

10族遷移金属錯体上での チオラートの基本的反応挙動解明



研究ノート

国安 均*

Reactivities of Thiolate on Transition-Metal Complexes

Key Words : Insertion, Oxidative Addition, Sulfur-Metal Bond, Unsaturated Organic Compound

1. はじめに

硫黄-遷移金属結合は鉄-硫黄クラスターなどの生体内の種々の金属酵素(metalloenzyme)の中にも見られ、一酸化炭素などの小さな分子サイズの有機分子がそこを反応場として起こす反応を理解することは、有機金属化学の視点からだけでなく生化学の観点からも興味を持たれるところである。しかし、硫黄-遷移金属の結合の生成と開裂に関する研究の歴史を紐解いてみても、非常に基礎的な知見でさえ十分に提供されているとは言い難い。その一因に、古くから硫黄と遷移金属の親和性を利用し、S-M(Sは硫黄、Mは遷移金属)を有する分子の合成に関する研究が数多くなされてきた一方で、S-M結合の開裂を伴う分子変換反応は一般に困難な過程であると考えられてきたことが挙げられる。

著者らは、金属の中で周期表の10族(つまりニッケル、パラジウム、白金)元素と硫黄間の結合を反応場とした基礎的な分子変換反応の性質を解明し(図1)、そこから得られる知見を活用し、合成反応として役立つ触媒反応の開発、ユニークな構造を有する分子材料の生成法の創製を目的に研究に取り組んでいる。

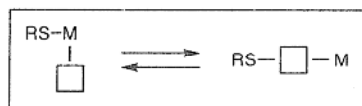


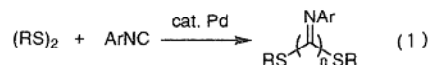
図1 □: 不飽和有機分子 M: 遷移金属

*Hitoshi KUNIYASU
1964年8月8日生
1993年大阪大学大学院工学研究科応用精密化学専攻博士後期課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・分子化学専攻、神戸研究室、講師、工学博士、有機金属化学
TEL 06-6879-7389
FAX 06-6879-7390
E-Mail kuni@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp



2. 硫黄-パラジウム間へのイソシアニドの挿入反応

イソシアニドは、一酸化炭素と良く似た電子構造を有する分子である。(一酸化炭素の酸素原子を窒素官能基で置換した構造を有する。)まず、S-Pd結合を有する錯体とイソシアニドとの反応性に着目した。S-Pd結合を生成することが知られている硫黄-硫黄結合化合物とPd錯体との反応を利用し、触媒的条件下でイソシアニドとの反応を試みたところ、複数の分子のイソシアニドと硫黄-硫黄結合化合物とからなる興味ある化合物が得られた(式1)¹⁾。



クロマトグラフィーにより、生成物を丁寧に分離することにより、イソシアニドが1から9分子取り込まれた化合物をすべて単離することができ、その内2および4分子のイソシアニドが取り込まれたものに関してX線構造解析により構造を正確に決定することができた。また、マスマスペクトルを用いた分析から、より多分子のイソシアニドが取り込まれている化合物が生成していることも明らかとなった。

次に、反応機構に関する知見を得るため、化学量論量の錯体を用いて反応を検討した。その結果、S-Pd結合へのイソシアニドの挿入とそこからの有機分子の脱離のいずれの過程もが可逆過程であり、前者の場合、平衡が大きくイソシアニドの逆挿入に片寄っていることが分かった。つまり反応中間体のイミドイルパラジウムは短寿命活性種であり、化合物検出の有力な手法であるNMRスペクトルを用いても観測できないのはそのためである(図2)。

一方、式1で示した反応は同じく10族の錯体である白金錯体を触媒に用いると複雑な結果を与え、同定可能な有機物を得ることはできない。量論反応に

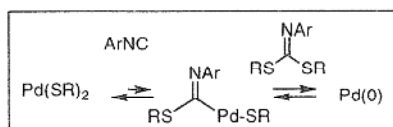


図 2

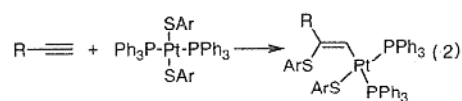
よる研究によりPdとPtによる反応性の違いを調べたところS-Pt結合間へのイソシアニドの挿入は、S-Pd間への挿入の場合と同様に可逆であることが明らかとなった。PdとPtでの反応性の決定的な相違は、イソニトリルの挿入後のC-S結合の生成がPd上では可逆であるのに対し、Pt上ではC-SあるいはC-C結合の生成は極めて進行しにくく、イソニトリルが連続的に挿入し、リビング重合的に白金錯体に取り込まれていくことに起因することが分かった。

