

f-BiSC を配位子とした金属錯体の合成

日大生産工(院) ○嶋田健宏 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒論

有機金属錯体は、反応性や選択性が高いことから様々な特徴のある反応が進行することが知られており、近年の化学工業の発展やそれに基づく豊かな社会生活を支えていた¹⁾。有機金属錯体の活性や機能性はその支持配位子によって大きく影響され、配位子によって種々な機能性のチューニングが可能となる²⁾。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。

従来、錯体化学における配位子にはリンや窒素などが用いられていたが、1991年に AruengoらのN-複素環カルベンの合成と単離が報告されて以来³⁾、炭素配位子にも興味を示されるようになった。近年では、新規炭素化学種として0価2配位炭素化合物であるカルボン⁴⁾が注目されている (Figure 1)。カルボンは中心炭素上にσ性とπ性の2つの非共有電子対(LP)を持ち、2組の配位子によって安定化された構造をとる中性化合物で、高い電子供与性を有する。

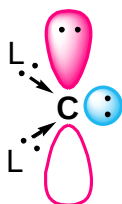


Figure 1. Carbone.

最初に報告されたカルボンは1961年に Ramirezらによって合成されたビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC) である⁵⁾。BPCは金属錯体触媒の支持配位子など多数の応用研究が報告されているが、水に対する安定性の低さが実用化の障壁になっていた。

この課題を解決するために、当研究室では、カルコゲン原子に着目し、0価の炭素を2つの硫黄配位子で安定化させたカルボンであるビス(イミノスルファン)カーボン(0) (BiSC) の合成と単離に成功した⁶⁾。BiSCは、中心炭素のLPが σ^*_{S-CPh} および $\sigma^*_{S=N}$ 軌道が関与した負の超共役によって安定化されていることが起因して、水、熱や空気に対して高い安定性を持つこと

が明らかになった。加えて、BiSC以外のスルファン配位子をベースとしたカルボン (iSSC, iSSeC) の合成に成功している (Figure 2)⁷⁾。

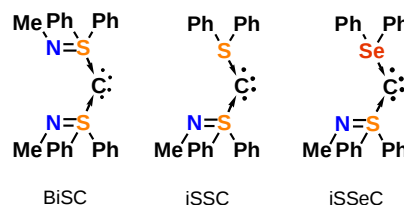
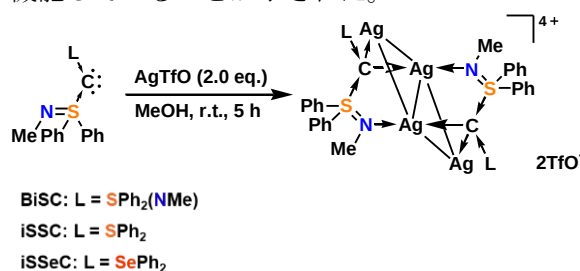


Figure 2. Structure of BiSC, iSSC, iSSeC.

また、これらのカルボンを用いた配位能の調査も行われており、AgTfOとの反応では中心炭素のみではなくイミノ窒素上のLPも銀イオンに対して配位することが明らかになった (Scheme 1)⁸⁾。したがって、BiSCをはじめとした種々のスルファン配位子によって構成されたカルボンは、単座配位子や多座配位子として機能していることが示された。



Scheme 1. Synthesis of Ag(I) carbene complexes.

この知見をもとに、BiSCのような硫黄配位子を用いたカルボンの中心炭素のみではなく、配位子上のイミノ窒素原子にも配位能を持たせたイミノスルファンが結合したフリービス(イミノスルファン)カーボン(0) (*f*-BiSC) 配位子に着目した (Figure 3)。この配位子を遷移金属と錯化反応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となり、それにより新機能の発現が期待できると考える。そこで本研究では、新たな配位形態を持つ新規多核金属錯体の合成を目的とし、*f*-BiSC配位子とAgTfOの錯化反応を試みたので報告する。

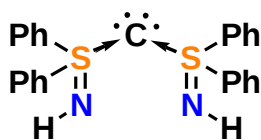


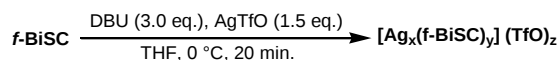
Figure 3. *f*-BiSC.

2. 実験方法

アルゴン雰囲気下, 脱水THF中 (5.0 mL) に *f*-BiSC 配位子 (41.5 mg, 0.10 mmol) と DBU (44.8 μ L, 0.30 mmol) を加え 0 °C で 10 分間撹拌した。そこへ AgTfO (38.5 mg, 0.15 mmol) を加え 0 °C で 20 分間撹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上澄み液に分離し, 上澄み液を採取した。上澄み液を減圧濃縮留去し, 得られた固体をアセトニトリル / ジエチルエーテルで再結晶することでプレート上の結晶を得た。

3. 実験結果および考察

既存の方法⁹⁾に従いジフェニルスルフィミドを出発原料に6段階の合成を経て, *f*-BiSC 配位子を別途合成した。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 および AgTfO と 20 分間反応させた。析出した固体を分離し, 上澄み液の溶媒を減圧留去することで黄色の固体を収率 89% で得た (Scheme 2)。



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

得られた固体をアセトニトリル / ジエチルエーテルで再結晶することで, プレート型の結晶が得られたため, 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 (Figure 4)。

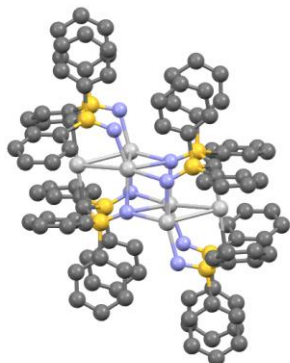


Figure 4. Molecular structure of Hexanuclear Ag complex (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted clarity).

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(I)錯体であることがわかった。高い対称性を有する構造であり, 2 つの配位子の中心炭素と結合した銀(I)イオンと中心炭素の結合角は 178° と直線に近く *f*-BiSC 配位子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。加えて, 配位子の中心炭素と銀原子の結合長は 2.21 Å 程度であり, イミノ窒素と銀原子の結合長は 2.13 Å 程度であった。この結果から, 既存の 4 核銀錯体の中心炭素と銀原子の結合長 (2.23 Å) とイミノ窒素と銀原子の結合長 (2.20 Å) よりも結合長が短くなっていることが明らかとなった。また, 銀原子間の結合長はいずれも 3.00 Å 程度であり, 銀原子間相互作用の範囲内 (2.53-3.44 Å) であることがわかった。

4. まとめ

BiSC のイミノ窒素よりも配位能を向上させた *f*-BiSC 配位子と銀(I)イオンを錯化反応させることで 6 核銀(I)錯体が得られた。加えて, 単結晶 X 線構造解析の結果から分子構造を明らかにし, *f*-BiSC がピンサー型配位子として機能していることが分かった。

参考文献

- 1) 北川進, 機能性金属錯体, 学術の動向, 12 巻, 12 号, (2007), pp.64-65.
- 2) 山本昭夫, 有機金属化学—基礎と応用—, 裳華房, (1982), pp.1-8.
- 3) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, and F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 25, 9704.
- 4) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 9569.
- 5) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, and N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3539.
- 6) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 47, 9569.
- 7) T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Am. Chem. Soc.*, **2014**, 53, 9569.
- 8) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.
- 9) 雨ヶ崎翔 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 (2021).