[4](1,1')[4](3,3')[3](4,5')フェロセノファンの 結晶構造と関連する多橋かけフェロセノファン類の 電子スペクトル¹⁾²⁾

(1984年7月27日受理)

久留正雄*・渡辺 淳・山川浩司・小沢幸三**・内田登喜子**

斜めに橋かけされた[4](1,1')[4](3,3')[3](4,5')フェロセノファンの構造をX線結晶解析により決定した。この結晶は単斜晶系, 空間群 $A2/a$, $z=8$ で, 格子定数は $a=21.825(5)$, $b=8.721(2)$, $c=16.971(4)$ Å, $\beta=103.88(2)^\circ$ である。異常な斜めの橋かけによるこの化合物のひずみは, 主としてフェロセン核のコンホメーションの変形となってあらわれている。すなわち, 二つのシクロペンタジエニル(Cp)環はねじれ形に回転し, 環同士の平行性をたもてずに二面角 8.7° でたがいに傾いている。また, Cp環-Fe-Cp環の間はかなり圧縮されていて, その距離は 3.220 Åを示した。

つぎに, 上記化合物を含めた多橋かけフェロセノファン類の電子スペクトルを測定し, d-d吸収帯のシフトと分子構造との関係を検討した。テトラメチレン鎖の橋かけ数と d-d吸収帯の間に比較的良好な相関があり, 橋かけ増加にともない短波長シフトする。さらに, この吸収帯は Cp環-Fe-Cp環の間の距離が短くなると大きく短波長シフトし, しかもその間にかなり良好な直線関係があることを見いだした。

1 緒 言

フェロセンの二つのシクロペンタジエニル(以下 Cp と略記する)環を橋かけすることは, フェロセンが発見されてから間もなく始められ¹⁾, Cp環炭素間をつぎつぎと橋かけしようという努力が多数のグループによってなされてきた。Schlöggl²⁾⁴⁾や Rinehart⁵⁾らは, 合成経路の簡単なトリメチレン鎖による多橋かけ体の合成を試み, 三橋かけ体までは 1963 年に完了した。しかし, 4 本以上の橋かけは多くの努力にもかかわらず難航し^{4)6)~8)}, 著者らがテトラメチレン鎖を用いた橋かけを行なうことによって,

はじめて四橋かけ体(1979)⁹⁾および五橋かけ体(1982)¹⁰⁾の合成に成功した。

この間, 著者らは多くの種類の多橋かけフェロセノファンを合成し^{2)11)~16)}, 長さの異なる橋かけ鎖が混在すると, 反応の挙動や結晶構造に興味ある性質があらわれてくることを示した^{2)9)~17)}。

そのなかで, 分子構造上未解決のつぎのような問題が残されて

東京理科大学薬学部製薬学科, 162 東京都新宿区市ヶ谷船河原

** 東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎東亀山

1) この報文を“有機金属化合物(第40報)”とする。

2) 前報(第39報), M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, K. Kozawa, T. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **262**, 365(1984)。

3) K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3290(1957)。

4) K. Schlöggl, M. Peterlic, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 573; *Monatsh. Chem.*, **93**, 1328(1962)。

5) K. L. Rinehart, Jr., D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 970(1963)。

6) D. E. Bublitz, K. L. Rinehart, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 827。

7) F. M. Vigo, Ph. D. Thesis, “Univ. of Illinois, Urbana, Illinois (1969); *Diss. Abst.*, **31**, 598-B(1970~71)。

8) a) M. Hillman, B. Gordon, A. J. Weiss, A. P. Guzikowski, *J. Organomet. Chem.*, **155**, 77(1978)。

b) M. Hillman, E. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, **155**, 99(1978)。

9) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1777。

10) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Harada, Y. Iitaka, *ibid.*, **23**, 1713(1982)。

11) M. Hisatome, T. Sakamoto, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **107**, 87(1976)。

12) M. Hisatome, N. Watanabe, T. Sakamoto, K. Yamakawa, *ibid.*, **125**, 79(1977)。

13) M. Hisatome, M. Hillman, *ibid.*, **212**, 217(1981)。

14) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, K. Mamiya, Y. Harada, Y. Iitaka, *Inorg. Chem.*, **21**, 1345(1982)。

15) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.*, **226**, 71(1982)。

16) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, *ibid.*, **266**, 159(1984)。

17) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, K. Kozawa, T. Uchida, *ibid.*, **236**, 359(1982)。

