electron donor character. At this stage, these carbones are still largely regarded as a laboratory curiosity, rarely used for supporting metal-mediated catalytic reactions. Thus, the improvement in the synthetic methods and fine-tuning of structural and electronic diversity of carbones might extend their utility into the realm of organometallic chemistry and catalysis. The electron-donating ability of carbones should be tuned by the replacement of the ligands. This dissertation describes the syntheses and structures of several carbones bearing phosphorus, sulfur, and selenium ligands exhibiting four-electron donor ability and investigation of their electron-donating properties.

Sulfur and selenium ligand stabilized carbones (iminosulfane(sulfane)carbon(0) (iSSC) and iminosulfane(selenane)carbon(0) (iSSeC), respectively) are synthesized. The four-electron donor ability of these carbones are demonstrated by the structure of the corresponding diaurated and proton-aurated complexes; this constitutes the first experimental proof of these carbones behaving as four-electron donors. Density functional theory (DFT) calculations and cyclic voltammetry (CV) measurements revealed that the electron-donating ability of these carbones and (bis(iminosulfane)carbon(0) (BiSC) follow the order of BiSC < iSSC < iSSeC. Furthermore, there were synthesized that iminosulfane- and phosphane-stabilized carbene derivatives (iminosulfane(phosphane)carbon(0): iSPCs ( $RR'{}_2P \rightarrow C \leftarrow SPh_2 (=NMe)$ , R = Me, R' = Ph: iSPC<sub>Me</sub>; R = R' = Ph: iSPC<sub>Ph</sub>; R = R' = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>; R = R' = 4-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>) bearing the electron donating substituents on the phosphorus ligands. The molecular structures of corresponding diaurated and proton-aurated complexes were determined by X-ray crystallography. DFT calculations and CV measurements disclosed the electron-donating ability of these carbones follow the order of iSPC<sub>Me</sub> = iSPC<sub>Ph</sub> < iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> < iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>. Therefore, these results revealed that the electron-donating ability of the central carbon in carbones can be easily tuned by the replacement of the S<sup>IV</sup> ligand with a S<sup>II</sup> or Se<sup>II</sup> ligand and introducing electron-donating substituents onto the ligands.

The multinuclear metal-carbone complexes are synthesized by taking advantage of the  $\sigma$ - and  $\pi$ -donating ability BiSC, iSSC, and iSSeC and imine nitrogen on iminosulfane substituent. In these multinuclear complexes, iSSC and iSSeC exhibit  $\kappa^2C,N$  and  $\kappa^3C,C',N$  coordination modes and BiSC adopts  $\kappa^4C,C',N,N'$  coordination. These multinuclear complexes not only reveal the four-electron donor ability of these carbones but also, more importantly, provide the first experimental proof of carbene acting as a multidentate ligand for multi-cation clusters. These complexation behavior of carbones indicate that the introduction of appropriate  $\sigma$ -donor substituents on the ligand enables the formation of two or more metal cluster complexes bearing carbones as new chelating ligands.

These methodologies are open up numerous possibilities for the fine-tuning of electron donating ability of carbones and structural diversity of metal-carbone complexes, and thus, this approach would show vast potential for developing and improving carbene-based transition metal catalysts.





## 第1章 緒論

### 1-1 均一系遷移金属錯体触媒

我々の日常生活は、医農薬品、発光材料、高分子材料など、様々な機能性有機物質によって成り立っている。これらの物質を提供する有機合成化学の方法論は、社会的要請とともに変化してきた。我々の生活を支える有機物質のほとんどは石油中の炭化水素から作られているが、これらの炭化水素は一般に不活性な分子である。したがって機能性有機物質を得るには、他の反応性の高い官能基を導入し、それを用いて目的化合物を得るという多段階のプロセスをとる必要があった。実際、有機合成に用いられる臭化物の結合エネルギー (ブロモメタン:  $72 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; ブロモベンゼン:  $84 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) は、炭化水素の炭素-水素結合 (以下 C-H 結合と略) の結合エネルギー (メタン:  $105 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; ベンゼン:  $113 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) より約  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$  低い値であるため、容易に化学反応を行うことができる<sup>[1]</sup>。しかしながら、炭化水素のハロゲン化物を用いるということは、炭化水素のハロゲン化というプロセスが必要であることに加え、目的物生成の際には、必ず等量以上のハロゲン塩廃棄物を副生するという問題を抱えていた。それにもかかわらず 20 世紀の方法論は、これら資源の大量消費と、廃棄物の大量発生を伴う多段階の合成法を用いて、大量の機能性有機物質を社会に提供することが重要視されてきた。しかしながら、このような地球環境への配慮を欠いた方法論は、公害問題や廃棄物処理などの問題を引き起こし、最近では有機資源の枯渇が危惧されるようになってきている。これら緒問題を解決するために、21 世紀の有機合成化学の方法論は、化学製品の生産から廃棄までの全ライフサイクルにおいて地球環境に与える影響を最小限にし、経済的効率性を向上させるというグリーンケミストリー<sup>[2]</sup>の考えを基盤とした新技術開発に焦点を当てている。その新技術の一つとして、高活性な遷移金属錯体を用いて、炭化水素の不活性な C-H 結合を触媒的に活性化し、直接的に有用な有機物質の合成を行う方法に注目が集まっている。このような不活性結合の活性化を伴う直接官能基化反応が基盤技術の一つとなれば、従来の多段階、多資源を必要とした物質合成を、省資源・省エネルギー化できるためである。特に、メタンをはじめとするアルカンの  $sp^3\text{C-H}$  結合活性化反応は、石油化学工業からファインケミカルのプロセス合成まで幅広く応用できる可能性があり、均一系触媒を用いた反応開発が期待されている。

均一系錯体触媒においては、原理的には無限の触媒構造が得られるため、新たな配位子を用いた触媒活性の調査をおこなうことで、最適な活性を持つ触媒が得られると考えられる。最近、電子供与能の高い炭素配位子として、2 価炭素化学種であるカルベンが注目されており、それら配位子の特性と電子供与能のチューニングにより新たな触媒反応開発が行われているのでそれらについて述べる。

## 1-2 カルベン

カルベン ( $:\text{CR}_2$ ) は、2つの置換基 R と共有結合し、炭素上に非結合性の2つの電子を有する活性な2価炭素を含む中性化合物種と定義されている。最も単純なカルベンはメチレン ( $:\text{CH}_2$ ) であり、その構造は、直線または湾曲した構造が考えられる。直線構造は、カルベン炭素が  $sp$  混成状態となった構造であるが、この構造を有するカルベンはほとんど観測されない。これは、2つの縮退した  $p$  軌道 ( $p_x, p_y$ ) を有することからエネルギー的に不利となるためである (Figure 1-1(a))。このため、カルベン炭素は  $sp$  混成から  $sp^2$  混成へ変化し、炭素周りを大きく折れ曲げていくことによって2つの  $p$  軌道の縮退を解き、2つの軌道に1電子ずつ収容された三重項カルベンまたは、 $\sigma$  性の軌道に2電子が収容された一重項カルベンとなる (Figure 1-1(b),(c))<sup>[3]</sup>。量子化学計算から、メチレンは三重項状態が  $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定であり、一重項状態になるためには、電気陰性度の高い元素 (N, O, F, P, S etc.) の導入により、 $\sigma$  および  $\pi$  軌道のエネルギー差を約  $46 \text{ kcal mol}^{-1}$  以上にする必要があることが示されている<sup>[3]</sup>。しかし、一重項カルベンは活性な一対の  $\sigma$  性ローンペアと空の  $p$  軌道を持つ特異的な電子構造であり、三重項カルベンにおいてもビラジカルであるため、カルベンは非常に反応性が高く、単離は極めて困難であるとともに、古くから反応中間体としてしか存在しないと考えられてきた。

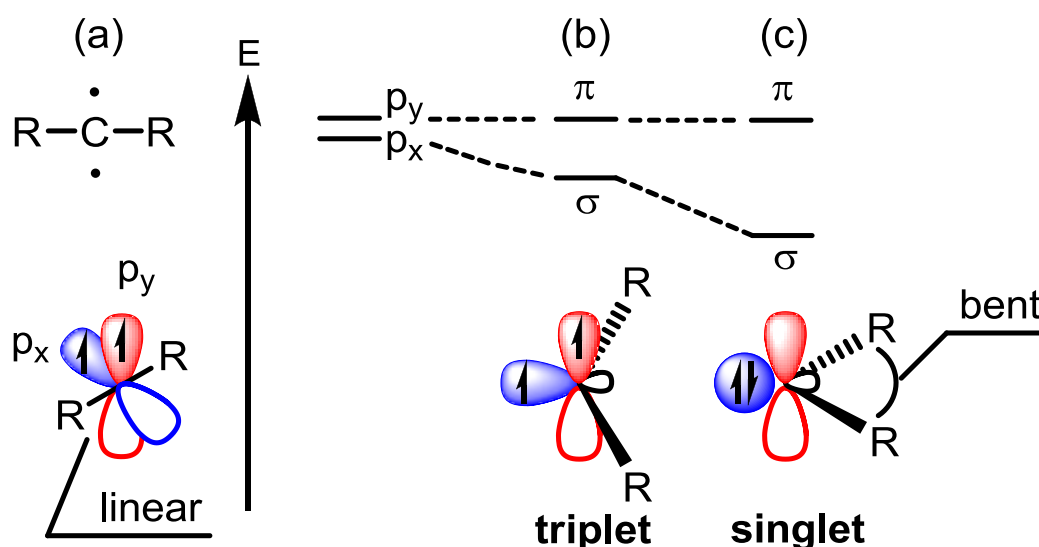
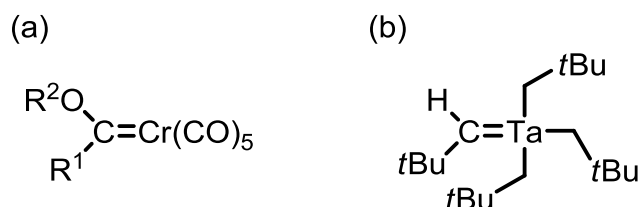


Figure 1-1. Electronic state of carbene

このため、カルベンを金属錯体として単離する試みがなされるようになった。特に、1964年の Fischer らによるペンタカルボニル(カルベン)クロミウム錯体 (Figure 1-2(a))<sup>[4]</sup>や、1980年の Schrock らによるペンタアルキルタリウム(V)錯体 (Figure 1-2(b))<sup>[5]</sup> は、カルベン炭素の反応性が全く異なることが明らかとなったことから、様々な研究が行われた。



**Figure 1-2.** (a) Fischer type and (b) Schrock type carbene complexes

カルベン錯体における軌道相互作用を、原子価結合法による極限共鳴構造と共に Figure 1-3, 1-4 に示した。Fischer 型錯体のカルベン炭素は求電子性を示す一方で、Schrock 型錯体のカルベン炭素は求核性を示す。この対照的な特性はおもにカルベン炭素上の配位子と中心金属の性質によってもたらされる<sup>[6]</sup>。Fischer 型カルベン錯体における金属とカルベン炭素の結合は、一重項カルベンと  $d$  電子豊富な後周期金属のドナー・アクセプター型の相互作用からなる (Figure 1-3(a),4(a): Fischer type)。Fischer 型カルベンのカルベン炭素の隣接位には、OR や  $NR_2$  などの電気陰性度が高い  $\pi$  電子供与性のヘテロ元素が存在するため、 $\sigma$  および  $\pi$  軌道のエネルギー差が大きくなることで、カルベン炭素は一重項状態となる。一重項カルベンと中心金属の結合は、カルベン炭素上の  $\sigma$  性ローンペアから金属上の  $d\sigma$  軌道への  $\sigma$  供与と、中心金属上の  $d\pi$  電子からカルベン炭素上の空の  $p$  軌道への  $\pi$  逆供与により形成される (Figure 1-3(a),4(a): Fischer type)。この際、中心金属が  $d$  電子豊富な後周期金属かつ低酸化状態であるため、カルベンから中心金属への  $\sigma$  供与は弱くなる。さらに金属上に強い  $\pi$  受容性を示すカルボニル配位子が存在するため、金属の  $d$  軌道エネルギーレベルが低下するとともに、 $d$  電子がこれらの配位子上に非局在化することで、カルベン炭素上への  $\pi$  逆供与が弱くなる。したがって、Fischer 型カルベン錯体では、カルベン炭素上の空の  $p$  軌道が電子不足となることでカルベン炭素が求電子性を示すようになる。一方、Schrock 型カルベンのカルベン炭素の隣接位には、アルキル基が存在するため、 $\sigma$  および  $\pi$  軌道のエネルギー差が小さくなり、カルベン炭素は三重項状態となる。三重項カルベンと中心金属の結合は、互いに 1 電子ずつ電子供与した共有結合性の相互作用となる (Figure 1-3(b),4(b): Schrock type)。この際、中心金属は、タンタルのように電気陰性度が小さく、 $d$  電子を放出しやすい前期遷移金属、すなわち  $d$  軌道のエネルギーレベルが高い中心金属である。したがって Schrock 型カルベン錯体では、カルベン炭素上が電子豊富となることでカルベン炭素が求核性を示すようになる (Figure 1-3(b),4(b): Schrock type)。

このように、Fischer 型および Schrock 型カルベン錯体に関する調査から、炭素上の置換基ならびに中心金属によってカルベン炭素の化学的性質を求電子的から求核的性質まで変化させることができることが明らかとなった。

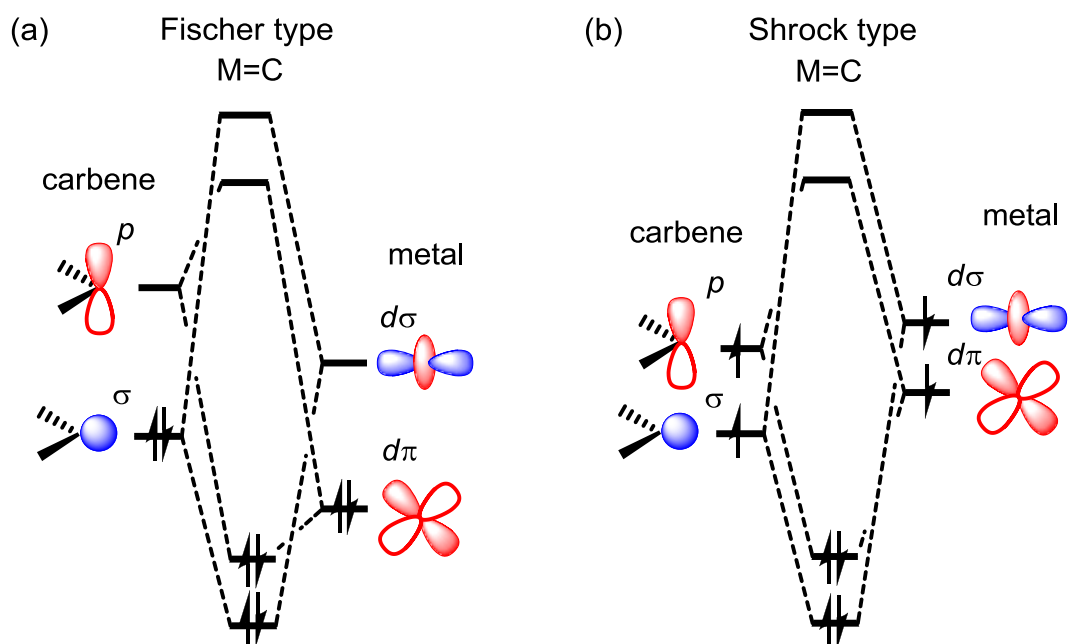


Figure 1-3. Orbital interaction of (a) Fischer type and (b) Shrock type carbene complexes

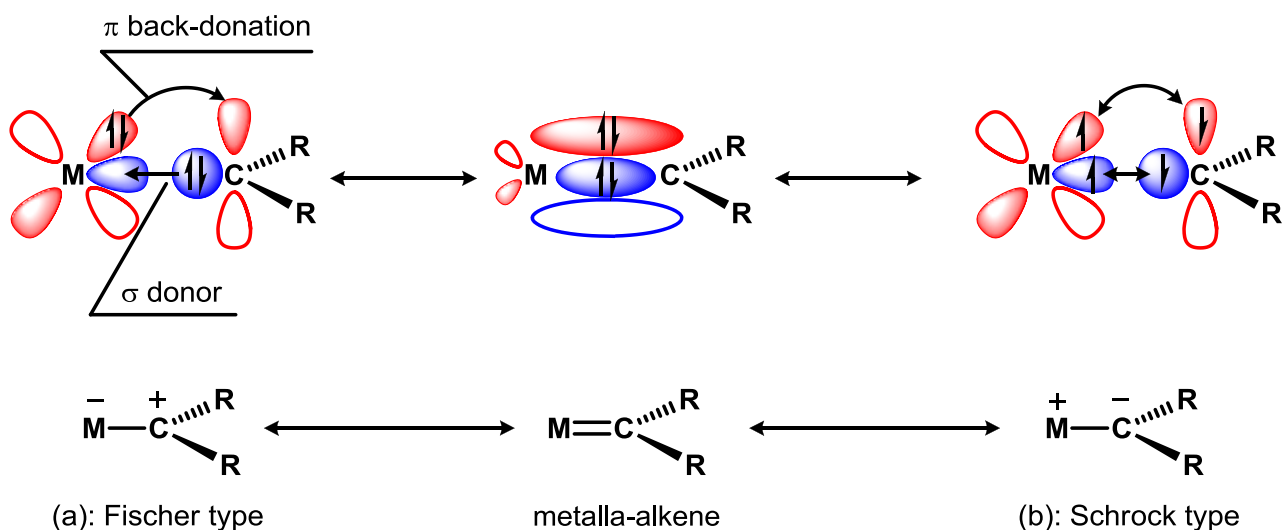
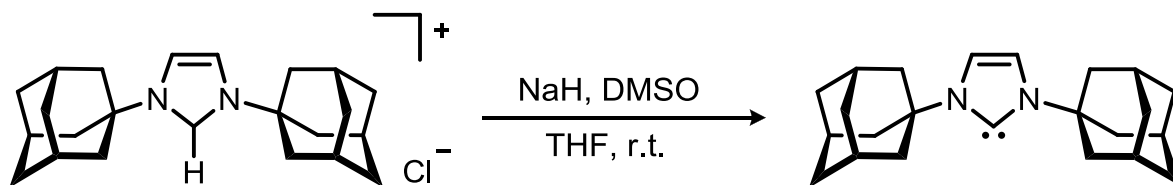


Figure 1-4. Bonding situation of transition metal carbene complexes

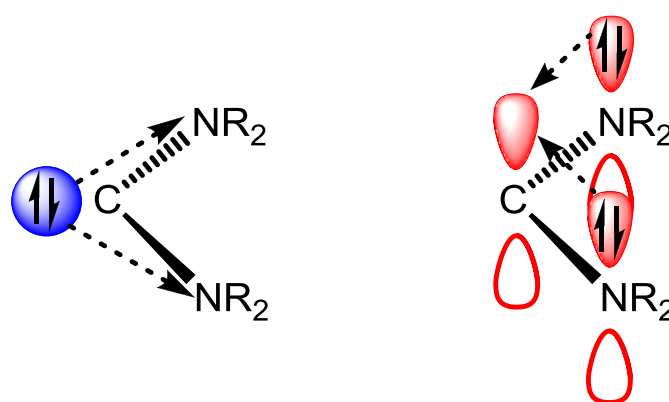
### 1-3 N-ヘテロ環カルベン

従来、カルベンは Fischer 型カルベン錯体に代表されるように、金属錯体として単離する方法が有効であると考えられてきた。しかし、前項でも述べたように、カルベンやその錯体の化学的性質は、カルベン炭素上の置換基による効果を大きく受けることが明らかとなった。このため、1991年に Arduengo らは、カルベンの両端に窒素置換基を導入したイミダゾリウム塩をカルベンの前駆体としてみなし、脱プロトン化反応を行うことで、不活性ガス雰囲気下で安定な N-ヘテロ環カルベン (NHC) の合成および単離に成功した (Scheme 1-1)<sup>[7]</sup>。その安定性は、炭素原子よりも電気陰性度が高く  $\pi$  性のローンペアを有する窒素原

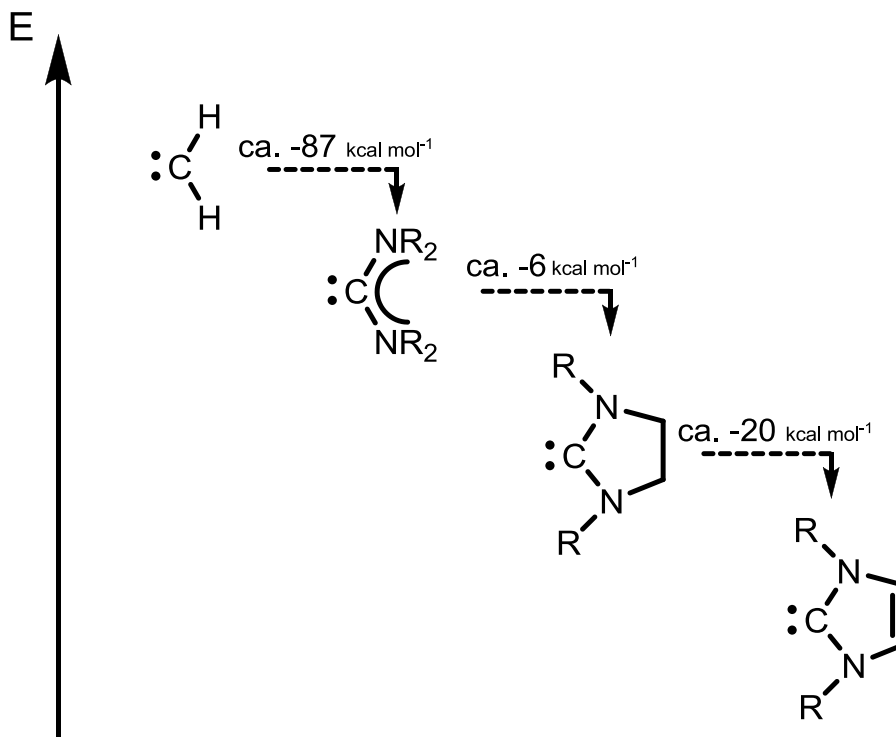
子を結合させることで、誘起効果による  $\sigma$  性のローンペアの電子密度の減少と、共鳴効果による空の  $p$  軌道への  $\pi$  電子供与という、二重の効果によってもたらされている (Figure 1-5)。また、窒素上にかさ高い置換基を導入しているため、速度論的な安定化と、5員環が芳香族性を帯びていることによる安定化の寄与もある (Figure 1-6)<sup>[8]</sup>。単離可能なカルベンの発見以降、Herrmann らによって NHC 錯体が精力的に研究され、NHC がホスフィン配位子よりも優れた  $\sigma$  供与性を有していることが明らかにされた<sup>[9]</sup>。



**Scheme 1-1.** Synthesis of N-heterocyclic carbene



**Figure 1-5.** Electronic state of NHC: left; Inductive effect, right; Resonance effect



**Figure 1-6.** Carbene stabilization by substituents

Herrmann らによる報告の後、一重項カルベンの電子供与能は、 $\pi$  供与性置換基の導入ならびにカルベン炭素周りの構造を調整することで、チューニング可能であることがカルベン **1-a-e** の合成および反応性の調査から明らかにされた (Figure 1-7)<sup>[10]</sup>。従来の NHC<sup>[9-11]</sup> の 1 つの窒素原子をビシクロ骨格の橋頭位とすることで窒素原子の  $\pi$  供与性を低下させたアンチ Bredt NHC **1-b**<sup>[12]</sup> は、カルベン炭素の  $\pi$  受容性が向上している。この構造変化は、カルベン炭素の求核性にはほとんど影響しないため、**1-b** は、同様の骨格を有する NHC と同等の  $\sigma$  供与性を有する。対照的に、NHC **1-a** の  $\sigma$  求引性および  $\pi$  供与性の窒素置換基を、 $\sigma$  供与性および非  $\pi$  供与性のアルキル基とすると、NHC より求電子性および求核性の向上した環状(アルキル)(アミノ)カルベン (cAAC: **1-c**)<sup>[13]</sup> が得られる。非環状カルベン **1-d**<sup>[14]</sup> および **1-e**<sup>[15]</sup> は、対応する環状誘導体 **1-a** および **1-c** よりも求核性および求電子性が向上している。この要因は、カルベン周りの結合角が鈍角化することでローンペアの  $s$  性が低下することに加え<sup>[16]</sup>、電子供与性のアミノ基が自由回転すること起因する。分光学的および電気化学データから、カルベン **1-a-e** の求電子性<sup>[17]</sup> および求核性<sup>[18]</sup> は、**1-a** < **1-b** < **1-c** < **1-d** < **1-e** の順で向上することが明らかにされている<sup>[19]</sup>。これらカルベンの電子供与能の変化は、対応する遷移金属錯体を用いた触媒活性に大きく影響することが報告されている<sup>[17-20]</sup>。特に、NHC を配位子とした Grubbs 触媒は、高汎用性オレフィンメタセシス触媒であることから、2005 年のノーベル化学賞の受賞に至っている<sup>[21]</sup>。現在では、上記知見を活かすことで、工業化プロセスに応用可能な触媒活性 (Turn over number (TON) = 340,000) を有する Ru カルベン触媒が報告されている<sup>[22]</sup>。このような、カルベン配位子の電子供与能のチューニングと触媒反応への応用は、有機合成化学において大きなブレイクスルーを生み出し、ファインケミカルや医薬品のプロセス合成を革新する可能性を持つ。しかし、NHC は一重項カルベンであるため、強力な  $\sigma$  供与性だけでなく、必ず  $\pi$  受容性も有することとなっている。NHC よりも強力な電子供与能を有する化合物であれば、より高活性な触媒開発が可能となると考えられた。最近になり、カルベンと同様の炭素化合物でありながらも、その結合様式や物性が異なる 0 価 2 配位炭素化合物の存在が報告された。カルボン化合物は  $\sigma$  供与性だけでなく、 $\pi$  供与性も有する化合物であることが実証されており、カルベンを越えた電子供与性をもつ化合物として注目されている。このため、以下にそれら化合物の詳細な内容を述べる。

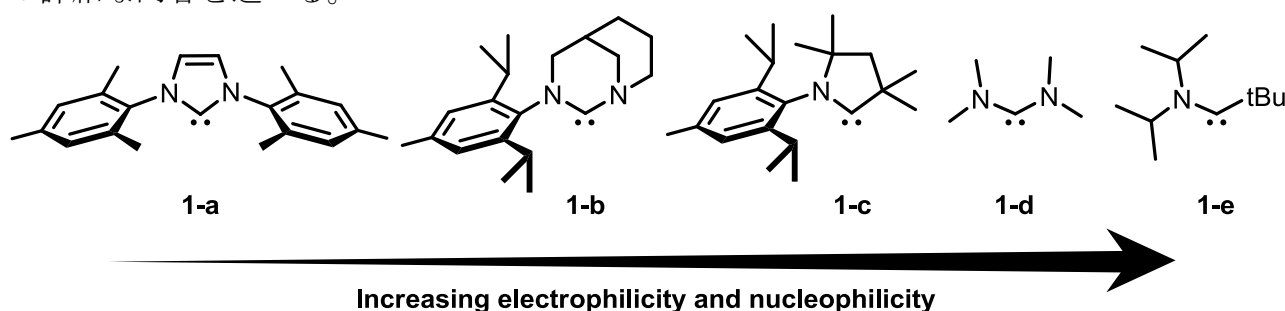
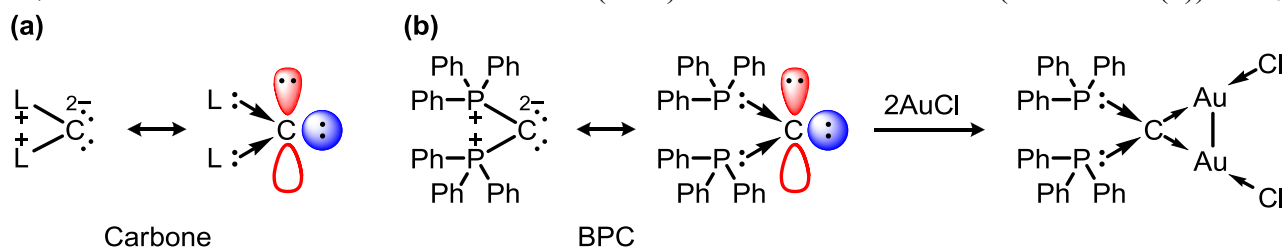


Figure 1-7. Carbenes **1-a-e** ranked according to their electrophilicity and nucleophilicity.

## 1-4 0価2配位炭素化合物 (カルボン)

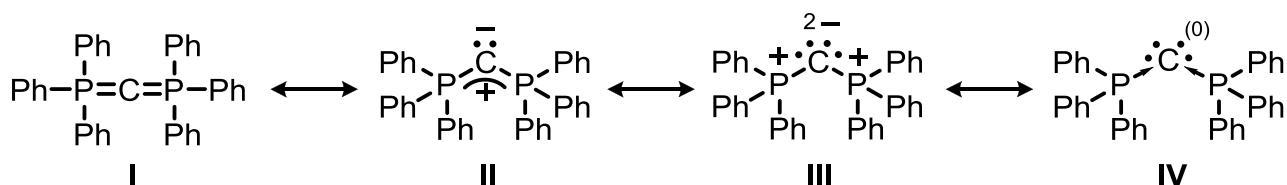
カルボンは、炭素上の4つの価電子を  $\sigma$  性および  $\pi$  性の2組のローンペアとした0価炭素と、それに配位した2つの配位子 L からなる化合物 ( $L \rightarrow C \leftarrow L$ ) と定義されている (Scheme 1-2(a))<sup>[23-25]</sup>。配位子 L と中心炭素の結合は、一般的な有機化合物における共有結合ではなく、金属錯体におけるドナーアクセプター型の結合 (配位結合) であるため、カルボンは、”炭素錯体”と表記される<sup>[23]</sup>。0価2配位炭素化合物であるカルボンは、その特異な反応性から、上述の2価炭素化合物であるカルベンとは明確に区別される。すなわちカルボンは2組のローンペアを有するため、その中心炭素は2つの求電子剤または遷移金属イオンと結合可能な4電子供与特性を示す。一方で、カルベンはローンペアを1組持つため、その中心炭素は、1つの求電子剤または遷移金属イオンにのみ結合する2電子供与特性を示す<sup>[10,11]</sup>。これら0価および2価炭素化学種の電子供与特性の違いを明らかにしたのが、ヘキサフェニルカルボジホスホラン (BPC) に関する研究である (Scheme 1-2(b))<sup>[23-25]</sup>。



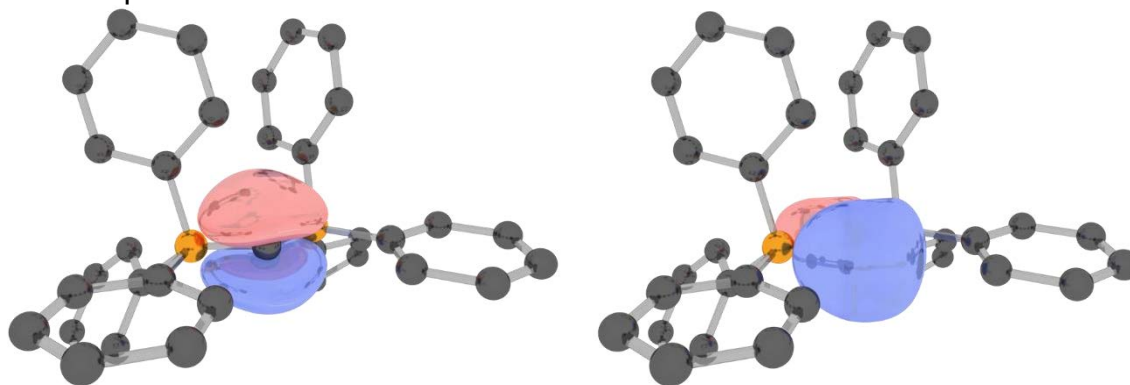
**Scheme 1-2.** Bonding situation in (a) carbene and (b) BPC and its dinuclear gold complex

最初のカルボンは、1961年に Ramirez らによって合成されたヘキサフェニルカルボジホスホランである<sup>[26]</sup>。彼らはこの報告の時点で、BPCはビスイリドとしてみなせることから、C-P結合を **I-III** の共鳴構造として表していた (Scheme 1-3)。さらに1971年に Kaska らが、BPCが2つのリン配位子に安定化された0価金属錯体 (例えば、 $R_3P \rightarrow Ni^{(0)} \leftarrow PR_3$  および  $R_3P \rightarrow Pt^{(0)} \leftarrow PR_3$ ,  $R = C_6H_{11}$ ) と同様な構造をしていることから、構造式 **IV** として表すことを提案していた (Scheme 1-3)<sup>[27]</sup>。2002年に Vicente らは、直線かつ立体的に小さい AuCl を金属源として用いることで、BPCの2核金(I)錯体  $[Au_2(BPC)Cl_2]$  を合成し、単結晶 X線構造解析によって、BPCの中心炭素原子が2つの金(I)に対して結合していることを明らかにした (Scheme 1-2)<sup>[28]</sup>。この構造は、極限構造式 **III** または **IV** でのみ表すことができるため (Scheme 1-3)、BPCが2つのローンペアを使って2つの金属を架橋する4電子供与体として振舞う初めての実験的証拠となった。この報告の後、Frenking らは、BPCの電子構造を明らかにするため、理論的調査を行った<sup>[23a]</sup>。非経験的分子軌道計算 (*ab initio* 計算) の結果、BPCの最高被占軌道 (HOMO) および HOMO-1 に、結合性軌道ではないローンペアとみなせる  $\pi$  および  $\sigma$  対称性の軌道が、中心炭素上に存在していることを示した (Figure 1-8)。占有軌道の調査から、中心炭素原子上にローンペアが2つ存在し、2つの P-C  $\sigma$  結合性軌道が存在するが、リン上にローンペアの軌道が存在しないことが明らかとなった。こ

の分子軌道から、ホスファン基と中心炭素原子間の結合は、リン原子のローンペア軌道と炭素原子の空の価電子軌道とのドナー・アクセプター型の結合であることが示された。すなわち、中心炭素原子の4つの価電子が2つのローンペア軌道を占有し、炭素上の空の軌道にホスファン基のローンペアが $\sigma$  供与した結合とみなすことができる。この結合様式は、一般的な錯体における中心金属 M と配位子 L の結合と同様であるため ( $L \rightarrow M \leftarrow L$ )、BPC は 0 価の炭素が 2 つのホスフィン配位子によって安定化された化合物 ( $R_3P \rightarrow C^0 \leftarrow PR_3$ ) としてみなすことができる。したがって、BPC は 0 価 2 配位炭素化合物という新たな化合物群に分類されるようになった。また、中心炭素原子上のローンペア軌道からリン原子上の  $\sigma^*(P \rightarrow C_{Ph})$  軌道への弱い  $\pi$  逆供与があることが示された。この相互作用は負の超共役と呼ばれており、中心炭素上のローンペアの安定化に寄与している。



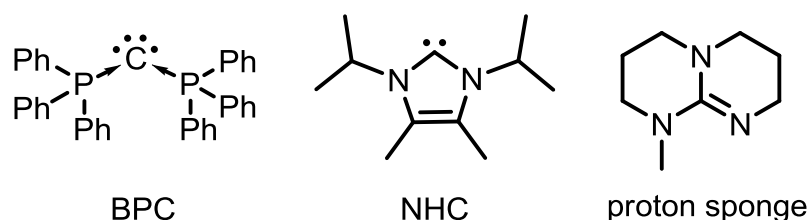
**Scheme 1-3.** Conceivable resonance extremes of BPC suggesting the presence of two electron pairs localized at the central carbon atom



**Figure 1-8.** HOMO (left) and HOMO-1 (right) of BPC

2 組のローンペアを有する BPC は、中心炭素原子の Lewis 塩基性が非常に高いことが予測された。このため、Frenking らは BPC のプロトン親和力についても調査を行った<sup>[23a,23d]</sup>。その結果、BPC は強塩基として知られるプロトンスポンジ ( $253.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) や NHC ( $273.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) よりも強力な第 1 プロトン親和力 (PA1) ( $280.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) を有するだけでなく、第 2 プロトン親和力 (PA2) ( $185.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; NHC =  $104.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) も非常に高いことが明らかとなった (Figure 1-9)。したがって BPC は、Scheme 1-3 の IV のように中心炭素上に 2 組のローンペア有しており、NHC よりも強力な電子供与能を有する化合物であると考えられた。これらの報告の中で Frenking らは、0 価炭素化学種の結合様式や物性が 2 価炭素化学種であるカルベンと大きく異なるため、これらを区別するために 0 価 2 配位炭素化合物を“カルボン”と呼ぶことを提唱した<sup>[23e]</sup>。





**Figure 1-9.** Structure of molecules

Frenking らはプロトン親和力計算の結果から、プロトンよりもかさ高い Lewis 酸であっても、BPC の中心炭素上に 2 つ結合することができるか否かについても興味を持ち、Lewis 酸として  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  を選択し、RI-MP2/TZVPP//RI-BP86/SVP レベルで結合解裂エネルギー (BDE) 計算を行った (Table 1-1)<sup>[23e]</sup>。その結果、BPC は  $\text{BH}_3$  とは 2 つ結合することが可能であるが (BDE: 単付加物 =  $27.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , 二付加物 =  $15.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $\text{BCl}_3$  および  $\text{AlCl}_3$  とは単付加物のみ形成することが示唆された (Table 1-1)。したがって、立体的に小さな求電子剤であれば、中心炭素上に 2 つ結合することが示された。さらに興味深いことに、Petz および Frenking らによる BPC のトリカチオン銀錯体  $[\text{Ag}(\text{BPC} \cdot \text{H})_2]\text{Cl}$  の X 線構造解析の結果から、BPC のプロトン塩 ( $\text{BPC} \cdot \text{H}$ ) が金属に対する配位能を有することが明らかとなった<sup>[23a,29]</sup>。このように、0 価 2 配位炭素化合物であるカルボンは、2 つのローンペアに起因する 4 電子供与特性を示し、2 核金(I)錯体、ジプロトン塩および Lewis 酸二付加物を形成することが明らかにされている。

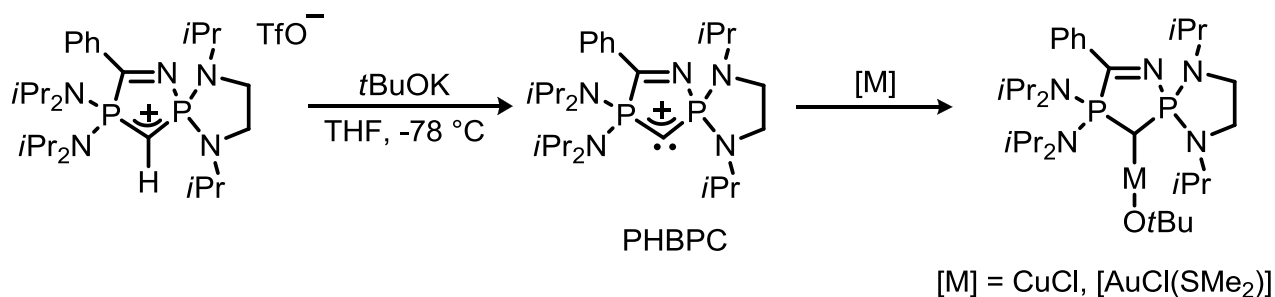
**Table 1-1.** Calculated (RI-MP2/TZVPP//RI-BP86/SVP) bond dissociation energies  $D_0^{298}$  [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] of BPC complexes with various Lewis acids (LA)

R	$\text{BH}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{BH}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{AlCl}_3$
H	29.3	33.9	44	25.5	14.8	23.1
Me	34.0	36.4	51	28.4	9.6	27.0
Ph	27.5	35.9	50.9	15.8	-32.7	-3.9

### 1-5 BPC を配位子とした触媒反応

2006 年に Frenking らによって、BPC が 2 つのリン配位子によって安定化された 0 価炭素を含む化合物であると提唱され、中心炭素原子上の 2 つのローンペアの存在によって非常に強い  $\sigma$  および  $\pi$  供与性 (または強力な Lewis 塩基性) を有することが示された。Baceiredo らは、BPC の環状誘導体である *P*-ヘテロ環 BPC (PHBPC) を配位子とした銅(I)錯体および金(I)錯体の触媒への応用を報告した<sup>[30]</sup>。彼らは、最近の NHC の銅(I)および金(I)

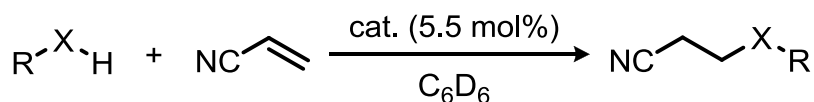
錯体触媒が、金属中心の電子豊富さと安定化によって高活性化していることから、NHC よりも電子豊富かつ非常にかさ高い置換基を有する PHBPC を配位子として利用すれば、より高活性な触媒となると考えた。そこで Scheme 1-4 に示すような銅(I)錯体および金(I)錯体を合成し、それぞれを電子不足オレフィンに対するヒドロアミノ化およびヒドロアルコキシ化反応の触媒として用いた。



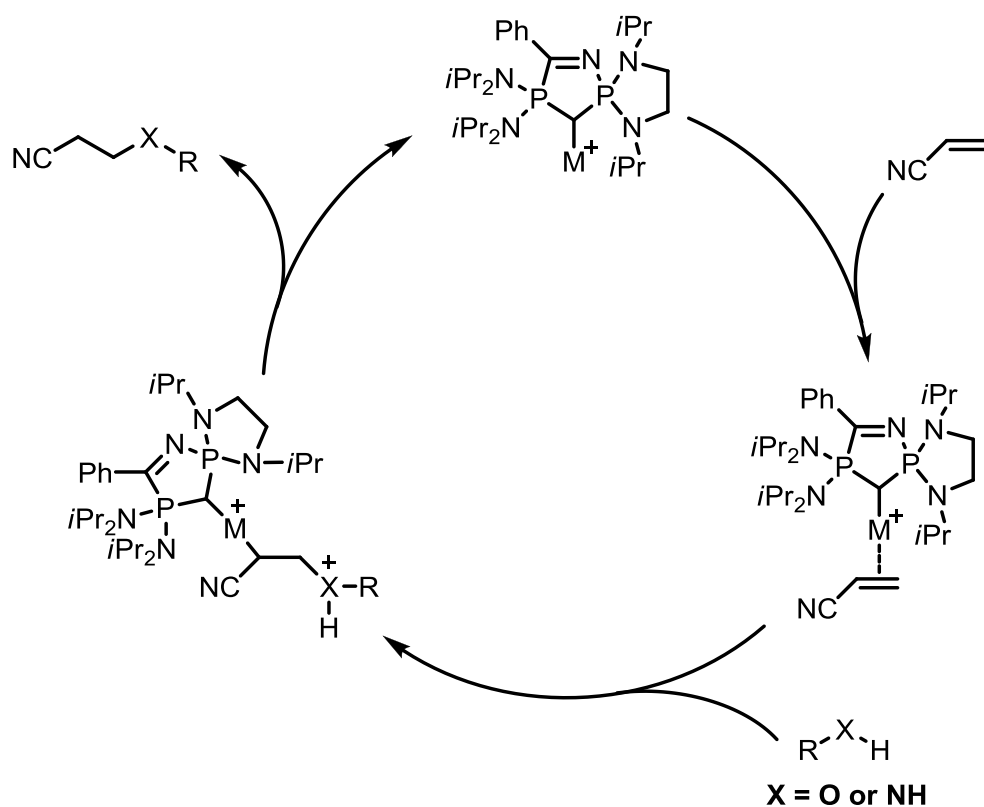
**Scheme 1-4.** Synthesis of Cu(I) and Au(I) complexes of PHBPC

彼らは、プロトン塩 PHBPC·H を *t*-BuOK で脱プロトン化することで PHBPC を発生させた後、対応する金属塩 (CuCl or [AuCl(SMe<sub>2</sub>)]) を反応させることで PHBPC の銅(I)および金(I)錯体を合成した<sup>[30]</sup>。銅(I)錯体は空気および水に対して不安定であった一方で、Au(I)錯体は空气中、固体状態で安定であることが示された。彼らは、これらの錯体の触媒活性をアクリロニトリルのヒドロアミノ化およびヒドロアルコキシ化反応にて検討した (Table 1-2)。この反応機構は、Scheme 1-5 に示したサイクルで進行することが報告されている<sup>[31]</sup>。まず、アクリロニトリルのアルケン部位に対して金属カチオン種 M<sup>+</sup> (M = Cu or Au) が配位することで、アルケン部位が高度に電子不足となる。その後、活性化されたアルケン部位に対して求核剤 (アミンまたはアルコール) が求核攻撃し、プロトン化と脱メタル化によって生成物の生成と触媒の再生が起こる機構である (Scheme 1-5)。

PHBPC の銅(I)錯体は、ヒドロアミノ化およびヒドロアルコキシ化反応において高活性を示すことが報告された (Table 1-2, Entry 1, 4)。銅(I)錯体は空気および水に対して不安定であったため、空気下の反応では触媒活性の低下が示された (Entry 2)。ヒドロアルコキシ化反応において、従来の NHC 銅(I)触媒の変換率が 80 °C の加熱条件下で最高 64% であるのに対して<sup>[31a]</sup>、PHBPC 銅(I)錯体は室温で最高 72% であることから、NHC 錯体よりも優れた触媒能を有していることが明らかにされた (Entry 4)。これは、PHBPC の 2 つ目のローンペアの寄与によって、銅(I)錯体の Cu-O 結合がより分極し、Cu 活性種を生じやすくなったためと推測されている (Scheme 1-4)。実際、銅(I)錯体の X 線構造から、Cu-O 結合長 (1.843 Å) が、従来の NHC 銅(I)錯体の Cu-O 結合長 (1.810 Å) よりも長くなっていることが示されている<sup>[30]</sup>。

**Table 1-2.** Anti-Markovnikov hydroamination and hydroalkoxylation of acrylonitrile

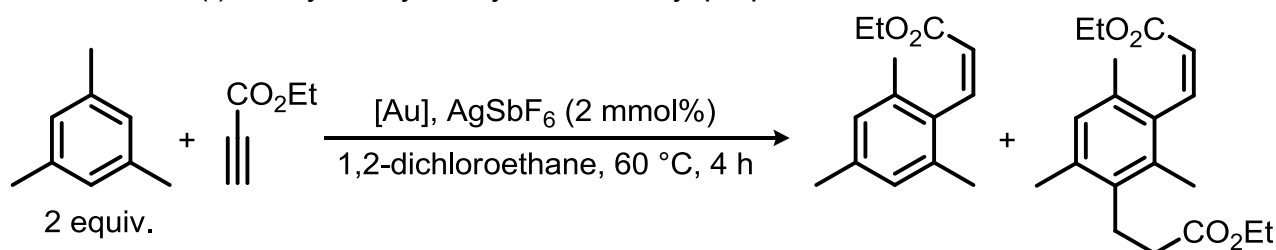
	RX-H	cat.	atmosphere	temp (°C)	time (h)	conv (%)
1	PhNH <sub>2</sub>	Cu	argon	r.t.	1.5	83
2		Cu	air	r.t.	2	52
3		Au	argon	r.t.	1	10
4	PhOH	Cu	argon	r.t.	40	72
5		Cu	argon	80	12	48
6		Au	argon	r.t.	40	60
7		Au	argon	80	12	32

**Scheme 1-5.** Catalytic cycle of hydroamination and hydroalkoxylation with (PHBPC)M (M = Cu(I) or Au(I)) complex

PHBPC の金(I)錯体は、どちらの反応においても銅(I)錯体よりも低活性であった (Table 1-2, Entry 3,6)。しかし、ヒドロアルコキシル化反応では、室温で最高変換効率 60%に達しており、金(I)錯体も活性な触媒であることが示唆されている (Entry 6)。両方の錯体を用いた 80 °C での変換率の検討では、変換効率は低く、12 時間を越えてからは変換率が向上しなかったため、触媒の安定性の低さが問題とされていた (Entry 5, 7)。

彼らの報告は、カルボン酸を触媒として用いたのはじめての報告であり、カルベンより強力な電子供与性を有することから、高い触媒活性を示すことが明らかとなった。さらに最近、Gandon らによって BPC の単核および 2 核金(I)錯体を用いた触媒能の調査から、C-H 結合開裂反応を伴うヒドロアリル化反応において触媒能を示すことが報告されている (Table 1-3)<sup>[32]</sup>。彼らは、ホスファン、NHC、BPC を配位子とした金(I)錯体を触媒として用いたところ、ホスファン、NHC は良好な収率で目的生成物が得られたが (Entry 1,2), BPC 単核金(I)錯体では低収率となることを報告した (Entry 3)。これは、電子不足アルキンであるエチルプロピオレートを用いているにもかかわらず、BPC の電子供与能が高すぎるために、反応中間体が安定化されることで反応速度が低下すると考えられている。一方で、2 核金(I)錯体は、詳細な機構は明らかになっていないが、2 つの金(I)の存在により、適度な電子供与能となることで、最も高収率で目的生成物を与えることが明らかにされている (Entry 4)。これらの結果より、BPC は、その 4 電子供与特性により、単核錯体の金属中心を高度に電子豊富にするだけでなく、2 核錯体の形成により、金属中心の電子密度を調整でき、反応条件に適した活性種を提供できることが示されている。このように、単核錯体だけでなく、2 核錯体においても優れた触媒能を示すことから、カルボン酸は、触媒化学の発展についても大きく貢献できるポテンシャルを秘めていることが明らかとなった。

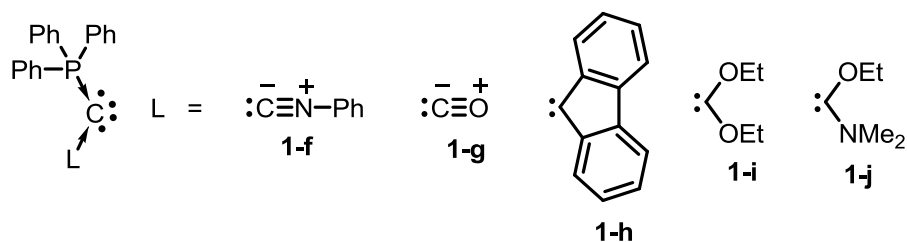
**Table 1-3.** Au(I)-catalyzed hydroarylation of ethyl propiolate



