

シクロトリホスフェートを配位子とする タンタルおよびニオブ錯体の合成と構造

上村 聡*, 大石克嘉†, 福澤信一†, 石井洋一†

Synthesis and Structures of Tantalum and Niobium Complexes with a Cyclotriphosphato Ligand

Sou Kamimura*, Katsuyoshi Oh-ishi†,
Shin-ichi Fukuzawa†, Youichi Ishii†

abstract

The cyclotriphosphate ion as a $n\text{Bu}_4\text{N}$ salt reacts with $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in CH_2Cl_2 at room temperature to give the anionic cyclotriphosphato complex ($n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})(\text{P}_3\text{O}_9)$] (**1**) in 24% yield. The analogous niobium complex (PPN)[$\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{OH})(\text{P}_3\text{O}_9)$] (**2**) is synthesized by the reaction of PPN cyclotriphosphate ($\text{PPN} = (\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$) with $[\text{Cp}^*\text{NbCl}_4]$ under similar conditions (42% yield). X-ray diffraction studies of **1**·0.5 Et_2O and **2**· CH_2Cl_2 have shown that these complexes adopt a distorted octahedral structure in the solid state, where the three axial oxygen atoms of the cyclotriphosphato ligand occupy the *fac* positions, and the Cl, OH, and Cp^* ligands are located at the other coordination sites. The M–OH bond distances (M = Ta, 1.873(5) Å; M = Nb, 1.963(3) Å) suggest that the Ta–OH bond has a considerable double-bond character, while the π -donation from the OH ligand to the niobium center is weak. The complex anion in **1**·0.5 Et_2O forms a hydrogen-bonded dimeric structure. On the other hand, the complex anion in **2**· CH_2Cl_2 is engaged in relatively strong $\text{CH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds with CH_2Cl_2 molecules.

1 緒言

工業的に広く利用されている固体触媒の多くは、シリカやアルミナなどの酸化物表面上に金属微粒子や金属錯体種を分散させた担持型触媒である。この表面酸素原子上に担持された金属化学種が高い触媒活性を示すことに触発されて、酸素ドナー配位子を利用した固体触媒の均一系モデル錯体合成の試みが、近年活発になされている。実際、Si–O結合を構成単位とし、シリカの部分構造とも見なせるシルセスキオキサン [1]、あるいは複数種のオキソ酸が縮合し、それ自身触媒活性も示すヘテロポリ酸 [2]などを酸素ドナー配位子として持つ金属錯体が合成され、従来多く研究されてきた窒素およびリンドナー配位子の錯体とは異なった特性を持つことが指摘されている。

当研究室では、このような酸素ドナー配位子の一つとしてシクロホスフェート (P_nO_{3n}) $^{n-}$ [3] に注目している。本配位子は四面体構造の PO_4 ユニットが環状に連結されたポリ酸で、 $n = 3 \sim 12$ の多様なサイズのもの知られており、配位可能な末端酸素原子が環状骨格上に配列されていることから、特徴的な配位挙動が期待

* 東京大学生産技術研究所 (〒153-8505) 東京都目黒区駒場 4-6-1

† 中央大学理工学部応用化学科 (〒112-8551) 東京都文京区春日 1-13-27

される。しかし、シクロホスフェートは無機塩としてその結晶学的な研究は行なわれてはいたものの、これを酸素ドナー配位子として有機金属錯体の合成に利用した例は、先に述べたシルセスキオキサンあるいはヘテロポリ酸などに比べると極めて少ないのが現状であった。唯一、六員環構造のシクロトリホスフェート $P_3O_9^{3-}$ に関しては Klemperer らによって若干の先駆的研究が行なわれていたが、報告されている有機金属錯体はいずれもシクロトリホスフェートの三つの末端酸素原子が単一金属原子に κ^3-O, O', O'' 配位した構造であり、含まれる遷移金属元素も限定されたものであった [4]。特に、酸素親和性が高く、酸素ドナー配位子との反応によってユニークな配位構造の錯体を与えるものと期待される前周期遷移金属に関しては、わずかに Kim らがハフニウムにポルフィリンとシクロトリホスフェートがサンドイッチ型に配位した錯体を合成しているのみで、シクロホスフェートが潜在的に有しているであろう、多様な配位構造を導き出すところまでには至っていなかった [5]。

