

〈ミニノート〉

1,4,7,10-テトラチア [10] - および 1,5,9,13-テトラチア [13] フェロセノファンの Pd(II) 錯体の分子構造

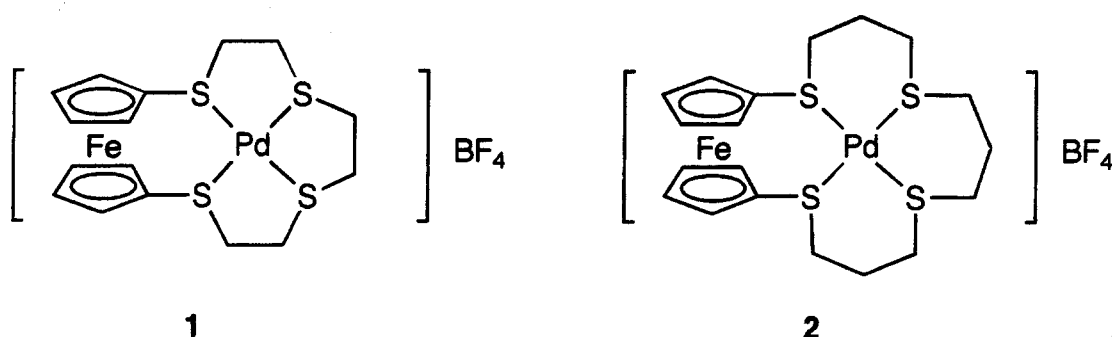
Molecular Structure of the Pd(II) complexes of 1,4,7,10-Tetrathia[10]- and 1,5,9,13-Tetrathia[13]ferrocenophanes

分析センター 佐藤 勝

Chemical Analysis Center

Masaru Sato

Abstract: The single-crystal X-ray diffraction analysis of the 1:1 complexes of 1,4,7,10-Tetrathia[10]- and 1,5,9,13-Tetrathia[13]ferrocenophane with Pd(BF₄)₂ was carried out. Both complexes take a similar square-planar geometry in which the Fe-Pd distances are 4.020(3) and 3.729(2) Å, respectively. The spectroscopic properties observed in both complexes cannot explained by the difference in the Fe-Pd bond distances.



チアクラウンエーテルは古くから遷移金属と安定な錯体を与えることが知られている。ポリチア [n] フェロセノファンはチアクラウンエーテルの主鎖にフェロセンを含む化合物であり、ヘテロ2核遷移金属錯体を合成するよい出発物質であり、¹ 種々の遷移金属を取り込んだヘテロ2核錯体が合成されている。² トリチア [n] フェロセノファンの Pd(II) および Pt(II) 錯体では Fe-Pd および Fe-Pt 結合を有する錯体が報告されている。³ 今回、X-線構造解析により1,4,7,10-テトラチア [10] (1) および 1,5,9,13-テトラチア [13] フェロセノファンの Pd(II) 錯体 (2) の分子構造を明らかにしたので、報告する。

結果

1,4,7,10-テトラチア [10] フェロセノファンと Pd(BF₄)₂ の 1:1 錯体 (1) は文献に従って合成した。³ CH₃CN/Et₂O から分散法を用いて再結晶すると X-線回折に適した単結晶が得られた。結晶学的データは表 1 にまとめられている。錯体 (1) のカチオン部分の ORTEP 図を図 1 に示す。重要な結合距離と結合角は表 2 に要約されている。Pd(II) 原子をとりまく立体配置はやや歪んだ平方四辺型である。フェロセンを挟む S(1)-Pd-S(4) (98.1(4)°) は S(2)-Pd-S(3) (85.2(5)°) よりやや大きく、S(1)-Pd (2.322(13) Å) と S(4)-Pd (2.327(13) Å) は、S(2)-Pd (2.299(14) Å) と S(3)-Pd (2.267(12) Å) よりやや長い。Pd 原子は 4 つの S 原子が作る平面よりほんのわずかだけ (0.08 Å) 浮いている。S(1), C(1), C(6), S(4) が作る平面と 4 つの S 原子が作る平面とのなす角度は、56.72° である。フェロセンの 2 つの Cp 環は equipsed 型を取っていて、tilting angle はたった 0.15° である。2 つの S 原子をつなぐメチレン鎖は、4 つの S 原子が作る平面に対してすべてフェロセン部分と同じ側に配置している。Fe-Pd 間距離は 4.020(3) Å である。