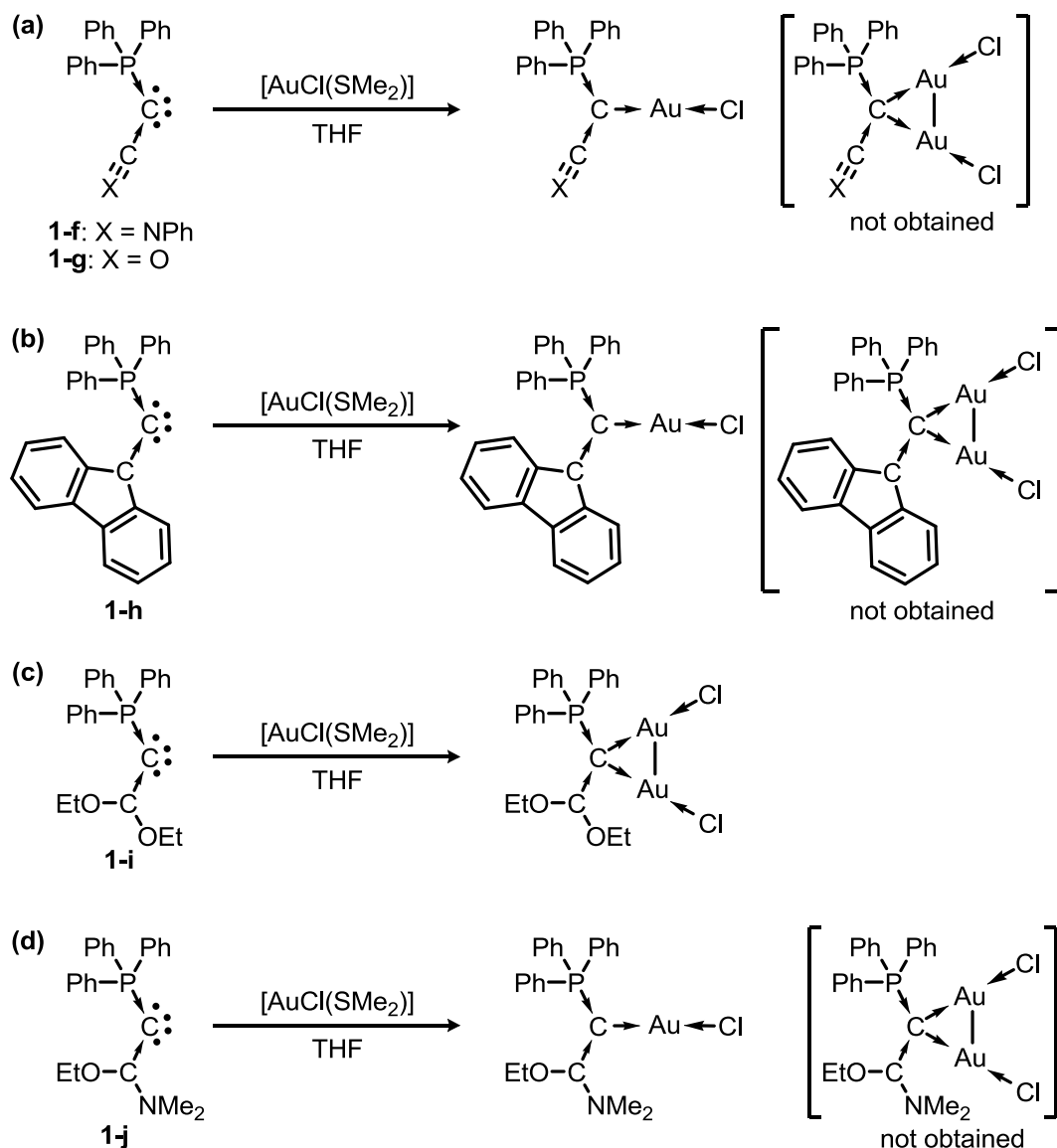
Entry	[Au]	Yield [%]	
		(1 adduct/2 adduct)	
1	[AuCl(Ph <sub>3</sub> P)]	78	(96/4)
2	[AuCl(NHC)]	81	(98/2)
3	[AuCl(BPC)]	30	(90/10)
4	[(AuCl) <sub>2</sub> (BPC) <sub>2</sub> ]	quant	(95/5)

#### 1-6 カルボン炭素のチューニング

2009 年に Alcarazo らは、BPC の片側のホスフィン配位子を種々の炭素配位子に置換した化合物 **1-f-j** を合成し、クロロジメチルスルフィド金(I)を用いた二金化反応 (ダイメタレーション) から、それらのカルボンの中心炭素の反応性を調査した (Figure 1-10, Scheme 1-6)<sup>[25a]</sup>。



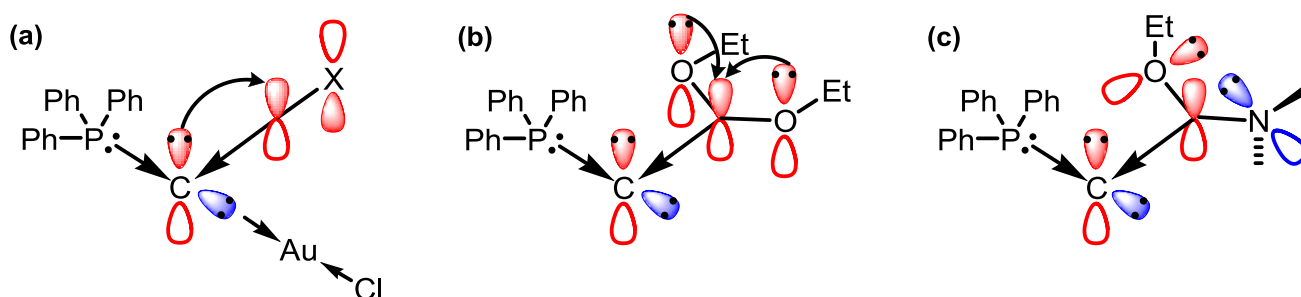
**Figure 1-10.** Conceivable carbon(0) compounds



**Scheme 1-6.** Complexation of conceivable carbon(0) compounds

その結果、 $\pi$ 受容性の高いイソニトリル、一酸化炭素、フルオレンを配位子とした **1-f-h** では、中心炭素上のダイメタレーションは進行せず単核金(I)錯体のみが得られたことが報告された (Scheme 1-6(a),(b))。この原因は、カルボンの中心炭素上のローンペアが配位子の炭素原子上の空の  $p$  軌道または  $\pi^*$  軌道と相互作用し、電子密度が低下することで、4 電子供与性を示さなくなったと考察されている (Figure 1-11(a))。一方、 $\pi$ 受容性の低いジエト

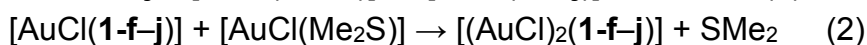
キシカルベンを配位子とした **1-i** では、ダイメタレーションが進行し 2 核金(I)錯体が得られた (Scheme 1-6(c))。ジエトキシカルベンは、カルベン炭素上の空の *p* 軌道と、隣接した酸素上のローンペアが相互作用しているため、カルボン炭素上のローンペアとカルベン炭素上の空の *p* 軌道との相互作用 ( $\pi$  逆供与) が弱まり、ダイメタレーションが進行したと考察されている (Figure 1-11(b))。一方で、ジエトキシカルベンのエトキシ基を、かさ高いジメチルアミノ基に置換したところ、対応する 2 核金(I)錯体は得られないことが明らかにされた (Scheme 1-6(d))。これは、 $sp^3$  混成のアミノ基のローンペアでは、自由回転のためカルベン炭素に十分な電子密度を供与できず、カルベン炭素上の空の *p* 軌道の  $\pi$  受容性が向上していることが示されている (Figure 1-11(c))。



**Figure 1-11.** The shape of the internal carbene ligand constitutes a critical determinant.

また、彼らは、種々のカルボンにおけるダイメタレーションの錯形成エネルギーを BP/def2-TZVP レベルで算出した (Table 1-4)<sup>[25a]</sup>。その結果、配位子 L がホスフィンとジエトキシカルベンの場合、ダイメタレーションが進行するが、イソニトリル、一酸化炭素、ビス(ジメチルアミノ)カルベンの場合、進行しないことが示された。これらの知見から、カルボン炭素の電子供与能は、配位子の  $\pi$  受容性に依存することが明らかとなった。

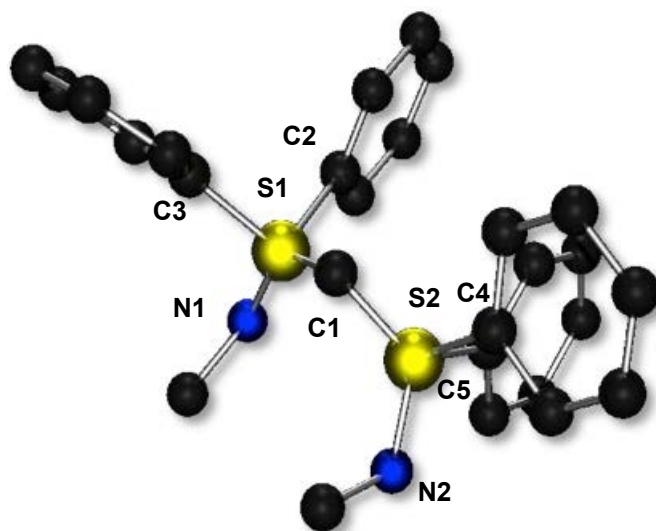
**Table 1-4.** Computed complexation energies



L	$\Delta H(\Delta G)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	
	Eq. 1	Eq.2
PPh <sub>3</sub>	-15.19 (-12.91)	-4.36 (-3.47)
CO	-6.58 (-5.14)	8.97 (7.46)
CNPh	-10.55 (-9.33)	6.09 (5.30)
C(OEt) <sub>2</sub>	-19.23 (-17.23)	-0.71 (-0.28)
C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-21.32 (-19.14)	1.02 (1.52)

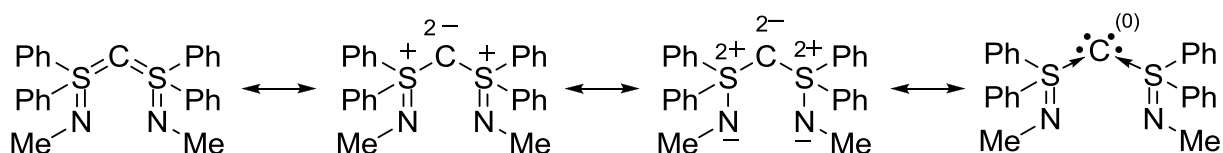
## 1-7 ビス(イミノスルファン)カーボン(0)

藤井らは、硫黄配位子が中心炭素に配位したビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成および単離に成功している<sup>[33]</sup>。X線構造解析の結果から、BiSCのS→C←S結合角は116.8°と大きく湾曲していることが明らかにされた (Figure 1-12)。

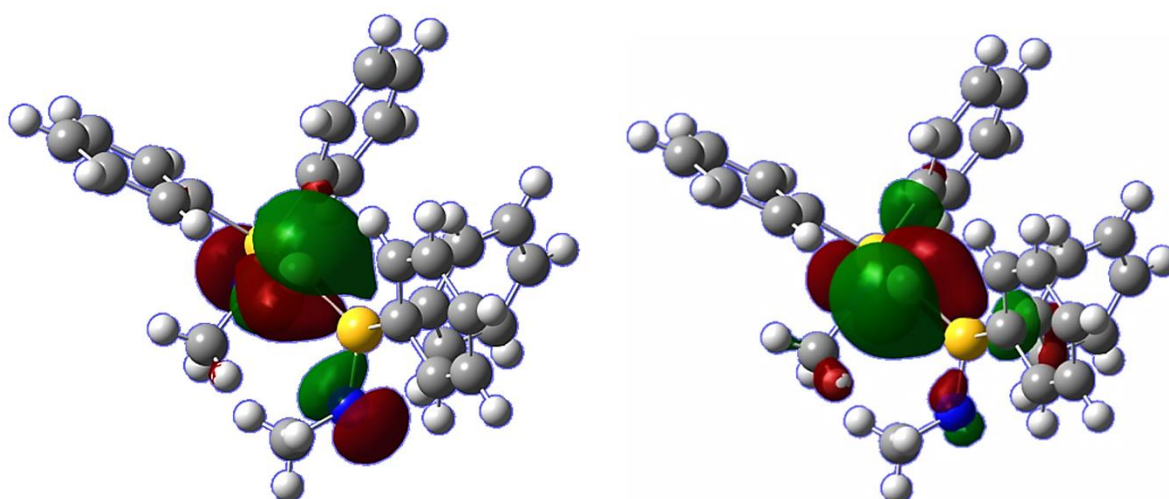


**Figure 1-12.** Molecular structure of BiSC (Hydrogen atoms are omitted for clarity). Selected bond length [Å] and angles [°]: S(1)-N(1) 1.553(10), S(1)-C(1) 1.635(4), S(2)-N(2) 1.550(8), S(2)-C(1) 1.636(2) ; N(1)-S(1)-C(1) 124.1(2), N(2)-S(2)-C(1) 128.1(2), S(1)-C(1)-S(2) 116.8(2)

この特異的な分子構造を持つ BiSC の電子構造を明らかにするために、X線構造を基に B3LYP/6-311+G(2d,p)レベルで *ab initio* 計算が行われた。その結果、窒素の寄与が多少あるものの、HOMO および HOMO-1 において、中心炭素原子上に  $\pi$  性および  $\sigma$  性の 2 つのローンペア (それぞれ  $n\pi_C$  および  $n\sigma_C$ ) が存在することが示された (Figure 1-13)。すなわち、BiSC も S→C<sup>(0)</sup>←S のように記述できる 0 価 2 配位炭素化合物であると考えられた (Scheme 1-7)<sup>[23f]</sup>。また、Natural Population analysis より、BiSC の N-S-C-S-N 部位が大きく分極していることが示唆されているため、BPC の極限構造式 III (Scheme 1-3) と同様なジアニオン型の Lewis 構造で書き表せることが推定された (Scheme 1-7)。



**Scheme 1-7.** Conceivable resonance extremes of BiSC



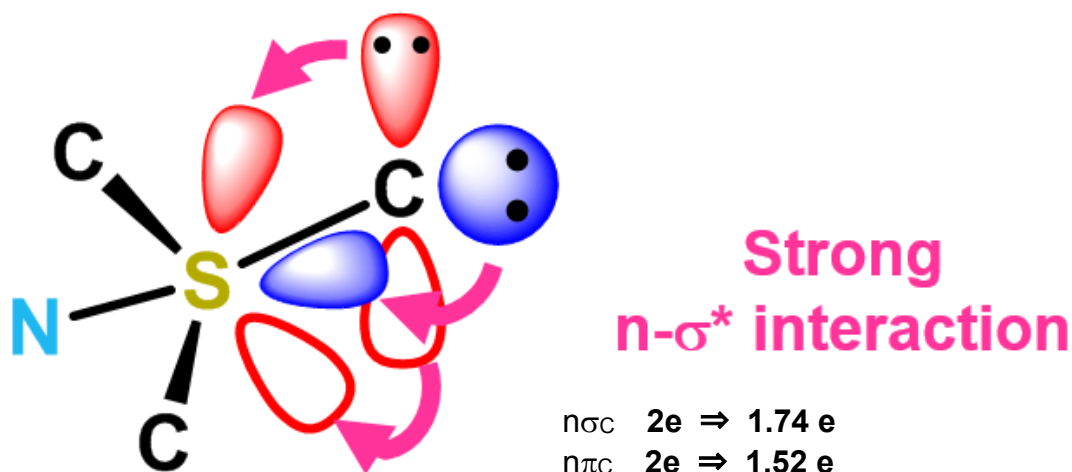
**Figure 1-13.** HOMO (left) and HOMO-1 (right) of BiSC

BiSC の Natural Bond Orbital (NBO) second-order perturbation 解析の結果から、 $\sigma^*(\text{S-CPh})$  および  $\sigma^*(\text{S-N})$  軌道が関与した負の超共役によって炭素上の 2 つのローンペアを安定化していることが示唆された (Table 1-5, Figure 1-14)<sup>[33]</sup>。特に  $\sigma$  性ローンペア ( $n\sigma_c$ ) は、 $\sigma^*(\text{S-C2})$  ( $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) および  $\sigma^*(\text{S-N2})$  ( $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) と相互作用していたが、 $\pi$  性ローンペア ( $n\pi_c$ ) は  $\sigma^*(\text{S-C2})$  ( $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ )、 $\sigma^*(\text{S-N1})$  ( $19.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) および  $\sigma^*(\text{S-C4})$  ( $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) と相互作用していた。片側の S-N 二重結合だけで、約  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  の安定化が行われているため、S=N 二重結合骨格は中心炭素の安定化に重要な役割を果たしていることが示唆された<sup>[33]</sup>。

**Table 1-5.** NBO second-order perturbation analysis of BiSC

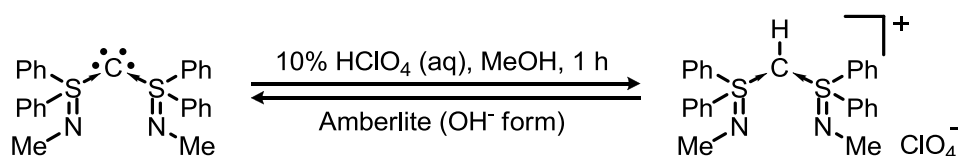
LP (donor)	$\sigma^*$ (acceptor)	energy ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )
$n\sigma_c$	S1-N1	3.53
	S1-C2	10.73
	S1-C3	3.36
	S2-N2	17.15
	S2-C5	2.26
$n\pi_c$	S1-N1	19.44
	S1-C2	15.18
	S1-C3	1.21
	S2-N2	3.85
	S2-C4	24.71
	S2-C5	4.51



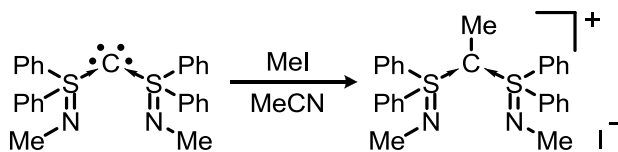


**Figure 1-14.** n- $\sigma^*$  interaction between lone pair at the C<sub>center</sub> with  $\sigma^*$  orbitals on the iminosulfane ligand

BiSC と求電子剤との反応性の検討も行われており，熱 (m.p. 164-165 °C)，空気および水に対して安定であることが明らかにされている。これは，上述の負の超共役による安定化効果であると考えられている。BiSC を 10% 過塩素酸メタノール水混合溶液で処理すると，中心炭素原子がプロトン化された共役酸が得られ，これを塩基性イオン交換樹脂 Amberlite (OH<sup>-</sup> form) で処理することで可逆的に BiSC となることが明らかにされている (Scheme 1-7)。また，BiSC とヨウ化メチルを反応させると，中心炭素がアルキル化された誘導体を得られることから，中心炭素上の Lewis 塩基性が明らかにされている (Scheme 1-8)<sup>[34]</sup>。



**Scheme 1-7.** Unique reactivity of BiSC with acid and base



**Scheme 1-8.** Reaction of BiSC with methyl iodide

これらの報告から，BiSC は熱，空気および水に対して安定な，硫黄配位子を有するはじめての 0 価 2 配位炭素化合物であることが示唆され，中心炭素が Lewis 塩基性を有していることが明らかとなった。しかしながら，4 電子供与特性の実証ならびに電子供与能のチューニング法の確立は行われていない。

## 1-8 本論文の構成

上記の背景から、我々の生活を支える機能性有機物質を供給、創製するための新たな方法論として、高機能性遷移金属触媒を用いた不活性結合の活性化を伴う新規触媒反応の開発が求められている。炭素は、炭素錯体とも呼ばれ、4つの価電子を $\sigma$ および $\pi$ 性ローンペアとした0価炭素と、それに配位した配位子からなる。この電子特性から炭素は、4電子供与性の配位子として利用可能である。このような特異な性質にもかかわらず、遷移金属触媒の報告は2例のみであり、その配位子として利用されているのは、2つのホスファン配位子によって安定化されたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC)に限られている。また、触媒反応に応じて精密に設計された配位子が数多く存在することを考えると、新たな炭素を合成し、電子供与特性ならびに配位形態のチューニングを可能にすることは炭素分野のみならず、錯体化学、触媒化学の発展に大きく貢献するものと期待される。炭素錯体という観点から、炭素を支える配位元素ならびに配位子上の置換基を変化させることで、安定性および電子特性をチューニングできると考えられた。そこで本研究では、リン、硫黄およびセレン配位子に安定化された新規炭素誘導体の合成、構造ならびに4電子供与特性を明らかにし、さらに配位性置換基を利用した多核金属クラスターの合成への応用を行った。

本論文は5章より構成される。

第2章では、配位子の $\pi$ 受容性が炭素の電子供与特性に大きく影響するという点に着目し、 $\pi$ 受容性を低下させたスルファン配位子およびセレナン配位子を用いて、イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC)およびイミノスルファン(セレナン)カーボン(0) (iSSeC)の合成を行い、配位元素の低価数化ならびに高周期化によって、炭素の電子供与能を高められることを明らかにしている。

第3章では、イミノスルファン配位子の合成等価体として2種類のイミノスルホニウム塩を用いて、電子供与性置換基を導入したiSPC誘導体を合成し、炭素の電子供与能は、電子供与性ホスファン配位子の導入によりチューニングできることを明らかにしている。

第4章では、イミノスルファン配位子に含まれる窒素原子の $\sigma$ 供与性に着目し、ビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC)、イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレナン)カーボン(0) (iSSeC) を用いて単座から4座配位型11族金属錯体を合成し、適切な配位性置換基の導入により、炭素が多座配位子として振舞うことを明らかにしている。

第5章では、本研究の成果をまとめ、今後の展望について述べている。

## 参考文献

- [1] a) S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *ACC. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263; b) 石山竜夫, 有合化, **2005**, *63*, 440–452.
- [2] P. Anastas, N. Eghbail, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.
- [3] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92. b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122–3172. c) *Modern Electronic Structure Theory and Applications in Organic Chemistry* (Eds. E.R. Davidson), World Scientific, Singapore, **1997**.
- [4] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.
- [5] R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellman, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73–83.
- [6] T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. L. Floch, *Dalton Trans.*, **2008**, 1957–1972.
- [7] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, K. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [8] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182–10183.
- [9] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [10] a) E. F. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; b) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384; c) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; d) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313; e) L. M. Slaughter, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1802–1816; f) D. Martin, Y. Canac, V. Lavallo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023–5030.
- [11] a) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Germany, **2006**; b) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis, Topics in Organometallic Chemistry* (Ed.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**, *41*; c) R. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787; e) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; f) *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools* (Ed.: S. Díez-González), Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, **2011**; g) *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis* (Ed.: S.P. Nolan), Wiley-VCH, Germany, **2014**.
- [12] D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6172–6175.
- [13] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadieu, Y. Canac, G. Bertrand,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902; c) R. Jazzar, B.-J. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [14] a) R. W. Alder, M. E. Blake, J. M. Oliva, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11200–11211; b) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [15] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–8671.
- [16] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260–2266.
- [17] a) O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943; b) A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Chaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [18] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348; b) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285; c) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980–1985; d) S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6990–6993; e) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806–5811; f) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667; g) A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326; h) R. A. III Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210; i) H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404; j) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952; k) A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272; l) R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2013**, *50*, 162–164.
- [19] TEP 値は、配位子の求核性と求電子性の総合評価である。**1-b** の TEP 値 (**1-b**·Ir(CO)<sub>2</sub>Cl,  $\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ : 2021 cm<sup>-1</sup>; TEP: 2046.9) は、**1-a** (**1-a**·Ir(CO)<sub>2</sub>Cl,  $\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ : 2024 cm<sup>-1</sup> TEP: 2050.3) より低く、六員環 NHC (2045.5) と同程度であるため、**1-b** の電子供与能は、**1-a** より高い。**1-b** の求電子性は **1-a** より高いことから、**1-b** の求核性は **1-a** より高いことが分かる。**1-d** の TEP 値 (**1-e**·Ir(CO)<sub>2</sub>Cl,  $\nu_{\text{av}}(\text{CO})$ : 2021 or 2017 cm<sup>-1</sup>; TEP: 2047.8 or 2044.4) は、**1-a** ならびに **1-b** より低いため、**1-d** の電子供与能が高い。アミノ基の自由回転により **1-d** の求電子性が向上していることを考慮すると、**1-d** の求核性は、**1-a** および **1-b** 高いことがわかる。
- [20] a) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. O’leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7262–7265; b) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224–5228; c) X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166–3169; d) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690–8696; e) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542–2546; f) M. J. López-Gómez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, 4483–4485; g) T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, T. Shimojo, S. Oi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15710–15718.
- [21] a) "The Nobel Prize in Chemistry 2005". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB **2014**. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/); b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [22] V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919–1923.
- [23] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; d) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481; e) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614; f) W. Petz, G. Frenking, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 49–92; g) N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772–1780; h) G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106–5139; i) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
- [24] a) O. I. Kolodiaznyy, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855–1929; b) O. I. Kolodiaznyy, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) S. Stallinger, C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Chem. Commun.* **2007**, 510–512; d) C. Reitsamer, S. Stallinger, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, D. Obendorf, P. Peringer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3503–3514; d) W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1–27.
- [25] a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301; b) M. Alcarazo, R. M. Suárez, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9746–9749; c) M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1839–1845; d) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9944–9956; e) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13349–13356; f) H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176–186; g) M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140–3142.
- [26] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540.
- [27] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391–402.
- [28] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [29] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094–4099.
- [30] R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. M.-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo *Organometallics* **2009**, *28*, 326–330.
- [31] a) C. Munro-Leighton, E. D. Blue, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1446–1447; b)

- C. Munro-Leighton, S. A. Delp, E. D. Blue, T. B. Gunnoe, *Organometallics* **2007**, 1483–1493.
- [32] A. El-Hellani, C. Bour, V. Gandon, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1865–1870.
- [33] T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2576–2578.
- [34] T. Ikeda, Bachelor's thesis, Toyama University, **2001**.

## 第2章 2つのカルコゲン配位子に安定化された炭素の合成と4電子供与特性

### 2-1 緒言

第1章の1-6において、炭素は炭素錯体であるという観点から、リン配位子に安定化されたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC: Figure 2-1) の1つの配位子を、CN、COおよびカルベンとした誘導体について紹介し、それら炭素炭素の反応性は、配位子の $\pi$ 受容性に依存することを述べた。また、第1章の1-7で述べたように、2つの硫黄配位子に安定化された炭素は、藤井らが報告したイミノスルファン配位子に安定化されたビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の1例のみであり、そのイミノスルファン配位子のS=N二重結合部位に起因する $n-\sigma^*$ 相互作用( $\pi$ 逆供与)によって、中心炭素の電子供与能を低下させることで化合物の安定化を図っていたが、電子供与能を高める方法論については報告されていなかった。このため、4価の硫黄を有するイミノスルファン配位子を、2価のカルコゲンを有するスルファンおよびセレンアン配位子に代替することで、0価炭素の電子供与能が高くなると考えられた。従来の合成法では、スルファン配位子の導入は難しく、新たな合成経路の開発が必要であった。そこで本研究では、フルオロイミノスルホニウム塩を用いた合成法を開発し、配位元素を低価数化および高周期化したイミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレンアン)カーボン(0) (iSSeC) の合成と4電子供与特性の実証ならびにそれらの電子供与能の評価を行った (Figure 2-1)。

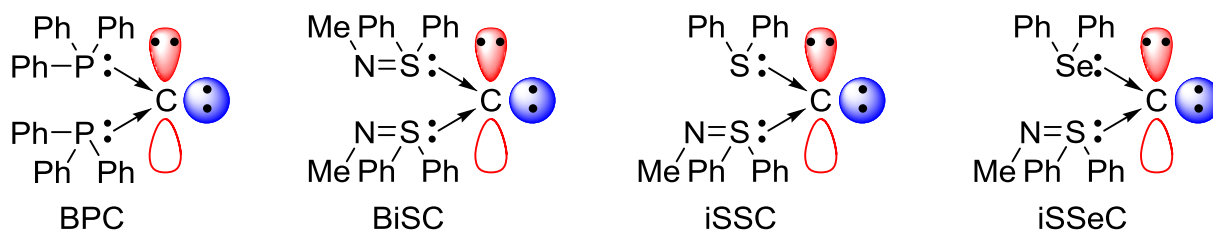


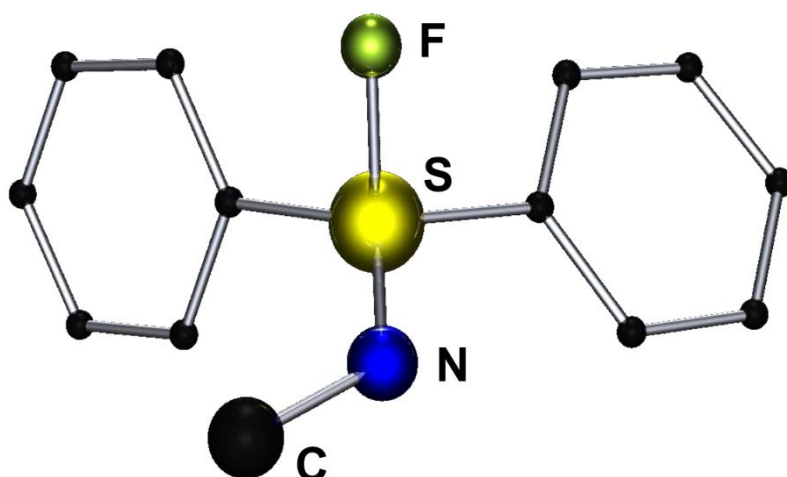
Figure 2-1. Molecular structures of carbon species

### 2-2 BiSC, iSSC および iSSeC の合成と構造

最初に、BiSCのイミノスルファン配位子の導入源として用いられているフルオロスルファンニトリル **2-5**<sup>[1]</sup>と、スルファン配位子の導入源と考えられるジフェニルスルホニウムメチリド **2-6**の反応による**2-7**の合成を行ったが、目的とする**2-7**は得られなかった (Scheme 2-1)。これは、フルオロスルファンニトリルの求電子性の低さが要因であると考えられたため、硫黄中心の求電子性を高めたフルオロイミノスルホニウム塩 **2-8**を用いて、iSSC·Hの合成を行った (Scheme 2-2(a))。フルオロイミノスルホニウム塩 **2-8**は、**2-5**とMe<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>をジクロロメタン (DCM) 中で反応させることで合成し、その分子構造は、単結晶 X 線構造

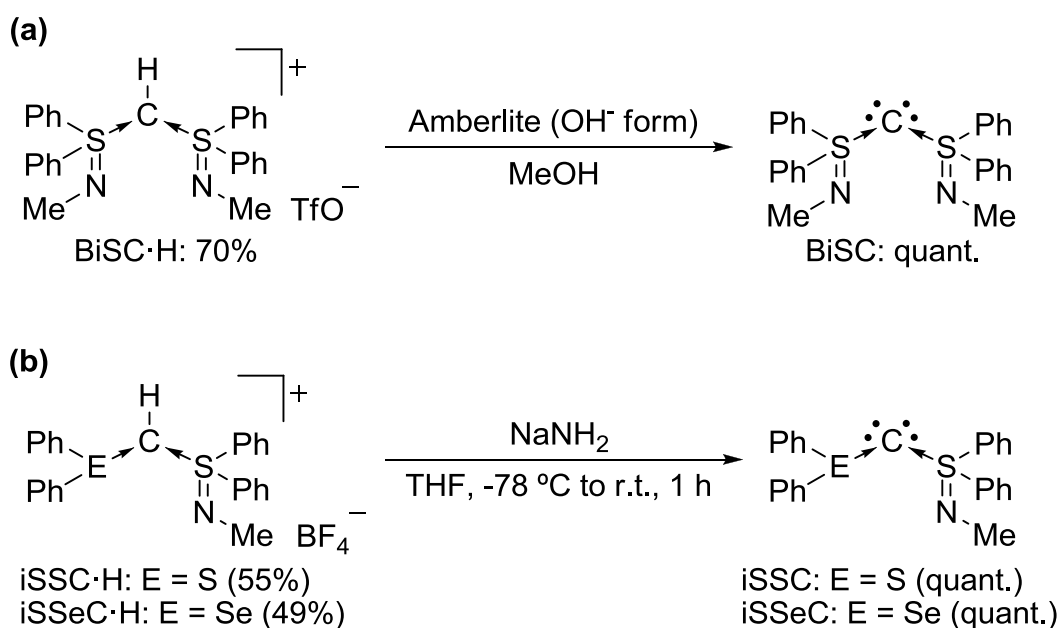






**Figure 2-2.** Molecular structure of **2-8** (Hydrogen atoms and  $\text{BF}_4^-$  anion are omitted for clarity). Selected bond distances [Å] and angles [°]: F-S 1.5956(15), S-N 1.474(2), N-C 1.482(3); F-S-N 116.81(11), S-N-C 125.31(18)

対応するプロトン塩が得られたため、脱プロトン化反応による炭素の合成を行った。BiSC は、BiSC·H を塩基性イオン交換樹脂で処理することでほぼ定量的な収率で合成した (Scheme 2-3(a))。iSSC および iSSeC は、対応するプロトン塩を  $\text{NaNH}_2$  で脱プロトン化することで、ほぼ定量的な収率で得られた (Scheme 2-3(b))。iSSC および iSSeC の  $\text{CD}_3\text{CN}$  中での  $^{13}\text{C}$  NMR 測定の結果、中心炭素のシグナルは、それぞれ 35.6 と 34.4 ppm に観測され、これらの値は BiSC (39.7 ppm) より高磁場側にシフトしていた。これらの結果から、iSSC および iSSeC の炭素炭素の電子密度は、BiSC より大きくなっていることが示唆されている。また iSSeC の  $^{77}\text{Se}$  NMR のシグナルは、567.9 ppm に観測され、対応する iSSeC·H (554.4 ppm) より低磁場側にシフトしていた。



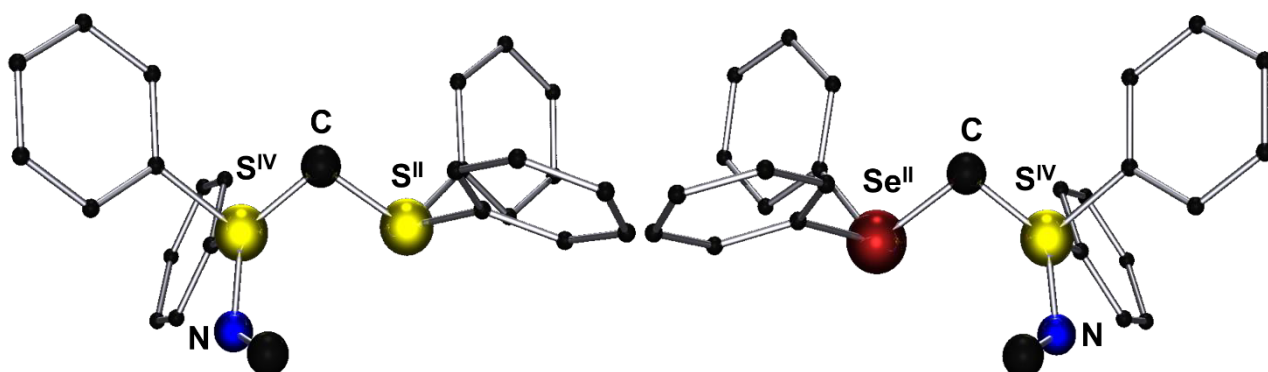
**Scheme 2-3.** Syntheses of BiSC, iSSC, and iSSeC

## 2-3 iSSC, iSSeC, iSSC·H および iSSeC·H の分子構造

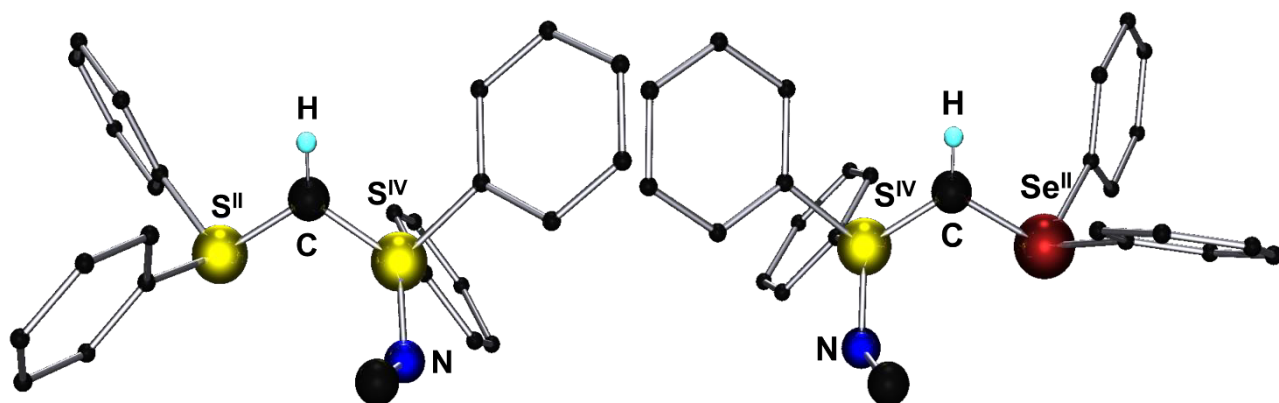
iSSC, iSSeC, iSSC·H および iSSeC·H の分子構造を, X線構造解析によって明らかにした (Figure 2-3,4)。iSSeC は, 初めてのセレン原子を有するカルボンである。Table 2-1 に, iSSC, iSSeC, iSSC·H および iSSeC·H の主な結合長と結合角とともに BiSC および BiSC·H の対応するデータをまとめた。iSSC および iSSeC の  $S^{IV} \rightarrow C$  結合長 (iSSC: 1.648 Å; iSSeC: 1.654 Å) は, BiSC (1.636 Å) より伸長していた<sup>[2]</sup>。  $E^{II} \rightarrow C$  結合長 (iSSC: 1.707 Å; iSSeC: 1.876 Å) は, 対応するプロトン塩 (iSSC·H: 1.695 Å; iSSeC·H: 1.846 Å;  $\Delta_{S \rightarrow C} = 0.012$  Å,  $\Delta_{Se \rightarrow C} = 0.030$  Å) よりわずかに伸長しており, 一般的なカルボンの傾向と対照的であった。通常, 中心炭素と配位元素の結合長は,  $n-\sigma^*$ 相互作用により短くなるが (Figure 2-5(a)), iSSC および iSSeC の場合では,  $E^{II}$  ( $E = S$  or  $Se$ ) 原子上と中心炭素原子上のローンペア同士が, 電子的反発を最小にするためにアンチペリプラナーの関係となる (Figure 2-5(b))。このため, 中心炭素原子上のローンペアと  $E^{II}$  原子上の  $\sigma^*$ 軌道の重なりが著しく妨げられ,  $E^{II} \rightarrow C$  結合が伸長したと考えられる。iSSC および iSSeC の  $E^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  結合角 (iSSC: 106.7°; iSSeC: 105.5°) は, 対応するプロトン塩 (iSSC·H: 113.5°, iSSeC·H: 113.8°;  $\Delta_{S \rightarrow C \leftarrow S} = 6.8^\circ$ ,  $\Delta_{Se \rightarrow C \leftarrow S} = 8.3^\circ$ ) と比較して著しく鋭角化していた。実際,  $E^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  部位は, 非環状カルボンの中で最も湾曲しており, 5員環 BPC (104.8°) に近い値となっていた<sup>[3]</sup>。脱プロトン化とともに結合角が鋭角化する傾向は, BPC とは対照的だが, BiSC と同様である<sup>[2,4]</sup>。

**Table 2-1.** Selected bond lengths[Å] and angles[°] of carbonates BiSC, iSSC, iSSeC, and corresponding cationic salts BiSC·H, iSSC·H, and iSSeC·H

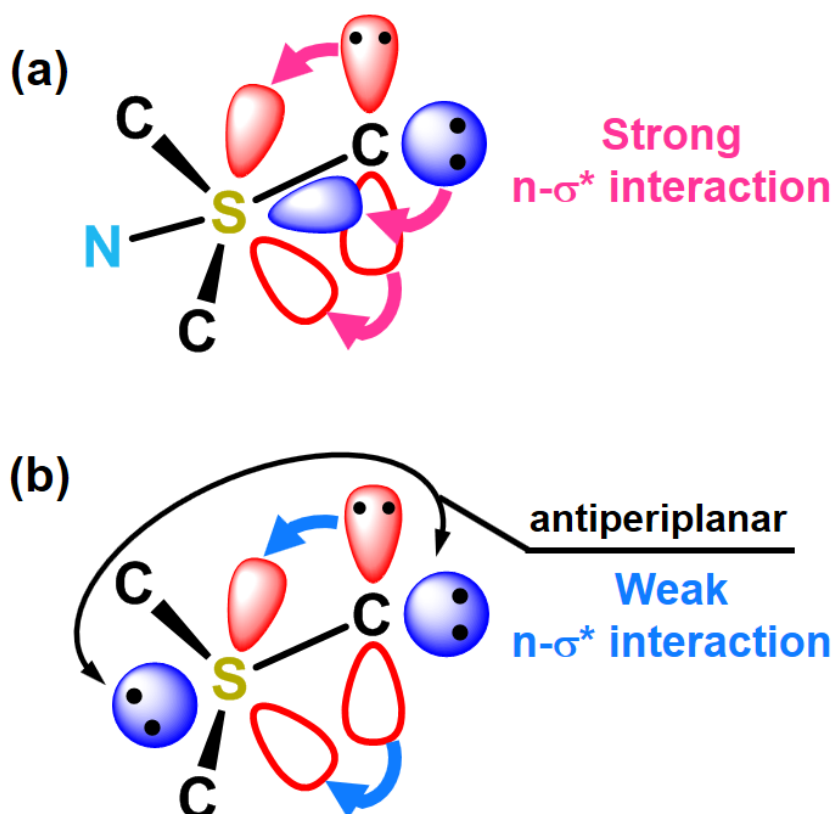
	iSSC	iSSeC	BiSC <sup>[2]</sup>	iSSC·H	iSSeC·H	BiSC·H <sup>[2]</sup>
$S^{IV} \rightarrow C$	1.648	1.654	1.636	1.672	1.653	1.695
$E^{II} \rightarrow C$	1.707	1.876	—	1.695	1.846	—
$S = S$ or $Se$						
$E^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$	106.67	105.5	116.8	113.54	113.76	118.0



**Figure 2-3.** Molecular structures of iSSC (left) and iSSeC (right) (Hydrogen atoms are omitted for clarity).



**Figure 2-4.** Molecular structures of iSSC·H (left) and iSSeC·H (right) (Hydrogen atoms (except for that on  $C_{center}$ ),  $BF_4^-$  and  $TfO^-$  anion are omitted for clarity).



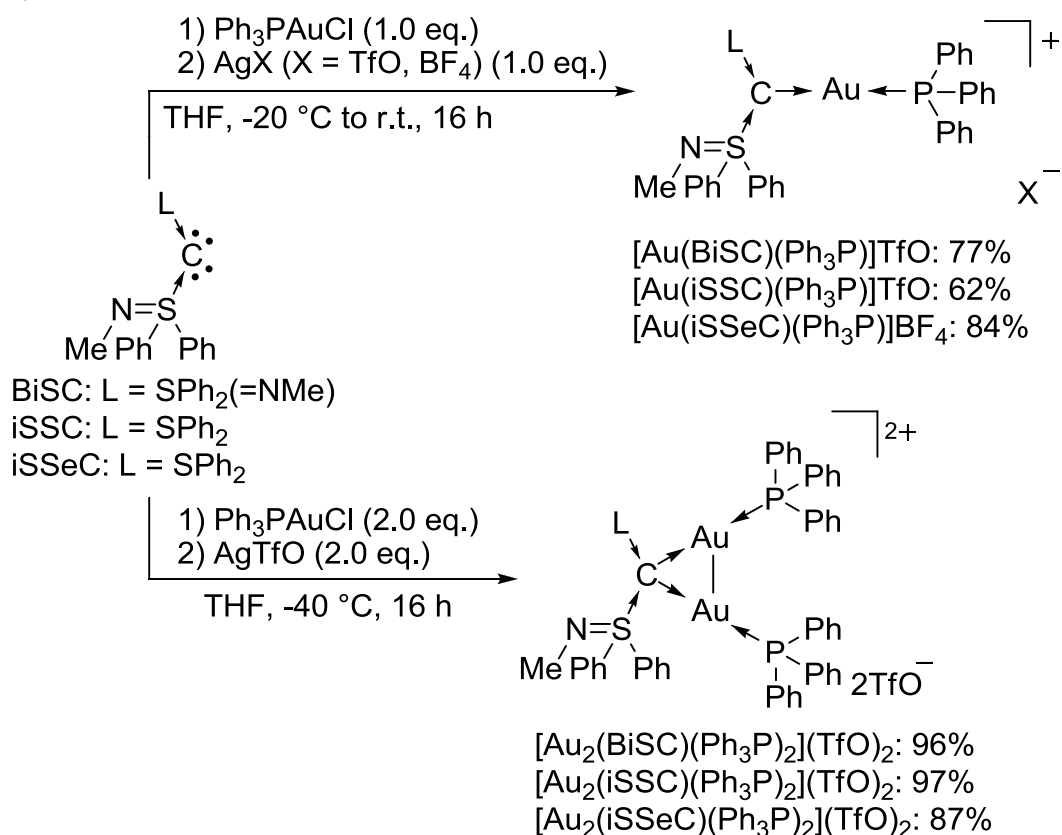
**Figure 2-5.**  $n-\sigma^*$  interaction between lone pair at  $C_{center}$  and  $\sigma^*$  orbital at the ligand

#### 2-4 2核金(I)錯体の合成による4電子供与特性の実証

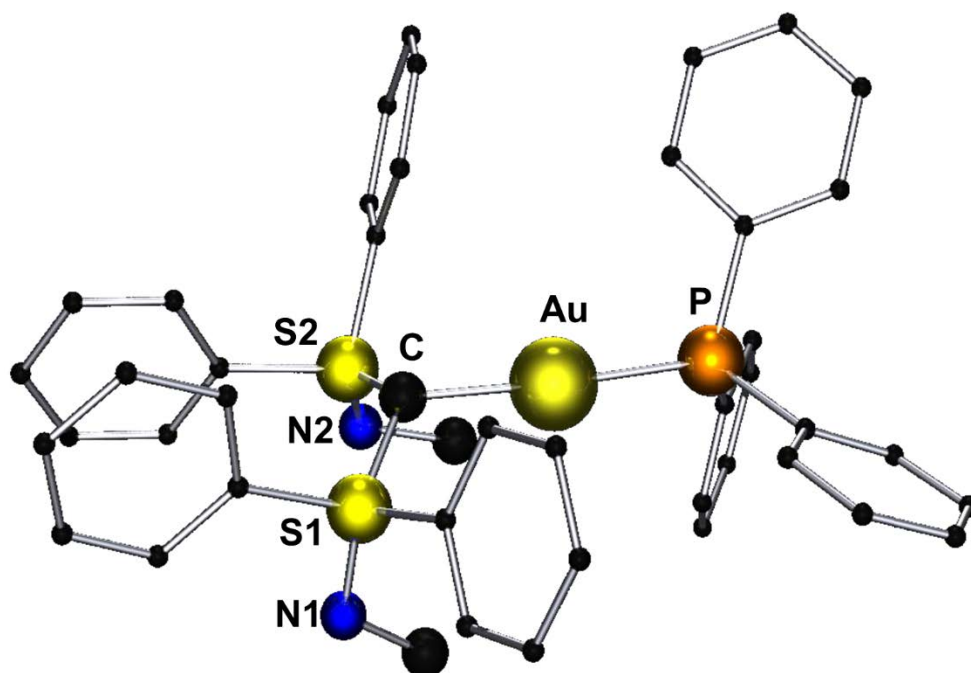
これまでに、2つのカルコゲン配位子に安定化されたカルボンの4電子供与特性は明らかにされていないため、BiSC, iSSC および iSSeC を用いて2核金(I)錯体の合成による4電子供与特性の実証を行った。まず、遷移金属イオンに対する配位能を調査するため、単核金(I)錯体の合成を行った。BiSC, iSSC および iSSeC と1当量の  $PhP_3AuCl$  を反応させた後、対アニオン交換のために対応する銀塩  $AgX$  ( $X = TfO, BF_4$ ) を加えて反応を行ったところ、対応する単核金(I)錯体  $[Au(BiSC)(Ph_3P)]TfO$ ,  $[Au(iSSC)(Ph_3P)]TfO$  および

[Au(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)]BF<sub>4</sub> が得られた (Scheme 2-4)。[Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO, [Au(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO および [Au(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)]BF<sub>4</sub> の <sup>31</sup>P NMR 測定の結果, トリフェニルホスフィン部位のリンに起因するシグナルが, それぞれ 39.0, 40.8, 40.8 ppm に観測された。目的とする 2 核金(I) 錯体[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および[Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> は, BiSC, iSSC および iSSeC と 2 当量の PhP<sub>3</sub>AuCl/AgOTf で処理することで得られた (Scheme 2-4)。[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および[Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の <sup>31</sup>P NMR 測定から, トリフェニルホスフィン部位のリンに起因するシグナルがそれぞれ 34.3, 36.0, 36.0 ppm に観測された。これらの値は, BPC の 2 核金(I)錯体 (35.4 ppm)<sup>[5]</sup>と類似していた。

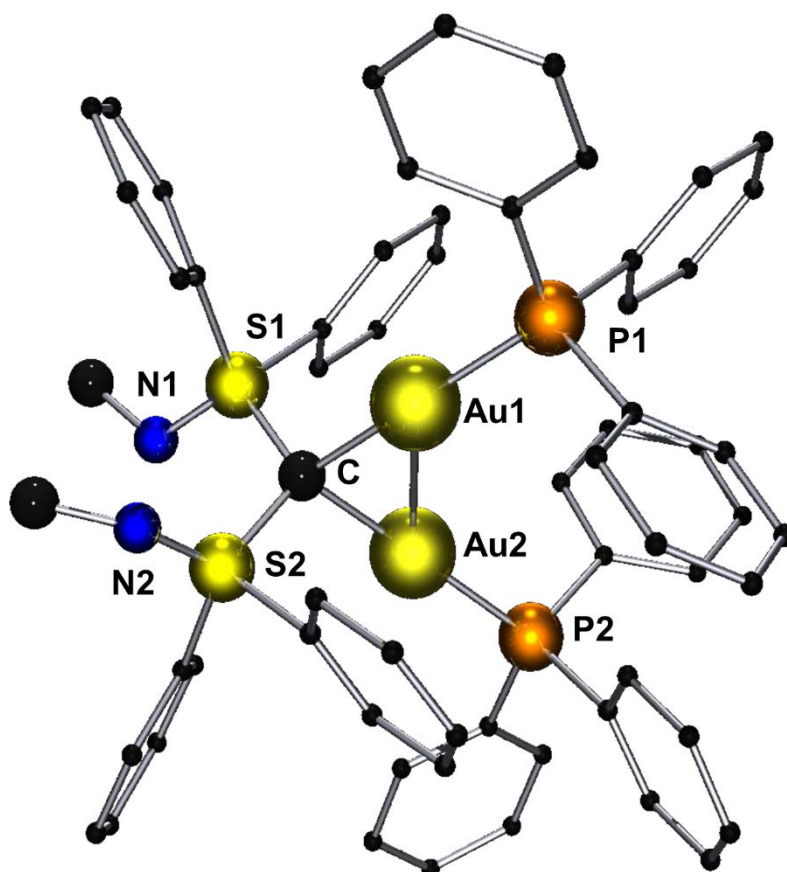
単核金 (I) 錯体 [Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO と 2 核金 (I) 錯体 [Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の単結晶 X 線構造解析の結果から, BiSC, iSSC および iSSeC の中心炭素が金(I)に対して結合していることが明らかとなった (Figure 2-6-9)。[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> は, 2つのカルコゲン配位子に安定化されたカルボンを有する初めての 2 核金 (I) 錯体である。比較のため, Table 2-2 に [Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の主な結合長および結合角とともにカルボンの単核ならびに 2 核金(I)錯体 (2-12-15, Figure 2-10)<sup>[5,6]</sup> の対応するデータをまとめた。



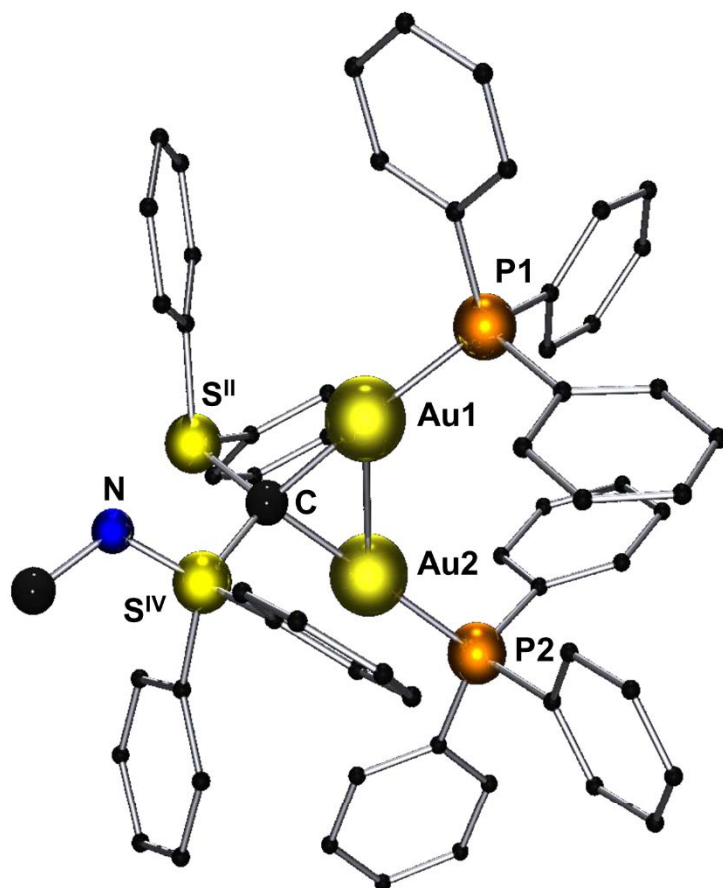
**Scheme 2-4.** Syntheses of gold(I) complexes



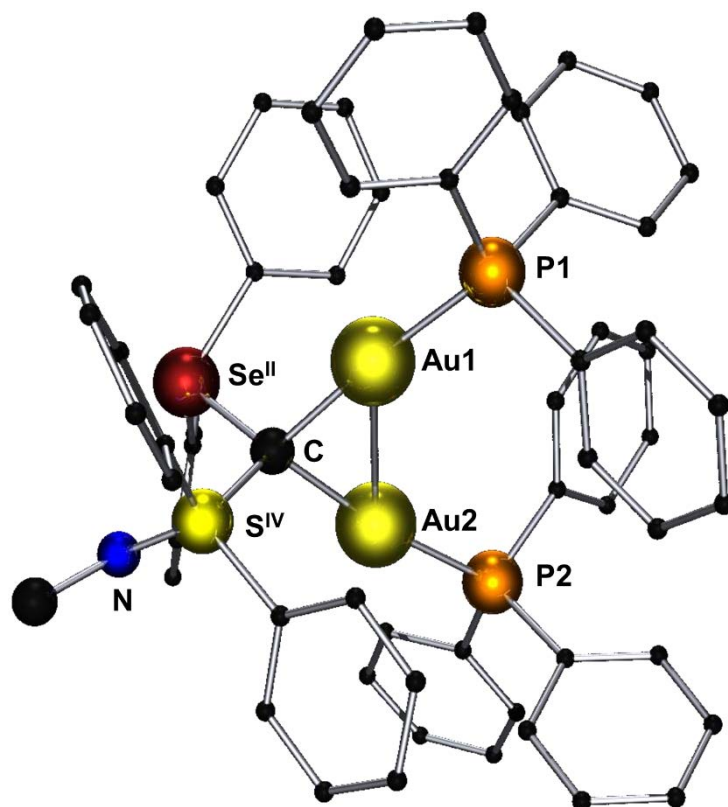
**Figure 2-6.** Molecular structure of  $[\text{Au}(\text{BiSC})(\text{Ph}_3\text{P})]\text{TfO}$  (Hydrogen atoms and  $\text{TfO}^-$  anion are omitted for clarity).