これに対して、最近我々はパラジウムおよび白金のシクロトリホスフェート錯体の検討から、シクロトリホスフェート配位子のフレキシブルな構造特性と特徴的な $CH \cdots O$ 水素結合形成能を明らかにした [6]。さらに有機チタンを含む有機金属錯体とシクロトリホスフェートとの反応からは、4脚ピアノ型配位構造のチタン中心を含む三核錯体 $[\{Cp^*Ti(\mu-O)\}_3Cl(P_3O_9)]^-$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) などを合成、単離することに成功した [7]。後者の錯体においてはシクロトリホスフェートが複数のチタン中心に架橋配位しているという、これまでの後周期遷移金属錯体のシクロトリホスフェート錯体中では見られなかった配位構造を実現しており、これも前周期遷移金属の持つ高い酸素親和性が表出した結果であると言える。以上の背景から、本研究では前周期遷移金属の中でも従来シクロトリホスフェート錯体の例が知られていなかった 5 族遷移金属に注目してその合成を検討した。その結果、 $[Cp^*MCl_4]$ ($M = Ta, Nb$) を出発物質とすることでシクロトリホスフェートのタンタル、ニオブ錯体としては初めての例であるアニオン性錯体 $[Cp^*MCl(OH)(P_3O_9)]^-$ を合成し、その結晶構造を明らかとすることに成功したので、以下報告する。

2 実験

2.1 一般的事項

以下のすべての実験操作は、窒素雰囲気下、シュレンク管を用いて行なった。使用した溶媒はすべて窒素雰囲気下で蒸留した。特に、塩化メチレンは五酸化リンから、テトラヒドロフランならびにジエチルエーテルはナトリウムベンゾフェノンケチルから蒸留した。2種類のシクロトリホスフェート塩 $(nBu_4N)_3(P_3O_9) \cdot (H_2O)_{2.5}$ [4b] ならびに $(PPN)_3(P_3O_9) \cdot H_2O$ ($PPN = (PPh_3)_2N^+$) [4d] は、文献記載の方法に従って合成した。 $[Cp^*TaCl_4]$ は Strem Chemicals より購入し、 $[Cp^*NbCl_4]$ [8] は文献記載の方法に従って合成したものをそれぞれ使用した。赤外スペクトルの測定には日本分光 FT/IR-410 赤外分光光度計を、 1H および ^{31}P NMR 測定には日本電子 JNM-EX-270 (1H , 270 MHz; ^{31}P , 109 MHz) あるいは JNM-LA-400 (1H , 400 MHz; ^{31}P , 162 MHz) 超伝導核磁気共鳴吸収装置をそれぞれ用いた。元素分析には Perkin-Elmer 2400 series II CHN 分析装置を使用した。

2.2 $(nBu_4N)[Cp^*TaCl(OH)(P_3O_9)] \cdot 0.5Et_2O$ ($1 \cdot 0.5Et_2O$) の合成

$[Cp^*TaCl_4]$ (88.9 mg, 0.194 mmol) と $(nBu_4N)_3(P_3O_9) \cdot (H_2O)_{2.5}$ (216.6 mg, 0.215 mmol) とを塩化メチレン (8 mL) 中、室温で一晩攪拌した。得られた黄色溶液を乾固した後少量の塩化メチレンに溶解し、これにジエチルエーテルを静かに加え二層再結晶を行うことにより $(nBu_4N)[Cp^*TaCl(OH)(P_3O_9)] \cdot 0.5Et_2O$ ($1 \cdot 0.5Et_2O$) の無色の板状結晶が析出する。結晶を集め、真空乾燥すると結晶溶媒のジエチルエーテルが失われ、1 が白色固体として収率 24% で得られる (39.3 mg, 0.046 mmol)。IR (KBr, cm^{-1}): 1379 (w), 1339 (s), 1306 (s), 1130 (s), 1051 (m), 1036 (m), 941 (s), 884 (w)。 $^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ -20.8 (t, $J = 19$ Hz, P_3O_9), -21.0 (t, $J = 19$ Hz, P_3O_9), -22.3 (t, $J = 19$ Hz, P_3O_9)。 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.98 (s, 1H, OH), 3.09–3.14 (m, 8H, nBu_4N), 2.32 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$), 1.56–1.65 (m, 8H, nBu_4N), 1.38–1.44 (m, 8H, nBu_4N), 0.99–1.03 (m, 12H, nBu_4N)。 Anal. Calcd for $C_{26}H_{52}ClNO_{10}P_3Ta$: C, 36.83; H, 6.18; N,

