

Tri- μ -oxo-bis[5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinatoniobium(V)]の構造解析

安原 昌輝・赤司 治夫

岡山理科大学フロンティア理工学研究所

2020年12月15日受理

Tri- μ -oxo-bis[5, 10, 15, 20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinatoniobium(V)] ($= [\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$) の単結晶を用いて、その結晶構造を明らかにした。結晶学的データは次の通り: crystal system tetragonal, space group $I4_1/a$ (#88), Lattice parameters; $a = 26.182(4)$ Å, $c = 30.733(4)$ Å, $V = 21067(5)$ Å³, $Z = 8$, $R1 = 0.0856$, $wR = 0.2451$. $[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ は Nb(TFPP)が3つの酸素原子によって、もう一方のNb(TFPP)と架橋して二量化した構造をとっている。ニオブ原子は、ポルフィリン環の窒素原子4つと酸素原子3つとに結合しており、歪んだ7配位面冠三方柱型構造をとっていた。

1. Introduction

酸化反応は工業的プロセスの中で最も重要な反応のひとつであるが、その多くのプロセスでは環境リスクの高い、重金属塩や窒素酸化物などの古典的な酸化触媒が使われている。このような背景から、環境に負荷の低い酸化触媒を使った酸化反応プロセスを開発することは社会的要請が高い研究課題である。

我々は、フッ素化クロリン5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl(*N*-methyl)iminomethano)chlorin($= \text{H}_2\text{TFPC}$)を配位子とする金属錯体を合成し、それらの錯体を酸化反応の触媒として応用する研究を行ってきた。例えば、 H_2TFPC を配位子とする亜鉛錯体が、空気中の酸素を酸化剤とするアミンの光酸化反応の触媒となることを報告している。¹⁾

我々は、 H_2TFPP を配位子とするニオブ錯体、これまでにポルフィリンを配位子とするニオブ錯体は、5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin($= \text{H}_2\text{TPP}$)やmeso-tetra-*p*-tolylporphyrin($= \text{H}_2\text{TTP}$)を配位子とするものが報告されているが、その数は少ない。^{2),3)}

本論文では、tri- μ -oxo-bis[5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinatoniobium(V)] ($= [\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$)について、単結晶構造解析の結果を報告する。

2. Experimental

H_2TFPP と塩化ニオブ(V)より単離した赤色粉末をジクロロメタン/ヘキサンより再結晶して、赤色柱状結晶を得た。

この結晶をFOMBLIN OILでコーティングし、Mounted Cryoloop (HAMPTON RESEARCH社製)に固定した。測定は、Rigaku Saturn724自動X線回折計上で、Graphite

monochromatorにより単色化したMoKa線を用いて行った。測定中は、吹付低温装置を用いて、結晶を-180°Cに保った。構造解析は直接法(SHELX97)⁴⁾を用いて初期構造を決定した後、Full matrix最小二乗法とD合成を繰り返し、水素原子を除くすべての原子位置を決定した。水素原子は、幾何学的計算(C-H 0.95 Å)によりその位置を決定した後、riding model(水素原子が結合している炭素原子に対して、 $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$)を用いて原子位置の精密化を行った。最終的に行ったD合成の結果から、化学的に意味のあるピークは発見されなかった。すべての計算はProgram package Crystal Structure 4.2を用いて行った。⁵⁾

3. Results and discussion

H_2TFPP と塩化ニオブをベンズニトリル中で反応することで、 H_2TFPP を配位子とするNb錯体、 $[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ を合成し、その単結晶を用いて $[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ の構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。

$[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ の結晶学的パラメーターおよび結晶精密化のパラメーターをTable 1に示した。

ニオブ原子は、ポルフィリン環の窒素原子4つと酸素原子3つとに結合しており、歪んだ7配位面冠三方柱型構造をとっていた。ニオブ原子はTFPP骨格の平面上から上に1.01 Å浮き出していた。構造解析にあたって、結晶溶媒としてヘキサンが1分子含まれていたが、ディスオーダーが激しかったため、PLATON/SQUEEZEを用いて溶媒の電子密度を差し引いた。

$[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ は、Nb(TFPP)が3つの架橋酸素原子によって、もう一方のNb(TFPP)と結合した二量体構造をとっている(Figure 1a)。O2原子が結晶学的

