スルホキシド部位を有する NHC-金(I)錯体の合成と金(I)/(III)触媒としての反応機構解析

(早大先進理工)○岡崎早莉・永井理香子・伊藤守・柴田高範 Synthesis of Sulfoxide-Containing NHC-Au(I) Complex and Mechanism Study of Au(I)/(III)-Catalysis (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Sari Okazaki, Rikako Nagai, Mamoru Ito, Takanori Shibata

There have been only a few cross-couplings involving Au(I)/(III) catalysis due to its high redox potential. In 2017, Bourissou *et al.* reported a cross-coupling reaction via the oxidative addition of iodoarenes using Au(I) complex with a P,N-bidentate ligand.¹⁾ Meanwhile, our laboratory has developed various transition metal-catalyzed reactions by making use of the properties of sulfur atoms. Here we synthesized NHC ligands with a sulfoxide moiety, which can coordinate to the metal center. We further prepared Au(I) carbene complexes from the NHC ligands and used for Au(I)/(III) cross-coupling. A variety of sulfur containing NHC ligands, silver salts, and solvents were investigated and their effects on the catalysis were examined. Furthermore, we ascertained the formation of Au(III) complexes via the oxidative addition of biphenylene to the NHC Au(I) complex.

Keywords: N-Heterocyclic Carbene; Gold Catalyst; Cross-coupling; Sulfoxide

金触媒を用いた金(I)/(III)クロスカップリング反応は、その酸化還元電位の高さから報告例が限られている。2017 年に Bourissou らは、P,N 型の二座配位子を有する金(I) 錯体を用いて、ヨードアレーンの酸化的付加を経由した金(I)/(III)クロスカップリング反応を報告した 1)。一方で当研究室ではこれまでに、硫黄原子の特性を活かして、遷移金属触媒を用いた種々の反応開発を行っている。今回我々は、中心金属に配位可能なスルホキシド部位を有する新規 NHC 配位子を合成し、金錯体へと変換した。そして、未だ報告例の少ない金(I)/(III)クロスカップリング反応への適用を達成した。

本研究では様々な含硫黄 NHC 配位子や銀塩、溶媒等の検討を行い、触媒活性に与える影響を考察した。さらに、合成した金錯体 1 にビフェニレンが酸化的付加することで、金(III)錯体の生成を確認した 2)。

- 1) A. Zeineddine, L. Estévez, S. M-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 565.
- 2) C.-Y. Wu, T. Horibe, C. B. Jacobsen, F. D. Toste, Nature, 2015, 517, 449.