

## 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

研究代表者 研究員 石井 洋一 (中央大学理工学部)

共同研究者 研究員 福澤 信一 (中央大学理工学部)

共同研究者 研究員 大石 克嘉 (中央大学理工学部)

### 1 はじめに

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から、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や、それ自身触媒活性も示すヘテロポリ酸などを酸素ドナー配位子として持つ金属錯体の合成研究が盛んに行なわれるとともに、それらの反応性についても特徴あるものが報告されるようになった [1]。一方、このような酸素表面モデルとしての興味に加えて、酸素ドナー配位子を基盤とする有機金属錯体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が高まっている。すなわち、あらかじめ構造と組成とが厳密に制御されたSi-O-MやP-O-M (M=金属原子) などの骨格要素を有する有機金属錯体をまず調整した後にこれを焼成することで、内部構造の均一な無機化合物を得ようとする考え方である [2]。このような合成アプローチは開発途上のものであるが、有機金属錯体化学の新しい展開として興味深い。

以上の背景のもと、本研究では上記の酸化物担持触媒モデルと無機材料合成の前駆体の両面から期待される酸素ドナー配位子として、シクロホスフェート ( $P_nO_{3n}$ ) $^{n-}$  に注目した。本配位子は四面体構造のPO<sub>4</sub>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が知られており、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。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が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極めて少なかった。そこで本研究では、シクロホスフェートが有機金属錯体合成においてどのような配位挙動を取り、どのような構造的特徴を持った錯体を与えるのかを前周期、後周期遷移金属のそれぞれについて明らかとすることを目的とした。本年度は5族および10族金属の単核シクロトリホスフェート錯体と、8-10族金属の多核シクロテトラホス

フェート錯体を中心に検討したので、以下にその結果を報告する。

### 2 Pd(II), Pt(II), Pt(IV) を含むシクロトリホスフェート錯体の合成、構造と溶液内挙動

六員環構造のシクロトリホスフェート ( $P_3O_9^{3-}$ ) を有する有機金属錯体は Klemperer らにより先駆的な研究が行なわれ、その反応性についても若干の検討はなされていたが、導入された遷移金属はごく限定されたものであった [3]-[5]。そこで、これまでに合成例がない10族遷移金属のパラジウムおよび白金を含む  $P_3O_9$  錯体の合成を試みた。Pd(II) および Pt(II) は平面四配位を取る傾向が強いいため、それらの金属中心が本来 *fac* 配置の三座配位子として機能すると考えられる  $P_3O_9$  配位子と錯体を形成する場合には動的挙動が期待される。そこでこれをプローブとして  $P_3O_9$  錯体の性質を探ることとした [6]。

まず、 $[Pd(Me_2CO)_2(PPh_3)_2]^{2+}$  を  $(PPN)_3(P_3O_9)$  [ $PPN = (PPh_3)_2N^+$ ] と反応させることで、アニオン性錯体  $(PPN)[Pd(PPh_3)_2(P_3O_9)]$  (**1a**) を収率 10% で得た (Scheme 1)。**1a** は固体状態において2つのホスフィンとイス形構造の  $P_3O_9$  配位子の2つの末端酸素原子がパラジウムへ配位した平面四配位構造を取り、 $P_3O_9$  の第三のアキシャル末端酸素原子 (O(3)) とパラジウムとの間には弱い相互作用が存在する [Fig. 1(a);  $Pd \cdots O(3) = 2.902(5) \text{ \AA}$ ]。また、この末端酸素原子とホスフィンのオルト位CHは  $C-H \cdots O$  水素結合の形成を示唆する極めて近い距離  $O(3) \cdots C(2) = 3.185(9)$ ,  $O(3) \cdots H(1) = 2.25 \text{ \AA}$ ,  $O(3) \cdots H(1)-C(2) = 167.3^\circ$  に位置していた [7]。錯体 **1a** の  $^{31}P\{^1H\}$  NMR スペクトルは  $\delta -15.9$  に  $P_3O_9$  に帰属される一本のシングレットを示したことから、**1a** が金属周りの擬回転運動に起因したフラクショナルな錯体であることが判明したが、低温測定 ( $-60^\circ C$ ) においてもそのスペクトルに変化は観測されなかった。

