

ジスルフィドおよびジセレンイドの酸化物と金属錯体の反応

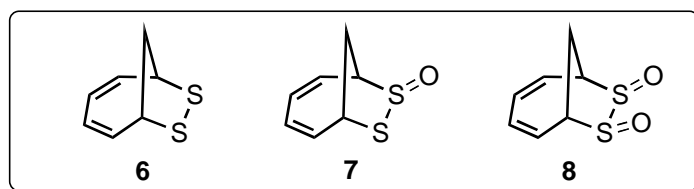
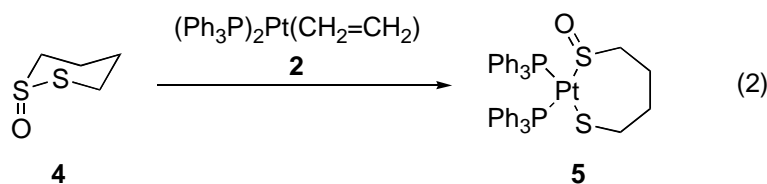
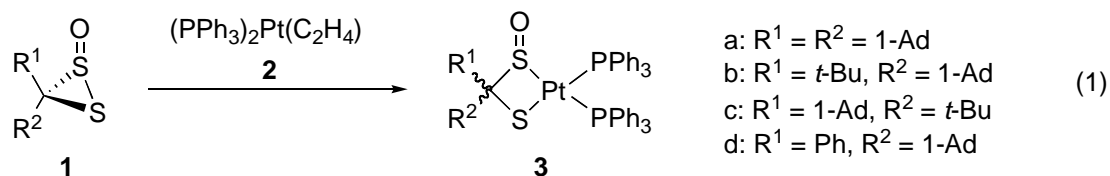
Reactions of Oxides of Disulfides and Diselenides with Metal Complexes

プロジェクト代表者: 石井昭彦 (理学部・教授)

Akihiko Ishii (Faculty of Science, Professor)

1 序論

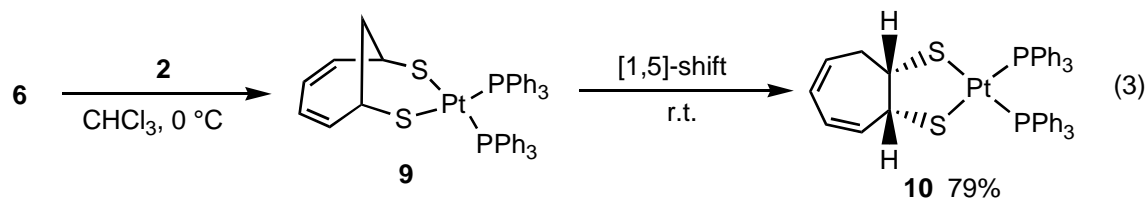
これまで筆者らは、複数個のカルコゲン原子 (酸素, 硫黄, セレン) を含む種々の環状化合物の合成と反応性について研究をおこなってきた。最近, ジチイランオキシド **1** と白金(0)錯体 **2** の反応で, 白金が硫黄-硫黄結合間に挿入した(チオラト-スルフェナト)白金(II)錯体 **3** が生成することを明らかにした(式 1)。一方, 国際共同研究者の W. Weigand 教授は環状チオスルフィナート類と白金(0)錯体の反応について広範に検討しており, 例えば, 化合物 **4** と **2** の反応で(チオラト-スルフェナト)白金(II)錯体 **5** を得ている(式 2)。本プロジェクト(国際共同研究)の目的は, 筆者らが最近新たに合成した環状硫黄化合物 **6**~**8** を出発化合物として用い, 新規な構造を有する金属-硫黄錯体の合成とその機能性について検討することである。16 年度は, 化合物 **6**~**8** と白金(0)錯体 **2** との反応を詳細に検討した。



2 結果と考察

環状ジスルフィド **6** と白金錯体 **2** の反応をクロロホルム中, 0°C でおこなった。反応終了後溶媒を留去し直ちに ¹H および ³¹P NMR を測定したところ, 対称構造をもつジ(チ

オラト)白金(II)錯体 **9** の生成が示された。しかし、錯体 **9** は溶液中室温で不安定であり、1,5-シフトにより徐々に非対称構造の錯体 **10** へと異性化した(単離収率 79%) (式 3)。錯体 **10** の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした(図 1)。



ジ(チオラト)白金(II)錯体 **10** の酸化反応を検討した。結果を式 4 と表 1 に示す。反応はジメチルジオキシラン(DMD)を酸化剤として用い、-20°Cでおこなった。生成物は(スルフェナト-チオラト)白金(II)錯体 **11**, (スルフィナト-チオラト)白金(II)錯体 **12**, (スルフェナト-スルフィナト)白金(II)錯体 **13**, ジ(スルフィナト)白金(II)錯体 **14** であった。

