SO₂と金属錯体との相互作用

大塚 齊之助*・竜野 睦 宜*

Interactions of SO₂ with Metal Complexes.

Seinosuke OTSUKA* and Yoshitaka TATSUNO*

I. はじめに

亜硫酸ガスは最近大気汚染の問題で注目されているが、これまで化学者の興味をひく物質の一つでもあった。適当な反応性に恵まれている一方、極性の大きな(透電定数~12)非水溶媒として知られている。たとえば、カルボニウムイオンの溶媒和が可能で、HSO₃F-SbF₅-SO₂系でカルボニル基のプロトン付加が調べられている¹⁾。

この総説ではSO₂と金属錯体の相互作用による錯体形成、挿入反応などを概観するのが目的である。

II. SO₂分子の電子構造

SO₂分子は固体のX線解析²⁾によるとS-O距離が1.430Å, O-S-O角が119°5', 気体の電子線回折では1.431(1)Å, 119.0(5)°³⁾である。マイクロ波によっても同じ結果⁴⁾が得られている。

SO₂分子の価電子数は18, NO₂分子より1個多く、O₃分子と等電子である。これら三原子分子の電子構造の分子軌道法(M.O.)による記述だが、対称軌道のエネルギー準位とO-S-O角との関係がWalsh⁵⁾やMulliken⁶⁾によってかなり以前に定性的に考察されている。AB₂型分子のポテンシャルエネルギー表面はLCAO-SCF-MOによって詳しく計算されているが^{7,8)}, SO₂, O₃のWalsh Diagramも最近拡張Hückel法で計算された⁹⁾。図1にSO₂ Walsh Diagramを、表1に各対称軌道のエネルギーと原子軌道波動関数の係数を記す。この表には10個の軌道のうち高エネルギーの5個についてのみあげる。この計算の根拠となるValence state ionization potentialはHii(O, 2s)=-50.00 eVを基準

図 1

表 1 SO₂ 波動関数の一部

軌道エネルギー		2b ₂	1a ₂	3b ₂	4a ₁	2b ₁
ルギー		-1.3578	-1.2668	-1.2191	-0.9789	-0.8269
O	2s	0.2011	0.0	-0.0422	-0.0284	0.0
	2p _z	0.4711	0.0	0.3849	-0.4289	0.0
	2p _x	0.0	-0.6452	0.0	0.0	0.3794
	2p _y	-0.3195	0.0	0.5989	0.0444	0.0
S	3s	0.0	0.0	0.0	-0.4364	0.0
	3p _z	0.0	0.0	0.0	0.6692	0.0
	3p _x	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.7987
	3p _y	0.2521	0.0	-0.0434	0.0	0.0
	3d _{z²}	0.0	0.0	0.0	-0.2737	0.0
	3d _{x²-y²}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4502
	3d _{xy}	0.0	0.0	0.0	-0.0609	0.0
	3d _{yz}	-0.1892	0.0	-0.0708	0.0	0.0
	3d _{xz}	0.0	0.2182	0.0	0.0	0.0

注: SO₂分子を紙面におき、C₂主軸をz軸に、x軸を紙面に直角におく

* 大阪大学基礎工学部 ()

* Faculty of Engineering Science, Osaka University ()

として $Hii(S, 3s) = -38.40$ eV, $Hii(S, 3p) = -29.30$ eV, $Hii(S, 3d) = -17.10$ eV, また, orbital exponent は $S, 3s = 2.12$, $S, 3p = 1.83$, $S, 3d = 0.73$ としている。また, 表の軌道エネルギー単位は hartree (27.2 eV) である。

次に低い励起状態に簡単にふれる。まず, 最低の空位は $2b_1$ で, これへの遷移は選択規則の関係で a_1 と a_2 からのが考えられる。すなわち,

390~340 m μ の吸収が前者, 340~260 m μ の吸収が後者と帰属されている⁵⁾。もちろんもっと短波長の吸収もあるが, ここでは必要ないので省く。

さて, SO₂ の基底状態では $2b_1$ 軌道が最低空位の, $4a_1$ 軌道が最高充てん軌道であることは間違いないところで, その間隔は表1のデータから 33,317 cm⁻¹ (~300 m μ) と計算され上の帰属と合う。この $2b_1$ 軌道は表1からO原子の $2p_x$, S原子の $3p_x$ と $3d_{xy}$ の寄与が大きいことがわかる。 π 型の軌道である。もし O-S-O が直線に並べば π_u 軌道になる (図1)。O-S 間で反結合性である。この点からだけみれば金属に side-on のエチレン型の配位を SO₂ が行なうことがあるとすれば, この軌道が用いられるであろうと予測される。しかしながらこの軌道はSの d 軌道の寄与の方が大きい。 $3b_2$ 軌道は直線分子になると $1\pi_g$ になるが, 主としてO原子の $p\pi$ からなり, SとO間で反結合性にならないので $2\pi_u$ より準位は下になる。O-S-O 角が 90°C 以上で急激に不安定になるのは O-O 間反結合性のせいである。 $1a_2$ は S-O 間非結合性, O-O 間反結合性となる。これらは図1と表1が告げているのでこれ以上の説明は省く。また, 最低励起状態の SO₂ 分子は不対電子を $4a_1$ と $2b_1$ に含むが, この表はこの両方の軌道共主にS原子の方に局在していることを示す。SO₂ の光反応で—おそらくこういう励起状態を含むと思われるが—S原子に二つの結合が生ずる反応がみられる^{10a)}ことも理解できる。それでは金属錯体ではどのような SO₂ の反応がみられるのか興味もたれる。

III. SO₂ 錯体

1. Donor-Acceptor 型 SO₂ 分子はその電子構造から想像されるように電子供与体としても受容体としても働く。供与体として働くときはO原子またはS原子上の非結合性の電子が, 電子受容体として働くときは,

S原子上の $3p$ または $3d$ 軌道が主役を演ずるであろうと考えられる。実際どのような結合の錯体をつくるのだろうか。まず Lewis 酸, Lewis 塩基などからみることにする。

Lewis 酸との錯体 強 Lewis 酸, たとえば BF₃¹¹⁾, SbF₅¹²⁾ には SO₂ はOで配位する。SbF₅・SO₂ (mp 62~67°C) はX線によって調べられている。Sb のまわりはほぼ八面体であり, 配位 SO₂ の構造パラメーターはフリーの SO₂ のとほとんど変りない。 $\angle$ Sb-O-S は 138.9°であった¹³⁾。TiX₄ などとも当然付加物をつくるはずで実際, TiCl₄, ZrCl₄ を液体 SO₂ に溶解し 2TiCl₄・SO₂, ZrCl₄・SO₂ の組成のものが得られている¹⁴⁾。これらにおける金属と SO₂ の結合はただし明かにされていない。興味あるのは, 2TiCl₄・SO₂ の付加物を TiCl₄ の精製に利用するという特許がある¹⁵⁾。室温以上では簡単に SO₂ が離れることを利用するのである。

三塩化アルミニウムとの付加物はラマンスペクトルから次のような結合が推定された¹⁶⁾。このときは SO₂ はむしろ Cl 上の電子対の受容体として働いていることになる。

