

ビス (テトラチオモリブデン酸) パラジウム (II) アニオンの結晶構造

Crystal Structure of Bis (tetrathiomolybdate) palladate (II)

清野 秀岳*・坪松 智弘*・五十田 智丈*・溝部 裕司*・干鯛 眞信**

Hidetake SEINO, Tomohiro TSUBOMATSU, Tomotake IKADA, Yasushi MIZOBE and Masanobu HIDAI

1. はじめに

テトラチオモリブデートおよびタングステートアニオン $[\text{MS}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) は、6 価のモリブデン、タングステン金属中心に 4 つのスルフィド配位子が正四面体型に配位した構造を有し、分子性の金属-硫黄化合物の中では最も簡単なもののひとつである¹⁾。これらの化合物はそれ自体モリブデン酵素の主要部分の構造として、またそれらと他の金属との錯形成化合物は金属タンパク質のモデル化合物として、生物無機化学の見地から興味を持たれている。例えば、ニトロゲナーゼの活性部位であるモリブデン-鉄-硫黄クラスターとの関連²⁾ や、生体内でのモリブデン-銅拮抗作用³⁾ といった生化学的興味から、生体内微量金属元素との相互作用について広範な研究が行われてきた。一方、合成化学の領域では、 $[\text{MS}_4]^{2-}$ は、複数の高い架橋能を持つスルフィド配位子を有する有用な building block として、混合金属-硫黄クラスターの合成に幅広く利用されてきている^{1,4)}。これまでに報告されている $[\text{MS}_4]^{2-}$ から誘導される多核錯体の多くにおいては、 MS_4 ユニットは正四面体型構造を保持したまま、スルフィド二つを介して二座キレート配位子として他の金属に末端配位しているが、架橋配位子としても働き、図 1 に示すような多彩な配位様式をと

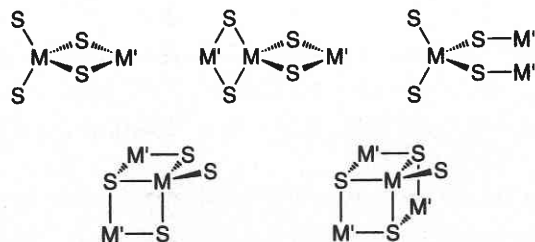


図 1 $[\text{MS}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の金属への配位様式

ることも判明している。

金属イオンに $[\text{MS}_4]^{2-}$ のみが配位した非重合性の錯体としてはこれまで、 $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{n-}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{M}'(\text{WS}_4)_3]^{3-}$ ($\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}$), $[\text{Au}_2(\text{WS}_4)_2]^{2-}$, $[\text{M}'_2(\text{MS}_4)_4]^{4-}$ ($\text{M}' = \text{Sn}, \text{Pb}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) などが知られている^{1,5)}。中でも 1 番目のタイプの化合物群が最も例が多く、中心金属 M' が $\text{Mn}^{5a)}$, Pd , Pt のものを除いては 1980 年までに単結晶 X 線解析により構造決定がなされている。 $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$ の場合については、分光学的データおよび量子化学的裏付け、これらの金属が +2 の酸化状態では平面四配位構造をとりやすいこと、および同族の Ni 錯体 $[\text{Ni}(\text{MS}_4)_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の結晶構造^{1a,6)} などから、図 2 に示す構造を有することが推定されていたが、ごく最近 $[\text{Pd}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ について X 線結晶構造解析により、予想された構造を持つことが確認された。⁷⁾ これらの貴金属を含む化合物は生化学的な興味からはやや離れるが、酸化状態の大きく異なる異種金属からなるスルフィドクラスターであることから、その電子構造や物性の面から研究対象となってきた^{7,8)}。本論文では、それらの一誘導体である $[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ の X 線構造について報告し、同族の異種金属からなる錯体間での構造の違いについて述べる。

2. 実 験

2.1 錯体の合成

文献記載の方法^{8b)} に従って、水-アセトニトリル溶媒中で $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$ と K_2PdCl_4 より $[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ を合

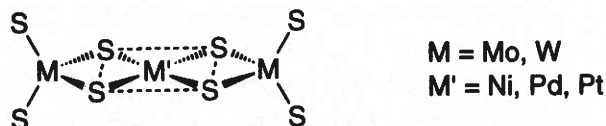


図 2 $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{2-}$ の構造

$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$
 $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

**東京大学工学系研究科・工学部

研究速報

成し, PPh_4Br を加えて PPh_4^+ 塩として析出させた. この生成物をアセトニトリル-ジエチルエーテルから再結晶することにより, X線解析に適する単結晶を得た.