1,5,9,13-テトラチア [13] フェロセノファンと Pd(BF₄)₂ の 1:1 錯体 (2) も文献に従って合成した。³ X-線回折に適した単結晶は CH₃CN/Et₂O から分散法を用いた再結晶で得られた。結晶学的データは表 1 にまとめられている。錯体 (2) のカチオン部分の ORTEP 図を図 2 に示す。重要な結合距離と結合角は表 3

に要約されている。Pd(II) 原子をとりまく立体配置はやや歪んだ平方四辺型である。フェロセンを挟む S(1)-Pd-S(4) ($78.6(4)^\circ$) は他の S-Pd-S (av. 93.5°) よりやや小さく、S(1)-Pd (2.343(11) Å) と S(4)-Pd (2.356(10) Å) は、S(2)-Pd (2.310(11) Å) と S(3)-Pd (2.318(10) Å) よりほんのわずかに長い。Pd 原子は4つの S 原子が作る平面よりわずかにだけ (0.14 Å) 浮いている。S(1), C(1), C(6), S(4) が作る平面と4つの S 原子が作る平面とのなす角度は、 83.82° である。フェロセンの2つの Cp 環は *equilipsed* 型を取っており、tilting angle は 1.40° である。2つの S 原子をつなぐトリメチレン鎖は、4つの S 原子が作る平面に対してすべてフェロセン部分と反対側に配置している。Fe-Pd 間距離は 3.729(2) Å である。

考察

2つの錯体については、以前にそのスペクトルの性質が詳しく報告されているが、³ その特徴は次のように要約される。(1) フェロセンの Fe 原子の酸化状態を示すパラメータである CH 面外振動は錯体 1 の方が錯体 2 より高波数側に現れる (錯体 1 の Fe 原子の酸化状態の方が高い) (2) ¹H NMR スペクトルにおいて、錯体 2 は室温で fluxional な挙動を示し、 -30°C で単一のコンホマーとして存在する。(3) 錯体 1 は室温で固定した構造を取り、2つの異性体が 6:1 比で存在する。(4) 錯体 1 のフェロセン環の α -プロトンは、錯体 2 のそれよりもかなり低磁場側に ($\Delta 0.40$ ppm) 観測される。炭素シグナルについても同様な傾向が認められる。(1) の性質は錯体 1 における Fe-Pd(II) 相互作用の方が大きいと説明され、(4) の性質は Pd(II) イオンの磁気異方性または効果によって、または S 原子の孤立電子対の磁気異方性によって説明された。一方、X-線構造解析の結果から錯体 1 と錯体 2 の構造的特徴の違いをまとめてみると次のようになる。(1) どちらも Pd 原子は平方四辺型配置を採用しているが、フェロセン部位はこの平面から錯体 1 で 56.72° 、錯体 2 で 83.82° 立ち上がっている。このことが錯体 1 の Fe-Pd 間距離の方がかなり ($\Delta 0.3$ Å) 長くなっている主な原因である。(2) S(1)-Pd と S(4)-Pd は、錯体 2 (2.343(11) Å と 2.356(10) Å) が錯体 1 (2.322(13) Å と 2.327(13) Å) よりわずかに長く、S(2)-Pd と S(3)-Pd も錯体 2 (2.310(11) Å と 2.318(10) Å) の方が錯体 1 (2.299(14) Å と 2.267(12) Å) よりかなり長い。この変化は比較的小さいので Fe-Pd 間距離にはそれほど影響を与えていないと思われる。(3) フェロセンの2つの Cp 環は、錯体 1 では Pd 原子側にほんのわずかに開いて傾いている (0.15°) が、錯体 2 では反対に Pd 原子側に閉じるようにわずかに (1.40°) 傾いている。これは、錯体 1 のフェロセンを挟む S(1)-Pd-S(4) が 90° より大きい ($98.1(4)^\circ$) のに対して、錯体 2 のフェロセンを挟む S(1)-Pd-S(4) が 90° より小さい ($78.6(4)^\circ$) ことを反映している。(4) 錯体 1 では2つの S 原子をつなぐエチレン鎖がフェロセン部位と同じ側に配置しているのに対して、錯体 2 では2つの S 原子をつなぐトリメチレン鎖はフェロセン部位と反対側に配置している。