1.65. Found: C, 36.46; H, 6.35; N, 1.40.

2.3 (PPN)[Cp*NbCl(OH)(P₃O₉)]·1.5THF (2·1.5THF) の合成

[Cp*NbCl₄] (54.4 mg, 0.147 mmol) と (PPN)₃(P₃O₉)·H₂O (273.0 mg, 0.146 mmol) とを塩化メチレン (4 mL) 中, 室温で一晩攪拌した. 溶媒を留去した後, 残渣をテトラヒドロフランにより抽出した. テトラヒドロフラン溶液を濃縮し, ジエチルエーテルを静かに加えて二層再結晶を行うことにより (PPN)[Cp*NbCl(OH)(P₃O₉)]·1.5THF (2·1.5THF) を橙色結晶として収率 42 % で得た (65.3 mg, 0.056 mmol). IR (KBr, cm⁻¹): 1371 (w), 1333 (s), 1306 (s), 1256 (m), 1117 (s), 936 (m). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.0 (s, PPN), -20.1 (t, *J* = 18 Hz, P₃O₉), -21.2 (t, *J* = 18 Hz, P₃O₉), -21.6 (t, *J* = 18 Hz, P₃O₉). ¹H NMR (CDCl₃): δ 11.6 (s, 1H, OH), 7.43–7.68 (m, 30H, PPN), 2.18 (s, 15H, C₅(CH₃)₅). Anal. Calcd for C₅₂H₅₈ClNNbO_{11.5}P₅: C, 53.65; H, 5.02; N, 1.20. Found: C, 53.63; H, 5.04; N, 1.39. なお, X 線結晶構造解析に適した 2·CH₂Cl₂ の結晶は塩化メチレン ジエチルエーテルからの二層再結晶により得た.

2.4 X 線結晶構造解析

1·0.5Et₂O および 2·CH₂Cl₂ とともに, 単結晶をアルゴン雰囲気下でガラスキャピラリー中に封入して用いた. 測定には, 理学電気 AFC7R 四軸型自動回折計を用い, X 線源には MoK α 線 ($\lambda = 0.71069$ Å) を使用した. 格子定数は, 2θ 角が 36.8–39.45° (1·0.5Et₂O), 37.42–39.94° (2·CH₂Cl₂) の間の回折点 25 点を用いて最小二乗法により決定した. 回折データの収集は, 両錯体ともに最大 2θ 角が 55.0° の範囲で, ω - 2θ 走査法を用い, 走査速度 16.0°/min (1·0.5Et₂O), 32.0°/min (2·CH₂Cl₂) にて行った. 測定データの補正に関しては, ローレンツ 偏光因子ならびに吸収因子, さらに化合物 1 においては測定中に 11.74% の結晶劣化が認められたことからこの劣化因子について, それぞれ行なった. Table. 1 に結晶学的データを示す.

計算は teXsan 結晶構造解析プログラム [9] を用いた. 水素以外の原子の位置は Patterson 法 (DIRDIF

Table 1 Crystallographic data for 1·0.5Et₂O and 2·CH₂Cl₂.

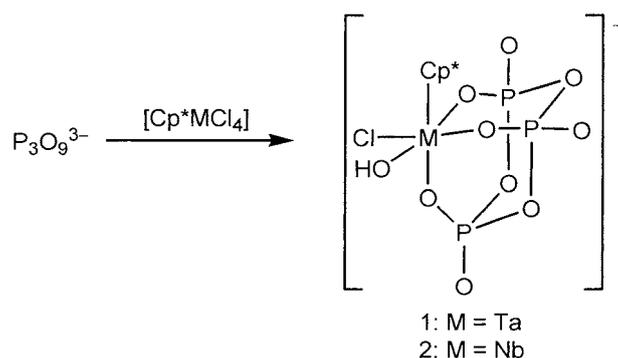
| | 1·0.5Et ₂ O | 2·CH ₂ Cl ₂ |
|---|--|---|
| Formula | C ₂₈ H ₅₇ ClNO _{10.5} P ₃ Ta | C ₄₇ H ₄₈ Cl ₃ NNbO ₁₀ P ₅ |
| <i>M</i> | 885.08 | 1141.03 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (no. 14) | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no. 14) |
| <i>a</i> /Å | 14.677(4) | 10.205(3) |
| <i>b</i> /Å | 12.886(5) | 30.501(3) |
| <i>c</i> /Å | 21.666(3) | 16.681(3) |
| β /° | 107.22(1) | 98.85(2) |
| <i>V</i> /Å ³ | 3913(1) | 5130(1) |
| <i>T</i> /°C | 21 | 21 |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| μ (MoK α)/cm ⁻¹ | 30.44 | 6.02 |
| <i>D</i> _{calcd} /gcm ⁻³ | 1.502 | 1.477 |
| No. unique data | 8984 | 11771 |
| <i>R</i> _{int} | 0.027 | 0.025 |
| No. data used [<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)] | 4807 | 6201 |
| No. variables | 374 | 604 |
| <i>R</i> ; <i>R</i> _w ^a | 0.040; 0.042 | 0.045; 0.046 |

