

■短 報■

## N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-アミド配位子を有するパラジウム(II)錯体の合成と構造

原田 宝<sup>1</sup> 川本達也<sup>1,2</sup>

### Preparation and Structure of Palladium(II) Complex with N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Amido Ligand

Takashi Harada<sup>1</sup> and Tatsuya Kawamoto<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>3</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: kaw@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** A sulfur-containing amide compound, which can coordinate to metal ions as an N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-ligand, was prepared by the reaction of 2-(methylthio)aniline and malonyl chloride. The reaction of palladium(II) acetate with the N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-ligand afforded a palladium(II) N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-amido complex, which was characterized by IR and <sup>1</sup>H NMR spectra and X-ray analysis.

**Keywords:** palladium complex, N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-amido ligand, X-ray analysis

### 序論

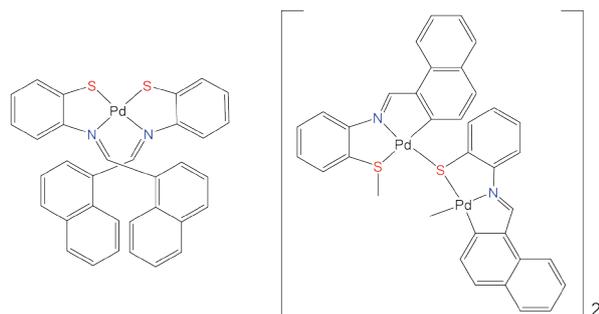
2-(1-ナフチル)ベンゾチアゾリンと酢酸パラジウム(II)の反応からは、四配位平面型シッフ塩基単核錯体と側鎖ナフチル基のオルトメタル化に伴い、シッフ塩基配位子がC,N,Sの三座配位子としてパラジウム中心に配位した硫黄架橋四核錯体(下図)が生成することが報告されている<sup>1)</sup>。また、その四核錯体は犠牲剤、光増感剤、水素生成触媒から成る水素製造システムにおいて優れた水素生成触媒として機能することも知られている<sup>2)</sup>。一方、シッフ塩基と比較して中心金属への強い電子供与性が期待されるアミド配位子を有するパラジウム錯体の合成例は限られており<sup>3,4)</sup>、また、同様な水素製造システムにおいて水素生成触媒として活用された例は報告されていない。そこで、本研究では堅牢な水素生成触媒を開発するためアミド部位を有するN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>の四座配位子か

ら成るパラジウム錯体の合成を目的とした。

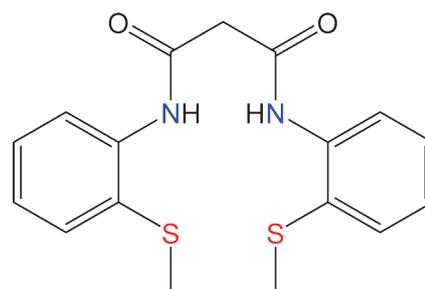
### 材料と方法

#### 含硫アミド配位子(H<sub>2</sub>L)の合成

含硫アミド配位子N,N'-ビス[2-(メチルチオ)フェニル]プロパンジアミド(H<sub>2</sub>L)は2-メチルチオアニリンとマロニルクロライドの反応により合成した。具体的には、ジクロロメタン30 mLを溶媒として用い、窒素雰囲気下、2-メチルチオアニリン1.01 g(7.27 mmol)とトリエチルアミン0.739 g(7.30 mmol)を加え、さらにマロニルクロライド6.05 g(43.0 mmol)を加えた。室温で20時間攪拌した後、反応溶液がpH 1になるまで1 Mの塩酸を加えた。生成物をジクロロメタン(20 mL×2)で抽出した後、飽和食塩水(20 mL×2)と水(10 mL)で洗浄した。得られた



シッフ塩基 Pd<sup>II</sup> 単核錯体と Pd<sup>II</sup> 四核錯体の構造



含硫アミド配位子 (H<sub>2</sub>L)

橙色のろ液を硫酸ナトリウムで乾燥し、さらに、硫酸ナトリウムをろ別後、残ったろ液を減圧乾固することで目的物を得た。

### 含硫アミドパラジウム(II)錯体(Pd<sup>II</sup>L)の合成

含硫アミドパラジウム(II)錯体は、含硫アミド配位子(H<sub>2</sub>L)と酢酸パラジウム(II)の反応から合成した。具体的には、ジクロロメタン 15 mL に溶解した含硫アミド配位子 *N,N'*-ビス[2-(メチルチオ)フェニル]プロパンジアミド(H<sub>2</sub>L)に水酸化カリウム 0.106 g (1.88 mmol)のエタノール溶液 15 mL を加え、室温で 30 分間攪拌した。黄色の反応混合物に酢酸パラジウム(II) 0.0961 g (0.428 mmol)を加え、さらに室温で 3 時間攪拌した。1 日放置後、黄色溶液を乾固することで目的物を得た。