いた。多橋かけフェロセノファンの合成における橋かけの構築は、いずれも相当するプロピオン酸誘導体のヘテロアニューラ閉環を経由して段階的に行なわれる。このさい、既存の橋かけがトリメチレン鎖のみであると、上下の Cp 環の対称な位置のみで閉環が起こるが、テトラメチレン鎖を有する場合には、隣接位が空いていると斜めの橋かけが起こり、[1] および [2] のような生成物が得られる¹²⁾。[2] については、Brown と Winstead¹⁸⁾ が当初対称な 2, 2'-位で橋かけしたものに帰属したが、著者らは NMR スペクトルを詳細に検討して、それが誤りであることを示した。その後、Struchkov ら¹⁹⁾ が [1] の X 線結晶解析を行ない、その斜め橋かけ構造を確定した。[2] の構造についても、NMR スペクトルと反応の挙動から推定したが、確定にはいたっていなかった。[2] とその還元体 [3] は、分子模型によるとかなり無理な構造をとっており、二つの Cp 環平面がたがいに大きく傾く可能性があるので、分子構造的に興味のある化合物である。

一方、著者ら^{20, 21, 22)}と Hillman ら^{20, 22)}のグループは、多橋かけフェロセノファン類の X 線結晶解析を行ない、それらの分子構造をかなり詳細に検討してきた。そこで、それらの構造パラメーターと電子スペクトルの挙動との相関を調べてみたところ、鉄の d-d 遷移による吸収帯 (母核フェロセンは 440 nm 付近) は、Barr と Watts²³⁾ が報告しているような二つの Cp 環平面の傾きによる長波長シフトのみならず、Cp 環-Fe-Cp 環の間の圧縮によって大きく短波長シフトすることを見いだした²⁴⁾。さきに述べたように、[3] は Cp 環が大きく傾くと考えられるので、Watts らの報告にしたがえば、このものの d-d 遷移は長波長シフトすると予想された。ところが実際に測定してみると 395 nm と大きく短波長シフトし、分子模型による考察とは異なる三次元構造を有することが示唆された。

以上述べてきたように、[2] あるいは [3] に対して、(1) 化学構造をスペクトル的に決定するのは難しい、(2) 斜め橋かけ構造が正しければ、分子構造的に興味がある結果が得られる可能性がある、(3) 分子構造と電子スペクトルの相関をさらに明確にするためのかぎの役割を果たしていると考えられる、などの理由に

より X 線結晶解析が必要であった。そこで、これまでに構造解析されている多橋かけフェロセノファンのほとんどが還元体であり、これらと比較する必要があるので、二つの化合物のうち還元体 [3] を選んで構造解析を行なった。

その結果、[3] の化学構造が確認されるとともに、構造論的にいくつかの注目すべき点が見いだされ、さらに電子スペクトルとの相関にも重要な結論を与えることとなったので、これらをまとめて報告する。

なお、本報告におけるフェロセノファン類の命名法は、著者らが一連の報告^{20, 21, 22)}で用いた方法にしたがうこととする。

2 実 験

2.1 X 線結晶解析

2.1.1 強度測定と結晶学データ: [3] はすでに報告した方法¹²⁾によって合成し、測定用の結晶は酢酸エチル溶液から徐冷法によって結晶化した八面体形のものをを用いた。CuK α 線を用いて撮影した Weissenberg 写真からあらひ格子定数と空間群の推定をしたのち、理学電機製の四軸型自動回折計により、グラフアイトで単色化した MoK α 線を用いて強度測定を行なった。使用した結晶の大きさは約 0.35 × 0.40 × 0.45 mm で [01 $\bar{1}$] 方向を回折計の ϕ 軸に平行になるようにとりつけた。測定範囲は $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ($-30 \leq h \leq 29$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 23$)、 θ - 2θ 走査法により、走査幅 $\Delta\theta = (1.2 + 0.5 \tan \theta)^\circ$ 、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、バックグラウンド測定時間 15 秒の条件で、底面心格子を仮定して独立な反射 4839 点の強度を測定した。なお、50 反射おきに 4 個の標準反射 (12, 0, 0), (111), (020), (0, 0, 10) を測定したが、 F の変動幅は $\pm 1\%$ 以内であった。Lorentz 因子および偏光因子の補正を行なったのち、 $|F_o| \geq 3\sigma(F)$ の 3213 反射を観測された反射として、以後の構造決定を行なった。

結晶学データを表 1 に示す。精密な格子定数は、 $22.2^\circ < \theta < 26.1^\circ$ の範囲での 12 個の反射の測角値を用いて最小二乗法により得たものである。また消滅則、 $(hkl): k+l=2n+1$, $(h0l): h=2n+1$ より空間群は Aa または A2/a と推定されたが、解析結果から A2/a と結論された。密度は K₂HgI₄ 水溶液を用い、浮遊法により測定した。

2.1.2 構造決定および精密化: 構造は重原子法によって解いた。すなわち、三次元 Patterson 図から鉄原子の座標をきめ、Fourier 合成、ブロック近似最小二乗法、D 合成を順次行なって全原子を見いだした。精密化の最終段階は鉄および炭素原子については異方性温度因子を、水素原子については $B=4.0 \text{ \AA}^2$ に固定した等方性温度因子を、さらに鉄原子に対しては異常分散による補正を加え、二次消衰効果の影響が顕著な反射 (002) 1 個を除いた 3212 反射を用いて、ブロック近似最小二乗法による計算を行な