$$^a R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}.$$

PATY) [10] ならびにフーリエ図 (DIRDIF-94) [11] により求めた．構造の精密化に関しては，1·0.5Et₂O のテトラ *n*-ブチルアンモニウムイオン中の一本のアルキル鎖がディスオーダーしたメチレン炭素を有していたため，この炭素原子の占有率を 50% とするとともに，この炭素原子を含むエチル基中の炭素は等方性温度因子により精密化した．さらに，結晶溶媒のジエチルエーテルが結晶学的な対称中心上に位置していたため，この溶媒分子の非水素原子も占有率を 50% とし，等方性温度因子によって精密化した．OH 基の水素はフーリエ図によりその位置を求めた．これ以外の他の水素原子は炭素原子の座標に基づいて計算でその位置を求め，さらに最終的な構造精密化の際にはこれらを計算に含めたが，座標の精密化は行なわなかった．また，結晶溶媒のジエチルエーテルの水素原子は解析に含めなかった．一方，2·CH₂Cl₂ については結晶溶媒を含むすべての水素以外の原子の温度因子を非等方性温度因子を用いて精密化した．OH 基の水素は 1·0.5Et₂O と同様にフーリエ図によりその位置を求めた．また，これ以外の水素原子の座標は，炭素原子の座標をもとに計算で求めた．最終的な構造精密化の際にはこれらを計算に含めたが，座標の精密化は行なわなかった．

3 結果と考察

(ⁿBu₄N)₃(P₃O₉) と等モルの [Cp*TaCl₄] との反応から，アニオン性タンタル錯体 (ⁿBu₄N)[Cp*TaCl(OH)-(P₃O₉)] (1) を無色結晶として収率 24% で，また，(PPN)₃(P₃O₉) と等モルの [Cp*NbCl₄] との反応から，同様のアニオン性ニオブ錯体 (PPN)[Cp*NbCl(OH)(P₃O₉)] (2) を橙色結晶として収率 42% で，それぞれ得た (Scheme)．これらの錯体の ³¹P{¹H} NMR においては，シクロトリホスフェートに帰属される三種のトリプレット (M = Ta: δ -20.8 (*J* = 19 Hz), -21.0 (*J* = 19 Hz), -22.3 (*J* = 19 Hz); M = Nb: δ -20.1 (*J* = 18 Hz), -21.2 (*J* = 18 Hz), -21.6 (*J* = 18 Hz)) がそれぞれ観測され，両錯体ともにシクロトリホスフェートの三つのリン原子が異なる環境下に置かれていることを示唆した．また ¹H NMR では共に，Cp* 配位子ならびに OH 配位子に帰属されるシングレット (M = Ta: δ -2.32 (15H), 8.98 (1H); M = Nb: δ -2.18 (15H), 11.6 (1H)) を示し，さらにこれらのカチオン部分に対する積分強度比から，本生成物が [Cp*MCl(OH)(P₃O₉)]⁻ (M = Ta (1), Nb (2)) で表される構造のアニオン性錯体であることが示唆された．元素分析値もこの組成を支持する．シクロホスフェートの 5 族遷移金属錯体として 1 および 2 は最初の例である．また金属上にシクロホスフェート以外に Cp*, Cl, OH と多種類の配位子を持つ錯体はシクロホスフェート錯体としては珍しい [4]．



