

S-NおよびN-Nイリドを配位子とする 遷移金属錯体の合成とその配位状態

Synthesis and Coordination State of S-N and N-N Ylide-Transition Metal Complexes

木瀬 秀夫*・遠藤 博敬*・妹尾 学*

Hideo KISE, Hiroyuki ENDŌ and Manabu SENŌ

1. はじめに

中性分子でかつ炭素アニオンまたは窒素アニオンとしての性格を有するイリドは、ドナー性の大きい配位子として遷移金属と安定な錯体をつくる¹⁾。一方、生体内でのメチル基トランスフェー試薬であるS-アデノシルメチオニンおよびチアミンピロホスフェート(ビタミンB₁)は、中間体としてイリド構造をとることが確認されているが、そこにおける金属イオンの役割は十分明らかにされていない。S-アデノシルメチオニンの場合、イリドの金属錯体からカルベン錯体の生成が想定されているが²⁾、もしそうであるならばカルベン錯体の合成法あるいは温和な条件下のアルキル基またはアミノ基転移反応へ応用することも可能であろう。その予備的段階として、安定な形で単離できるS-Nイリド(スルフィリミン)およびN-Nイリド(アミンイミド)を配位子とするPd(II)、Pt(II)、Cu(I)、およびCu(II)錯体を合成し、その配位状態を調べた。

2. 実験

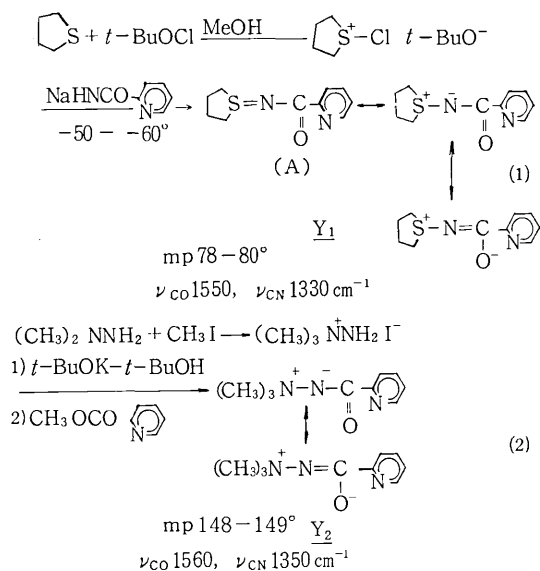
i) 配位子の合成

たとえばN-ピコリニル-S、S-テトラメチレンスルフィリミン(Y₁)およびトリメチルアンモニウムピコリニルイミド(Y₂)の合成法を式(1)と(2)に示す。他のS-NおよびN-Nイリドも同様の方法で合成したが、これらは再結晶により単離可能で、吸湿性固体である。

ii) 錯体の合成

Pd(II)錯体の場合、Na₂PdCl₄、PdCl₂·(PhCN)₂またはPdCl₂·(シクロオクタジエン)のアルコールまたはアセトン溶液にイリド溶液を滴下すると橙黄色沈殿として錯体が生成する。またK₂PtCl₄の水溶液からは同様にPt(II)錯体が生成する。これらは極性非プロトン溶媒(たとえばDMSO)を除いて通常の有機溶媒および水に難溶である。他方Cu(I)およびCu(II)錯体はア

ルコール溶液中で当量のイリドとの反応で沈殿として得られるが、過剰のイリドにより組成の異なるアルコールに可溶性錯体が得られる。これらは水および有機溶媒の一部に可溶である。



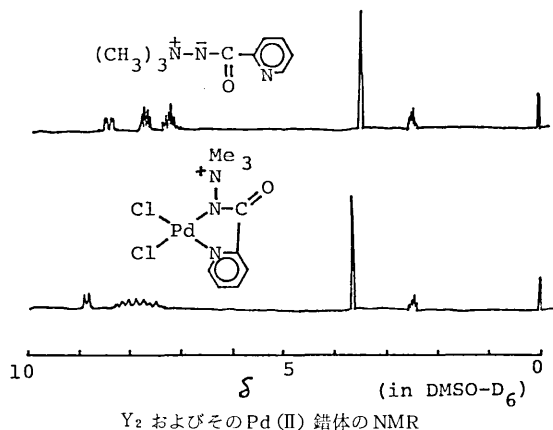
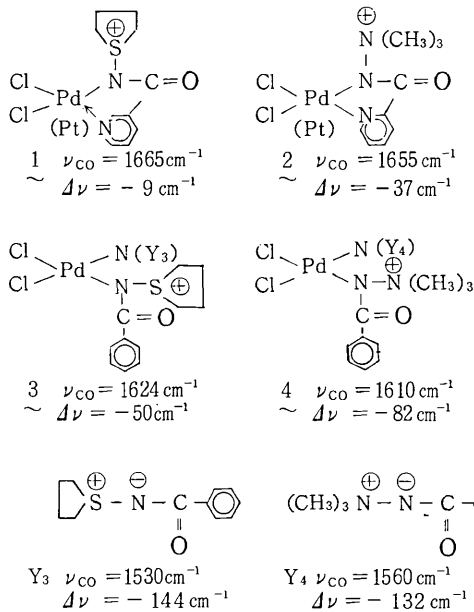
3. 結果と考察

