

電子吸引性基を有するカルボン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

多核金属錯体は、複数の金属中心の共同効果を通じて単核錯体では実現困難なプロセスを達成することが可能で、そのような効果に基づいた新しい触媒機能や光学特性が発現することが期待される。¹⁾ 金属間の空間配置を精密に制御したり、配位元素やその置換基を変化させることで性質が劇的に変化し、三核以上の錯体では金属及び配位子の様々な配置が可能であることから、要求される構造・配位原子を考慮して、多核錯体の開発に向けた系統的合成研究を展開する必要がある。また、既存の配位子とは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。²⁾

0価2配位炭素化学種であるカルボン (Fig. 1) 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。^{3,4)}

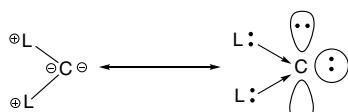


Fig. 1. Schematic representation of carbones CL₂.

当研究室では硫黄配位子によって安定化されたカルボンの合成及び反応性の調査を行なっている。^{5,6)} 中でも、カルボンの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、窒素上のLPも金属と配位可能であり、銀(I)イオンと反応させると4核銀錯体が得られることが明らかとなっている。⁶⁾ この知見から、イミノスルファンカルボンの窒素上のLPを効果的に活用することで、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。

そこで本研究では、無置換イミノ窒素を有する配位子**1**及び**2** (Fig. 2) を用いて銀(I)イオンとの反応を試みた。その結果、4つの配位子に対し6つの銀(I)イオンが配位した6核銀錯体が得

られることを見出した。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、それについて報告する。

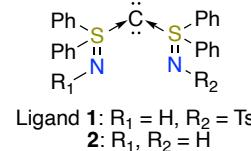


Fig. 2. Iminosulfane-carbone ligands

2. 実験方法

2.1. Complex **3**の合成

アルゴン雰囲気下、脱水THF (10.0 mL) に配位子**1** (56.9 mg, 0.10 mmol) を加え、-20 °Cで30分攪拌した。そこへAgTfO (39.0 mg, 0.15 mmol) を加え-20 °Cでさらに3時間攪拌した。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、キューブ状の黄色結晶を得た (65.5 mg, 81%)。

2.2. Complex **4**の合成

アルゴン雰囲気下、脱水THF (5.0 mL) に配位子**2** (42.0 mg, 0.10 mmol) 及び DBU (45.0 μ L, 0.30 mmol) を加え0 °Cで30分攪拌した。そこへAgTfO (39.0 mg, 0.15 mmol) を加え0 °Cでさらに30分攪拌した。反応終了後、反応溶液にジエチルエーテルを加え、固体を析出させた。その後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。得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、アセトニトリル/ジエチルエーテルで再結晶することで、プレート状の透明な結晶を得た (61.0 mg, 94%)。

3. 実験結果および考察

はじめに、イミノスルファンカルボンの片側にのみトシリル基を有する配位子**1**を別途調製し⁷⁾、アルゴン雰囲気下、脱水THF中、-20 °CでAgTfO (1.5 eq.) と3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 (complex **3**)を得た。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黄色結晶を得た

Synthesis and structure of polynuclear metal complexes using Bis(iminosulfane)carbone(0) ligand bearing a tosyl group.

Keiko NOGUCHI and Takayoshi FUJII

ため、単結晶X線構造解析によりその分子構造を明らかにした (Fig. 3)。測定結果から、この錯体は4つの配位子 $\mathbf{1}$ 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。配位子の中心炭素原子とイミノ窒素原子が銀(I)イオンに配位しており、N1–Ag2–N2 結合角が $163.76(16)$ ° 及び N1–Ag1–C1 結合角が $169.89(17)$ ° と2つの配位子の炭素原子と窒素原子がほぼ直線的に配位していることがわかった。

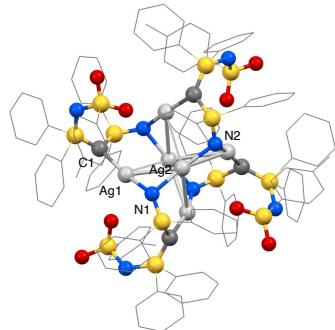


Fig. 3. Molecular structure of complex 3 (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted for clarity).

次に、無置換イミノ基を2つ有するイミノスルファンカルボン配位子 $\mathbf{2}$ を用いて、同様の錯化反応を検討した。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ところプレート型結晶が得られたため (complex 4)，単結晶X線構造解析でその分子構造を明らかにした (Fig. 4)。その結果、この錯体は先ほどの錯体と同様、4つの配位子 $\mathbf{2}$ 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おり、錯体 $\mathbf{3}$ とは異なり2つの配位子の炭素原子同士及び窒素原子同士が銀(I)イオンに配位していることが明らかとなった。主な結合角は、C1–Ag1–C2 $178.06(15)$ °，N1–Ag2–N3 $159.14(13)$ °，及びN2–Ag3–N4 $158.53(14)$ °でありこの結果から、配位子 $\mathbf{1}$ の2分子がほぼ直線上のC–Ag–C結合及びN–Ag–N結合を有することで、錯体の安定化に寄与することが示された。

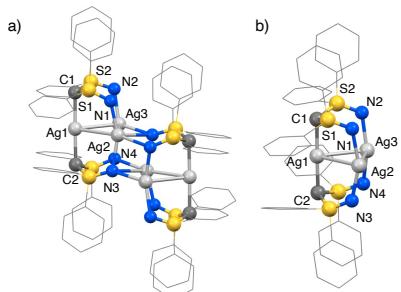


Fig. 4. a) Molecular structure of complex 4 (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted for clarity). b) Partial structure of hexanuclear Ag(I) complex.

さらに得られた6核銀錯体 $\mathbf{4}$ に2当量のAgTfOを反応させたところ、8核銀錯体 (complex 5)が得られることがわかった (Fig. 5)。

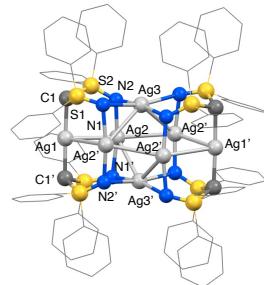


Fig. 5. Molecular structure of complex 5 (The hydrogen atoms and TfO anions are omitted for clarity)

錯体の金属中心は6つの銀(I)イオンから成る歪んだ八面体構造であり、さらに2つの銀(I)イオンが配位子と架橋相互作用することで8核構造を示していることがわかった。

4.まとめ

新規多核金属錯体の合成を目的に、配位子 $\mathbf{1}$ 及び $\mathbf{2}$ と銀(I)イオンとの反応を検討した。その結果、6核銀錯体 $\mathbf{3}$ と $\mathbf{4}$ が得られ、単結晶X線構造解析からその分子構造を明らかにした。さらに錯体 $\mathbf{4}$ と2当量の銀(I)イオンを反応させることで、8核銀錯体 $\mathbf{5}$ が得られることがわかった。これらの結果から、イミノスルファンカルボン配位子のイミノ窒素上のLPを効果的に活用することで、カルボン配位子が多核金属錯体を構築するためのプラットフォームになりうることを見出した。

参考文献

- I. Chakraborty, and T. Pradeep, *Chem. Rev.*, **2017**, *127*, 8208.
- R. Suzuki, Y. Chen Y. Ogawa, M. Enokido, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, K. Konishi, and Y. Shichibu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2025**, *16*, 1432.
- R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8038.
- L. Zhao, C. Chai, W. Petz, and G. Frenking, *Molecules* **2020**, *25*, 4943.
- T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9569.
- T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2715.
- 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).