(MeN)Ph_2S=C=SPh_2(NMe) を配位子とする Ag(I) 錯体の合成と構造及びその配位子交換反応

日大生産工(院)　○池田　学
日大生産工　藤井　孝宜

[緒言]

近年，金属錯体の触媒能や発光特性などが急速に発展する技術革新の中で次世代を担う重要な機能の一つとして注目を集めている。金属錯体の化学的性質を左右させる重要な因子は配位子であると言っても過言ではなく，新規な配位子の開発やそのチューニングによって，従来では見られなかった優れた特性を発現させることが期待できる。

通常，有機化合物の多くは安定した 4 価の C(IV) 炭素を骨格としている。しかし，近年では不安定な 2 価の C(II) 炭素をもつカルベン化合物に関する研究が急速な発展を遂げている。1991 年に Arduengo らが安定化した含窒素環カルベン (NHC) の単離に成功して以来[1]，カルベン配位子への関心が高まるようになった。NHC はホスフィン配位子よりも優れた σ 供与性を有しており，多くの金属イオンと安定した錯体を形成することから,現在の錯体化学の分野で重要な配位子の一つとして取り上げられるようになっている。

しかし，安定な NHC が単離される以前には，カルボジホスホラン ($R_3P=C=PR_3$) のような形式的に 2 価の C(0) 炭素を持つと考えられるカルベン類似化合物が 1960 年代に既に合成されていた[2]。しかし，近年になってその電子構造が明らかにされたため，それらの配位能に関する研究は NHC と比べるとまだ少なく，非常に興味がもたれている。

これまでに本研究室では分子中に S=C=S 結合を有する (MeN)Ph_2S=C=SPh_2(NMe) (**1**) の合成に成功している (Figure 1)[3]。モデル化合物を用いた *ab initio* 計算の結果より，その中心炭素原子の HOMO および HOMO-1 には結合に関与していない σ 性と p 性の lone pair がそれぞれ存在していることが明らかとなっている。これにより，化合物 **1** の中心炭素は 2 価の C(0) としてふるまうことが期待でき，その化学的挙動は非常に興味が持たれる (Figure 1)。本研究では,この特異な電子構造を有する化合物 **1** の錯形成反応について検討を行ったので報告する。

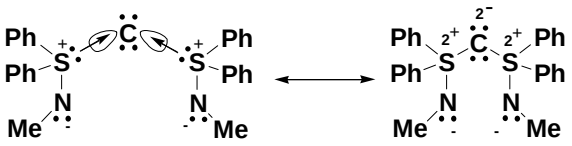


Figure 1. Bonding situation in **1** in terms of divalent carbon (0) (left) and the Lewis structure (right).

[実験]

[Ag**1**]TfO (**2**) および [Ag$\mathbf{1}_2$]TfO (**3**) の合成

概知の方法で合成した化合物 **1** と AgTfO とを 1 : 1 または 1 : 2 の比でアセトニトリル中，室温で 3h 反応させた。反応後の溶液を減圧濃縮し，固化させて黄白色の固体 **2** 及び，白色の固体 **3** を得た。

[$ZrCl_3$1]Cl の合成

化合物 **1** から合成した **1**・HCl **4** と Ag_2O とをジクロロメタン中，室温で 20 h 反応させた。反応溶液をろ過し，ろ液を減圧濃縮することで黄白色の固体 **5** を得た。次に、化合物 **5** と ZrCl4・2THF とをジクロロメタン中，室温で 1.5 h 反応させた。反応溶液をろ過し，ろ液を減圧濃縮し，白色の固体 **7** を得た。

Synthesis and Structure of New Ag(I) Complexes Containing (MeN)Ph_2S=C=SPh_2(NMe) as Ligands and It's Ligand Transfer Reactions

Manabu IKEDA, Takayoshi FUJII

[結果と考察]

化合物 **1** と AgTfO を Scheme 1 に従い反応させたところ, 新規 Ag(I) 錯体 **2**, **3** が得られた。化合物 **2** および **3** の IR スペクトルからは 1265 cm^{-1} 付近にトリフラートアニオンの S-O 伸縮振動に帰因する強い吸収が確認できた。また, 化合物 **2**, **3** の紫外・可視吸収スペクトルをジクロロメタン中, 室温下で測定を行った結果, 200 nm から 300 nm にかけて配位子 **1** の π-π* 遷移の吸収が見られ, 極大吸収波長 (231 nm) におけるモル吸光係数 (ε) はそれぞれ 16100, 51000 $cm^{-1}M^{-1}$であった。