2.2 X線構造解析

単結晶をアルゴン下でガラスキャピラリー中に封入し, $\text{Mo K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$) を用いて室温で測定を行った. 格子定数は 2θ 角が $22.5 - 24.6^\circ$ の間の回折点 25 点を用いて最小二乗法により決定した. 回折強度測定は $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ の範囲において $\omega - 2\theta$ 走査により行い, Lorentz, 分極効果による補正の他, 吸収補正も行って計算に用いた. なおデータ測定中に, 標準反射 3 点の強度に有意な減衰は認められなかった.

計算は teXsan 結晶解析プログラム⁹⁾ を用いて行った. 金属原子の座標は Patterson 法により求め, その他の非水素原子は Fourier 図よりその座標を決定した. すべての非水素原子について, 非等方性温度因子を用いて最小二乗法により構造を精密化した. 水素原子は炭素原子の座標に基づいて計算で求めた位置に置き, 計算には含めたが座標の精密化は行わなかった. 以上の詳細は表 1 にまとめて示した.

3. 結果と考察

$[\text{PPh}_4]_2 [\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]$ の単結晶 X 線構造解析により得られたアニオン部分の構造を図 3 に, また結合距離・角度を表 2 に示す. Pd 原子は結晶学的な対称心上にあり, 単位格子中には $[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ アニオン一つと中心対称により互いに相関する二つの PPh_4^+ が含まれている. この対称性のため Pd と 4 つの架橋 S 原子は完全な平面となり, さらに $\text{Mo} - \text{Pd} - \text{Mo}$ は直線である. また $\text{S1}, \text{S2}, \text{S1}^*, \text{S2}^*$ のなす平面は結晶学的な鏡映面ではないが, この面の両側で結合パラメータに本質的な差は見られず, 疑似対称となっている. これらは図 2 の推定構造と一致する.

Pd とスルフィド配位子のなす角は, $\text{S3} - \text{Pd} - \text{S4}$, $\text{S3} - \text{Pd} - \text{S4}^*$ がそれぞれ $98.70(7)$, $81.30(7)^\circ$ と理想的な正方形平面四配位からは 9° 近く歪んでおり, PdS_2Mo キレート環内で結合角が大きくなっている. 一方 Mo 周りは正四面体からわずかに歪んだ構造を有しており, 4 つの $\text{Mo} - \text{S}$ 結合距離は $[\text{MoS}_4]^{2-}$ の 2.18\AA に比べ, 架橋スルフィド $\text{S3}, \text{S4}$ では長く ($2.337, 2.340(2)\text{\AA}$), 末端スルフィド $\text{S1}, \text{S2}$ ではやや短く ($2.139, 2.143(2)\text{\AA}$) になっている. これらの結合距離の特徴は, $[\text{MoS}_4]^{2-}$ が同様の様式で配位した他の錯体のものとよく類似している¹⁾. 角度の歪みが最も大きいのは $\text{S3} - \text{Mo} - \text{S4}$ で, $105.26(8)^\circ$ と小さくなっており, 先に述べた Pd 周りの結合角と同様に PdS_2Mo の四員環形成によるものと考えられる. さらにこのキレ-

表 1 $[\text{PPh}_4]_2 [\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]$ の X 線構造解析データ

(a) Crystal data

formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Mo}_2\text{P}_2\text{PdS}_8$
formula weight	1233.55
crystal dimensions, mm	$0.4 \times 0.3 \times 0.15$
crystal system	triclinic
space group	$\bar{P}1$
a, Å	12.506(1)
b, Å	12.542(1)
c, Å	9.3949(8)
α , deg	96.065(8)
β , deg	110.251(8)
γ , deg	66.382(7)
V, Å ³	1265.8(3)
Z	1
d_{calcd} , g cm ⁻³	1.618
F(000)	616
μ_{calcd} , cm ⁻¹	12.64