Scheme

より詳細な構造は，1·0.5Et₂O および 2·CH₂Cl₂ の X 線結晶構造解析によって決定した．それらのアニオン部分の ORTEP 図，結合長と結合角の一部を Fig. 1, Table 2 にそれぞれ示す．錯体 1, 2 のアニオン部分の構造的特徴は概ね類似しており，金属中心周りの配位環境はその *fac* 位をシクロトリホスフェート配位子の三つの酸素原子が，残りの配位サイトを Cp*, Cl, OH がそれぞれ占める構造であるが，立体的に大きな Cp* 配位子の影響により金属周りの結合角は O(2)-Ta-O(3) = 78.5(2)°, O(2)-Nb-O(3) = 78.2(1)° など，90° からかなりずれており，両錯体ともに歪んだオクタヘドラル構造となっている．

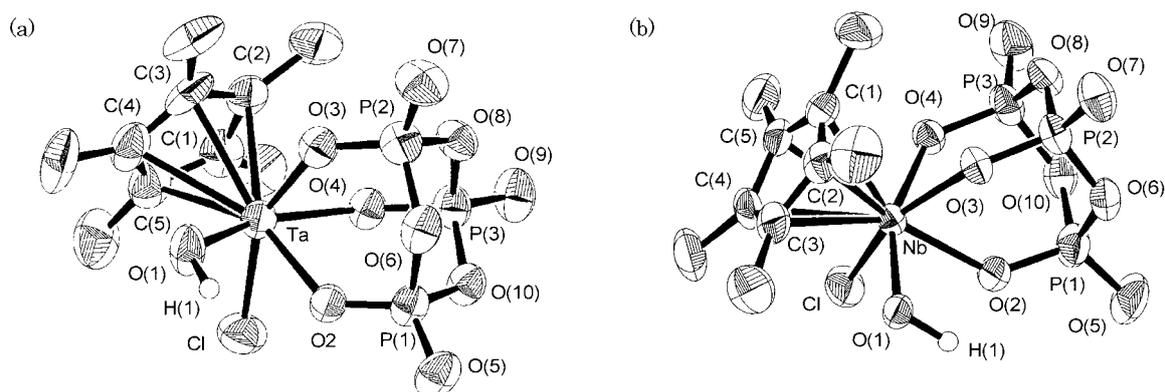


Figure 1 Ortep drawings of the anionic parts of 1-05Et₂O (a) and 2-CH₂Cl₂ (b).

まずタンタル錯体 1 において、金属中心とシクロトリホスフェート配位子の酸素原子との距離は Ta-O(2) = 2.130(4) Å, Ta-O(3) = 2.092(5) Å, Ta-O(4) = 2.118(4) Å とそれぞれ若干異なるが、これはそれぞれの酸素原子のトランス位に位置する配位子のトランス影響を反映した結果と考えられる。Ta-OP の結合距離としては、ホスホネート架橋二核錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{tBuPO}(\text{OH})_2)\}_2(\mu\text{-tBuPO}_3)_2(\mu\text{-O})_2]$ [12] が 1.938(5)–2.110(5) Å, またホスフィネート架橋二核錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-Ph}_2\text{PO}_2)\}_2]$ [13] が 1.978(2)–2.329(2) Å と報告されている。錯体 1 の Ta-OP 距離はこれらとほぼ同等と言える。一方、Ta-OC の結合距離としては、ケンブリッジ構造データベースに基づき平均 1.90 Å と算出した例がある [14]。錯体 1 を含め、Ta-OP 結合の方が距離が大きいのは、これらの結合では π 結合の寄与が小さいためであろう。これに対して、OH 配位子とタンタル原子との距離は 1.873(5) Å と比較的短い。この結合距離から、Ta-OH 結合においては酸素原子からの π 供与の寄与が大きく、二重結合性を持つものと言える。類似の Ta-OH 結合を持つ錯体として $[\text{Cp}^*_2\text{TaCl}(\text{OH})](\text{OTf})$ (Ta-O = 1.853(8) Å; OTf = OSO₂CF₃) [15] が知られている。

