

スルホジイミノスルファンニトリル新規金属錯体の合成と構造

日大生産工 (院)

○菅野 美保子

日大生産工

藤井 孝宜・平田 光男

【序】

単核、多核錯体のデザインおよび合成は、様々な分野における錯体の可能性、特性、また有効なブロック剤としての利用が期待されているため、近年大いに興味を持たれている¹⁾。特に、多核錯体は金属原子間の協同的、あるいは連続的な作用に基づく相乗効果により、単核錯体を超えた特異な物性、あるいは高い反応性が期待されている²⁾。

今回我々は、両端にニトリル ($\equiv\text{N}$) およびイミン ($=\text{NH}$) 窒素有する λ^6 -スルファン化合物 $\text{Ph}_2(\text{HN}=\text{S}=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}\equiv\text{N}$ (**1**)³⁾をキレート配位子として用い、塩化第二銅との反応を行った。その結果、新規ヘテロ三核錯体 $[\text{Cu}_3\cdot\mathbf{1}_4][2\text{Cl}]$ が得られ、その分子構造を X 線構造解析によって明らかにすることに成功した。

【実験】

錯体合成

既知の方法で合成した配位子 **1** と各金属塩化第二銅 (CuCl_2) とをメタノール中、室温で 3 h 反応させた。反応終了後、溶媒を濃縮しメタノール/エーテルで再結晶することにより、黒緑色の金属錯体 ($[\text{Cu}_3\cdot\mathbf{1}_4][2\text{Cl}]$) を得た。

IR

核錯体の IR 測定は、BIO-RAD FTS-60A を使用し、KBr 錠剤法で測定した。

単結晶 X 線構造解析

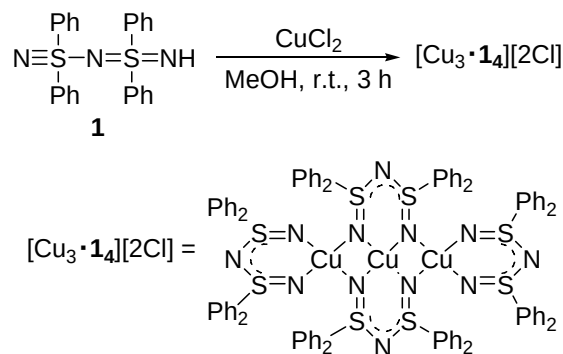
各金属錯体の X 線回折測定は Rigaku 製 RAXIS-RAPID を用いて測定し、構造解析は

SHELXL-97 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】

ジフェニル- λ^6 -スルファンジイミドとフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルとを 85 °C、24 h 反応することで配位子 **1** を合成した³⁾。合成した配位子 **1** と塩化第二銅 (CuCl_2) とをメタノール中、室温で反応させたところ、反応液は黄緑色から緑色に変化した (Scheme 1)。反応終了後、反応溶液を濃縮し再結晶することにより黒緑色の単結晶が得られた。

Schem 1



赤外吸収スペクトルの結果から、 1305cm^{-1} および 1191cm^{-1} に S-N 伸縮振動に帰因する吸収が確認できた。自由配位子 **1** の $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ は 1290cm^{-1} に観測できることから、この吸収の変化は配位子 **1** の錯形成に基づくものと考えられる。

次に、得られた錯体の分子構造を明らかにするため、単結晶 X 線構造解析を行った。錯

体の ORTEP 図を Fig. 1 に、主な結合長および結合角を Table 1 に示した。その分子構造は、2 つの $\text{Cu}_2\text{N}_2\text{-4}$ 員環と 4 つの $\text{CuN}_2\text{-6}$ 員環からなる 6 環構造の 3 核錯体 $[\text{Cu}_3\cdot\mathbf{1}_4][2\text{Cl}]$ であることが分かった (Fig. 1)。中央に位置する $\text{Cu}(2)$ を中心とした構造は、 $\text{N}(4)\text{-Cu}(2)\text{-N}(6)$ 、 $\text{N}(4)\text{-Cu}(2)\text{-N}(12)$ 、 $\text{N}(6)\text{-Cu}(2)\text{-N}(10)$ 、および $\text{N}(10)\text{-Cu}(2)\text{-N}(12)$ の結合角がそれぞれ $100.11(16)$ 、 $82.89(16)$ 、 $80.51(17)$ 、 $97.69(17)^\circ$ であり、これら結合角の和は 361.2° と平面四角形構造を形成していた。一方、 $\text{Cu}(1)$ 、および $\text{Cu}(3)$ を中心とした構造は、歪んだ四面体構造を形成していた。橋架け N 原子と Cu 原子の結合距離は $1.958(4)\text{-}2.051(4)\text{ \AA}$ と単座配位 N-Cu 結合長 ($1.916(4)\text{-}1.945(4)\text{ \AA}$) よりも長くなっていた。四座配位子部位の末端 S-N 結合長は、 $1.498(4)\text{-}1.514(4)\text{ \AA}$ と二座配位子部位の対応する結合長 ($1.484(4)\text{-}1.491(4)\text{ \AA}$) よりも若干長くなっていた。また、これらの S-N 結合長と自由配位子の末端 S-N 結合長 ($1.456(6)\text{ \AA}$ 、 $1.576(2)\text{ \AA}$) とを比較すると、自由配位子のほぼ中間の値を示すことがわかった。これは、錯体配位子が一価アニオンであり、またそのアニオン種は共鳴により非局在化していることを示唆していた。

