

ジスルフィドおよびジセレンドの酸化物と金属錯体の反応

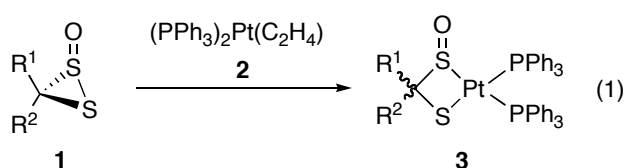
Reactions of Oxides of Disulfides and Diselenides with Metal Complexes

プロジェクト代表者: 石井昭彦 (理学部・教授)

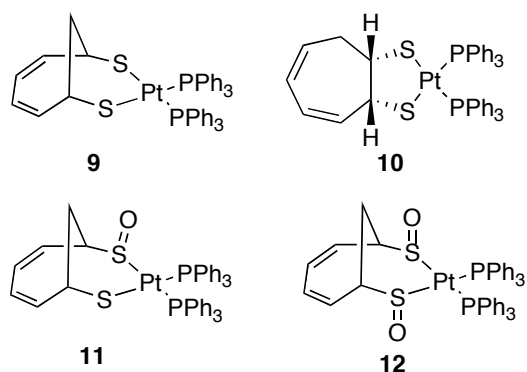
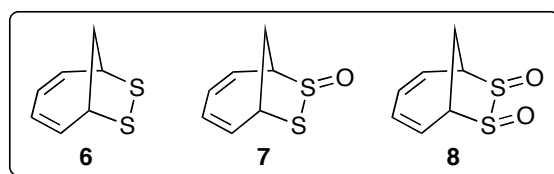
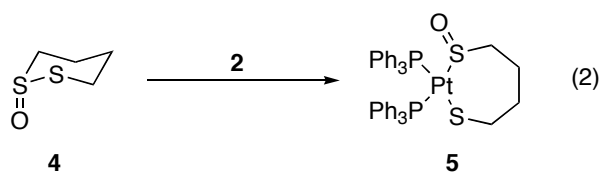
Akihiko Ishii (Faculty of Science, Professor)

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)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)²⁾。本プロジェクトの目的は, 筆者らが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 年度には化合物 **6**~**8** と白金(0)錯体 **2** との反応を検討し, 錯体 **9**~**12** の生成を明らかにしたが, 17 年度は, これらと鉄カルボニル錯体との反応を詳細に検討した。



a: R¹ = R² = 1-Ad; b: R¹ = *t*-Bu, R² = 1-Ad;
c: R¹ = 1-Ad, R² = *t*-Bu; d: R¹ = Ph, R² = 1-Ad



2 結果と考察

2.1 二環式ジスルフィド **6**, チオスルフィナート **7**, *vic*-ジスルホキシド **8** と Fe₃(CO)₁₂ の反応を

検討したところ、それぞれ対応する $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ 核をもつ錯体、**13**–**15** が生成した。錯体 **13** から順次ジメチルジオキシラン (DMD) 酸化すると、**14**, **15** を経てエポキシド **16** が生成することも分かった(スキーム 1)。錯体 **15** および **16** の構造はX線結晶構造解析(図 1, 2)により決定した。なお、錯体 **13** は既知化合物である³⁾。

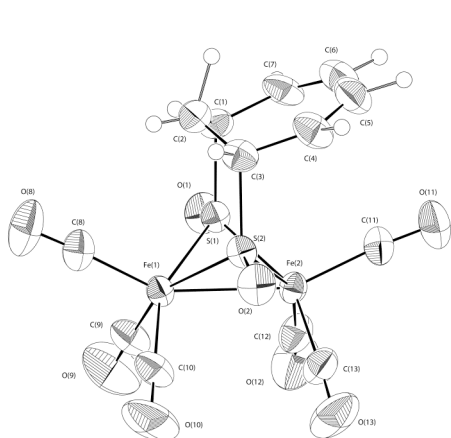
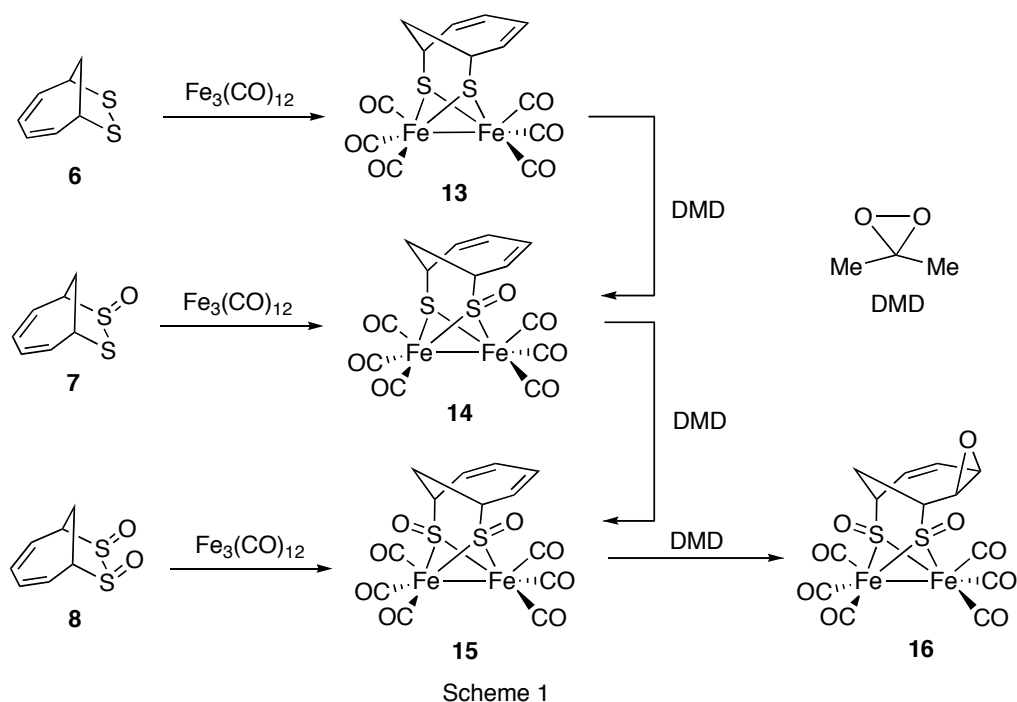