ニオブ錯体 2 の金属 - 酸素間距離についても、タンタル錯体と同様に対面する配位子のトランス影響を受けて、シクロトリホスフェートに関係する三つの Nb-OP 距離はそれぞれ若干異なる (Nb-O(2) = 2.145(3) Å, Nb-O(3) = 2.109(3) Å, Nb-O(4) = 2.112(3) Å)。これらの Nb-OP 結合は、ホスホネート架橋二核錯体 $(\text{tBu}_4\text{N})_2[\{\text{Nb}(\text{OMe})_3(\text{PhPO}_3)\}_2(\mu\text{-O})]$ [16] の Nb-OP 距離 2.054(2)–2.101(2) Å とほぼ同等である。一方、Nb-OH 結合距離は 1.963(3) Å とシクロトリホスフェートの Nb-OP 結合距離に比べて短いものの、1 の Ta-OH 結合よりも 0.09 Å 長い。ニオブ、タンタルの共有結合半径はともに 1.34 Å 程度とされていること、および $[\text{Cp}^*_2\text{NbF}(\text{OH})]\text{BF}_4$ [17] では Nb-OH 結合距離は 1.847(8) Å であり、上記の $[\text{Cp}^*_2\text{TaCl}(\text{OH})](\text{OTf})$ とほぼ等しいことを考慮すると、2 では 1 と異なり OH 配位子からニオブ中心への π 供与の寄与が小さく、Nb-O 結合の多重結合性は低いものと推定される。この点はニオブ、タンタルそれぞれの特徴が現れたものと考えている。

また錯体 1, 2 における Cl 配位子と金属間の距離はそれぞれ 2.397(2) Å, 2.397(1) Å であるが、文献上知られている Ta-Cl および Nb-Cl 間距離 (例えば $[\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-Ph}_2\text{PO}_2)\}_2]$ における Ta-Cl 間距離 2.3141(8)–2.4001(7) Å, $[\text{Cp}^*_3\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3]$ [18] の末端 Nb-Cl 間距離 2.386(5)–2.424(6) Å) と比較して通常の結合長範囲内に含まれると言える。

シクロトリホスフェート部位に関しては、配位酸素とリン原子間の平均 P-O 結合距離は 1 で 1.50 Å, 2 で 1.51 Å となっており、六員環内の P-O 結合の平均距離 (1.61 Å) に比べて短く、末端酸素原子とリン原子との平均 P-O 距離 1.45 Å よりはやや長くなっている。このようなシクロトリホスフェートの結合距離の特徴はこれまでに知られているシクロトリホスフェート錯体においても同様に見受けられる [4-6]。一方、結合角 M-O-P に関しては、錯体 1, 2 とともに 134–135° と、これまでに報告されている単核のシクロトリホスフェート錯体 [4-6] の結合角 (114–127°) に比べて、大きく広がっているという点で特徴的である。これはタンタルおよびニオブ周りの配位数が多く、シクロトリホスフェート配位子に関する O-M-O 角が上述のように

Table 2 Selected bond distances (Å) and angles (°) of 1·0.5Et₂O and 2·CH₂Cl₂.

| | Bond Distances | | | Bond Angles | |
|------------|------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------|-----------------------------------|
| | 1·0.5Et ₂ O | 2·CH ₂ Cl ₂ | | 1·0.5Et ₂ O | 2·CH ₂ Cl ₂ |
| M–Cl | 2.397(2) | 2.397(1) | Cl–M–O(1) | 97.0(2) | 95.5(1) |
| M–O(1) | 1.873(5) | 1.963(3) | Cl–M–O(2) | 78.5(1) | 78.40(9) |
| M–O(2) | 2.130(4) | 2.145(3) | Cl–M–O(3) | 154.3(1) | 154.11(9) |
| M–O(3) | 2.092(5) | 2.109(3) | Cl–M–O(4) | 84.9(1) | 85.29(9) |
| M–O(4) | 2.118(4) | 2.112(3) | O(1)–M–O(2) | 80.0(2) | 77.4(1) |
| M–C(1) | 2.477(8) | 2.435(5) | O(1)–M–O(3) | 90.1(2) | 90.2(1) |
| M–C(2) | 2.453(7) | 2.463(5) | O(1)–M–O(4) | 157.8(2) | 157.1(1) |
| M–C(3) | 2.477(8) | 2.515(5) | O(2)–M–O(3) | 78.5(2) | 78.2(1) |
| M–C(4) | 2.543(8) | 2.506(5) | O(2)–M–O(4) | 78.7(2) | 80.3(1) |
| M–C(5) | 2.507(8) | 2.468(5) | O(3)–M–O(4) | 79.5(2) | 79.9(1) |
| P(1)–O(2) | 1.500(5) | 1.510(3) | M–O(2)–P(1) | 135.0(3) | 134.6(2) |
| P(1)–O(5) | 1.459(5) | 1.447(4) | M–O(3)–P(2) | 135.6(3) | 134.6(2) |
| P(1)–O(6) | 1.607(5) | 1.621(4) | M–O(4)–P(3) | 135.3(3) | 134.2(2) |
| P(1)–O(10) | 1.613(5) | 1.617(3) | | | |
| P(2)–O(3) | 1.507(5) | 1.511(3) | | | |
| P(2)–O(6) | 1.607(5) | 1.605(4) | | | |
| P(2)–O(7) | 1.449(5) | 1.453(4) | | | |
| P(2)–O(8) | 1.607(5) | 1.611(3) | | | |
| P(3)–O(4) | 1.505(5) | 1.512(3) | | | |
| P(3)–O(8) | 1.616(5) | 1.613(3) | | | |
| P(3)–O(9) | 1.449(5) | 1.449(4) | | | |
| P(3)–O(10) | 1.609(5) | 1.602(4) | | | |

