

バナジウム酸化物と結合した β -メタリルロジウム錯体の構造解析

分析センター 赤司治夫

はじめに

今回、わたしは β -メタリル基をもつ有機ロジウム錯体をバナジウムポリオキソ酸イオン $V_4O_{12}^{4-}$ と反応させることにより、バナジウム酸化物と結合した、新しい V_4O_{12} 環の立体異性体を含む β -メタリルロジウム錯体の合成に成功した。この化合物の構造解析に関する部分を中心に報告する。

結晶構造解析

$[(n-C_4H_9)_4N]_2[\{(\eta-C_4H_7)_2Rh\}_2(V_4O_{12})] \cdot CH_2Cl_2$ (A) は、 β -メタリル基をもつ2つの有機ロジウム基が、 V_4O_{12} 環の末端酸素原子に結合した構造である。ORTEP図をFig. Aに示す。結晶Aの結晶学的データと中心骨格内の主な原子間距離をTable IとTable IIにそれぞれ示しておく。バナジウム四つの作る平面の中心に対称心が存在している。

今回報告した錯体Aのように V_4O_4 の8員環がTBC構造をもっている例はほかにない。また π -アリアル基が結合した陰イオン性の有機金属錯体は、今回報告した錯体Aが最初の例である。

以上の構造解析を行うに当っては、分析センターのX線構造解析装置により結晶のX線回折データを集め、情報処理センターのFACOM M380を用いて計算を行ない構造を解いた。解析プログラムにはCRYSTAN90を用いた。CRYSTAN90はこれまで結晶学の知識や多少の経験が必要といわれていた結晶の空間群の決定や、原子座標の対称操作などわずらわしかった部分がかかなり自動化されており、初心者には非常に扱いやすいプログラムといえる。しかし、自動化によって犠牲にされている部分もあり今後の検討課題である。

おわりに

X線結晶構造解析法は、構造を知りたい化合物の単結晶が得られさえすれば、その構造を直接的に見ることのできる強力な分析法として、本学の分析センターにおいても最近その利用者が急増している。このような状況下で、これまで一部のX線の専門家だけが行っていた構造解析を結晶学の知識のないいわゆる素人でも使うことができるような解析プログラムが必要になってきている。本学では、化学科の柴原教授らによりUNICS (The Universal Crystallographic Computation Program System), SHELXS-86および、CRYSTAN90等を用いた強力な構造解析計算プログラムが整備されており、初心者から専門家までの幅広