Table 1 Crystal data of [4] (1, 1') [4] (3, 3') [3] (4, 5')-ferrocenophane [3]

Formula : C ₂₁ H ₂₈ Fe	$c = 16.971(4) \text{ \AA}$
Molecular weight : 334.29	$\beta = 103.88(2)^\circ$
Crystal system : Monoclinic	$V = 3135.9 \text{ \AA}^3$
Space group : A 2/a	$D_m = 1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$a = 21.825(5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.416 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$b = 8.721(2) \text{ \AA}$	$Z = 8$
	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.85 \text{ cm}^{-1}$

- 18) A. D. Brown, Jr., J. A. Winstead, *J. Org. Chem.*, **36**, 2832(1971).
- 19) Yu. T. Struchkov, G. G. Aleksandrov, A. Z. Kreindlin, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **210**, 237(1981).
- 20) M. Hillman, E. Fujita, *ibid.*, **155**, 87(1978).
- 21) L. D. Spaulding, M. Hillman, G. J. B. Williams, *ibid.*, **155**, 109(1978).
- 22) M. Hillman, E. Fujita, H. Dauplaise, A. Kvik, *Organometallics*, in press.
- 23) T. H. Barr, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, **15**, 177(1968).
- 24) 久留正雄, 渡辺 淳, 川尻良紀, 山川浩司, 日本薬学会第 103 年会, 東京 (1983).

Table 2 Atomic positional parameters with their estimated standard deviations and isotropic equivalent thermal parameters, B_{eq} (B_{eq} is defined as $\beta_{eq} = 4/3 \Sigma_i \Sigma_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$)

Atom	x	y	z	B_{eq} ($\text{\AA}^2$) ^{a)}	Atom	x	y	z
Fe	0.38139(2)	0.4564(1)	0.30046(3)	1.90	H (2')	0.373 (2)	0.173 (5)	0.220 (2)
C (1)	0.4760(1)	0.4614(5)	0.3527(2)	2.49	H (4')	0.257 (2)	0.562 (5)	0.236 (2)
C (2)	0.4612(1)	0.5523(5)	0.2797(2)	2.59	H (6 a)	0.563 (2)	0.360 (4)	0.397 (2)
C (3)	0.4154(2)	0.6662(4)	0.2860(2)	2.57	H (6 b)	0.523 (2)	0.282 (5)	0.322 (2)
C (4)	0.4021(2)	0.6471(4)	0.3663(2)	2.33	H (7 a)	0.492 (2)	0.240 (5)	0.476 (2)
C (5)	0.4409(1)	0.5243(4)	0.4061(2)	2.43	H (7 b)	0.530 (2)	0.133 (4)	0.440 (2)
C (1')	0.3406(2)	0.2617(4)	0.3241(2)	2.45	H (8 a)	0.445 (2)	0.001 (4)	0.418 (2)
C (2')	0.3490(2)	0.2572(4)	0.2424(2)	2.48	H (8 b)	0.436 (2)	0.061 (5)	0.328 (2)
C (3')	0.3181(2)	0.3867(4)	0.1989(2)	2.51	H (9 a)	0.376 (2)	0.192 (4)	0.445 (2)
C (4')	0.2867(1)	0.4672(5)	0.2513(2)	2.50	H (9 b)	0.341 (2)	0.062 (5)	0.385 (2)
C (5')	0.3012(2)	0.3932(4)	0.3294(2)	2.37	H (10 a)	0.409 (2)	0.880 (4)	0.221 (2)
C (6)	0.5171(2)	0.3210(5)	0.3708(2)	3.15	H (10 b)	0.351 (2)	0.816 (5)	0.225 (2)
C (7)	0.4962(2)	0.1997(5)	0.4246(2)	3.59	H (11 a)	0.408 (2)	0.679 (4)	0.121 (2)
C (8)	0.4385(2)	0.0982(4)	0.3885(2)	3.60	H (11 b)	0.373 (2)	0.819 (5)	0.098 (2)
C (9)	0.3717(2)	0.1549(5)	0.3913(2)	3.32	H (12 a)	0.305 (2)	0.629 (4)	0.043 (2)
C (10)	0.3841(2)	0.7744(5)	0.2204(2)	3.14	H (12 b)	0.278 (2)	0.660 (5)	0.116 (2)
C (11)	0.3737(2)	0.7124(5)	0.1325(2)	3.56	H (13 a)	0.349 (2)	0.384 (4)	0.098 (2)
C (12)	0.3153(2)	0.6114(5)	0.0993(2)	3.59	H (13 b)	0.283 (2)	0.388 (4)	0.076 (2)
C (13)	0.3195(2)	0.4369(5)	0.1147(2)	3.46	H (14 a)	0.312 (2)	0.772 (5)	0.356 (2)
C (14)	0.3496(2)	0.7157(4)	0.3994(2)	2.94	H (14 b)	0.364 (2)	0.812 (4)	0.436 (2)
C (15)	0.3200(2)	0.5971(5)	0.4468(2)	3.78	H (15 a)	0.293 (2)	0.654 (4)	0.471 (2)
C (16)	0.2809(2)	0.4631(5)	0.4008(2)	3.27	H (15 b)	0.358 (2)	0.554 (5)	0.505 (2)
H (2)	0.482 (2)	0.538 (5)	0.231 (2)		H (16 a)	0.232 (2)	0.510 (5)	0.375 (2)
H (5)	0.444 (2)	0.484 (5)	0.468 (2)		H (16 b)	0.275 (2)	0.385 (4)	0.437 (2)

