

多核銀錯体を指向したフリービスイミノスルファンカーボン (0) と銀 (I) イオンの反応

日大生産工(院) ○野口 桂子 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

金属錯体は産業の発展に非常に貢献しており、工業製品や機能性材料、医薬品合成の際の反応触媒など幅広く利用されている¹⁾。中でも有機金属錯体は、金属と配位子の組み合わせ次第で目的機能を有する化合物が合成できるため、実験室レベルから工業的にまで汎用的に活用されている^{2,3)}。有機金属錯体の活性・機能性はその支持配位子により大きく影響され、配位子によって様々な機能がチューニング可能となる。このため、高い活性や新規機能を有する配位子の創出が求められている。

これまでの金属配位子はリンや窒素など典型元素を基本とした化合物が多く用いられていたが、1991年にArduengoらのN-複素環カルベンの合成と単離が報告されて以来⁴⁾、炭素配位子にも興味を持たれるようになった。近年では、新規炭素化学種として0価2配位炭素化合物のカルボン⁵⁾が注目されている (Fig.1)。カルボンは中心炭素上に σ 及び π 性の2つのローンペアを有するため、非常に強力な電子供与能があり、金属錯体の支持配位子として用いることで新規機能の発現が期待できると考えられる。

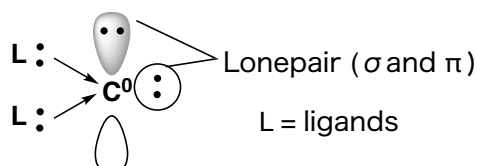


Fig. 1 Bonding situation in Carbene.

当研究室ではカルコゲン原子に着目し、硫黄配位子を有したカルボンの合成に成功している⁶⁾。 σ^* 軌道を通した負の超共役により、炭素上の2つのローンペアを安定化するため、熱や水分及び空気に非常に安定な化合物であることが明らかとなった。この知見をもとに、中心炭素にイミノスルファンが結合した free-Bis(iminosulfane)carbone(0) : *f*-BiSC 配位子 (Fig. 2) に着目した。

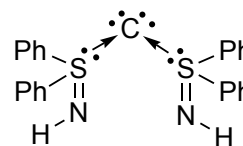


Fig. 2 free-Bis(iminosulfane)carbone(0) : *f*-BiSC

この配位子は中心炭素だけではなくフリーな窒素上の非共有電子対も金属と配位可能であり⁷⁾、遷移金属と錯化させることで新たな配位形態を持つ多核金属錯体の合成が可能で、それによって新機能の発現が期待できると考えた。そこで本研究では、このイミノ基を利用した新規多核銀錯体の創出を目的とし、*f*-BiSC配位子とAgTfOの錯化反応を試みた。反応に用いる塩基を変更することで対応する6及び、7核銀錯体が得られ、単結晶X線結晶構造解析によりその構造が明らかとなったため報告する。

2. 実験方法

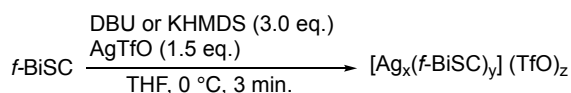
アルゴン雰囲気下、脱水THF (5.0 mL) に *f*-BiSC配位子 (42 mg, 0.10 mmol) 及び DBUまたはKHMDS (0.30 mmol) を加え0 °Cで30分攪拌した。そこへAgTfO (39 mg, 0.15 mmol) を加え0 °Cで3分間攪拌したところ固体が析出した。反応容器を遠心分離機に移し、5分間遠心分離することで析出した固体と溶液を分離し、溶液を採取した。溶媒を減圧留去し、得られた固体をメタノール / ジエチルエーテルで再結晶することで、キューブ型またはプレート状の透明な結晶を得た。

3. 実験結果および考察

既存の方法に従い、ジフェニルスルファンを出発原料に6段階の合成を経て、*f*-BiSC配位子を別途合成した⁸⁾。さらにこの配位子をアルゴン雰囲気下、脱水THF中0 °CでDBUまたはKHMDS及びAgTfOと3分間反応させた。析出した固体を分離し、採取した溶液の溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た (Scheme 1)。

Reaction of free-Bis(iminosulfane)carbone(0) and silver (I) ions for polynuclear silver complexes

Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII



Scheme 1. Synthesis of Ag complex with *f*-BiSC ligand using DBU or KHMDS.