**Figure 2-7.** Molecular structure of  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$  (Hydrogen atoms,  $\text{TfO}^-$  anion, MeCN molecules are omitted for clarity).



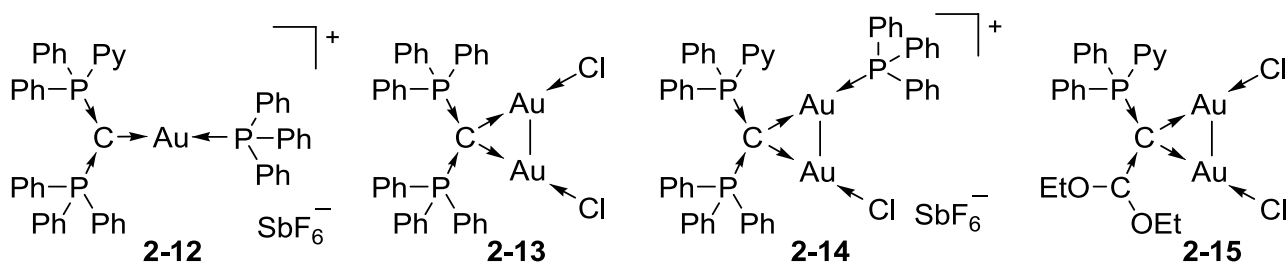
**Figure 2-8.** Molecular structure of  $[\text{Au}_2(\text{iSSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$  (Hydrogen atoms,  $\text{TfO}^-$  anion, DCM molecules are omitted for clarity).



**Figure 2-9.** Molecular structure of  $[\text{Au}_2(\text{iSSeC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$  (Hydrogen atoms,  $\text{TfO}^-$  anion, and MeCN molecules are omitted for clarity).

**Table 2-2.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of Au(I) complexes

	[Au(BiSC) (Ph <sub>3</sub> P)] TfO	[Au <sub>2</sub> (BiSC) (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ] (TfO) <sub>2</sub>	[Au <sub>2</sub> (iSSC) (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ] (TfO) <sub>2</sub>	[Au <sub>2</sub> (iSSeC) (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ] (TfO) <sub>2</sub>	<b>2-12</b> [5a]	<b>2-13</b> [6a]	<b>2-14</b> [5]	<b>2-15</b> [6b]	
<b>Lengths[Å]</b>									
C→Au	2.067	2.126, 2.121	2.131, 2.103	2.125, 2.091	2.066	2.078, 2.127, 2.103, 2.074 2.080 2.080			
Au-Au	–	2.967	2.955	3.010	–	3.143 3.127 2.952			
P→Au	2.261	2.278, 2.279	2.275, 2.271	2.285, 2.281	2.280	– 2.265 –			
E→C E = S <sup>IV</sup> , S <sup>II</sup> , Se <sup>II</sup> or P	1.717	1.792	1.788	1.950	–	1.776 1.759 1.786			
E'→C E' = S <sup>IV</sup> , P, or C	1.698	1.734	1.748	1.742	178.0	1.776 1.754 1.425			
<b>Angles [°]</b>									
Au←C→Au	–	88.6	88.5	91.1	–	98.4 96.1 89.7			
C→Au←P	173.7	175.4 174.8	175.4 172.4	174.1 172.7	177.9	– 174.6 –			
E→C←E' E = S <sup>IV</sup> , S <sup>II</sup> , Se <sup>II</sup> or P, E' = S <sup>IV</sup> , P, or C	114.9	112.4	106.7	104.6	124.2	117.3 119.3 114.2			

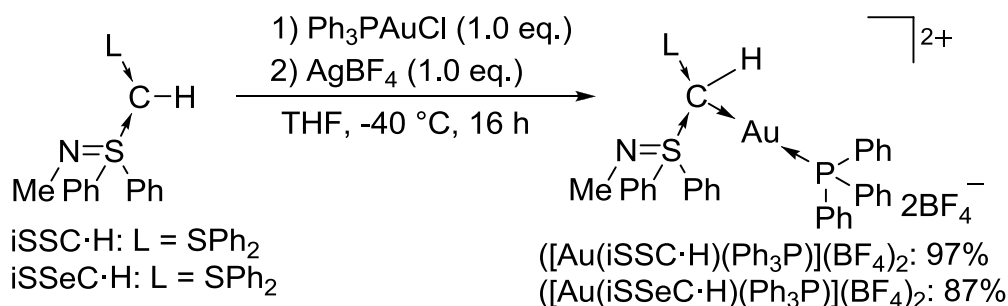
**Figure 2-10.** Molecular structures of gold(I) complexes.

[Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO の C→Au (2.067 Å) と P→Au 結合長 (2.261 Å) は、**2-12** の対応する結合長と同程度であった<sup>[5]</sup>。[Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO の C→Au←P 結合角 (173.7°) は、**2-12** の対応する結合角 (177.9°)<sup>[5]</sup> より小さくなっており、歪んだ直線構造であった。[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の C→Au 結合長の平均値は、それぞれ 2.123, 2.117, 2.108 Å であり、**2-13–15** の対応する結合長とほぼ同程度であった<sup>[5,6]</sup>。また、これら 2 核金(I)錯体の Au–Au 結合距離は、それぞれ 2.967, 2.955, 3.010 Å であり、これらの値は **2-13–15** と同程度の結合長であり、金原子間相互作用 (2.50–3.50 Å) の範囲内であった<sup>[7]</sup>。[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>,

[Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の E→C (E = S<sup>IV</sup>, S<sup>II</sup> or Se<sup>II</sup>) 結合長は、対応するカルボンのプロトン塩 (BiSC·H: 1.695 Å; iSSC·H: 1.695 Å; iSSeC·H: 1.846 Å) より長くなっており、Au←C→Au 結合角は、ほぼ直角であった。これらの結果は、BiSC, iSSC および iSSeC のカルボン炭素上に 2 組のローンペアが存在し、4 電子供与体として振る舞うカルボンであることを裏付ける初めての実験的証拠である。

## 2-5 iSSC·H および iSSeC·H と金(I)の反応によるプロトン化金(I)錯体の合成

iSSC および iSSeC が 4 電子供与体として振る舞うことを実証したため、iSSC·H および iSSeC·H の中心炭素上のローンペアが配位能を有することが考えられた。このことを検討するため、σ 性ローンペアにプロトンが結合している iSSC·H および iSSeC·H を配位子とした金(I)および銀(I)錯体の合成を行った。iSSC·H および iSSeC·H を 1 当量の Ph<sub>3</sub>PAuCl/AgBF<sub>4</sub> で処理したところ、良好な収率で対応するプロトン化金(I)錯体 ([Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 97%, [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 87%) が得られた (Scheme 2-5)。



**Scheme 2-5.** Syntheses of proton-gold(I) complexes

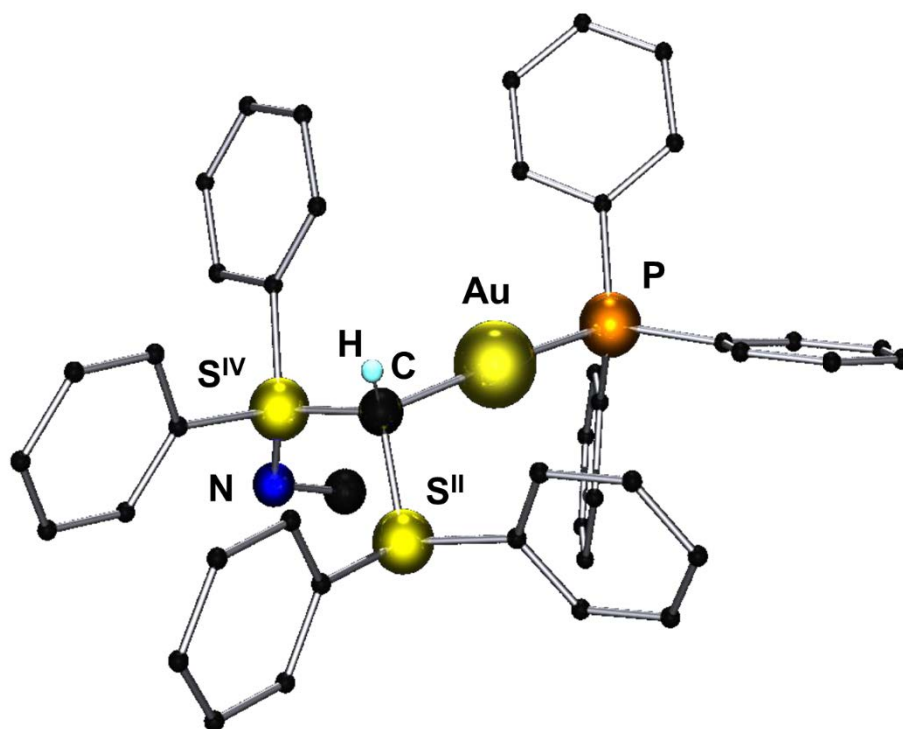
[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の分子構造を、単結晶 X 線構造解析によって明らかにし (Figure 2-11,12), 主要な結合長および結合角を Table 2-3 にまとめた。[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の構造から、それぞれの中心炭素原子にプロトンおよび金 (I) が結合していることがわかった。[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の C→Au 結合長は、2.092 と 2.096 Å であり、対応する 2 核金(I)錯体 ([Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>) より短くなっていた。[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の S<sup>IV</sup>→C 結合長と E<sup>II</sup>→C 結合長は、iSSC·H および iSSeC·H の S<sup>IV</sup>→C 結合長 (iSSC·H: 1.673 Å, iSSeC·H: 1.653 Å) および E<sup>II</sup>→C 結合長 (iSSC·H: 1.695 Å, iSSeC·H: 1.846 Å) と比較して長くなっており、それぞれの単結合長の値 (Se-C: 1.97 Å, S-C: 1.81 Å) と同程度であった<sup>[8]</sup>。これらの結合の伸長は、π 性ローンペアに金(I)が結合することで、配位子と中心炭素間の n-σ\* 相互作用が著しく低下したためと考えられた。[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および



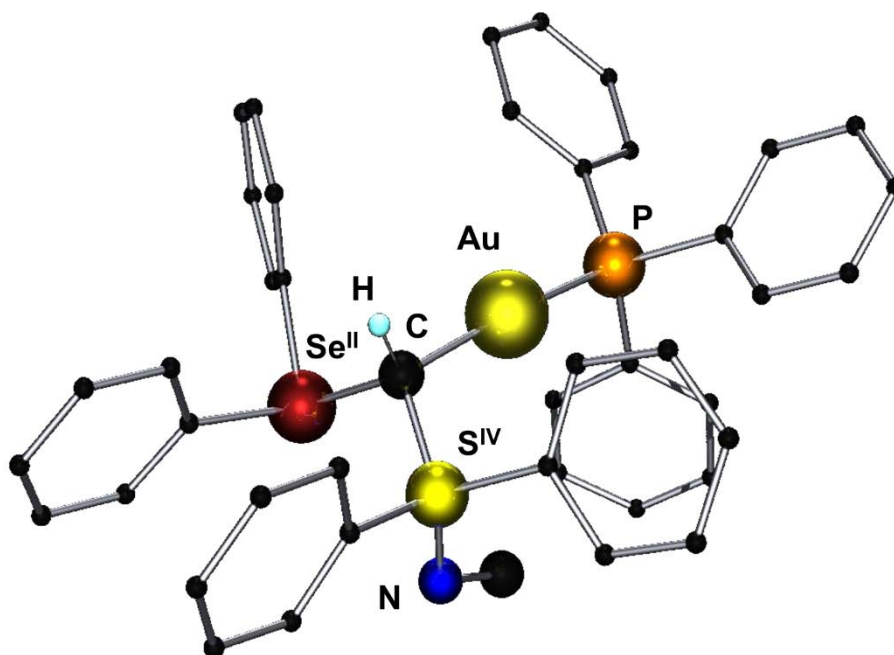
[Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の E<sup>II</sup>→C←S<sup>IV</sup> 結合角は、それぞれ 106.7°, 106.0°であり、iSSC·H および iSSeC·H の対応する結合角 (iSSC·H: 116.8°, iSSeC·H: 113.8°) と比較して鋭角化していた。これらの結果から、[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の π 性ローンペアには、金属に対して結合するのに十分な配位能があることを実証している。

**Table 2-3.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of Au complexes [Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

	[Au(iSSC·H)(Ph <sub>3</sub> P)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Au(iSSeC·H)(Ph <sub>3</sub> P)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
S <sup>IV</sup> →C	1.791	1.782
E <sup>II</sup> →C	1.796	1.944
C→Au	2.092	2.096
P→Au	2.270	2.277
C→Au←P	175.0	174.6
E→C←S	106.7	106.0



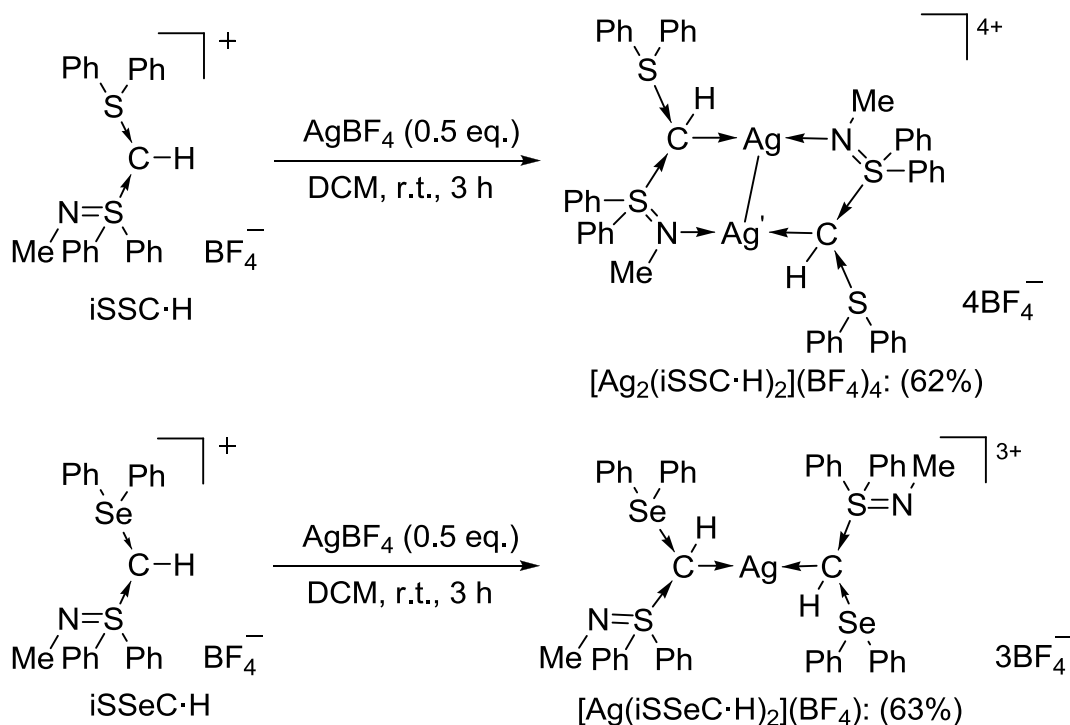
**Figure 2-11.** Molecular structure of [Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Hydrogen atoms (except for that on C<sub>center</sub>) and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions are omitted for clarity).



**Figure 2-12.** Molecular structure of  $[\text{Au}(\text{iSSeC}\cdot\text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{BF}_4)_2$  (Hydrogen atoms (except for that on  $\text{C}_{\text{center}}$ ) and  $\text{BF}_4^-$  anions are omitted for clarity).

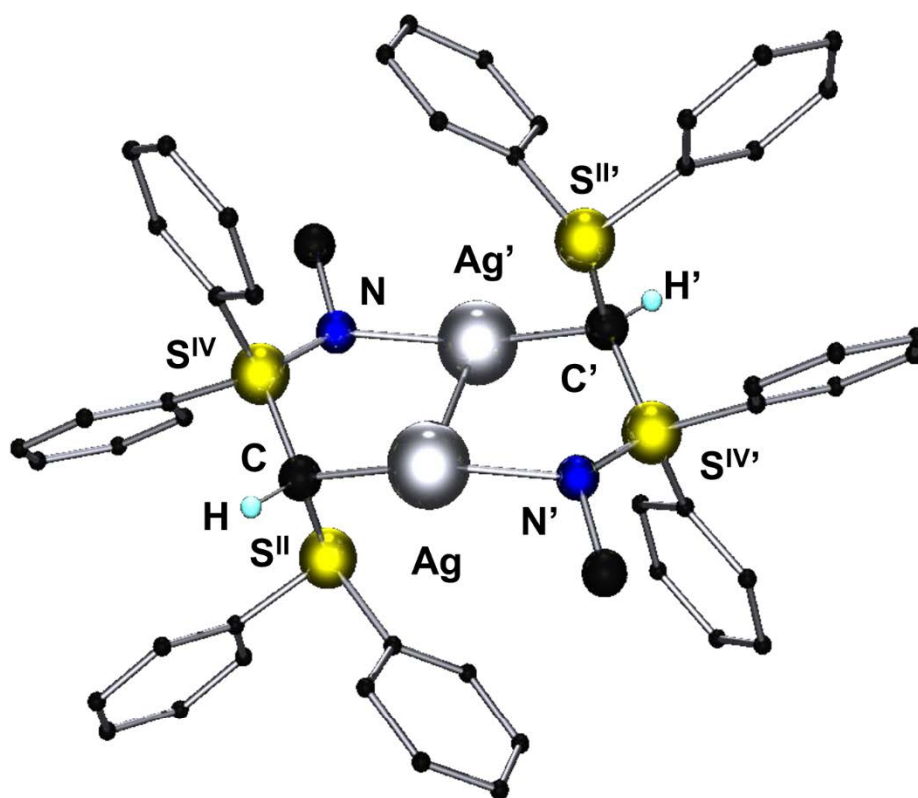
## 2-6 iSSC·H および iSSeC·H と銀(I)の反応によるプロトン化銀(I)錯体の合成

BPC·H と 0.5 当量の銀(I)の反応により，トリカチオン銀(I)錯体  $[\text{Ag}(\text{BPC}\cdot\text{H})_2]\text{Cl}$  が得られることが報告されている<sup>[9]</sup>。そこで iSSC·H および iSSeC·H と 0.5 当量の  $\text{AgBF}_4$  の反応により，銀(I)錯体の合成を試み (Scheme 2-6)，得られた化合物の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした (Figure 2-13,14)。

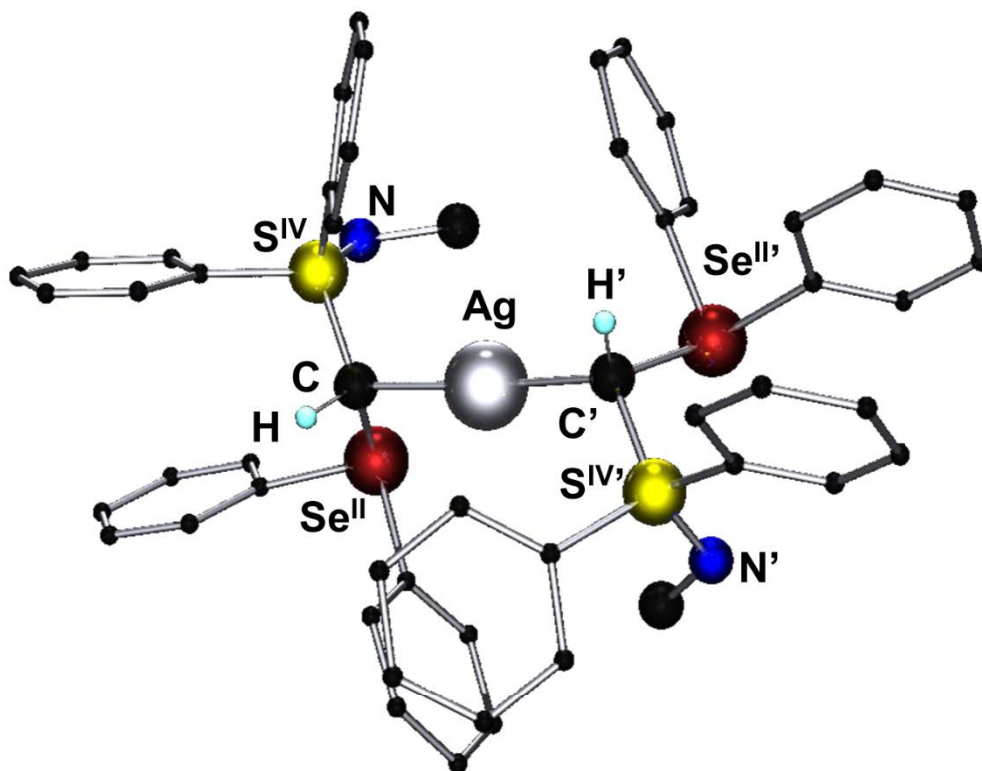


**Scheme 2-6.** Syntheses of Ag(I) complexes of iSSC·H and iSSeC·H

iSSC·H と AgBF<sub>4</sub> の反応で得られた錯体の構造は、Figure 2-13 に示すような C,N キレート型 2 核テトラカチオン銀(I)錯体 [Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> であった。また、iSSeC·H と AgBF<sub>4</sub> の反応で得られた錯体の構造は、[Ag(BPC·H)<sub>2</sub>]Cl と同様のトリカチオン銀(I)錯体 [Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> であった (Figure 2-14)。[Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> および [Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の主な結合長と結合角を [Ag(BPC·H)<sub>2</sub>]Cl の対応するデータとともに Table 2-4 にまとめた。[Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の C→Ag 結合長 (2.223 Å) は、[Ag(BPC·H)<sub>2</sub>]Cl (2.221 Å) と同程度の値であり、N→Ag 結合長 (2.214 Å) は、N→Ag 共有結合 (2.27 Å) の範囲内であった<sup>[10]</sup>。また、Ag–Ag' 結合距離 (2.905 Å) は銀原子間相互作用の範囲内 (3.22 Å) であった<sup>[11]</sup>。[Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の C→Ag 結合長の平均値 (mean 2.170 Å) は、[Ag(BPC·H)<sub>2</sub>]Cl (2.221 Å) と類似していた<sup>[9]</sup>。[Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の S<sup>IV</sup>→C 結合長 (mean 1.772 Å) と Se<sup>II</sup>→C 結合長 (mean 1.943 Å) は、iSSeC·H の対応する結合長 (S<sup>IV</sup>→C: 1.653 Å; Se<sup>II</sup>→C: 1.846 Å) よりも伸長 (Δ<sub>S→C</sub>=0.118 Å, Δ<sub>Se→C</sub>=0.103, 0.090 Å) していた。Se<sup>II</sup>→C←S<sup>IV</sup> 結合角 (113.4°) は、iSSeC·H (113.8°) と同程度の値であった。これらの結果から、iSSC·H および iSSeC·H の中心炭素は金属に対して配位するのに十分な電子密度を有していることが明らかになっている。



**Figure 2-13.** Molecular structure of [Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Hydrogen atoms (except for that on C<sub>center</sub>) and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions are omitted for clarity).



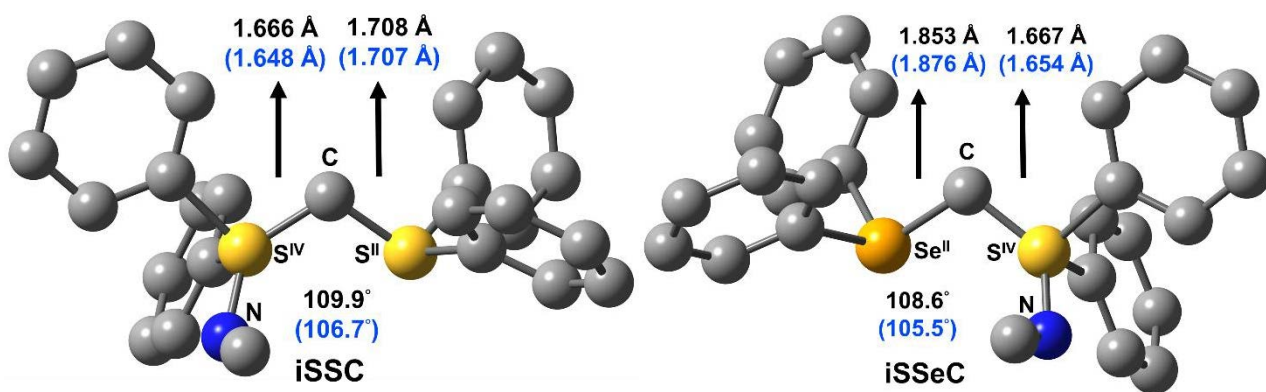
**Figure 2-14.** Molecular structure of  $[\text{Ag}(\text{iSSeC}\cdot\text{H})_2](\text{BF}_4)_3$  (Hydrogen atoms (except for that on  $\text{C}_{\text{center}}$ ) and  $\text{BF}_4^-$  anions are omitted for clarity).

**Table 2-4.** Selected bond distance [ $\text{\AA}$ ] and angle [ $^\circ$ ] of Ag(I) complexes

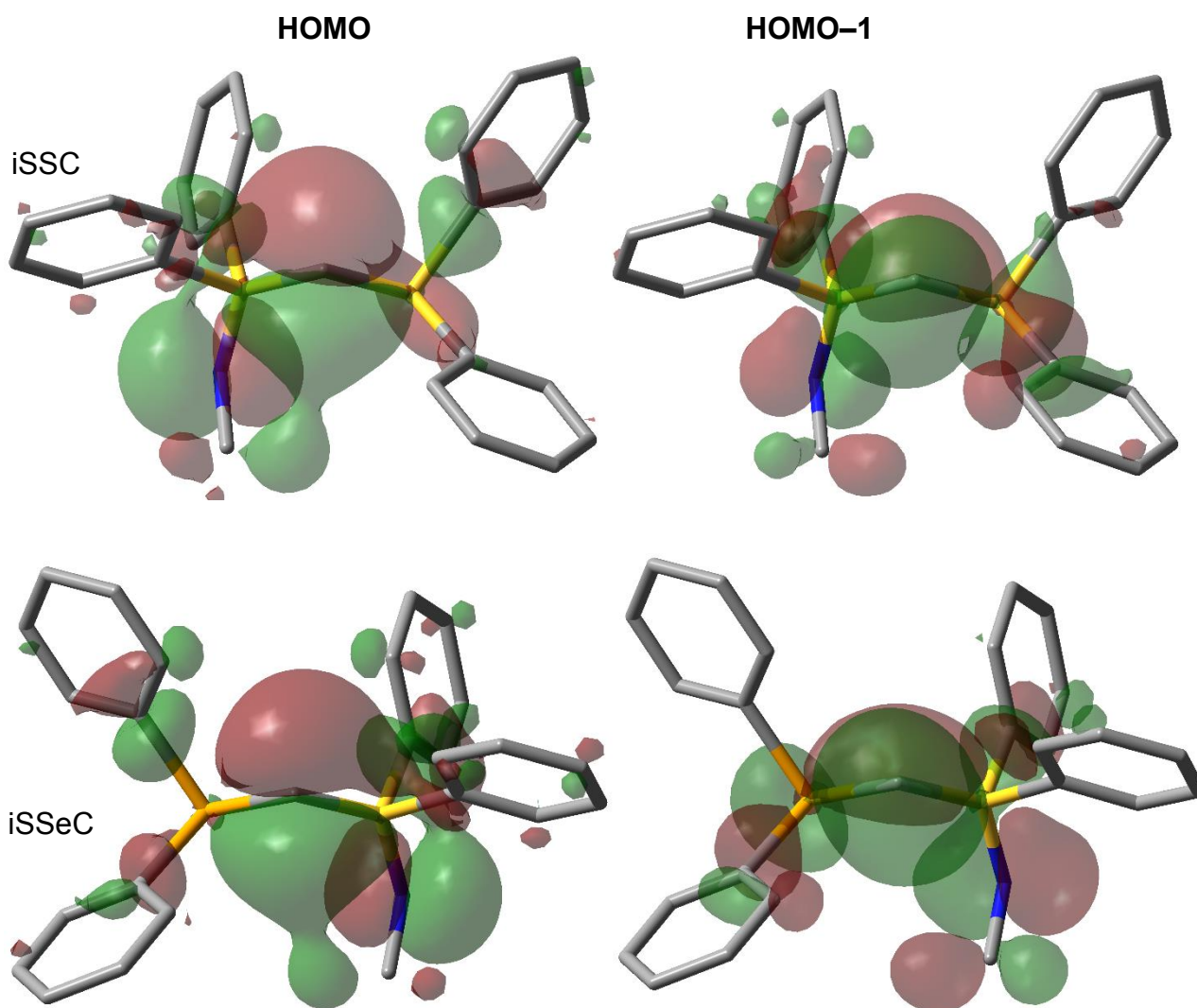
	$[\text{Ag}_2(\text{iSSC}\cdot\text{H})_2](\text{BF}_4)_4$	$[\text{Ag}(\text{iSSeC}\cdot\text{H})_2](\text{BF}_4)_3$	$[\text{Ag}(\text{BPC}\cdot\text{H})_2]\text{Cl}^{[9]}$
S–N	1.552	1.514, 1.512	–
C→Ag	2.223	2.177, 2.164	2.221
N→Ag	2.214	–	–
Ag–Ag'	2.905	–	–
E→C: E = S <sup>II</sup> , Se <sup>II</sup> or P	1.785	1.949, 1.936	1.791
E→C: E = S <sup>IV</sup> or P	1.753	1.773, 1.771	1.779
E→C←S	107.9	104.5, 103.8	118.7
C→Ag←C	–	172.7	180.0
C→Ag←N	160.8	–	–

## 2-7 iSSC および iSSeC の電子構造

iSSC および iSSeC の電子構造について知見を得るため、B3PW91/6-311G(d,p)レベルで *ab initio* 計算を行った。最適化構造は、X 線構造解析の結果とよく一致した (Figure 2-15)。Natural Bond Orbital (NBO) 計算で得られた結果の主要データを Table 2-5, 2-6 に示した。また、比較のために BiSC の NBO 計算の結果を Table 2-7 に示した。



**Figure 2-15.** Optimized geometries of iSSC (left) and iSSeC (right) at the B3PW91/6-311G(d,p) level. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Some important bond lengths are also given (calculated values in black and experimental values in blue parentheses).



**Figure 2-16.** HOMO and HOMO-1 of iSSC and iSSeC

**Table 2-5.** The calculated NPA charges, occupancies, and Wiberg bond indices for iSSC

Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.20	$n\sigma_c$	1.84	$S^{II}\rightarrow C$	1.18
$S^{II}$	0.83	s	55%	$S^{IV}\rightarrow C$	1.24
$S^{IV}$	1.57	$n\pi_c$	1.52	S-N	1.15
N	-0.96	p	100%	-	-

**Table 2-6.** The calculated NPA charges, occupancies, and Wiberg bond indices for iSSeC

Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.25	$n\sigma_c$	1.85	$Se^{II}\rightarrow C$	1.16
$Se^{II}$	1.02	s	59%	$S^{IV}\rightarrow C$	1.26
$S^{IV}$	1.55	$n\pi_c$	1.52	S-N	1.15
N	-0.97	p	100%	-	-

**Table 2-7.** The calculated NPA charges, occupancies, and Wiberg bond indices for BiSC

Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.24	$n\sigma_c$	1.75	$S^{IV}\rightarrow C$	1.20
$S^{IV}$	1.59	s	42%	$S^{IV}\rightarrow C$	1.22
$S^{IV}$	1.60	$n\pi_c$	1.53	S-N	1.16
N	-0.96	p	100%	S-N	1.18

iSSC および iSSeC の中心炭素上に  $\pi$  (HOMO) および  $\sigma$  (HOMO-1) 対称性のローンペア軌道が存在していたため、カルボンであることが示された (Figure 2-16)。iSSC および iSSeC の中心炭素上の  $\sigma$  性ローンペア ( $n\sigma_c$ ) の  $s$  性は 55 と 59% であり,  $sp$  混成に近い値であった。また, それぞれの  $\pi$  性ローンペア ( $n\pi_c$ ) の  $p$  性は 100% であった。 $n\sigma_c$  の電子密度 (iSSC: 1.84 e, iSSeC: 1.85 e) は, 対応する BiSC の電子密度 (1.75 e) と比較して大きくなっていた。Natural Population Analysis (NPA) の結果, iSSC および iSSeC の中心炭素の部分電荷 (iSSC: -1.20 ; iSSeC: -1.25) は, BiSC (-1.24) と同程度であった。iSSC および iSSeC の  $E^{II}\rightarrow C$  結合の Wiberg 結合定数は, 1.18 と 1.16 であり,  $S^{IV}\rightarrow C$  結合 (iSSC: 1.24; iSSeC: 1.26; BiSC: 1.20, 1.22) より小さくなっていた (Table 2-5-2-7)。

NBO second-order perturbation analysis の結果から、iSSC の中心炭素上のローンペアは双方とも、 $\sigma^*(\text{S-N})$ ,  $\sigma^*(\text{S}^{\text{II}}\rightarrow\text{C})$ , および  $\sigma^*(\text{S}^{\text{IV}}\rightarrow\text{C})$  との相互作用によって安定化していることがわかった (Table 2-8)。特に、 $n\pi_{\text{C}}$  は  $\sigma^*(\text{S-N}: 12.6 \text{ kcal mol}^{-1})$ ,  $\sigma^*(\text{S}^{\text{IV}}\rightarrow\text{C}: 21.3 \text{ kcal mol}^{-1})$  および  $\sigma^*(\text{S}^{\text{II}}\rightarrow\text{C}: 20.9 \text{ kcal mol}^{-1})$  と相互作用している一方で、 $n\sigma_{\text{C}}$  は主に  $\sigma^*(\text{S-N}; 8.0 \text{ kcal mol}^{-1})$  との相互作用のみだった。中心炭素原子上のローンペアと  $\sigma^*$  軌道の相互作用のエネルギーを比較すると、 $\text{S}^{\text{II}}$  側 ( $21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) は、 $\text{S}^{\text{IV}}$  側 ( $48.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) の 40%程度に低下していた (Table 2-5)。また、iSSeC の中心炭素原子上のローンペアの安定化エネルギーは、iSSC と類似していた ( $\text{Se}^{\text{II}}: 21.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\text{S}^{\text{IV}}: 48.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Table 2-5)。これらの結果は、 $\text{S}^{\text{IV}}$  配位子の価数を減少させることで  $n\text{-}\sigma^*$  相互作用が大幅に低下することを明示しており、iSSC および iSSeC の中心炭素の電子供与能は、BiSC より大きくなっていることが示唆されている。

**Table 2-8.** NBO second-order perturbation analysis results for BiSC, iSSC, and iSSeC. Contribution for distribution of two LPs at  $\text{C}_{\text{center}}$ .

LP	BiSC		iSSC		iSSeC	
	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]
$n\sigma_{\text{C}}$	S-N	3.67	S-N	8.01	S-N	7.48
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	8.65	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	2.74	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	4.04
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	3.93	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	3.81	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	2.28
	S-N	14.94	$\text{S}^{\text{II}}\text{-C}$	0.55	$\text{Se}^{\text{II}}\text{-C}$	1.17
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	2.93	$\text{S}^{\text{II}}\text{-C}$	–	$\text{Se}^{\text{II}}\text{-C}$	0.61
$n\pi_{\text{C}}$	S-N	17.60	S-N	12.64	S-N	13.20
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	15.41	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	21.25	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	21.09
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	0.74	$\text{S}^{\text{II}}\text{-C}$	10.10	$\text{Se}^{\text{II}}\text{-C}$	8.37
	S-N	3.98	$\text{S}^{\text{II}}\text{-C}$	10.80	$\text{Se}^{\text{II}}\text{-C}$	11.26
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	21.18	–	–	–	–
	$\text{S}^{\text{IV}}\text{-C}$	4.23	–	–	–	–

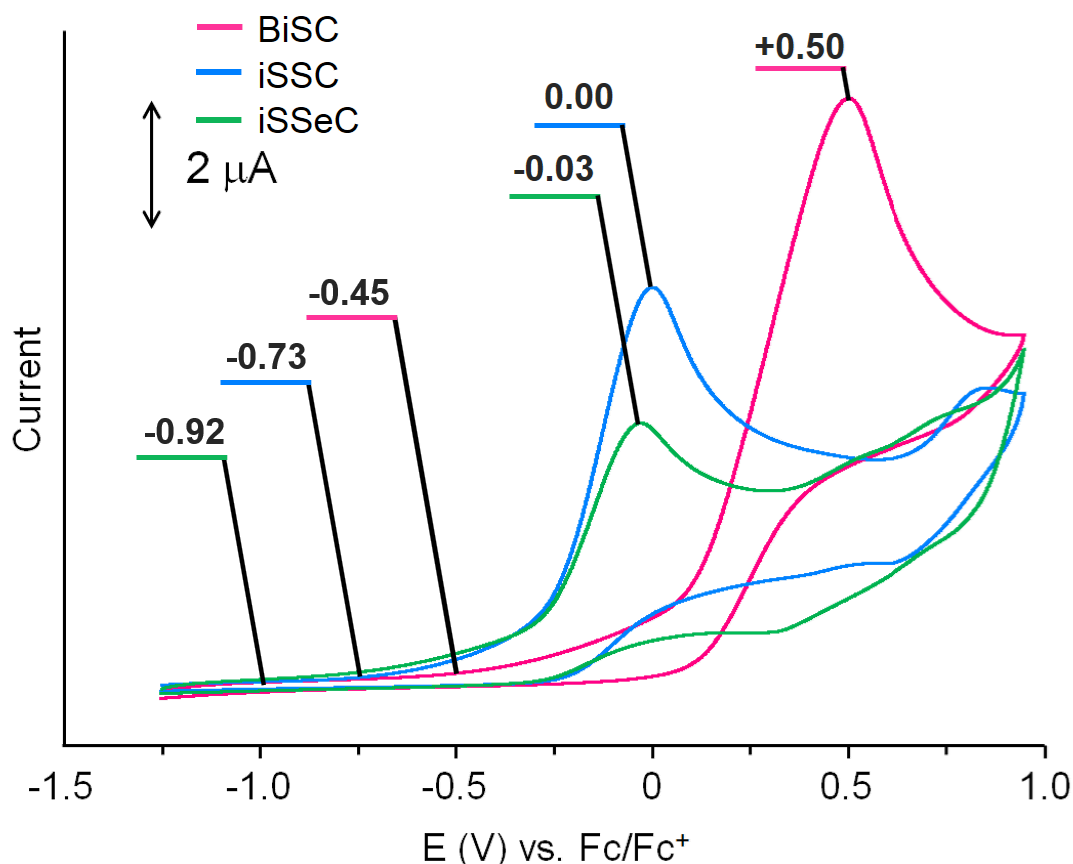
カルボンの電子供与能を評価するために、中心炭素上のローンペアに対応するエネルギー準位を比較したところ (Table 2-9), iSSC および iSSeC の HOMO および HOMO-1 の値は、対応する BiSC の値と比較して高くなっていた。また、BiSC, iSSC および iSSeC のプロトン親和力 (PA) 計算を行ったところ (Table 2-9), PA(1)は、BiSC, iSSC および iSSeC の HOMO の  $\sigma$  軌道であり、PA(2)は、BiSC·H, iSSC·H および iSSeC·H の HOMO の  $\pi$  軌道であった。iSSC および iSSeC の第 1 プロトン親和力および第 2 プロトン親和力は、BiSC より高くなっており、iSSC と iSSeC は、BiSC より高い塩基性を有することが示された。これらのカルボンに対する理論計算の結果から、配位元素を低価数化または高周期化した誘導体は、カルボン炭素の電子供与能が高くなっていることを明らかにしている。

**Table 2-9.** Theoretical and experimental eV of the HOMO, HOMO-1 and proton affinities (PA) of BiSC, iSSC, and iSSeC

	$E_{\text{onset}_{\text{ox}}}^{\text{[a]}}$ [V]	HOMO <sup>[a]</sup> [eV]	HOMO <sup>[b]</sup> [eV]	HOMO-1 <sup>[b]</sup> [eV]	PA(1) <sup>[b]</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	PA(2) <sup>[b]</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
BiSC	-0.45	-5.26	-5.26	-5.56	278.8	182.2
iSSC	-0.73	-5.08	-5.08	-5.32	288.0	184.4
iSSeC	-0.92	-5.09	-5.09	-5.36	287.1	187.0

[a]: Experimental values. HOMO energy levels were calculated using the following equations:<sup>[12]</sup>  $\text{HOMO} = [E_{\text{onset}_{\text{ox}}}^{\text{onset}} + 4.8]$  eV, where  $E_{\text{onset}_{\text{ox}}}^{\text{onset}}$  is the onset of the first oxidation wave. [b] Theoretical values.

上記理論計算の結果を実験的に明らかにするため、サイクリックボルタンメトリー測定を行った (Figure 2-17, Table 2-9)。脱水 THF 中、サンプル濃度 3.0 mM、支持電解質 (テトラブチルアンモニウムパークロレート) 100 mM の条件でフェロセン/フェロセニウム (Fc/Fc<sup>+</sup>) を外部標準として測定を行ったところ、すべての化合物で不可逆酸化波が観測された。それらの酸化波の接線 ( $E_{\text{onset}_{\text{ox}}}^{\text{onset}}$ ) の値 (BiSC: -0.45 V; iSSC: -0.73 V; iSSeC: -0.92 V) から電子供与能を比較したところ、これら炭素の電子供与能は、BiSC < iSSC < iSSeC の順に強くなっていることがわかった。これらの結果から、配位元素を低価数化または高周期化した誘導体は、炭素炭素の電子供与能が高くなることを明らかにしている。

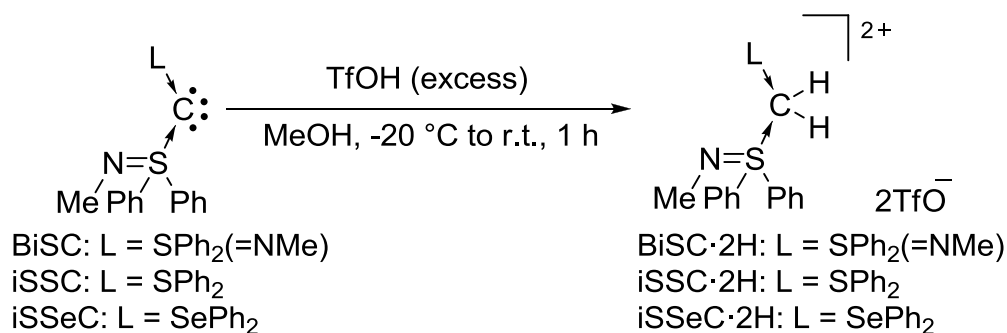


**Figure 2-17.** Cyclic voltammograms of BiSC, iSSC, and iSSeC in THF/[Bu<sub>4</sub>N][ClO<sub>4</sub>] (100 mM), at 100 mV/s scan rate and 298 K.