a) Isotropic B for hydrogen atoms is fixed, $B = 4.0 \text{\AA}^2$.

Fig. 1 ORTEP stereoview and atomic numbering of [4] (1,1') [4] (3,3') [3] (4,5') ferrocenophane [3]

った。最終サイクルでは $R=0.055$, $R_w=0.038$ である。最小にした量は $\Sigma W(|F_o| - k|F_c|)^2$ であり、重価 $W = [\sigma(F)]^{-2}$, $\sigma(F)$ は F の統計学的標準偏差である。また $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.18$, 最終原子パラメーターを用いた D 合成では余分のピークは認められなかった。

原子散乱因子および異常分散による補正值は、International Tables²⁵⁾ の値を採用した。計算は UNICS プログラム²⁶⁾ を用い、東京大学大型計算機センターの HITAC M-280 H/M-200

25) "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham (1974) Vol. IV.

26) 桜井敏雄編, "結晶解析ユニバーサルプログラムシステム", 日本結晶学会 (1967).

Fig. 2 Projection of the whole molecule of the plane defined by the iron atom and the intersection of the two cyclopentadienyl least-squares planes

Table 3 Bond lengths (in Å) with estimated standard deviations in parentheses

Bond	Length	Bond	Length
Fe-C(1)	2.042(4)	C(3')-C(4')	1.430(5)
Fe-C(2)	2.038(4)	C(4')-C(5')	1.440(5)
Fe-C(3)	2.011(4)	C(5')-C(1')	1.449(5)
Fe-C(4)	1.994(4)	C(1)-C(6)	1.506(6)
Fe-C(5)	2.033(4)	C(6)-C(7)	1.536(6)
Fe-C(1')	2.002(4)	C(7)-C(8)	1.540(6)
Fe-C(2')	2.038(4)	C(8)-C(9)	1.553(6)
Fe-C(3')	2.025(4)	C(9)-C(1')	1.503(5)
Fe-C(4')	2.037(4)	C(3)-C(10)	1.493(5)
Fe-C(5')	2.006(4)	C(10)-C(11)	1.551(6)
C(1)-C(2)	1.441(6)	C(11)-C(12)	1.541(6)
C(2)-C(3)	1.433(6)	C(12)-C(13)	1.543(6)
C(3)-C(4)	1.469(5)	C(13)-C(3')	1.503(6)
C(4)-C(5)	1.430(5)	C(4)-C(14)	1.517(5)
C(5)-C(1)	1.428(5)	C(14)-C(15)	1.544(6)
C(1')-C(2')	1.441(5)	C(15)-C(16)	1.544(6)
C(2')-C(3')	1.426(5)	C(16)-C(5')	1.514(6)

Table 5 Least-squares planes through the cyclopentadienyl rings and deviations of atoms(Å) from the planes. X, Y and Z are coordinates referred to the a, b and c* axes in Å

Atom	Deviation	Atom	Deviation
-0.6673 X -0.6380 Y -0.3843 Z +10.7904=0			
C(1)	0.016	C(6) ^{a)}	0.133
C(2)	-0.011	C(10) ^{a)}	0.090
C(3)	0.001	C(14) ^{a)}	0.274
C(4)	0.009	Fe ^{a)}	1.610
C(5)	-0.016		
-0.7693 X -0.5642 Y -0.2996 Z +7.5819=0			
C(1')	-0.010	C(9) ^{a)}	-0.127
C(2')	0.019	C(13) ^{a)}	-0.140
C(3')	-0.022	C(16) ^{a)}	-0.137
C(4')	0.016	Fe ^{a)}	-1.610
C(5')	-0.004		

a) Atoms not included in the calculation of the planes.