錯体 1 の Fe 原子の酸化状態の方が高いという IR スペクトルからの推論は、X-線構造解析の結果からは説明できないように思われる。しかし、錯体 1 のフェロセン環の α -プロトンが錯体 2 のそれよりもかなり低磁場側に ($\Delta 0.40$ ppm) 観測されるという事実は、もし S 原子の孤立電子対の磁気異方性を考えるなら、錯体 1 と錯体 2 の X-線構造解析の結果の比較 (3) と (4) で述べた構造的な差異が S 原子の孤立電子対の向かう方向を支配するので、十分説明可能であるように思われる。ここで観察された構造的な特徴は、フェロセンの構造的な特徴よりも、主にチアマクロサイクルが Pd(II) イオンに配位する際に出現する特徴に、支配されているように思われる。

References:

- 1 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, and S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1929 (1984).
- 2 (a) M. Sato, S. Tanaka, S. Akabori, and Y. Habata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 1515 (1986). (b) M. Sato, K. Suzuki, and S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3611 (1986). (c) M. Sato, M. Katada, S. Nakashima, H. Sano, and S. Akabori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1979 (1990).
- 3 (a) M. Sato and S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3492 (1989). (b) M. Sato, H. Asano, and S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 401, 363 (1991).

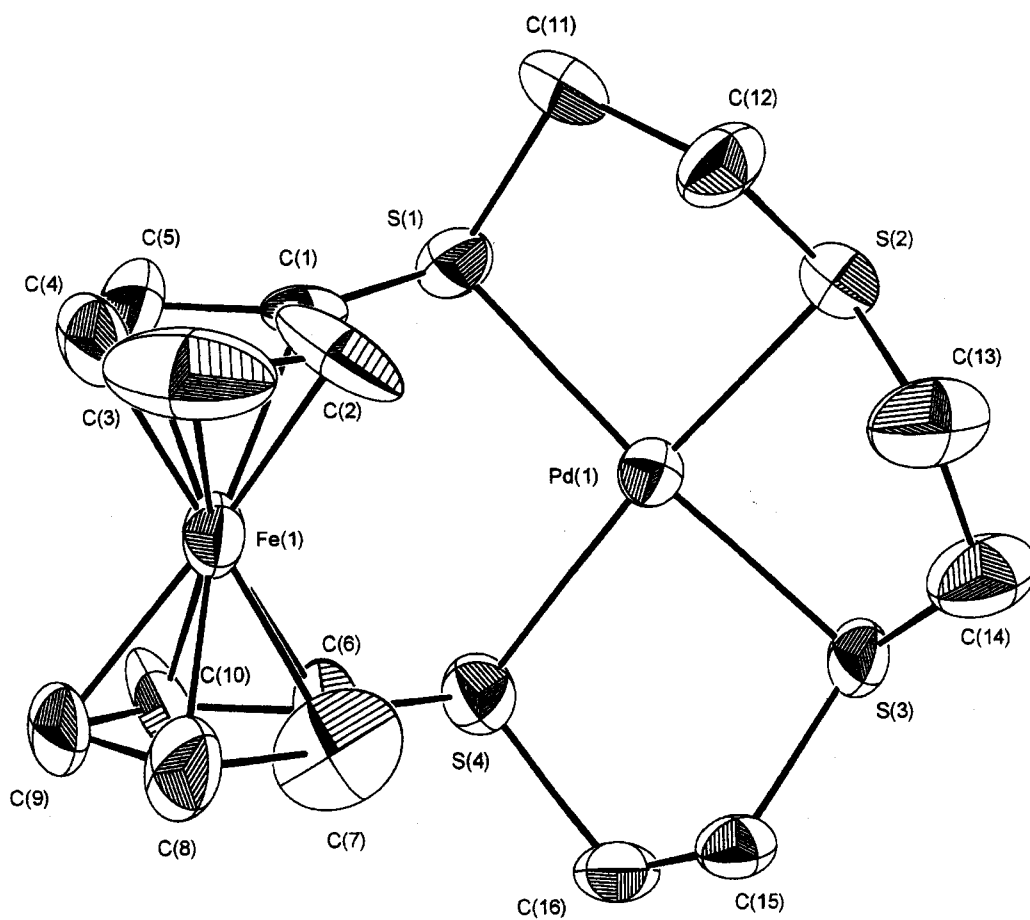


Fig. 1. ORTEP view of complex 1

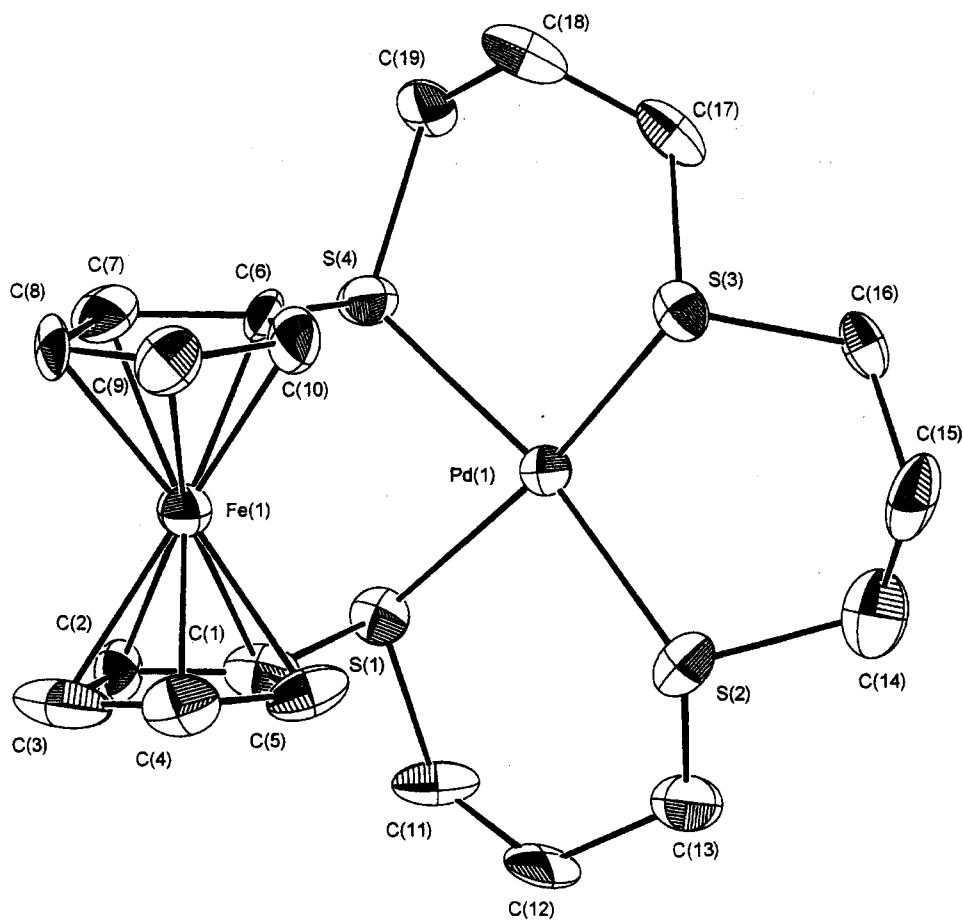


Fig. 2. ORTEP view of complex 2

Table 1. Crystallographic Data for 1 and 2

	1	2
mol formula	C ₁₆ H ₂₀ B ₂ Fe ₈ S ₄ FePd	C ₁₉ H ₂₆ B ₂ Fe ₈ S ₄ FePd
mol wt	676.40	718.50
cryst syst	orthorhombic	monoclinic
space group	P21 a b (# 29)	P21 (# 4)
a, Å	13.349(2)	11.442(2)
b, Å	13.651(2)	13.293(2)
c, Å	12.757(3)	8.178(2)
β, deg		94.79(2)
V, Å ³	2324.6(7)	1239.4(4)
Z	4	2
D _{calc} , g cm ⁻³	1.93	1.92
cryst dimens, mm	0.24x0.14x0.14	0.46x0.26x0.22
radiation (λ, Å)	Mo-Kα (0.71073)	Mo-Kα (0.71073)
Rfln (hkl) limits	0<h<17, 0<k<17, 0<l<16	-14<h<14, 0<k<17 0<l<10
total rflns measured	3077	3248
unique rflns	2754	2944
linear abs coeff, cm ⁻¹	17.997	16.934
rflns used in L.S.	2241	2437
L.S. params	288	357
R	0.0729	0.0438
R _w	0.0788	0.0587
max peak in final Fourier map, e Å ⁻³	2.38	1.02