DBUを用いた反応で得られた固体をメタノール / ジエチルエーテルで再結晶することでキューブ型の透明な結晶を得たため、単結晶X線結晶構造解析により分子構造を明らかにした (Fig. 3)。

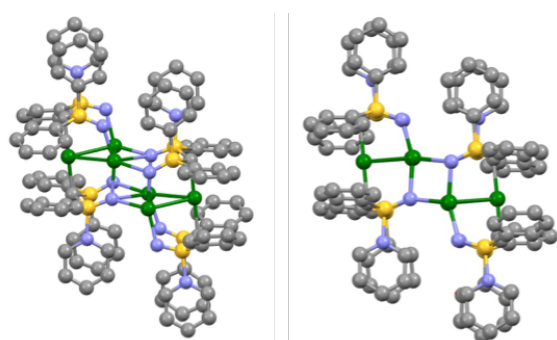


Fig. 3 Top view (left) and side view (right) of the c molecular structure of Hexanuclear Ag complex (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity).

測定結果から、この化合物は4つの*f*-BiSC配位子と6つの銀 (I) イオンが配位した6核銀錯体であることがわかった。非常に対称性の高い構造を有していることが明らかになり、2つの配位子の中心炭素と結合した銀 (I) イオンと中心炭素同士の結合角は 178.03° と直線に近く、*f*-BiSCがピンサー型配位子として機能していることがわかった。また、この配位子の中心炭素と硫黄原子の結合長は 1.79 \AA 程度であり、既存の二核銀錯体⁸⁾の中心炭素-硫黄原子の結合長 (1.66 \AA) と比較すると僅かに長くなっていることがわかった。また、いずれのAg-Ag間距離も 2.95 \AA 程度であり、金属-金属相互作用が期待されると考えた。

塩基としてKHMDSを用いた反応で得られた固体も同様に再結晶することで、プレート状の透明な結晶を得た。単結晶X線結晶構造解析の結果から、この化合物は7つの銀 (I) イオンと配位子が結合した7核銀錯体であることが確認された (Fig. 4)。この結果から、反応に用いる塩基を変更することで錯体の構造が変化することが明らかになり、中心炭素だけではなく*f*-BiSC配位子の窒素上の非共有電子対を上手く利用することで、カルボン化合物が多核金属錯体の配位子となり得ることを見出した。

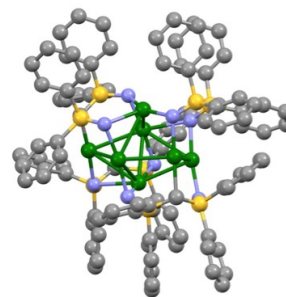


Fig. 4 Molecular structure of Heptanuclear Ag complex (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity).

今後は、さらに塩基の種類や銀試薬の当量を変化させることで、生成する銀錯体の構造の違いを検証する。

4. まとめ

f-BiSC配位子と銀 (I) イオンを錯化反応させることで多核銀錯体を得ることに成功し、その構造について明らかにした。さらに、塩基の種類を変更することで対応する6及び7核銀錯体が見出され、*f*-BiSCがピンサー型配位子として機能することが分かった。

参考文献

- 1) H. Geng, O. Zhong, J. Li, Z. Lin, J. Cui, F. Caruso, and J. Hao, *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, 11432.
- 2) P. S. Steinlandt, L. Zhang, and E. Meggers, *Chem. Rev.*, **2023**, *123*, 4764.
- 3) 日本化学会 編「高機能性金属錯体が拓く触媒科学」科学同人 (2020) pp. 32-38, 40-98.
- 4) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, and F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 25, 9704.
- 5) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8038.
- 6) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9569.
- 7) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 8694.
- 8) 鈴木優太 日本大学大学院生産工学研究科応用分子化学専攻修士論文 (2023).