

Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)-ジスルファンニトリル錯体の合成、構造および性質

日大生産工 (院)

○菅野 美保子

日大生産工

藤井 孝宜・平田 光男

【序】

今日までに様々なキレート環化合物が合成されており、特に 5 員、6 員キレート環錯体は安定であるため、現在までに多数の報告がなされている。しかし、8~11 員環（中員環）錯体は非常に不安定であるため詳細な報告は僅かである¹⁾。

最近我々は、両端に硫黄窒素三重結合を有する $\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$ **1** の合成に成功し²⁾、その分子構造や反応性について検討してきた。その特徴として、化合物 **1** の末端窒素に求核性を有することを見出した。今回、化合物 **1** の両端窒素原子の配位能を明らかにするため、遷移金属 Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II) の塩化物との錯形成反応を試みた。その結果、8 員環を有する金属錯体を得られ、各錯体の分子構造を X 線構造解析により明らかにした。

【実験】

錯体合成

既知の方法で合成した配位子 **1** と各種金属塩化物 (MCl_2 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu) および FeCl_3) とをメタノール中、種々のモル比で反応させた。溶媒濃縮後、メタノール/エーテルまたは塩化メチレン/エーテルで再結晶することにより、各種金属錯体 ($[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{1}]$ 、 $[\text{M} \cdot \mathbf{1}_2][2\text{Cl}]$ 、 $[\text{FeCl}_2 \cdot \mathbf{1}][\text{Cl}]$ および $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{1}_2][2\text{Cl}]$) が得られた (Figure 1)。

単結晶 X 線構造解析

各金属錯体の X 線回折測定は Rigaku 製 RAXIS-RAPID を用いて測定し、構造解析は SHELXL-97 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】

配位子 **1** と各種金属塩化物 (MCl_2 , $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu および FeCl_3) とをメタノール中、種々のモル比で反応させたところ、それぞれ対応する金属錯体を得られた。各金属錯体の単結晶を X 線回折で測定した結果、いずれの錯体においても、配位子 **1** の 2 つの末端窒素原子が金属に配位した 8 員キレート環を形成していることが明らかとなった。各構造の模式図を Figure 1 に、主な結合長、結合角を Table 1 に示した。金属を中心とした構造は、1 分子の配位子 **1** が金属に配位した $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{1}]$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu) および $[\text{FeCl}_2 \cdot \mathbf{1}][\text{Cl}]$ が四面体構造 **A** であった。構造 **A** の 2 つの塩素が化合物 **1** に置き換わった $[\text{M} \cdot \mathbf{1}_2][2\text{Cl}]$ 錯体 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu) においては、Co 錯体が四面体 **B**、Ni および Cu 錯体が平面四角形 **C** を示した。また、 $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{1}_2][2\text{Cl}]$ 錯体は、2 分子の化合物 **1** と塩素が Fe 原子に配位した三方両錘形構造 **D** を形成していた。

構造 **A** はいずれも四面体部位が歪んでおり、この歪みは末端窒素と塩素間のローンペア反発によるものと示唆される。逆に構造 **B**、**C** および **D** は、塩素から配位子 **1** に交換したことにより、塩素-窒素のローンペア反発が減少

し、各金属が形成しやすい混成軌道によって、Ni、Cu は四配位平面四角形、Co は四配位四面体、Fe は五配位三方両錘形を形成したと考えられる。

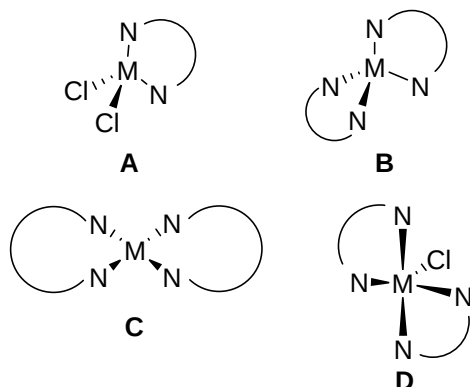


Figure 1. Structural representation of complexes.

