

# 特異な配位ポケットを持つテトラピリジル配位子による新規 11 族金属錯体の合成

## Synthesis of Novel Coinage Metal Complexes by Utilizing a Semirigid Ligand Pocket Consisted of Anthraquinodimethane and Pyridine Units

応用化学専攻 五月女 裕太  
SOTOME Yuta

### 1. 緒言

近接した二つの金属を含む二核錯体は、金属間の相乗効果により他の方法では実現不可能な分子変換を可能にするため注目されている。このような二核錯体の電子状態制御、およびさらなる機能化に向けて、近年では配位部位を繋ぐリンカー部分の設計が盛んに行われている<sup>1</sup>。しかし、二核錯体の配位環境を自在に制御することは未だに困難である。

本研究ではリンカーとしてアントラキノジメタン(aq)骨格に着目した。テトラアリアル aq は、cove 領域の立体障害により折れ曲がった構造をとることが知られている。このような非平面的な構造を利用することで、三次元的な配位ポケットを構築することができると考えた。そこで aq 部位をリンカーとするテトラピリジル配位子 **tpaq** を設計した。この配位子 **tpaq** と 11 族金属との錯形成によって、高度に配位不飽和な近接二核錯体の創成を目指した。

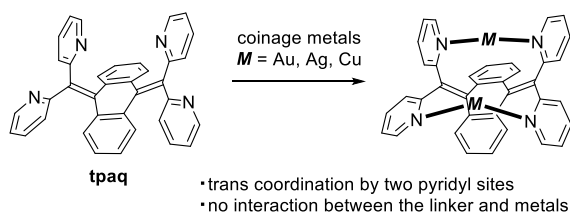
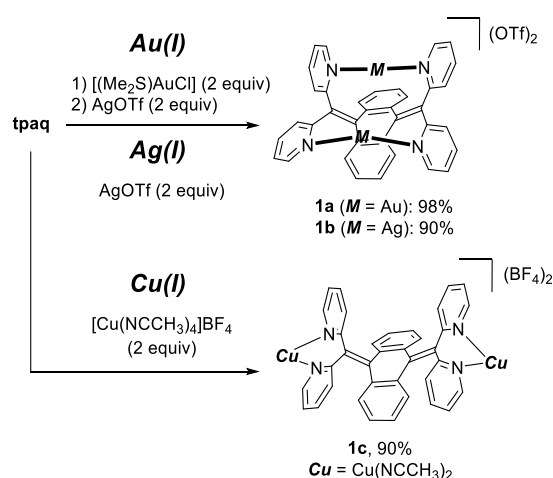


Figure 1. Objective of this work.

### 2. 結果及び考察

まず、配位子 **tpaq** を用いた Au(I)、Ag(I)、Cu(I) との錯形成を検討した (Scheme 1)。いずれの反応においても単一の生成物が高収率で得られ、単結晶 X 線構造解析により錯体の構造を同定した。その結果、錯体 **1a**、**1b** は目的の近接二核構造を形成していた。一方で、錯体 **1c** は Cu 原子が配位子骨格の外側に位置するような構造であった。すなわち、**tpaq** を用いた錯形成では、ピリジル基の回転自由度の結果、金属の性質に応じて二種類の配

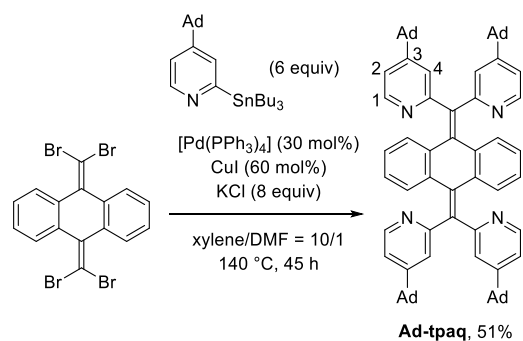
位様式を取り得ることが明らかとなった<sup>2</sup>。



Scheme 1. Complexation behavior of **tpaq** toward Au(I), Ag(I) and Cu(I).

そこで、より多様な金属においても目的の近接二核構造を形成させるために、配位子 **tpaq** に嵩高い置換基としてアダマンチル(Ad)基を導入することを検討した。嵩高い Ad 基間の立体障害により、ピリジル基の配位部位が外側に配向することを抑制できると期待した。

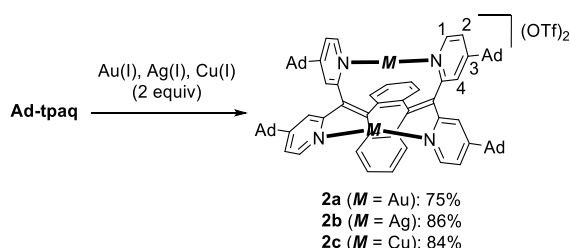
Ad 基を導入した新規配位子 **Ad-tpaq** は、Stille カップリングにより合成した (Scheme 2)。得られ



Scheme 2. Synthesis of **Ad-tpaq**.