Lewis 塩基との錯体 SO₂ の電子受容性はかなり強いので芳香族炭化水素, オレフィンとも電荷移動錯体をつくる^{17~19)}。アミン類とも当然 donor-acceptor 型錯体をつくってよい。実際古くから知られていて報告も多い。アミンとしては芳香族の第1級から第3級アミン, 脂肪族アミンなどが含まれる²⁰⁾。結合についてはよく分っていないがNとSの結合が妥当であろう。最近, トリメチルアミンと SO₂ の 1:1 錯体の熱力学的データが報告されている²¹⁾。気相での平衡定数は $K^{298} = 340$ l·mol⁻¹, ヘプタン中でははるかに大きく $K^{298} = 2550$ l·mol⁻¹, 生成熱は $-4H^0 = 9.7$ kcal/mol (気相), 11 kcal/mol (ヘプタン中)。

その他 SO₂ は上記の典型的な Lewis 酸, Lewis 塩基とのみ結合し得るのではなく, 広範な種類にわたる金属と結合し得る。遷移金属と SO₂ の錯体の研究は多い (後述) が, 典型元素の錯体の方はまだ報告が少ない。典型元素の化合物ではアルキル金属への SO₂ の挿入がよく研究されている。SO₂ の付加錯体の方はしばしば polymeric となって複雑な構造化学になることが研究の進展をさまたげる要因になっているようである。たとえば, Clark ら²²⁾は金属-金属結合に対する反応の興味から R₃Sn₂ (R=CH₃, Ph) との反応を試み (CH₃)₃Sn₂ から

は $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot\text{SO}_2$ の組成のものを得たが、メタノールにしか溶けない重合体であった。また Ph_3Sn_2 から $\text{Ph}_3\text{Sn}\cdot\text{SO}_2$ および $\text{Ph}_3\text{Sn}\cdot 2\text{SO}_2$ の組成の二種得ているが、これらも重合体である。 $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}\cdot\text{SO}_2]_n$ の nmr は τ 9.55 に鋭い1本の singlet を、赤外スペクトルは $930, 720\text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{Sn-O}}(\text{asym})$ $430, 400\text{ cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{Sn-O}}(\text{sym})$, 990 cm^{-1} に $\nu_{\text{S-O}}$, 1100 cm^{-1} に $\nu_{\text{S=O}}$ (配位していない) に帰せられる吸収がみられることからメチル基の等価な配置, Sn-O または Sn-O=, Sn-S=O などの結合の存在が推定され次の二つの構造のどれかと考えられている²⁶⁾。

この構造が正しければ形式的に SO_2^- が Sn(IV) に配位しているとみられ、このとき SO_2^- は O および S で配位している点が面白い。これに関連して調べたら面白いと思うのは inert pair metal である Sn(II), Pb(II) ($\cdots nd^{10}(n+1)s^2$) イオンへの SO_2 の配位がどのようになるかである。 SO_2 は電子受容体として働くことが予想されるが、どうであろうか？ また、Sn(IV) イオンでも SnCl_4 になれば SO_2 は電子供与体として O 配位が予想される。

2. 遷移金属錯体 遷移金属、ことに d 電子がかなりつまった金属への SO_2 配位は一般に低温でも容易におこり、配位には必ず S が関与する。その配位形式には (1), (2), (3) が考えられるが (3) の型はまだ見出さ

れていない。X線で構造が確められた錯体、そのほかほぼ構造が確からしいと思われる例を次にいくつか紹介する。

構造化学 SO_2 との直接の反応ではなく次の方法でルテニウムの錯体がつくられ³³⁾, Vogt らによって X線解析が行なわれた²⁴⁾。

同様に $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{X}]\text{X}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_2)]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) が合成されている。これらの錯体の $\nu_{\text{S=O}}$ は対称種が 1100 から 1117 cm^{-1} , 反対称種が $1300\sim 1327\text{ cm}^{-1}$ と $1255\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の二本にみられるが、フリーの SO_2 の対称伸縮 1147 cm^{-1} , 反対称種 $1330, 1308\text{ cm}^{-1}$ とそれほど違ってないことがわかる。分子構造は図2に概略を示すようにわずかに歪

図2 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ X線解析

だ八面体をつくっている。注目される点は 1) Ru-SO₂ が一平面内にあること、2) Ru-S 距離が $2.072 \pm 0.003\text{ Å}$ とかなり短い (共有結合半径の和, 2.376 Å) ことなどである。Ru-S 間にいくらか多重結合性が混ざっているとみられる。二つの S-O 距離はあきらかに差があるが、含まれる誤差を考えると詳しい議論の根拠にはできない。大まかに云えば配位 SO_2 のパラメーターはフリーの SO_2 と大きな差はない。

Vaska らは $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ が可逆的に SO_2 を付加することを見出した²⁵⁾。トルエン中では下記のような色の変化で知ることができる。 SO_2 付加物の結晶は 150°C で SO_2 を放つ。

黄色

緑色

$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ へも SO_2 はイリジウムにくらべゆっくりではあるが付加し $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{SO}_2)(\text{PPh}_3)_2$ を与える。相当するイリジムの錯体より容易に SO_2 を解離する。このような差は SO_2 が弱い σ -acceptor と考えると理解できる。図3にこれらの分子構造を示す^{26), 27)}。両者共歪んだ四角錐で Ir は $\text{P}_1\text{P}_2\text{Cl}$ 面からわずかに 0.21 Å (通常は $0.4\sim 0.5\text{ Å}$) 上に, Rh は 0.24 Å 上に位置する。 SO_2 の配位が Vaska 錯体の平面構造を強くは乱だ

図3 MCl(CO)(P(C₆H₅)₃)₂(SO₂) M=Rh, Ir
X線解析

していないことになる。中心金属を d^8 と考えるならばだが、 d^8 の5配位錯体としては希な立体構造である。そのほかの構造の要点を記すと；1) SO₂ 面は Ir-S に対し 31.6°, Rh-S に対し 30.3° 傾たむき、2) S のまわりの角度は O-S-O が 113.8°, Rh-S-O が 105.3° と 106.7° というように、四面体の角度に 5°C 以内で一致する。なお SO₂ 面と M-S (M=Ir, Rh) の角度は S が四面体ならば 35.3° である。3) Ir-S は 2.49Å (単結合なら 2.39Å), Rh-S が 2.45Å とかなり長い。Rh-S 単結合ならば 2.35Å (S=1.04Å), Rh-SO₂⁻ と考えれば 2.51Å (ジチオナイト S₂O₄²⁻ の S=1.20Å) となるのでいくらか Rh-SO₂⁻ の寄与があるとみられる。S₂O₄²⁻ では二つの SO₂⁻ が弱い S-S 結合でつながったものとみることとして、その S-O 距離、1.50±0.02Å よりはあきらかに配位 SO₂ のそれは短い。

Vaska 錯体に対して NO と SO₂ の配位が構造化学的に近い。多くの NO 錯体では M-N-O がほぼ直線に並ぶが [IrX(CO)(NO)(PPh₃)₂][BF₄] (X=Cl, I) では Ir-N-O は 124~125° である²⁸⁻³⁰。直線配位は NO⁺ (CO と等電子) が電子対を金属に与え (σ-donor), 同時に CO 同様かなり金属からの逆供与 ($d\pi$ -acceptor) を受けているとして理解され、実際 M-N 距離は比較的短い。上のイリジウムの場合は金属に適当なレベルの空の軌道がないのか NO⁺ は σ-acceptor として弱塩基性の Ir(I) から電子対を受けるだけとなる。その結果 N 上の孤独電子対が一つの混成軌道を占め、N は sp^2 混成になるとみると、Ir-N-O は 120° になってよく、観測値 124° はこれに近い。