min peak in final Fourier map, e Å ⁻³	-6.02	-1.24

Table 2. Selected Bond Distances and Bond Angles for 1

Bond Distances (Å)			
Pd(1)-S(1)	2.322(13)	Pd(1)-S(2)	2.299(14)
Pd(1)-S(3)	2.267(12)	Pd(1)-S(4)	2.327(13)
S(1)-C(1)	1.76(5)	S(4)-C(6)	1.78(5)
Fe(1)-C(Cp)	2.03(av.)	C(Cp)-C(Cp)	1.41(av.)

Bond Angles (°)			
S(1)-Pd(1)-S(2)	88.4(5)	S(1)-Pd(1)-S(3)	173.0(5)
S(1)-Pd(1)-S(4)	98.1(5)	S(2)-Pd(1)-S(3)	85.2(5)
S(2)-Pd(1)-S(4)	171.7(5)	S(3)-Pd(1)-S(4)	88.1(5)
Pd(1)-S(1)-C(1)	110.4(14)	Pd(1)-S(4)-C(6)	108.4(17)

Table 3. Selected Bond Distances and Bond Angles for 2

Bond Distances (Å)			
Pd(1)-S(1)	2.343(11)	Pd(1)-S(2)	2.310(11)
Pd(1)-S(3)	2.318(10)	Pd(1)-S(4)	2.356(10)
S(1)-C(1)	1.84(4)	S(4)-C(6)	1.67(3)
Fe(1)-C(Cp)	2.06(av.)	C(Cp)-C(Cp)	1.44(av.)

Bond Angles (°)			
S(1)-Pd(1)-S(2)	93.0(4)	S(1)-Pd(1)-S(3)	171.4(4)
S(1)-Pd(1)-S(4)	78.6(4)	S(2)-Pd(1)-S(3)	92.2(4)
S(2)-Pd(1)-S(4)	169.0(4)	S(3)-Pd(1)-S(4)	95.4(4)
Pd(1)-S(1)-C(1)	103.3(12)	Pd(1)-S(4)-C(6)	101.0(11)