各 $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{1}]$ 錯体と $[\text{FeCl}_2 \cdot \mathbf{1}][2\text{Cl}]$ （構造 A）の結合角および結合長を比較検討したところ、Fe(III)錯体の構造は特異的であることが分かった。Fe(III)錯体の N-Fe-N 結合角が $106.02(12)^\circ$ と他の金属錯体に比べ大きく (Co: $99.13(8)^\circ$ 、Ni: $97.81(6)^\circ$ および Cu: $96.25(6)^\circ$)、N-Fe-Cl 結合角は最も小さい値 $105.92(9)^\circ$ を示した。結合長を比較すると、Fe-N 結合長は $1.916(3)\text{\AA}$ 、Fe-Cl 結合長が $2.1898(13)\text{\AA}$ と他の M-N または Cl 結合長よりも短くなっていた。逆に、S-N 結合長は $1.483(3)\text{\AA}$ と長くなっていた。これらの理由として、Fe(III)が Co、Ni、Cu よりも電気陽性度が大きいことがあげられる。電気陽性度が大きくなったことにより、窒素のローンペアと Fe の相互作用が大きくなり Cl-N 間のローンペア反発は小さくなっていることが示唆される。

【まとめ】

配位子 **1** を用いて各種金属との反応を試みたところ、反応比によってそれぞれ対応する金属錯体が得られ、その構造を X 線構造解析によって明らかにした。その結果、配位子 **1** の末端窒素が金属に配位した 8 員キレート環を形成していることがわかった。

Table 1. Selected bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{1}]$ and $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{1}][\text{Cl}]$ (M=Co, Ni, Cu, Fe)

[Co(1) ₂][2Cl]			[Ni(1) ₂][2Cl]		
Bond distance (Å)	Co1-N1	1.983(3)	Ni1-N1	1.9165(14)	
	Co1-N4	1.956(3)	Ni1-N4	1.9201(14)	
	S1-N1	1.461(3)	S1-N1	1.4717(14)	
	S3-N4	1.459(3)	S3-N4	1.4792(14)	
Bond angle (degree)	N1-Co1-N4	105.88(13)	N1-Ni1-N1*	80.00(8)	
	N1-Co1-N5	107.49(13)	N1-Ni1-N4	92.20(6)	
	N1-Co1-N8	103.10(13)	N1-Ni1-N4*	87.80(6)	
	N4-Co1-N5	113.90(13)	N1*-Ni1-N4	87.80(6)	
	S1-N1-Co1	136.25(4)	S1-N1-Ni1	130.65(9)	
	S3-N4-Co1	140.04(2)	S3-N4-Ni1	124.24(9)	
	N1-S1-N2	123.15(18)	N1-S1-N2	121.38(8)	
	N1-S1-C1	115.93(18)	N1-S1-C1	119.52(8)	
	N1-S1-C2	111.12(18)	N1-S1-C2	110.76(8)	
	N3-S3-N4	123.52(18)	N3-S3-N4	124.93(8)	
	N4-S3-C5	110.98(18)	N4-S3-C5	111.57(8)	
	N4-S3-C6	116.02(19)	N4-S3-C6	116.41(8)	
[Cu(1) ₂][2Cl]			[FeCl(1) ₂][2Cl]		
Bond distance (Å)	Cu1-N1	1.984(3)	Fe1-N1	2.094(2)	
	Cu1-N4	1.984(3)	Fe1-N4	1.9901(19)	
	S1-N1	1.468(3)	S1-N1	1.469(2)	
	S3-N4	1.470(3)	S3-N4	1.478(19)	
Bond angle (degree)	N1-Cu1-N1*	180.00(18)	N1-Fe1-N4	90.04(8)	
	N1-Cu1-N4	88.32(11)	N1-Fe1-N5	89.82(8)	
	N1-Cu1-N4*	91.68(11)	N1-Fe1-N8	177.16(9)	
	N1*-Cu1-N4	91.68(11)	N4-Fe1-N5	128.07(9)	
	S1-N1-Cu1	125.16(18)	N1-Fe1-Cl1	90.24(6)	
	S2-N4-Cu1	125.36(17)	N4-Fe1-Cl1	116.79(6)	
	N1-S1-N2	120.63(15)	N5-Fe1-Cl1	115.13(6)	
	N1-S1-C1	113.3(3)	N8-Fe1-Cl1	92.51(6)	
	N1-S1-C2	112.68(17)	S1-N1-Fe1	128.88(12)	
	N3-S2-N4	123.95(14)	S3-N4-Fe1	132.11(13)	
	N4-S2-C5	112.11(16)	N1-S1-N2	121.85(10)	
	N4-S2-C6	116.34(16)	N3-S3-N4	120.79(10)	
			N1-S1-C1	115.63(12)	
			N1-S1-C2	112.14(12)	
			N4-S3-C5	110.81(12)	
			N4-S3-C6	115.69(11)	

【参考文献】

- 1) H. Ogino, *J. Coord. Chem.*, **15**, 187 (1987)
- 2) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **44**, 8653 (2005)