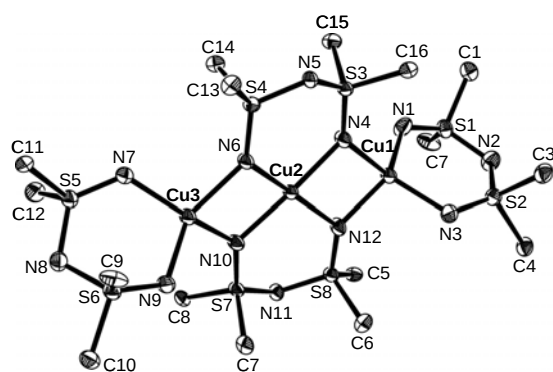


Fig.1 ORTEP of $[\text{Cu}_3(\mathbf{1}_4)]$ (penta-methanol molecules and phenyl groups (except for ipso-carbon) and di-chloride anions are omitted for clarity).

本発表では、配位子 **1** と塩化第二銅との反応の他に、塩化ニッケル等との反応についても試みたので併せて報告する。

Table 1. Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for $[\text{Cu}_3\cdot\mathbf{1}_4][2\text{Cl}]$

Cu(1)-N(1)	1.945(4)	Cu(1)-N(3)	1.933(4)
Cu(3)-N(7)	1.916(4)	Cu(3)-N(9)	1.938(4)
Cu(1)-N(4)	2.051(4)	Cu(1)-N(12)	2.002(4)
Cu(2)-N(4)	1.981(4)	Cu(2)-N(6)	1.989(4)
Cu(2)-N(10)	1.958(4)	Cu(2)-N(12)	1.963(4)
Cu(3)-N(6)	2.018(4)	Cu(3)-N(10)	1.974(4)
S(1)-N(1)	1.491(7)	S(2)-N(3)	1.490(4)
S(3)-N(4)	1.508(4)	S(4)-N(6)	1.498(4)
S(5)-N(7)	1.490(4)	S(6)-N(9)	1.484(4)
S(7)-N(10)	1.498(4)	S(8)-N(12)	1.514(4)
Bond angle (degree)			
N(1)-Cu(1)-N(3)	99.56(18)	N(1)-Cu(1)-N(4)	101.22(17)
N(3)-Cu(1)-N(12)	96.82(18)	N(4)-Cu(1)-N(12)	80.21(16)
N(4)-Cu(2)-N(6)	100.11(16)	N(4)-Cu(2)-N(12)	82.89(13)
N(6)-Cu(2)-N(10)	80.51(17)	N(10)-Cu(2)-N(12)	97.69(17)
N(6)-Cu(3)-N(7)	101.57(18)	N(6)-Cu(3)-N(10)	79.40(17)
N(7)-Cu(3)-N(9)	101.65(18)	N(9)-Cu(3)-N(10)	101.77(18)
S(1)-N(1)-Cu(1)	122.5(3)	S(2)-N(3)-Cu(1)	119.7(3)
S(3)-N(4)-Cu(1)	138.2(2)	S(3)-N(4)-Cu(2)	120.8(2)
S(4)-N(6)-Cu(2)	126.8(2)	S(4)-N(6)-Cu(3)	134.2(2)
S(5)-N(7)-Cu(3)	123.6(3)	S(6)-N(9)-Cu(3)	123.0(3)
S(7)-N(10)-Cu(2)	127.0(2)	S(7)-N(10)-Cu(3)	131.2(2)
S(8)-N(12)-Cu(1)	127.0(2)	S(8)-N(12)-Cu(2)	132.6(2)
N(1)-S(1)-N(2)	122.6(2)	N(1)-S(1)-C(1)	110.8(2)
N(1)-S(1)-C(2)	114.4(2)	N(2)-S(2)-N(3)	121.8(2)
N(3)-S(2)-C(3)	110.7(3)	N(3)-S(2)-C(4)	112.8(3)

【まとめ】

配位子 **1** と塩化第二銅を反応させることにより、新規ヘテロ三核錯体 $[\text{Cu}_3\cdot\mathbf{1}_4][2\text{Cl}]$ を得ることに成功し、その構造を X 線構造解析によって明らかにした。

【参考文献】

- (a) J. M. Lehn, *Polym. Int.*, **51**, 825 (2002); (b) B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6**, 117 (2002)
- (a) J. F. Berry, In *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3rd ed.; F. A. Cotton, C. A. Murillo, and R. A. Walton, Eds.; Springer-Science and Business Media, Inc.; New York, 2005; (b) J. K. Bera, and K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4453 (2002)
- T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Hetero. Chem.* **12**, 263 (2001).