

D-および L-ペニシラミンをもつパラジウム(II)三核錯体の酸による構造変換

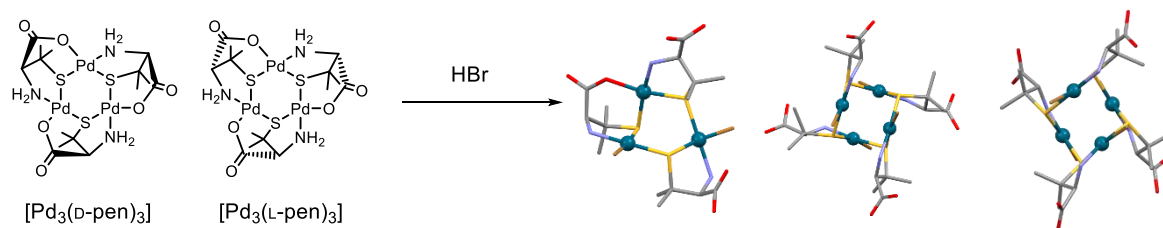
(阪大院理) ○荻野 新・吉成 信人・桑村 直人・小島 達弘・今野 巧

Acid-induced Structural Conversion of Trinuclear Palladium(II) Complex with Penicillamine
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Arata Ogino, Nobuto Yoshinari, Naoto Kuwamura, Tatsuhiko Kojima, Takumi Konno

D-Penicillamine (D-H₂pen) has been known as a unique multidentate chiral ligand that has three kinds of coordination sites, amine-N, carboxylate-O, and thiolate-S atoms. Previously, we found that an S-bridged cyclic tripalladium(II) complex with D-pen²⁻, [Pd₃(D-pen-*N,O,S*)₃] (**1_D**), prepared by the reaction of D-H₂pen with [PdCl₄]²⁻ under basic conditions, readily converts to an S-bridged cyclic tetrapalladium(II) complex with protonated carboxyl arms, [Pd₄Cl₄(D-Hpen-*N,S*)₄] (**2_D**), by treating with HCl in water.¹ Subsequently, we reported that treatment of **2_D** with K₂CO₃ slowly affords **1_D** by way of another tetrapalladium(II) complex with deprotonated carboxyl groups, [Pd₄(D-pen-*N,O,S*)₄] (**3_D**).² In this study, we investigated the reactivity of a racemic mixture of **1_D** and **1_L** with HBr in water.

Keywords: Structural Transformation; Stereochemistry; Palladium(II)

天然含硫アミノ酸の一種である D-ペニシラミン (D-H₂pen) は、アミン窒素、カルボキシル基、チオレート硫黄原子を配位部位としてもつ光学活性な多座配位子として働き、硫黄架橋多核錯体の合成に用いられている。以前我々は、脱プロトン化した D-pen をもつ環状パラジウム(II) 三核錯体 ([Pd₃(D-pen-*N,O,S*)₃] (**1_D**)) を濃塩酸と反応させると、カルボキシ基がプロトン化し、環状パラジウム(II) 四核錯体 ([Pd₄Cl₄(D-Hpen-*N,S*)₄] (**2_D**)) へと構造変換することを見出している¹⁾。また、錯体 **2_D** を炭酸カリウムと反応させると、カルボキシ基が脱プロトン化し、環状パラジウム(II) 四核錯体 ([Pd₄(D-pen-*N,O,S*)₄] (**3_D**)) を経由して錯体 **1_D** への逆反応が進行することを確認している²⁾。本研究では、L-ペニシラミンをもつ環状パラジウム(II) 三核錯体 ([Pd₃(L-pen)] (**1_L**)) を合成し、**1_D** と **1_L** を混合したラセミ体を用いて臭化水素酸との反応を試みた。



- 1) N. Yoshinari, Y. Hirai, T. Kawamoto, A. Igashira-Kamiyama, K. Tsuge, T. Konno, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 1056-1057. 2) A. Yokoi, N. Yoshinari, T. Konno, *Acta Cryst.* **2013**, E69, m288-m289.