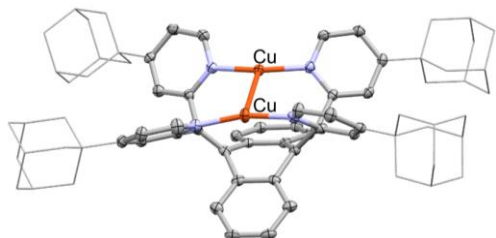
た **Ad-tpaq** は **tpaq** と同様に折れ曲がった構造を持つことを単結晶 X 線構造解析により確認した。

次に、**Ad-tpaq** を用いて Au(I)、Ag(I)、Cu(I) との錯形成を検討した (Scheme 3)。その結果、Cu(I) においても目的の近接二核構造を形成することに成功した。



**Scheme 3.** Synthesis of proximal bimetallic complexes.

得られた錯体の単結晶 X 線構造解析から、二つの金属間距離はそれぞれ、3.3662(5) (Au–Au)、3.085(1) (Ag–Ag)、2.8551(8) (Cu–Cu) Å であった。いずれの錯体でも二つの金属原子は近接しており、**2a**、**2b** においては *aurophilic/argentophilic* 相互作用が発現していると見られる。また、錯体 **2c** において **aq** リンカーと金属との間に相互作用はなく、二つの金属は **aq** リンカーをはさんで対面のピリジン部位からの *trans* 配位を受けた、配位不飽和な錯体であることがわかった (Figure 2)。この点は、錯体 **2a**、**2b** においても同様であった。

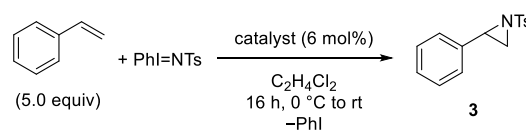


**Figure 2.** Solid state structure of complex **2c**. OTf anions and H atoms are omitted for clarity.

得られた錯体が溶液中においても近接構造を形成しているか調べるために、 $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。これまでの研究から、錯体が溶液中において近接構造を保持している場合、 $\text{H}^4$  (Scheme 2) のシグナルが配位子のみの場合より大きく低磁場シフトすることがわかっている。本知見を念頭に、錯体 **2a–c** の NMR を測定したところ、いずれの錯体も  $\text{H}^4$  のシグナルの低磁場シフトを確認した。一方、配位性溶媒である  $\text{CD}_3\text{CN}$  で同様の測定を行ったところ、錯体 **2a**、**2b** は  $\text{H}^4$  のシグナルの低磁場シフトを確認できたが、錯体 **2c** はシグナルが複雑化した。これらの結果から、いずれの錯体も、非配位性溶媒中では近接構造を形成している

が、Cu(I)錯体 **2c** のみ配位性溶媒中で近接構造とは異なる配位様式を取っていると考えられる。

次に、近接二核構造を保持可能な非配位性溶媒  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  を用いて、ナイトレン移動反応における錯体 **2a–c** の活性を検討した (Scheme 4)。錯体 **2a**、**2b** ではアジリジン **3** は低収率で得られたのみであったのに対し、錯体 **2c** を利用した際は 93% と高収率で反応が進行した。ここで、従来の Cu(I) 二核ナイトレノイドはアルケンに対して不活性であることが知られている<sup>3</sup>。錯体 **2c** の高い触媒活性は、従来の二核錯体と比較して配位不飽和性が高く、電子状態が大きく異なることに起因していると考えている。



entry	catalyst	NMR yield (%)
1	<b>2a</b>	18
2	<b>2b</b>	10
3	<b>2c</b>	93

**Scheme 4.** Application of **Ad-tpaq** complexes.

### 3. 結論

**aq** リンカーを有する折れ曲がった配位子を用いることで、11 族金属における近接二核錯体を合成した。これらの錯体はすべて、一つの金属中心に対し二つのピリジン部位からの *trans* 二配位構造であり、また **aq** リンカー部位との相互作用を持たない配位不飽和な錯体となっている。さらに、Cu(I) 二核錯体において従来とは異なる高い触媒活性が観測され、配位様式制御に基づく二核錯体の反応性開拓の可能性を示すことができた。

### 引用文献

- (1) Tomson, N. C. *et al. Chem. Commun.* **2021**, 57, 2839–2853. (2) Iwamoto, T.; Sotome, Y.; Ishii, Y. *ACS Org. Inorg. Au* **2023**, 3, 305–311. (3) (a) Betley, T. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2264–2276. (b) Tilley, T. D. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7135–7143.

### 対外発表

- 錯体化学会第 72 回討論会 **2022**, 1PD-12.  
 日本化学会第 103 春季年会 **2023**, K406-4am-06.  
 錯体化学会第 73 回討論会 **2023**, 2Ab-12.