これらの考察はイリジウム、ロジウムの前記の SO₂ 錯体で SO₂ はやはり弱い σ-acceptor (Lewis 酸) として働いていることを示唆する。最低空位の 2b₁ には S 原

子の p_x の寄与が大きいことを考えると、この型の配位の形は理解できる。

2型の S-bridge 配位とみられる錯体がある。その構造は主に赤外スペクトルに基く推定であって、X線によって確立されてはいない。

[Co(CN)₅]₂³⁻ の水溶液に SO₂ か KHSO₃ を作用させオレンジ赤色の結晶、K₆[Co(CN)₅SO₂Co(CN)₅]₂·4H₂O が得られる³¹。ν_{SO} (反対称) は 1078, 1072 cm⁻¹, ν_{SO} (対称) は 984 cm⁻¹, δ_{O-S-O} が 535, 525 cm⁻¹ に現われる。これらは前記の [Ru(NH₃)₅SO₂]²⁺ やフリーの SO₂ に比較して相当低波数にある。なお、このものは水溶液中かなり不安定なようである。

クロム、タングステンの複核カルボニル錯体、[M₂(CO)₁₀]²⁻ (M=Cr, W) にアセトン中 SO₂ は室温で反応し、[(OC)₅MSO₂M(CO)₅]²⁻ (M=Cr, dec. 130~140°; M=W, dec. 150~160°) を与える³²。クロム錯体の方が空気に対し不安定である。4本の ν_{CO} の吸収は C_{4v} 対称を示唆 (2A+E), そのほか ν_{SO}, δ_{SO} として次の吸収が認められた。

	反対称	対称	屈曲
[Cr ₂ (CO) ₁₀ SO ₂] ²⁻	1138cm ⁻¹	980cm ⁻¹	504cm ⁻¹
[W ₂ (CO) ₁₀ SO ₂] ²⁻	"	978	504

この赤外スペクトルから M-S-M の存在が推定されて

いるが、そのほかにはこれを支持する証拠がない。

Clark ら³² は (CH₃)₃Sn·Mn(CO)₅ に SO₂ を作用させ、暗赤色の (CH₃)₃SnMn(CO)₅·1.5 SO₂ を、また Ph₃SnMn(CO)₅ に SO₂ を作用させ Ph₃SnMn(CO)₅·2.5 SO₂ の組成のものを得て、これらでは Sn-Mn に SO₂ が挿入しているとみているが、構造は未定である。

Fe₂(CO)₉ と液体 SO₂ の反応から黄色の Fe₂(CO)₈·SO₂ の組成の錯体 (dec 120~125°) が得られている³³。ν_{CO} が4本のほか、ν_{SO} が 1209 と 1048 cm⁻¹ に認められ、次のような構造が推定された。

SO₂ の電子受容性 SO₂ を弱い Lewis 酸とみなせることはすでに述べた。他の配位子との相対的な電子受容性に関する情報は SO₂ による置換あるいは付加反応の理解に役立つであろう。

Strohmeier らは [M(CO)₅] (M=Cr, W), Mn(C₅H₅)(CO)₃ に光照射下で配位子 (D) を作用させ M(CO)₅D, Mn(C₅H₅)(CO)₂D を得たとして、それらの ν_{CO} から D の $d\pi$ 受容性を比較した³⁴⁻³⁶ (表 2a, b)。すなわち次の順が認められる³⁴⁻³⁶。

表 2-a $M(CO)_5D$ の $\nu_{CO}(cm^{-1})$

D	$W(CO)_5D$	$Cr(CO)_5D$
ピロリジン	2066	2067
$S(CH_2)_4$	2073	"
$OS(CH_2)_4$	2083	2080
$OS(CH_3)_2$	"	2082
$OSPh_2$	"	2081
$OS(OCH_2)_2$	2096	2088
CO	2120	2100
SO_2	2108	2105

表 2-b $Mn(C_5H_5)(CO)_2D$ の $\nu_{CO}(cm^{-1})$

D	$Mn(C_5H_5)(CO)_2D$
R_2S	1938, 1866
PhP_3	1940, 1864
$AsPh_3$	1940, 1869
$SbPh_3$	1940, 1873
$PhNC$	1949, 1898
$OS(OCH_2)_2$	1976, 1919
CO	2025, 1938
SO_2	2028, 1969

あるいは³⁷⁻³⁸⁾,

$M(CO)_3Py_3$ ($M=Mo, W$) あるいは $M(CO)_3B(Py)$, $M(CO)_3B(PPh_3)$ は 2 塩化メチレン中 SO_2 と室温で反応し $M(CO)_3Py_2(SO_2)$ あるいは $M(CO)_3B(SO_2)$ ($B=bipy., o-phen.$) を与える³⁹⁾。また, $Mo(CO)_3bipy(SO_2)$ を液体 SO_2 と室温で反応させ $Mo(CO)_2bipy(SO_2)_2$ も得た。次のような置換が可能である。ただ $W(CO)_3bipy(SO_2)$ からは SO_2 の反応で相当する SO_2 2 モル入った錯体は得られない。

これら錯体の ν_{CO} , ν_{SO} は電子受容性が

の順であることを示した。また金属の方の $d\pi$ 供与性は

となる。表 2a の結果と合すると $Cr > W > Mo$ の順となる。

Strohmeier らは $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$ の SO_2 による

置換を光照射下で行っており, かつ生成物の単離, 確認出来ずじまいである。 $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$ の種では CO 配位子のみで $d\pi$ 供与性が不足し, $Cr(0)$, $W(0)$ と SO_2 の結合は不安定となるのであろう。Hull らが比較的容易に $W(CO)_3bipy(SO_2)$ などを得ているのは N -塩基の存在のため $W(CO)_3bipy$ の種の Lewis 塩基性が高められているからであろう。(Arene) $Cr(CO)_3$ (Arene: C_6H_6 , C_6Me_6 , $C_6Me_3H_3$ など) にすれば SO_2 置換錯体 (Arene) $Cr(CO)_2(SO_2)$ はやや安定になるようである³⁵⁾。

最近, 第 6~8 族遷移金属の有機金属化合物ではっきり Lewis 塩基として働くものかなりの数認められてきた⁴⁰⁾。代表的な例 $Cp_2ReH^{41)}$ でみられるように, 非結合性の軌道がむき出しになっているような場合 Lewis 酸に電子対を供与しやすくなる⁴²⁾。このような性質をもった錯体, たとえば $Ir(I)$, $Rh(I)$ の平面錯体では錯体面に垂直の d_{z^2} 軌道への SO_2 の求電子攻撃が予想される。実際, 既述の $Ir(I)$ $Rh(I)$ の Vaska 型錯体のほか, 次のような付加または置換反応が報告されている。

$[Ir(dp)_2]^+$ はまた O_2 を吸収し安定な酸素錯体を与えることで知られている錯体である⁴³⁾。なお, SO_2 との反応で 1 モル以上の SO_2 が付加するらしいが, その配位の位置は不明である。 $Rh(I)$ 錯体の例⁴⁴⁾では,

X が Br, I のときはシス, トランス異性体が生成するらしい。 $CpRh(C_2H_4)_2$ の求電子置換が報告されている⁴⁵⁾。

SO_2 がエチレンより電子受容性が強いことは $CpRh(C_2H_4)_2$ の配位エチレンの面内の回転が 57° 以上にならないと起らないのに, $CpRh(C_2H_4)(SO_2)$ では -10° 以下で, その回転がおこることに表われている。 SO_2 の存在が Rh -エチレン間の π 結合性を低下させるためと解されるのである。