同様の方法で、ホスフィンの種類が異なるパラジウム錯体  $(PPN)[Pd(PMePh_2)_2(P_3O_9)]$  (**1b**) ならびに白金錯体  $(PPN)[Pt(PPh_3)_2(P_3O_9)]$  (**2a**),  $(PPN)[Pt(PMePh_2)_2(P_3O_9)]$  (**2b**),  $(PPN)[Pt(dppe)(P_3O_9)]$  (**2c**;  $dppe =$

Scheme 1



	M	PR <sub>3</sub>		M	PR <sub>3</sub>
1a	Pd	PPh <sub>3</sub>	2b	Pt	PMePh <sub>2</sub>
1b	Pd	PMePh <sub>2</sub>	2c	Pt	1/2 dppe
2a	Pt	PPh <sub>3</sub>	2d	Pt	1/2 dppb

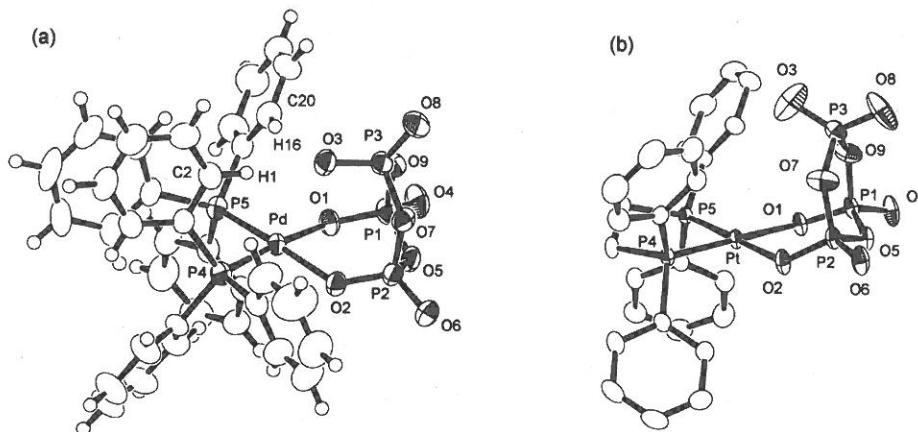
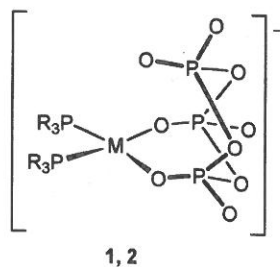


Fig.1 Ortep drawings of the anionic parts in 1a (a) and 2c (b). Hydrogen atoms of 2c are omitted for clarity.

Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), (PPN)[Pt(dppb)(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)] (2d; dppb = Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) を収率 43–84% で得た。これらの錯体も 1a と同様のフラクショナルリティを示すが、その <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR の低温測定において、白金錯体 2a および 2b では -60°C 付近でシグナルのブロードニングが、さらに 2c および 2d では -50°C 以下でシグナルの分裂が観測され、特にキレートホスフィンを有する後者 2つの錯体においては配位酸素原子の交換が遅くなっていることが判明した。

