

緒言 酸化物表面上に金属錯体種を分散させた**固体触媒の均一系モデル**という観点から、酸素ドナー配位子を含む有機金属錯体の合成が近年活発に研究されている。また一方で、酸素ドナー配位子を基盤とする有機金属化合物は新しい**無機材料合成のためのシングルソースプレカーサ**としても期待されている。すなわち、あらかじめ構造と組成とが厳密に制御された有機金属化合物をまず調製し、これを焼成して内部構造の均一な無機材料を得ようとする考え方である。このような合成アプローチははまだ開発途上のものであるが、有機金属化学の新しい展開として興味深い。このような背景のもと、本研究では**未利用の酸素ドナー配位子としてシクロホスフェート ($P_nO_{3n})^{n-}$ に注目し、その有機金属錯体の開発**を行ってきた。シクロホスフェートは四面体構造の PO_4 ユニットが環状に連結されたポリ酸イオンで、 $n = 3 - 12$ 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されるが、実際にそれらを有機金属錯体の合成に利用した例は極めて少ない。以下では、本研究で見出した**チタンのシクロホスフェート錯体**について、合成と構造、溶液挙動の検討結果を述べる。

結果と考察 $(PPN)_4(P_4O_{12})$ と Cp^*TiCl_3 ($Cp^* = C_5Me_5$) との反応では、アニオン性二核錯体 $(PPN)_2[Cp^*Ti(P_4O_{12})]_2$ (**1**) が得られた。**1** はサドル形の P_4O_{12} 配位子 2 分子が 2 つの Cp^*Ti フラグメントを介して張り合わされた**特徴ある箱型の構造**を持ち、内部には細長い空洞が存在している。一方、 $[Cp^*TiCl(\mu-O)]_3$ と $(PPN)_4(P_4O_{12})$ との反応からは、クラウン形の P_4O_{12} 配位子を持つ $(PPN)[Cp^*Ti(\mu-O)]_3(P_4O_{12})$ (**2**) が生成した。**2** は P_4O_{12} のオキソプラットホーム上に三核チタンユニットを載せた**かご状錯体**である。**2** の $^31P\{^1H\}$ NMR は室温で $\delta -33.6$ にブロードな一種のシグナルを示すのみであるが、 $-80^\circ C$ では $\delta -30.3, -37.0$ に 2 種のダブルレットを与えた。この動的な NMR 挙動は P_4O_{12} 配位子と Ti_3O_3 ユニットの**相対的な回転運動**に起因すると考えられる。

また、 $[Cp^*TiCl_2(\mu-O)]_2$ 、 $[Cp^*TiCl(\mu-O)]_3$ と $(PPN)_3(P_3O_9)$ との反応はそれぞれ二核錯体 $(PPN)_2[Cp^*Ti(P_3O_9)]_2(\mu-O)$ (**3**) ならびに三核錯体 $(PPN)[Cp^*Ti(\mu-O)]_3Cl(P_3O_9)$ (**4**) を収率 80–84 % で与えた。 P_3O_9 配位子が架橋配位となった錯体はこれらが初めての例である。今回の結果には、金属錯体の構造や性質に応じて自在な配位様式を取るシクロホスフェートの性質がよく表れている。