ニッケル, パラジウム, 白金の低原子価錯体も当然 SO_2 と容易に反応する。 O_2 を付加して酸素錯体, $M(O_2)(t-BuNC)_2$ ($M=Ni, Pd$) を与える $Ni(t-BuNC)_4$ ⁴⁶⁾ $Ni(t-BuNC)_2$ ⁴⁶⁾ (主に三量体として存在する), $Pd(t-BuNC)_2$ ⁴⁶⁾ はいずれも SO_2 錯体を与える⁴⁷⁾。

前者は nmr(τ 9.06 に 1 本の singlet), ir (ν_{SO} , 1222, 1070 cm^{-1}) から下記の C_{3v} の構造が推定されるが、後者の構造は複雑で不明である。なお、前者の $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ は 2150, 2118, 2108 cm^{-1} とかなり高波数で、Ni(PhC $\equiv$ CPh)(*t*-BuNC)₂ より、むしろやや高波数側にあるくらいである。SO₂ のかなり強い電子受容性と一致する。

Pd(*t*-BuNC)₂ から同様にして Pd(*t*-BuNC)₂(SO₂) の組成の橙黄色の錯体を得られる。固体状態でも溶液でも空気には安定なようであるが、ベンゼン中の蒸気圧測定、氷点降下法による分子量測定はかなりその溶液化学が複雑なことを示し、構造は未定である⁴⁷⁾。

Levison ら⁴⁸⁾は Pt(PPh₃)₄ のベンゼン溶液中での SO₂ との反応で Pt(SO₂)(PPh₃)₃·xC₆H₆ の組成の暗紫色の針状晶を得た。これをエーテルで洗うと結晶ベンゼンとはれ Pt(SO₂)(PPh₃)₃ になるという。Pd(PPh₃)₄ から赤紫色の Pd(SO₂)(PPh₃)₃ が生成した。Pt(SO₂)·(PPh₃)₃ は空気でゆっくり酸化され Pt(SO₄)(PPh₃)₂ になるが、パラジウム錯体の方は空気に安定という。白金錯体の ν_{SO} は 1195, 1045 cm^{-1} に認められ、パラジウム錯体の方もほぼ同じである。また、白金錯体は熱分解 (100~120°) で SO₂ を放出する。この溶液での分子量測定は 568 と理論値 1046 に比べ小さい。解離すると考えられている。高橋、萩原⁴⁹⁾は同じ反応により Levison らと異なり組成が [M(SO₂)(PPh₃)₄]_n (M=Pd, Pt) の赤紫色の錯体を得た。 ν_{SO} は Pt 錯体が 1198, 1047 cm^{-1} に、Pd 錯体が 1206, 1051 cm^{-1} に認められる。パラジウム錯体の SO₂ は SbPh₃ によって置換され Pd(PPh₃)₂(SbPh₃)₂ と SO₂ を生ずる。溶解度が低いせいもあって [M(SO₂)(PPh₃)₄]_n の構造は未定である。

IV. 挿入反応

1. σ -アルキル金属 σ -アルキルあるいはアリール金属結合に SO₂ が挿入されるとき、次の型の化合物の生成が考えられる。

2. M-S-OR (alkoxythionyl metal*)

3. M-O-S-R あるいは M $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \end{matrix}$ S-R (O-sulfinate)

典型元素 典型元素アルキル化合物への SO₂ の挿入はほとんどの場合 3 のスルフィン酸塩を与える。SO₂ の分極の方向は強 Lewis 酸への O-配位に反映しているが、この SO₂ 挿入の方向も同様に理解できる。SO₂ の S を soft end, O を hard end といってもよいかもしれない。グリニャー試薬、アルキル亜鉛、アルキルリチウムなどへの SO₂ 挿入はスルフィン酸合成法⁵⁰⁾として利用されている。

始めに IIIb, IVb 族金属の反応をつぎに典型元素と遷移金属の中間的な性質を示す IIb 金属の例をみることにする。

AlR₃ は反応性に富み、三つの Al-R 結合すべて SO₂ の挿入を受け組成が Al(OSR)₃ の重合体を与える^{51,52)}。酸分解でスルフィン酸が、ハロゲンの作用で、スルホハライドが好収率で得られる⁵²⁾。構造に関しては Al₂Me₆, Ga₂Me₆ に C₆H₅SO₂H を作用させてつくった Me₂M·(OSC₆H₅) の組成のスルフィネートが参考になろう。このものはベンゼン中 2 量体で、赤外スペクトルは 1027~1005 cm^{-1} および 980~970 cm^{-1} に ν_{SO} がみられ、アルカリスルフィネートの 1020, 980 cm^{-1} によく対応すること、もし 1 のような橋状結合ならもっと高い波数に $\nu_{\text{S=O}}$ が現われてもよいなどの理由から、次のような 2 量体構造 (8 員環) が推定されている⁵³⁾。

タリウムトリアルキルになる TiMe_3 と SO₂ の反応では 1 個のみ挿入し $\text{TiMe}_2(\text{OSMe})$ が定量的に生成し⁵⁴⁾、それ以上の挿入はおこり難いようである。これも溶媒に溶けにくく重合体をつくっているらしい。 ν_{SO} は 1080~965 cm^{-1} にみられる。

スズ-炭素結合への SO₂ の挿入は容易であろうと思われたが、テトラアルキルスズでは普通 SO₂ 1 個の挿入 (mono-insertion) に終る。表 3⁵⁵⁾ に原料のスズ化合物と SO₂ 挿入物を記す。なお表の会合度はベンゼン中蒸気圧法で測定したもので、多くの場合 3~4 量体をつくっていることが分る。赤外スペクトルはすべて 900~1000 cm^{-1} の領域に ν_{SO} がみられ O-スルフィネート構

* この型をも S-sulfinate と呼んでいる人もある。

表3 有機スズスルフィネート

有機スズ化合物	SO ₂ 挿入物	会合度
(CH ₃) ₄ Sn	(CH ₃) ₃ SnOS(O)CH ₃	4.0
(CH ₃) ₃ SnC ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ SnOS(O)C ₆ H ₅	—
(CH ₃) ₃ SnC ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	(CH ₃) ₃ SnOS(O)C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	—
(CH ₃) ₃ SnC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	(CH ₃) ₃ SnOS(O)C ₆ H ₄ F- <i>p</i>	3.54
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ SnOS(O)CH ₂ C ₆ H ₅	3.78
(CH ₃) ₃ SnCH=CHC ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ SnOS(O)CH=CHC ₆ H ₅	—
(CH ₃) ₃ SnCH<CH ₂ CH ₂	(CH ₃) ₃ SnOS(O)CH<CH ₂ CH ₂	—
Ph ₃ SnCH ₂ C ₆ H ₅	Ph ₂ SnOS(O)C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	—

造を支持する。また、Sに結合した両方のOが配位に与っていることは 900~1000 cm⁻¹ の狭い領域に強い ν_{SO} が重なって現われることから推定され、結局前記の Al, Ga スルフィネート同様次のグループで連らなっていると考えられている⁵⁵⁾。

鉛-アルキル結合への SO₂ の挿入はスズアルキルよりも容易におこり di およびときには tri-insertion

もみられる。SO₂ 挿入で O-スルフィネートが生ずること、アルキルよりはアリールスルフィネートを生成することなどはスズの場合と同様である。表 4⁵⁶⁾ のようなスルフィネートが得られている。Kitching らは Sn-C, Pb-C への SO₂ 挿入を求電子開裂 (Electrophilic cleavage) 反応と称している⁵⁶⁾。この挿入機構に関しては、金属-アリル (allyl) への挿入 (IV・2 参照) のときにゆずることにする。