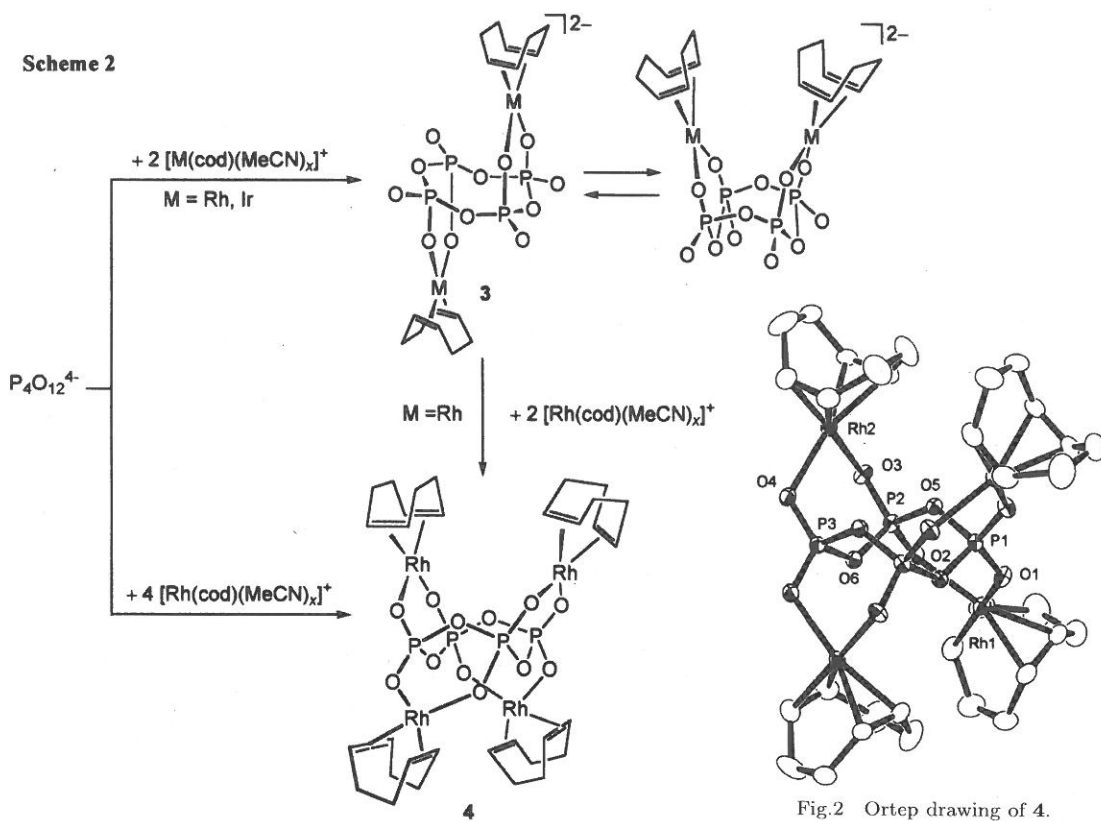
一連の白金錯体について X 線解析を行ったところ、2a および 2b はパラジウム錯体 1a とその構造において大きな差異はなく、P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 配位子のコンホメーションはいずれもイス形となっていたが、dppe 錯体 2c [Fig. 1 (b)] においては P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 配位子は P(1)O(9)P(3)O(7)P(2) がほぼ平面をなす特徴的な配座となり、Pt...O(3) 間の相互作用はなくなっていた。このことから 2c のコアレシ温度が他に比べて高かったのは、P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 配位子のコンホメーション変化に伴って O(3) が Pt から離れ、擬回転運動の 5 配位中間体をとりにくくなったためであると理解できる。一方、2d では P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 配位子は通常のイス形となり、Pt...O(3) 距離 [3.030(4)Å] も他の白金錯体と変わらないが、擬回転運動の際には dppb 配位子の架橋メチレン鎖の反転過程が障害

要因として働き、結果として 2d のコアレシ温度が他に比べて上昇したものと考察された。また、dppb 錯体 2d の擬回転運動に関して温度可変 NMR スペクトルを用いて熱力学的な解析を試みたところ、 $\Delta G^\ddagger_{233} = 42 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 45 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 10 \pm 6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と各パラメータが算出された。活性化エントロピーが比較的小さな値であることはこの擬回転運動が会合機構によることとよく符合する。

### 3 Rh(II), Ir(II), Ru(II), Pd(II) を含むシクロテトラホスフェート錯体の合成

八員環構造のシクロテトラホスフェート (P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>) に関しては有機金属錯体の合成例はなく、その配位挙動は未知であるが、架橋多座配位子として複数の金属中心をその八員環骨格上に集積できる能力があるものと期待される。そこで後周期遷移金属の P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 錯体について検討を行った [8]。

(PPN)<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) に等モルの [M(cod)Cl]<sub>2</sub> (M=Rh, Ir; cod=1,5-cyclooctadiene) を反応させたところ、アニオン性二核錯体 (PPN)<sub>2</sub>{[M(cod)]<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)} [M=Rh (3a), Ir (3b)] を 68–82% の収率で得た。X 線解析によれば 3 は固体状態において 2 つの金属原子が環の上下に 1 つずつ結