H/S-810 システムにより行なった。

2.2 電子スペクトルの測定

電子スペクトルの測定は 323 日立自記分光光度計により室温で行なった。測定用の試料はいずれも既報の方法によって合成し、再結晶により精製したものを用いた。これらのなかには溶解性が低く、エタノールにほとんど溶けないものがあるので、測定溶媒はテトラヒドロフランとし、常法により蒸留したものを使用した。

3 結果と考察

3.1 [4](1, 1') [4](3, 3') [3](4, 5') フェロセノファン [3] の X 線結晶解析

解析された [3] の最終原子パラメーターを表 2 に示す²⁷⁾。図 1 は [3] の ORTEP 図である²⁸⁾。図 2 では、それぞれの Cp 環

最小二乗平面の交線と鉄原子によって定義される平面への投影を行ない、Cp 環の間の回転と橋かけ炭素鎖のコンホメーションを示した。表 3, 4 は結合距離と結合角の表である。表 5 には、二つの Cp 環最小二乗平面に対するそれぞれの Cp 環炭素および橋かけメチレン鎖の α 炭素の変位、および Cp 環平面と鉄との距離が示されている。

各 Cp 環における炭素間の距離は、すでに解析されているフェロセノファン類とほぼ同様な値を示し、異常はみられない。橋かけメチレン鎖の C-C 結合距離も各鎖における C(sp³)-C(sp³) 間の平均値をとると、1, 1'-間で 1.543 Å, 3, 3'-間で 1.545 Å, 4, 5'-間で 1.544 Å となり、正常な値を示している。

結合角では、Cp 環および橋かけメチレン鎖の C-C-C 角にはとくに異常は認められなかった。しかし、Cp 環炭素と橋かけ上の α 炭素がなす角度をみると、テトラメチレン鎖では大体 124~128° の範囲にあって、既報のフェロセノファン類とほぼ同じ値を

Table 4 Bond angles (in degree) with estimated standard deviations in parentheses

Bond	Angle	Bond	Angle
C(5)-C(1)-C(2)	106.9(3)	C(2')-C(1')-C(9)	125.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	109.4(3)	C(2')-C(3')-C(13)	127.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	106.7(3)	C(4')-C(3')-C(13)	124.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	107.3(3)	C(4')-C(5')-C(16)	121.0(3)
C(4)-C(5)-C(1)	109.6(3)	C(1')-C(5')-C(16)	131.3(3)
C(5')-C(1')-C(2')	107.2(3)	C(1)-C(6)-C(7)	115.7(3)
C(1')-C(2')-C(3')	108.8(3)	C(6)-C(7)-C(8)	119.4(3)
C(2')-C(3')-C(4')	107.7(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119.3(3)
C(3')-C(4')-C(5')	108.7(3)	C(8)-C(9)-C(1')	115.4(3)
C(4')-C(5')-C(1')	107.4(3)	C(3)-C(10)-C(11)	115.6(3)
C(5)-C(1)-C(6)	124.5(4)	C(10)-C(11)-C(12)	118.0(4)
C(2)-C(1)-C(6)	128.5(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(4)
C(2)-C(3)-C(10)	125.8(3)	C(12)-C(13)-C(3')	115.7(4)
C(4)-C(3)-C(10)	127.4(3)	C(4)-C(14)-C(15)	112.2(3)
C(3)-C(4)-C(14)	129.3(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(3)
C(5)-C(4)-C(14)	122.4(3)	C(15)-C(16)-C(5')	118.6(4)
C(5')-C(1')-C(9)	127.6(3)		

27) F_o-F_c 表および原子の異方性温度因子表は日本化学会事務局に保管されている (No. 11)。

28) C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965)。

示すのに対して、トリメチレン鎖では C(3)-C(4)-C(14) と C(5)-C(4)-C(14) が 129.3° と 122.4°, C(4')-C(5')-C(16) と C(1')-C(5')-C(16) が 121.0 と 131.3 となっているのが目立っている。どちらの α 炭素もともに 4-および 5'-位側に向っての角度が狭まって反対側がひらいており、このトリメチレン鎖は橋かけされている方に引ばれていることを示している。

つぎに [3] がとっている全体のコンホメーションであるが、二つの Cp 環は Cp 環-Fe-Cp 環を軸にほぼ完全なねじれ形の関係にある。また、橋かけ炭素鎖のうち、二つのテトラメチレン鎖は、一方の Cp 環から他方の Cp 環へ鎖をたどっていくと、いずれも右左右左の Zigzag 形のコンホメーションをとっている。分子模型を使って考察すると、[3] の前駆体である [4] (1,1')-[4] (3,3') フェロセノファン [4] でも、二つのテトラメチレン鎖が [3] のようなコンホメーションをとると、必然的に二つの Cp 環の間はねじれ形になる。このコンホメーションは、4-位と 5'-位の間が接近してもっとも橋かけしやすい形である。すなわち、[3] は [4] のこのコンホメーションをある程度たもって橋かけされていると考えられる。