表4 有機鉛スルフィネート

有機鉛化合物	SO ₂ 挿入物
(CH ₃) ₄ Pb	(CH ₃) ₃ PbOS(O)CH ₃
(CH ₃) ₃ PbC ₆ H ₄ F- <i>p</i>	(CH ₃) ₃ PbOS(O)C ₆ H ₄ F- <i>p</i>
(CH ₃) ₃ PbC ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ PbOS(O)C ₆ H ₅
(C ₆ H ₅) ₃ PbCH ₂ C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₃ PbOS(O)C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅
(C ₆ H ₅) ₃ PbCH<CH ₃ CH ₃	Pb[OS(O)C ₆ H ₅] ₂ CH(CH ₃) ₂

PbEt₄ と SO₂ との低温、当量づつの反応では Et₃PbOS(O)Et が生成するらしい⁵⁷⁾ が、di-insertion がおこりやすく Et₂Pb[OS(O)Et]₂ が主として得られるという報告⁵⁸⁾もある。過剰の SO₂ を用いると tri-insertion がおこるが生成物は分解し Pb(II) のスルフィネートと Et₂SO₂ とを与える。

PbMe₄ は反応性は低く mono-insertion しか得られていない。なお R₂Pb[OS(O)R']₂ は有機溶媒に不溶で、

Huber ら⁵⁹⁾は赤外の ν_{SO} から Pb(IV) 6 配位の次の構造を提案している。

Fe-Sn 結合をもつ [Fe(π-C₅H₅)(CO)₂]₂SnPh₂ へ SO₂ が挿入するがその位置は Fe-Sn 結合ではなく、Sn-Ph 結合におこる⁵⁹⁾。生成物、[Fe(π-C₅H₅)(CO)₂]₂Sn(OSPh)₂ は X線解析⁶⁰⁾で O-スルフィネートであることが確かめられた。

II b 族の亜鉛アルキルは容易に SO₂ と反応する。Me₂Zn と SO₂ の当量づつの反応で CH₃ZnOS(O)CH₃、過剰の SO₂ との反応で Zn[OS(O)CH₃]₂ の組成のものが得られている⁶¹⁾が、いずれも有機溶媒に不溶の重合体になっている。ν_{SO} に帰せられる高波数側 (~1100 cm⁻¹) の吸収が認められないのでスズ、鉛などの O-スルフィネート同様の構造が考えられる。Me₂Hg と SO₂ の反応からは主として組成が (MeHg)₂SO₂ のものが得られ、ほかには組成が MeHgSO₂Me のものが少量生成している⁶¹⁾。前者の赤外スペクトルは ν_{Hg-C} と思われるのが 547, 525 cm⁻¹, CH₃-Hg rocking が 800 cm⁻¹, ν_{SO} が 1245, 1085 cm⁻¹ に現われる。メチルの nmr シグナルは singlet が 1 本である ((CH₃)₂SO 中)。これらのことから次の構造が推定されている。ほとんどの有機溶媒に不溶でやはり重合体である。

後者の赤外は 980, 950 cm⁻¹ (S-O-か >S=O-), および 1230, 1115 cm⁻¹ (>S=O か S=O) に吸収を示すことから Clark らは次の I, II の異性体の混合の可能性があると

述べ、S-スルフィネート (II) の方らしいともいう。

EtHg(SO₂Et), PhCH₂Hg(SO₂CH₂Ph) も nmr スペクトルから溶液中 (CDCl₃, SO₂ など) で S-スルフィネートであると推定されている⁶²⁾。

フェニル水銀誘導体で O-スルフィネートと S-スルフィネートの間に結合異性が簡単におこることが認められた。Ph₂Hg と SO₂ から PhHg(SO₂Ph) がつくられる⁶²⁾。このものは PhSO₂Na·2H₂O と Hg(OAc)₂ から Hg(SO₂Ph)₂ をつくりこれに Ph₂Hg を作用させてもつくられる⁶³⁾。これをアセトンから -23° で結晶させると S-スルフィネート (mp 119°, ν_{SO}: 1175 と 1049 cm⁻¹) になり、クロロホルム-ペンタンから再結晶すると O-スルフィネート (mp 110~111°, ν_{SO}(nujol):

1048, 838 cm⁻¹)になる。両者間の変化は可逆である。

前者は疑いなく

と思われるが後者は結晶状態と溶液で赤外吸収スペクトルがやや異なる。クロロホルム中では単量体で、 ν_{SO} は 1034, 1018, 981 cm⁻¹ にみられ、O-スルフィネートには違いないのだが、結晶での上記の ν_{SO} とはかなり違う。その説明としては、結晶では会合し polymeric になっているからだという。

二量体なら

の構造が、重合体なら次のような構造が考えられている。

次に述べる遷移金属では S-スルフィネートが安定な結合形式となっていることを考えると、RHg⁺ あるいは ArHg⁺ (代表的な Soft ion だが) が前述の典型元素と遷移金属の中間の性質を示していることになる。

遷移金属 遷移金属アルキルへの SO₂ の挿入はこれまで例外なくスルホン型の S-スルフィネート (1) の生成をみている。(アリル、プロパルギルのときは (2) の生成がみられる。後述) VII, VIII 族の安定なアルキル錯体が調べられている。

VI 族ではクロム、タングステンの S-スルフィネートが、次のような方法でつくられているのみである⁶⁴⁾。モ

リブデンのスルフィネートはこの方法ではできないようである⁶⁴⁾。

VII 族ではカルボニルアルキル錯体への挿入が詳しく調べられている^{64~66)}。

Mn(R)(CO)₅ への CO の挿入では、その反応速度は

の順になる⁶⁷⁾のに対し、

SO₂ 挿入では

のようになり⁶⁴⁾、Mn(Ph)(CO)₅ では 35~45° 加圧下で始めて挿入がおこる。CO 挿入とは若干機構が異なっているのであろう。CO も SO₂ も電子供与性は弱い配位子であるが、SO₂ 挿入のとき RCOMn(SO₂)(CO)₄ が生成しない点が注目される。また Mn(CF₃)(CO)₅, Mn(COCH₃)(CO)₅, Mn(GePh₃)(CO)₅ などには SO₂ の挿入はおこらない⁶⁴⁾。SO₂ 挿入あるいは RSO₂Na と相当するカルボニルハライドの反応でつくられた S-スルフィネート錯体には次のようなものがある。

鉄の安定な σ -アルキル錯体である Fe(R)(C₅H₅)(CO)₂ への SO₂ の挿入は予期通り S-スルフィネートを与える^{67, 68)}。

これらは Na[Fe(C₅H₅)(CO)₂] と RSO₂Cl からもつくられる。熱安定性はかなりよく 100° くらいに熱しても脱 SO₂ はおこらない。次のような例も報告された⁶⁹⁾。

コバルトではシッフ塩基錯体, R Co Salen (H₂O)_n (Salen=N, N'-ethylene-bis(salicylaldehyde)) への SO₂ 挿入が報告された⁶⁹⁾。反応は液体 SO₂ 中で行ない、生成するのは S-スルフィネートである。

次の方法でも合成される。

次の分解が熱天秤で認められた。

Salen 錯体と全く同様に, RCo(dmgH)₂py から RSO₂•

$\text{Co}(\text{dmgH})\text{py}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{dmgH}=\text{dimethylglyoximate}$) がつくられる⁷⁰⁾。