合した *trans* 構造を持ち、 $P_4O_{12}$  配位子はイス形のコホメーションとなっている。これに対して、室温の  $^{31}P\{^1H\}$  NMR では  $P_4O_{12}$  に帰属されるシグナルが 2 種類観測されたことから **3a**:  $\delta -18.4, -18.5$  (s, 1:8); **3b**:  $\delta -16.4, -16.9$  (s, 1:3), 異性体の存在が示唆された。興味深いことにこの 2 種のシグナルは温度によってその強度比が変化し、室温と  $-60^\circ C$  とではメジャーな化学種が異なっていた。また、**3a** と **3b** を室温下溶液中に混合しても金属フラグメントのスクランプリングは観測されなかった。以上のことから **3** は溶液中において分子内での  $M(cod)$  フラグメントの転位により *trans/cis* の平衡混合物として存在しているものと推定される (Scheme 2)。

一方、4 当量の  $[Rh(cod)(MeCN)_x]^+$  と  $(PPN)_4(P_4O_{12})$  との反応を試みたところ、無電荷のロジウム四核錯体  $\{[Rh(cod)]_4(P_4O_{12})\}$  (**4**) が収率 23% で得られた (Fig. 2)。この四核錯体 **4** は、ロジウム二核錯体 **3a** に 2 当量の  $[Rh(cod)(MeCN)_x]^+$  を反応させても得られる。X 線結晶構造解析から **4** は  $P_4O_{12}$  環の上下に 2 つずつのロジウム原子が交互に結合した特異な構造を取り、 $P_4O_{12}$  配位子は **3a** のイス形からサドル形へと変化して、4 つのロジウムフラグメントの集積に対応していることが分かった。これは  $P_4O_{12}$  配位子の柔軟な構造を反映した特徴的な挙動である。また

**4** は **3a** の *cis* 体に対応する部分骨格を含んでいるが、このことは、**3** が溶液中において *cis/trans* 異性体混合物として存在していることを間接的に支持していると言える。この他、二核ルテニウム錯体  $\{[Ru(PPh_3)_2(MeCN)_2]_2(P_4O_{12})\}$  および二核パラジウム錯体  $(PPN)_2\{[Pd(\pi\text{-ally})]_2(P_4O_{12})\}$  の合成と構造解析にも成功している。

#### 4 Nb(V), Ta(V) を含むシクロトリホスフェート錯体の合成

後周期遷移金属シクロホスフェート錯体と比較して、前周期遷移金属の錯体はさらに例も少なく、未知の領域である。本研究では特に 5 族遷移金属に注目して  $P_3O_9$  錯体の合成を検討した [9]。

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_3(P_3O_9)$  と等モルの  $[Cp^*TaCl_4]$  との反応から、アニオン性タンタル錯体  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[Cp^*TaCl(OH)(P_3O_9)]$  (**5**) を無色結晶として収率 24% で、また、 $(PPN)_3(P_3O_9)$  と等モルの  $[Cp^*NbCl_4]$  との反応からは同様のアニオン性ニオブ錯体  $(PPN)[Cp^*NbCl(OH)(P_3O_9)]$  (**6**) を橙色結晶として収率 42% で、それぞれ得た。これらの錯体の  $^{31}P\{^1H\}$  NMR においては、 $P_3O_9$  配位子に帰属される三種のトリプレット  $[M=Ta: \delta -20.8$  ( $J=19\text{Hz}$ ),  $-21.0$  ( $J=19\text{Hz}$ ),  $-22.3$  ( $J=19\text{Hz}$ );  $M=Nb: \delta -20.1$  ( $J=18\text{Hz}$ ),  $-21.2$