等モル量の DMD で酸化した場合、**11**, **12**, **13**, **14** がそれぞれ 10%, 11%, 8%, 4% 生成し、出発の **10** が 67% 回収された。

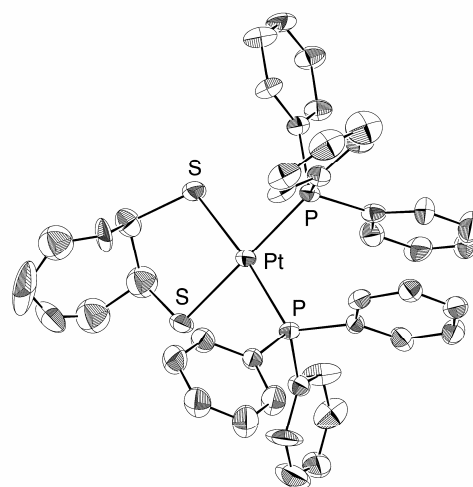
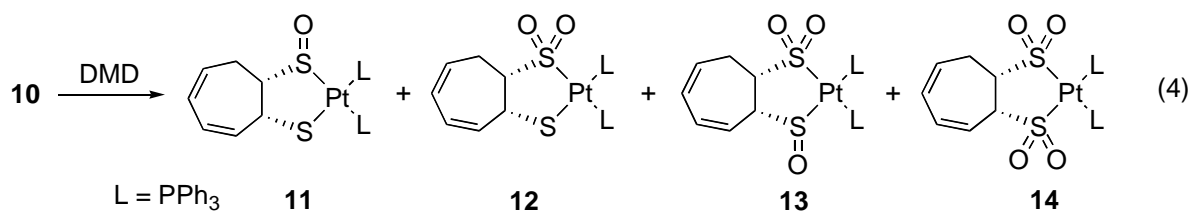


図 1 ジ(チオラト)白金(II)錯体 **10** の ORTEP 図 (ellipsoidal probability 20%)。炭素 7 員環部に不規則性があるため、一方のみ表示。S, P, Pt 以外は炭素原子(水素原子省略)。



DMD を 2 モル当量用いたときも **10** の回収が見られたが、3.5 モル当量の場合は **13** と **14** のみ、4 モル当量るときは **14** のみ生成した。4 つの生成物のうち、**12** と **14** を安定に単離、精製することができ、単結晶 X 線構造解析により構造決定した(図 2 と 3)。モノオキシド **11** の酸化位置はジオキシド **12** の酸化位置をもとに決定した。トリオキシド **13** の酸化位置も同様に決定できるが、**11**, **13** ともに S=O(スルフェナト)部分の立体化学については未決定である。

表 1 ジ(チオラト)白金(II)錯体 **10** の酸化反応生成物の ^{31}P NMR 積分値による収率(%)。()内は単離収率。

DMD/当量	11	12	13	14	10(回収)
1.0	10	11	8	4	67
2.0	16	28 (22)	17	16 (10)	23 (23)
3.0	-	30 (22)	43	21 (21)	6
3.5	-	-	47	53	-
4.0	-	-	-	100 (87)	-

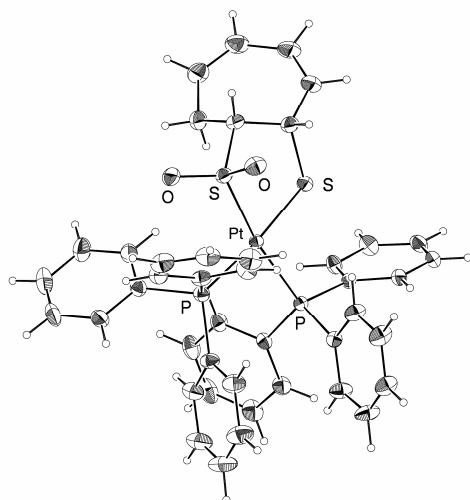


図 2 (スルフィナト-チオラト)白金(II)錯体 **12** の ORTEP 図 (ellipsoidal probability 20%)。O, S, P, Pt 以外は炭素原子と水素原子(○)。

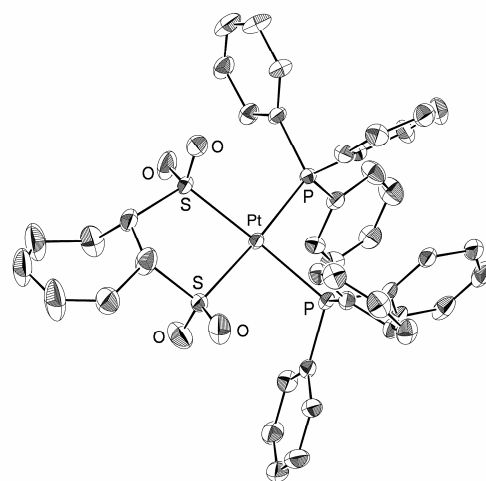
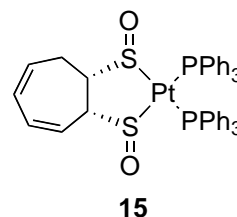


