

フリーなイミノ窒素有するイミノスルファンカーボン(0)を配位子とした

多核金属錯体の合成とその構造

日大生産工(院) ○野口 桂子 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

金や銀などの貴金属元素で構成される金属ナノクラスターは、バルクの金属からは予想できない特異的な電子状態、化学物性、反応性及び触媒活性を示すことが知られている¹⁾。これらの性質は金属クラスターの構成因子であるサイズ、組成及び幾何学構造に強く依存しており、1原子の違いで性質が劇的に変化することから、今後の材料化学の発展に大きく貢献できる可能性がある。現在は貴金属元素の表面を有機配位子で保護した配位子保護金属クラスターや多核金属錯体の精密合成研究が盛んに進められているが、保護配位子として用いられる配位子はトリフェニルホスフィン配位子やカルベン配位子といった一般的な金属錯体配位子が多い²⁾。このため、異なる配位子を用いた多核金属錯体を設計・構築することで、その立体構造や電子状態の動的特性の発現により、特異的な機能性材料の基盤物質になり得る可能性を秘めている。

本研究では、新規多核金属錯体の創出を目的に、カルボン配位子 (Fig. 1) に着目した³⁾。0価2配位炭素化学種であるカルボンは、中心炭素上に σ 及び π 性の2つの非共有電子対 (LP) を有することから、非常に強力な電子供与能を持つ炭素配位子として近年注目されている。

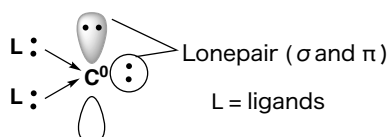
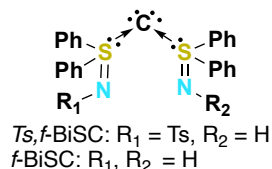


Fig. 1 Bonding situation in Carbone.

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⁴⁾。このカルボンは、 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。さらに既往の研究から、中心炭素にイミノスルファンが結合したカルボン配位子は銀(I)イオンと反応させることで、窒素状態のLPも金属イオンと結合し、4核銀錯体が得ら

れることを見出している⁵⁾。この知見からイミノ基の窒素上のLPを上手く利用することで、新しい配位環境を有する多核金属錯体が得られるのではないかと考えた。

今回は新たなカルボン配位子として *Ts*, *f*-BiSC配位子と *f*-BiSC配位子を合成し (Fig. 2), 銀(I)イオンと反応させた。また、得られた錯体の分子構造を単結晶X線構造解析により明らかにしたため、それらについて報告する。

Fig. 2 *f*-Bis(iminosulfane)carbone(0) ligands

2. 実験方法

2.1. $[\text{Ag}_2(\text{Ts}, f\text{-BiSC})_2](\text{TfO})_2$ の合成

アルゴン雰囲気下、脱水THF (20 mL) に *Ts*, *f*-BiSC配位子 (44 mg, 0.08 mmol) を加え、 -20°C で30分撹拌した。そこへ AgTfO (20 mg, 0.08 mmol) を加え -20°C で5分間撹拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、得られた固体をジクロロメタンに溶解させ、セライトろ過した。溶媒を減圧留去し、得られた固体をTHF / ヘキサンで再結晶することで、キューブ状の透明な結晶を得た。

2.2. $[\text{Ag}_6(f\text{-BiSC})_4](\text{TfO})_2$ の合成

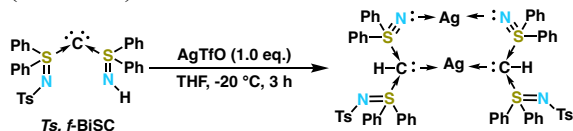
アルゴン雰囲気下、脱水THF (5.0 mL) に *f*-BiSC配位子 (42 mg, 0.10 mmol) 及び DBU (45 μL , 0.30 mmol) を加え 0°C で30分間撹拌した。そこへ AgTfO (39 mg, 0.15 mmol) を加え 0°C で10分間撹拌したところ固体が析出した。反応溶液を5分間遠心分離することで、析出した固体と溶液を分離した。得られた溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固体をメタノール / ジエチルエーテルで再結晶することで、プレート状の透明な結晶を得た (61 mg, 94%)。

3. 実験結果および考察

Synthesis and structure of polynuclear metal complexes using iminosulfanecarbopne(0) ligands with free imino-nitrogen.

Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

はじめに、トシル基を有する *Ts, f*-BiSC 配位子を別途調製し⁶⁾、アルゴン雰囲気下、脱水THF中、 -20°C でAgTfO (1.0 eq.) と5時間反応させた。反応溶液を減圧濃縮し、Et₂Oで洗浄することで、析出した固体を分離し、黄色固体を得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of Ag complex with *Ts, f*-BiSC ligand.

この反応で得られた固体をTHF / ヘキサン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)。測定結果から、この錯体は2つの *Ts, f*-BiSC 配位子と2つの銀(I)イオンが配位した2核銀錯体であることがわかった。配位子の中心炭素原子とイミノ窒素原子が銀(I)イオンに配位した8員複素環を形成したピンセット型錯体であり、既往の研究で得られた4核銀錯体⁵⁾とは異なる配位形態を示すことが明らかとなった。これは配位子に構成されているトシル基の嵩高さにより立体障害が生じたためだと考えられる。

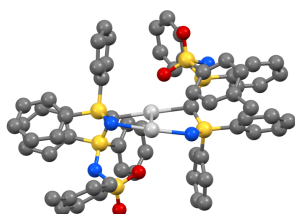
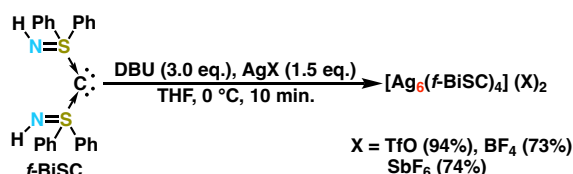


Fig. 3 Molecular structure of dinuclear Ag complex (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity).

次に、2つの窒素原子のLPを最大限利用することで、更なる多核金属錯体の合成を目指し、置換基が導入されていない *f*-BiSC 配位子を用いて、同様の錯化反応を検討した (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of Ag complex with *f*-BiSC ligand.

この反応で生成した白黄色固体を、アセトニトリル / ジエチルエーテルで再結晶した。得られたプレート型結晶の単結晶X線構造解析を行い、分子構造を明らかとした (Fig. 4)。その結果、この錯体は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わかり、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、先程と同様に、*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。

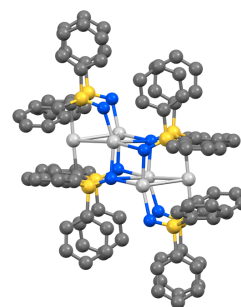


Fig. 4 Molecular structure of hexanuclear Ag complex (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity).

4. まとめ

新規多核金属錯体の合成を目的に、*Ts, f*-BiSC 配位子及び *f*-BiSC 配位子と銀(I)イオンを錯化反応させ、得られた錯体の構造を明らかにした。*Ts, f*-BiSC 配位子を用いた場合は2核銀錯体が、*f*-BiSC 配位子を用いた場合は6核銀錯体が見出された。イミノ窒素上のLPを利用することで、これらの配位子が多座配位子となり得ることを実験的に証明したため、新たな構造を有する多核金属錯体の合成が期待される。

参考文献

- 1) I. Chakraborty, and T. Pradeep, *Chem. Rev.*, **2017**, 127, 8208.
- 2) S. Miyajima, A. Ikeda, T. Iwase, Y. Negishi et al. *Communication Chemistry*, **2023**, 6, 1.
- 3) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 8038.
- 4) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9569.
- 5) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.
- 6) 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).