得られた化合物 **2**, **3** はそれぞれアセトン/ジエチルエーテル, ジクロロメタン/ジエチルエーテルで単結晶化を行い, X 線構造解析よってその構造を明らかにした (Figure 2)。

錯体 **2** の構造は, 二分子の配位子 **1** と二つの Ag(I) が一つのユニットを形成した二核錯体を形成していた。しかし, ^{1}H NMR スペクトルの結果からは, フェニル基とメチル基に起因する一種類のピークしか観測されておらず, 化合物 **3** が固体中と溶液中とでは構造が異なっていることが示唆された。

錯体 **3** の構造は, Ag(I) に対して配位子 **1** が直線的に配位した構造をとっていた。Ag-C 結合距離は 2.12 Å, C-Ag-C 結合角は 173.3° であり, NHC 銀錯体に見られる C-Ag 結合距離と C-Ag-C 結合角とほぼ同じ値を示した[4]。

次に, Scheme 2 に示した合成法から銀錯体の合成を試みた。得られた固体の ^{1}H NMR スペクトルおよび IR スペクトルの結果から銀錯体 **6** が生成していることが示唆された。得られた化合物 **6** を $ZrCl_4$・2THF と反応させることで白色の化合物 **7** が得られた。ろ過後の残渣は, 光に当てると黒色に変化していくことが観察でき, AgCl が生成したと考えられた。また, 化合物 **7** の ^{1}H NMR スペクトルは前駆体の化合物 **5** や **6** と異なっていることから, Scheme 2 に示すような配位子交換反応が進行していることが示唆された。

Scheme 1

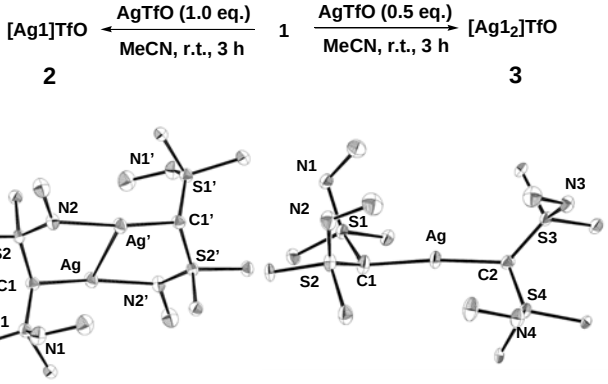
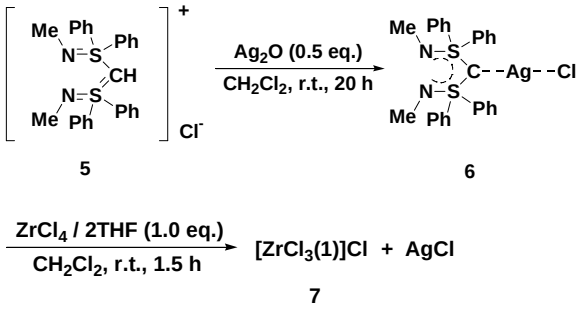


Figure 2. ORTEP drawing of **2** (left) and **3** (right) (50% probability thermal ellipsoids for all non-hydrogen atoms and phenyl groups).

Scheme 2



[結言]

新規配位子 **1** と AgTfO との反応から, 対応する Ag(I) 錯体が得られ, それぞれの分子構造をX線構造解析により明らかにした。これらの結果から, 化合物 **1** の中心炭素原子が σ ドナー性が明らかになった。また, 化合物 **5** と Ag_2O との反応から 錯体 **6** が得られ, 得られた錯体は配位子交換反応を起こすことが分かった。

[参考文献]

1) A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991).

2) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. MacKelvie, *J. Am. Chem. Soc*., **83**, 3539 (1961).

3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).

4) J. C . Garrison, W. J. Youngs. *Chem. Rev*., **105**, 3978 (2005).