たとえばY₁およびY₂の分子では、負電荷がN-C-Oの原子上に非局在化しており、式(1)および(2)で示すような限界構造の寄与が考えられている。このためカルボニル基の伸縮振動に基づくIR吸収は、通常のアミドよりはるかに低波数側にシフトしてカルボキシラートに近い領域に現われる。またY₁においては、硫黄原子がそのd軌道を用いて窒素のp軌道とπ結合をつくり、Aで示した構造の寄与が可能であるのに対して、Y₂においてはそのような構造の寄与はない。

これらのイリドが金属イオンに配位する場所として、ピリジン核のN、カルボニル基のO、およびイリド結合のNが考えられるが、その配位の状態は主にカルボニル基の吸収位置の変化から推定することができる。まず、

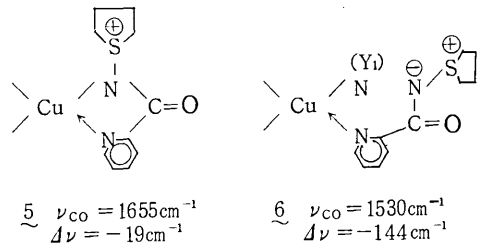
* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報
Pd (II) と Pt (II) 錯体についてみると、これらは Pd または Pt 1 原子あたり 1 分子のイリド (Y₁) を含むことが元素分析から確認され、また遠赤外領域にシスの Pd-Cl に基づくと考えられる 2 本の吸収を有し、bridging による吸収が認められないことから、単核錯体と考えられ、1 に示す平面 4 配位構造が推定される。この錯体のカルボニル基吸収は遊離の Y₁ より 115 cm⁻¹ も高波数シフトして Y₁ と類似構造である Y₃ の塩酸塩 (ν_{CO} = 1674 cm⁻¹) に近い。各構造式の下に付記した Δν は、イリド窒素上に負電荷を持たないと考えられる塩酸塩 (Y₃ および Y₄ の HCl 付加体) の ν_{CO} との差である。すなわち 1 においては明らかに二つの N が金属に配位してキレート環を形成し、そのうち金属とイリド窒素の結合は σ 性が大きいことが分かる。2 においても同様であるが、1



と比較して -Δν の値がかなり大きいことが注目される。2 の NMR (図) では、遊離のイリドと比較してすべてのプロトンが低磁場側にシフトしており、2 のキレート構造を支持している。他方、Y₁ および Y₂ のピリジン核をベンゼン核で置き換えた Y₃ および Y₄ を配位子とした場合、金属 1 原子あたり 2 分子の配位子を含む錯体 3 および 4 が生成する。これのカルボニル伸縮による吸収は、遊離のイリドと比較すればかなり高波数側にシフトしているが (各々 94 および 50 cm⁻¹)、-Δν の値が大きく、Pd-N 結合の σ 性は 1 および 2 と比較して小さく、かなりのイオン性を残していると推定される。この傾向は特に N-N イリドにおいて著しい。

一方、Y₁ のエタノール溶液を CuCl₂ · 2H₂O のエタノール溶液に滴下していくと、最初 Cu とイリドの組成比が 1 : 1 の錯体が沈殿するが、さらにイリドを加えていくと 1 : 2 錯体が生成して溶解し、これはエーテル添加により析出する。1 : 1 錯体の ν_{CO} は 1 と同様の傾向にあり、5 の構造と考えられる。イリドの銅錯体は、



P-C イリドについて報告されているが³⁾、S-N イリドについてはこれが最初の例である。これに対して 1 : 2 錯体では ν_{CO} が原料イリド Y₁ よりもむしろ低波数側にシフトしており、ピリジン核の窒素による単座配位と考えられる (6)。すなわち、ピリジン核窒素の方がイリド窒素より配位能力が大きく、このことはベンゾイルスルフィリミン Y₃ が Cu (II) と室温で安定な錯体を形成しないことに対応している。Y₂ も Cu (II) と同様に 1 : 1 および 1 : 2 の錯体を形成するが、この場合にはいずれも ν_{CO} は遊離の Y₂ とほとんど変わらず、イリド結合は配位に関与していないと推定される。Cu (I) の場合にも同様の結果が得られている。

(1977年2月22日受理)

参考文献

- 1) 大沢吉直, 齊藤太郎, 化学の領域, 28, 22 (1974)
- 2) T. Cohen, G. Herman, T.M. Chapman, and D. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 96, 5627 (1974)
- 3) Y. Yamamoto and H. Schmidbaur, J. Organometal. Chem. 96, 133 (1975); ibid, 97, 479 (1975)