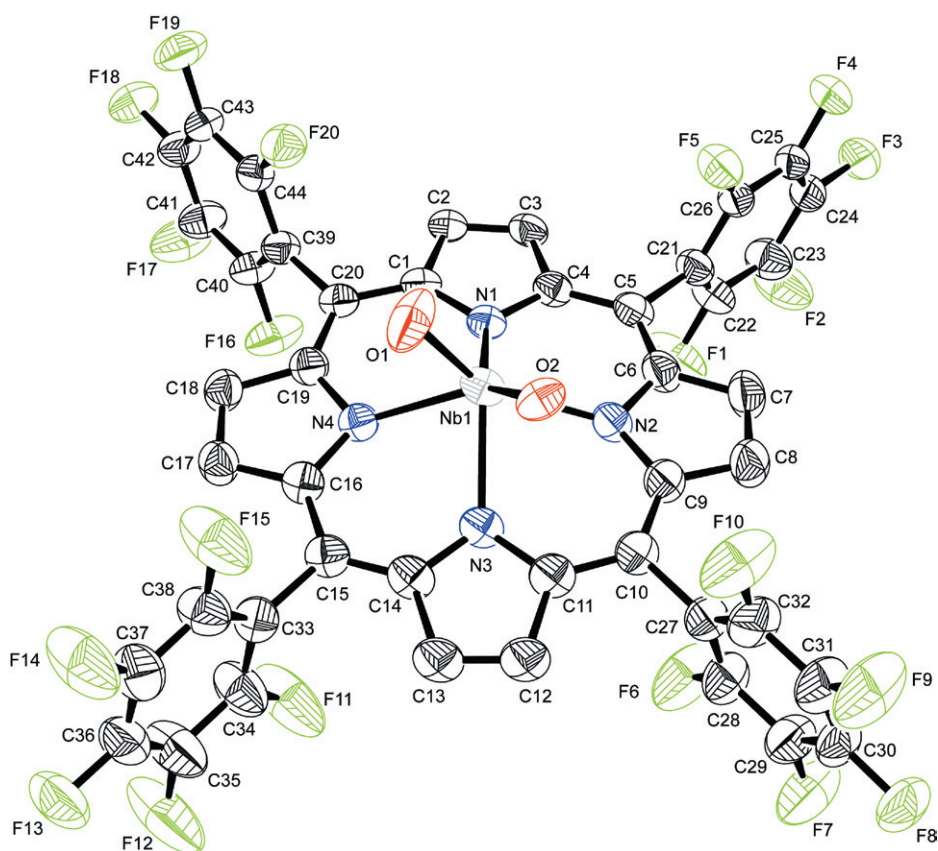


Figure 1b ORTEP drawing of $[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$ (the crystallographically related atoms are omitted for clarity).

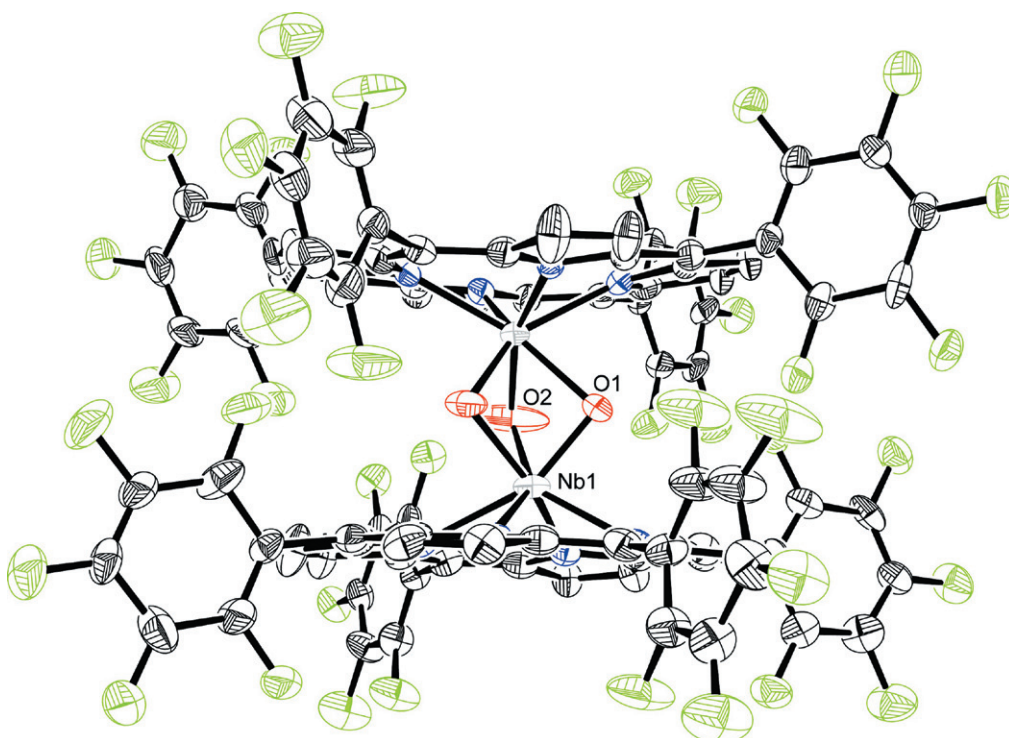


Figure 1a ORTEP drawing of $[\text{Nb}(\text{TFPP})_2\text{O}_3]$.