次に硫黄と同族のセレン(Se)、テルル(Te)の対応する有機物および錯体の反応性を比較するためまず式1と類似の反応条件下、S-S結合を有する化合物の代わりにSe-Se、Te-Te結合を有する化合物を用いて触媒反応を行った²⁾。前者の場合には、S-S結合化合物を用いた時と同様にイソニトリルが取り込まれた有機物が生成した。ただし、S-S結合を有するものを用いた場合とは異なり、全ての有機物中にイソニトリルは2分子以上取り込まれていた。硫黄とセレンの反応性相違の要因を化学量論反応で調査したところ、やはり2分子以上のイソニトリルが取り込まなければ、有機物としてPd錯体上から脱離しないことが分かった。このことは、Se-Se化合物と1分子のイソニトリルからなる反応が熱力学的に不利な過程であり触媒反応としては生起しない、あるいは、PdからのC-Se結合の脱離過程が平衡にあるにしても極めて原系の方にその平衡が傾いている、それらのいずれかの可能性を示唆しているものと考えられる。一方、対応するTeの有機物を用いた場合には触媒的な反応は進行しなかった。おそらく、Te-Pd結合を有する錯体の熱的安定性の低さがその一因であろう。

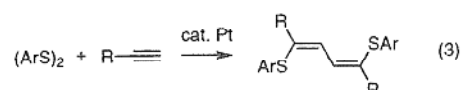
3. 硫黄-白金結合間へのアセチレン類の挿入反応

次にS-Pt結合間へのアセチレンの挿入反応を検討した。その結果、 $\text{Pt}(\text{SAr})_2(\text{PPh}_3)_2$ 型の錯体のS-Pt結合間へプロパルギルメチルエーテルの三重結合が挿入することを見いだした(式2)³⁾。この反応系から直接生成物を単離することはできなかったが、別途合成した錯体のスペクトルと一致したことより、

S-Pt結合への挿入反応は位置および立体選択的に進行し、白金は三重結合の末端に、硫黄は内部に互いにシスで付加していることが明らかとなった。

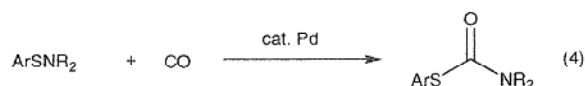


生じた白金錯体は、最終的に反応系中に存在する過剰のアセチレンが白金ゼロ価錯体へ配位した錯体へと変換されていく。このことは、何らかの有機物が錯体から脱離していることを示している。そこで反応後得られた有機物の分析を行った。Pdを触媒とし、S-S結合化合物がアセチレンへ付加することが既に知られているが、本反応ではその様な化合物は殆ど得られず、アセチレン2分子が取り込まれた有機化合物が主生成物として生成していることが明らかとなった。以上の結果と、Pt(0)錯体にS-S結合が容易に酸化的付加することを考慮するとPtを触媒としてアセチレンとS-S結合化合物との間に新しい触媒反応が進行する可能性を示唆している。そこで、実際にPtを触媒とし、アセチレンとS-S結合化合物の反応を試みところ、予想した通りアセチレンが2分子取り込まれた有機物が主生成物として生成することが明らかとなった(式3)。



4. 硫黄-パラジウム結合間へのCOの挿入を素反応に含む新触媒反応

一酸化炭素の硫黄-金属結合間への挿入反応に関しては、幾つかの触媒反応の可能な経路に含まれていると考えられているが、殆どの場合それを含まない経路でも説明可能であり、COの有機分子への効率的な取り込みの手法として利用された例は極めて限定されている。我々は、スルフェンアミドと呼ばれるS-N結合を有する化合物がPd触媒を用いることでCOに付加する事を見いだした(式4)⁴⁾。



反応機構に関して、S-N結合のPd(0)への酸化的付加、N-Pd結合へのCOの挿入、生成物の還元的脱離という機構(図3)が考えられるが、反応機構に関する考察から、触媒活性種は、 $\text{Pd}(\text{SAr})_2\text{L}_n$ 型