小さくなっていることに対応していると考えられる。

シクロトリホスフェートは金属への配位に関与する酸素原子以外に、非配位の末端酸素原子を複数持っている。このため、シクロトリホスフェート錯体の固体状態においては、この非配位酸素原子に基づく相互作用が分子間で複数働くことが期待される。実際、タンタル錯体 1 のパッキング状態 (Fig. 2 (a)) を見ると、二つのアニオン性錯体分子が結晶学的な対称心の周囲に配置され、OH 配位子と他方の錯体のシクロトリホスフェート配位子の末端酸素原子の間には水素結合が存在している。すなわち二本の水素結合によって二つのアニオン性錯体は結晶中では擬似二量体を形成していると言える。水素結合部分の O(1)⋯O(5)* 間距離は 2.713(7) Å, O(1)–H(1)⋯O(5)* 結合角は 161.7° となっている。

これに対して、ニオブ錯体 2 においては (Fig. 2 (b)), OH 配位子は水素結合に関与していなかったが、結晶溶媒として含まれる塩化メチレン分子の炭素原子 (C(47)) が二つのシクロホスフェートの末端酸素原子に対して極めて近接した場所に位置していることが見出された (C(47)⋯O(9) = 3.105(8) Å, C(47)–H(47)⋯O(9) = 165.7°, C(47)⋯O(7) = 3.193(8) Å, C(47)–H(47)⋯O(9) = 153.2°)。近年、新しい非結合相互作用の一つとして C–H⋯O 水素結合が提唱され、タンパク質をはじめとする様々な分子のコンホメーションを規定する重要な因子として注目されている [19]。特に、C⋯O 間の距離が 3~4 Å, C–H⋯O の結合角が 150~180° の範囲内にあるとき、この相互作用が効果的に働くとされているが [20]、この条件と照らし合わせた場合、本ニオブ錯体においては比較的強い C–H⋯O 水素結合が形成され、結晶構造の安定化に寄与していることが判明した。分子内、分子間でシクロホスフェート配位子が C–H⋯O 水素結合を作ることを既に我々はパラジウム、白金錯体で見出しているが [6]、有効な C–H⋯O 水素結合を形成する点はシクロホスフェートの特徴の一つと言えるものである。