いニーズに対応している。また現在、分析センターと柴原教授のグループとが、共同で UNICS の最新改良版である、UNICS III を導入中である。

X線による構造解析の一般的な需要が急増する現在、各ユーザーのレベルと必要にあった、構造解析計算プログラムの充実をはかっていく予定である。

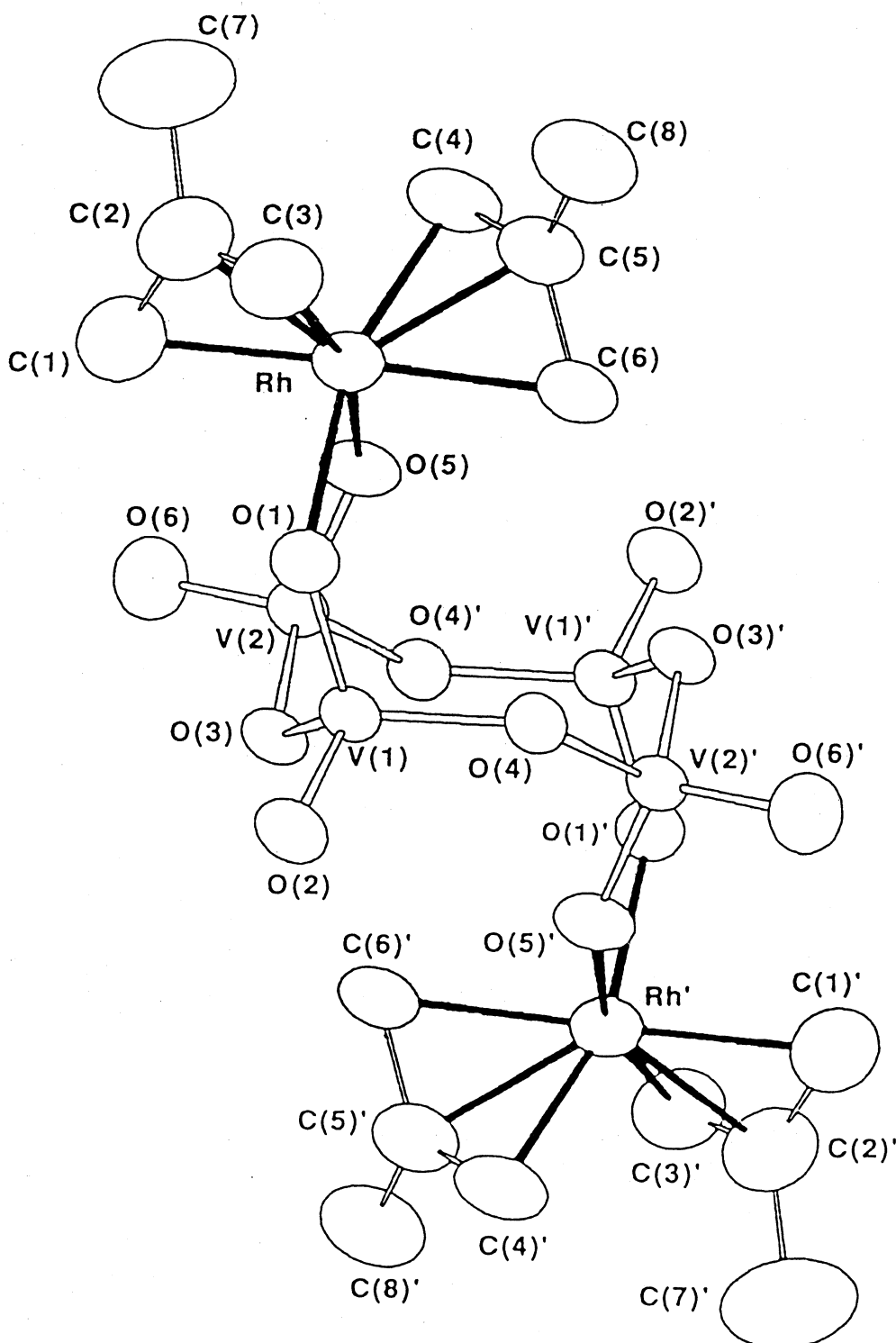


Fig. A. ORTEP diagram of $[\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]^{2-}$ with the atom-numbering scheme

Table I. Crystallographic Data for $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\{[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}]_2(\text{V}_4\text{O}_{12})\}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

formula	$\text{C}_{49}\text{H}_{102}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Rh}_2\text{V}_4$
M.W.	1391.84
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	17.151(2)
$b/\text{\AA}$	14.804(1)
$c/\text{\AA}$	15.150(2)
$\beta/^\circ$	110.79(1)
$V/\text{\AA}^3$	3596.2(6)
Z	2
$D_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$	1.637
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	10.4
scan range	$2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$
No. of reflections	5015 ($ F_o > 6.0\sigma(F_o)$)
R/R_w^*	0.074/0.113

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

$$w^{-1} = [(\sigma(F_o)^2 + (0.040F_o)^2)]$$

Table II. Selected Interatomic Distance (\AA) in $[(n\text{-Bu}_4\text{N}]_2\{[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}]_2(\text{V}_4\text{O}_{12})\}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Rh - O(1)	2.198(5)	V(1) - O(3)	1.802(5)
Rh - O(5)	2.150(5)	V(2) - O(3)	1.820(5)
Rh - C(1)	2.198(15)	V(1) - O(4)	1.804(6)
Rh - C(2)	2.100(13)	V(2) - O(4)	1.791(5)
Rh - C(3)	2.086(9)	C(1) - C(2)	1.384(18)
Rh - C(4)	2.068(10)	C(2) - C(3)	1.368(22)
Rh - C(5)	2.144(12)	C(4) - C(5)	1.379(17)
Rh - C(6)	2.226(12)	C(5) - C(6)	1.428(15)
V(1) - O(1)	1.670(5)	C(2) - C(7)	1.691(24)
V(2) - O(5)	1.652(5)	C(5) - C(8)	1.575(14)
V(1) - O(2)	1.628(6)		
V(2) - O(6)	1.612(7)		