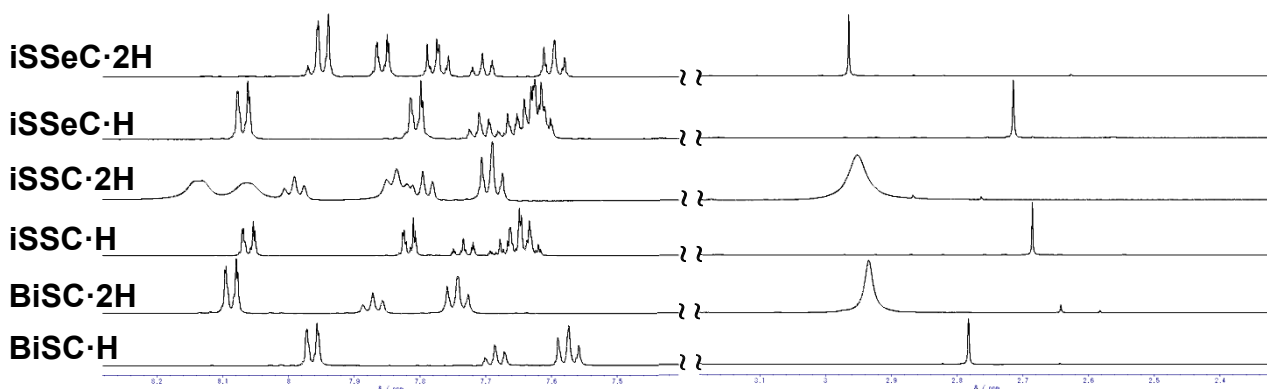


## 2-8 BiSC, iSSC および iSSeC と TfOH の反応

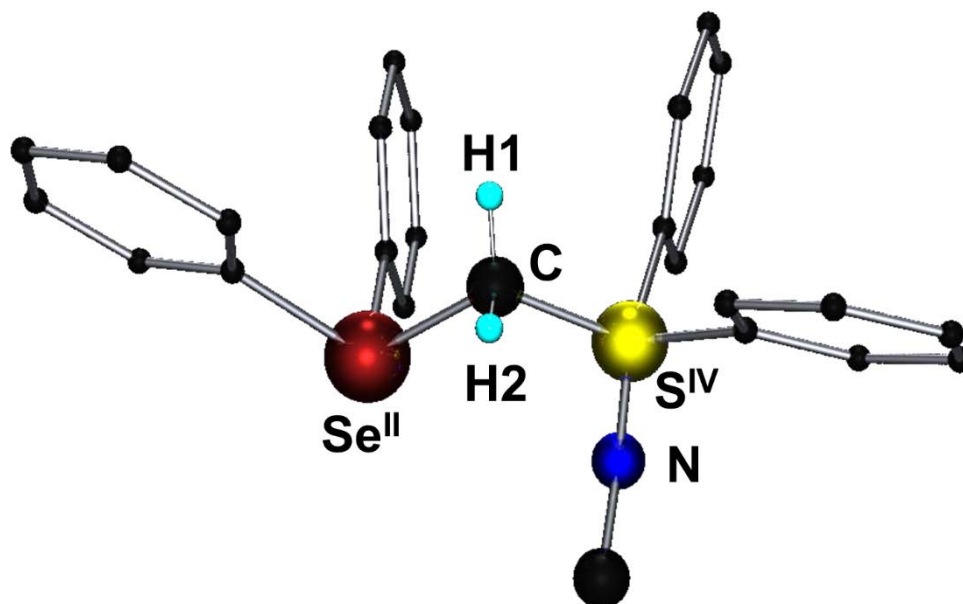
BiSC, iSSC および iSSeC の高いプロトン親和力から、ジプロトン塩が得られると考えられたため、TfOH を用いたジプロトン化反応を試みた (Scheme 2-7)。BiSC, iSSC および iSSeC と 2 当量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を反応させ、 $^1\text{H}$  NMR 測定を行ったところ、*N*-メチル基のプロトンに起因するシグナル (BiSC·2H: 2.93 ppm, iSSC·2H: 2.95 ppm, iSSeC·2H: 2.97 ppm) が、対応するものプロトン塩 (BiSC·H: 2.79 ppm, iSSC·H: 2.69 ppm, iSSeC·H: 2.71 ppm) と比較して低磁場側に観測されたことから (Figure 2-18), BiSC·2H, iSSC·2H および iSSeC·2H の生成が示唆された。iSSeC·2H については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 2-19)。iSSeC·2H の  $\text{Se}^{\text{II}}\rightarrow\text{C}$  結合長 (1.967 Å) と  $\text{S}^{\text{IV}}\rightarrow\text{C}$  結合長 (1.817 Å) は、プロトン金(I) ( $\text{Se}^{\text{II}}\rightarrow\text{C}$ : 1.944 Å;  $\text{S}^{\text{IV}}\rightarrow\text{C}$ : 1.782 Å) およびプロトン銀(I)錯体 ( $\text{Se}^{\text{II}}\rightarrow\text{C}$ : 1.949, 1.936 Å;  $\text{S}^{\text{IV}}\rightarrow\text{C}$ : 1.771 Å) より伸長しており、単結合長に近い値となっていた (Se-C: 1.97 Å, S-C: 1.81 Å)。iSSeC·2H の Se 原子と 2 つの TfO の O 原子の Se...O 原子間距離 (Se...O: 2.993, 3.217 Å) は、ファンデルワールス半径の和よりも短く (3.42 Å), 相互作用していることがわかった。これらの結果から, BiSC, iSSC および iSSeC のカルボン炭素上の 2 つのローンペアは, 双方とも求電子剤と反応することを明らかにしている。



**Scheme 2-7.** Reaction of BiSC, iSSC, and iSSeC with TfOH



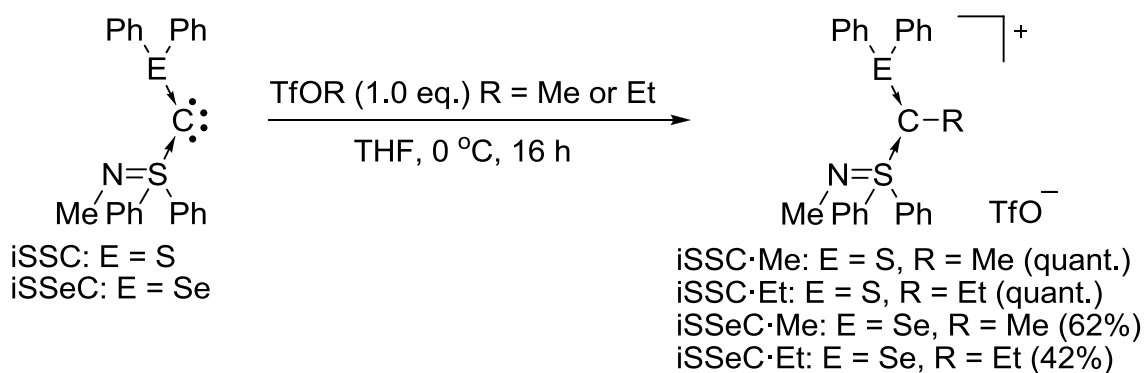
**Figure 2-18.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of deprotonated salts (BiSC·2H, iSSC·2H, and iSSeC·2H) and monoprotinated salts (BiSC·H, iSSC·H, and iSSeC·H) in  $\text{CD}_3\text{OD}$



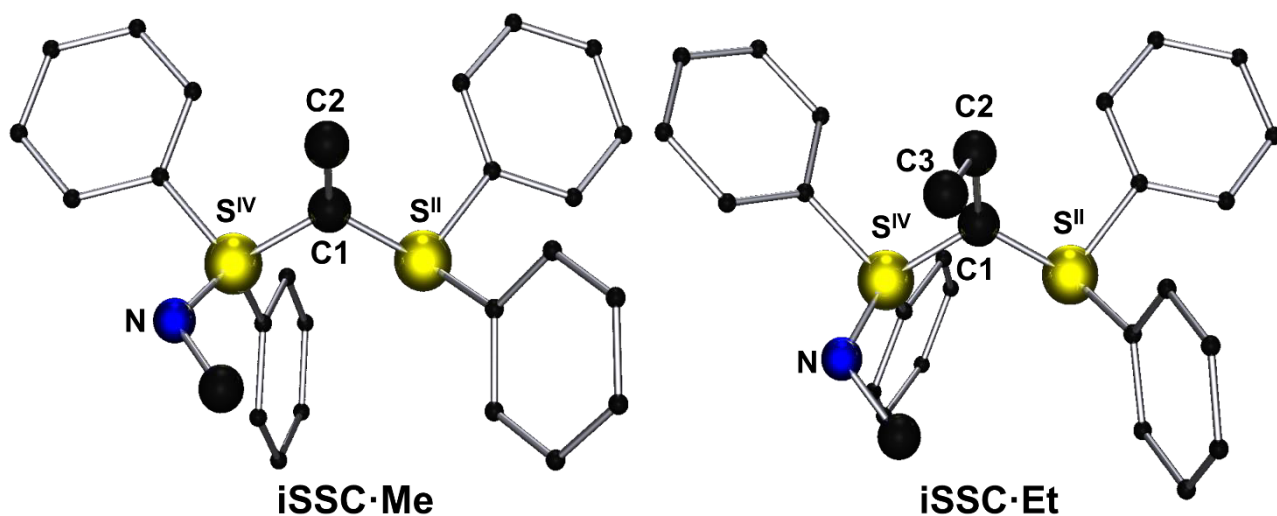
**Figure 2-19.** Molecular structure of  $iSSeC \cdot 2H$  (Hydrogen atoms (except for that on C) and TfO anions are omitted for clarity). Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles $^\circ$ ]:  $Se^{II} \rightarrow C$  1.967(2),  $S^{IV} \rightarrow C$  1.817(2),  $Se^{II} \dots O1$  2.993,  $Se^{II} \dots O2$  3.227;  $Se^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  105.76(12)

## 2-9 iSSC および iSSeC と ROTf (R = Me, Et) との反応

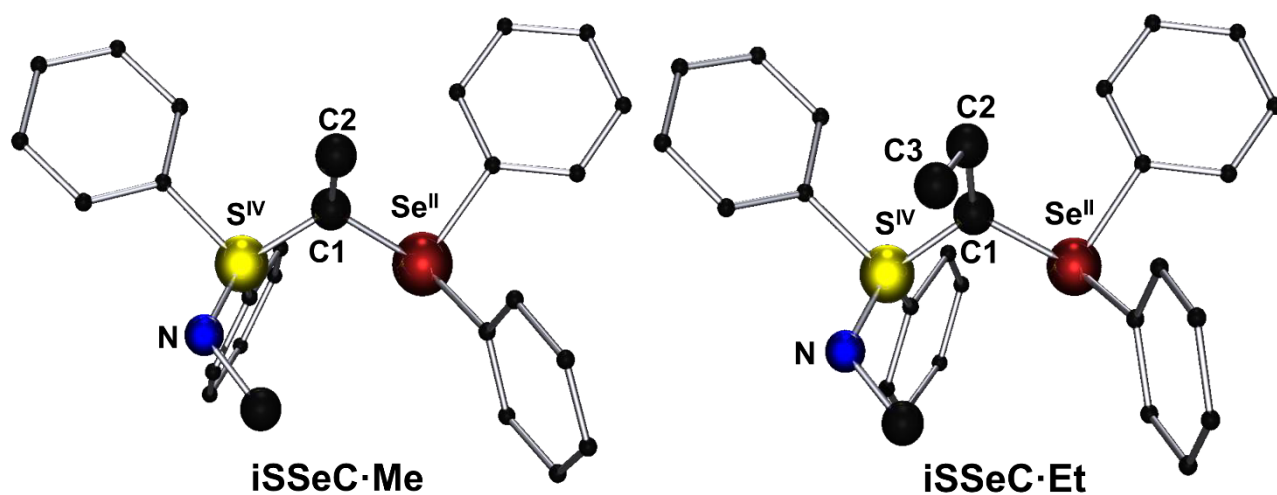
BPC および BiSC は、C-メチル化体  $BPC \cdot Me$  および  $BiSC \cdot Me$  を与えることが報告されている<sup>[13]</sup>。同様に iSSC および iSSeC のカルボン炭素の求核性を調べるため、TfOR (R = Me, Et) との反応を試みた (Scheme 2-8)。カルボン iSSC および iSSeC と TfOR を反応させ、 $^1H$  NMR 測定を行ったところ、C-アルキル基に起因するシグナルが観測された ( $iSSC \cdot Me$ : 1.94 ppm;  $iSSeC \cdot Me$ : 1.88 ppm;  $iSSC \cdot Et$ : 2.47 ppm, q,  $J(H,H) = 7.5$  Hz, 0.71 ppm, t,  $J(H,H) = 7.5$  Hz,  $iSSeC \cdot Et$ : 2.31 ppm, q,  $J(H,H) = 7.5$  Hz, 0.55 ppm, t,  $J(H,H) = 7.5$  Hz)。これらの化合物については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 (Figure 2-20, 21), Table 2-10 に  $BPC \cdot Me$  および  $BiSC \cdot Me$  のデータとともにまとめた。C-アルキル化体の  $S^{IV} \rightarrow C$  結合長は、対応するプロトン塩 ( $iSSC \cdot H$ : 1.672  $\text{\AA}$ ;  $iSSeC \cdot H$ : 1.653  $\text{\AA}$ ) と比較して伸長しており、 $BiSC \cdot Me$  (1.696  $\text{\AA}$ ) と同程度の値であった。 $E^{II} \rightarrow C$  (E = S or Se) 結合長は、対応するプロトン塩 ( $iSSC \cdot H$ : 1.695  $\text{\AA}$ ;  $iSSeC \cdot H$ : 1.846  $\text{\AA}$ ) と類似していた。 $E^{II} \rightarrow C \leftarrow S^{IV}$  (E = S or Se) 結合角 ( $iSSC \cdot Me$ : 115.1 $^\circ$ ;  $iSSC \cdot Et$ : 114.7 $^\circ$ ;  $iSSeC \cdot Me$ : 114.2 $^\circ$ ;  $iSSeC \cdot Et$ : 113.6 $^\circ$ ) は、対応するプロトン塩 ( $iSSC \cdot H$ : 113.5 $^\circ$ ;  $iSSeC \cdot H$ : 113.8 $^\circ$ ) と同程度の値であった。これらの結果から、カルボン iSSC および iSSeC のカルボン炭素は、BiSC の中心炭素と同様に求核性を示すことを明らかにしている<sup>[13]</sup>。



**Scheme 2-8.** Syntheses of C-alkylated carbones



**Figure 2-20.** Molecular structure of iSSC·Me (left) and iSSC·Et (right) (Hydrogen atoms and TfO<sup>-</sup> anions are omitted for clarity).



**Figure 2-21.** Molecular structure of iSSeC·Me (left) and iSSeC·Et (right) (Hydrogen atoms and TfO<sup>-</sup> anions are omitted for clarity).

**Table 2-10.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of iSSC·Me, iSSC·Et, iSSeC·Me, iSSeC·Et, BPC·Me, and BiSC·Me

	iSSC·Me	iSSC·Et	iSSeC·Me	iSSeC·Et	BPC·Me	BiSC·Me
E→C1 E = S <sup>II</sup> , Se <sup>II</sup> , S <sup>IV</sup> or P	1.696	1.693	1.857	1.858	1.718	1.714
E'→C1 E' = S <sup>IV</sup> or P	1.695	1.699	1.694	1.695	1.713	1.696
C1–C2	1.512	1.519	1.508	1.517	1.539	1.515
S–N	1.530	1.532	1.526	1.534	–	1.532
E→C←E'	115.1	114.7	114.2	113.6	131.4	120.0

## 2-10 結言

本研究では、配位子の  $\pi$  受容性がカルボン炭素の電子供与特性に大きく影響する点に着目し、 $\pi$  受容性を低下させたスルファン配位子およびセレナン配位子を用いて、イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレナン)カーボン(0) (iSSeC) の合成を行い、得られたカルボンの4電子供与特性を、2核金(I)錯体、プロトン金(I)錯体およびプロトン銀(I)錯体の合成ならびに分子構造から明らかにすることで実証した。また、分子軌道計算およびサイクリックボルタンメトリー測定の結果から、BiSC < iSSC < iSSeC の順で電子供与能が高くなることを明らかにした。これらの結果から、配位元素の低価数化ならびに高周期化によって、カルボンの電子供与能が高くなることを明らかにしている。

## 2-11 実験

### 2-11-1 試薬と分析装置

使用した各種溶媒, 試薬は関東化学 (株), 東京化成工業 (株), 和光純薬 (株), シグマアルドリッチ (株) の 1 級および特級の市販品を用いた。薄層クロマトグラフィー (TLC) は, 25 TLC plastic sheets silica gel 60 F<sub>254</sub> を使用した。低温恒温水槽は東京理科製 PSL-1400 および PSL-1800 を用いた。<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P および <sup>35</sup>Cl 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは, BRUKER AVANCE-400S または BRUKER AVANCE III-500 核磁気共鳴分光装置を用いて測定した。NMR 測定の溶媒にはクロロホルム-*d* (CDCl<sub>3</sub>), アセトニトリル-*d*<sub>3</sub> (CD<sub>3</sub>CN), MeOH-*d*<sub>4</sub> (CD<sub>3</sub>OD), テトラヒドロフラン-*d*<sub>8</sub> (THF-*d*<sub>8</sub>) およびトルエン-*d*<sub>8</sub> (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) を用いた。<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR 測定の内部標準試料にはテトラメチルシラン (TMS) を使用した。<sup>11</sup>B, <sup>31</sup>P, <sup>35</sup>Cl <sup>77</sup>Se NMR 測定の外部標準試料には, それぞれトリフルオロホウ酸ジエチルエーテル付加物, 85%リン酸, 塩化ナトリウム飽和重水溶液および外部標準試料にはジメチルセレニドを使用した。<sup>19</sup>F NMR 測定の外部標準試料はトリフルオロトルエンを -63.72 ppm として使用した。塩基性イオン交換樹脂には Amberlite IRA-410 を使用した。赤外吸収スペクトル (IR) は JASCO FT/IR-4200 Fourier Transform Infrared Spectrometer を用いた。X 線構造解析測定は Rigaku 製 RAXIS-RAPID を用いて測定を行い, 構造解析は SHELXL-97 プログラムを用いて行った。融点測定はヤナコ分析工業 (株) 製 Yanaco MP-03 融点測定装置を用いて測定した。

### 2-11-2 BiSC·H, iSSC·H および iSSeC·H の合成

#### *S,S*-ジフェニル-*N*-トシルスルフィド (2-2) の合成<sup>[1]</sup>

500 mL 三角フラスコ中で, クロラミン-T 108 g (383 mmol) を MeOH 270 mL に溶解させ, 酢酸 6 滴を加えた。水浴を用いて 40 °C に保ちながらジフェニルスルフィド (2-1) 60.0 g (322 mmol) を加え, 90 分間攪拌して反応させた。TLC (展開溶媒: クロロホルム) で反応終了を確認した後, 反応溶液を氷冷水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 23.0 g, 純水 1300 mL) にゆっくりと注ぎ, 得られた白色沈殿物を吸引ろ過して乾燥させた。得られた生成物を熱エタノールで再結晶を行い, 白色の結晶を得た (86.6 g, 収率 76%)。

**2-2:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.34 (s, 3H), 7.14 (d, *J* = 8.14 Hz, 2H), 7.43-7.53 (m, 6H), 7.61-7.64 (m, 4H), 7.75 (d, *J* = 8.14 Hz, 2H).

### S,S-ジフェニルスルフィミド (2-3) の合成<sup>[1]</sup>

化合物 **2-2** を 30.0 g (844 mmol) 量り取り, 60.0 mL の濃硫酸とともに乾燥した 200 mL ナスフラスコに加え, よく振とうさせて化合物 **2-2** を完全に溶解させた。反応溶液を多量の氷が入った 500 mL プラスチックビーカーにゆっくりと注いだ後, その溶液を氷冷水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 95.0 g, 純水 100 mL) に氷を絶やさないようにしながら, ゆっくりと注いだ。得られた白色沈殿物を吸引ろ過し, ろ液で 3 回洗浄後, 100 mL の 10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。残渣を乾燥させた後, 3%硫酸 (濃硫酸 6.30 g, 純水 200 mL) に溶解させた。溶液に活性炭を加えて不純物の除去を行った後, 氷冷水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 5.70 g, 純水 100 mL) にろ過しながらゆっくりと加え, 得られた銀白色沈殿物を吸引ろ過して乾燥させた。得られた生成物をベンゼンで再結晶を行い, 白色の結晶を得た (13.4 g, 収率 72%)。

**2-3:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.42-7.48 (m, 6H), 7.55-7.59 (m, 4H).

### N-ブロモ-S,S-ジフェニルスルフィミド (2-4) の合成<sup>[1]</sup>

アルミ箔で遮光した 300 mL 三角フラスコに N-ブロモコハク酸イミド(NBS) 9.00 g (50.6 mmol) とアセトン 90.0 mL を加え, 氷冷させながら 20 分間攪拌させた。化合物 **2-3** を 10.0 g (45.7 mmol) アセトン 50.0 mL に溶解させ, NBS 溶液に滴下して 30 分間反応させた。TLC (展開溶媒: クロロホルム) で反応終了を確認し, 反応溶液を 200 mL の氷水にゆっくりと注いだ。得られた黄色沈殿物を吸引ろ過して乾燥させ, ベンゼンとヘキサンによる二液再結晶を行い, 黄色の結晶を得た (11.4 g, 収率 89%)。

**2-4:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.51-7.63 (m, 10H).

### フルオロ(ジフェニル)- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (2-5) の合成<sup>[1]</sup>

1.0 M テトラブチルアンモニウムフロリド(TBAF)/ テトラヒドロフラン(THF) 溶液 32.0 mL (32.0 mmol) を, アルミ箔で遮光した 200 mL 三角フラスコ中で氷冷後, 化合物 **2-4** を 7.00 g (25.0 mmol) を加え, 室温まで昇温しながら 3 時間反応させた。TLC (展開溶媒; クロロホルム : MeOH = 8:1) で反応終了を確認した後, 反応溶液にクロロホルム 150 mL を加え, 純水 150 mL で 5 回洗浄した。クロロホルム相を無水硫酸マグネシウムで脱水処理し, 減圧乾燥させて白色の結晶を得た (4.93 g, 収率 90%)。

**2-5:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50-7.58 (m, 4H), 7.60-7.64 (m, 2H), 7.91-7.94 (m, 4H).

### S-フルオロ-N-メチル-S,S-ジフェニルイミノスルホニウムテトラフルオロボレート(2-8)の合成

よく乾燥した 100 mL ニロナシ型フラスコに化合物 **2-5** (4.38 g, 20 mmol) を入れ、アルゴン置換して 1 時間減圧乾燥させた。トリメチルオキシニウムテトラフルオロボレート ( $\text{Me}_3\text{OBF}_4$ ) (2.95 g, 20 mmol) をよく乾燥した 100 mL 枝付きフラスコに入れ、アルゴン置換し、減圧乾燥した。20 mL の無水ジクロロメタン (DCM) を 2 つのリアクターにそれぞれ加え、氷冷した後、化合物 **2-5** 溶液を  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  溶液に加えて 3 時間反応させた。反応後、溶媒が 10 mL 程度になるまで減圧濃縮し、白色沈殿をろ過した。残渣を THF で洗浄後、減圧乾燥して目的生成物の白色粉末を得た。また、ろ液を減圧濃縮後、DCM/THF で再結晶することで目的生成物の白色針状結晶を得た (5.27 g, 収率 82%)。

**2-8**: m. p. 130-131 °C:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.43 (d,  $^4J_{\text{HF}} = 18.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.87 (t,  $J = 7.72$  Hz, 4H), 7.97 (t,  $J = 7.72$  Hz, 2H), 8.28 (t,  $J = 7.72$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  33.9 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 6.88$  Hz), 128.1 (d,  $J_{\text{CF}} = 15.88$  Hz), 129.7, 131.9, 138.6;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -153.3, 45.9; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3094, 3073, 1575, 1452, 1302, 1047, 876.

### メチル(ジフェニル)- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (2-10) の合成

無水条件下、**2-5** (2.20 g, 10 mmol) を 200 mL の THF に溶解させ、-78 °C に冷却し、18.0 mL (20 mmol) の 1.14 M メチルリチウム (MeLi) を加え、16 時間反応させた。さらに翌日、60 mL の純水を加えて反応を停止し、 $\text{Et}_2\text{O}$  (200 mL  $\times$  1 回, 100 mL  $\times$  2 回) で洗浄後、クロロホルム (100 mL  $\times$  3 回) で抽出した。クロロホルム層に無水硫酸マグネシウムを加え、脱水処理を行った後、減圧濃縮させて白色固体を得た (1.50 g, 収率 68%)。

**2-10**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.50 (s, 3H), 7.41-7.59 (m, 6H), 7.82-7.87 (m, 4H) ppm.

### N,S-ジメチル-S,S-ジフェニルイミノスルホニウムトリフレート (2-11) の合成

無水条件下、化合物 **2-10** (1.10 g, 5.0 mmol) を DCM に溶解させ、0 °C に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸メチル ( $\text{MeOTf}$ ) (56.5  $\mu\text{L}$ , 5.0 mmol) をゆっくり加え、30 分反応させた。純水を加えて反応を停止し、 $\text{Et}_2\text{O}$  で洗浄後、DCM で抽出した。DCM 層に無水硫酸マグネシウムを加え、脱水処理を行い、減圧濃縮後、白色固体を得た (1.27 g, 収率 67%)。

**2-11**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.95 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 7.75-7.77 (m, 4H), 7.82-7.84 (m, 2H), 8.11-8.13 (m, 4H) ppm.

### メチル(ジフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレートの合成

無水条件下, **2-1** (1.67 mL, 10 mmol) を DCM (20.0 mL) に溶解し, 0 °C で 30 分間攪拌させた。冷却後, Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> (1.47 g, 10 mmol) を加え, 5 時間反応させた。Et<sub>2</sub>O で洗浄後, 白色固体を得た (2.76 g, 収率 96%)。

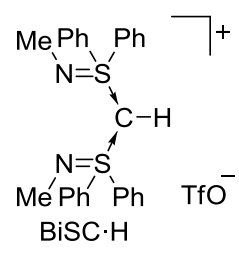
メチル(ジフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.73 (s, 3H), 7.65-7.72 (m, 6H), 7.92-7.93 (m, 4H) ppm.

### メチル(ジフェニル)セレノニウムテトラフルオロボレートの合成

無水条件下, ジフェニルセレニド (1.74 mL, 10 mmol) を DCM (10.0 mL) に溶解し, 0 °C で 30 分間攪拌させた。冷却後, Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> (1.47 g, 10 mmol) を秤取り, 反応溶液に加えて 5 時間反応させた。Et<sub>2</sub>O で洗浄後, DCM/Et<sub>2</sub>O で再結晶を行い, 透明結晶を得た (3.29 g, 収率 98%)。

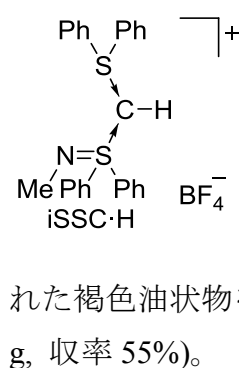
メチル(ジフェニル)セレノニウムテトラフルオロボレート: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.41 (s, 3H), 7.60-7.63 (m, 4H), 7.65-7.66 (m, 2H), 7.67-7.69 (m, 4H) ppm.

### BiSC·H の合成

 無水条件下, **2-11** (3.79 g, 10 mmol), **2-8** (3.21 g, 10 mmol) と水素化ナトリウム (NaH) (1.31 g, 30 mmol) が入った 50mL 枝付きナスフラスコに THF を加えて 20 時間反応させた。翌日, 純水で反応停止し, Et<sub>2</sub>O で洗浄後, DCM で抽出した。DCM 層を脱水処理後, 減圧濃縮し, MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで目的生成物を得た (4.14 g, 収率 70%)。

BiSC·H: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.75 (m, 6H), 5.31 (s, 1H), 7.50-7.57 (m, 12H), 7.98-8.01 (m, 8H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -152.7 ppm.

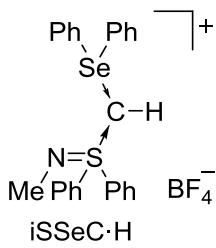
### iSSC·H の合成

 無水条件下, メチル(ジフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート (2.88 g, 10 mmol) と **2-8** (3.21 g, 10 mmol) の THF 溶液に 2.0 M リチウムジイソプロピルアミド (LDA) の THF/ヘプタン/エチルベンゼン溶液 (15.0 mL, 30 mmol) を -78 °C で加えて一晩反応させた。翌日, 純水で反応停止し, DCM で抽出した。脱水処理後に減圧濃縮し, DCM 層から得られた褐色油状物を Et<sub>2</sub>O で洗浄後, MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで目的生成物を得た (2.75 g, 収率 55%)。



iSSC·H: m.p. 130-131 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.68 (s, 3H), 5.28 (s, 1H), 7.58-7.56 (m, 12H), 7.79-7.80 (m, 4H), 8.03-8.05 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.64 (s, 3H), 4.69 (s, 1H), 7.61-7.67 (m, 12H), 7.74-7.71 (m, 4H), 8.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 28.9 (SCHS), 30.2, 127.5, 128.3, 130.2, 130.9, 132.7, 133.5, 133.9, 137.4 ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 30.4, 30.9 (SCHS), 128.7, 129.2, 131.2, 131.7, 133.8, 134.5, 135.3, 138.2 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -152.7 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ -152.6 ppm; Elemental analysis Calcd (%) for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>: C 62.28, H 4.82, N 2.75; Found: C 62.28, H 4.89, N 3.20.

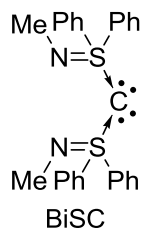
### iSSeC·H の合成


 無水条件下, メチル(ジフェニル)セレノニウムテトラフルオロボレート (3.36 g, 10 mmol) と **2-8** (3.21 g, 10 mmol) の THF 溶液に 2.0 M リチウムジイソプロピルアミド (LDA) の THF/ヘプタン/エチルベンゼン溶液 (15.0 mL, 30 mmol) を -78 °C で加えて一晩反応させた。翌日, 純水で反応停止し, DCM で抽出した。脱水処理後に減圧濃縮し, 得られた褐色油状物を THF で洗浄後, MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで目的生成物を得た (2.68 g, 収率 49%)。iSSeC·H の単結晶は, MeOH 中で LiTfO を用いて対アニオン交換した後, DCM/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで作成した。

iSSeC·H: m.p. 188-189 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.71 (s, 3H), 5.18 (s, 1H), 7.54-7.58 (m, 12H), 7.75-7.77 (m, 4H), 8.05-8.07 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.64 (s, 3H), 4.71 (s, 1H), 7.60-7.67 (m, 10H), 7.71-7.74 (m, 6H), 7.99-8.01 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 30.2, 34.3 (t, *J*<sub>CSe</sub> = 55.3 Hz, SeCHS), 127.5, 129.1 (t, *J*<sub>CSe</sub> = 8.2 Hz), 130.2, 131.2, 132.0, 132.6, 133.8, 138.2 ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 30.5, 31.0 (SeCHS), 128.7, 129.3, 131.3, 131.8, 133.9, 134.6, 135.3, 138.3 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -152.9 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ -152.9 ppm; <sup>77</sup>Se NMR (95.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 470.7 ppm; <sup>77</sup>Se NMR (95.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 554.4 ppm; Elemental analysis Calcd (%) for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NSSe: C 56.95, H 4.41, N 2.55; Found: C 56.95, H 4.31, N 2.61.

## 2-11-3 BiSC, iSSC および iSSeC の合成

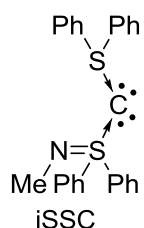
### BiSC の合成



MeOH に溶解させた化合物 BiSC·H (52.9 mg, 0.10 mmol) を塩基性イオン交換樹脂 Amberlite (OH<sup>-</sup> form) で処理した。反応溶液を減圧濃縮し、ヘキサンで洗浄後、ベンゼンに再度溶解させてろ過し、ベンゼン/ヘキサンで再結晶を行うことで目的生成物を得た (44 mg, 収率 98%)。

BiSC: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.62 (m, 6H), 7.28-7.35 (m, 12H), 8.00 (dd, *J* = 8.0Hz, 8H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ 2.79 (m, 6H), 6.89-6.97 (m, 12H), 8.00 (d, *J* = 7.5Hz, 8H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 30.1, 39.7, 127.7, 128.3, 130.5, 144.4 ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ 30.9, 39.9, 128.4, 128.5, 130.5, 146.0 ppm.

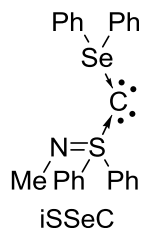
### iSSC の合成



無水条件下, THF 中 -78 °C で iSSC·H (201 mg, 0.400 mmol) とナトリウムアミド (NaNH<sub>2</sub>) (31.2 mg, 0.800 mmol) を 1 時間反応させた。反応溶液を室温まで昇温し, 溶媒を減圧濃縮させた後, Et<sub>2</sub>O で抽出した。濃縮した Et<sub>2</sub>O 溶液を -20 °C で一晩放置し, 黄色透明結晶の iSSeC を得た (160 mg, 収率 97%)。

iSSC: m.p. 110-111 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.46 (s, 3H), 7.34-7.47 (m, 12H), 7.87-7.89 (m, 4H), 8.09-8.12 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 2.97 (brs, 3H), 6.90-6.93 (m, 4H), 6.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.03 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.50-8.53 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 30.9, 35.4 (SCS), 128.5, 129.1, 130.0, 130.8, 131.7, 132.0, 144.4, 147.6 ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 31.0, 36.9 (SCS), 127.6, 128.4, 128.5, 129.1, 129.7, 130.0, 144.3, 147.3 ppm.

### iSSeC の合成



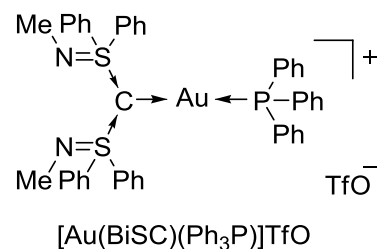
無水条件下, THF 中 -78 °C で iSSeC·H (218 mg, 0.360 mmol) と NaNH<sub>2</sub> (28.4 mg, 0.730 mmol) を 1 時間反応させた。反応溶液を室温まで昇温し, 溶媒を減圧濃縮させた後, Et<sub>2</sub>O で抽出した。濃縮した Et<sub>2</sub>O 溶液を -20 °C で一晩放置し, 黄色透明結晶の iSSeC を得た (161 mg, 収率 97%)。

iSSeC: m.p. 95-96 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.60 (s, 3H), 7.49-7.60 (m, 12H), 7.83 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 8.07 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 3.05 (s, 3H), 6.89-6.94 (m, 4H), 6.96 (t, *J* = 10.0 Hz, 4H), 7.04 (t, *J* = 10.0 Hz, 4H), 7.97-7.99 (m, 4H), 8.67-8.69

(m, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  30.5, 34.4 (SeCS), 128.6, 129.7, 130.6, 131.5, 132.9, 133.9, 135.7, 142.2 ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  30.9, 49.9 (SeCS), 128.4, 128.5, 129.3, 129.9, 130.0, 141.1, 149.3 ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (95.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  567.9 ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (95.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  576.9 ppm.

#### 2-11-4 BiSC, iSSC および iSSeC を配位子とした金(I)錯体の合成

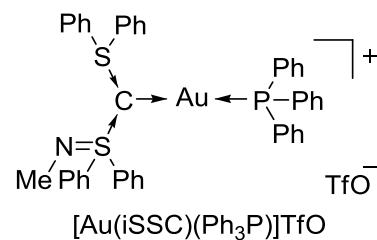
##### [Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO の合成



無水条件下, THF 中-40 °C で BiSC (44.7 mg, 0.10 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (49.4 mg, 0.10 mmol) を 5 時間反応させ, 0 °C まで昇温した。反応溶液にトリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgOTf) (25.8 mg, 0.10 mmol) を加え, さらに 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁溶液をセライトに通した。ろ液を減圧濃縮した後, 得られた残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行い, 透明結晶の [Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO を得た (85 mg, 収率 77%)。

[Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.06 (s, 6H), 7.06-7.10 (m, 6H), 7.33-7.39 (m, 18H), 7.46-7.49 (m, 3H), 8.15-8.19 (m, 8H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.5, 65.1 (d,  $J=97.5$  Hz), 128.4, 128.8, 129.2 (d,  $J=11.3$  Hz), 129.3, 131.7 (d,  $J=2.5$  Hz), 132.6, 133.7 (d,  $J=13.8$  Hz) 140.4 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -79.0 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  39.0 ppm.

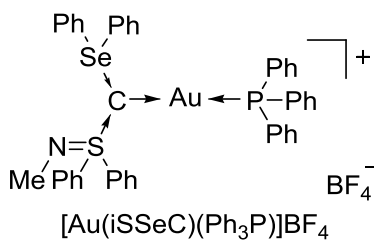
##### [Au(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO の合成



無水条件下, THF 中-40 °C で iSSC (82.7 mg, 0.20 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (49.4 mg, 0.10 mmol) を 5 時間反応させ, 0 °C まで昇温した。反応溶液に AgOTf (25.8 mg, 0.10 mmol) を加え, さらに 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁溶液をセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮した後, 得られた残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行い, 目的生成物を得た (144 mg, 収率 62%)。

[Au(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.82 (s, 3H), 7.09-7.13 (m, 6H), 7.38-7.41 (m, 6H), 7.45-7.54 (m, 11H), 7.57-7.60 (m, 4H), 7.77-7.79 (m, 4H), 8.16-8.18 (m, 4H) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -78.9 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  40.8 ppm.

### [Au(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)]BF<sub>4</sub> の合成

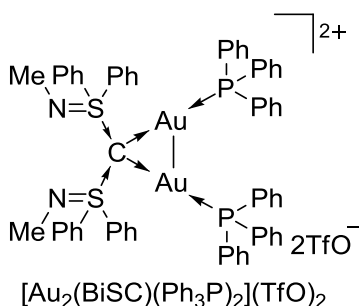


無水条件下, THF 中 -40 °C で iSSeC (92.2 mg, 0.20 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (98.8 mg, 0.20 mmol) を 5 時間反応させ, 0 °C まで昇温した。反応溶液にテトラフルオロホウ酸銀 (AgBF<sub>4</sub>) (19.5 mg, 0.10 mmol) を加え, さらに 1 時間攪拌した。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁

溶液をセライトに通した。ろ液を減圧濃縮した後, 得られた残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行い, 目的生成物が得られた (179 mg, 収率 84%)。

[Au(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)]BF<sub>4</sub>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.86 (s, 3H), 7.03-7.07 (m, 6H), 7.36-7.39 (m, 6H), 7.45 (t, *J* = 10.0 Hz, 3H), 7.50-7.54 (m, 8H), 7.56-7.60 (m, 4H), 7.79 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 8.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -152.9 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 40.8 ppm.

### [Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成

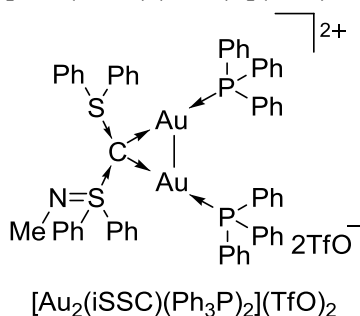


無水条件下, THF 中 -40 °C で BiSC (44.7 mg, 0.10 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (98.8 mg, 0.20 mmol) を 5 時間反応させた後, AgOTf (49.8 mg, 0.20 mmol) を加えて 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁溶液をセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮させた後, 残渣を DCM/ヘキサン

で再結晶を行い, 透明結晶の [Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> が得られた (173 mg, 収率 96%)。

[Au<sub>2</sub>(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 109-110 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.76 (brs, 6H), 6.93 (dd, *J* = 7.5 Hz, 12H), 7.31-7.35 (m, 12H), 7.52-7.55 (m, 14H), 7.69 (br, 4H), 8.25 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.9 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 34.3 ppm

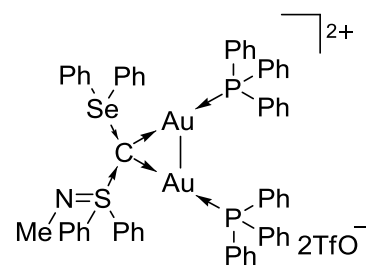
### [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成



無水条件下, THF 中 -40 °C で iSSC (41.4 mg, 0.10 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (98.8 mg, 0.20 mmol) を 5 時間反応させた後, AgOTf (49.8 mg, 0.20 mmol) を加えて 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁溶液をセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮させた後, 残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行い, 透明結晶の [Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> が得られた (172 mg, 収率 97%)。

[Au<sub>2</sub>(iSSC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 124-126 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.66 (s, 3H), 6.92-6.96 (m, 12H), 7.31-7.34 (m, 12H), 7.44 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.52-7.55 (m, 6H), 7.66 (t, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.75 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -79.0 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 36.0 ppm.

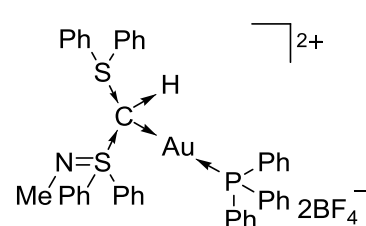
#### [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成

 無水条件下, THF 中 -40 °C で iSSeC (46.1 mg, 0.10 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (98.8 mg, 0.200 mmol) を 5 時間反応させた後, AgOTf (49.8 mg, 0.20 mmol) を加えて 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加え, 得られた懸濁溶液をセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮させた後, 残渣を MeCN/Et<sub>2</sub>O で再結晶を行い, 透明結晶の [Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> が得られた (158 mg, 収率 87%)。

[Au<sub>2</sub>(iSSeC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 122-124 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.66 (s, 3H), 6.91-6.96 (m, 12H), 7.24-7.27 (m, 4H), 7.31-7.34 (m, 12H), 7.44 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.51-7.55 (m, 6H), 7.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.73 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.11-8.13 (m, 4H), 8.17-8.19 (m, 4H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -79.0 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 36.0 ppm.

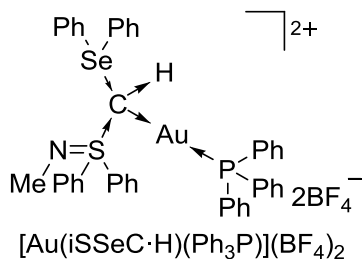
#### 2-11-5 iSSC·H および iSSeC·H を配位子とした金(I)および銀(I)錯体の合成

##### [Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の合成

 無水条件下, THF 中 -40 °C で iSSC·H (50.2 mg, 0.100 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (49.4 mg, 0.100 mmol) の混合溶液に AgBF<sub>4</sub> (19.4 mg, 0.100 mmol) を加え, 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加えセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮後, 得られた残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行うと, 褐色結晶の [Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が得られた (58.7 mg, 収率 45%)。

[Au(iSSC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: m.p. 164-166 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.68 (s, 3H), 5.27 (s, 1H), 7.00-7.04 (m, 6H), 7.40-7.43 (m, 6H), 7.51-7.59 (m, 15H), 7.79-7.80 (m, 4H), 8.03-8.05 (m, 4H) ppm.

### [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の合成

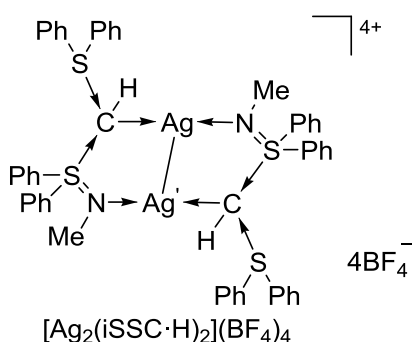


無水条件下, THF 中 -40 °C で iSSeC·H (54.9 mg, 0.10 mmol) と [AuCl(Ph<sub>3</sub>P)] (49.4 mg, 0.10 mmol) の混合溶液に AgBF<sub>4</sub> (19.4 mg, 0.10 mmol) を加え, 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣に DCM を加えセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮後, 得られた残渣を DCM/ヘキサンで再結晶を行ったところ, [Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の透明結晶が得られた (44.6 mg,

収率 33%)。

[Au(iSSeC·H)(Ph<sub>3</sub>P)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: m.p. 173-175 °C (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.71 (s, 3H), 5.19 (s, 1H), 7.03-7.08 (m, 6H), 7.39-7.43 (m, 6H), 7.53-7.67 (m, 15H), 7.75-7.77 (m, 4H), 8.05-8.08 (m, 4H) ppm.

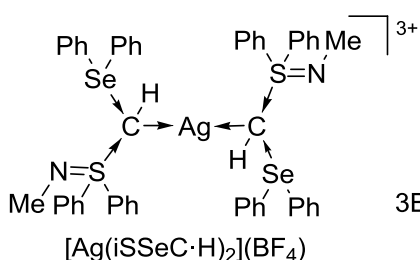
### [Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の合成



遮光条件下, DCM 中室温で iSSC·H (50.2 mg, 0.10 mmol) と AgBF<sub>4</sub> (9.75 mg, 0.05 mmol) を 3 時間反応させた。反応溶液をセライトろ過し, ろ液を減圧濃縮させた。生成物を DCM/ヘキサンで再結晶を行ったところ, [Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の (43.9 mg, 収率 63%) 透明結晶が得られた。

[Ag<sub>2</sub>(iSSC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.63 (s, 6H), 5.60 (s, 2H), 7.51-7.60 (m, 24H), 7.87-7.89 (m, 8H), 7.99 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -151.3 ppm.

### [Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の合成



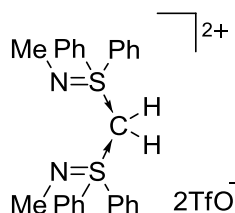
遮光条件下, DCM 中室温で iSSeC·H (110 mg, 0.20 mmol) と AgBF<sub>4</sub> (19.5 mg, 0.10 mmol) を 3 時間反応させ, 白色沈殿透明溶液が得られた。反応溶液をセライトろ過し, ろ液を減圧濃縮後, 得られた残渣を DCM/Et<sub>2</sub>O を加え再結晶することで [Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の透明結晶が得られた (173 mg, 収率 62%)。

[Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: m.p. 190-192 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.64 (s, 6H), 5.71 (s, 2H), 7.52-7.59 (m, 24H), 7.88-7.90 (m, 8H), 7.97-7.99 (m, 8H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 30.0, 77.2, 126.4, 130.1, 131.1, 131.3, 133.0, 134.6, 135.7 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -151.3

ppm; Elemental analysis Calcd (%) for  $C_{52}H_{48}B_3F_{12}N_2S_2Se_2Ag$ : C 48.37, H 3.75, N 2.17; Found: C 48.96, H 3.78, N 2.38.

## 2-11-6 BiSC, iSSC および iSSeC と求電子剤の反応

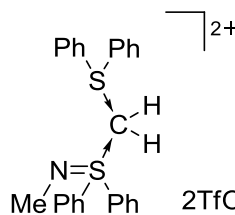
### BiSC·2H の合成



無水条件下, NMR チューブ中に BiSC (4.4 mg, 0.01 mmol) とメタノール- $d_4$  ( $CD_3OD$ ) を加えて  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却後, トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) ( $10\text{ }\mu\text{L}$ , 0.02 mmol) を加えてよく振り混ぜた後,  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。

BiSC·2H:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  2.93 (s, 6H), 7.74 (t,  $J = 8.0$  Hz, 8H), 7.87 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 8.08-8.10 (m, 8H) ppm.

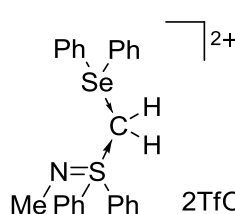
### iSSC·2H の合成



無水条件下, NMR チューブ中に iSSC (4.14 mg, 0.01 mmol) と  $CD_3OD$  を加えて  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却後, TfOH ( $10\text{ }\mu\text{L}$ , 0.02 mmol) を加えてよく振り混ぜた後,  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。

iSSC·2H:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  2.95 (br, 3H), 7.69 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.78-7.85 (m, 6H), 7.99 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.06 (br, 4H), 8.13 (br, 4H) ppm.

### iSSeC·2H の合成

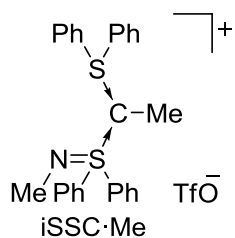


無水条件下, MeOH 中  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  で iSSeC (92.2 mg, 0.20 mmol) と TfOH ( $39.4\text{ }\mu\text{L}$ , 4.44 mmol) を加えて反応溶液を室温まで昇温し, 1 時間反応させた。反応後, 純水を加えてろ過し, 残渣を MeOH/ $Et_2O$  で再結晶することで透明結晶の化合物 iSSeC·2H を得た (148 mg, 収率 97%)。

iSSeC·2H: m.p.  $203\text{-}204\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  2.88 (s, 3H), 6.74 (t,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 7.58 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.71 (t,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.75 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.80 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H), 7.88 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4H), 7.95 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  2.97 (s, 3H), 7.58-7.62 (m, 4H), 7.69-7.72 (m, 2H), 7.76-7.79 (m, 4H), 7.85-7.87 (m, 4H), 7.94-7.97 (m, 6H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  32.9, 63.6 (SeCH<sub>2</sub>S), 122.0 (q,  $J_{\text{CF}} = 321$  Hz, CF<sub>3</sub>), 125.7, 128.9, 130.1, 132.4, 132.5, 132.8 (t,  $J_{\text{CSe}} = 8.8$  Hz), 135.3, 138.6 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  -80.3

ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (95.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  463.1 ppm; Elemental analysis Calcd (%) for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}_3\text{Se}$ : C 44.21, H 3.31, N 1.84; Found: C 44.27, H 2.94, N 2.17.

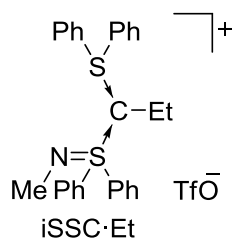
#### iSSC·Me の合成



無水条件下, THF 中  $0^\circ\text{C}$  で iSSC (82.7 mg, 0.20 mmol) と MeOTf (22.6  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) を 1 時間反応させた。反応溶液に純水を加え反応停止し, DCM で抽出した。DCM 層を脱水処理し, 減圧濃縮後, DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶することで, 無色透明結晶の化合物 iSSC·Me を得た (112 mg, 収率 97%)。

iSSC·Me: m.p.  $127\text{-}128^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.94 (s, 3H), 2.84 (s, 3H), 7.54-7.57 (m, 4H), 7.66-7.73 (m, 12H), 7.94-7.96 (m, 4H) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -79.0 ppm.

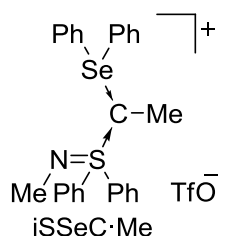
#### iSSC·Et の合成



無水条件下, THF 中  $0^\circ\text{C}$  で iSSC (82.7 mg, 0.20 mmol) とトリフルオロメタンスルホン酸エチル ( $\text{EtOTf}$ ) (25.9  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) を 1 時間反応させた。反応溶液に純水を加え反応停止し, DCM で抽出した。DCM 層を脱水処理し, 減圧濃縮後, DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶することで, 無色透明結晶の化合物 iSSC·Et を得た (112 mg, 収率 95%)。

iSSC·Et: m.p.  $159\text{-}160^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.71 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.47 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.94 (s, 3H), 7.62-7.64 (m, 4H), 7.67-7.73 (m, 12H), 8.00-8.02 (m, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.0, 20.7, 31.9, 41.7 ( $\text{SCEtS}$ ), 128.2, 129.1, 130.4, 130.6, 131.1, 133.0, 134.5, 135.8 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -79.1 ppm.

#### iSSeC·Me の合成



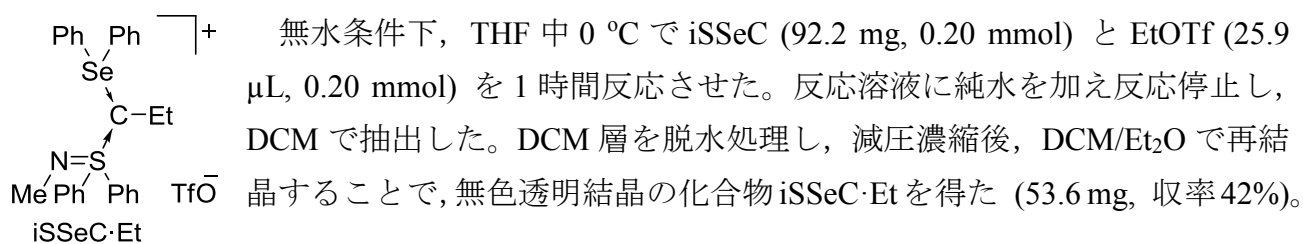
無水条件下, THF 中  $0^\circ\text{C}$  で iSSeC (92.2 mg, 0.20 mmol) と MeOTf (22.6  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) を 1 時間反応させた。反応溶液に純水を加え反応停止し, DCM で抽出した。DCM 層を脱水処理し, 減圧濃縮後, DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶することで, 無色透明結晶の化合物 iSSeC·Me を得た (83.6 mg, 収率 62%)。

iSSeC·Me: m.p.  $157\text{-}159^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.88 (s, 3H), 2.88 (s, 3H), 7.57-7.59 (m, 4H), 7.66-7.72 (m, 12H), 7.90-7.91 (m, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.0, 31.4, 41.2 ( $\text{SeCMeS}$ ), 128.2, 128.3, 130.0, 130.6, 131.3, 132.8, 134.5, 136.1 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



$\delta$  -79.0 ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (95.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  545.2 ppm.

### iSSeC·Et の合成



iSSeC·Et:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.55 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 2.31 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 2.90 (s, 3H), 7.66-7.74 (m, 16H), 7.93 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  15.8, 21.5, 31.6, 45.3 (SeCEtS), 128.2, 129.6, 130.0, 130.5, 131.3, 132.8, 134.4, 136.4 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -79.0 ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (95.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  547.9 ppm.

