

両端に硫黄-窒素三重結合を持つスルファンニトリルを有する遷移金属錯体の合成

日大生産工 (院)

○菅野 美保子

日大生産工

藤井 孝宜・平田 光男

【緒論】

硫黄, 窒素, およびヘテロ原子のみを母体骨格にもつ無機環状化合物や鎖状化合物は, その構造と高い反応性のため非常に興味を持たれている。また, 特異な性質を備えた新材料としての可能性を秘めている。¹⁾

最近我々は, $\text{Ph}_2(\text{X})\text{S}=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}\equiv\text{N}$ ($\text{X}=\text{LP}$ (2), $=\text{NH}$ (3), $=\text{O}$ (4)) の合成に成功し, それらの結晶および電子構造を明らかにした。²⁾ さらに, フルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル ($\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$) (1) と化合物 3 との反応により, 両端に SN 三重結合を有する新規 λ^6 -スルファンニトリル化合物, *N,N*-ビス[ニトリロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファニル]ジフェニルスルホジイミド ($\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}\equiv\text{N})_2$) (5) の合成・単離に成功した。化合物 5 は, ジフェニルスルフィミド (Ph_2SNH) と化合物 1 との反応によって得られることから, 化合物 5 の 1 ポット合成が可能であることが示唆された。そこで今回, Ph_2SNH と過剰の化合物 1 との 1 ポット合成により, 化合物 5 を高効率, 高収率で得ることに成功した。³⁾ また, 得られた化合物 5 を配位子として, 塩化第二銅との反応を種々の条件下で試みたところ, 化合物 5 が配位した銅錯体の合成に成功し, さらに $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}(\text{Ph}_2)\text{SN})_2)_2][2\text{Cl}]$ の分子構造については X 線構造解析により明らかにしたので報告する。

【実験】

化合物 5 の合成

Ph_2SNH と 5 当量の化合物 1 とを 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-エン (DBU) 存在下, 50 °C, 18 h 反応させた。反応を 3% 塩酸溶液で停止させた後, 得られた化合物 5 の過塩素酸塩を塩基性イオン交換樹脂 (IRA-410) で処理し, CH_2Cl_2 -エーテルで再結晶を行った。(m.p. 139-140 °C (decomp. dihydrate); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23-7.30 (m, 12H), 7.36 (t, $J = 7.90$ Hz, 4H), 7.49 (t, $J = 7.42$ Hz, 4H), 7.86-7.91 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 126.7, 128.4, 128.6, 129.0, 130.6, 133.2, 138.7, 150.1; IR (KBr) 3373, 1313, 1170, 1157, 1045, 1017, 991 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$: C, 66.43; H, 5.27; N, 8.61. Found: C, 66.25; H, 5.24; N, 8.60.)

金属錯体の合成

CuCl_2 錯体は, メタノールに溶解した化合物 5 に同溶媒に溶解した CuCl_2 をゆっくり加え, 室温, 3 h, 種々の反応比で反応することで合成した。得られた化合物を CH_2Cl_2 -エーテルで再結晶した後, 元素分析, IR 測定, および単結晶 X 線構造解析を行った。

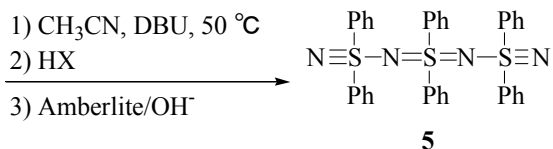
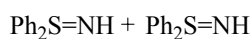
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)$ 錯体の合成も CuCl_2 と同様に行った。反応開始直後に緑色の固体が析出したため, ろ過によって溶媒と分別し, メタノール洗浄を行い精製した。同様に, 元素分析, IR 測定を行った。

Synthesis of Novel Transition Metal Complex Bearing λ^6 -Sulfanenitrile with SN Triple Bond at Both Ends as Ligand

Mihoko KANNO, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

【結果と考察】

Ph₂SNH と 5 当量の化合物 **1** とをアセトニトリル中、50 °C で 48 h 反応させた。反応終了後、酸処理による副生成物の除去、および塩基性イオン交換樹脂で処理することにより、目的化合物 **5** を 54% の収率で得た。しかし、より効率的な合成方法を提案するため、反応機構について種々検討したところ、反応中に生じた酸の除去が問題点と考えられた。そこで、反応系中に DBU を加えて上記反応を行った。その結果、目的生成物 **5** を 97% の収率で得ることに成功した (Scheme 1)。



Scheme 1

化合物 **5** と塩化第二銅 (CuCl₂) との反応を種々の条件で行ったところ、銅と配位子 **5** の組成比が 1:2 の深緑色銅錯体が得られた。得られた銅錯体の末端 SN 伸縮振動に基づく吸収は 1283 cm⁻¹ で、化合物 **5** の対応する SN 伸縮振動 (1312 cm⁻¹) より低波数側にシフトしていることが分かった。また X 線構造解析により、錯体の構造は平面四角形の中央に位置した Cu に SN 三重結合を持つ両末端窒素原子が配位子した構造を形成していることが明らかになった (Figure 1)。

過塩素酸第二銅 Cu(ClO₄)₂ を用いた反応で得られた錯体の IR 測定では、末端 SN 振動に基づく吸収は 1278 cm⁻¹ であった。IR の結果と元素分析の結果から、Cu(ClO₄)₂ 錯体も CuCl₂ 錯体と同様に二配位錯体であると考えられる。

また、新規配位子 **5** と各種遷移金属 (Co, Ni 等) との反応について試みたので、併せて報告する。

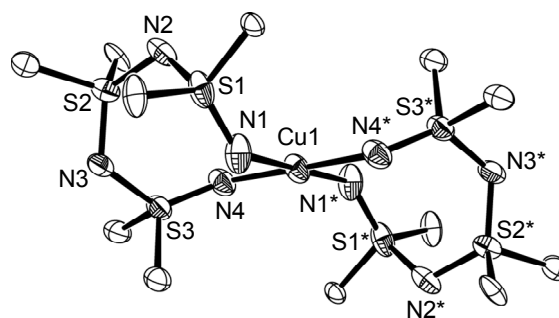


Figure 1. Molecular structure of [Cu(Ph₂S(=N(Ph)₂S≡N)₂][2Cl](di-hydrate and di-methanol molecules and phenyl groups (except for ipso-carbon) and di-chloride anions are omitted for clarity). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Cu(1)-N(1) 1.984(3), Cu(1)-N(7) 1.984(3), S1-N1 1.470(3), S1-N2 1.664(3), S2-N2 1.550(3), S2-N3 1.551(3), S3-N3 1.651(3), S3-N4 1.468(3), S1-N1-Cu1 125.36(17), S3-N4-Cu1 125.16(18)

【まとめ】

化合物 **5** は DBU を用いたことにより、定量的に得られることを見出した。また、化合物 **5** と CuCl₂ の反応では、銅と配位子の組成比が 1:2 の錯体が得られ、X 線構造解析によりその銅錯体の構造を明らかにした。

【参考文献】

- 1) M. M. Labes, P. Love, and L. F. Nichols, *Chem. Rev.*, **79**, 1 (1979)
- 2) (a) T. Yoshimura, T. Fujii, S. Murotani, S. Miyoshi, T. Fujimori, M. Ohkubo, S. Ono, and H. Morita, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 272 (2000).
(b) T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Heteroat. Chem.*, **12**, 263 (2001)
- 3) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* In press.