しかしながら、分子模型によれば、[4] の 4,5'-位をひずみなく橋かけするにはトリメチレン鎖は短かすぎる。そこで、4,5'-トリメチレン鎖による橋かけ効果は、[3] の分子構造につぎのような特徴を与えている。(1) 前に述べたように、4,5'-炭素鎖をとりまく結合角に、大きくはないが異常がみとめられる。(2) Cp 環の平面性は他のフェロセノファンと同様よくたもたれているが、橋かけ炭素鎖の α 炭素はいずれも鉄側 (*endo*) 側に変位している。(3) Cp 環-Fe-Cp 環間の距離は 3.220 Å であり、対称な位置が橋かけされたテトラメチレン三橋かけ体 [5] の 3.259 Å に対し、Cp 環-Fe-Cp 環の間隔がかなり圧縮を受けている。(4) 二つの Cp 環同士の平行性はくずれ、トリメチレン鎖のある 4,5-位付近でもっとも近づき、2-位付近でもっともはなれている。環平面の間の二面角は 8.7° である。

ところで、すでに結晶構造解析されているトリメチレンおよびテトラメチレン鎖による多橋かけフェロセノファンの構造的な特徴はつぎのように要約できる^{28)~10)18)14)17)20)~22)}。(1) 3本以上の橋かけ体では、Cp 環の間は重なり形か、それに近いコンホメーションをとる。(2) トリメチレン鎖のみによる三橋かけ体では、1,2,3-位の橋かけは Cp 環の間を大きく傾かせる (12.5°) が²¹⁾、1,3,4-位の橋かけは Cp 環-Fe-Cp 環間の距離を異常に短くする (3.146 Å)^{8b)}。(3) テトラメチレン鎖による橋かけ体では、Cp 環の間の圧縮は小さく、鎖上 α 炭素の Cp 環平面からの変位も小さい¹⁴⁾²¹⁾。(4) トリメチレンとテトラメチレン鎖が混在している場合は、トリメチレン鎖による Cp 環間の圧縮が起こり、Cp 環同士が傾くか、あるいは Cp 環-Fe-Cp 環間の距離が短くなる。この短縮にともなうテトラメチレン鎖 α 炭素の変位は、Zigzag

コンホメーションをとると *exo* 側 (鉄と反対側) に起こるが、舟形をとると変位はほとんどない²⁾。(5) [4] (1,1') [3] (2,2') [4] (3,3') [4] (4,4') フェロセノファン [6] になると、長いテトラメチレン鎖の方に適合するようになって、Cp 環の間の圧縮が小さいため、トリメチレン鎖の C-C 間結合が異常に伸びる (平均で 1.625 Å)⁹⁾。

これらの化合物はいずれも Cp 環の対称な位置の間を橋かけしたフェロセノファンである。[3] はトリメチレン鎖による斜めの橋かけがあるために、Cp 環の間の回転はねじれ形の関係になる。したがって、橋のかかる位置がそれだけ遠くなるために、テトラメチレン鎖が Zigzag 形になってのびるが、それでも足りなくて α 炭素は *endo* 側に変位することになる。分子模型から予想されるような Cp 環平面同士の傾きが小さいかわりに、Cp 環-Fe-Cp 環間にかんがりの圧縮が起こっており、2本のテトラメチレン鎖はむしろ、上下対称に橋かけされたフェロセノファンにおけるトリメチレン鎖に近い効果を与えている。

1)にも述べたように、この化合物に対して、電子スペクトルの結果から Cp 環同士がかなり圧縮された形をとるものと著者らは予想したのであるが、以上の結果によってこのことが裏付けられたことになる。

3.2 多橋かけフェロセノファン類の電子スペクトル

3.1 で示したように、多橋かけフェロセノファン類の分子構造と電子スペクトルの挙動にかんがり明確な相関があることが示唆されるので、つぎに、結晶構造が解析されていないものも含めて一連のフェロセノファン類の電子スペクトルの測定を行なった。

表 6 にフェロセノファンの構造パラメーターと電子スペクトルにおける d-d 遷移に基づく吸収³⁵⁾の長波長側のデータを示した。なお、d-d 遷移に帰属されているもう一つの吸収 (フェロセンでは 325 nm) は、CT 遷移の大きな吸収の肩になるか、あるいはこれにかくれてしまう場合があるので、ここでは議論しないことにする。また、吸収強度についてもとくに規則性を見いだしていないので、これについても省略する。

35) Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3603(1971).

29) F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta. Cryst.*, **B 35**, 867 (1979).

30) M. B. Laing, K. N. Trueblood, *ibid.*, **19**, 373(1965).

31) P. C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, C. Moise, J. Tirouflet, *ibid.*, **B 29**, 488(1973).

32) T. S. Cameron, R. E. Cordes, *ibid.*, **B 35**, 748(1979).

33) I. C. Paul, *Chem. Commun.*, 1966, 377.