(b) Data collection and reduction

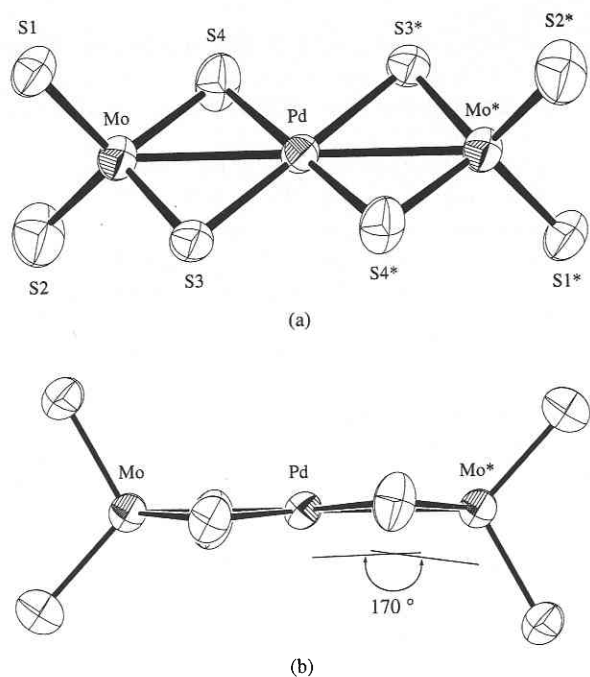
diffractometer	Rigaku AFC7R
monochromator	graphite
radiation ($\lambda/\text{\AA}$)	$\text{Mo K}\alpha$ (0.71069)
2θ range, deg	$5 < 2\theta < 45$
scan method	$\omega - 2\theta$ scan
transmission factor	0.834 - 0.999
reflections measured	+h, $\pm k$, $\pm l$
no. of unique data	2961
no. of data used	2274 ($I > 3\sigma(I)$)

(c) Solution and refinement

no. of parameters refined	277
R, R_w	0.033, 0.030
max/min residuals, e Å ⁻³	0.86, -0.51

ト環内では, $\text{Mo} - \text{S} - \text{Pd}$ 角が $77.61(6)$, $77.72(7)^\circ$ と小さくなっている. Pd - Mo 間距離は $2.8673(7)\text{\AA}$ であり, 通常の単結合よりはやや長いものの, 金属間相互作用が存在しうる距離内にある.

$[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ の Pd または Mo を同族金属で置換した誘導体でこれまで X 線解析により構造決定されているものについて, 主な結合距離・角度を表 3 にまとめた. Pd-Mo 錯体と Pd-W 錯体についてそれらの結合距離・角度を比較すると, Pd - Mo 間距離が Pd - W よりわずかに短い

図3 $[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ の ORTEP 図表2 $[\text{PPh}_3]_2[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]$ のアニオン部分の結合距離・角度

(a) Bond lengths (Å)			
Pd...Mo	2.8673 (7)	Mo-S1	2.139 (2)
Mo-S2	2.143 (2)	Mo-S3	2.237 (2)
Mo-S4	2.227 (2)	Pd-S3	2.337 (2)
Pd-S4	2.340 (2)		
(b) Bond angles (deg)			
Mo...Pd...Mo	180	Mo...Pd-S3	49.64 (5)
Mo...Pd-S4	49.39 (5)	Mo...Pd-S3*	130.36 (5)
Mo...Pd-S4*	130.61 (5)	S3-Pd-S4	98.70 (7)
S3-Pd-S3*	180	S3-Pd-S4*	81.30 (7)
S4-Pd-S4*	180	Pd...Mo-S1	118.84 (6)
Pd...Mo-S2	131.97 (7)	Pd...Mo-S3	52.74 (5)
Pd...Mo-S4	52.89 (5)	S1-Mo-S2	109.19 (9)
S1-Mo-S3	109.55 (8)	S1-Mo-S4	110.30 (9)
S2-Mo-S3	111.24 (9)	S2-Mo-S4	111.24 (10)
S3-Mo-S4	105.26 (8)	Pd-S3-Mo	77.61 (6)
Pd-S4-Mo	77.72 (7)		

表3 $[\text{M}'(\text{MS}_4)_2]^{2-}$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の結合パラメータの比較 (S_b : 架橋スルフィド, S_t : 末端スルフィド)