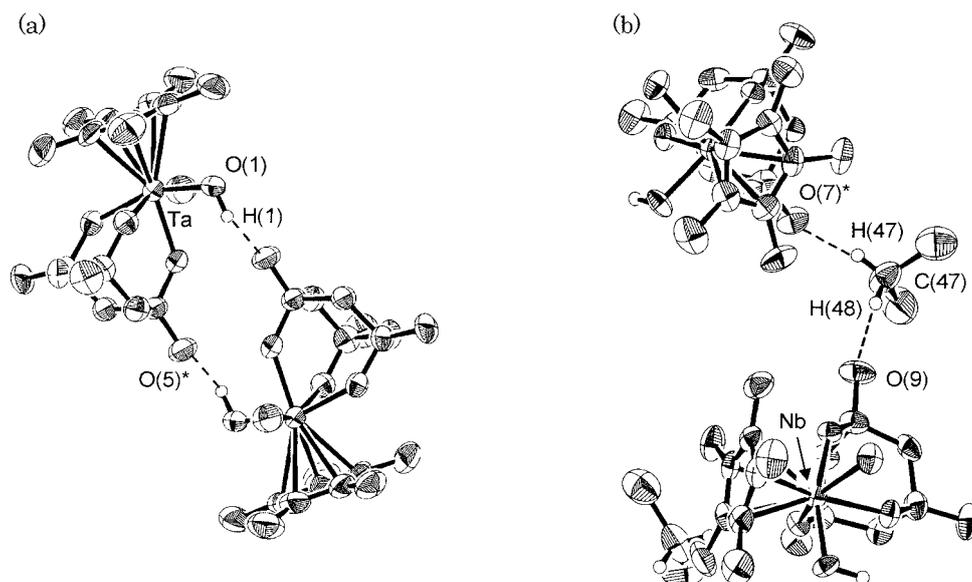


Figure 2 Intermolecular hydrogen bonds in the crystal packing views of 1-0.5Et₂O (a) and 2-CH₂Cl₂ (b).

以上のように、今回は初めての 5 族金属シクロホスフェート錯体を合成し、その構造についての知見を得ることができた。この結果はいまだ合成法、反応性および諸物性について十分調べられていないシクロホスフェート錯体を検討する上で有用なものであると考えている。

謝辞

本研究は中央大学理工学研究所の研究補助（2003 年度共同研究 I 類「無機材料科学に関連した遷移金属シクロホスフェートの開発」）を受けました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] F. J. Feher, T. A. Budzichowski: *Polyhedron*, **14**, 3239 (1995).
- [2] H. Weiner, R. G. Finke: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9831 (1999).
- [3] A. Durif: "Crystal Chemistry of Condensed Phosphates", Plenum Press, New York (1995).
- [4] (a) C. J. Besecker, W. G. Klemperer: *J. Organomet. Chem.*, **205**, C31 (1981). (b) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer: *Organometallics*, **4**, 564 (1985). (c) V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Main: *Inorg. Chem.*, **29**, 2345 (1990). (d) W. G. Klemperer, D. J. Main: *Inorg. Chem.*, **29**, 2355 (1990). (e) V. W. Day, W. G. Klemperer, S. P. Lockledge, D. J. Main: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2031 (1990). (f) V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, R. P. Planalp, P. W. Schiller, A. Yagasaki, B. Zhong: *Inorg. Chem.*, **32**, 1629 (1993). (g) W. G. Klemperer, B. Zhong: *Inorg. Chem.*, **32**, 5821 (1993).
- [5] S. Ryu, D. Whang, J. Kim, W. Yeo, K. Kim: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 205 (1993).
- [6] S. Kamimura, S. Kuwata, M. Iwasaki, Y. Ishii: *Dalton Trans.*, 2666 (2003).
- [7] S. Kamimura, H. Oka, T. Matsunaga, F. Ikeda, S. Kuwata, M. Iwasaki, T. Miyamoto, Y. Ishii: *The 52nd Symposium on Coordination Chemistry of Japan*, 1b-A04, Tokyo, Japan (2002).
- [8] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5008 (1988).
- [9] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 & 1999).

- [10] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla: *The DIRDIF-92 program system*, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands (1992).
- [11] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits: *The DIRDIF-94 program system*, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands (1994).
- [12] O. I. Guzyr, R. Siefken, D. Chakraborty, H. W. Roesky, M. Teichert: *Inorg. Chem.*, **39**, 1680 (2000).
- [13] H. Dorn, E. Vejzovic, V. A. Lough, I. Manners: *Can. J. Chem.*, **80**, 1650 (2002).
- [14] F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 187 (1991).
- [15] R. W. Quan, J. E. Bercaw, W. P. Schaefer: *Acta. Cryst.*, C47, 2057 (1991).
- [16] R. J. Errington, J. Ridland, K. J. Willett, W. Clegg, R. A. Coxall, S. L. Heath: *J. Organomet. Chem.*, **550**, 473 (1998).
- [17] H. Brunner, J.-C. Leblanc, D. Lucas, W. Meier, C. Moise, Y. Mugnier, B. Nuber, S. Rigny, A. Sadorge, J. Wachter: *J. Organomet. Chem.*, **566**, 203 (1998).
- [18] J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martinez-Carrera, P. Royo: *Organometallics*, **9**, 2846 (1990).
- [19] E. S. Meadows, S. L. De Wall, L. J. Barbour, F. R. Fronczek, M.-S. Kim, G. W. Gokel: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3325 (2000).
- [20] G. R. Desiraju, T. Steiner: "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology", Oxford University Press, New York (2001).