## 結果

### 含硫アミド配位子(H<sub>2</sub>L)の分析

含硫アミド配位子(H<sub>2</sub>L)のIRおよび重クロロホルム溶液の<sup>1</sup>H NMRスペクトルをそれぞれ図1と図2に示す。IRスペクトルにはN-Hの伸縮振動が3250 cm<sup>-1</sup>付近に観測された。また、<sup>1</sup>H NMRスペクトルには芳香族プロトンのシグナルが7.00 ~ 8.50 ppmに観測され、CH<sub>2</sub>とNHプロトンのシグナルが3.60 ppmと9.30 ppm付近にそれぞれ観測された。これらの測定結果から、目的物の生成を確認することができた。

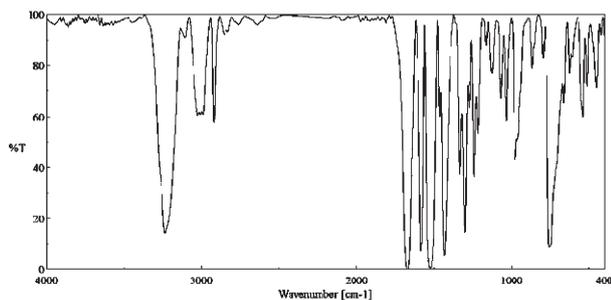


図1. H<sub>2</sub>LのIRスペクトル.

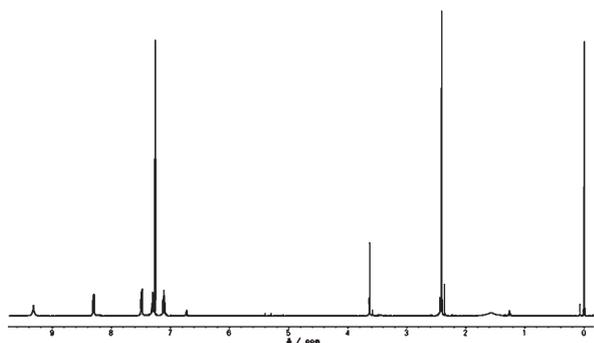


図2. H<sub>2</sub>Lの<sup>1</sup>H NMRスペクトル (in CDCl<sub>3</sub>).

### 含硫アミドパラジウム(II)錯体(Pd<sup>II</sup>L)の分析

含硫アミド配位子(H<sub>2</sub>L)と酢酸パラジウム(II)の反応から合成した含硫アミドパラジウム(II)錯体(Pd<sup>II</sup>L)の1,2-ジクロロエタン溶液の吸収、IRおよび重クロロホルム溶液の<sup>1</sup>H NMRスペクトルをそれぞれ図3, 4, 5に示す。吸収スペクトルでは420 nm付近に配位子では見られなかった吸収ピークが観測され、IRスペクトルでは配位子で観測されたN-Hの伸縮振動が消失した。また、<sup>1</sup>H NMRスペクトルではNHプロトンのシグナルが消失し、配位子とは化学シフトの異なる芳香族プロトンのシグナルが6.80 ~ 8.80 ppm付近に観測された。これらの

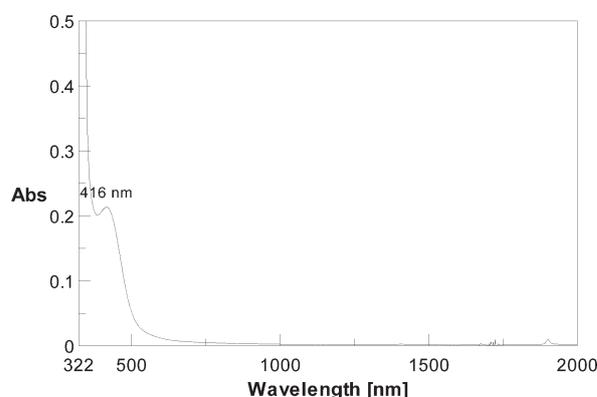


図3. Pd<sup>II</sup>Lの吸収スペクトル (in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl).

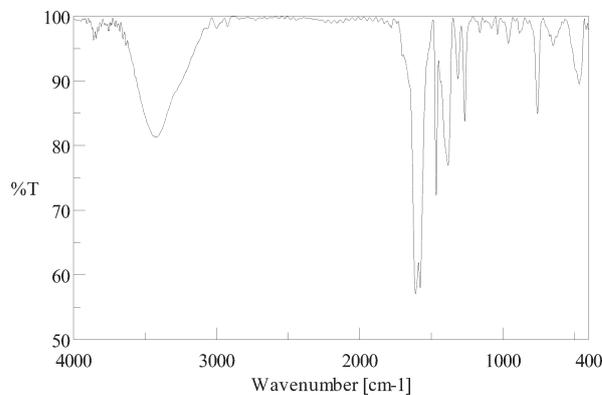


図4. Pd<sup>II</sup>LのIRスペクトル.