### 2-11-7 X 線構造解析

合成より得られた化合物の結晶パラメータを Table 2-11-18 に示した。解析データは Mo-K $\alpha$  グラファイトモノクロメイト放射線 ( $\lambda$  = 0.71075 Å) を使用し, Rigaku 製 RAXIS-RAPID イメージングプレートで処理した。データは, ローレンツ法と分極効果で補正し, 実験的吸収補正は透過因子の結果を適用した。化合物の構造は, SHELXL-97 プログラムを用いて直接法で解析した。

**Table 2-11.** Crystallographic data of iSSC·H, iSSeC·H, and iSSC

	iSSC·H	iSSeC·H	iSSC
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> BF <sub>4</sub> NS <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Se	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> NS <sub>2</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	501.39	610.55	413.57
Color	colorless	colorless	yellow
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.49×0.43×0.25	0.46×0.35×0.19	0.42×0.35×0.16
Temperature [K]	173	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075	0.71075
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/ a</i>
a [Å]	15.037(3)	16.752(4)	8.756(3)
b [Å]	16.940(3)	17.369(4)	24.922(8)
c [Å]	18.892(4)	18.319(3)	10.294(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	108.530(14)
γ [°]	90	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	4812.4(16)	5330.4(18)	2129.9(12)
Z	8	8	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.384	1.522	1.290
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.268	1.617	0.262
F(000) [e]	2080	2480	872
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.5372	1.0000 and 0.6358	1.0000 and 0.8113
θ range [°]	3.15 to 27.49	3.24 to 27.46	2.99 to 27.47
Reflections collected	44599	47065	19461
Independent reflections	5507	6077	4793
R <sub>int</sub>	0.0401	0.0944	0.0663
Data / restraints / parameters.	5507/ 0/ 312	6077/ 0/ 339	4793/ 0/ 263
Final R indices (I > 2σ[I])	0.0340, 0.0874	0.0453, 0.0874	0.0532, 0.1359
R <sub>I</sub> , wR <sup>2</sup> (all data)	0.0411, 0.0902	0.0769, 0.0961	0.0784, 0.1576
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.084	1.027	1.057
Data completeness [%]	99.8	99.7	97.9

Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ] 0.391 and -0.294    0.379 and -0.476    0.379 and -0.476

**Table 2-12.** Crystallographic data of iSSeC and [Au(BiSC)(Ph<sub>3</sub>P)]TfO

	iSSeC	[Au(BiSC)(Ph <sub>3</sub> P)]TfO
Formula	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> NSSe	C <sub>46</sub> H <sub>41</sub> AuF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>
Formula weight [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	460.47	1050.92
Color	yellow	colorless
Crystal size [ $\text{mm}^3$ ]	0.26×0.16×0.09	0.34×0.20×0.15
Temperature [K]	173	296
Wave lengths [ $\text{\AA}$ ]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	<i>Cc</i>
<i>a</i> [ $\text{\AA}$ ]	8.861(3)	25.240(8)
<i>b</i> [ $\text{\AA}$ ]	24.024(6)	11.693(3)
<i>c</i> [ $\text{\AA}$ ]	10.795(3)	18.473(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	108.952(11)	127.584(10)
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	2173.2(11)	4321(2)
<i>Z</i>	4	4
Density (calculated) [ $\text{M} \cdot \text{gm}^{-3}$ ]	1.407	1.616
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.836	3.643
<i>F</i> (000) [e]	944	2096
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.5879	0.6110 and 0.3706
$\theta$ range [°]	3.10 to 27.47	3.02 to 27.47
Reflections collected	21142	20479
Independent reflections	4958	9204
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0826	0.0465
Data / restraints / parameters.	4958/ 0/ 263	9204/ 2/ 534
Final <i>R</i> indices ( $I > 2\sigma[I]$ )	0.0482, 0.0930	0.0337, 0.0404
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0738, 0.1015	0.0612, 0.0656
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043	0.971
Data completeness [%]	99.6	99.6

Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ] 0.667 and -0.416 1.164 and -1.806

**Table 2-13.** Crystallographic data of  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$  and  $[\text{Au}_2(\text{iSSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$

	$[\text{Au}_2(\text{BiSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$	$[\text{Au}_2(\text{iSSC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$
Formula	$\text{C}_{69}\text{H}_{62}\text{Au}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$	$\text{C}_{66}\text{H}_{57}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{F}_6\text{NO}_6\text{P}_2\text{S}_4$
Formula weight [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	1741.34	1800.04
Color	colorless	colorless
Crystal size [ $\text{mm}^3$ ]	$0.31 \times 0.20 \times 0.17$	$0.52 \times 0.16 \times 0.05$
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [ $\text{\AA}$ ]	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [ $\text{\AA}$ ]	11.344(3)	11.015(3)
<i>b</i> [ $\text{\AA}$ ]	14.201(4)	14.564(4)
<i>c</i> [ $\text{\AA}$ ]	22.294(6)	21.734(6)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	77.750(10)	74.500(12)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	76.075(10)	88.951(10)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	78.980(10)	80.955(10)
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	3369.3(16)	3316.9(16)
<i>Z</i>	2	2
Density (calculated) [ $\text{M} \cdot \text{gm}^{-3}$ ]	1.716	1.802
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.592	4.822
<i>F</i> (000) [e]	1716	1764
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.5805	1.0000 and 0.8462
$\theta$ range [ $^\circ$ ]	2.99 to 27.48	27.54 to 3.06
Reflections collected	27628	27524
Independent reflections	32588	32692
$R_{\text{int}}$	0.0452	0.0351
Data / restraints / parameters.	15068/ 0/ 842	14973/ 0/ 821
Final <i>R</i> indices ( $I > 2\sigma[I]$ )	0.0384, 0.0559	0.304, 0.0433
$R_i$ , $wR^2$ (all data)	0.0634, 0.0701	0.0732, 0.0667
Goodness-of-fit on $F^2$	1.067	1.092
Data completeness [%]	97.5	98.4

Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ] 1.106 and -1.622 0.862 and -0.761

**Table 2-14.** Crystallographic data of  $[\text{Au}_2(\text{iSSeC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$  and  $[\text{Au}(\text{iSSC} \cdot \text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{BF}_4)_2$

	$[\text{Au}_2(\text{iSSeC})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{TfO})_2$	$[\text{Au}(\text{iSSC} \cdot \text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{BF}_4)_2$
Formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{59}\text{Au}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_3\text{Se}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{AuB}_2\text{F}_8\text{NPS}_2$
Formula weight [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	1759.19	1044.41
Color	colorless	brown
Crystal size [ $\text{mm}^3$ ]	$0.55 \times 0.30 \times 0.11$	$0.53 \times 0.34 \times 0.16$
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [ $\text{\AA}$ ]	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [ $\text{\AA}$ ]	11.053(3)	10.632(4)
<i>b</i> [ $\text{\AA}$ ]	14.511(4)	13.686(6)
<i>c</i> [ $\text{\AA}$ ]	21.471(5)	14.727(5)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	76.166(11)	100.170(14)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	87.916(10)	91.434(12)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	80.245(15)	96.400(14)
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	3295.5(15)	2093.9(13)
<i>Z</i>	2	2
Density (calculated) [ $\text{M} \cdot \text{gm}^{-3}$ ]	1.773	1.656
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.214	3.720
<i>F</i> (000) [e]	1720	1030
Max. and min. Transmission	0.5978 and 0.1616	0.5875 and 0.2432
$\theta$ range [ $^\circ$ ]	3.00 to 27.48	3.05 to 27.49
Reflections collected	32570	20320
Independent reflections	15004	9361
$R_{\text{int}}$	0.0357	0.0328
Data / restraints / parameters.	15004/ 0/ 823	9361/ 0/ 543
Final R indices ( $I > 2\sigma[I]$ )	0.0351, 0.0468	0.0325, 0.0401
$R_I, wR^2$ (all data)	0.0792, 0.0846	0.0849, 0.0941
Goodness-of-fit on $F^2$	1.115	1.170
Data completeness [%]	99.2	97.5

Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ] 2.323 and -1.598 0.872 and -1.500

**Table 2-15.** Crystallographic data of  $[\text{Au}(\text{iSSeC} \cdot \text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{BF}_4)_2$  and  $[\text{Ag}_2(\text{iSSC} \cdot \text{H})_2](\text{BF}_4)_4$

	$[\text{Au}(\text{iSSeC} \cdot \text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Ag}_2(\text{iSSC} \cdot \text{H})_2](\text{BF}_4)_4$
Formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{AuB}_2\text{F}_8\text{NPSSe}$	$\text{C}_{53}\text{H}_{51}\text{Ag}_2\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$
Formula weight [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	1094.34	1594.00
Color	colorless	colorless
Crystal size [ $\text{mm}^3$ ]	$0.253 \times 0.091 \times 0.085$	$0.15 \times 0.12 \times 0.08$
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [ $\text{\AA}$ ]	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P-1$	$P2_1/n$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	10.694(4)	14.064(4)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	13.706(5)	19.926(5)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	14.706(5)	11.865(4)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	100.049(12)	90
$\beta$ [ $^\circ$ ]	91.507(14)	73.488(10)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	96.170(14)	900
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	2107.8(12)	3187.8(15)
$Z$	2	4
Density (calculated) [ $\text{M} \cdot \text{gm}^{-3}$ ]	1.724	1.661
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.510	1.002
$F(000)$ [e]	1072	1592
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.6047	0.9241 and 0.8643
$\theta$ range [ $^\circ$ ]	3.008 to 27.485	3.02 to 27.47
Reflections collected	20773	30515
Independent reflections	9518	7260
$R_{\text{int}}$	0.0418	0.1161
Data / restraints / parameters.	9518/ 0/ 543	7260/ 0/ 398
Final R indices ( $I > 2\sigma[I]$ )	0.0405, 0.0527	0.0612, 0.0955
$R_I, wR^2$ (all data)	0.0989, 0.1082	0.1030, 0.1139
Goodness-of-fit on $F^2$	1.118	1.076
Data completeness [%]	98.5	99.4

Largest diff. peak and hole [ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ] 0.891 and -1.114

0.931 and -0.938

---

**Table 2-16.** Crystallographic data for [Ag(iSSeC·H)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and iSSeC·2H

	[Ag(iSSeC·H) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	iSSeC·2H
Formula	C <sub>53</sub> H <sub>50</sub> B <sub>3</sub> F <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Ag	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>3</sub> Se
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	1376.19	760.63
Color	colorless	colorless
Crystal size [nm]	0.15×0.12×0.08	0.41×0.34×0.24
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
<i>a</i> [Å]	13.239(4)	16.457(5)
<i>b</i> [Å]	16.832(4)	11.971(4)
<i>c</i> [Å]	13.998(3)	16.920(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	116.564(9)	109.472(13)
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2789.8(12)	3087.1(18)
<i>Z</i>	2	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.638	1.637
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.915	1.499
<i>F</i> (000) [e]	1372	1536
Max. and min. Transmission	1.0000 and 0.752	1.0000 and 0.4895
$\theta$ range [°]	2.99 to 25.00	3.02 to 27.47
Reflections collected	21453	28613
Independent reflections	8914	7040
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0465	0.0464
Data/ restraints/ parameters.	8914/ 37/ 750	7040/ 0/ 415
Final R indices (I > 2 $\sigma$ [I])	0.0378, 0.0614	0.0374, 0.0866
<i>R</i> <sub>i</sub> , w <i>R</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0456, 0.0636	0.0498, 0.0927
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.085	1.070
Data completeness [%]	98.4	99.4
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.528 and -0.55	0.918 and -0.473



**Table 2-17.** Crystallographic data for iSSC·Me and iSSC·Et

	iSSC·Me	iSSC·Et
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	577.68	591.70
Color	colorless	colorless
Crystal size [nm]	0.32×0.31×0.24	0.45×0.32×0.26
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.820(6)	9.791(3)
<i>b</i> [Å]	10.104(3)	15.577(6)
<i>c</i> [Å]	17.827(5)	18.513(8)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	107.565(11)	103.775(13)
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2716.8(15)	2742.1(18)
<i>Z</i>	4	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.412	1.433
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.325	0.324
<i>F</i> (000) [e]	1200	1232
Max. and min. Transmission	0.9261 and 0.9032	0.9351 and 0.9063
$\theta$ range [°]	3.02 to 27.48	3.02 to 27.48
Reflections collected	47065	25634
Independent reflections	6077	6238
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0778	0.1340
Data/ restraints/ parameters.	6203/ 0/ 345	6238/ 0/ 354
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ [ <i>I</i> ])	0.0546, 0.1075	0.0891, 0.1620
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0856, 0.1193	0.1951, 0.2332
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051	1.055
Data completeness [%]	99.6	99.2
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.350 and -0.445	0.635 and -0.585

**Table 2-18.** Crystallographic data for iSSeC·Me and iSSeC·Et

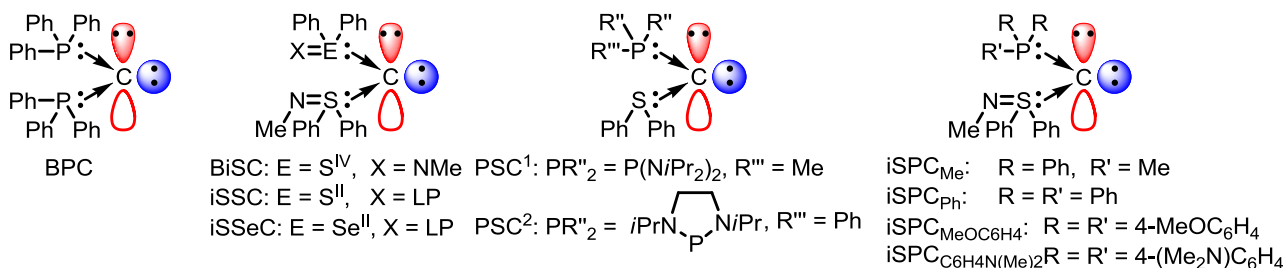
	iSSeC·Me	iSSeC·Et
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Se	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Se
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	624.58	638.60
Color	colorless	colorless
Crystal size [nm]	0.31×0.24×0.22	0.34×0.30×0.30
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.111(3)	10.002(2)
<i>b</i> [Å]	19.090(5)	15.633(4)
<i>c</i> [Å]	12.187(3)	18.549(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	104.046(10)	103.943(10)
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2733.4(12)	2814.9(12)
<i>Z</i>	4	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.518	1.507
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.578	1.534
<i>F</i> (000) [e]	1272	1304
Max. and min. Transmission	0.7228 and 0.6404	0.6561 and 0.6235
$\theta$ range [°]	3.01 to 27.45	2.99 to 27.47
Reflections collected	26390	27044
Independent reflections	6225	6405
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0685	0.0699
Data/ restraints/ parameters.	6225/ 0/ 345	6405/ 0/ 354
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ [ <i>I</i> ])	0.0470, 0.0711	0.0456, 0.0666
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0948, 0.1027	0.0857, 0.0926
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.041	1.044
Data completeness [%]	99.6	99.6
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.796 and -0.530	0.422 and -0.396

## 参考文献

- [1] a) K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2631–2635; b) N. Furukawa, T. Omata, T. Yoshimura, T. Aida, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1619–1622; c) N. Furukawa, T. Yoshimura, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2113–2116; d) T. Yoshimura, E. Tsukurimichi, H. Kita, H. Fujii, C. Shimasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1764–1769; e) T. Yoshimura, H. Kita, K. Takeuchi, E. Takata, K. Hasegawa, C. Shimasaki, E. Tsukurimichi, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1433–1436.
- [2] T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576–2578.
- [3] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–2601.
- [4] a) W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038–5043; b) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617–622; c) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [5] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140–3142.
- [6] a) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900; b) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [7] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [8] P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1939–1941.
- [9] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; b) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094–4099.
- [10] G. Mukherjee, P. Singh, C. Ganguri, S. Sharma, H. B. Singh, N. Goel, U. P. Singh, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8128–8140.
- [11] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784.
- [12] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551–554.
- [13] a) T. Ikeda, Bachelor's thesis, Toyama University, **2001**; b) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788–5791.

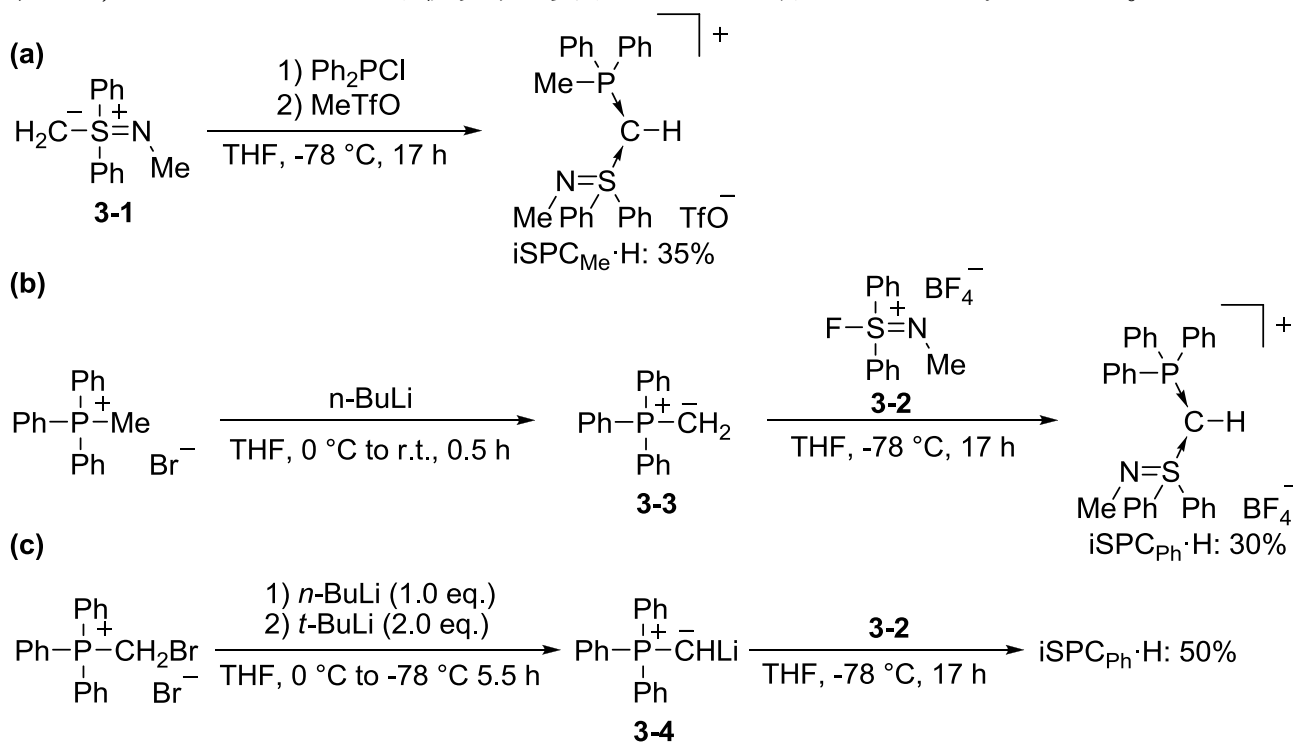
3-1 緒言

これまでに、リンおよび硫黄配位子を有するホスファン(スルファン)カーボン(0) (PSC) に関する報告は、PSCを*P,S*-混合ビスイリドとして見なした Baceiredo らによる報告の2例のみであった (Figure 3-1)<sup>[1]</sup>。この報告の後、Frenking らが、これらのPSCの電子供与能は、ビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC) に匹敵することを予測した<sup>[2]</sup>。しかしながら、これらの報告にもかかわらず、PSCを用いた遷移金属イオンとの反応については、単核銅(I)錯体に限られており、中心炭素のジプロトン化体や、2核金(I)錯体のようなカルボン特有の性質である4電子供与特性に関する報告は行われていなかった<sup>[1a,2]</sup>。また、PSCは、ジアミノ置換基を導入したリンに安定化されているにもかかわらず、熱的に不安定である (PSC<sup>1</sup>: 室温で分解; PSC<sup>2</sup>: m.p. 30–32 °C, Figure 3-1)<sup>[1,3]</sup>。これらリンおよび硫黄配位子を有するカルボンを触媒の配位子として利用するためには、高い安定性を持たせる方法に加え、容易に電子供与能をチューニングできる方法論を確立する必要があった。カルボンは炭素錯体であるという観点から、カルボンの配位子を変化させることで、カルボンの安定性ならびに電子供与能をチューニングできることが考えられた。このため、BPCのホスファン配位子とBiSCのイミノスルファン配位子を組み合わせたカルボンが上記要件を満たす候補となると考えられた。これは、ホスファン配位子は、適切な置換基を選択することで、リン中心の電子供与能を簡単にチューニングすることが可能であり、BiSCのイミノスルファン配位子は、強力なn-σ\*相互作用によって、スルファン配位子よりも強く炭素中心に結合することが考えられたためである。そこで本研究では、イミノスルファン配位子およびホスファン配位子に安定化されたイミノスルファン(ホスファン)カーボン(0)誘導体 (RR'<sub>2</sub>P→C←SPh<sub>2</sub>(=NMe), R = Me, R' = Ph: iSPC<sub>Me</sub>; R = R' = Ph: iSPC<sub>Ph</sub>; R = R' = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>; R = R' = 4-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>) の合成と4電子供与特性の実証ならびに電子供与能の評価を行った。また、iSPC誘導体と銀(I)イオンの錯化反応ならびに得られた銀(I)錯体のカルボントランスファー試薬としての応用についても検討した。

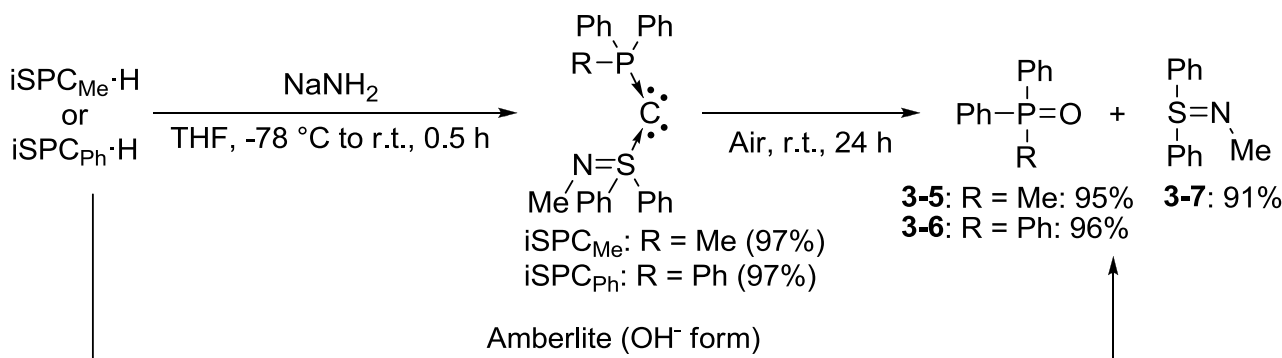


### 3-2 イミノスルファン(ホスファン)カーボン(0) (iSPC) の合成

カルボンの合成は、Scheme 3-1 に示すように、対応するプロトン塩から脱プロトン化することで合成する手法が一般的であるため、iSPC·H が iSPC の前駆体となることが考えられた。このため最初に、イミノスルファン配位子の導入源として、求核性のイミノスルホニウムメチリド **3-1**<sup>[4]</sup> および求電子性のフルオロイミノスルホニウム塩 **3-2** を用いて、iSPC<sub>Me</sub>·H および iSPC<sub>Ph</sub>·H の合成を行った (Scheme 3-1)。iSPC<sub>Me</sub>·H は、イミノスルホニウムメチリド **3-1** と Ph<sub>2</sub>PCI を反応させた後、MeTfO を加えて *P*-メチル化することで、収率 35% で得られた (Scheme 3-1(a))。iSPC<sub>Ph</sub>·H は、イミノフルオロスルホニウム塩 **3-2** とトリフェニルホスホニウムメチリド **3-3** の反応により、30% の収率で合成した (Scheme 3-1(b))。また、**3-3** より求核性の高い  $\alpha$ -リチオイリド **3-4** と **3-2** の反応を行ったところ、iSPC<sub>Ph</sub>·H の収率が 50% に向上した (Scheme 3-1(c))<sup>[5]</sup>。対応するプロトン塩が得られたため、iSPC の合成を行った。iSPC<sub>Me</sub>·H および iSPC<sub>Ph</sub>·H を、THF 中 NaNH<sub>2</sub> を用いて脱プロトン化反応を行ったところ、ほぼ定量的に対応する iSPC<sub>Me</sub> および iSPC<sub>Ph</sub> が得られた (Scheme 3-2)。これら iSPC の安定性を調査したところ、不活性ガス雰囲気下では固体状態および重ベンゼン溶液中で安定であったが、空気中では、即座に対応するホスフィンオキサイド **3-5**, **3-6** およびスルフィミド **3-7** に分解することがわかった (Scheme 3-2)。また、イオン交換樹脂 (IRA-410, OH<sup>-</sup> form) で iSPC<sub>Me</sub>·H および iSPC<sub>Ph</sub>·H を処理したところ、同様の加水分解生成物を与えることがわかった (Scheme 3-2)。このような iSPC の加水分解反応は、正電荷を有するリン中心が、H<sub>2</sub>O または OH<sup>-</sup> の求核攻撃を受けることで進行していると考えられた。

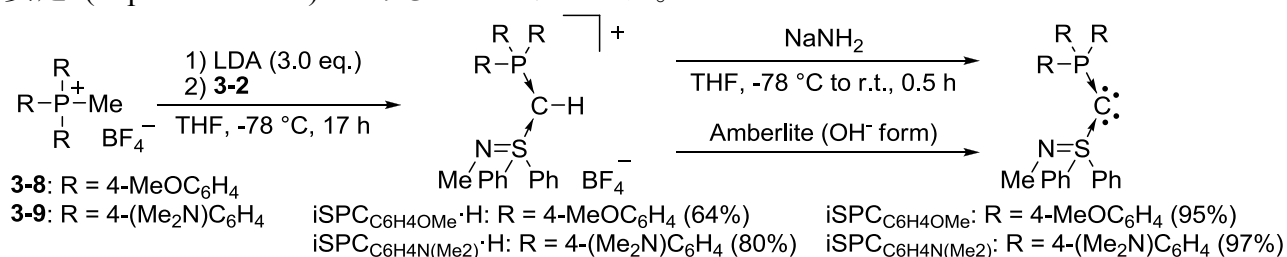


Scheme 3-1. Syntheses of iSPC<sub>Me</sub>·H and iSPC<sub>Ph</sub>·H



**Scheme 3-2.** Syntheses and hydrolysis reaction of iSPC<sub>Me</sub> and iSPC<sub>Ph</sub>

次に、水への安定性を高めた iSPC を合成することを目的に、リン上のフェニル基のパラ位に電子供与性基（メトキシ基またはジメチルアミノ基）を有する iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の合成を検討した (Scheme 3-3)。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>·H は、3 当量の LDA 存在下、**3-2** とトリアリールホスホニウム塩 **3-8** または **3-9** とを反応させることで、それぞれ 64% および 80% の収率で得られた (Scheme 3-3)。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> は、不活性ガス雰囲気下、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>·H を、NaNH<sub>2</sub> を用いて脱プロトン化することで、ほぼ定量的に得られた。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> は、対応するプロトン塩を塩基性イオン交換樹脂で処理することでも、ほぼ定量的に得られた。Scheme 3-3 で得られた iSPC 誘導体の空気中での安定性を調べたところ、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> の半減期は約 24 時間であり、即座に分解する iSPC<sub>Me</sub> および iSPC<sub>Ph</sub> と比較して安定性が高くなっていることがわかった。メトキシ基よりもさらに高い電子供与基であるジメチルアミノ基を有する iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> は、空気中室温で 3 ヶ月以上安定であることに加え、熱にも安定 (m.p. 120-121 °C) であることがわかった。



**Scheme 3-3.** Syntheses of iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> and iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>.

Table 3-1 に、<sup>13</sup>C NMR 測定において観測された iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の中心炭素のシグナルのケミカルシフト値を、BPC, BiSC および対応するプロトン塩のデータとともに示した。iSPC 誘導体の中心炭素は、ダブルットとして観測され、これらの値は、対応するプロトン塩と比較して低磁場シフトしており、BPC と BiSC の中間の値であった。<sup>31</sup>P NMR において、iSPC 誘導体のシグナルは、対応するプロトン塩と比較して高磁場シフトしており、BPC (-2.14 ppm) の値と類似していることがわかった。

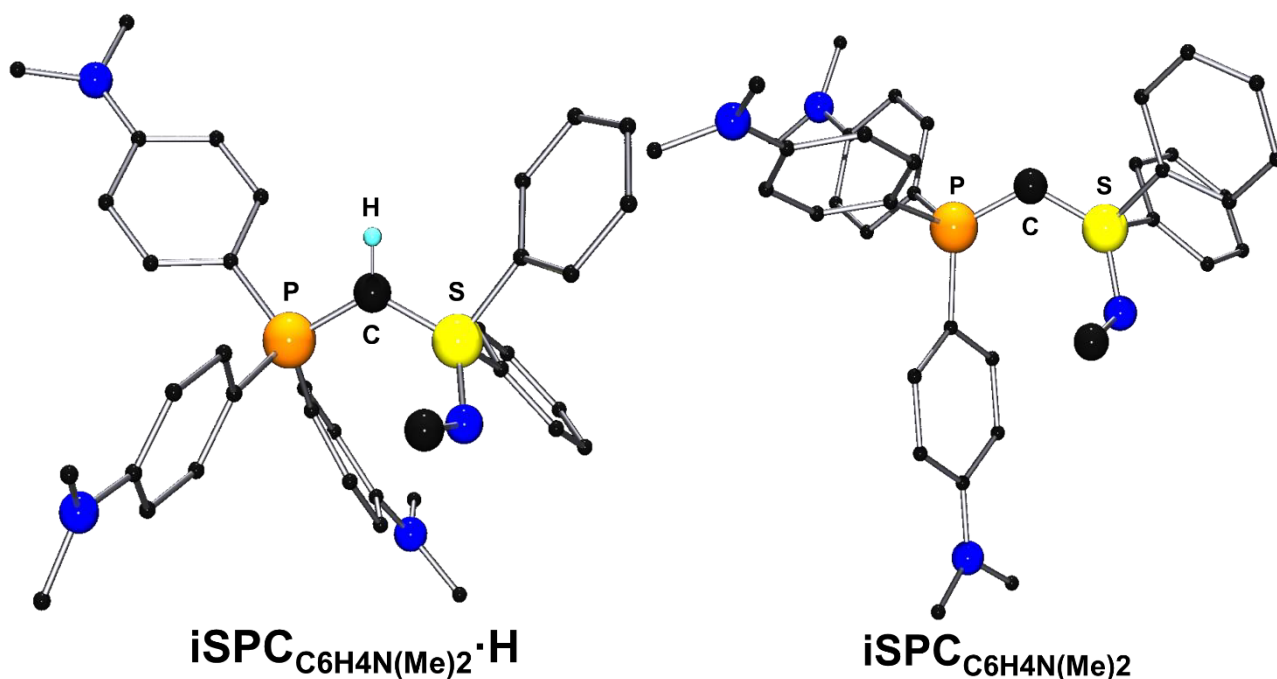
**Table 3-1.** Selected  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra data of  $\text{iSPC}_{\text{Me}}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$ , BPC, BiSC in  $\text{C}_6\text{D}_6$  and their protonated salts  $\text{iSPC}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}\cdot\text{H}$ ,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}\cdot\text{H}$  BPC $\cdot\text{H}$ , BiSC $\cdot\text{H}$  in  $\text{CDCl}_3$

	$^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$J_{\text{cp}}(\text{Hz})$	$^{31}\text{P}(\text{ppm})$
$\text{iSPC}_{\text{Me}}$	21.7	36.5	-8.29
$\text{iSPC}_{\text{Ph}}$	23.1	61.6	-2.64
$\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}$	23.0	57.8	-3.51
$\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$	23.6	67.9	-1.39
BPC <sup>[6]</sup>	12.3	118	-2.14
BiSC	39.9	—	—
$\text{iSPC}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$	12.8	62.4	12.5
$\text{iSPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$	18.4	113.9	15.9
$\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}\cdot\text{H}$	19.4	114.2	13.4
$\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}\cdot\text{H}$	19.7	111.7	12.7
BPC $\cdot\text{H}$ <sup>[6]</sup>	16.8	47	16.3
BiSC $\cdot\text{H}$	39.3	—	—

$\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  および  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}\cdot\text{H}$  の分子構造を X 線構造解析によって明らかにし (Figure 3-2), Table 3-2 に, 主な結合長および結合角とともに BPC, BiSC, PSC<sup>2</sup> およびそれらのプロトン塩の対応するデータをまとめた<sup>[1b,7,8]</sup>。 $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  の P→C 結合長 (1.663 Å) および S→C 結合長 (1.602 Å) は, 対応するプロトン塩より短くなっていた ( $\Delta_{\text{P}\rightarrow\text{C}} = 0.071 \text{ \AA}$ ,  $\Delta_{\text{S}\rightarrow\text{C}} = 0.056 \text{ \AA}$ )。これは, 脱プロトン化とともに P→C 結合のみが短縮する PSC<sup>2</sup> と異なっていた ( $\Delta_{\text{P}\rightarrow\text{C}} = 0.023 \text{ \AA}$ ,  $\Delta_{\text{S}\rightarrow\text{C}} = 0.003 \text{ \AA}$ )<sup>[1b]</sup>。特に,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  の S→C 結合は, カルコゲン配位子に安定化されたカルボンの中で最も短くなっており (1.636–1.684 Å)<sup>[1b,7,8]</sup>, S→C 結合が強くなっていることが示唆された。 $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  の P→C 結合長は, BPC (1.635 Å) より長くなっていたが, PSC (1.667 Å) と同程度であった<sup>[1b,7]</sup>。これらの結合長から,  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  の中心炭素上のローンペア軌道は, イミノスルファン配位子の  $\sigma^*$ 軌道との n- $\sigma^*$ 相互作用によって強く安定化されていることが示された。 $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$  の P→C←S 結合角 (125.6°) は, 対応するプロトン塩 (123.6°) と比較して鈍角化しており, BPC (130.1–143.8°)<sup>[8]</sup>および BiSC (116.8°)<sup>[5b]</sup>の中間の値であった。脱プロトン化とともに鈍角化する傾向は, BPC と同様であり, BiSC および PSC<sup>2</sup> とは対照的であった<sup>[1b,7-9]</sup>。

**Table 3-2.** Comparison of selected bond lengths [Å] and angles [°] of  $i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$ , BPC, BiSC,  $\text{PSC}_2$ , and their protonated salts  $i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H}$ ,  $\text{BPC}\cdot\text{H}$ ,  $\text{BiSC}\cdot\text{H}$ , and  $\text{PSC}_2\cdot\text{H}$

	$i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}$	BPC <sup>[7]</sup>	BiSC <sup>[8]</sup>	$\text{PSC}_2$ <sup>[1b]</sup>	$i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H}}$	$\text{BPC}\cdot\text{H}$ <sup>[7]</sup>	$\text{BiSC}\cdot\text{H}$ <sup>[8]</sup>	$\text{PSC}_2\cdot\text{H}$ <sup>[1b]</sup>
P→C	1.663(3)	1.629(3)– 1.635(5)	–	1.667(3)	1.734(5)	1.699(3)	–	1.690(4)
S→C	1.602(2)	–	1.635(4), 1.636(2)	1.684(3)	1.658(5)	–	1.691(2), 1.695(2)	1.687(3)
E→C←E	125.59(15)	130.1(6)– 143.8(6)	116.8(2)	109.78(17)	123.6(3)	130.4(3)	118.0(1)	116.6(2)



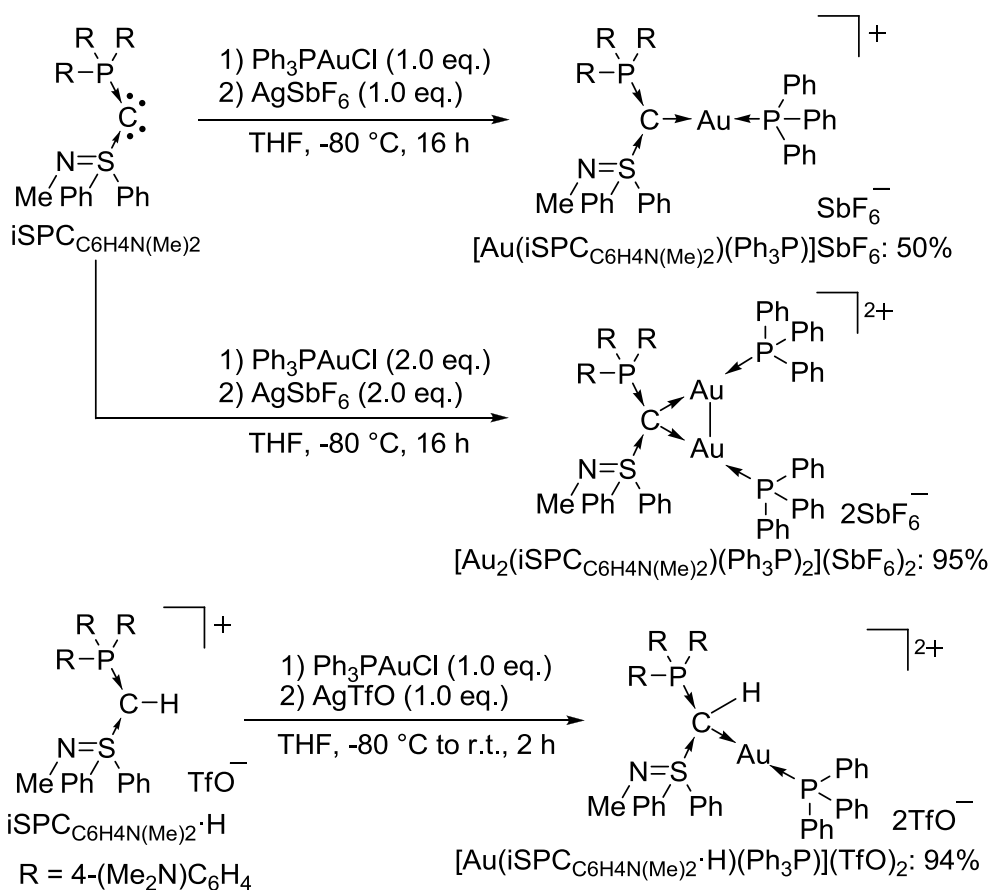
**Figure 3-2.** Molecular structures of  $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H}$  (left) and  $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2$  (right) (Hydrogen atoms (except for that on  $\text{C}_{\text{center}}$ ) and  $\text{BF}_4^-$  anion are omitted for clarity).

### 3-3 2核金(I)錯体およびプロトン化金(I)錯体の合成による4電子供与特性の実証

これまでに、リンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボンの4電子供与特性は明らかにされていないため、 $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2$ を用いて、2核金(I)錯体の合成による4電子供与特性の実証を行った。まず、金(I)イオンに対する配位能を検討するため、単核金(I)錯体の合成を行った。 $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2$ と1当量の $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ を反応させた後、 $\text{AgSbF}_6$ を加えて対アニオン交換を行ったところ、単核金(I)錯体 $[\text{Au}(i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})]\text{SbF}_6$ が得られた(Scheme 3-4)。このため、同様の条件を用いて、2当量の $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ および $\text{AgSbF}_6$ 反応させたところ、目的とする2核金(I)錯体 $[\text{Au}_2(i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$ が、ほぼ定量的に得られた。 $[\text{Au}_2(i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$ の生成から、 $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2$ の中心炭素が4電子供与体として振舞うことが明らかになった。さらに、 $i\text{SPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H}$ と1当量の $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ および $\text{AgTfO}$ を反応させたところ、プロトン化金(I)錯体



[Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> が得られた。配位子がカチオン性にもかかわらず、対応する金(I)錯体を得られたことから、iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub> の 2 つ目のローンペアには、金属イオンに対して配位能を有することが実証された。<sup>31</sup>P NMR において、[Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> , [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> のシグナルは、それぞれシングレット (12.9, 39.8 ppm), トリプレット (27.5, 34.9 ppm, *J*(P,P) = 5.1 Hz) およびダブルット (17.1, 38.6 ppm, *J*(P,P) = 8.1 Hz) として観測された。これらの値は、BPC 単核金(I)錯体 [Au(BPC)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> (15.3, 41.3 ppm) および 2 核金(I)錯体 [Au<sub>2</sub>(BPC)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (27.5, 35.4 ppm) の値と類似していた<sup>[6]</sup>。<sup>13</sup>C NMR において、[Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の中心炭素のシグナルはダブルダブルット (52.6 ppm, *J* = 70.4, 37.7 Hz) として観測されたが、[Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> および [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の中心炭素のシグナルは観測されなかった。



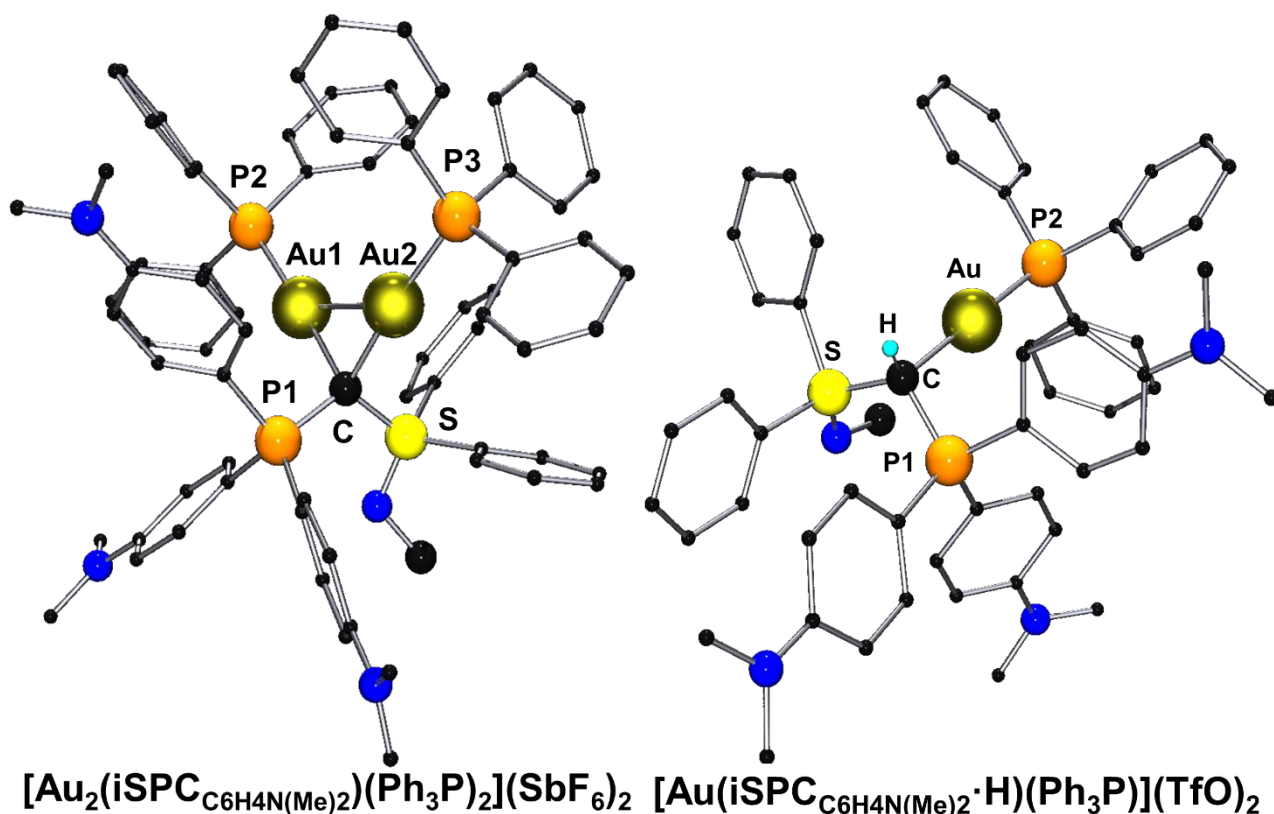
**Scheme 3-4.** Syntheses of gold(I) complexes.

[Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の単結晶 X 線構造解析の結果から、iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub> の中心炭素が金(I)に対して配位していることが明らかになった (Figure 3-3) 。 [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSPCC<sub>6H4N(Me)<sub>2</sub></sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> は、リンおよび硫黄配位子に安定化されたカルบอนを有する初めての 2 核金 (I) およびプロトン金 (I) 錯体である。Table 3-3 に、

[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と [Au(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の主な結合長および結合角とともに , 比較のために [Au<sub>2</sub>(BPC)Cl<sub>2</sub>], [Au<sub>2</sub>(BPC)(Ph<sub>3</sub>P)Cl]SbF<sub>6</sub> および [Au<sub>2</sub>{Ph<sub>3</sub>PCC(OEt)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>]の対応するデータをまとめた<sup>[6,10]</sup>。[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> および [Au(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の C→Au 結合長は, それぞれ 2.118, 2.127 Å および 2.106 Å であり, [Au<sub>2</sub>(BPC)Cl<sub>2</sub>], [Au<sub>2</sub>(BPC)(Ph<sub>3</sub>P)Cl]SbF<sub>6</sub> および [Au<sub>2</sub>{Ph<sub>3</sub>PCC(OEt)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>] とほぼ同程度であったため<sup>[6,10]</sup>, iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub> の中心炭素原子が 2 つの金(I)原子に対して配位していることがわかった。[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の Au–Au 結合長 (2.910 Å) は, 構造決定された 2 核金(I)カルボン錯体の中で最も短くなっており<sup>[6,10]</sup>, Au–Au 相互作用の範囲内 (2.50-3.50 Å) であった<sup>[11]</sup>。[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> と [Au(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の P→C 結合長および S→C 結合長は, それぞれ 1.788 Å, 1.737 Å および 1.817 Å, 1.782 Å であり, iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H の対応する結合長より長くなっていった。またこれらの結合距離は, P–C (1.87 Å) および S–C (1.81 Å) 単結合に近い値となっていた<sup>[12]</sup>。[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の Au←C→Au 結合角 (86.5°) は, 2 核金(I)カルボン錯体の中で最も鋭角化していた。

**Table 3-3.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, [Au(iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub>, [Au<sub>2</sub>(BPC)Cl<sub>2</sub>], [Au<sub>2</sub>(BPC)(Ph<sub>3</sub>P)Cl]SbF<sub>6</sub>, and [Au<sub>2</sub>{Ph<sub>3</sub>PCC(OEt)<sub>2</sub>}Cl<sub>2</sub>]

	[Au <sub>2</sub> (iSPC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(Me) <sub>2</sub> ) (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[Au(iSPC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(Me) <sub>2</sub> ·H) (Ph <sub>3</sub> P)](TfO) <sub>2</sub>	[Au <sub>2</sub> (BPC) Cl <sub>2</sub> ] <sup>[10b]</sup>	[Au <sub>2</sub> (BPC) (Ph <sub>3</sub> P)Cl] SbF <sub>6</sub> <sup>[6]</sup>	[Au <sub>2</sub> {Ph <sub>3</sub> PCC (OEt) <sub>2</sub> }Cl <sub>2</sub> ] <sup>[6]</sup>
<b>Lengths [Å]</b>					
C→Au	2.127, 2.118	2.106	2.078, 2.074	2.127, 2.080	2.103, 2.080
Au–Au	2.910	–	3.143	3.127	2.952
P→Au	2.272, 2.269	2.279	–	2.265	–
P→C	1.788	1.817	1.776	1.759	1.786
E→C E = P, S, or C	1.737	1.782	1.776	1.754	1.425
<b>Angles [°]</b>					
Au←C→Au	86.5	–	98.4	96.1	89.7
C→Au←P	174.3, 176.7	179.4	–	174.6	–
E→C←E E = P, S, or C	115.6	116.3	117.3	119.3	114.2



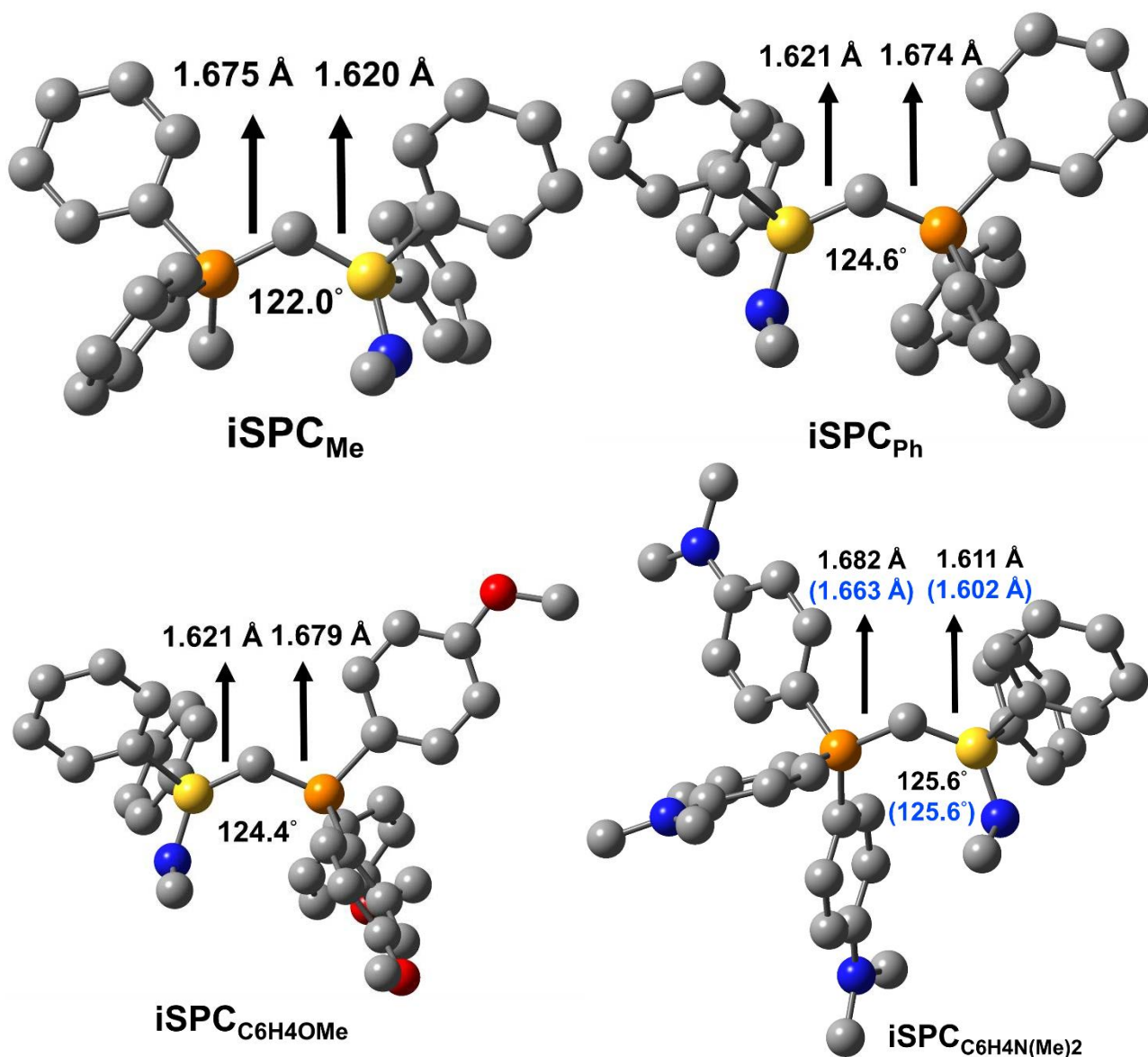
**Figure 3-3.** Molecular structures of  $[\text{Au}_2(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$  (left) and  $[\text{Au}(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2 \cdot \text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{TfO})_2$  (right) (Hydrogen atoms (except for that on C<sub>center</sub>) and  $\text{SbF}_6^-$  and  $\text{TfO}^-$  anions are omitted for clarity).

### 3-4 iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の電子構造

iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の電子構造について知見を得るため、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の構造をもとに B3PW91/6-311G(d,p) レベルで *ab initio* 計算を行った。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の最適化構造は、X線構造と良く一致していた (Figure 3-4)。これらの最適化構造をもとに行った Natural Bond Orbital (NBO) 計算結果の主なデータを Table 3-4-7 に示した。

分子軌道解析の結果から、iSPC の中心炭素上に、 $\pi$  (HOMO) および  $\sigma$  (HOMO-1) 対称性のローンペア軌道が存在していたため、カルボンであることが示された (Figure 3-5-3-8)。iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の中心炭素上の  $\sigma$  性 ( $n\sigma_C$ ) ローンペアの  $s$  性は、それぞれ 33, 32, 33, 31% であり、 $sp^2$  混成に近い値であった (Table 3-4-3-7)。BiSC の  $n\sigma_C$  の  $s$  性 (42%) と比較して  $s$  性が低下していることから、ローンペアの電子供与能が高くなっていることが示唆された。また、 $\pi$  性 ( $n\pi_C$ ) ローンペアの  $p$  性は 100% であった。Natural Population Analysis (NPA) から、iSPC の中心炭素の部分電荷は、-1.38 であり、BPC (-1.55), BiSC (-1.24), iSSC (-1.20), iSSeC (-1.25) および PSC<sup>1</sup> (-1.36 e)<sup>[1a]</sup> と同様であった。iSPC 誘導体の Wiberg 結合定数は、S→C 結合 (iSPC<sub>Me</sub>: 1.31; iSPC<sub>Ph</sub>: 1.30; iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>: 1.31; iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>: 1.34) が、P→C 結合 (iSPC<sub>Me</sub>: 1.25; iSPC<sub>Ph</sub>: 1.26; iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>: 1.24;

iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>: 1.22) より大きくなっており, PSC<sup>2</sup> (P→C: 1.42, S→C: 1.21)<sup>[1b]</sup>と対照的であった。



**Figure 3-4.** Optimized geometries of iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>, and iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> at the B3PW91/6-311G\* level. The hydrogen atoms are omitted for clarity. Some important bond lengths are also given (calculated values in black and experimental values in parentheses).