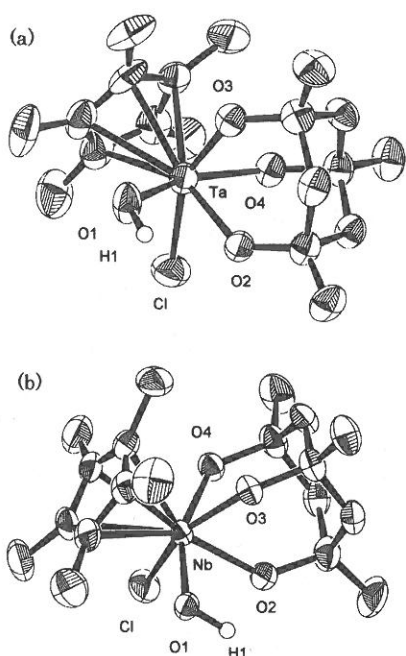


Fig. 3 Ortep drawings of the anionic parts in  $5 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$  (a) and  $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b).

( $J=18\text{Hz}$ ),  $-21.6$  ( $J=18\text{Hz}$ )] がそれぞれ観測され、両錯体ともに  $\text{P}_3\text{O}_9$  配位子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。さらに、 $^1\text{H}$  NMR では両錯体とも  $\text{Cp}^*$ 配位子ならびに  $\text{OH}$  配位サイトに帰属されるシングレット ( $M=\text{Ta}$ :  $\delta$  2.32 (15H), 8.98 (1H);  $M=\text{Nb}$ :  $\delta$  2.18 (15H), 11.6 (1H)) を示し、これらが  $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\text{OH})(\text{P}_3\text{O}_9)]^-$  ( $M=\text{Ta}, \text{Nb}$ ) 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。シクロホスフェートの5族遷移金属錯体として **5** および **6** は最初の例である。

より詳細な構造は、 $5 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$  および  $6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の X線結晶構造解析によって決定した (Fig. 3)。錯体 **5**, **6** 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  $\text{P}_3\text{O}_9$  配位子の三つの酸素原子が、残りの配位サイトを  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$  がそれぞれ占める構造であるが、立体的に大きな  $\text{Cp}^*$ 配位子の影響により両錯体ともに理想的なオクタヘドラル構造からはかなり歪んでいる。またニオブ錯体 **6** においては、結晶溶媒として含まれる塩化メチレン分子が二つのシクロホスフェートの末端酸素原子に対して  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  水素結合を形成していることが見出された。パラジウム、白金錯体と並んでニオブ錯体でもこのような構造が存在することから、有効な  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  水素結合を形成する傾向が強い点はシクロホスフェートの特徴の一つと見なすことができよう。

## 参考文献

- [1] F. J. Feher, T. A. Budzichowski: "Silasesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry," *Polyhedron*, **14**, 3239–3253, 1995.
- [2] M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, R. Murugavel: "Molecular phosphonate cages: model compounds and starting materials for phosphate materials," *Acc. Chem. Res.*, **32**, 117–126, 1999.
- [3] C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer: "The trimetaphosphate ligand in organometallic chemistry," *Organometallics*, **4**, 564–570, 1985.
- [4] V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Main: " $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$  and  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  complexes of (cyclooctadiene)iridium(I)," *Inorg. Chem.*, **29**, 2345–2355, 1990.
- [5] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, R. P. Planalp, P. W. Schiller, A. Yagasaki, B. Zhong: "Synthesis and characterization of ruthenium complexes containing tridentate  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$ , and  $\text{Cp}^*\text{TiW}_5\text{O}_{18}^{3-}$  ligands," *Inorg. Chem.*, **32**, 1629–1637, 1993.
- [6] S. Kamimura, S. Kuwata, M. Iwasaki, Y. Ishii: "Synthesis, structures and solution behaviour of cyclotriphosphato complexes of Pd(II), Pt(II) and Pt(IV)," *Dalton Trans.*, 2666–2673, 2003.
- [7] G. R. Desiraju, T. Steiner: "The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology," Oxford University Press, 2001.
- [8] S. Kamimura, S. Kuwata, M. Iwasaki, Y. Ishii: "Synthesis and characterization of cyclotetraphosphato complexes of Rh(I), Ir(I), Ru(II), and Pd(II)," *Inorg. Chem.*, **43**, 399–401, 2004.
- [9] 上村 聡, 大石克嘉, 福澤信一, 石井洋一: "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", 中央大学理工学研究所論文集, **9**, 43–50, 2003.