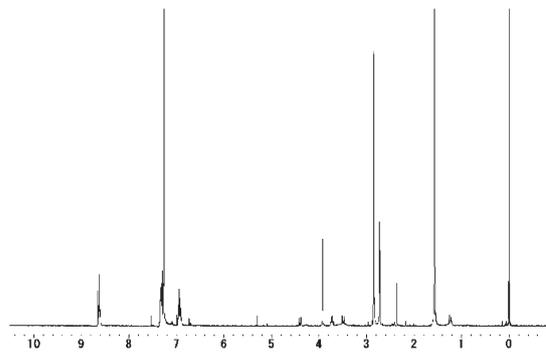


図5. Pd<sup>II</sup>Lの<sup>1</sup>H NMRスペクトル (in CDCl<sub>3</sub>).

結果はパラジウム(II)錯体の生成を示す。

含硫アミドパラジウム(II)錯体( $Pd^{II}L$ )は1,2-ジクロロエタン/ペンタンの蒸気拡散法にて結晶化し、得られた針状結晶についてX線結晶解析を行った<sup>5)</sup>。その結果をORTEP図として図6に示すとともに中心金属周りの結合長と結合角を表1にまとめた。

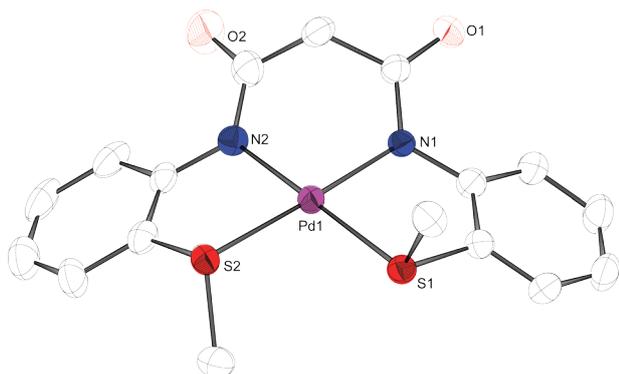


図6.  $Pd^{II}L$ のORTEP図。

表1.  $Pd^{II}L$ の結合長(Å)および結合角(°)

Pd(1)-N(1)	2.025(5)	Pd(1)-N(2)	2.041(6)
Pd(1)-S(2)	2.270(2)	Pd(1)-S(1)	2.278(2)
N(1)-Pd(1)-N(2)	93.4(2)		
N(1)-Pd(1)-S(2)	176.98(17)		
N(2)-Pd(1)-S(2)	83.55(18)		
N(1)-Pd(1)-S(1)	84.48(17)		
N(2)-Pd(1)-S(1)	174.96(18)		
S(2)-Pd(1)-S(1)	98.49(8)		

## 討論

### $N_2S_2$ 配位パラジウム(II)アミド錯体の性質

X線結晶解析により、合成したパラジウム錯体はア

ミド配位子が $N_2S_2$ 配位した四配位平面型パラジウム(II)単核錯体であることがわかった。N,S配位の二座配位子が2つ配位した対応するシッフ塩基パラジウム(II)錯体と比較したところ、Pd-S間の結合長(シッフ塩基錯体のPd-S: 2.270(3) Å, 2.275(3) Å)には大きな違いは見られなかったが、Pd-N間の結合長(シッフ塩基錯体のPd-N: 2.089(7) Å, 2.096(7) Å)は今回合成したアミド錯体の方が短くなっていた。これはアミド配位子による強い $\sigma$ ドナー性によるものと考えられる。したがって、この短いPd-N間距離は四座配位子によるキレート効果と相まって、錯体に高い堅牢性をもたらすことが期待できる。また、溶液中でもこの構造を保持していることは吸収および $^1H$  NMRスペクトルにより確認されており、今後は、この錯体を水素生成触媒とする水の光還元反応について検討する予定である。

## 文献

- 1) Kawamoto T, Nagasawa I, Kuma H and Kushi Y (1996) Pd $\cdots$ H-C Interactions. Preparation and Structure of Orthometalated Tetranuclear Complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *Inorg. Chem.* **35**: 2427-2432.
- 2) 鈴木寿藍 (2019) パラジウム(II)四核錯体の合成と水の光還元反応における触媒作用. 神奈川大学理学部化学科卒業論文.
- 3) Kawamoto T, Suzuki S and Konno T (2007) Synthesis and characterization of cyclometallated palladium(II) and platinum(II) complexes with amide-thiolate ligands. *J. Organomet. Chem.* **692**: 257-262.
- 4) Atiga S, Saunders GC, Lane JR and Henderson W (2024) Thiosalicylanilide complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II). *SSRN-id4732427*.
- 5) 結晶学的データ: Mo  $K\alpha$ 線;  $C_{17}H_{16}N_2O_2PdS_2$ ;  $M = 450.84$ ; 三斜晶系;  $a = 7.616(5)$ ,  $b = 10.225(6)$ ,  $c = 11.889(7)$  Å,  $\alpha = 90.622(11)^\circ$ ,  $\beta = 98.576(11)^\circ$ ,  $\gamma = 109.649(14)^\circ$ ;  $V = 860.3(9)$  Å<sup>3</sup>;  $T = 200$  K; 空間群  $P-1$  (no. 2);  $Z = 2$ ; 精密化後のR因子  $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0620$ ,  $wR2$  (all data) = 0.1432.