2. アリル, アレニル, プロパルギル錯体 σ -アリル型結合への SO_2 の挿入は異性体の生成が可能であり, また, 反応機構も興味があるので, これをまとめた。

典型元素 IVb, IIb 元素について調べられている。まず, 鉛の σ -アリル化合物への SO_2 の挿入は異性化がみられない。たとえば⁵⁶⁾,

スズ, アリル化合物では異性化が認められる。2-ブテニルトリメチルスズ (シス-トランスの 50/50 混合物) は CDCl_3 中 SO_2 とただちに反応し mono-insertion 生成物を生ずる。 ^1H nmr から次の構造が確かめられた⁷¹⁾。

同様にシンナミルスズへの挿入も異性化が伴ない,

を生成物として得るが, 時間と共にさらに異性化するという⁷²⁾。

アレニルスズへの挿入も異性化を伴う。 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ と $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{MgX}$ から合成される $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ は SO_2 と速かに反応し, プロパルギルスルフィナートを与える^{71, 72)}。

nmr で反応を追跡しても中間に一たん $\text{SnOS}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ が生成するという形跡は認められなかった。同様に,

ジアレニルスズでは di-insertion (異性化を伴う) が段階的に進む⁷²⁾。

逆にプロパルギルスズからは, アレニルスルフィネートが生成する。

$\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{SO}_2} \text{Ph}_3\text{SnOS}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$
これら異性化を伴う SO_2 挿入反応は, 求電子開裂機構で説明されている。求電子開裂機構 (S_{Ei}) に従う反応の例は 2-ブテニルスズの酸分解で, このとき熱力学的に不安定な方の異性体である 1-ブテンを放出する⁷³⁾。

求電子開裂にも異性化を伴う機構 (S'_{E}) と通常の開裂の機構 (S_{E}) があるようである。たとえば, Kuivila ら⁷³⁾はアレニルスズの酸分解でアレニルとプロピレンをほぼ匹敵する量づつ得たという。

アレニルスズ結合への SO_2 挿入でなぜ S_{E} 機構が全くみられないのか, 理由が分らない。Fong, Kitching らは挿入に伴って必ず異性化がおこること, アリル, アレニルスズなどへの挿入が, アルキルスズへの挿入よりもずっと反応が速いことなどから, 次のような S'_{Ei} 機構で SO_2 挿入を説明している^{71, 72)}。それなら

ば鉛-アリルのときなぜ S'_{Ei} 機構にならないのかという疑問が残る。

遷移金属 アリル遷移金属錯体には σ -型と π -型があって, 前者では挿入反応がみられ, 後者では $\pi \rightarrow \sigma$ の変化とそれに続いて挿入反応がみられることがある。そしてこれまでになかった 2 型, $\text{M}-\text{S}(\text{O})-\text{OR}$ 結合の生成がみられる。

マンガンカルボニルの σ -アリル⁷⁴⁾ およびプロパルギル錯体⁷⁵⁾では, スズ化合物でみられたような転位を伴う挿入反応になる。

ただ, シンナミル錯体では転移はおこらない。

Wojcicki らは $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ への SO₂ 挿入で低温のときは $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ の方が $\text{CpFe}(\text{CO})_2[\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ より多く生成するので、上の反応を -70° で行なったが、やはり同じシナミルスルフィネートしか得られなかったという⁷⁴⁾。また、 σ -プロパルギルマンガンでは転移を伴い、アレニル体を与える⁷⁵⁾。

これらは確かに $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SO}_2\text{R})$ と異なった赤外吸収スペクトルを示す。1220~1185 および 1090~1040 cm^{-1} には吸収がなく、1110 (s), 993 (w), 906 (s), 808 cm^{-1} (KBr) に吸収がみられる。

Wojcicki らはアリル基の転移を伴う機構として次のルート

は $\text{M}(\text{CO})_5\text{S}(\text{O})\text{OCR}=\text{C}=\text{CH}_2$ が熱力学的に安定で $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{S}(\text{O})\text{OCR}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ へは転移しないから否定できるとして、次のような中間体を経る協奏的な機構を提案している⁷⁴⁾が $\text{M}-\text{S}(\text{O})-\text{O}-\text{C}$ 結合生成の説明にはなっていない。

アリル錯体の $\sigma \rightleftharpoons \pi$ の原子価互変異性、ないし非可逆の異性化はよく知られている⁷⁶⁾。パラジウム、白金、ロジウムのアリル錯体は一般に電子供与性配位子によって $\pi \rightarrow \sigma$ の変化がみられる。

マンガン、モリブデンなどの安定なアリル錯体、たとえば $\text{Mn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4$ ⁷⁷⁾, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\cdot\text{X}^{78)}$ (X=ハロゲン, NCS など) は液体 SO₂ に溶かしてもその ¹Hnmr に変りはなく、SO₂ との反応はおこらない。Mn($\sigma\text{-C}_3\text{H}_5$)(CO)₅ は前述のように容易に SO₂ 挿入がおこると対比される。しかし σ -アリル結合になっても挿入されないこともある。たとえば、 $\text{RhCl}_2(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ は安定な π -アリル錯体の一つで、SO₂ に溶解すると σ -アリルとなり SO₂ が付加した錯体になるが、過剰の SO₂ 存在でも挿入はおこらない⁷⁹⁾(20°)。ついでに記せば、SO₂ のかわりに CO を上の π -アリル錯体に作用させると CO の配位した6配位錯体と CO

の挿入した錯体が生成する⁷⁹⁾。

$\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ と SO₂ の反応では mono-insertion 生成物が得られている。その nmr は温度変化を示し、高温 ($>30^\circ$) では $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ の平衡が A の方に片寄ると推定された⁸⁰⁾。赤外スペクトルもこれを支持し、 -60° で

は 1640 と 1515 cm^{-1} の $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ が、20° で後者はかなり強度を減ずる。 ν_{SO} (1134, 1026 cm^{-1}) の方は余り温度変化はない。

最も安定な π -アリル錯体の一つである二核の $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ は液体 SO₂ 中の nmr は AM_2X_2 型で σ -アリルへの変化はないとみられる⁸⁰⁾。

白金では2種類の π -アリル錯体が調べられている。次の錯体では SO₂ が挿入して、S-スルフィネート (シ

ストランス混合)を与える⁸¹⁾。挿入に二重結合の移動を伴っている点に気がつく。難溶性のため nmr は測定されていないが $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1630 cm^{-1}) の存在と、910~1000 cm^{-1} の CH, CH₂ の面外変角の吸収が認められないことから末端ビニル基はないと判定された。 ν_{SO} は 1210~1220, 1060~1065 cm^{-1} にみられるので、上の構造が支持される。なぜパラジウムのアリル錯体への挿入のときは異性化がおこらないのに Pt(II) (上記錯体の Pt を形式的にそうみなして) で、異性化が伴うのか、その理由はわからない。関連していると思われるのは CO の挿入 (20° で定量的に進む) でやはり異性化を伴い $\text{PtCl}(\text{COCH}=\text{CHCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ を生ずる⁸¹⁾ことで、SO₂ と CO との類似性を思わせる。