34) 川尻良紀, 東京理科大学博士論文 (1982).

Table 6 Structural parameters of multibridged ferrocenophanes and their d-d absorption bands in the visible region in tetrahydrofuran

Compound	Structural parameters		Ref.	d-d absorption band		
	Dihedral angle of Cp planes (°)	Cp-Fe-Cp ^{a)} distance (Å)		$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	Ref.
Ferrocene	0	3.32	29)	443	99	b)
[7]	23.2	3.26	30)	466 ^{c)}	460 ^{c)}	23)
[9a]	10	3.29	31)	—	—	b)
[9b]	—	—	—	442	132	b)
[8]	4.4	—	32)	434	104	b)
[12]	9	—	33)	432	175	b)
[10]	—	—	—	442	161	b)
[13]	—	—	—	435	217	b)
[11]	6.9	3.27	22)	432	115	b)
[4]	—	—	—	424	102	b)
[15]	2.4	3.15	8 b)	366	135	b)
[16]	—	—	—	430	202	b)
[14]	10.4	3.26	17)	436	217	b)
[5]	5.0	3.26	22)	420	117	b)
[17]	3.1	3.29	22)	442	107	b)
[18]	1.2	3.18	2)	378	102	b)
[6]	5.8	3.24	9)	419	153	b)
[19]	—	—	—	408	143	b)
[20]	1.5	3.26	34)	413	107	b)
[21]	1.9	—	10)	397	132	b)
[22]	—	—	—	438	237	b)
[3]	8.7	3.22	b)	395	206	b)
[23]	0	3.33	36)	451 ^{c)}	147 ^{c)}	36)
[24]	0	3.31	36)	447 ^{c)}	141 ^{c)}	36)
[25]	—	—	—	441	108	b)
[26]	—	—	—	440	123	b)

a) Sum of the two Cp ring-Fe distances.

b) This work.

c) Results in ethanol.

Watts ら²³⁾によれば、一橋かけフェロセノファン類の d-d 遷移の吸収は二つの Cp 環平面の間の傾きにきわめて敏感で、二面角が大きくなるにしたがって長波長シフトする。しかしながら、2本以上の橋かけをもつフェロセノファンになると、Cp 環同士の傾きに対して吸収のシフトが必ずしも比例的關係にはないので、橋かけが増えるにともなう、Cp 環の傾き以外の構造的因子が関与してくると考えられる。

そこで、フェロセノファン類のパラメーターとして橋かけ数と Cp 環-Fe-Cp 環間の距離を選び、吸収の位置に対してプロットしてみた。これらの結果を図3と4に示した。

橋かけ数はメチレン鎖による置換基効果の程度を知る目安になるものであるが、図3によれば、フェロセン (Fc) およびテトラメチレン鎖のみによる橋かけ体 [8], [4], [5], [20] (図中黒印でプロットしたもの) では、橋かけ数と d-d 吸収のシフトとの間に比較的良好な直線性が見いだされる。1,1'-ジエチルフェロセン [25] や同じ Cp 環に環化したフェロセノファン [26] では、このような短波長シフトはみられないので、これはたんなるアルキル効果ではなくて、テトラメチレン鎖による橋かけ効果で起こるシフトである。そして、この直線より上の方、すなわち長波長側にシフトするものは、いずれも X線解析されていなくて

Fig. 3 Plot of d-d absorption band versus number of bridges in multibridged ferrocenophanes. The straight line is drawn only for black square dots

Fig. 4 Correlation of d-d absorption band shifts with Cp ring-Fe-Cp ring distances. The straight line is drawn only for black square dots

も、その橋かけの様式からおそらく Cp 環同士がかなり傾いていると考えられる化合物である。したがって、同じ橋かけ数であれば、多橋かけ体においても Cp 環同士の傾きが d-d 吸収の長波長シフトをもたらしていることを示している。

一方、図3の直線から下の方に大きくはずれている [3], [15] および [18] はいずれも橋かけにより Cp 環-Fe-Cp 環間がかなり圧縮されている化合物である。そこで、Cp 環-Fe-Cp 環間の

距離に対するシフトをプロットした図4をみると、Cp環同士の傾きが大きい〔7〕、〔9b〕、〔14〕と異常な分子構造を示す〔6〕(図4中の白点のもの)を除けば、Cp環-Fe-Cp環間の距離が短くなるにしたがって吸収極大は短波長シフトし、その間にはかなりよい直線関係があるのが認められる。斜めに橋かけされた〔3〕でもこの直線上にのっており、二つのCp環の間の回転コンホーションには無関係であることを示している。〔23〕と〔24〕は著者らによって合成されたベンゼンとの分子間フェロセノファンである³⁶⁾。とくに〔23〕はCp環-Fe-Cp環間の距離がフェロセンよりも伸びているものであるが、これらにもCp環-Fe-Cp環間の距離とシフトの間に同様な傾向が認められるのは興味深い。