**Table 3-4.** The calculated NPA charges, occupancies, and Wiberg bond indices for iSPC<sub>Me</sub>

Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.38	$\pi\sigma_c$	1.71	P→C	1.25
P	+1.56	s	33%	S→C	1.31
S	+1.61	$\pi\pi_c$	1.54	S-N	1.13
N	-0.98	p	100%	-	-

**Table 3-5.** The calculated NPA charges, occupancies, and Wiberg bond indices for iSPC<sub>Ph</sub>

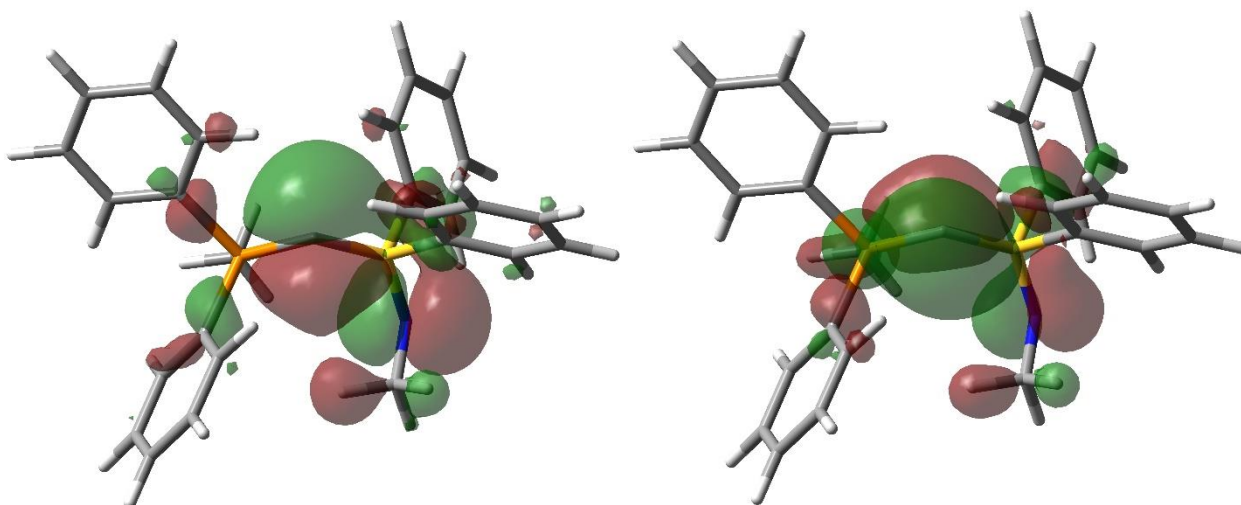
Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.38	$n\sigma_c$	1.70	P→C	1.26
P	+1.58	s	32%	S→C	1.30
S	+1.61	$n\pi_c$	1.54	S-N	1.13
N	-0.96	p	100%	-	-

**Table 3-6.** The calculated NPA charges occupancies, and Wiberg bond indices for iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>

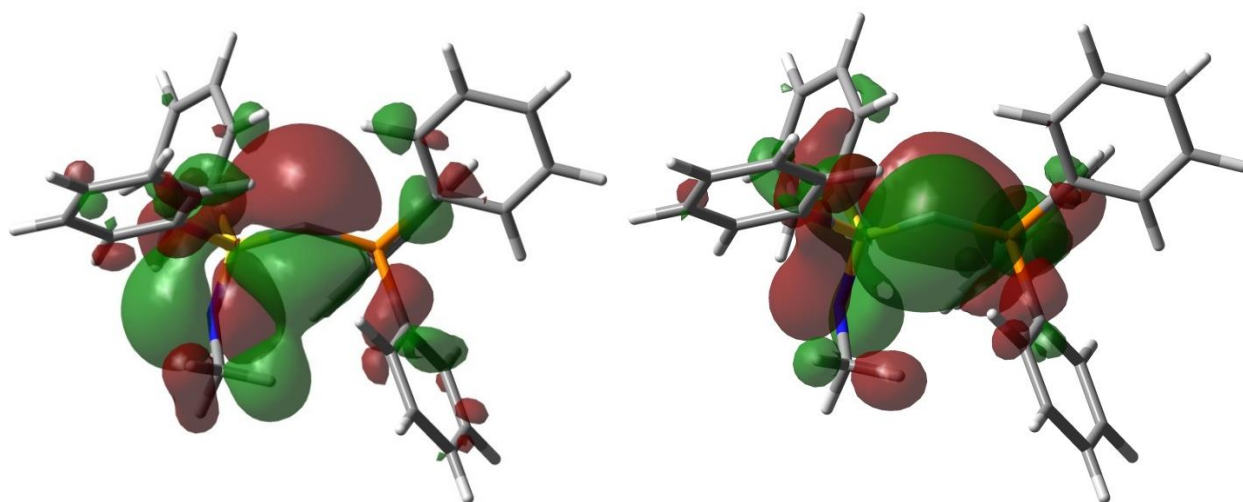
Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.38	$n\sigma_c$	1.70	P→C	1.24
P	+1.59	s	33%	S→C	1.31
S	+1.61	$n\pi_c$	1.54	S-N	1.12
N	-0.99	p	100%	-	-

**Table 3-7.** The calculated NPA charges occupancies, and Wiberg bond indices for iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>

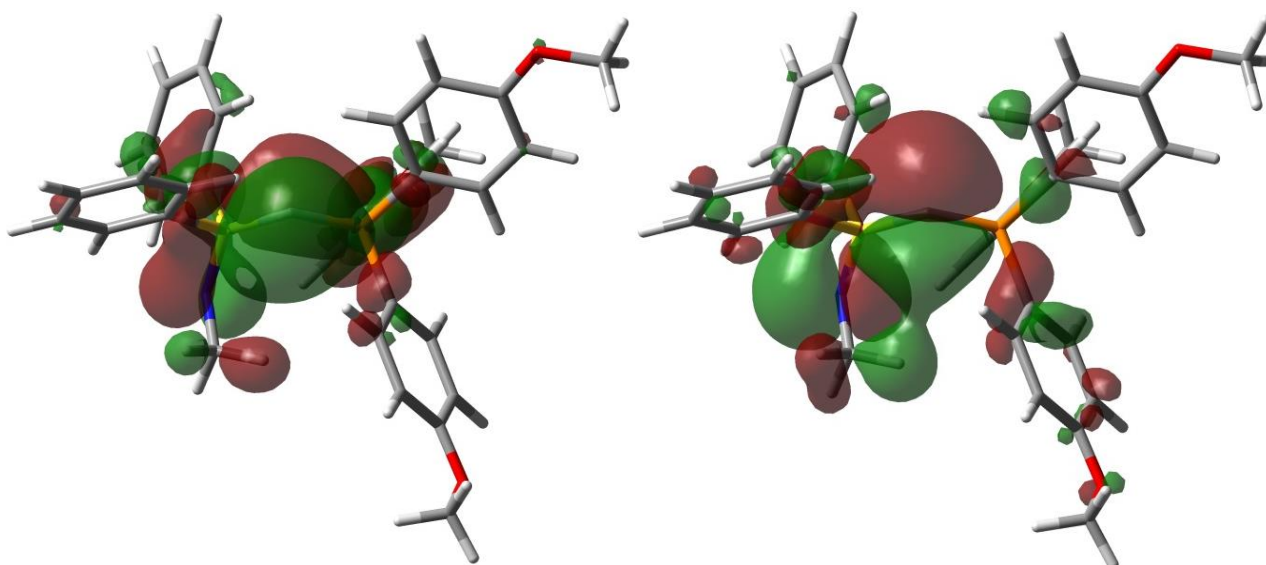
Atoms	NPA charges	Occupancies (Occ.) of LPs		Wiberg bond indices in a.u.(Wi)	
		LP	Occ.	Bond	Wi
C	-1.38	$n\sigma_c$	1.70	P→C	1.22
P	+1.59	s	31%	S→C	1.34
S	+1.61	$n\pi_c$	1.53	S-N	1.13
N	-0.97	p	100%	-	-



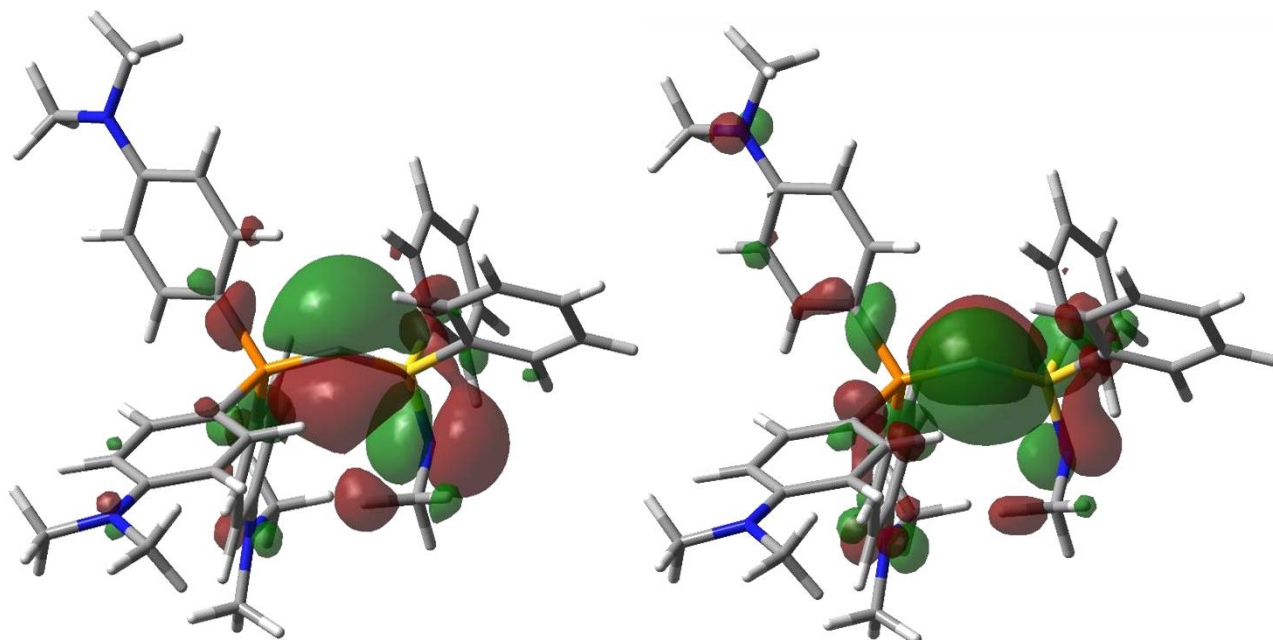
**Figure 3-5.** Shape of the HOMO (left) and HOMO-1 (right) of iSPC<sub>Me</sub>



**Figure 3-6.** Shape of the HOMO (left) and HOMO-1 (right) of  $iSPC_{Ph}$



**Figure 3-7.** Shape of the HOMO (left) and HOMO-1 (right) of  $iSPCC_6H_4OMe$



**Figure 3-8.** Shape of the HOMO (left) and HOMO-1 (right) of  $iSPCC_6H_4N(Me)_2$

この要因は、中心炭素上のローンペアからイミノスルファン配位子の  $\sigma^*$  軌道への強力な逆供与 ( $n\text{-}\sigma^*$  相互作用) であると考え、NBO second-order perturbation analysis を行った (Table 3-8)。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の中心炭素上の 2 組のローンペアは、S–N, S→C<sub>Ph</sub>, P→C<sub>Ar</sub> の  $\sigma^*$  軌道との相互作用 (負の超共役) によって安定化されていることがわかった (Table 3-9)。 $n\sigma_c$  は、 $\sigma^*(\text{S–N}: 11.5 \text{ kcal mol}^{-1})$ ,  $\sigma^*(\text{S}\rightarrow\text{C}_{\text{Ph}}: 10.8 \text{ kcal mol}^{-1})$ ,  $\sigma^*(\text{P}\rightarrow\text{C}_{\text{Ar}}: 19.3 \text{ kcal mol}^{-1})$  と相互作用しており、 $n\pi_c$  は、 $\sigma^*(\text{S–N}: 12.9 \text{ kcal mol}^{-1})$ ,  $\sigma^*(\text{S}\rightarrow\text{C}_{\text{Ph}}: 28.0 \text{ kcal mol}^{-1})$ ,  $\sigma^*(\text{P}\rightarrow\text{C}_{\text{Ar}}: 25.5 \text{ kcal mol}^{-1})$  と相互作用していた。特に、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の硫黄側の  $n_c\text{-}\sigma^*$  相互作用エネルギー ( $E_{\text{total}} = 63.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) は、リン側の  $n_c\text{-}\sigma^*$  相互作用エネルギー ( $E_{\text{total}} = 44.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) よりも大きく、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の S→C 結合長が、P→C 結合長よりも短いことと一致していた。この値は、ジアミノ置換基に安定化された PSC<sup>2</sup> ( $n\text{-}\sigma^*\text{S}: E_{\text{total}} = 31.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $n\text{-}\sigma^*\text{P}: E_{\text{total}} = 66.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[1b]</sup> と対照的である。したがって、イミノスルファン配位子は、 $n\text{-}\sigma^*$  相互作用によってスルフィド配位子よりも中心炭素原子に対して強く結合していることがわかった。他の iSPC 誘導体についても同様の結果が観測された。

**Table 3-8.** NBO second-order perturbation analysis results for iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>, and iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>. Contribution for distribution of two LPs at C<sub>center</sub>

LP	iSPC <sub>Me</sub>		iSPC <sub>Ph</sub>		iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>		iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>	
	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma^*$	Energy [kcal mol <sup>-1</sup> ]
$n\sigma_c$	S–N	11.89	S–N	12.50	S–N	12.59	S–N	11.47
	S–C5	2.96	S–C5	6.24	S–C5	6.38	S–C5	3.83
	S–C6	6.12	S–C6	2.64	S–C6	2.88	S–C11	6.99
	P–C7	14.19	P–C7	11.47	P–C7	1.37	P–C18	1.17
	P–C9	3.81	P–C9	1.54	P–C9	5.32	P–C27	0.96
	P–C11	–	P–C11	5.58	P–C12	11.37	P–C36	17.15
$n\pi_c$	S–N	11.66	S–N	11.26	S–N	11.75	S–N	12.87
	S–C5	25.88	S–C5	0.81	S–C5	0.72	S–C5	28.01
	S–C6	0.83	S–C6	25.84	S–C6	26.48	P–C18	11.96
	P–C7	4.78	P–C7	9.18	P–C7	19.32	P–C27	13.58
	P–C9	4.78	P–C9	19.97	P–C9	1.69	–	–
	P–C11	20.10	P–C11	1.62	P–C12	8.67	–	–

炭素の電子供与能を評価するために、中心炭素上のローンペアに対応する軌道のエネルギー準位を比較したところ (Table 3-9), iSPC<sub>Me</sub> および iSPC<sub>Ph</sub> の HOMO および HOMO–1 のそれぞれの値はほぼ同程度であり、電子供与性置換基を導入した iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の対応するエネルギー準位はそれらより高くなっていることがわかった。iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> の HOMO のエネルギー準位は、BPC とほぼ同程度であり、iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の HOMO エネルギー準位は、これらの炭素の中で最も高いローンペアのエネルギー準位

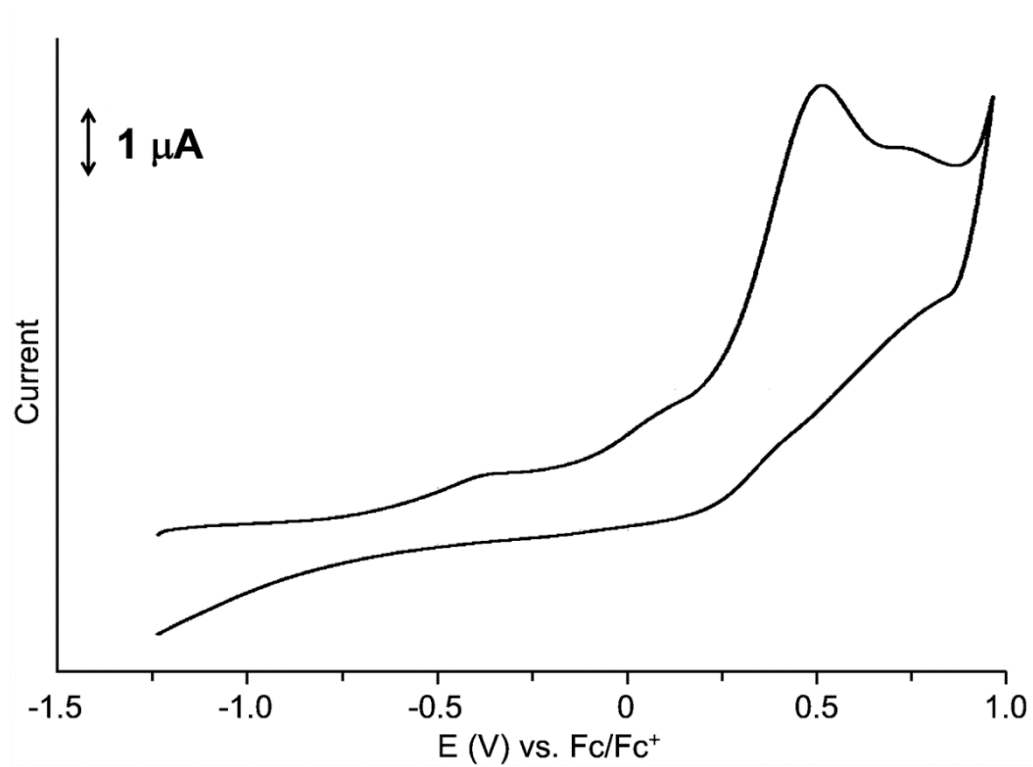
を有することが示された (Table 3-9)。したがって、電子供与性置換基であるトリ[(4-ジメチルアミノ)フェニル]ホスファンを有する  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  が、最も高い電子供与能を有することが示された。さらに、 $iSPC_{Me}$ ,  $iSPC_{Ph}$ ,  $iSPC_{C_6H_4OMe}$  および  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  のプロトン親和力 (PA) 計算を行い (Table 3-9), BPC, BiSC, iSSC および iSSeC の計算値と比較したところ, HOMO および HOMO-1 のエネルギー準位と同様の傾向が見られた。すなわち,  $iSPC_{Me}$  および  $iSPC_{Ph}$  の第一プロトン親和力 (PA(1)) および第二プロトン親和力 (PA(2)) は, BiSC より高く, iSSC および iSSeC と同程度の値となっていた。また,  $iSPC_{C_6H_4OMe}$  のプロトン親和力は, BPC と同程度であり,  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  は, それらカルボンの中でもっとも高い PA(1)ならびに PA(2)を有することが示された。これら理論計算の結果から,  $iSPC$  は, 高い電子供与能および塩基性を有しており, 電子供与性置換基の導入によってそれらの特性を高めることができることが示された。

**Table 3-9.** Experimental values of onset of the first oxidation wave ( $E^{\text{onset}_{ox}}$ ) and calculated energy levels of the HOMO, HOMO-1 and proton affinities (PAs) of  $iSPC_{Me}$ ,  $iSPC_{Ph}$ ,  $iSPC_{C_6H_4OMe}$ ,  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$ , BPC, BiSC, iSSC, and iSSeC at B3PW91/6-311G(d,p)

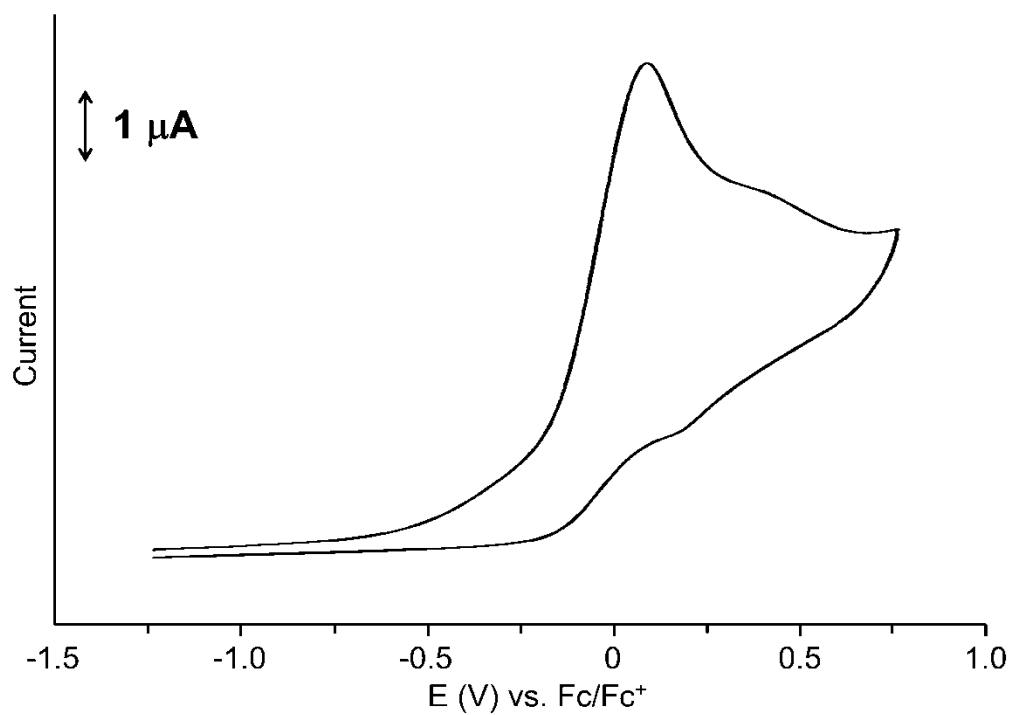
	$E^{\text{onset}_{ox}}$ [V]	HOMO [eV]	HOMO-1 [eV]	PA(1) [kcal mol <sup>-1</sup> ]	PA(2) [kcal mol <sup>-1</sup> ]
$iSPC_{Me}$	–	–5.05	–5.29	287.2	187.0
$iSPC_{Ph}$	–0.84	–5.05	–5.27	286.8	189.6
$iSPC_{C_6H_4OMe}$	–0.97	–4.86	–5.07	292.7	198.4
$iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$	–1.04	–4.58	–4.73	301.6	207.8
BPC	–	–4.82	–5.01	294.8	197.7
BiSC	–0.45	–5.26	–5.56	278.8	182.2
iSSC	–0.73	–5.08	–5.32	288.0	184.4
iSSeC	–0.92	–5.09	–5.36	287.1	187.0

これらの理論計算で得られた結果を実験的に裏付けるために,  $iSPC_{Ph}$ ,  $iSPC_{C_6H_4OMe}$  および  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  の電子供与能を, サイクリックボルタンメトリー測定にて評価した (Table 3-9, Figure 3-9–3-11)。脱水 THF 中, サンプル濃度 3.0 mM, 支持電解質 (テトラブチルアンモニウムパークロレート) 100 mM の条件で, フェロセン/ フェロセニウム (Fc/ Fc<sup>+</sup>) を外部標準として測定を行ったところ, すべてのカルボンにおいて, 不可逆酸化波が観測された。それらの酸化波の接線の値 ( $E^{\text{onset}_{ox}}$ ) はそれぞれ –0.84, –0.97 および –1.04 V であり, カルボンの電子供与能は,  $iSPC_{Ph} < iSPC_{C_6H_4OMe} < iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  の順で高くなることがわかった。また,  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  の  $E^{\text{onset}_{ox}}$  は, BiSC, iSSC および iSSeC より低い値であったため, これらのカルボンより電子供与能が高いことがわかった。したがって, ホスファン配位子のフェニル基上に電子供与性置換基を導入することで, カルボンの電子供与能が高くなることが明らかになった。

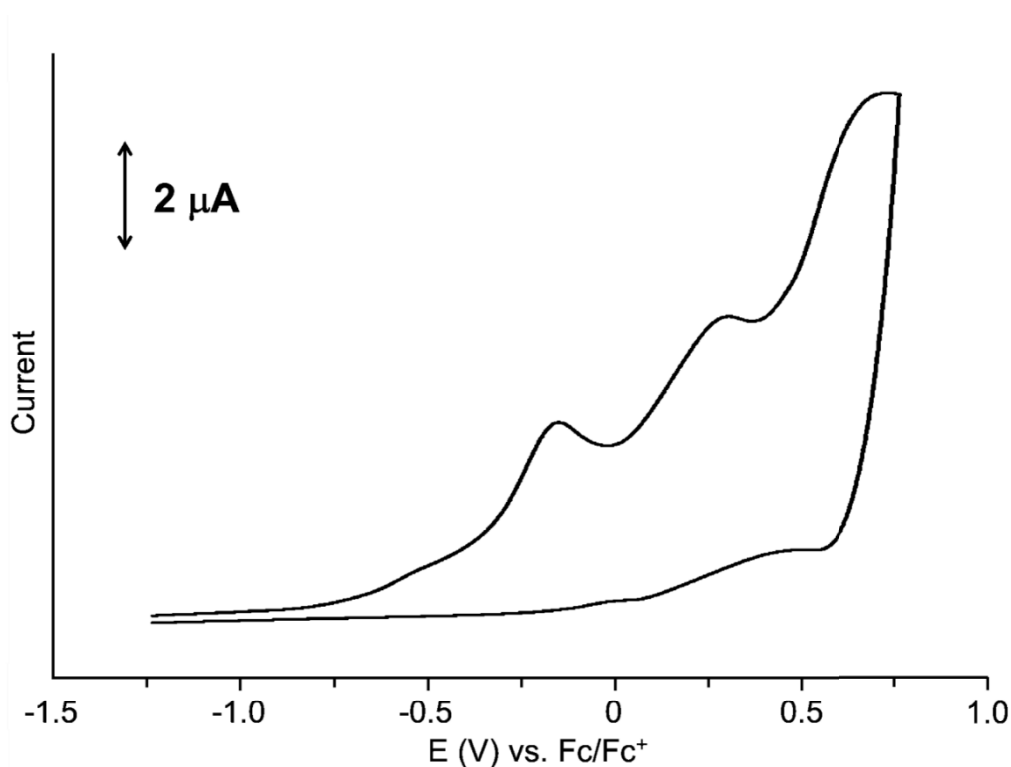




**Figure 3-9.** Cyclic voltammogram of iSPC<sub>Ph</sub>



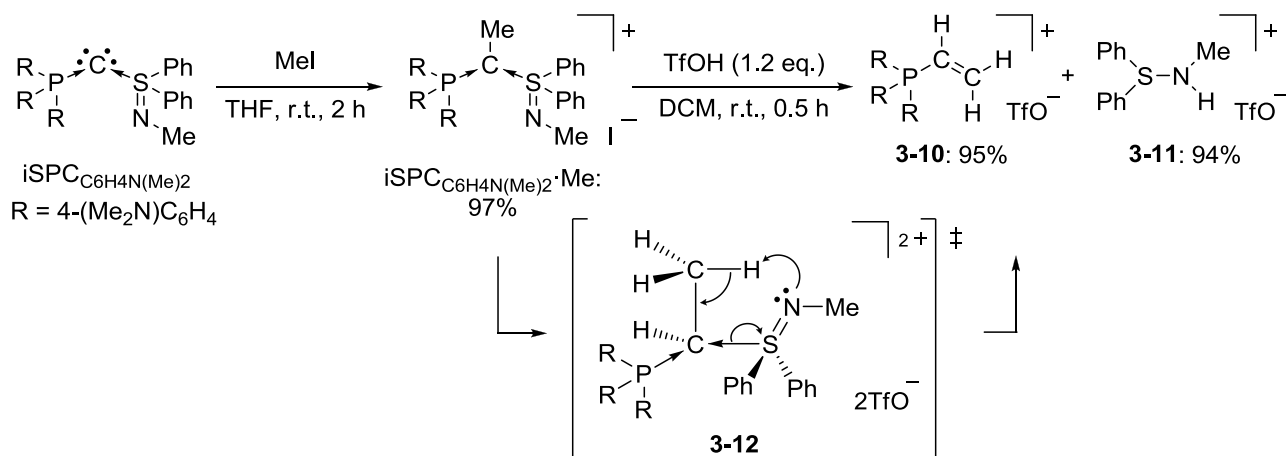
**Figure 3-10.** Cyclic voltammogram of iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>



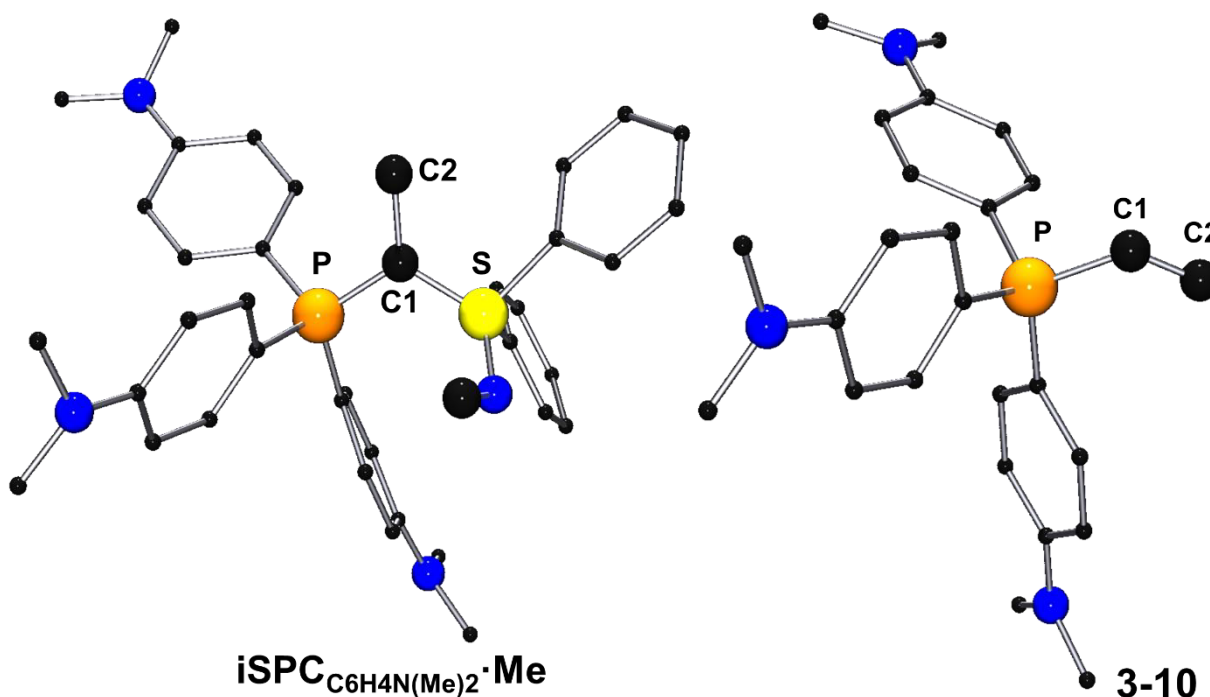
**Figure 3-11.** Cyclic voltammogram of  $iSPCC_6H_4N(Me)_2$

### 3-5 $iSPCC_6H_4N(Me)_2$ と求電子剤の反応

$iSPCC_6H_4N(Me)_2$  の 2 核金(I)およびプロトン化金(I)錯体が得られたため、求電子剤に対する  $iSPC$  の反応性を調査した。 $iSPCC_6H_4N(Me)_2$  とヨードメタンを反応させたところ、対応するメチル体  $iSPCC_6H_4N(Me)_2 \cdot Me$  がほぼ定量的に得られ、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Scheme 3-5, Figure 3-12)。これらの結果より、 $iSPCC_6H_4N(Me)_2$  の中心炭素は求核性を有することがわかった。 $iSPCC_6H_4N(Me)_2 \cdot Me$  の生成は、単結晶 X 線構造解析によって明らかにし (Figure 3-12)、その分子構造から C-メチル化体であることがわかった。次に、 $iSPCC_6H_4N(Me)_2 \cdot Me$  と TfOH を  $CH_2Cl_2$  中で反応させたところ、ビニルスルホニウム塩 **3-10** およびアミノスルホニウム塩 **3-11** がほぼ定量的に得られた。**3-10** の構造は X 線構造解析によって明らかにした (Figure 3-12)。**3-10** および **3-11** の生成から、Scheme 3-5 に示したような反応機構で反応が進行していると考えられ、その中で、 $iSPCC_6H_4N(Me)_2$  の中心炭素に求電子剤が 2 つ結合したジカチオン体 **3-12** が中間体として生成していることが示された。その反応は、 $iSPCC_6H_4N(Me)_2 \cdot Me$  の中心炭素が TfOH によってプロトン化されることで **3-12** が生成し、続いてイミノスルファン配位子上の窒素原子による  $\beta$  位脱プロトン化が起こり、 $S \rightarrow C$  結合の解裂を伴って **3-10** および **3-11** を生成する機構である (Scheme 3-5)。これらの結果から、 $iSPCC_6H_4N(Me)_2$  は、中間体として中心炭素上がプロトンおよびメチル化された誘導体を生成していることが示唆され、その中心炭素が 2 つの求電子剤と結合できることが示された。



**Scheme 3-5.** Synthesis and reaction of  $\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2 \cdot \text{Me}$

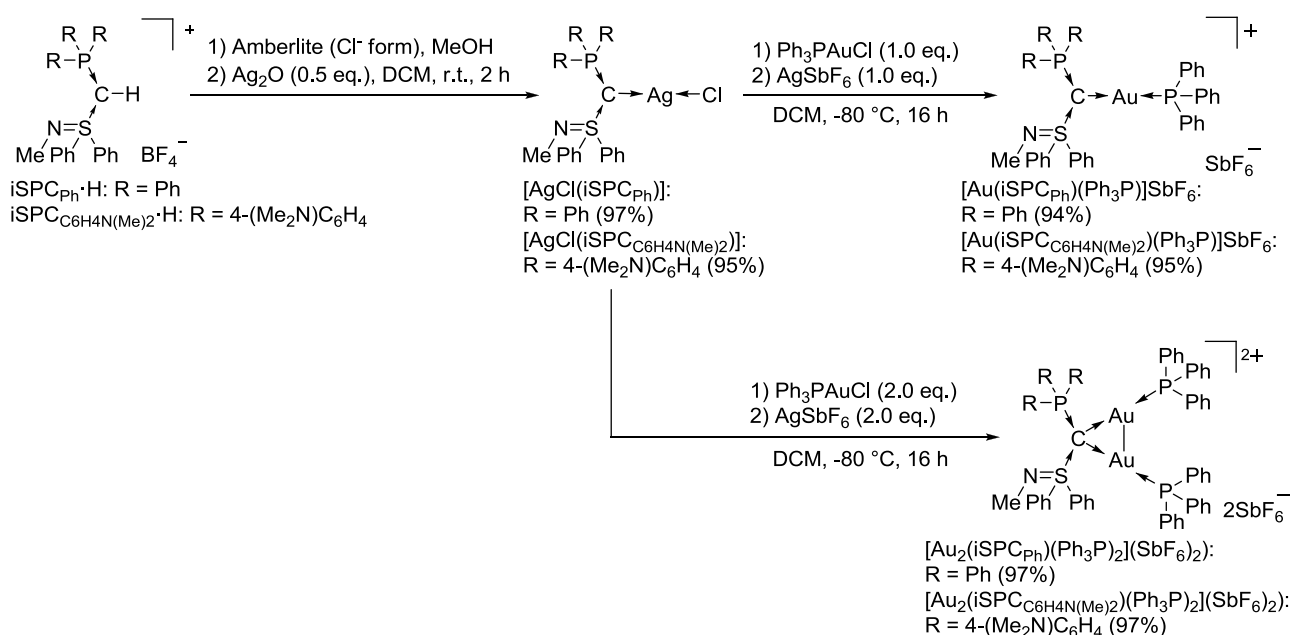


**Figure 3-12.** Molecular structures of  $\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2 \cdot \text{Me}$  (left) and **3-10** (right) (Hydrogen atoms, I<sup>-</sup>, and TfO<sup>-</sup> anion are omitted for clarity).

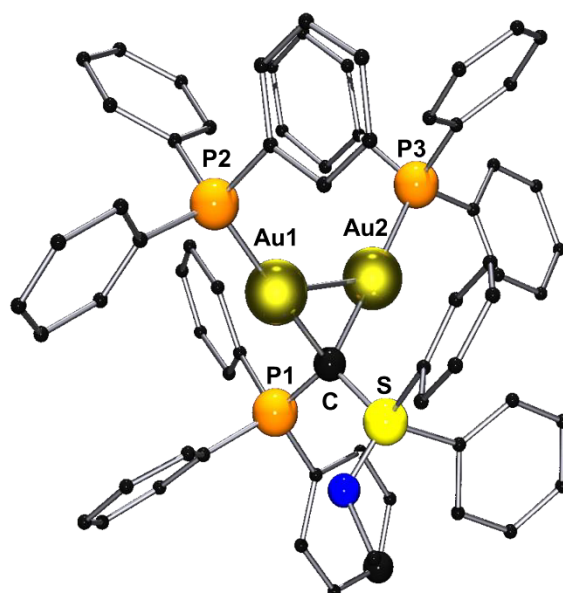
### 3-6 カルボン銀(I)錯体の合成とカルボントランスファー試薬としての応用

リンおよび硫黄に安定化された炭素の有用性を拡張するため、iSPCを配位子とした銀(I)錯体の合成を行った。最近、Ag<sub>2</sub>Oを用いたNHC·Hの脱プロトン化および錯化反応によって、NHC銀(I)錯体の容易な合成法が広く用いられている<sup>[14]</sup>。また、この方法で合成したNHC銀(I)錯体は、カルボントランスファー試薬として様々なNHC金属錯体の合成に用いられている<sup>[14]</sup>。しかしながら、この合成方法を、高周期典型元素を有するカルボン銀(I)錯体の合成に応用した報告はなかった。そこで、空気および水に不安定なiSPC<sub>Ph</sub>と、それらに安定なiSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>を用いて、カルボン銀(I)錯体の合成を行った。iSPC<sub>Ph</sub>およびiSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>の対応する塩酸塩と、Ag<sub>2</sub>O (0.5当量)をジクロロメタン(DCM)中で反応さ

せたところ、室温で速やかに反応が進行し、対応する銀(I)錯体 $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$ および $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})\text{Cl}]$ がほぼ定量的に得られた (Scheme 3-6)。 $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$ が生成したことから、この手法が空気および水に不安定なカルボン種にも応用可能であることが明らかになった。 $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$ および $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})\text{Cl}]$ が NHC 銀(I)錯体と同様なカルボントランスファー試薬として機能するか検討するために、 $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$ および $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})\text{Cl}]$ と $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]/\text{AgSbF}_6$ の反応による金(I)錯体の合成を行った (Scheme 3-6)。その結果、 $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$ および $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})\text{Cl}]$ のトランスメタル化反応が進行し、目的とする単核金(I)錯体 $[\text{Au}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})(\text{Ph}_3\text{P})]\text{SbF}_6$ および $[\text{Au}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})(\text{Ph}_3\text{P})]\text{SbF}_6$ および2核金(I)錯体 $[\text{Au}_2(\text{iSPC}_{\text{Ph}})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$ および $[\text{Au}_2(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$ が得られた。2核金(I)錯体 $[\text{Au}_2(\text{iSPC}_{\text{Ph}})(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$ の分子構造は、単結晶 X 線構造解析によって明らかにした (Figure 3-13)。これらの結果から、カルボン塩酸塩と $\text{Ag}_2\text{O}$ の反応により、空気および水に対して不安定なカルボンでもカルボン銀(I)錯体が容易に得られ、それらの銀(I)錯体は、カルボントランスファー試薬として振舞うことを実証した。



**Scheme 3-6.** Syntheses and transmetalation of Ag complex  $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{Ph}})\text{Cl}]$  and  $[\text{Ag}(\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2})\text{Cl}]$



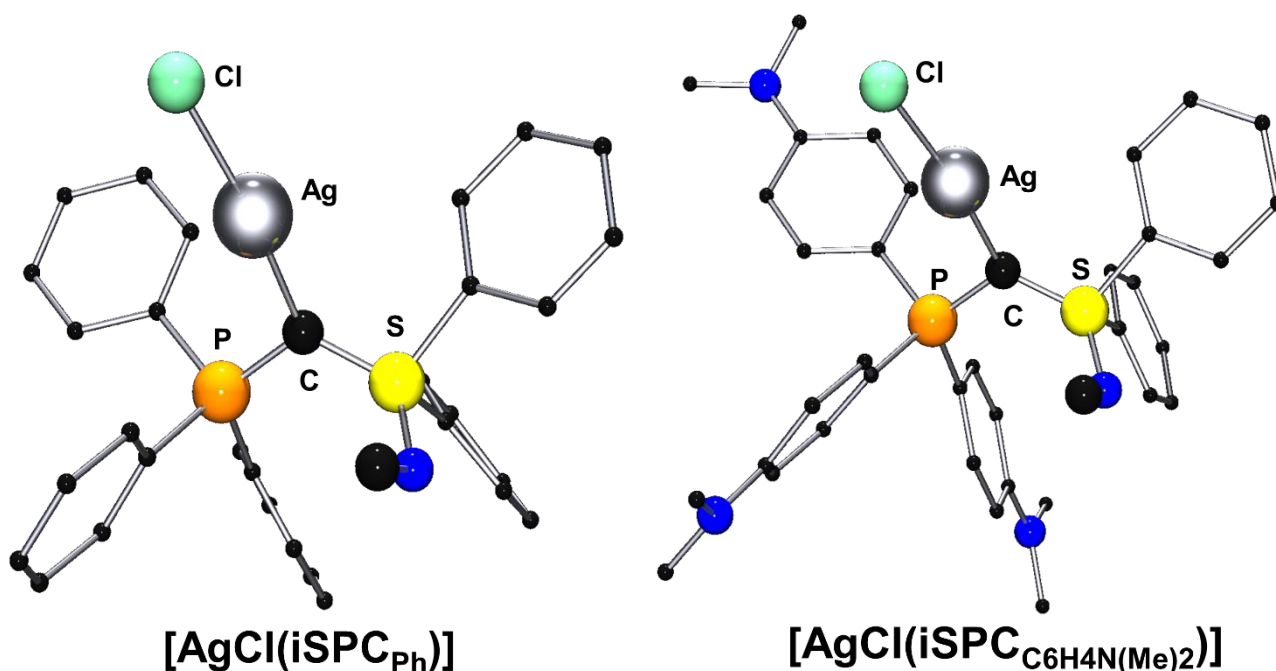
**[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

**Figure 3-13.** Molecular structure of [Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (Hydrogen atoms and SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> anions are omitted for clarity).

[Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] および [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)Cl] の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにし (Figure 3-14), Table 3-10 に [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] と [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)Cl] の主な結合長および結合角をまとめた。[Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] および [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)Cl] の C→Ag 結合長は, [Ag(BPC)<sub>2</sub>]Cl の対応する結合長 (2.115–2.134 Å) と同程度であった<sup>[15]</sup>。[Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] および [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)Cl] の P→C 結合長は, [(BPC)<sub>2</sub>·Ag]Cl (1.656–1.690 Å) より長くなっていた。また, これらの銀(I)錯体の S→C 結合長は, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>·H の中間の値となっていた。

**Table 3-10.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] and [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)Cl]

	[Ag(iSPC <sub>Ph</sub> )Cl]	[Ag(iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> )Cl]
Lengths [Å]		
C→Ag	2.131	2.098
P→C	1.711	1.728
S→C	1.648	1.636
Angles [°]		
C→Ag←C	—	—
C→Ag←Cl	172.1	172.6
E→C←E	121.9	119.1



**Figure 3-14.** Molecular structures of [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] (left) and [Ag(iSPCC<sub>6H4N(Me)2</sub>)Cl] (right) (Hydrogen atoms are omitted for clarity).

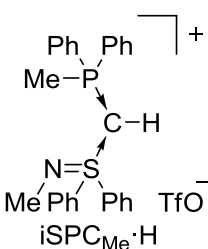
### 3-7 結言

本研究では、イミノスルファンおよびホスファン配位子に安定化された新規カルボン iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> を合成し、4 電子供与特性の実証ならびに電子供与性置換基を導入した誘導体に関する電子供与能の評価を行った。iSPC を配位子としたプロトン化金(I)錯体ならびに 2 核金(I)錯体の合成から、iSPC の 4 電子供与特性を実証した。iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> および iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> に対する分子軌道計算ならびにサイクリックボルタンメトリー測定から、配位子に電子供与性置換基を導入することで、カルボン炭素の電子供与能が高くなることを明らかとした。最も電子供与能の高いトリ[4-(ジメチルアミノ)フェニル]ホスファンを配位子とした iSPC 誘導体は、熱、空気および水に安定な初めてのリンおよび硫黄配位子に安定化されたカルボンであった。したがって、カルボン炭素の電子供与能ならびに反応性は、配位子上への電子供与性置換基の導入によってチューニング可能であることを見出した。さらにそれらカルボン金属錯体の容易な合成法として、Ag<sub>2</sub>O とカルボン塩酸塩を用いたカルボン銀(I)錯体の合成ならびに、それらカルボントランスファー試薬としての利用法を提供した。これらの結果は、電子供与能のチューニング法に加え、熱、空気および水に安定なカルボンの新たな設計法であり、さらにそれらカルボンを配位子とした金属錯体の容易な合成法を提供しており、カルボン分野の発展に大きく寄与する。

### 3-8 実験

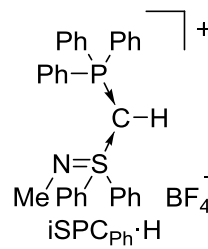
#### 3-8-1 $i\text{SPC}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$ , $i\text{SPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$ , $i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}\cdot\text{H}$ および $i\text{SPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2}\cdot\text{H}$ の合成

##### $i\text{SPC}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$ の合成

  $i\text{SPC}_{\text{Me}}\cdot\text{H}$  +  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却した  $N,S$ -ジメチル- $S,S$ -ジフェニルイミノスルホニウムトリフレート (370 mg, 1.0 mmol) の THF (20 mL) 溶液に LDA (1.5 mL, 2.0 M THF/ヘプタン/エチルベンゼン溶液 3.0 mmol) を加えた後, 0.5 時間かけて室温まで昇温することでイミノスルホニウムメチリド **3-1** を発生させた。得られた溶液を  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (0.2 mL, 0.5 mmol) を加えた。一晩攪拌した後,  $\text{MeTfO}$  (0.11 mL, 1.0 mmol) を加えて 2 時間かけて室温まで昇温した。純水 (10 mL) で反応停止し,  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL x 3) で抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで脱水, DCM でろ過し, 減圧乾燥した。得られた固体を  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶して  $i\text{SPC}\cdot\text{H}$  (88 mg, 収率 30%) を得た。 $i\text{SPC}\cdot\text{H}$  の単結晶は,  $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$  による 2 液再結晶で作成した。

$i\text{SPC}\cdot\text{H}$ : m.p. 161-162  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.29 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.5$  Hz, 3H), 2.62 (s, 3H), 3.68 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.5$  Hz, 1H), 7.47-7.52 (m, 10H), 7.59 (td,  $J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.67 (dd,  $J_{\text{PH}} = 13.5$  Hz, 7.5 Hz, 4H), 7.99 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1.8 Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 62.4$  Hz, PCH), 18.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 108.7$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 30.1 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 124.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 92.0$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 127.2, 129.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.7$  Hz), 129.9, 131.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz), 133.3, 133.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.90$  Hz), 139.2 ( $\text{SC}_{\text{ipso}}$ );  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -79.1;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.46.

##### $i\text{SPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$ の合成

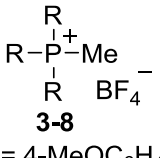
  $i\text{SPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$  + 合成法 1: 無水条件下, 室温 THF (20 mL) 中でメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド (357 mg, 1.0 mmol) に 1.64 M  $n\text{-BuLi}$ /ヘキサン溶液 (0.61 mL, 1.0 mmol) を加えてメチル(トリフェニル)ホスホニウムイリド (**3-3**) を発生させた。この溶液を, フルオロイミノスルホニウム塩 **3-2** (160 mg, 0.5 mmol) の THF (10 mL) 溶液に加えて翌日まで昇温させた。純水 1.0 mL で反応停止させ, 純水 20 mL を加えてジエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) (20 mL x 3 回) で抽出した。この溶液を脱水処理後に減圧濃縮させ, 淡褐色油状物質 (201 mg) を得た。得られた油状物質を  $\text{Et}_2\text{O}$  洗浄後にメタノール/ $\text{Et}_2\text{O}$  で再結晶し, 化合物  $i\text{SPC}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}$  の白色固体を得た (収量 86.6 mg, 収率 30%)。

合成法 2: 無水条件下, 室温 THF (20 mL) 中でブロモメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド (1.31 g, 3.0 mmol) に, 1.63 M  $n\text{-BuLi}$ /ヘキサン溶液 (1.8 mL, 3.0 mmol) を加えた後,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し, 1.54 M  $t\text{-BuLi}$ /ペンタン溶液 (3.9 mL, 6.0 mmol) を加えて 4 時間攪

拌させ、リチオメチル(トリフェニル)ホスホニウムイリド (**3-4**) を発生させた。この溶液を、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  の **3-2** (963 mg, 3.0 mmol) THF (20 mL) 溶液に加えて、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  で翌日まで反応させた。翌日、純水 5.0 mL で反応停止させ、純水 50 mL を加えて Et<sub>2</sub>O と THF の混合溶液 (Et<sub>2</sub>O : THF = 4 : 1, 50 mL×3 回) で抽出した。この溶液を脱水処理後に減圧濃縮させ、褐色固体 (1.54 g) を得た。得られた固体を Et<sub>2</sub>O 洗浄後に MeOH/ Et<sub>2</sub>O で再結晶し、化合物 iSPC<sub>Ph</sub>·H の白色固体を得た (収量 866 mg, 収率 50%)。

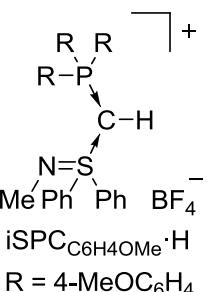
iSPC<sub>Ph</sub>·H: m.p. 179-181  $^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.58 (s, 3H), 3.80 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6.0 Hz, 1H), 7.44-7.53 (m, 12H), 7.60-7.61 (m, 3H), 7.62-7.68 (m, 6H), 7.95-7.99 (m, 4H); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>)  $\delta$  2.62 (s, 3H), 4.16 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 5.0 Hz, 1H), 7.43-7.48 (m, 8H), 7.50-7.55 (m, 6H), 7.57-7.64 (m, 6H), 7.76-7.81 (m, 6H), 8.10-8.13 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  18.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 113.9 Hz, PCS), 30.2 (s, NCH<sub>3</sub>), 122.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 93.3 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 127.1, 129.5 (d, J<sub>PC</sub> = 12.8 Hz), 130.0, 133.1, 133.5 (d, J<sub>PC</sub> = 10.8 Hz), 133.8 (d, J<sub>PC</sub> = 3.0 Hz), 139.4 (d, J<sub>PC</sub> = 4.0 Hz, SC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -155.0 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  15.86 ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>BF<sub>4</sub>NPS: C 66.56, H 5.06, N 2.43; Found C 66.39, H 5.16, N 2.71.

### 3-8 の合成


 トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン (7.04 g, 20.0 mmol) と Me<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> (2.95 g, 20.0 mmol) を DCM 中 0  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間反応させ、減圧濃縮して白色粉末を得た (収量 9.07 g, 収率 99%)。

**3-8**: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.72 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.0 Hz, 3H), 3.90 (s, 9H), 7.12-7.16 (m, 6H), 7.50-7.56 (m, 6H); <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  18.7.

### iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H の合成


 無水条件下、ホスホニウム塩 **3-8** (454 mg, 1.0 mmol) と **3-2** (321 mg, 1.0 mmol) の混合物に THF を加えて  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却した後、2.0 M リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 溶液 (1.5 mL, 3.0 mmol) を加えて一晩反応させた。純水で反応停止し、DCM で抽出した。脱水処理後に減圧濃縮して、MeOH で洗浄、ろ過し、目的生成物の白色粉末を得た。さらにろ液を減圧濃縮し、MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで目的生成物を得た (収量 427 mg, 収率 64%)。

iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H: m. p. 179-180  $^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.56 (s, 3H), 3.57 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6.0 Hz, 1H), 3.87 (s, 9H), 6.97-6.99 (m, 6H), 7.43-7.50 (m, 6H) 7.51-7.58 (m, 6H), 7.94-7.97 (m, 4H) ppm;



$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 114.2$  Hz, PCS), 30.1 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 55.7 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 113.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 100.6$  Hz,  $\text{PC}_{\text{ipso}}$ ), 115.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.8$  Hz), 127.1, 129.8, 132.9, 135.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.6$  Hz), 139.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz), 163.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.5$  Hz,  $\text{SC}_{\text{ipso}}$ ) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -155.0 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.41 ppm: Elemental analysis: Calcd. (%) for  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{NO}_3\text{PS}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : C 61.96, H 5.25, N 2.06; Found C 62.30, H 5.40, N 2.25.