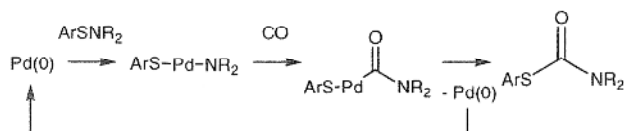


図3 An Unlikely Path of Pd-Catalyzed Azathiolation of CO

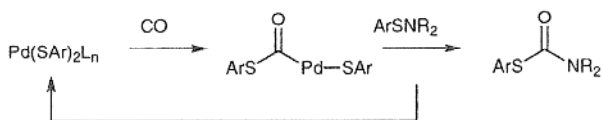


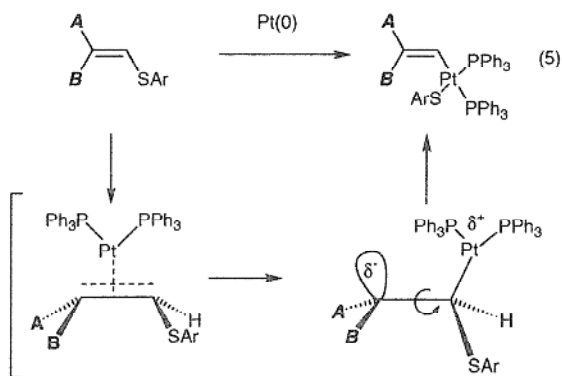
図4 Proposed Propagation of Pd-Catalyzed Azathiolation of CO

の錯体でありS-Pd結合間へのCO挿入により生じる短寿命活性種のC-Pd結合と極性を帯びたS-N結合との間での σ ボンドメタセシスを経由して反応が進行している可能性が高いことが明らかとなった(図4).

S上の置換基が反応基質と異なるPd(SAr)₂L_nを触媒として用いた場合、触媒上のSAr基が生成物に優先的に取り込まれること、および、PhSC(O)SPhとPd(0)との量論反応で生じるPhSC(O)-Pdが系中に存在させた、過剰のスルフェンアミドでトラップされることは、図4の機構と矛盾しない。

5. ビニルスルフィドのPt(0)への酸化的付加

チオフェンなどのsp²炭素-硫黄結合の低原子価金属錯体への酸化的付加に関しては幾つか知られているものの、非環式のビニルスルフィドに関しては、Fe(0)を用いた反応が1例知られているのみである。最近我々は、ビニルスルフィドの置換基を適切に設定することで、Pt(0)へ室温で極めて効率良く酸化的付加することを見いだした(式5)⁵⁾。



反応を進行させるためには、酸化的付加により開裂するC-S結合に隣接したビニル炭素上にチオラートとフェニル基(或いはMe₃Si基)が両方存在するこ

とが必須であることから、Pt(0)がビニル炭素に求核的に攻撃することにより生じる、アニオンがビニル炭素上のA, Bの位置にある置換基により安定化されると不安定化学種の自由エネルギーが低下するものと考えられる。続いて生じたアニオンロブが、開裂するC-S結合の σ^* 軌道と相互作用する様にC-C結合が回転し、チオラートがPt上へ転位することで酸化的付加が完結する。得られる、ビニル白金錯体の2つのPPh₃はシスのものが速度論的生成物であることは、反応の過程でPt上の2つのPPh₃が互いの相対的な位置を保ったまま反応していると考えられることで説明できる。遷移金属錯体による炭素-硫黄結合の開裂は、石油化学工業で重要な脱硫反応のプロセス中に含まれているものと考えられ本研究はそのシンプルな反応モデルを提供しているものと考えられる。

6. ま と め

本研究により、全ての遷移金属を通じて、イソノトリルの硫黄-遷移金属結合間への挿入が可逆過程であることを初めて示し得た。また、硫黄-白金間へのアセチレンの挿入が進行することを錯体反応で初めて示すと共に新しい触媒反応へと応用可能であることを明らかとした。また、S-N結合の特性を活用した新しい触媒反応を開発すると共に、C-S結合開裂のprimitiveな原理を示すことができた。今後、これらの基本的概念をさらに新しい反応の開発や新素材の合成へ応用することなどが期待される。

7. 参 考 文 献

- 1) H. Kuniyasu, K. Sugoh, S. Moon, and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4669 (1997).
- 2) H. Kuniyasu, A. Maruyama, and H. Kurosawa, *Organometallics* **17**, 908 (1998).
- 3) H. Kuniyasu, K. Sugoh, C. Machino, A. Tanaka, and H. Kurosawa, manuscript in preparation
- 4) H. Kuniyasu, H. Hiraike, M. Morita, A. Tanaka, K. Sugoh, and H. Kurosawa, *J. Org. Chem.*, **64**, 7305 (1999).
- 5) H. Kuniyasu, A. Ohtaka, T. Nakazono, M. Kinomoto, and H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.