	$\text{M}' = \text{Ni}$ $\text{M} = \text{Mo}$	$\text{M}' = \text{Ni}$ $\text{M} = \text{W}$	$\text{M}' = \text{Pd}$ $\text{M} = \text{Mo}$	$\text{M}' = \text{Pd}$ $\text{M} = \text{W}$
(a) Bond lengths (Å)				
$\text{M}'\cdots\text{M}$	2.798 (8)	2.817 (1)	2.8673 (7)	2.9008 (5)
$\text{M}'-\text{S}_b$	2.228 (5)	2.233 (4)	2.337 (2)	2.347 (3)
	2.230 (7)	2.241 (3)	2.340 (2)	2.359 (3)
$\text{M}-\text{S}_b$	2.222 (6)	2.229 (4)	2.227 (2)	2.238 (3)
	2.232 (5)	2.234 (3)	2.237 (2)	2.240 (3)
$\text{M}-\text{S}_t$	2.148 (5)	2.150 (5)	2.139 (2)	2.148 (3)
	2.153 (6)	2.151 (4)	2.143 (2)	2.149 (4)
(b) Bond angles (deg)				
$\text{S}_b-\text{M}'-\text{S}_b$	78.3 (2)		81.30 (7)	81.8 (1)
	101.7 (2)		97.70 (7)	98.2 (1)
$\text{S}_b-\text{M}-\text{S}_b$	101.8 (2)		105.26 (8)	105.2 (1)
$\text{M}'-\text{S}_b-\text{M}$	77.7 (2)		77.61 (6)	78.2 (1)
	77.9 (2)		77.72 (7)	78.5 (1)
$\text{S}_t-\text{M}-\text{S}_t$	109.7 (2)		109.19 (9)	108.9 (1)
文献	6)	1a)	This work 7)	

点以外は非常によい一致を見せていることがわかる。これに対して Ni-Mo 錯体では, Ni のイオン半径が小さいために Ni-S, Ni-Mo 間距離が Pd-Mo 錯体の対応する値より小さくなっており, それによって NiS_2Mo 四員環内での歪みが大きくなっている。すなわちこのキレート環内の金属が架橋硫黄原子となす結合角は Ni, Mo 両者ともに約 102° であり, それぞれについての理想的な平面四配位の 90° , 四面体配位の 109° からのずれがいずれも Pd-Mo 錯体より大きくなっている。

なお $[\text{Pd}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ において 4 つの原子 Pd, Mo, S3, S4 からなる環は厳密には平面ではなく, PdS_2 と MoS_2 の 2 つの面が約 170° の角を成すように折れ曲がっている (図 3 b)。Ni-Mo 錯体においても対応する二面角の値が 169° となっているが, これに対して Pd-W 錯体では PdS_2W 環はほぼ完全な平面と報告されている。これらの錯体の電子構造に関する議論はこれまで D_{2h} 対称性を前提として行われて来たが⁸⁾, 結晶構造に見られるこのような擬 C_{2h} 対称の分子構造が電子的要因によるものかどうかについては興味を持たれる。

(1998年3月6日受理)

参 考 文 献

- 1) (a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes and H. Bögge, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20, 934 (1981). (b) D. Coucouvanis,

- 研 究 速 報
- Acc. Chem. Res., 14, 201 (1981).
- 2) (a) R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, 18, 1 (1976). (b) R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.*, 10, 455 (1981). (c) A. Müller and W. E. Newton, in "Nitrogen Fixation: Chemical, Biochemical, Genetics Interface," Plenum Press, New York, 1981.
- 3) (a) C. F. Mills, *Chem. Ber.*, 15, 512 (1979). (b) S. Sarker and S. B. S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.*, 59, 239 (1984).
- 4) (a) K. E. Howard, J. R. Lockemeyer, M. A. Massa, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson and X. Yang, *Inorg. Chem.*, 29, 4385 (1990). (b) M. A. Greaney, C. L. Coyle, M. A. Harmer, A. Jordan and E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, 28, 912 (1989). (c) J. C. Huffman, R. S. Roth and A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4340 (1976). (d) S. Du, N. Zhu, P. Chen, X. Wu and J. Lu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 339. (e) Y. Mizobe, M. Hosomizu, Y. Kubota and M. Hidai, *J. Organomet. Chem.*, 507, 179 (1996).
- 5) (a) A. Bencini, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, F. Nuzzi and A. Orlandini, *Inorg. Chem.*, 31, 5339 (1992). (b) K. E. Howard, T. B. Rauchfuss and S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, 27, 3561 (1988).
- 6) I. Sjøtofte, *Acta Chem. Scand. A*, 30, 157 (1976).
- 7) D. -L. Long, W. -T. Won, S. Shi, X. -Q. Xin and J. -S. Huang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 4361.
- 8) (a) A. Müller, A. Dieman and H. -H. Heinsen, *Chem. Ber.*, 104, 975 (1971). (b) K. P. Callahan and P. A. Piliero, *Inorg. Chem.*, 19, 2619 (1980). (c) R. J. H. Clark and J. R. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1535. (d) B. D. El-Issa and M. M. Zeedan, *Inorg. Chem.*, 30, 2594 (1991).
- 9) teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corp. (1985 & 1992).