なお上の白金アリル錯体は低温 ($<-44^\circ$) で π -アリル配位をとっているが温度が上るとしだいに末端プロ

トンの平均化がおこり AX_4 型の nmr スペクトルを示すようになるから、前記の挿入反応で σ -アリール結合が SO_2 との反応に与ったものと解される。

$Pt(C_3H_5)_2$ の組成の錯体は 100 Mc の nmr スペクトルから $Ni(\pi-C_3H_5)_2$, $Pd(\pi-C_3H_5)_2$ と異なり $\sigma\pi$ -アリールのような構造が推定されていた⁸²⁾。最近、200 Mc の nmr スペクトルによる再検討が行なわれ、完全に対称ではないが π -アリール配位で、トランス (ほぼ C_{2h}) とシス型 (ほぼ C_{2v}) の混合であることがわかった。

トランス(C_{2h}) シス(C_{2v})

この混合物と SO_2 の反応 ($-40 \sim -10^\circ$) でパラジウム のとき同様 mono-insertion がおこり S-スルフィナート が得られた⁸⁰⁾。1640, 1515 cm^{-1} に $\nu_{C=C}$, 1155, 1067 cm^{-1} に ν_{SO} がみられパラジウムの錯体と同一構造と推定できる。

V. 脱 SO_2 反応

σ -アルキル金属への CO 挿入と逆の CO 脱離が可逆的な場合があることはよく知られている^{82, 83)}。金属アルキルスルフィナートから SO_2 が脱離する例はまだ、ほんの二例ほどしか報告^{84a, b)}がない。

イリジウムの Vaska 錯体, $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ に p - $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ を酸化的に付加させて得られる $IrCl_2(SO_2C_6H_4CH_3)(CO)(PPh_3)_2$ をトルエン中で還流すると SO_2 が脱離し、 σ -アリール錯体になる。

Ar 基が p - ClC_6H_4 , p - $NO_2C_6H_4$, p - $MeOC_6H_4$ のときは脱 SO_2 がおこらないという。その理由も分らないし脱 SO_2 の機構も全く不明である。同様にして $Pt(II)$ のアリールスルフィナート錯体, $PtCl(SO_2Ar)(PPh_3)_2$ も 100° 以上で脱 SO_2 がおこり σ -アリール錯体 $PtCl(Ar)(PPh_3)_2$ を生ずるという^{84b)}。しかしながら次のような報告もある。IV・2 に記した, $Pt(II)$ アリール錯体への SO_2 挿入と対照的に, $Pt(PPh_3)_4$ への $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ の酸化的付加の試みは意外にもシス- $PtCl_2(PPh_3)_2$ と $[PtCl_2(PPh_3)_2]_2SO_2$ の組成の錯体生成に導いた⁸¹⁾。後者は $PtCl_2(PPh_3)_2$ と SO_2 から定量的につくられる。アリールスルフィナート白金は確かに SO_2 挿入

反応で得られているのに、このような結果になるのはよく分らない。

σ -2-プロペニルマンガン, $Mn(CO)_5CH_2CH=CH_2$ の可逆的なカルボニル化反応は知られているが、相当するスルフィナートでは脱 SO_2 はおこらないようである⁷⁴⁾。ただ, $Mn(CO)_5CH_2CH=CHCl$ に SO_2 を反応させると $Mn(CO)_5Cl$ と SO_2 基を含む油状の有機化合物を得たという報告⁷⁴⁾がある。

VI. SO_2 錯体と O_2 の反応

SO_2 の接触酸素酸化は硫酸製造につながるもので、もちろん無数の研究報告がある。今日でも V_2O_5 などバナジン系触媒に関する理論的ないし実用的な報告が多い。もともと g.s. (基底状態) の SO_2 と g.s. の O_2 との反応はスピン状態のちがいが原因しておそい。 SO_2 の最低励起状態として 1B_1 項があることは述べたが、実は 3B_1 項もある^{5, 85)}。 ${}^3B_1 \leftarrow {}^1A_1$ はスピン-軌道結合によっていくぶん許容遷移となる⁸⁶⁾。 3B_1 の方が 1B_1 よりむしろ低エネルギーとされている^{87, 88)}。 3SO_2 の寿命⁸⁵⁾, g.s. の SO_2 から励起 1SO_2 , 3SO_2 への光励起プロセス⁸⁹⁾, さらに g.s. の SO_2 , O_2 , CO_2 などの分子による 1SO_2 の fluorescence の, 3SO_2 の phosphorescence の quenching が調べられた⁹⁰⁾。g.s. の $O_2({}^3\Sigma)$ はこの両方共に有効な quencher として働かない。 1SO_2 との反応の場合はスピンコントロールも考えられるが, 3SO_2 と g.s. の O_2 の反応速度が 1SO_2 との反応よりは少し速くはなっているが $-CO_2$ との反応速度のわずか 1.3 倍程度と非常におそい⁹⁰⁾のは意外である。

われわれは酸素錯体 $M(O_2)(t-BuNC)_2$ ($M=Ni, Pd$)⁴⁶⁾ の反応を調べていて興味ある現象を見出した。 $Ni(O_2)(t-BuNC)_2$ に SO_2 を作用せると -70° でも反応してサルフェイト錯体を与える。一方、逆に前記の $Ni(SO_2)(t-BuNC)_2$ は -60° でも O_2 を吸収し同一の平面構造のシス-サルフェイト錯体を与えた。

同様に $Pd(O_2)(t-BuNC)_2$ に SO_2 を作用させるとやはり平面構造のシス-サルフェイト錯体を得た。

ところが Pd(SO₂)(*t*-BuNC)₂ は固体状態でも溶液 (ベンゼン) でも O₂ と反応しない。Pd(SO₂)(*t*-BuNC)₂ は溶液中かなり SO₂ を解離することが原因で SO₄²⁻ が生成しないなら、系に過剰の SO₂ を存在させれば PdSO₄ 錯体が生成してもよいはずである。実際に過剰の SO₂ を加えて O₂ の反応を試みたが PdSO₄(*t*-BuNC)₂ は得られなかった。この理由については目下検討中だが、パラジウムへの配位 SO₂ は不活性で O₂ と反応しないことは確かである。ニッケルの O₂ 錯体と g.s. の SO₂ の反応が、きわめて容易に低温で進むことは O₂ 分子が配位によってかなり活性化された状態にあると思わざるを得ない。配位 O₂ 分子の電子状態を励起状態、¹O₂ に対応させたい誘惑にかられる。Pt(O₂)(PPh₃)₂ と g.s. の SO₂ との反応⁹¹⁾はそれに比較するとややおそいようである。Pd(SO₂)(*t*-BuNC)₂ にくらべると Pt(SO₂)(PPh₃)₂ はやや g.s. の O₂ に対する反応性は高くなっている。これらの現象の解釈は今後の研究に残されている。

VII. おわりに

SO₂ の触媒的な反応に錯体を用いて成功している例はまだ希である。エチレンと SO₂ を PdCl₂ (ベンゼン懸濁) の存在下に 70° で CH₃CH₂SO₂CH₂-CH=CHCH₃ を得たという⁹²⁾。エチルスルフィネート (系中の水からプロトンを持ったとみられる) へのエチレン 2 分子挿入で説明されている。従来ラジカル開始剤によっているオレフィンと SO₂ の共重合も錯体で行なうことができるかもしれない。今後の発展が期待される。

(昭和 45 年 7 月 17 日受理)