### トリ[4-(ジメチルアミノ)フェニル]ホスフィンの合成

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{P} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
 無水条件下, 2.0 L 四口フラスコにマグネシウム切削片(Mg) (27.3 g, 1.13 mol) と無水塩化リチウム (31.8 g, 0.75 mol) と無水 THF (500 mL) を加えて氷冷した。別の 500 mL 三口フラスコに 4-ブロモジメチルアニリン (150 g, 0.75 mol) と無水 THF (200 mL) を加えて氷冷した。氷冷後, Mg 溶液にヨウ素を 1 欠片加えてから 4-ブロモジメチルアニリン溶液を少量滴下した。反応開始後, 反応継続可能な程度に冷却しながらゆっくりと化合物 **2-30** 溶液を滴下した。全量滴下後, 常温まで昇温しながら 30 分攪拌した。再度氷冷し, 三臭化リン (23.5 mL, 0.25 mol) をゆっくり滴下した。全量を加えた後, 常温まで昇温しながら 20 分程度攪拌した。攪拌後, 再度氷冷し, 氷冷した純水 (100 mL) を加えて反応停止させた。さらに塩化アンモニウム水溶液 (500 mL) を加えてベンゼンで抽出 (300 mL $\times$ 6 回)後, 脱水処理, 減圧濃縮し, 目的生成物の黄色粉末を得た (収量 78.3 g, 収率 80%)。

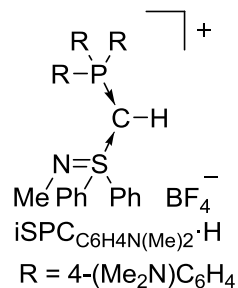
トリ[4-(ジメチルアミノ)フェニル]ホスフィン:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.94 (s, 18H), 6.67-6.69 (m, 6H), 7.19-7.23 (m, 6H) ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -10.73 ppm.

### 3-9 の合成

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{P}^+\text{Me} \\ | \\ \text{R} \quad \text{BF}_4^- \\ \text{3-9} \end{array}$$
 ホスホニウム塩 **3-8** の合成と同様に, トリ[4-(ジメチルアミノ)フェニル]ホスフィン **2-27** (19.6 g, 50.0 mol) と  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  (16.1 g, 50.0 mmol) を DCM 中 0  $^\circ\text{C}$  で 3 時間反応させ, 減圧濃縮して黄土色粉末を得た (収量 49.3 g, 収率 99%)。

**3-9**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.46 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.0$  Hz, 3H), 3.07 (s, 18H), 6.76-6.80 (m, 6H), 7.27-7.33 (m, 6H).

### iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>·H の合成

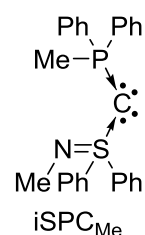


無水条件下、ホスホニウム塩 **3-9** (4.93 g, 10.0 mmol) と化合物 **3-2** (3.21 g, 10.0 mmol) の混合物に THF を加えて -78 °C に冷却した後、2.0 M リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 溶液 (15.0 mL, 30.0 mmol) を加えて一晩反応させた。純水で反応停止し、ジクロロメタンで抽出した。脱水処理後に減圧濃縮すると淡褐色粉末 (7.71 g) が得られた。これをメタノールで洗浄、ろ過し、目的生成物の白色粉末を得た。さらにろ液を減圧濃縮し、MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで目的生成物を得た (収量 5.65 g, 収率 80%)。

iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>·H: m. p. 189-190 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.67 (s, 3H), 3.03 (s, 18H), 3.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6.0 Hz, 1H), 6.63-6.65 (m, 6H), 7.34-7.38 (m, 6H) 7.42-7.45 (m, 6H), 7.88-7.90 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.67 (s, 3H), 2.99 (s, 18H), 3.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 5.0 Hz, 1H), 6.66-6.70 (m, 6H), 7.34-7.39 (m, 6H) 7.42-7.45 (m, 4H), 7.48-7.52 (m, 2H) 7.89-7.91 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 2.35 (s, 18H), 2.74 (s, 3H), 3.72 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6.0 Hz, 1H), 6.51-6.53 (m, 6H), 6.78-6.81 (m, 2H) 7.21-7.24 (m, 4H), 7.66-7.71 (m, 6H) 8.41-8.42 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 19.7 (d, J<sub>PC</sub> = 111.7 Hz, PCS), 30.1 (NCH<sub>3</sub>), 39.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 107.2 (d, J<sub>PC</sub> = 105.6 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 111.6 (d, J<sub>PC</sub> = 13.6 Hz), 127.0, 129.7, 132.6, 134.5 (d, J<sub>PC</sub> = 12.3 Hz), 140.5 (d, J<sub>PC</sub> = 3.9 Hz, SC<sub>ipso</sub>), 153.0 (d, J<sub>PC</sub> = 2.4 Hz, NC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -155.0 ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ -155.6 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.73 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 13.12 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 13.26 ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>PS·H<sub>2</sub>O: C 62.98, H 6.40, N 7.73; Found C 63.25, H 6.36, N 8.06.

### 3-8-2 iSPC<sub>Me</sub>, iSPC<sub>Ph</sub>, iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe および iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub> の合成

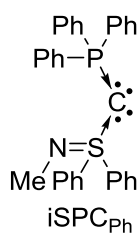
#### iSPC<sub>Me</sub> の合成



iSPC<sub>Me</sub>·H (115 mg, 0.2 mmol) および NaNH<sub>2</sub> (15.6 mg, 0.4 mmol) の混合物に室温で THF を加えて 0.5 時間攪拌した。得られた溶液を減圧乾燥した後、E<sub>2</sub>O (10 mL x 3) で抽出し、減圧乾燥して iSPC<sub>Me</sub> の黄色粉末を得た (83 mg, 収率 97%)。

iSPC<sub>Me</sub>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 1.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.5 Hz, 3H), 3.01 (s, 3H), 6.89-6.92 (m, 2H), 6.99-7.03 (m, 10H), 7.72-7.78 (m, 4H), 8.48-8.50 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 17.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 50.3 Hz, PCH<sub>3</sub>), 21.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 36.5 Hz, PCS), 31.0 (s, NCH<sub>3</sub>), 128.2, 128.3, 128.4 (d, J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz), 129.5, 130.2 (d, J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz), 131.6 (d, J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz), 136.2 (d, J<sub>CP</sub> = 94.3 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 149.1 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, SC<sub>ipso</sub>); <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -8.29.

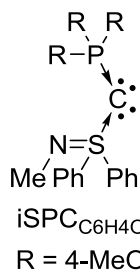
### iSPC<sub>Ph</sub> の合成



iSPC<sub>Ph</sub>·H (115 mg, 0.2 mmol) および NaNH<sub>2</sub> (15.6 mg, 0.4 mmol) の混合物に室温で THF を加えて 0.5 時間攪拌した。得られた溶液を減圧乾燥した後, Et<sub>2</sub>O (10 mL x 3) で抽出し, 減圧乾燥して iSPC<sub>Ph</sub> の黄色粉末を得た (95 mg, 収率 97%)。

iSPC<sub>Ph</sub>: m. p. 65-66 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 2.83 (s, 3H), 6.89-6.92 (m, 2H), 6.97-7.06 (m, 13H), 7.79-7.86 (m, 6H), 8.25-8.26 (m, 4H); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ 2.81 (s, 3H), 6.87-6.90 (m, 2H), 6.95-7.09 (m, 13H), 7.80-7.84 (m, 6H) 8.32-8.34 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 23.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 61.6 Hz, PCS), 31.3 (s, NCH<sub>3</sub>), 127.8, 128.2, 128.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 3.8 Hz), 129.7, 130.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz), 133.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz), 134.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.3 Hz), 148.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz, SC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ 22.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 57.9 Hz, PCS), 31.1 (s, NCH<sub>3</sub>), 128.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz), 128.2, 128.3, 129.5, 130.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz), 133.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.1 Hz), 134.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 90.6 Hz), 148.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, SC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -2.64 ppm; <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ -2.92 ppm.

### iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> の合成



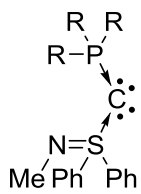
合成法 1: 空気下で反応を行った。メタノールに溶解させた化合物 iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H (100 mg, 0.15 mmol) を 10% NaOH 水溶液で調製した Amberlite (OH<sup>-</sup> form) で処理し, 減圧濃縮して黄色粉末 (84 mg, 97%) を得た。

合成法 2: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H (134 mg, 0.2 mmol) および NaNH<sub>2</sub> (15.6 mg, 0.4 mmol) の混合物に室温で THF を加えて 0.5 時間攪拌した。得られた溶液を減圧乾燥した後, Et<sub>2</sub>O (10 mL x 3) で抽出し, 減圧乾燥して **3-3** の黄色粉末を得た (112 mg, 収率 97%)。

iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>: m.p. 78-80 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 3.02 (s, 3H), 3.22 (s, 9H), 6.66-6.69 (m, 6H), 6.91-6.94 (m, 2H), 7.03-7.07 (m, 4H), 7.84-7.89 (m, 6H), 8.46-8.47 (m, 4H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) 2.90 (s, CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 9H), 6.61-6.64 (m, 6H), 6.92-6.93 (m, 2H), 7.01-7.04 (m, 4H), 7.75-7.80 (m, 6H), 8.32-8.34 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 23.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 57.9 Hz, PCS), 31.4 (s, NCH<sub>3</sub>), 54.8 (s, OCH<sub>3</sub>) 113.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 126.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 96.8 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 128.1, 128.2, 129.4, 134.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 149.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, SC<sub>ipso</sub>), 161.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, OC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ 23.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 57.9 Hz, PCS), 31.3 (s, NCH<sub>3</sub>), 54.6 (s, OCH<sub>3</sub>) 113.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 126.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 96.3 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 128.0, 128.2, 129.3, 134.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 149.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, SC<sub>ipso</sub>), 161.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, OC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  -155.0 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -3.51 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  -3.54 ppm.

### iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の合成



iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>  
R = 4-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

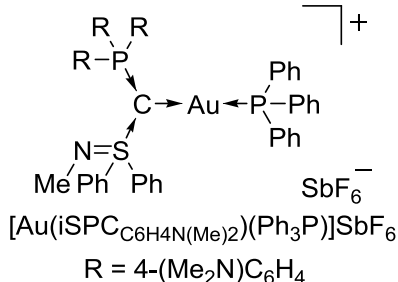
合成法 1: 空気下で反応を行った。メタノールに溶解させた化合物 iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>·H (100 mg, 0.14 mmol) を 10% NaOH 水溶液で調製した Amberlite (OH<sup>-</sup> form) で処理し, 減圧濃縮して iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の黄色粉末 (86 mg, 収率 97%) を得た。

合成法 2: iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>·H (141 mg, 0.2 mmol) および NaNH<sub>2</sub> (15.6 mg, 0.4 mmol) の混合物に室温で THF を加えて 0.5 時間攪拌した。得られた溶液を減圧乾燥した後, THF (10 mL x 3) で抽出し, 減圧乾燥して iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> の黄色粉末を得た (120 mg, 収率 97%)。

iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>: m. p. 120-121 °C;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  2.45 (s, 18H), 3.02 (s, 3H), 6.44-6.46 (m, 6H), 6.94-6.97 (m, 2H), 7.09-7.12 (m, 4H) 7.84-7.89 (m, 6H), 8.33-8.35 (m, 4H) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  2.47 (s, 18H), 43.08 (s, 3H), 6.39-6.40 (m, 6H), 6.90-6.93 (m, 2H), 7.03-7.06 (m, 4H) 7.83-7.87 (m, 6H), 8.46-8.47 (m, 4H) ppm;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  2.54 (s, 3H), 2.87 (s, 18H), 6.46-6.50 (m, 6H), 7.12-7.16 (m, 6H), 7.41-7.44 (m, 4H) 7.52-7.55 (m, 2H), 7.75-7.77 (m, 4H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  23.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 61.9$  Hz, PCS), 31.9 (s, NCH<sub>3</sub>), 39.7 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 111.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz), 121.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 100.6$  Hz, PC<sub>ipso</sub>), 127.9, 128.3, 129.4, 134.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz), 149.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz, SC<sub>ipso</sub>), 151.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, NC<sub>ipso</sub>) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  22.4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 59.1$  Hz, PCS), 31.5 (s, NCH<sub>3</sub>), 39.7 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 111.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz), 121.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 100.6$  Hz, PC<sub>ipso</sub>), 127.9, 128.5, 128.8, 134.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.3$  Hz), 150.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz, SC<sub>ipso</sub>), 151.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, NC<sub>ipso</sub>) ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -1.39 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ )  $\delta$  -1.82 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  11.5 ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>38</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>PS·H<sub>2</sub>O: C 71.67, H 7.12, N 8.80; Found C 71.40, H 7.02, N 8.67.

### 3-8-3 iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub> を配位子とした金(I)錯体の合成

#### [Au(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> の合成



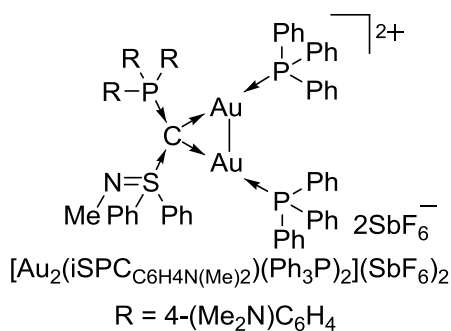
合成法 1: [Au(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)] (12.4 mg, 20 mmol) および Ph<sub>3</sub>PAuCl (9.9 mg, 20 mmol) の混合物に THF (2 mL) を加えて -78 °C で 1 時間冷却した後, AgSbF<sub>6</sub> (6.8 mg, 20 mmol) を加えた。一晩反応後, DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> (13.1 mg, 50%) を得た。

合成法 2: [Ag(iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub></sub>)]Cl (12.4 mg, 20 mmol) および

Ph<sub>3</sub>PAuCl (9.9 mg, 20 mmol) の混合物に DCM (2 mL) を加えて-78 °C で 1 時間冷却した後、AgSbF<sub>6</sub> (6.8mg, 20 mmol) を加えた。一晩反応後、DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> (37.4 mg, 収率 95%) を得た。

[Au(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub>: m.p. 219-220 °C (decomposed); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.93 (s, 3H), 2.98 (s, 18H), 6.50-6.52 (m, 6H), 7.04-7.08 (m, 6H), 7.20-7.26 (m, 6H), 7.33-7.36 (m, 6H), 7.46-7.50 (m, 3H), 7.51-7.56 (m, 6H), 8.05-8.06 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 30.7 (NCH<sub>3</sub>), 39.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 111.1 (d, J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 113.1 (d, J<sub>CP</sub> = 101.9 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 127.2, 128.7, 129.0 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 129.7 (d, J<sub>CP</sub> = 65.4 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 131.1, 131.5 (d, J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz), 133.9 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz), 134.7 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 146.4 (d, J<sub>CP</sub> = 8.8 Hz, SC<sub>ipso</sub>), 152.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, NC<sub>ipso</sub>) ppm. the signal of central carbon was not observed; <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -79.0 ppm; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.88, 39.78 ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>AuF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>SSb·H<sub>2</sub>O: C 50.50, H 4.54, N 4.21; Found C 50.29, H 4.32, N 4.26.

#### [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成

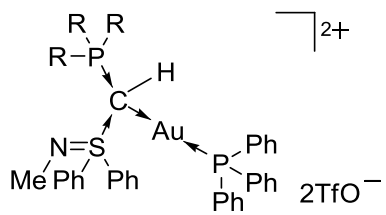


合成法 1: iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub> (12.4 mg, 0.02 mmol) および Ph<sub>3</sub>PAuCl (19.8 mg, 0.04 mmol) の混合物に THF (2 mL) を加えて-78 °C で 1 時間冷却した後、AgSbF<sub>6</sub> (15.1mg, 0.04 mmol) を加えた。一晩反応後、DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (38.2 mg, 収率 95%) を得た。

合成法 2: [Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] (12.4 mg, 20 mmol) および Ph<sub>3</sub>PAuCl (19.8 mg, 0.02 mmol) の混合物に DCM (2 mL) を加えて-78 °C で 1 時間冷却した後、AgSbF<sub>6</sub> (15.1 mg, 0.04 mmol) を加えた。一晩反応後、DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (39.0 mg, 収率 97%) を得た。

[Au<sub>2</sub>(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: m.p. 125-126 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.59 (s, 3H), 2.99 (s, 18H), 6.48-6.50 (m, 6H), 6.95-6.99 (m, 12H), 7.22-7.31 (m, 15H), 7.51-7.54 (m, 6H), 7.55-7.58 (m, 3H), 7.70-7.74 (m, 6H), 7.76-7.78 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 34.2 (NCH<sub>3</sub>), 39.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 109.2 (d, J<sub>CP</sub> = 103.3 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 111.4 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz), 127.7 (d, J<sub>CP</sub> = 59.1 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 128.1, 129.6 (d, J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 129.9, 132.5, 133.5 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz), 134.1 (d, J<sub>CP</sub> = 7.5 Hz), 135.6 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 138.9 (SC<sub>ipso</sub>), 152.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, SC<sub>ipso</sub>) ppm. the signal of central carbon was not observed; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 27.45 (t, J = 5.1 Hz), 34.90 (d, J = 5.1 Hz) ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>74</sub>H<sub>73</sub>Au<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>3</sub>SSb<sub>2</sub>: C 44.24, H 3.66, N 2.79; Found C 44.54, H 3.93, N 2.80.

### [Au(iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> の合成

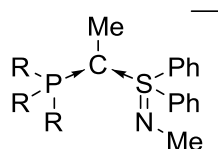


メタノールに溶解させた化合物 iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·H (50 mg, 0.07 mmol) を 10% NaOH 水溶液で調製した Amberlite (OH form) で処理し, NaTfO (12.2mg, 0.07 mml) を加えて 1 時間攪拌した。減圧濃縮した後, DCM でセライトろ過して [Au(iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> 減圧濃縮した。得られた固体を THF (2 mL) に溶解させ, Ph<sub>3</sub>PAuCl (35.1 mg, 0.07 mmol) を加えて 1 時間反応させた後, AgTfO (18.2 mg, 0.07 mmol) を加えて 2 時間攪拌した。混合液をセライトろ過し, 減圧濃縮して [Au(iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub> (94.8 mg, 収率 97%) を得た。単結晶は, -5 °C での MeCN/Et<sub>2</sub>O による 2 液再結晶で作成した。

[Au(iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·H)(Ph<sub>3</sub>P)](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 93-94 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.57 (s, 3H), 3.02 (s, 18H), 6.53-6.55 (m, 6H), 6.87 (dd, *J* = 9.5, 7.5 Hz, 1H), 7.03-7.08 (m, 6H), 7.36-7.40 (m, 6H), 7.52-7.63 (m, 15H), 8.19 (br, 4H) ppm; <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -79.0 ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 32.0 (NCH<sub>3</sub>), 39.9 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.6 (dd, *J*<sub>CP</sub> = 70.4, 37.7 Hz, PCS), 103.3 (d, *J*<sub>CP</sub> = 103.1 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 112.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 13.8 Hz), 121.0 (q, *J*<sub>CF</sub> = 320.7 Hz, CF<sub>3</sub>), 127.4, 127.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 59.1 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 129.6 (d, *J*<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 130.8, 132.5 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz), 133.7 (d, *J*<sub>CP</sub> = 13.8 Hz), 134.5, 134.9 (d, *J*<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 153.1 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>CP</sub> = 2.5 Hz, NC<sub>ipso</sub>), 157.4 (SC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 17.1 (d, *J* = 8.1 Hz), 38.6 (d, *J* = 8.1 Hz) ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>57</sub>H<sub>59</sub>AuF<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: C 49.93, H 4.41, N 4.02; Found C 49.91, H 4.35, N 3.91.

### 3-8-4 iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub> と求電子剤の反応

#### iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·Me の合成

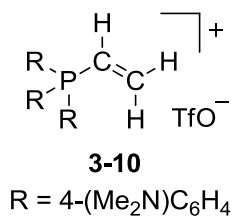


THF (10 mL) 中で, iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub> (137 mg, 0.2 mmol) と MeI (15 mL, 0.24 mmol) を室温で 2 時間反応させた後, 減圧乾燥した。得られた固体をアセトンに溶解させ, セライトろ過して減圧濃縮した。得られた固体を MeOH/Et<sub>2</sub>O で再結晶することで, iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·Me (148 mg, 収率 97%) を得た。

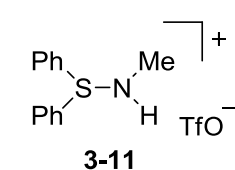
iSPCC<sub>6H4N</sub>(Me)<sub>2</sub>·Me: m.p. 210-211 °C (decomposed); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.73 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 11.5 Hz), 2.61 (s, 3H), 3.05 (s, 18H), 6.67-6.70 (m, 6H), 7.33-7.39 (m, 6H), 7.56-7.63 (m, 6H), 7.70-7.72 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 17.1 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> = 7.5 Hz, CCH<sub>3</sub>), 19.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> = 115.7 Hz, PCS), 31.5 (s, NCH<sub>3</sub>), 40.0 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 108.7 (d, *J*<sub>PC</sub> = 105.6 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 111.5 (d, *J*<sub>PC</sub>

= 13.8 Hz), 128.0, 129.8, 133.2, 135.0 (d,  $J_{PC} = 12.6$  Hz), 133.4 (d,  $J_{PC} = 10.9$  Hz,  $CH_{arom}$ ), 137.5 ( $SC_{ipso}$ ), 152.6 (d,  $J_{PC} = 2.5$  Hz,  $NC_{ipso}$ ) ppm;  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (202 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  21.16 ppm. Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{39}H_{46}IN_4PS \cdot 2MeOH$ : C 59.70, H 6.60, N 6.79; Found C 59.40, H 6.17, N 7.08.

### 3-10, 11 の合成



iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>·Me (60 mg, 79  $\mu$ mol) の DCM (2 mL) 溶液に, トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH: 7.0  $\mu$ L, 79  $\mu$ mol) を滴下して 0.5 時間攪拌した後, 純水 (5 mL) を加えた。得られた混合溶液を DCM (5 mL x 3) で抽出し, 硫酸マグネシウムで脱水, ろ過して減圧濃縮することで, 赤色油状の **3-10** (35.4 mg, 収率 95%) と **3-11** (22.6 mg, 収率 94%) の混合物が得られた。**3-10** の単結晶は, DCM/Et<sub>2</sub>O による再結晶で作成した。

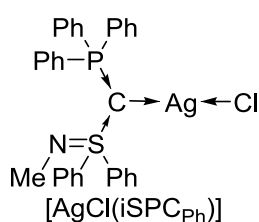


**3-10**: m.p. 159-160 °C;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 3.09 (s, 18H), 6.05 (dd,  $J = 23.5, 18.5$  Hz, 1H), 6.71 (dd,  $J = 45.5, 12.0$  Hz, 1H), 6.75-6.81 (m, 6H), 6.86-6.97 (m, 1H), 7.24-7.30 (m, 6H) ppm;  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 39.9 ( $N(CH_3)_2$ ), 100.7 (d,  $J_{PC} = 104.4$  Hz,  $PC_{ipso}$ ), 112.4 (d,  $J_{PC} = 13.8$  Hz), 122.3 (d,  $J_{PC} = 85.5$  Hz, CH), 134.7 (d,  $J_{PC} = 12.6$  Hz), 140.2 ( $CH_2$ ), 153.8 (d,  $J_{PC} = 2.5$  Hz,  $NC_{ipso}$ ) ppm;  $^{19}F\{^1H\}$  NMR (470 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = -79.0 ppm;  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (202 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 16.3 ppm. Elemental analysis: Calcd. (%) for  $C_{27}H_{33}F_3N_3O_3PS$ : C 57.13, H 5.86, N 7.40; Found C 56.91, H 5.82, N 7.23.

**3-11**:  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 2.85 (d,  $J = 4.5$  Hz, 3H), 7.68-7.71 (m, 4H), 7.75-7.78 (m, 6H) ppm;  $^{19}F\{^1H\}$  NMR (470 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = -79.3 ppm;

### 3-8-5 [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] および [Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] の合成

#### [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] の合成



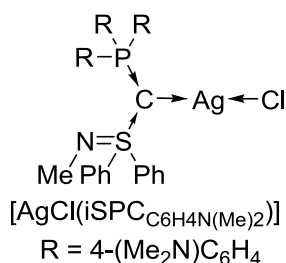
反応は空気下で行った。メタノールに溶解させた iSPC<sub>Ph</sub>·H (100 mg, 173  $\mu$ mol) をイオン交換樹脂 (Cl) で処理して減圧濃縮した。得られた固体を DCM に溶解させ, Ag<sub>2</sub>O (20.1 mg, 87  $\mu$ mol) を加えて遮光下で 2 時間攪拌した。得られた溶液をセライトろ過し, 減圧濃縮して [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] の白色粉末 (106 mg, 収率 97%) を得た。単結晶は,

DCM/Et<sub>2</sub>O による 2 液再結晶で得た。

[Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl]: m.p. 128-129 °C;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 2.70 (s, 3H), 7.23-7.30 (m, 6H), 7.33-7.36 (m, 6H), 7.44-7.47 (m, 3H), 7.70-7.74 (m, 6H), 7.99-8.00 (m, 4H) ppm;  $^{13}C\{^1H\}$  NMR

(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 17.7 (br, PCS), 30.8 (NCH<sub>3</sub>), 123.0 (d,  $J_{PC}$  = 93.1 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 126.9, 128.5 (d,  $J_{PC}$  = 12.6 Hz), 128.7, 131.1, 131.9 (d,  $J_{PC}$  = 2.5 Hz), 133.3 (d,  $J_{PC}$  = 10.1 Hz), 146.3 (d,  $J_{PC}$  = 10.1 Hz, SC<sub>ipso</sub>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.8 ppm. Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>AgClNPS: C 60.72, H 4.46, N 2.21; Found C 60.41, H 4.75, N 2.07.

### [Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] の合成

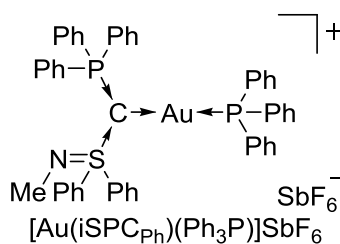


反応は空気下で行った。メタノールに溶解させた iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>·H (100 mg, 142  $\mu$ mol) をイオン交換樹脂 (Cl<sup>-</sup>) で処理して減圧濃縮した。得られた固体を DCM に溶解させ、Ag<sub>2</sub>O (16.4 mg, 71  $\mu$ mol) を加えて遮光下で 2 時間攪拌した。得られた溶液をセライトろ過し、減圧濃縮して [Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] の褐色粉末 (103 mg, 収率 95%) を得た。単結晶は、DCM/Et<sub>2</sub>O による 2 液再結晶で得た。

[Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl]: m.p. 195-196 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  2.79 (s, 3H), 2.96 (s, 18H), 6.53-6.54 (m, 6H), 7.19-7.20 (m, 6H), 7.51-7.55 (m, 6H) 8.01-8.02 (m, 4H); <sup>31</sup>P NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.13 ppm. Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>38</sub>H<sub>43</sub>AgClN<sub>4</sub>PS·2H<sub>2</sub>O: C 57.18, H 5.94, N 7.02; Found C 56.77, H 6.05, N 7.29.

### 3-8-6 カルボン銀(I)錯体を用いたカルボントランスファー試薬としての応用

#### [Au(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> の合成



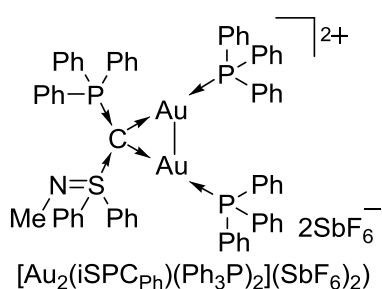
[Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl] (19.0 mg, 30  $\mu$ mol) および Ph<sub>3</sub>PAuCl (14.8 mg, 30  $\mu$ mol) の混合物に DCM (2 mL) を加えて -78 °C で 1 時間冷却した後、AgSbF<sub>6</sub> (11.3 mg, 33  $\mu$ mol) を加えた。一晩反応後、DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub> (33.4 mg, 収率 94%) を得た。アセトン/ヘキサンによる再結晶で微結晶が得られたが、X 線構造解析には適していなかった。

[Au(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)]SbF<sub>6</sub>: m.p. 105-106 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.84 (s, 3H), 7.00-7.05 (m, 6H), 7.25-7.31 (m, 6H), 7.34-7.38 (m, 12H), 7.47-7.54 (m, 6H), 7.75-7.79 (m, 6H), 8.04-8.08 (m, 4H) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 31.0 (NCH<sub>3</sub>), 127.2, 128.1 (d,  $J_{CP}$  = 89.3 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 128.8 (d,  $J_{CP}$  = 10.3 Hz), 129.1 129.2 (d,  $J_{CP}$  = 12.6 Hz), 129.2 (d,  $J_{CP}$  = 56.6 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 131.7 (d,  $J_{CP}$  = 2.5 Hz), 131.9, 132.6 (d,  $J_{CP}$  = 2.5 Hz), 133.6 (d,  $J_{CP}$  = 10.1 Hz), 133.7 (d,  $J_{CP}$  = 13.8 Hz), 144.8 (d,  $J_{CP}$  = 7.5 Hz, SC<sub>ipso</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 15.2, 39.6 ppm. Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>50</sub>H<sub>43</sub>AuF<sub>6</sub>NP<sub>2</sub>SSb·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO: C 51.22, H 3.97, N 1.13; Found C 51.20, H 4.01, N



1.18.

[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成



[Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] (12.7 mg, 20 μmol) および Ph<sub>3</sub>PAuCl (19.8 mg, 40 μmol) の混合物に DCM (2 mL) を加えて -78 °C で 1 時間冷却した後, AgSbF<sub>6</sub> (15.1 mg, 44 μmol) を加えた。一晩反応後, DCM でセライトろ過し減圧濃縮して [Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (36.5 mg, 収率 97%) を得た。単結晶は, アセトン/ヘキサンによる 2 液再結晶で作成した。

[Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: m.p. 193-194 °C (decomposed); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.59 (s, 3H), 6.89-6.93 (m, 12H), 7.24-7.28 (m, 12H), 7.33-7.35 (m, 4H), 7.43-7.47 (m, 6H), 7.47-7.51 (m, 6H), 7.57-7.60 (m, 2H), 7.62-7.65 (m, 3H), 7.75-7.76 (m, 4H), 8.05-8.09 (m, 6H) ppm; <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 33.9 (NCH<sub>3</sub>), 125.8 (d, J<sub>CP</sub> = 90.6 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 127.2 (d, J<sub>CP</sub> = 60.4 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 128.1, 129.5 (d, J<sub>CP</sub> = 12.6 Hz), 129.6 (d, J<sub>CP</sub> = 11.3 Hz), 130.31, 132.5, 133.5 (d, J<sub>CP</sub> = 13.8 Hz, PC<sub>ipso</sub>), 134.0 (d, J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz), 134.6, 134.8 (d, J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz), 137.9 (SC<sub>ipso</sub>) ppm. the signal of central carbon was not observed; <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 29.69, 34.47 ppm; Elemental analysis: Calcd. (%) for C<sub>68</sub>H<sub>58</sub>Au<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NP<sub>3</sub>SSb<sub>2</sub>: C 43.45, H 3.11, N 0.75; Found C 43.43, H 3.18, N 0.97.

3-8-7 X 線構造解析

合成より得られた化合物の結晶パラメータを Table 3-11-16 に示した。解析データは Mo-Kα グラファイトモノクロメイト放射線 (λ = 0.71075 Å) を使用し, Rigaku 製 RAXIS-RAPID イメージングプレートで処理した。データは, ローレンツ法と分極効果で補正し, 実験的吸収補正は透過因子の結果を適用した。化合物の構造は, SHELXL-97 プログラムを用いて直接法で解析した。

**Table 3-11.** Crystallographic data of iSPC<sub>Me</sub>·H, iSPC<sub>Ph</sub>·H, and iSPC<sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub>·H

	iSPC <sub>Me</sub> ·H	iSPC <sub>Ph</sub> ·H	iSPC <sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe</sub> ·H
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> F <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>30.5</sub> N <sub>1.50</sub> PS	C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> NBO <sub>3.5</sub> F <sub>4</sub> PS
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	577.62	597.93	675.48
Color	colorless	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.27×0.17×0.10	0.49×0.27×0.20	0.32×0.22×0.15
Temperature [K]	296(2)	173(2)	173(2)
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075	0.71075
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.896(2)	30.631(6)	10.781(3)
<i>b</i> [Å]	13.246(3)	10.932(3)	17.543(4)
<i>c</i> [Å]	19.195(6)	22.061(5)	18.126(4)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	90.00	126.426(9)	99.888(10)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2770.6(12)	5944(2)	3377.2(15)
<i>Z</i>	4	8	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.385	1.336	1.328
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.301	0.213	0.203
<i>F</i> (000) [e]	1200	2488	1408
Max. and min. Transmission	0.6861/1.0000	0.7622/1.0000	0.0.7897/1.0000
$\theta$ range [°]	3.19-27.46	3.05-27.51	3.01-27.52
Reflections collected	27323	21812	24050
Independent reflections	6316	6788	7684
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0873	0.0355	0.0719
Data / restraints / parameters.	6316/0/349	6788/0/382	7684/12/457
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ[ <i>I</i> ])	0.0563/0.1369	0.0396/0.1098	0.0575/0.1418
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0873/0.1522	0.0513/0.1155	0.0874/0.1555
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.043	1.087	1.060
Data completeness [%]	99.7	99.5	99.3
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.497 and -0.397	0.543 and -0.382	0.839 and -0.558

**Table 3-12.** Crystallographic data of iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>·H and iSPC<sub>C6H4N(Me)2</sub>

	iSPC <sub>C6H4N(Me)2</sub> ·H	iSPC <sub>C6H4N(Me)2</sub>
Formula	C <sub>76</sub> H <sub>88</sub> N <sub>8</sub> B <sub>2</sub> O <sub>8</sub> F <sub>8</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>30.5</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>1.5</sub> PS
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	1429.22	597.93
Color	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.69×0.14×0.13	0.55×0.17×0.15
Temperature [K]	173(2)	173(2)
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> −1
<i>a</i> [Å]	12.2441(18)	9.193(3)
<i>b</i> [Å]	19.993(4)	10.664(6)
<i>c</i> [Å]	31.068(5)	18.189(7)
$\alpha$ [°]	90.00	91.507(17)
$\beta$ [°]	90.00	97.638(12)
$\gamma$ [°]	90.00	106.659(16)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	7605(2)	1689.2(12)
<i>Z</i>	4	2
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.248	1.217
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.180	0.176
<i>F</i> (000) [e]	3008	660
Max. and min. Transmission	0.5938/1.0000	0.7041/1.0000
$\theta$ range [°]	3.06-27.64	3.01-27.50
Reflections collected	45909	12471
Independent reflections	17394	7612
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1213	0.0593
Data / restraints / parameters.	17394/14/914	7612/0/404
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ[ <i>I</i> ])	0.0786/0.19100339	0.0571/0.1248
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.1452/0.2295	0.0933/0.1418
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.998	1.028
Data completeness [%]	99.8	98.4
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.850 and -0.351	0.383 and -0.369

**Table 3-13.** Crystallographic data of  $[\text{Au}_2(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$  and  $[\text{Au}(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{TfO})_2$ 

	$[\text{Au}_2(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{SbF}_6)_2$	$[\text{Au}(\text{iSPCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})_2\cdot\text{H})(\text{Ph}_3\text{P})](\text{TfO})_2$
Formula	$\text{C}_{76}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{F}_{12}\text{P}_3\text{S}\text{Cl}_6\text{Sb}_2\text{Au}_2$	$\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_7\text{O}_6\text{F}_6\text{P}_2\text{S}_3\text{Au}$
Formula weight [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	2247.5	1500.34
Color	yellow	yellow
Crystal size [ $\text{mm}^3$ ]	$0.30\times 0.13\times 0.10$	$0.29\times 0.27\times 0.08$
Temperature [K]	173(2)	173(2)
Wave lengths [ $\text{\AA}$ ]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P 2_1/n$	$P -1$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	12.9271(9)	11.478(4)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	14.9752(11)	13.489(4)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	44.019(3)	22.020(6)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90.00	99.988(9)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	95.270(2)	97.441(11)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90.00	96.483(11)
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	8485.4(11)	3297.2(18)
$Z$	4	2
Density (calculated) [ $\text{M}\cdot\text{gm}^{-3}$ ]	1.759	1.511
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.416	2.447
$F(000)$ [e]	4360	1520
Max. and min. Transmission	0.1539/1.0000	0.6480/1.0000
$\theta$ range [ $^\circ$ ]	3.02-27.44	3.06-27.49
Reflections collected	59226	25756
Independent reflections	15760	14627
$R_{\text{int}}$	0.1309	0.0883
Data / restraints / parameters.	15760/126/1075	14627/0/837
Final R indices ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0577/0.1025	0.0735/0.1612
$R_I, wR^2$ (all data)	0.1065/0.1190	0.1114/0.1807
Goodness-of-fit on $F^2$	1.019	1.075
Data completeness [%]	99.8	96.7
Largest diff. peak and hole [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1.094 and -1.631	2.983 and -1.405

**Table 3-14.** Crystallographic data of **3-10**, **3-11**, and [Ag(iSPC<sub>Ph</sub>)Cl]

	<b>3-10</b>	<b>3-11</b>	[Ag(iSPC <sub>Ph</sub> )Cl]
Formula	C <sub>39</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> PSI	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PSCl <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> NPSClAg
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	760.73	686.96	632.90
Color	colorless	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.31×0.29×0.24	0.58×0.13×0.09	0.78×0.72×0.36
Temperature [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> −1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> na2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	10.197(5)	10.855(3)	12.025(3)
<i>b</i> [Å]	12.632(4)	15.014(5)	23.532(7)
<i>c</i> [Å]	14.493(5)	19.914(6)	9.868(2)
$\alpha$ [°]	83.654(14)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	88.149(17)	94.796(11)	90.00
$\gamma$ [°]	76.750(16)	90.00	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1806.1(13)	3234.1(17)	2792.4(12)
<i>Z</i>	2	4	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.399	1.411	1.505
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.022	0.449	0.972
<i>F</i> (000) [e]	784	1424	1288
Max. and min. Transmission	0.8162/1.0000	0.5404/1.0000	0.6285/1.0000
$\theta$ range [°]	3.13-27.50	3.00-27.54	3.10-27.49
Reflections collected	16322	18492	22717
Independent reflections	8154	7388	6272
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0262	0.1014	0.0574
Data / restraints / parameters.	8154/1/423	7388/0/436	6272/1/335
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ [ <i>I</i> ])	0.0326/0.0811	0.0662/0.1479	0.0388/0.894
<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0399/0.0876	0.1405/0.1807	0.0462/0.0932
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.130	1.038	1.040
Data completeness [%]	98.3	99.6	99.7
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.669 and -0.532	0.604 and -0.417	0.693 and -0.864

**Table 3-15.** Crystallographic data of [Ag(iSPCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(Me)<sub>2</sub>)Cl] and [Au<sub>2</sub>(iSPC<sub>Ph</sub>)(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

	[Ag(iSPCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(Me) <sub>2</sub> )Cl]	[Au <sub>2</sub> (iSPC <sub>Ph</sub> )(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Formula	C <sub>38</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> OPSClAg	C <sub>68</sub> H <sub>58</sub> NF <sub>12</sub> P <sub>3</sub> SSb <sub>2</sub> Au <sub>2</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	778.11	1879.56
Color	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.36×0.27×0.12	0.30×0.10×0.06
Temperature [K]	173(2)	173(2)
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	18.751(4)	10.916(3)
<i>b</i> [Å]	10.2693 (15)	15.243(3)
<i>c</i> [Å]	18.897(3)	23.036(6)
$\alpha$ [°]	90.00	78.737(10)
$\beta$ [°]	90.00	77.224(11)
$\gamma$ [°]	90.00	80.836(8)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	3638.8(12)	3639.0(6)
<i>Z</i>	4	2
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.420	1.716
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.765	4.917
<i>F</i> (000) [e]	1608	1804
Max. and min. Transmission	0.4871/1.0000	0.5704/1.0000
$\theta$ range [°]	3.06-27.54	3.01-27.60
Reflections collected	31113	29641
Independent reflections	8095	16294
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0523	0.0416
Data / restraints / parameters.	8095/1/431	16294/0/803
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ [ <i>I</i> ])	0.0339/0.0738	0.0465/0.1406
<i>R</i> <sub><i>I</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0384/0.0756	0.0626/0.1538
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.071	1.094
Data completeness [%]	99.8	97.7
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.441 and -0.29	3.486 and -2.648

## 参考文献

- [1] a) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9078–9080; b) N. Dellus, T. Kato, X. Bagan, N. Saffon, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6798–6801.
- [2] a) G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614, b) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9944–9956.
- [3] The introduction of diamino substituents at phosphorus is a common way to stabilize electrondeficient species. For examples, see: a) J. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1982–1986; b) S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossío, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7447–7450; c) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–2601; d) R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato, N. Saffon, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10414–10416; e) M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654–14657.
- [4] T. Fujii, T. Suzuki, T. Sato, E. Horn, T. Yoshimura, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6151–6154.
- [5] a) B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097–4100; b) E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 555–558; c) B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1623–1626.
- [6] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140–3142.
- [7] a) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; b) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617–622; c) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [8] T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576–2578.
- [9] a) O. I. Kolodiazny, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855–1929; b) O. I. Kolodiazny, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) S. Stallinger, C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Chem. Commun.* **2007**, 510–512; d) C. Reitsamer, S. Stallinger, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, D. Obendorf, P. Peringer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3503–3514; d) W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1–27.
- [10] a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301; b) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887–5900.
- [11] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176–186.

- [12] a) *Inorganic Chemistry* (Eds.: E. Wiberg, N. Wiberg), Academic Press, Orlando, **2001**, pp. 1760;  
b) P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1939–1941.
- [13] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474–1481.
- [14] a) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975; J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008; c) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642–670; d) S. Wellens, N. R. Brooks, B. Thijs, L. V. Meervelt, K. Binnemans, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3443–3452.
- [15] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094–4099.



## 第4章 配位性置換基を有するカルボンを用いた多核金属クラスター錯体の合成

### 4-1 緒言

金属錯体触媒において、配位形態の多様性ならびに、それを利用した多核金属クラスター錯体の創製は、有用な触媒を生み出すための鍵として注目されている<sup>[1]</sup>。中心炭素が4電子供与特性を示すカルボンは、カルボン炭素のみで2座配位型をとることが可能であるため、さらなる配位性置換基の導入により、多核金属クラスターを安定化する配位子としての利用が期待できる。しかしながら、現在までに報告されている配位性置換基を有するカルボンは、ピリジンまたはホスファンを導入した誘導体のみであり、それらの誘導体を配位子に用いた多核金属錯体の報告は、銅(I)-金(I)またはパラジウム(II)-金(I)の2核錯体の2例のみであった<sup>[2,3]</sup>。そこで本研究では、イミノスルファン配位子に含まれる窒素原子のσ供与性に着目し、ビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC), イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレナン)カーボン(0) (iSSeC) を用いて、単座から4座配位型11族多核金属錯体の合成 (Scheme 4-1) と、得られた化合物の単結晶X線構造解析を行った。

### 4-2 BiSC, iSSC および iSSeC を単座配位子とした単核銀(I)錯体の合成と構造

最初に BiSC, iSSC および iSSeC の銀(I)イオンに対する配位能を検討するため、各カルボンと0.5当量のAgTfOとをMeOH中で反応させたところ、良好な収率で対応する単核銀(I)錯体 ( $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$ ,  $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$ ,  $[\text{Ag}(\text{iSSeC})_2]\text{TfO}$ ) が得られた (Scheme 4-1)。各単核銀(I)錯体は、<sup>1</sup>H および <sup>19</sup>F NMR の分光分析結果より同定した。また、 $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$  と  $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$  の分子構造は、X線構造解析によって明らかにした (Figure 4-1)。Table 4-1 に、 $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$  と  $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$  の主な結合長および結合角を示した。

$[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$  および  $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$  の銀(I)中心は2つのカルボン炭素に結合し、少し歪んだ直線構造 (177.2, 178.8°) をとっていた (Figure 4-1)。 $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$  と  $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$  のC→Ag結合長の平均値 (2.122, 2.111 Å) は、 $[\text{Ag}(\text{BPC})_2]\text{Cl}$  の対応する結合長 (mean 2.125 Å)<sup>[2]</sup> と同程度であった。また、 $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$  の2つのS→C←S結合角のねじれ角 (58.2°) は、 $[\text{Ag}(\text{BPC})_2]\text{Cl}$  (torsion angle: P→C←P: 66.3°) と類似していたが、 $[\text{Ag}(\text{iSSC})_2]\text{TfO}$  の対応するねじれ角は9.5°であった<sup>[2]</sup>。



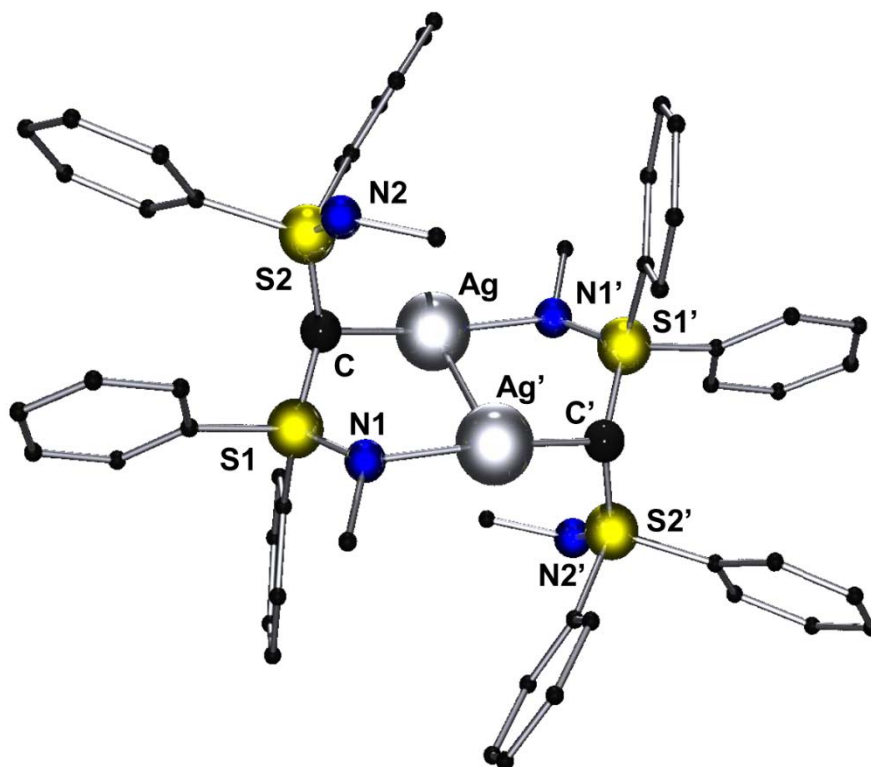
**Table 4-1.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO, and [Ag(iSSC)<sub>2</sub>]TfO, [Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>

	[Ag(BiSC) <sub>2</sub> ]TfO	[Ag(iSSC) <sub>2</sub> ]TfO	[Ag <sub>2</sub> (BiSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>2</sub>
C→Ag	2.116, 2.127	2.111, 2.112	2.147
N→Ag	–	–	2.170
S <sup>IV</sup> →C	1.671–1.696	1.678, 1.679	1.666, 1.696
S <sup>II</sup> →C	–	1.715, 1.721	–
S <sup>IV</sup> –N	1.536–1.541	1.544, 1.544	1.527, 1.570
E→C←E	114.6, 115.6	105.5, 105.8	114.7
C→Ag←C	177.2	178.8	–
C→Ag←N'	–	–	167.9

#### 4-3 BiSC, iSSC および iSSeC を 2 座配位子とした 2 核銀(I)錯体の合成と構造

単核銀(I)錯体が得られたため、次にイミノスルファン配位子に含まれる窒素原子の配位能を検討した。Scheme 4-1 に示したように、BiSC, iSSC および iSSeC を 1 当量の AgTfO と反応させたところ、対応する 2 核銀(I)錯体 ([Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Ag<sub>2</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>, [Ag<sub>2</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>) が得られた。各 2 核銀(I)錯体は、<sup>1</sup>H および <sup>19</sup>F NMR の分光分析結果より同定した。また、[Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の分子構造は、単結晶 X 線構造解析によって明らかにし (Figure 4-2), 主な結合長および結合角を Table 4-1 に示した。

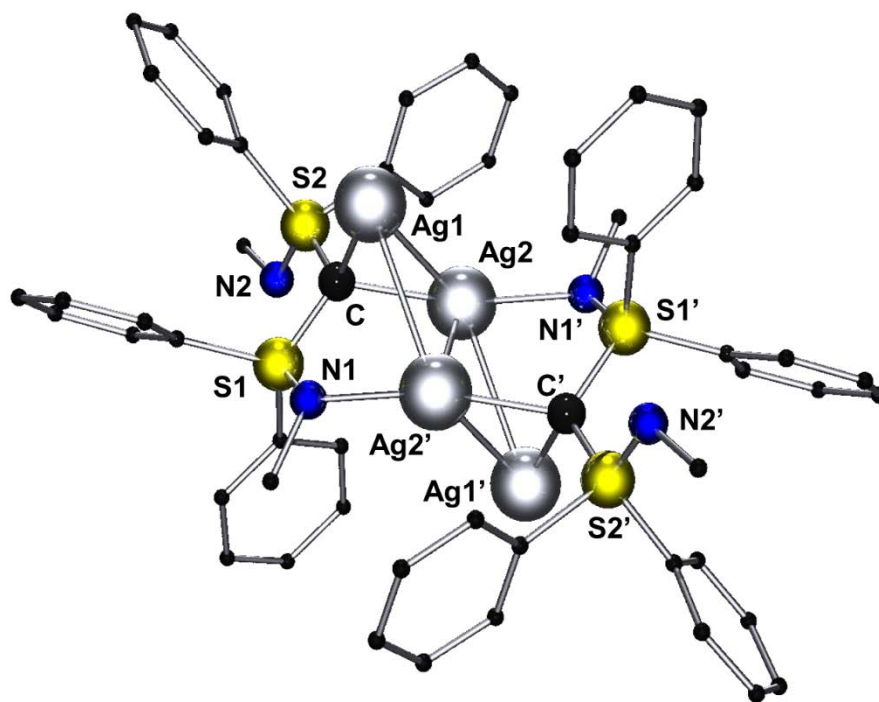
[Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> は、2 つの銀原子が 2 つの BiSC 配位子に架橋された八員環を形成しており、その構造中で BiSC は、κ<sup>2</sup>C,N 配位型をとっていた (Figure 4-2)。N→Ag 結合長 (2.170 Å) は、窒素および銀原子の共有結合半径の範囲内 (2.27 Å) であった<sup>[3]</sup>。この結果から、イミノスルファン配位子上の窒素原子は、遷移金属イオンに配位することがわかった。金属へ配位した S–N 部位の結合長 (1.570 Å) は、自由配位子の S–N 結合長 (1.527 Å) より伸長しており、C→Ag 結合長 (2.147 Å) は、[Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO (mean 2.122 Å) よりわずかに伸長していた。また、Ag–Ag' 結合長 (2.877 Å) は銀原子間相互作用の範囲内であった (2.53–3.44 Å)<sup>[4]</sup>。



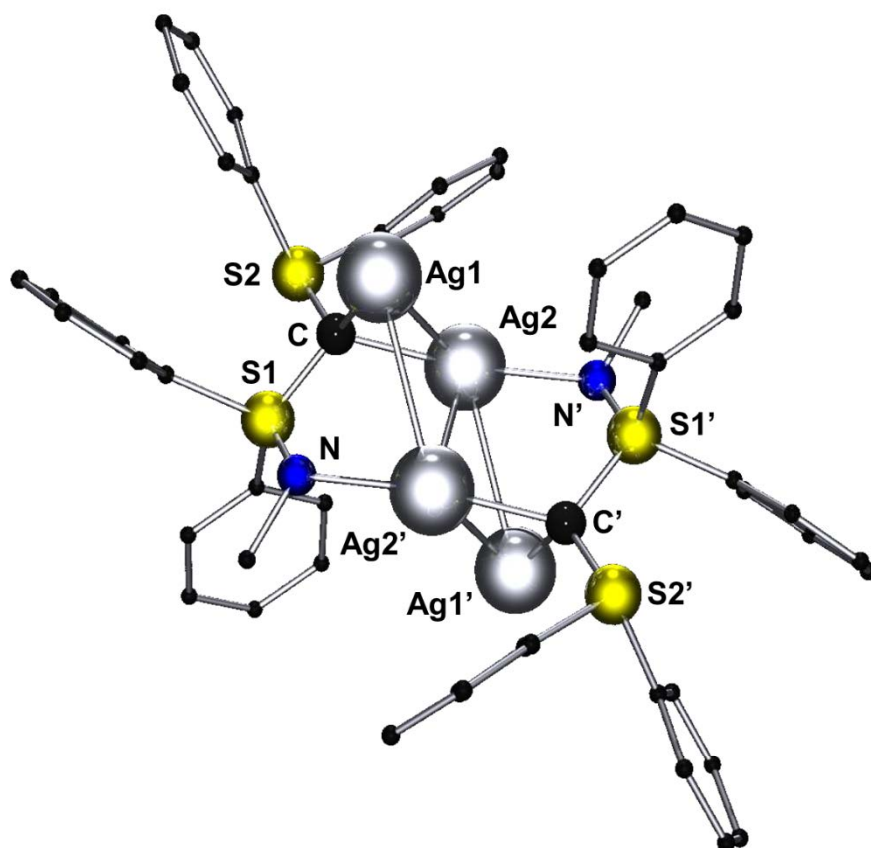
**Figure 4-2.** Molecular structure of  $[\text{Ag}_2(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_2$  (Hydrogen atoms,  $\text{TfO}^-$  anions, and solvent molecules are omitted for clarity).