Cp環の二面角が 10° を越えるもの(〔7〕〔9b〕および〔14〕)はいずれも直線から上方にはずれており、d-d吸収に対する二面角の影響は 10° を境にして大きくあらわれてくるようにみえるが、確実なことをいうにはさらにデータが必要である。〔6〕はその二面角が 5.8° と小さいが、このトリメチレン鎖はC-C結合が異常にのびていて(前述)、分子構造が全体として他のフェロセノファンと異なっているので、別の因子が加わっているために長波長シフトがあらわれると考えられる。

つぎに、これらのパラメーターとd-d吸収極大のシフトとの関係をメタロセンの分子軌道によって簡単に考察してみる。Cp環の傾きによる鉄のd軌道のエネルギー変化は、Hoffmannら³⁷⁾により拡張Hückel MO法を用いて計算されており、Cp環の傾きが大きくなるにしたがい、 a_{1g} のHOMOと e_{1g}^* のLUMOのエネルギーが接近することが示されている。Wattsらが報告しているd-d吸収の長波長シフトは、これによってきわめてよく

説明できる。

メタロセンの金属と配位子との距離の変化にともなうMOのエネルギー変化が計算により定量化された例はないが、メタロセンのMOを用い、定性的には説明することができる。多橋かけフェロセノファン類のCp環は一般にその平面性が失われていないので、Cp環のMOに大きな変化がないものとする、Cp環と鉄が接近することによってもっとも顕著な変化が起こるのはCp環の π 軌道と相互作用のある e_{1g} である。すなわち鉄の e_{1g} とCp環 π 軌道の e_{1g} との相互作用が接近により強くなり、分裂が大きくなることによって分子軌道 e_{1g}^* のエネルギーは高くなる。HOMOである a_{1g} に大きな変化は起こらないと考えられるから、LUMO e_{1g}^* のエネルギーの上昇によりd-d遷移の吸収極大は短波長シフトを示すものと考えられる。

4 結 論

多橋かけフェロセノファンの分子構造は、橋かけ鎖の長さ、本数、位置などによって多様に変化する。そして、これには一定の規則性があり、鎖のコンホーション、 α 炭素のCp環平面に対する位置、Cp環の傾きと回転、さらにはCp環-Fe-Cp環間の距離をもっとも適当な位置にとることによって全体として安定化するという著者らがすでに示してきたことが、〔3〕の結晶構造解析によってさらに裏付けられた。

電子スペクトルの結果は、d-d遷移の吸収位置がCp環-Fe-Cp環間の距離を推定するよいパラメーターとして役立つことを示し、また、メタロセンにおける金属-配位子間距離と分子軌道の関係を定量化するうえで、これを評価するための実験的な値を提供したものと著者らは考えている。

本研究を行なうにあたり、X線反射強度データを東京大学工学部児玉照幸技官に測定していただきました。ここに感謝の意を表します。

Special Articles on

Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

Crystal Structure of [4] (1,1') [4] (3,3') [3] (4,5')- Ferrocenophane and Electronic Spectra of the Related Multibridged Ferrocenophanes†

Masao HISATOME*, Jun WATANABE, Koji YAMAKAWA, Kozo KOZAWA**
and Tokiko UCHIDA**

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo;
Ichigaya-Funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo 162 Japan

** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo;
Yamazaki, Noda-shi 278 Japan

The crystal structure of slant-bridged [4] (1,1') [4] (3,3') [3] (4,5')ferrocenophane was determined by X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group $A2/a$ with unit cell parameters $a=21.825(5)$, $b=8.721(2)$, $c=16.971(4)$ Å, $\beta=103.88(2)^\circ$, and $z=8$. Almost all of the C-C bond lengths and the C-C-C bond angles are in normal ranges. The two cyclopentadienyl (Cp) rings are in a staggered conformation

36) M. Hisatome, M. Yoshihashi, K. Yamakawa Y. Iitaka *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5757(1983).

37) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729(1976).

and the dihedral angle between the two rings is 8.7° . The Cp-Fe-Cp distance ($3.220 \text{ \AA}$) is fairly short in comparison with the ones of tetramethylene-bridged ferrocenophanes.

The electronic absorption spectra of the compound and the related multibridged ferrocenophanes have been recorded in tetrahydrofuran and some correlations have been obtained between the d-d absorption band in the visible region and the structural parameters. The band undergoes a progressive hypsochromic shift with increase of the number of the tetramethylene bridges. An approximately linear relationship exists between the hypsochromic shifts of the band and the shortening of the Cp ring-Fe distances. The ring-tilt deformation of the ferrocene moiety also affects the d-d absorption shifts of the multibridged ferrocenophanes. The results are briefly discussed in relation to molecular orbital theory of metallocenes.

† Organometallic Compounds. XL.