図 3 ジ(スルフィナト)白金(II)錯体 **14** の ORTEP 図 (ellipsoidal probability 20%)。O, S, P, Pt 以外は炭素原子(水素原子省略)。

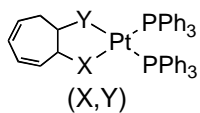
ジ(チオラト)白金(II)錯体 **10** の DMD 酸化では、位置選択的にモノオキシド **11** が生成し、次の酸化でも選択的にチオラト硫黄 (-S-) ではなくスルフェナト硫黄 (-SO-) が酸化されてジオキシド **12** が生成することがわかった。**15** のようなジ(スルフェナト)錯体の生



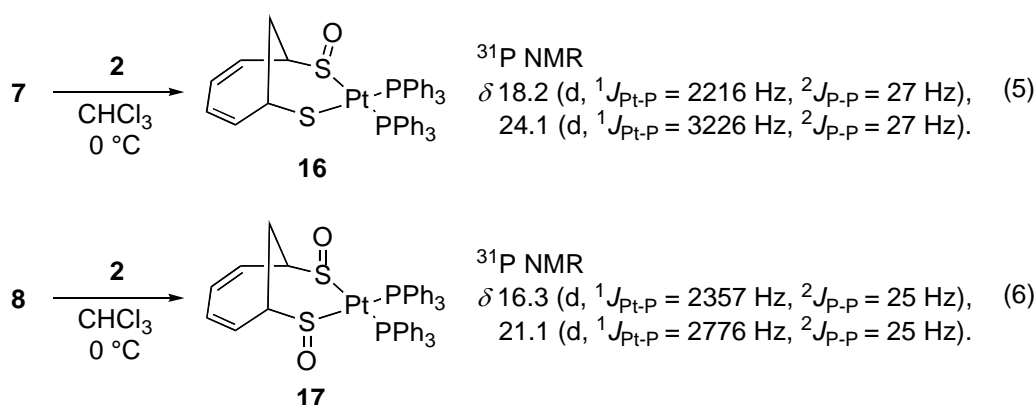
成は観測されなかった。表 2 に **10**~**14** の ^{31}P NMR データをまとめた。いずれの場合も、 ^{195}Pt によるサテライトシグナル ($^1J_{\text{Pt-P}}$) と ^{31}P - ^{31}P による分裂 ($^2J_{\text{P-P}}$) が観測された。

最後に、チオスルフィナート **7** ならびに *vic*-ジスルホキシド **8** と白金(0)錯体 **2** との反応の結果を式 5 と式 6 に示す。チオスルフィナート **7** と **2** との反応では、硫黄-硫黄結合への白金挿入生成物 **16** が得られた。*vic*-ジスルホキシド **8** と **2** の反応も同様であったが、いずれの場合も生成物の精製が困難で、X 線結晶構造解析には至っていな

表 2 白金錯体 **10**~**14** の ^{31}P NMR データ

 (X,Y)	$\delta(^1J_{\text{Pt-P}}/\text{Hz})$	$^2J_{\text{P-P}}/\text{Hz}$
10 (S,S)	20.6 (2863), 21.7 (2929)	24
11 (S,SO)	16.9 (2398), 17.8 (3057)	29
12 (S,SO ₂)	13.8 (2554), 18.9 (3045)	25
13 (SO,SO ₂)	11.3 (2881), 14.9 (2404)	27
14 (SO ₂ ,SO ₂)	12.5 (2662), 13.8 (2764)	22

い。化合物 **17** の 2 つの S=O の立体化学は、 ^1H および ^{31}P NMR データよりトランスであると推定している。



3 まとめと今後の展望

16 年度は環状硫黄化合物 **6**~**8** と白金(0)錯体 **2** の反応を詳細に検討した。ジスルフィド **6** と **2** の反応では予期せぬ転位反応がおこり、ジ(チオラト)錯体 **10** が生成した。**10** の酸化は位置選択的に段階的におこり、モノオキシド **11** からテトラオキシド **14** まで 4 つの酸化物が得られた。チオスルフィナート **7** と *vic*-ジスルホキシド **8** の反応では予期した白金-硫黄錯体が生成した。

17 年度以降は、白金以外の金属錯体 (Fe, Pd など) と **6**~**8** の反応を検討する。特に鉄カルボニル錯体との反応で生成が期待される Fe-S 錯体は [Fe-only]-ヒドロゲナーゼのモデル化合物となりうるものであり、その反応性に興味を持たれる。

4 謝辞

本研究は平成 16 年度埼玉大学 21 世紀総合研究機構研究プロジェクト(国際共同研究)の研究経費を受けておこなわれました。ここに深く感謝致します。