文 献

- G.A. Olah, D.H. O'Brien, A.M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5694 (1967)
- B. Port, R.S. Schwartz, I.F. Fankuchen, *Acta Cryst.* **5** 372 (1952)
- J. Haase, M. Winnewisser, *Z. Naturforsch.* **23a** 61 (1968)
- Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **13** 95 (1964)
- A.D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953** 2260; 2266
- R.S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **14** 204 (1942)
- S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **47** 1953 (1967)
- R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **45** 3682 (1966)
- R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **36** 2179, 3489 (1962); R. Hoffmann, *ibid.* **39** 1397 (1963)
- E.F. Hayes, G.U. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4773 (1968)
- F.S. Dainton, J.K. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **46** 382 (1950)
- H.S. Booth, D.R. Martin, *Chem. Rev.* **33** 5788 (1943)
- E.E. Aynsley, R.D. Peacock, P.L. Robinson, *Chem. Ind.* **1951** 1117
- J.W. Moore, H.W. Baird, H.B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1358 (1968)
- T.C. Waddington "Non Aqueous Solvents" T. C. Waddington Ed., Academic Press, Inc., New York, N.Y., **1965** pp 253~284
- Czech. P* 101,836; *C.A.* **58** p. 11006 d
- H. Gerding, E. Smit, *Z. Physik. Chem.* **B 51** 200 (1942)
- P.A.D. de Maine, *J. Chem. Phys.* **26** 1036, 1042 (1957)
- D. Booth, F.S. Dainton, J.K. Ivin, *Trans. Faraday Soc.* **1959** 1293
- R.S. Drago, D.A. Wenz, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 526 (1962)
- W.E. Byrd, *Inorg. Chem.* **1** 762 (1962) に文献が詳しい
- J. Grundnes, S.D. Christian, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2239 (1968)
- N.A.D. Carey, H.C. Clark, *Can. J. Chem.* **46** 643 (1968)
- K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **235** 201, 211 (1938)
- L.H. Vogt, Jr., J.L. Katz, S.E. Wiberly, *Inorg. Chem.* **4** 1157 (1965)
- L. Vaska, S.S. Bath, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1333 (1966)
- S.J. LaPlaca, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **5** 405 (1966)
- K.W. Muir, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8** 1921 (1969)
- D.J. Hodgson, N.C. Payne, J.A. McGinnety, R.G. Pearson, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4486 (1968)
- D.J. Hodgson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **7** 2345 (1968)
- D.J. Hodgson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8** 1282 (1969)
- A.A. Vleck F. Basolo, *Inorg. Chem.* **5** 156 (1966)
- J.K. Ruff, *Inorg. Chem.* **6** 2080 (1967)
- E.H. Braye, W. Hübel, *Angew. Chem.* **75** 345 (1963)
- W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, G. Popp, *Chem. Ber.* **98** 2248 (1965)
- W. Strohmeier, G. Popp, J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **99** 165 (1966)
- W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, F.J. Müller, *Z. Naturforsch.* **22b** 1091 (1967)
- W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*

- 97 1871 (1964)
- 38) W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Hellmann, *Z. Naturforsch.* **19b** 353 (1964)
- 39) C.G. Hull, M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* **1968** 710
- 40) J.C. Kotz, D.G. Pedrotli, *Organometal. Chem. Rev. Section A* **4** 479 (1969)
- 41) M.L.H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958** 3916
- 42) J.P. Dahl, C.J. Ballhausen, *Acta Chem. Scand.* **15** 1333 (1961)
- 43) L. Vaska, D.L. Catone, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5324 (1966)
- 44) J.J. Levison, S.D. Robinson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **4** 407 (1968)
- 45) R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 5377 (1967)
- 46) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 6994 (1969)
- 47) S. Otsuka, Y. Tatsuno, to be published
- 48) J.J. Levison, S.D. Robinson, *Chem. Comm.* **1967** 198
- 49) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **41** 296 (1963)
- 50) W.E. Truce, A.M. Murphy, *Chem. Rev.* **48** 69 (1951)
- 51) E.B. Baker, H.H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5193 (1953)
- 52) K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, *Ann.* **629** 251 (1960)
- 53) G.E. Coates, R.N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.* **1964** 1295
- 54) A.G. Lee, *Chem. Comm.* **1968** 1614
- 55) C.W. Fong, W. Kitching, *J. Organometal. Chem.* **22** 95 (1970)
- 56) C.W. Fong, W. Kitching, *J. Organometal. Chem.* **21** 365 (1970)
- 57) R. Gelius, *Z. anorg. allgem. Chem.* **349** 22 (1967)
- 58) F. Huber, F.-J. Padberg, *Z. anorg. allgem. Chem.* **351** 1 (1967)
- 59) R.C. Edmondson, M.J. Newland, *Chem. Comm.* **1968** 1219
- 60) R.F. Bryan, A.R. Manning, *Chem. Comm.* **1968** 1220
- 61) N.A.D. Carey, H.C. Clark, *Canad. J. Chem.* **46** 649 (1968)
- 62) A. Wojcicki, J.P. Bibler, Abstracts of 149th ACS National Meeting, Detroit, 1965, p 36 M; J.P. Bibler, PhD Thesis, OSU, 1965; University Microfilm 66-6231
- 63) G.B. Deacon, P.W. Felder, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 493 (1968)
- 64) F.A. Hartman, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **7** 1504 (1968)
- 65) F.A. Hartman, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 844 (1966)
- 66) F.A. Hartman, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta.* **2** 351 (1968)
- 67) J.P. Bibler, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5051 (1964)
- 68) J.P. Bibler, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4862 (1966)
- 69) K.S. Murray, R.J. Cozens, G.B. Deacon, P.W. Felder, B.O. West, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **4** 705 (1968)
- 70) Y. Yamano, I. Masuda, K. Shinra, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5** 729 (1969)
- 71) W. Kitching, C.W. Fong, A.J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 769 (1969)
- 72) C.W. Fong, W. Kitching, *J. Organometal. Chem.* **22** 107 (1970)
- 73) H.G. Kuivila, J.A. Verdone, *Tetrahedron Letter* **1964** 119
- 74) F.A. Hartman, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **2** 289 (1968)
- 75) J.E. Thomasson, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2709 (1968)
- 76) 次の綜説に詳しい。大塚, 化学の領域増刊 90 号
- 77) A. Wojcicki, J.P. Bibler, F.A. Hartman, Proc. 9th ICCO, St. Moritz Bad, 1966, p 175
- 78) C.G. Hull, M.H.B. Stiddard, *J. Organometal. Chem.* **9** 519 (1967)
- 79) H.C. Volger, K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.* **13** 479 (1968)
- 80) S. O'Brien, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 9; Progr. in Coord. Chem, Ed. M. Cais, Elsevier, Amsterdam, **1968** p. 375
- 81) H.C. Volger, K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.* **13** 495 (1968)
- 82) J. Tsuji, *Advances Organic Chemistry*, Ed. C. Taylor, H. Wynberg, Interscience Publishers, N.Y., 1969 vol **6** 109
- 83) D.A. Brown, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1** 35 (1967)
- 84a) J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 180 (1966)
- b) C.D. Cook, G.S. Jauhal, *Can. J. Chem.* **45** 301 (1967)
- 85) R.B. Caton, A.B.F. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1945 (1968)
- 86) J.W. Sidman, *J. Chem. Phys.* **29** 644 (1958)
- 87) A.E. Douglas, *Can. J. Phys.* **36** 147 (1958)
- 88) A.J. Merer, *Discuss. Faraday Soc.* **35** 127 (1963)
- 89) T.N. Rao, S.S. Collier, J.G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1609 (1969)
- 90) T.N. Rao, S.S. Collier, J.G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1616 (1969)
- 91) C.D. Cook, G.S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3066 (1967)
- 92) H.S. Klein, *Chem. Comm.* **1968** 377