Fig.1 15 の ORTEP 図

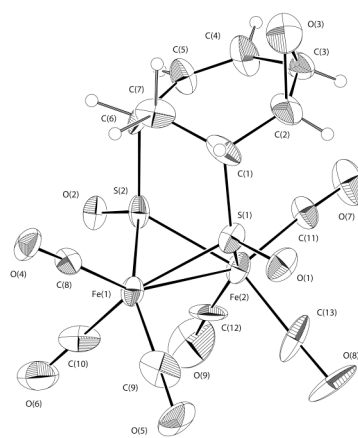


Fig.2 16 の ORTEP 図

次に、錯体 **13** と **15** について配位子交換を検討した。興味深いことに、錯体 **13** と PPh_3 の反応では2種類の配位子交換生成物 **17** と **18** が生成し、別々の化合物として単離した。また、錯体 **15** に Me_3NO を反応させ、CO 配位子を CO_2 配位子に変えて脱離能を上げることを検討した。この反応をアセトニトリル中で行ったところ、2種類のアセトニトリル錯体 **19** と **20** が

生成した。生成物の構造はX線結晶構造解析により決定した(図 3-6)。

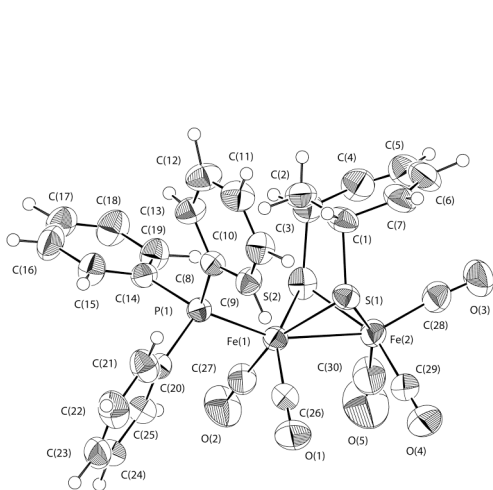
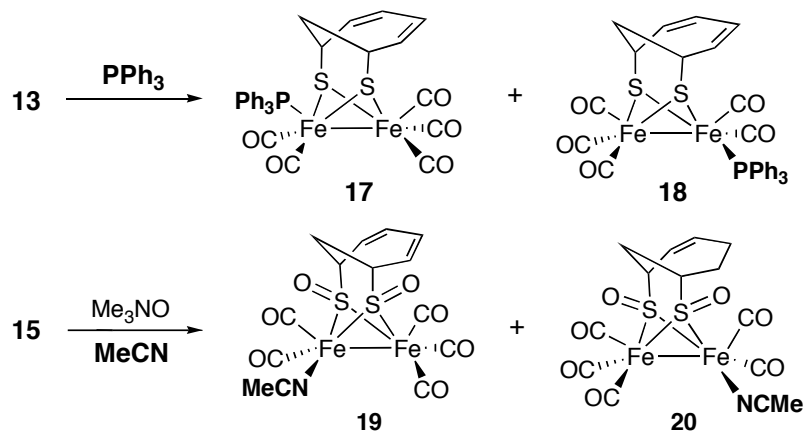