#### 4-4 BiSC, iSSC および iSSeC を 3 座配位子とした 4 核銀(I)錯体の合成と構造

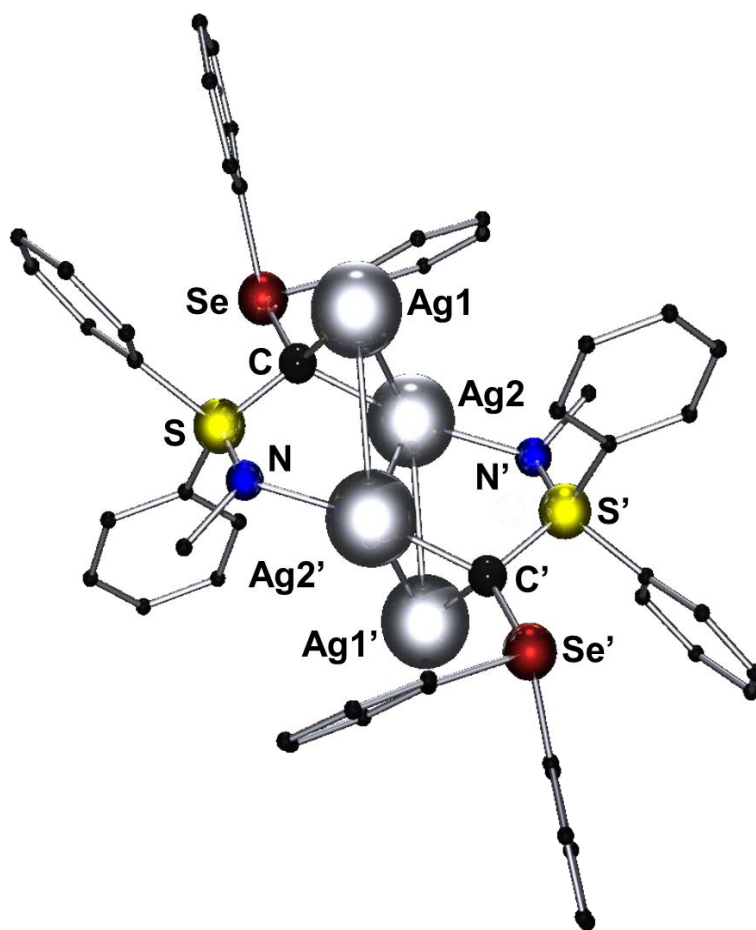
イミノスルファン配位子の窒素原子に配位能があることがわかったので、BiSC, iSSC および iSSeC が多核銀クラスターを安定化するための配位子として利用できるかを検討した。BiSC, iSSC および iSSeC と 2 当量の  $\text{AgTfO}$  を反応させたところ、4 核銀(I)錯体 ( $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$ ) が得られた (Scheme 4-1)。各 4 核銀(I)錯体は、 $^1\text{H}$  および  $^{19}\text{F}$  NMR の分光分析結果より同定した。また、 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした (Figure 4-3-5)。 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  は、4 つの銀原子が形成した菱形  $[\text{Ag}_4]^{4+}$  クラスター中心に、2 つの  $\kappa^3\text{C}, \text{C}', \text{N}$  配位型カルボンと 4 つの  $\text{TfO}^-$  アニオンが取り囲む構造となっていた (Figure 4-6(a))。これらの 4 核銀(I)錯体は、3 座配位型カルボンに安定化された初めての  $[\text{Ag}_4]^{4+}$  クラスターである。比較のため、Table 4-2 に、 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の主な結合長および結合角とともに、側鎖に窒素原子を有する 2 電子供与性配位子 (NHC およびアリアル配位子) に安定化された菱形 4 核銀(I)錯体 4-1-4 (Figure 4-7)<sup>[5]</sup>の対応するデータを示した。



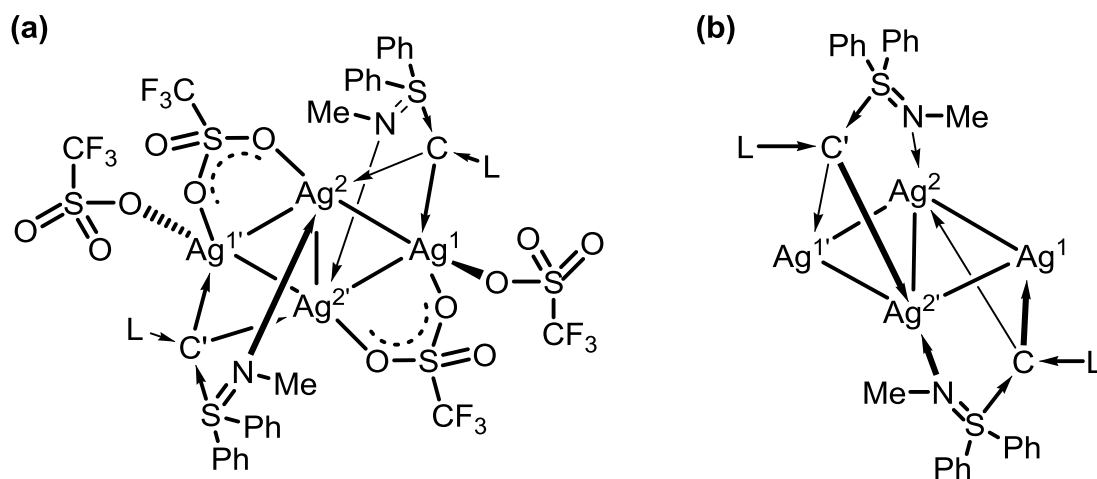
**Figure 4-3.** Molecular structure of  $[Ag_4(BiSC)_2](TfO)_4$  (Hydrogen atoms and  $TfO^-$  anions are omitted for clarity).



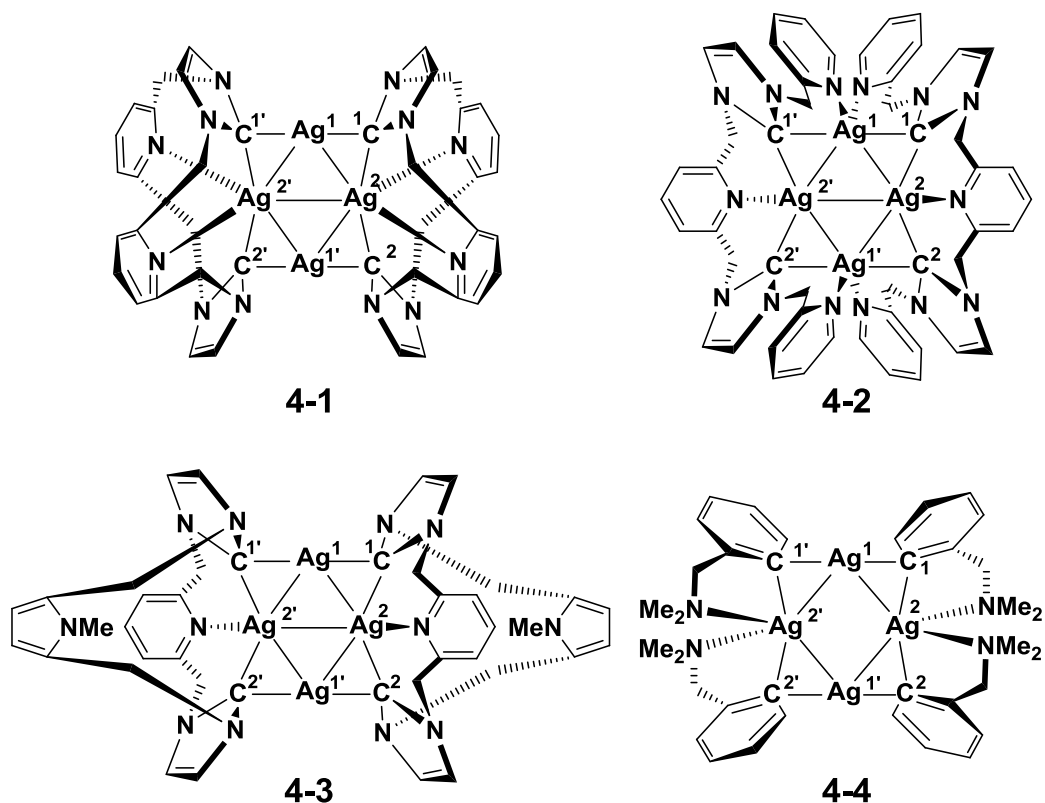
**Figure 4-4.** Molecular structure of  $[Ag_4(iSSC)_2](TfO)_4$  (Hydrogen atoms and  $TfO^-$  anions are omitted for clarity).



**Figure 4-5.** Molecular structure of  $[Ag_4(iSSeC)_2](TfO)_4$  (Hydrogen atoms and  $TfO^-$  anions are omitted for clarity).



**Figure 4-6.** Schematic representation of tetranuclear silver complexes (a) with  $TfO^-$  anions and (b) without  $TfO^-$  anions another view



**Figure 4-7.** Structures of tetranuclear silver complexes with NHC or aryl anion ligands **4-1–4**

**Table 4-2.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of tetranuclear Ag(I) complexes [Ag<sub>4</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub>, [Ag<sub>4</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub>, [Ag<sub>4</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub>, and **4-1–4-4**

	[Ag <sub>4</sub> (BiSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>	[Ag <sub>4</sub> (iSSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>	[Ag <sub>4</sub> (iSSeC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>	<b>4-1</b> <sup>10b</sup>	<b>4-2</b> <sup>10c</sup>	<b>4-3</b> <sup>10d</sup>	<b>4-4</b> <sup>10a</sup>
C→Ag1	2.228	2.192	2.174	2.136	2.204	2.147	2.135– 2.168
C→Ag2	2.193	2.187	2.174	2.348	2.265	2.412	2.351– 2.410
N→Ag	2.204	2.188	2.184	2.407, 2.427	2.674	2.360	2.489– 2.562
S–N	1.569, 1.523	1.563	1.559	–	–	–	–
Ag1–Ag2	2.868	2.866	2.909	2.851	2.820	2.768	2.748, 2.731
Ag1–Ag2'	3.177	3.222	3.222	2.851	2.728	2.808	2.733, 2.744
Ag1–Ag1'	5.361	5.394	5.439	4.618	4.535	4.719	4.117
Ag2–Ag2'	2.812	2.846	2.845	3.346	3.293	2.971	3.613
Ag1←C→Ag2	80.9	81.8	84.0	78.8	76.9, 78.2	72.3, 75.8	73.4– 74.5
C→Ag2←N'	158.6	161.7	161.1	–	–	–	–
Ag1–Ag2–Ag1'	124.9	124.6	125.0	108.1	108.0	115.6	97.5
Ag2–Ag1–Ag2'	55.1	55.4	55.0	71.9	72.0	64.4	82.5

カルボンの中心炭素 (C,C') は、隣接する 2 つの銀原子と相互作用しており、2 つの三員環を形成していた (Figure 4-6(b))。これらの三員環は、 $[\text{Ag}_4]^{4+}$  平面とほぼ直交 ( $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ :  $79.85^\circ$ ;  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$ :  $80.95^\circ$ ;  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$ :  $81.44^\circ$ ) しており (Figure 4-6(b)), ほぼ平面構造を形成している **4-1-4-4** (**4-1**:  $0^\circ$ ; **4-2**:  $18.32^\circ$ ; **4-3**:  $22.94^\circ$ ; **4-4**:  $31.88^\circ$ ) とは異なっていた<sup>[10]</sup>。

菱形 $[\text{Ag}_4]^{4+}$ の対角線 (Ag2-Ag2') の結合長は、菱形の辺の結合長 (Ag1-Ag2, Ag1-Ag2') より短くなっており、**4-1-4** と対照的であった (Table 4-2)<sup>[5]</sup>。また、これらの Ag-Ag 結合距離の値は、銀原子間相互作用の範囲内であった ( $2.53\text{--}3.44 \text{ \AA}$ )<sup>[4]</sup>。一方、Ag1-Ag1' からなる菱形の対角線は、**4-1-4** より著しく伸長しており (Table 4-2), 銀原子間に相互作用は存在しないことがわかった。 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の Ag1-Ag2-Ag1' 結合角は、**4-1-4** より鈍角化していた (Table 4-2)。これらの結果より、カルボン 4 核銀(I)錯体と 2 電子供与性配位子を有する銀(I)錯体 **4-1-4** の構造の違いは、配位子の電子供与能の違いに起因すると考えられた。

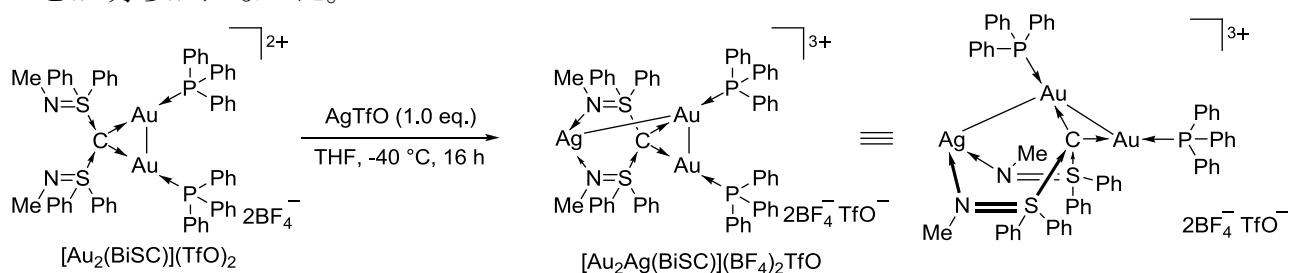
$[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の C→Ag 結合長は、 $[\text{Ag}(\text{BiSC})_2]\text{TfO}$ ,  $[\text{Ag}_2(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{BPC})_2]\text{Cl}$  および  $[\text{Ag}(\text{BPC}\cdot\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$  の対応する結合長 ( $2.115\text{--}2.221 \text{ \AA}$ ) と同程度であった (Table 4-2)<sup>[2]</sup>。これは、**4-1-4** とは異なっていた。NHC のような 2 電子供与性配位子に安定化された銀クラスターにおいて、1 つの C→Ag 結合長は、Ag- $\pi$  相互作用または 3 中心 2 電子結合のため、対応する単核銀(I)錯体 ( $2.056\text{--}2.166 \text{ \AA}$ )<sup>[6]</sup> の結合長より伸長 (**4-1-4**:  $2.265\text{--}2.412 \text{ \AA}$ ) していた<sup>[5,7]</sup>。また、 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ ,  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  および  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の Ag1←C→Ag2 結合角は、**4-1-4** より鈍角化していた (Table 4-2)。カルボン銀(I)錯体において、カルボン炭素は直交する 2 組のローンペアを有するため、2 つの銀(I)イオンに配位することが可能である。すなわち、2 つの C→Ag 結合長は、他のカルボン銀(I)錯体と同程度となり、Ag1←C→Ag2 結合角は  $90^\circ$  に近い値となる。したがって、これらの構造は、BiSC, iSSC および iSSeC の 4 電子供与特性を反映していることが明らかとなった。これらの結果から、配位性置換基としてイミノスルファン配位子を利用することで、カルボンを 3 座配位子とした 4 核金属クラスター錯体が合成できることを明らかにした。

#### 4-5 BiSC を 4 座配位子とした 11 族多核金属錯体の合成

イミノスルファン配位子に含まれる窒素原子の配位能により、カルボンが 3 座配位子として振舞うことが明らかとなったため、イミノスルファン配位子を 2 つ有する BiSC は、4 座配位子として利用できることが予測された。そこで、BiSC の 2 核金(I)錯体に対して AgTfO を加えることで、BiSC が 4 座配位子として利用できるかを検討した。 $[\text{Au}_2(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2$  の THF 溶液に、1 当量の AgTfO を加えたところ、対応する  $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$  が得られ (Scheme 4-2), その分子構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした (Figure 4-8)。



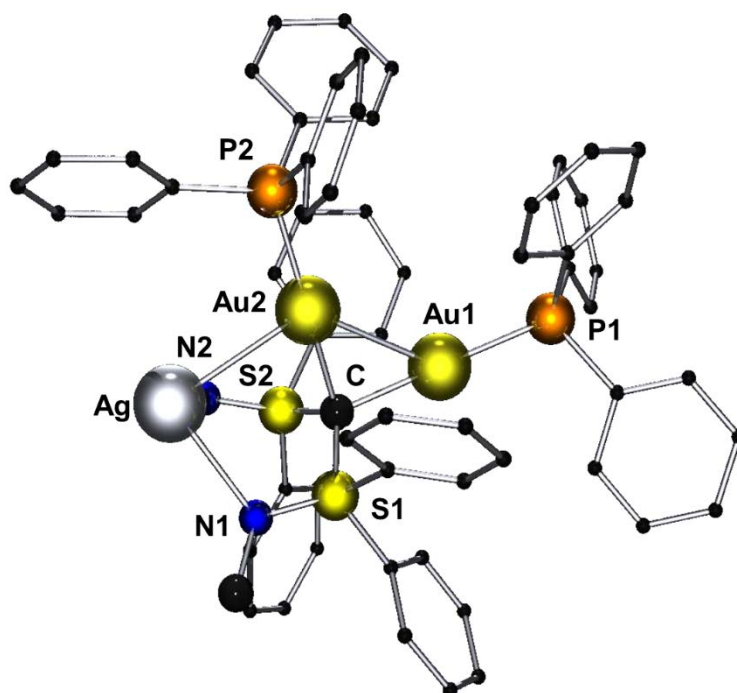
[Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO の構造は、2 核金(I)錯体の窒素部位に対して銀(I)イオンが結合した構造となっており (Scheme 4-2), 得られた錯体は、カルボンに安定化された初めての異核金属クラスター錯体であることがわかった。比較のため、Table 4-3 に [Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO の主な結合長と結合角とともに [Au<sub>2</sub>(BiSC)](TfO)<sub>2</sub> の対応するデータを示した。[Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO と [Au<sub>2</sub>(BiSC)](TfO)<sub>2</sub> を比較したところ、C→Au, S<sup>IV</sup>→C, P→Au, Au–Au 結合長と S<sup>IV</sup>→C←S<sup>IV</sup> および Au←C→Au 結合角に大きな差は見られなかった。[Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO の S–N 結合長 (1.543, 1.528 Å) は、[Au<sub>2</sub>(BiSC)](TfO)<sub>2</sub> (1.522, 1.515 Å) よりわずかに伸長していた。[Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO の N→Ag 結合長の平均値 (mean 2.402 Å) は、[Ag<sub>4</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub> の対応する結合長 (2.204 Å) および窒素と銀原子の共有結合半径 (2.27 Å)<sup>[3]</sup> より長くなっていたが、**4-1** (2.407, 2.427 Å), **4-3** (2.360 Å) ならびにヨウ化銀のモルホリン錯体 (2.39 Å)<sup>[8]</sup> および AgN<sub>3</sub> (2.561 Å)<sup>[8]</sup> の対応する結合長と同程度の値であったため、得られた異核 3 核錯体の窒素–銀原子間には、相互作用が存在していることがわかった。また、Au–Ag 距離 (3.003 Å) は、金–銀原子間相互作用の範囲内 (2.767–3.050 Å)<sup>[9]</sup> であった。これらの結果から、2 つのイミノスルファン配位子を有する BiSC は、4 座配位子としても利用することが可能であり、異核 3 核金属錯体を形成できることが明らかになった。



**Scheme 4-2.** Synthesis of heterotrimetallic complex [Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO

**Table 4-3.** Selected bond lengths [Å] and angles [°] of [Au<sub>2</sub>(BiSC)](TfO)<sub>2</sub> and [Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO

	[Au <sub>2</sub> Ag(BiSC)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TfO	[Au <sub>2</sub> (BiSC)](TfO) <sub>2</sub>
C→Au	2.138, 2.105	2.126, 2.121
Au–Au	2.929	2.967
Au–Ag	3.003	–
P→Au	2.268, 2.266	2.279, 2.278
N→Ag	2.521, 2.283	–
S <sup>IV</sup> →C	1.761, 1.746	1.792, 1.734
S–N	1.543, 1.528	1.522, 1.515
Angles (°)		
Au←C→Au	87.3	88.6
C→Au←P	175.4, 172.4	175.4, 174.8
S <sup>IV</sup> →C←S <sup>IV</sup>	116.6	112.4



**Figure 4-8.** Molecular structure of  $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$  (Hydrogen atoms,  $\text{TfO}^-$ , and  $\text{BF}_4^-$  anions are omitted for clarity).

#### 4-6 結言

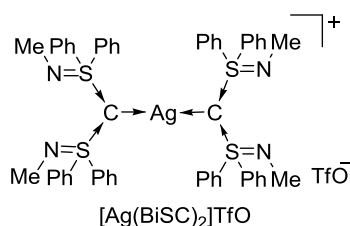
配位性置換基としてイミノスルファン配位子の窒素原子を利用することで、カルボンが単座から4座配位型の配位形態をとることを明らかにし、それらの多様な配位形態を利用することで、11族多核金属錯体の合成を行った。イミノスルファン配位子を1つ有するiSSCおよびiSSeCは、銀(I)イオンと反応させることで、単核から4核銀(I)錯体が得られた。これらの多核錯体中でカルボンは、 $\kappa^2\text{C},\text{N}$ および $\kappa^3\text{C},\text{C},\text{N}$ 配位型となることがわかった。また、イミノスルファン配位子を2つ有するBiSCの2核金(I)錯体と銀(I)イオンとの反応においては、 $\kappa^4\text{C},\text{C},\text{N},\text{N}$ 配位型金(I)-銀(I)異核3核錯体の合成に初めて成功した。これらの結果から、適切な配位性置換基の導入により、多様な配位形態を示すカルボン誘導体の合成が可能であり、それらの配位能を利用することで、多核金属クラスター錯体を合成できることを実証した。

## 4-7 実験

### 4-7-1 銀(I)錯体の合成

銀(I)錯体の合成法 (GP): カルボンのメタノール溶液に, 0.5–2.0 当量の AgTfO を加えて, 遮光下室温で 5 時間攪拌した。得られた反応溶液を減圧濃縮し, ジクロロメタンに溶解させてセライトろ過した。得られた溶液を濃縮して目的生成物を得た。

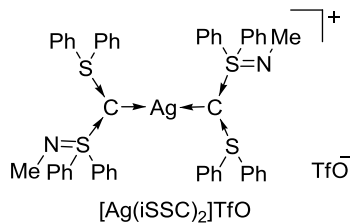
#### [Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO の合成



GP に示したとおりに実験を行い (BiSC: 130 mg, 0.31 mmol; AgTfO: 40.3 mg, 0.160 mmol), 目的生成物 [Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO: 170 mg, 収率 97%) を得た。[Ag(BiSC)]TfO の単結晶は, ジクロロメタン/ペンタンによる 2 液再結晶で作成した。

[Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.51 (s, 12H), 7.29-7.33 (m, 16H), 7.41-7.45 (m, 8H), 7.69-7.71 (m, 16H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.50 (s, 12H), 7.31-7.35 (m, 16H), 7.45-7.48 (m, 8H), 7.68-7.70 (m, 16H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.9 ppm. <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 30.5, 40.1 (SCS), 122.1 (q, *J*<sub>CF</sub> = 320 Hz), 128.7, 130.0, 133.3, 142.6 ppm.

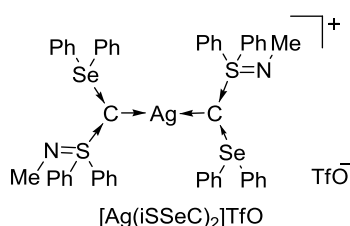
#### [Ag(iSSC)]TfO の合成



GP に示したとおりに実験を行い (iSSC: 82.8 mg, 0.20 mmol; AgTfO: 25.7 mg, 0.10 mmol), 目的生成物 [Ag(iSSC)<sub>2</sub>]TfO: 65 mg, 収率 60%) を得た。[Ag(iSSC)<sub>2</sub>]TfO の単結晶は, ジクロロメタン/ペンタンによる 2 液再結晶で作成した。

[Ag(iSSC)<sub>2</sub>]TfO: m.p. 105-106 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.28 (s, 6H), 7.32-7.37 (m, 24H), 7.42-7.45 (m, 4H), 7.51-7.52 (m, 4H), 7.88-7.90 (m, 8H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.9 ppm.

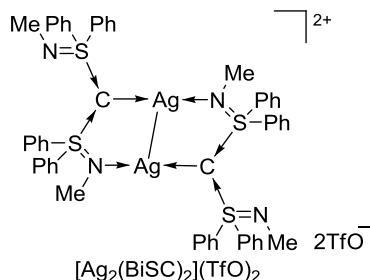
#### [Ag(iSSeC)]TfO の合成



GP に示したとおりに実験を行い (iSSeC: 92.2 mg, 0.20 mmol; AgTfO: 25.7 mg, 0.10 mmol), 目的生成物 [Ag(iSSeC)<sub>2</sub>]TfO: 71 mg, 収率 60%) を得た。[Ag(iSSeC)<sub>2</sub>]TfO の単結晶は, ジクロロメタン/ペンタンによる 2 液再結晶で作成した。

[Ag(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO): m.p. 83-84 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.26 (s, 6H), 7.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 7.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H), 7.56 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.60 (s, 6H), 7.33-7.36 (m, 16H), 7.47-7.51 (m, 8H), 7.68 (d, *J* = 7.5 Hz, 16H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.9 ppm.

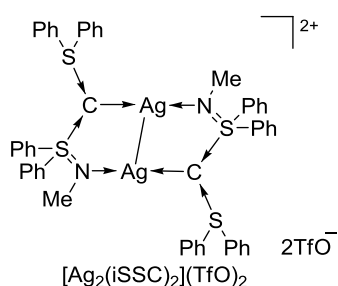
### [Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成



GP に示したとおりに実験を行い (BiSC: 130 mg, 0.31 mmol; AgTfO: 80.6 mg, 0.31 mmol), 目的生成物 [Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: 200 mg, 収率 95%) を得た。[Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の単結晶は, ジクロロメタン/ペンタンによる 2 液再結晶で作成した。

[Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 179-180 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 2.74 (s, 12H), 7.37 (t, *J* = 8.0 Hz, 16H), 7.53 (t, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 16H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.9 ppm.; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 34.0, 43.5, 122.1 (q, *J*<sub>CF</sub> = 320 Hz), 128.7, 129.6, 130.4, 139.9

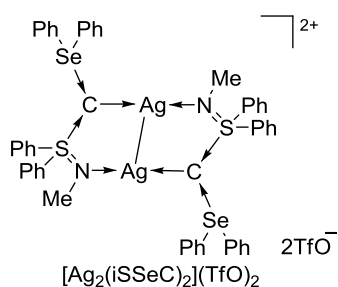
### [Ag<sub>2</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成



GP に示したとおりに実験を行い (iSSC: 82.8 mg, 0.20 mmol; AgTfO: 51.4 mg, 0.20 mmol), 目的生成物 [Ag<sub>2</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: 88 mg, 収率 66%) を得た。[Ag<sub>2</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の単結晶は, ジクロロメタン/ヘキサンによる 2 液再結晶で作成した。

[Ag<sub>2</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: m.p. 105-106 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.58 (s, 6H), 7.21-7.27 (m, 12H), 7.39-7.40 (m, 8H), 7.64 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 12H) ppm; <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -78.8 ppm.

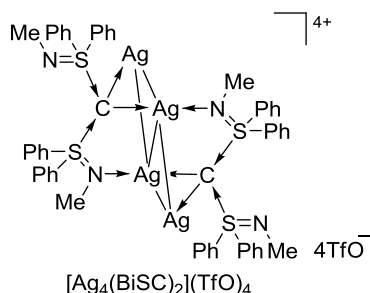
### [Ag<sub>2</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の合成



GP に示したとおりに実験を行い (iSSeC: 92.2 mg, 0.20 mmol; AgTfO: 51.4 mg, 0.20 mmol), 目的生成物 [Ag<sub>2</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>: 86 mg, 収率 60%) を得た。[Ag<sub>2</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub> の単結晶は, ジクロロメタン/ヘキサンによる 2 液再結晶で作成した。

$[\text{Ag}_2(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_2$ : m.p. 83-84 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.59 (s, 6H), 7.27 (t,  $J = 3.5$  Hz, 8H), 7.40 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.51 (t,  $J = 8.5$  Hz, 16H), 7.58 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.69 (d,  $J = 7.5$  Hz, 8H) ppm;  $^{19}\text{F NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -78.8 ppm.

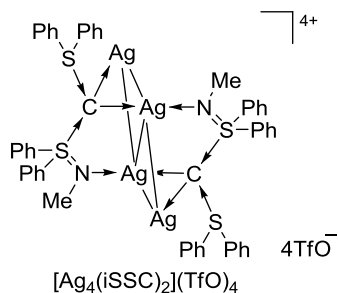
#### $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ の合成



GP に示したとおりに実験を行い (BiSC: 44.7 mg, 0.10 mmol; AgTfO: 51.4 mg, 0.20 mmol), 目的生成物  $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ : 91 mg, 収率 95%) を得た。 $[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$  の単結晶は, ジクロロメタン/ヘキサンによる 2 液再結晶で作成した。

$[\text{Ag}_4(\text{BiSC})_2](\text{TfO})_4$ : m.p. 175-177 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  2.63 (s, 12H), 7.33-7.36 (m, 16H), 7.48-7.51 (m, 8H), 7.67-7.69 (m, 16H) ppm;  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  33.5, 47.1 (SCS), 129.2, 130.8, 134.3, 141.2 ppm;  $^{19}\text{F NMR}$  (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  -80.3 ppm; Elemental analysis. Calcd (%) for  $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_8$ : C 36.41, H 2.74, N 2.93; Found C 36.76, H 2.62, N 3.07.

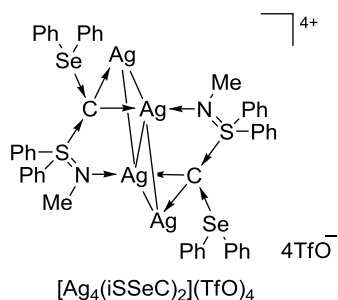
#### $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$ の合成



GP に示したとおりに実験を行い (iSSC: 41.4 mg, 0.10 mmol; AgTfO: 51.4 mg, 0.20 mmol), 目的生成物  $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$ : 84 mg, 収率 90%) を得た。 $[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$  の単結晶は, ジクロロメタン/ヘキサンによる 2 液再結晶で作成した。

$[\text{Ag}_4(\text{iSSC})_2](\text{TfO})_4$ : m.p. 105-106 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.64 (s, 6H), 7.42 (t,  $J = 8.0$  Hz, 8H), 7.46-7.49 (m, 4H), 7.54 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8H), 7.64 (t,  $J = 7.0$  Hz, 8H), 7.69 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 8.01 (d,  $J = 7.0$  Hz, 8H) ppm;  $^{19}\text{F NMR}$  (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -78.2 ppm.

#### $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$ の合成



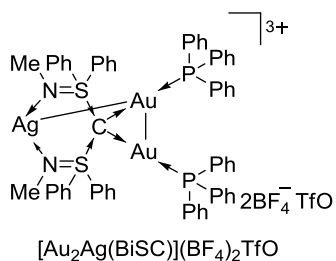
GP に示したとおりに実験を行い (iSSeC: 46.1 mg, 0.10 mmol; AgTfO: 51.4 mg, 0.20 mmol), 目的生成物  $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$ : 68 mg, 収率 70%) を得た。 $[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$  の単結晶は, アセトン/ジエチルエーテルによる 2 液再結晶で作成した。

$[\text{Ag}_4(\text{iSSeC})_2](\text{TfO})_4$ : m.p. 159-161 °C;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.43 (s, 6H), 7.35 (t,  $J = 7.0$

Hz, 8H), 7.43 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.59 (d,  $J = 7.5$  Hz, 8H), 7.66 (br, 12H), 8.06 (br, 8H) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -78.4 ppm.

#### 4-7-2 異核三核錯体の合成

##### $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$ の合成



無水条件下, THF 中  $-40$  °C で  $[\text{Au}_2(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2$  (83.7 mg, 0.050 mmol) に  $\text{AgTfO}$  (12.8 mg, 0.050 mmol) を加え, 16 時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮させた後, 残渣にジクロロメタンを加えてセライトろ過した。ろ液を減圧濃縮させたところ,  $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$  (86.9mg, 収率 90%) が得られた。

$[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$  の単結晶は, アセトン/ジエチルエーテルによる 2 液再結晶で作成した。

$[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{BiSC})](\text{BF}_4)_2\text{TfO}$ : m.p. 114-116 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  2.75 (s, 6H), 6.90-6.92 (br, 12H), 7.24-7.26 (br, 12H), 7.41 (t,  $J = 8.0$  Hz, 8H), 7.49 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 7.62 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 8.12 (d,  $J = 8.0$  Hz, 8H) ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -153.3, -78.7 ppm;  $^{31}\text{P}$  NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  34.1 ppm.

#### 4-7-3 X 線構造解析

合成より得られた化合物の結晶パラメータを Table 4-4-6 に示した。解析データは Mo-K $\alpha$  グラファイトモノクロメイト放射線 ( $\lambda = 0.71075$  Å) を使用し, Rigaku 製 RAXIS-RAPID イメージングプレートで処理した。データは, ローレンツ法と分極効果で補正し, 実験的吸収補正は透過因子の結果を適用した。化合物の構造は, SHELXL-97 プログラムを用いて直接法で解析した。

**Table 4-4.** Crystallographic data of [Ag(BiSC)<sub>2</sub>]TfO, [Ag(iSSC)<sub>2</sub>]TfO, and [Ag<sub>2</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>2</sub>

	[Ag(BiSC) <sub>2</sub> ]TfO	[Ag(iSSC) <sub>2</sub> ]TfO	[Ag <sub>2</sub> (BiSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>2</sub>
Formula	C <sub>73</sub> H <sub>70</sub> AgF <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>46</sub> AgF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>52</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> S <sub>6</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	1376.50	1084.09	1399.12
Color	colorless	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.51×0.23×0.23	0.30×0.28×0.12	0.32×0.30×0.19
Temperature [K]	296	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075	0.71075
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> −1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> −1
<i>a</i> [Å]	13.308(5)	11.832(3)	11.099(5)
<i>b</i> [Å]	16.101(5)	18.486(6)	12.343(6)
<i>c</i> [Å]	17.000(5)	12.634(3)	12.467(6)
<i>α</i> [°]	84.250(11)	90	64.294(16)
<i>β</i> [°]	68.341(12)	117.665(8)	65.426(16)
<i>γ</i> [°]	89.690(19)	90	84.926(17)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	3366.4(19)	2447.3(10)	1390.7(11)
<i>Z</i>	2	2	1
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.358	1.471	1.671
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	0.513	0.682	1.005
<i>F</i> (000) [e]	1428	1112	708
Max. and min. Transmission	0.7665 and 1.0000	0.8458 and 1.0000	0.6600 and 1.0000
<i>θ</i> range [°]	3.01 to 27.52	3.22 to 27.49	3.24 to 27.59
Reflections collected	32496	23166	11497
Independent reflections	15145	10366	13788
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0533	0.0444	0.0610
Data / restraints / parameters.	10941/ 0/ 794	10941/ 1/ 606	6181/ 0/ 363
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ[ <i>I</i> ])	0.0469, 0.1182	0.0276, 0.0575	0.0507, 0.1492
<i>R</i> <sub><i>t</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0619, 0.1264	0.0301, 0.0594	0.0662, 0.1689
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.065	1.046	1.110
Data completeness [%]	98.2	98.7	96.8
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.951 and -1.141	0.513 and -0.433	1.202 and -0.813

**Table 4-5.** Crystallographic data for [Ag<sub>4</sub>(BiSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub> and [Ag<sub>4</sub>(iSSC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub>

	[Ag <sub>4</sub> (BiSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>	[Ag <sub>4</sub> (iSSC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>
Formula	C <sub>60</sub> H <sub>56</sub> Ag <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>12</sub> O <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>4</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	2082.85	927.45
Color	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.44×0.29×0.10	0.16×0.10×0.07
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.866(3)	23.188(3)
<i>b</i> [Å]	12.219(4)	18.185(4)
<i>c</i> [Å]	21.780(5)	17.046(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	93.201(10)	116.234(7)
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	3684.4(17)	6447(2)
<i>Z</i>	2	8
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.877	1.911
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	1.510	1.552
<i>F</i> (000) [e]	2064	3664
Max. and min. Transmission	0.7143 and 1.0000	0.5781 and 1.0000
$\theta$ range [°]	3.10 to 27.57	2.98 to 28.48
Reflections collected	28504	30428
Independent reflections	34210	7338
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0537	0.0823
Data / restraints / parameters.	8379/ 0/ 471	7338/ 0/ 425
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ[ <i>I</i> ])	0.0441, 0.0832	0.0693, 0.1407
<i>R</i> <sub><i>t</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0565, 0.0881	0.0480, 0.1141
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.052	1.056
Data completeness [%]	99.1	99.3
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.879 and -0.904	1.090 and -0.916



**Table 4-6.** Crystallographic data of [Ag<sub>4</sub>(iSSeC)<sub>2</sub>](TfO)<sub>4</sub> and [Au<sub>2</sub>Ag(BiSC)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TfO

	[Ag <sub>4</sub> (iSSeC) <sub>2</sub> ](TfO) <sub>4</sub>	[Au <sub>2</sub> Ag(BiSC)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TfO
Formula	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> Ag <sub>2</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>3</sub> Se	C <sub>67</sub> H <sub>62</sub> AgAu <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	974.35	2046.43
Color	colorless	colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.33×0.14×0.11	0.20×0.19×0.03
Temperature [K]	173	173
Wave lengths [Å]	0.71075	0.71075
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	23.760(4)	13.094(2)
<i>b</i> [Å]	17.913(4)	16.109(3)
<i>c</i> [Å]	17.308(3)	17.541(3)
$\alpha$ [°]	90	87.266(6)
$\beta$ [°]	116.831(4)	88.165(6)
$\gamma$ [°]	90	86.907(7)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	6574(2)	3688.9(11)
<i>Z</i>	8	4
Density (calculated) [M·gm <sup>-3</sup> ]	1.969	1.842
Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]	2.566	4.650
<i>F</i> (000) [e]	3808	1992
Max. and min. Transmission	0.3004 and 1.0000	0.4565 and 0.8731
$\theta$ range [°]	3.10 to 27.50	3.05 to 27.47
Reflections collected	28904	58920
Independent reflections	7481	16809
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0573	0.0569
Data / restraints / parameters.	7481/ 0/ 503	16809/ 0/ 894
Final <i>R</i> indices ( <i>I</i> > 2σ[ <i>I</i> ])	0.0803, 0.1434	0.0412, 0.0565
<i>R</i> <sub><i>i</i></sub> , <i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.0483, 0.1248	0.0901, 0.0984
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.057	1.070
Data completeness [%]	99.2	99.6
Largest diff. peak and hole [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.824 and -1.033	1.199 and -1.295

## 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] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3140–3142.
- [3] C. Reitsamer, W. Shuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Organometallics* **2009**, *28*, 6617 – 6620.
- [4] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784.
- [5] a) D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3509–3513; b) J. C. Garrison, R. S. Simons, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Chem. Commun.* **2001**, 1780–1781; c) J. C. Garrison, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673*, 1–4; d) B. Liu, W. Chen, S. Jin, *Organometallics* **2007**, *26*, 3660–3667.
- [6] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978 – 4008.
- [7] For Ag-arene  $\pi$ -bonding interactions, see: a) H. G. Smith, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5075–5085. b) I. F. Taylor, E. A. Hall, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5745–5749. c) P. F. Rodesiler, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 761–766. d) E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 743–749. e) E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5407–5413. f) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1975.
- [8] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 443–446.
- [9] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741–2760.

## 第5章 総論

我々の生活を支える機能性有機物質を供給，創製するための新たな方法論として，不活性結合の活性化を可能とする高機能性遷移金属触媒の開発が求められている。炭บอนは，4 電子供与特性を有することからそれらの金属錯体を構成するための新規配位子としての利用が期待されている。触媒反応に応じて精密に設計された配位子が数多く存在することを考えると，新たな炭บอนを合成し，電子供与特性ならびに配位形態のチューニングを可能にすることは炭บอน分野のみならず，錯体化学，触媒化学の発展に大きく貢献するものと期待される。炭素錯体という観点から，炭บอนを支える配位元素ならびに配位子上の置換基を変化させることで，配位形態および電子供与能をチューニングできると考えられた。本研究では，リン，硫黄およびセレン配位子に安定化された新規炭บอน誘導体を合成し，構造ならびに 4 電子供与特性を明らかにするとともに，それら炭บอนの電子供与能の評価を行った。さらに，配位性置換基を利用した多核金属クラスターの合成への応用を行った。

第2章では，配位子の  $\pi$  受容性が炭บอน炭素の電子供与特性に大きく影響する点に着目し，イミノスルファン配位子の  $\pi$  受容性を低下させたスルファン配位子およびセレン配位子を用いて，イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレン)カーボン(0) (iSSeC) の合成を行い，得られた炭บอนの 4 電子供与特性を，2 核金(I)錯体，プロトン金(I)錯体およびプロトン銀(I)錯体の合成ならびに分子構造から明らかにすることで実証した。さらに電子供与能を評価するために，分子軌道計算およびサイクリックボルタンメトリー測定を行い， $\text{BiSC} < \text{iSSC} < \text{iSSeC}$  の順で電子供与能が向上することを明らかとした。以上のように本章では，配位元素の低価数化ならびに高周期化によって，炭บอนの電子供与能を高められることを明らかにした。

### 第3章 リンおよび硫黄配位子に安定化された炭บอนの合成と 4 電子供与特性

第3章では，配位子上の置換基の変化による炭บอน炭素の電子供与能のチューニングおよび 4 電子供与特性の実証について述べた。これまでに報告されたリンおよび硫黄配位子に安定化されたホスファン(スルファン)カーボン(0) (PSC) は 2 例のみであり，電子供与能のチューニングおよび炭บอน特有の性質である 4 電子供与特性については報告されていなかった。そこで本研究では，リンおよび硫黄配位子に安定化されたイミノスルファン(ホスファン)カーボン(0) (iSPC) 誘導体の合成と，得られた化合物の 4 電子供与特性の実証ならびに電子供与能の評価を行った。イミノスルファン配位子の合成等価体として 2 種類のイミノスルホニウム塩を用いて iSPC 誘導体 ( $\text{RR}'_2\text{P} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{SPh}_2(=\text{NMe})$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ :  $\text{iSPC}_{\text{Me}}$ ;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ :  $\text{iSPC}_{\text{Ph}}$ ;  $\text{R} = \text{R}' = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ :  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}}$ ;  $\text{R} = \text{R}' = 4\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$ :  $\text{iSPC}_{\text{C}_6\text{H}_4\text{N(Me)}_2}$ ) を合成し，これら炭บอนの 4 電子供与特性を 2 核金(I)錯体の合成ならび

にそれらの分子構造から実証した。分子軌道計算およびサイクリックボルタンメトリー測定の結果から、 $iSPC_{Me} = iSPC_{Ph} < iSPC_{C_6H_4OMe} < iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  の順で電子供与能が向上することが明らかになった。また、最も電子供与能の高いトリ(4-ジメチルアミノフェニル)ホスファンを配位子とした  $iSPC_{C_6H_4N(Me)_2}$  は、熱、空気および水に安定な初めてのリンおよび硫黄配位に安定化されたカルボンであった。これらの結果よりカルボンの電子供与能は、配位子上に電子供与性置換基を導入することでチューニングできることを明らかとした。さらに、これらカルボン金属錯体の容易な合成法として、 $Ag_2O$  とカルボン塩酸塩を用いたカルボン銀(I)錯体の合成と、得られたカルボン銀(I)錯体がカルボントランスファー試薬として利用できることを明らかにした。

第4章では、イミノスルファン配位子上の窒素原子の  $\sigma$  供与性に着目し、ビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC)、イミノスルファン(スルファン)カーボン(0) (iSSC) およびイミノスルファン(セレナン)カーボン(0) (iSSeC) を用いて、単座から4座配位型カルボン配位子を有する11族多核金属錯体の合成について述べた。イミノスルファン配位子を1つ有する iSSC および iSSeC は、銀(I)イオンを反応させることで、単座から3座配位型銀(I)錯体が得られた。イミノスルファン配位子を2つ有する BiSC と銀(I)および金(I)イオンの反応では、4核銀(I)錯体および金(I)-銀(I)異核3核錯体が得られ、それらの分子構造から、カルボンが4座配位型錯体を形成することを初めて明らかとした。これらの結果から、適切な配位性置換基の導入により、カルボンが多座配位子として振舞うことを明らかとした。

以上のように本論文は、新たなカルボン配位子の合成、構造および4電子供与特性の実証を行い、配位元素の低価数化、高周期化ならびに配位子上の置換基を変化させることで、カルボン炭素の電子供与能をチューニングできることを明らかにした。さらに適切な配位性置換基の導入により、カルボンを多座配位子とした多核金属錯体が合成できることを見出した。本研究の結果は、これまで行われてこなかったカルボン電子供与能ならびに配位形態のファインチューニングを可能とし、これまで未開発であったカルボンを基盤とした新規触媒開発に新たな指針を与えるものである。

## 謝辞

本論文は、筆者が日本大学大学院 生産工学研究科において行った研究成果をまとめたものです。多くの方々にご指導、ご協力を賜り、本論文を書き上げることができました。ここに記して感謝を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、細部にいたる丁寧なご指導を賜りました日本大学大学院 生産工学研究科 藤井孝宜教授に深く感謝申し上げます。充実した研究環境に加え、数多くの機会をいただき、貴重な経験をすることができました。特に、研究に真剣に取り組み、自分が抱いた疑問を自分の力で解決していく厳しさと楽しさを教えていただきました。私にとって、学部生時代より過ごした6年間は、何にも変えがたい貴重な成長の機会でした。心より御礼申し上げます。日本大学大学院 生産工学研究科 山田康治教授、坂本恵一教授には、ご多用の折、副査をお引き受けいただきました。また、貴重なご意見を賜りましたこと、深く感謝申し上げます。

カルボンならびにそれらの金属錯体に関する詳細な分子軌道計算を行っていただきました、京都大学 福井謙一記念研究センター 永瀬茂名誉教授、Wei-Wei Wang 博士に深く感謝いたします。

京都大学化学研究所時任研究室の笹森貴裕准教授、吾郷友宏助教、三宅秀明博士、和佐野達也氏には、サイクリックボルタンメトリー測定をはじめ、単結晶 X 線構造解析の手法、独自のガラス製不活性ガス雰囲気下用の反応、再結晶ならびに蒸留装置を教えていただきました。特に単結晶 X 線構造解析の細かな技術を教えていただくことができなければ、カルボンの単離ならびに錯体の解析はできなかったと思います。深く感謝いたします。

近畿大学 理工学部 総合理工学研究科 仲程司講師には、ご多忙の中、単結晶 X 線構造解析にご協力いただきました。心より感謝いたします。

筑波大学生命領域学際研究センター 赤坂健教授、東京学芸大学 教育学部 自然科学系分子化学分野 前田優准教授には、カルボンとフラーレンの反応において様々なご助言を賜り、今後のカルボンの反応性について新たな方向性を見出すことができました。深く感謝いたします。

東京工業大学大学院 理工学研究科 石原充裕氏には、学術振興会特別研究員に関して非常に重要なお助言を多数いただきました。心より感謝いたします。

日本大学生産工学部応用分子化学科ならびに教養・基礎科学系の先生方には、学部生の頃より現在まで、多方面で大変お世話になりました。心より感謝いたします。学科主任の日秋俊彦教授、専攻主任の山田和典教授には、大変お世話になりました。特に、柏田歩准教授、高橋大輔専任講師、齊藤和憲専任講師、朝本紘充専任講師には数多くのご助言ならびにご協力をいただきました。柏田歩准教授には、博士課程における苦勞と、それによって培われた物事の考え方について教えていただきました。高橋大輔専任講師には、苦しい時期に激励と共に差し入れをいただきました。齊藤和憲専任講師には、一緒に飲みに行っていたいただき、人生の経験や岐路における悩み、現在の教育に関する考え方など、様々な熱い思いを聞かせていただきました。その生き方ならびに考え方に非常に共感できたため、私の行き方の師匠であると思わせていただいております。朝本紘充専任講師には、生産工学特別演習を通して、研究に関する姿勢や学生の教育方針などの貴重なお話に加え、特許出願に関して経験する機会をいただきました。先生方の数々のご協力により、苦しい時期を乗り越えることができました。重ねて御礼申し上げます。

学生生活においては、幸いにも友人たちとの出会いに恵まれ、大いなる刺激と笑いを提供してもらいました。とても全員の名前を挙げることはできませんが、特に、研究室をともに過ごした平成 25 年度修了の石井隆也氏、平成 24 年度修了の鈴木翔氏、平成 23 年度修了の飯島燎氏、鈴木隼人氏には多大なるご協力とともに、数多くの経験をさせていただきました。改めて深く御礼申し上げます。石井隆也氏

の4年生の面倒見の良さは、私の教育の良い参考となりました。鈴木翔氏の膨大な実験量ならびにデータ量と鋭い洞察力は、博士課程の私の身を引き締めるものとなりました。飯島燎氏の技術力の高さは、論文、学会発表において研究が注目される重要な要素となっていました。それらに加え、様々な表現力は今後、私が身につける課題であると思っております。度々発してしまう私の辛辣な指摘や批評についてうまく受け止め、大きく成長していく鈴木隼人氏の姿は、私の初心を思い起こさせてくれました。また、個性豊かな後輩である浅野洋平氏、一浦研氏、村上桃香氏、津志田鉄人氏のおかげで、常に刺激的な日々を送ることができました。私にとって彼らの存在は、先輩後輩の関係というより、一緒にご飯を食べ、酒を飲み、時間を忘れて話をする『仲間』だと勝手ながら思っております。共に過ごした日々が有意義であったと、将来語り合うことを楽しみにしております。

最後になりますが、本研究に関してご指導、ご協力をして頂いた全ての方々、私を支えてくださった家族と友人に心から感謝致します。

本研究は、以下の研究助成により実施されたものです。ここに記して感謝の意を表します。

- ①日本大学大学院生産工学研究科特別経費
- ②独立行政法人日本学術振興会特別研究員 DC2

平成 28 年 早春

