

Side-on 型シランチオン配位イリジウム錯体とイソシアニド類との反応：生成物の構造解析と性質

(弘前大院理工) ○田辺 晃一朗・千葉 悠也・太田 俊・宮本 量・岡崎 雅明

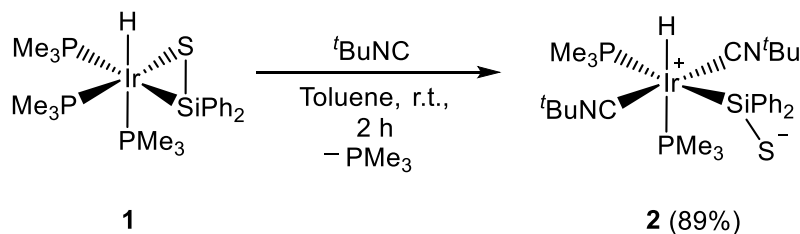
Reaction of a Side-on-type Silanethione-coordinated Iridium Complex with Isocyanides: Structures and Properties of the Products (*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Koichiro Tanabe, Yuya Chiba, Shun Ohta, Ryo Miyamoto, Masaaki Okazaki

Our recent efforts have been focused on the reactivity studies of a side-on-type silanethione-coordinated iridium complex **1** toward a variety of polar molecules.¹⁾ In this work, we report on the reactivity of **1** toward isocyanides. The reaction of **1** with *tert*-butyl isocyanide in toluene at room temperature for 2 h to give a zwitterion-type product **2** in 89% isolated yield with two *tert*-butyl isocyanide ligands, the iridium atom having the positive charge, and the sulfur atom having the negative charge. The structure of **2** was determined by the single crystal X-ray diffraction study, and the bonding scheme was confirmed by the DFT calculation and reactivity studies. The reactions of **1** with 2,6-xylyl, benzyl and cyclohexyl isocyanides also gave the corresponding zwitterion-type products with two isocyanide ligands and their structures were determined by various spectroscopic data.

Keywords : silanethione; zwitterion; iridium complex

これまで我々は、side-on 型シランチオン配位イリジウム錯体 **1** の極性分子に対する反応性研究を行ってきた¹⁾。本研究ではこのシランチオン錯体 **1** とイソシアニド類との反応を検討したので以下報告する。

1 と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応を室温条件下トルエン中で行ったところ、イリジウム上に正電荷、硫黄原子上に負電荷をおくことができる双性イオン型の生成物 **2** が収率 89%で得られ、2 つの *tert*-ブチルイソシアニドがイリジウムに配位していることがわかった (**Scheme 1**)。 **2** の構造は単結晶 X 線構造解析によって、結合様式は DFT 計算と反応性研究により明らかにした。また、**1** と 2,6-キシリル、ベンジル、シクロヘキシルイソシアニドとの反応においてもそれぞれ 2 つのイソシアニドがイリジウムに配位した同様の双性イオン型の生成物が得られ、各種分光学的データによりその構造を決定した。



Scheme 1. シランチオン錯体 **1** と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応

1) 千葉悠也, 岡崎雅明ら, 日本化学会第 99 春季年会, 2D1-19 (2019).