Fig.3 17 の ORTEP 図

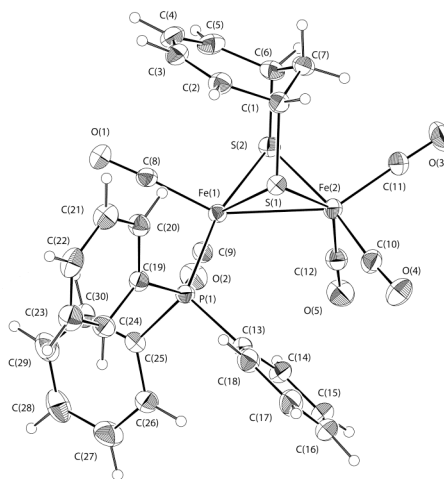


Fig.4 18 の ORTEP 図

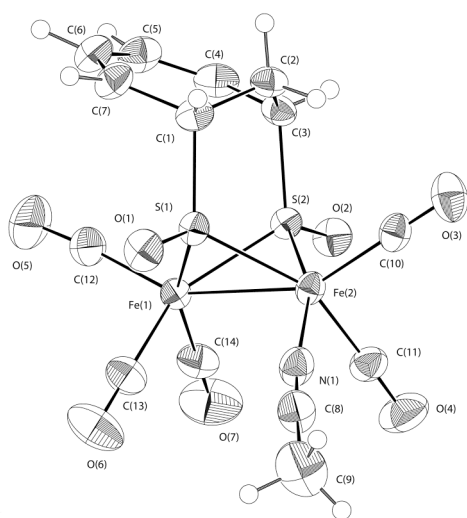


Fig.5 19 の ORTEP 図

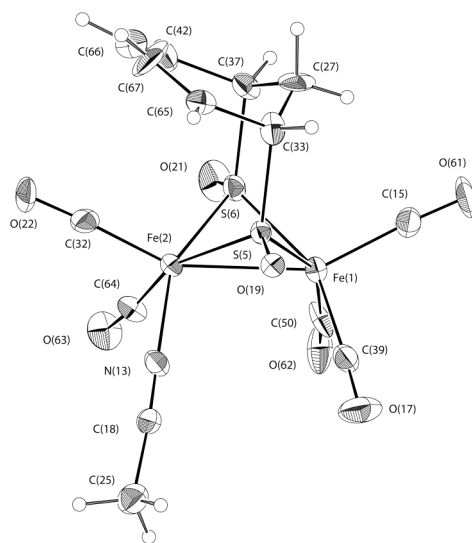
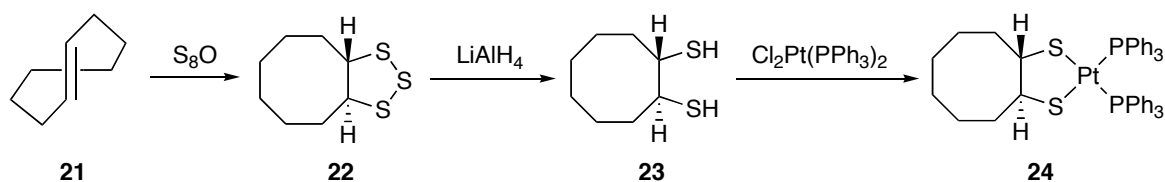


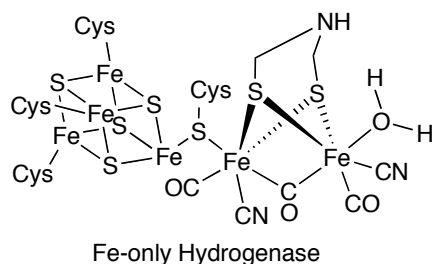
Fig.6 20 の ORTEP 図

2.2 *trans*-シクロオクテン **21** と S₈O との反応で得られる **22**⁴⁾を還元してジチオール **23** を得た。ジチオール **23** は二座配位子として働き、2 価白金錯体との反応で **24** を与えた。



3 まとめと今後の展望

2.1 に記したように、環状硫黄化合物 **6**–**8** と鉄カルボニル錯体の反応を検討し、7 個の新規 [Fe₂S₂] 錯体を得た。ここで得た Fe-S 錯体は、硫黄原子で架橋された鉄-硫黄錯体である [Fe-only]-ヒドロゲナーゼ (H₂O 分子の配位しているところが活性点) のモデル化合物となりうるものであり、その反応性や電気化学的特性に興味を持たれる。また、2.2 に示したジチオール **23** は新規な配位子になりうる化合物であり、今後これを配位子とする様々な金属錯体の合成を検討したい。



文献

1. W. Weigand, S. Bräutigam, G. Mloston, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 245, 167-175.
2. A. Ishii, M. Saito, M. Murata, J. Nakayama, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 979-982; A. Ishii, T. Kawai, M. Noji, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 61, 6693-6699.
3. A. Kramer, R. Lingnau, I.-P. Lorenz, H. A. Mayer, *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 1821-1826.
4. A. Ishii, M. Suzuki, R. Yamashita, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 5441-5447.

4 謝辞

本研究は平成 17 年度埼玉大学総合研究機構研究プロジェクト(国際共同研究 A05-23)の研究経費を受けておこなわれました。また、2.1 の実験は、Weigand 研究室の博士課程学生、Jochen Windhager 氏が日本学術振興会外国人特別研究員として筆者の研究室に滞在した 3 ヶ月に主に行われました。ここに深く感謝致します。