特殊等価位置上に乗っているため、Figure 1bに示した原子のみが結晶学的に独立な原子である。水素を除く各原子の座標 (Atomic coordinates and $B_{\text{iso}} / B_{\text{eq}}$) を Table 2, 水素原子の座標 (Atomic coordinates and B_{iso} involving hydrogen atoms) を Table 3に、また異方性パラメーターのリスト (anisotropic displacement parameters) を Table 4に示した。各原子間の結合距離を Table 5 (Bond lengths (Å)) と Table 6 (Bond length involving hydrogen (Å)) に、結合角を Table 7 (Bond Angles ($^{\circ}$)) にそれぞれまとめた。

4. References

- 1) K. Marui, A. Nomoto, H. Akashi, A. Ogawa, *Synthesis* **2016**, 48(1), 31-42.
- 2) C. Lecomte, J. Protas, P. Richard, J. Barbe and R. Guillard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2, 247-250.
- 3) C. Lecomte, J. Protas, R. Guillard, B. Fliniaux and P. Fournari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 8, 1306-1313.
- 4) Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* 64, 112-122.
- 5) Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2017). Tokyo 196-8666, Japan.

Table 1. Crystal and structure refinement data for $[\{\text{Nb}(\text{TFPP})\}_2\text{O}_3]$

chemical formula	$\text{C}_{88}\text{H}_{16}\text{F}_{40}\text{N}_8\text{Nb}_2\text{O}_3$
fw	2178.90
crystal system	tetragonal
space group	$I4_1/a$ (#88)
a , Å	26.182(4)
c , Å	30.733(4)
V , Å ³	21067(5)
Z	4
D_{calc} , g/cm ³	1.374
F_{000}	8528
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, cm ⁻¹	3.339
T , K	93
No. of reflections Measured	Total: 156013
Corrections	Lorentz-polarization Absorption (trans. factors: 0.744–0.967)
No. Variables	636
Reflection / Parameter Ratio	17.11
R ; $wR2$ (all data)	0.0953; 0.2451
RI ($I > 2.00\sigma(I)$)	0.0856
Goodness of Fit Indicator	1.086
Max Shift / Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map, e ⁻ / Å ³	3.02
Minimum peak in Final Diff Map, e ⁻ / Å ³	-2.26

Table 2. Atomic coordinates and $B_{\text{iso}}/B_{\text{eq}}$

atom	x	y	z	B_{eq}
Nb1	0.55297(2)	0.24411(2)	0.12762(2)	3.229(13)
F1	0.73796(15)	0.35493(16)	0.1939(2)	9.66(16)
F2	0.77958(19)	0.44272(19)	0.2244(3)	12.3(2)
F3	0.72306(17)	0.52799(13)	0.22901(17)	7.67(11)
F4	0.62460(19)	0.52569(15)	0.2053(2)	9.41(15)
F5	0.58249(16)	0.43875(15)	0.1740(2)	8.75(14)
F6	0.65878(15)	0.1420(2)	0.26922(13)	8.26(13)
F7	0.66240(17)	0.1013(2)	0.35001(14)	8.55(13)
F8	0.58055(16)	0.10771(15)	0.40316(10)	6.32(8)
F9	0.49562(18)	0.1543(2)	0.37483(13)	9.00(14)
F10	0.49038(14)	0.1934(2)	0.29373(13)	8.04(13)
F11	0.63412(12)	0.03752(14)	0.08002(16)	6.87(10)
F12	0.61661(14)	-0.05956(14)	0.05322(16)	7.04(10)
F13	0.52025(13)	-0.09024(11)	0.03451(10)	4.88(6)
F14	0.44145(11)	-0.02361(11)	0.04228(10)	4.57(6)
F15	0.45851(11)	0.07285(11)	0.06984(10)	4.50(6)
F16	0.70180(12)	0.26544(15)	-0.02095(10)	5.60(7)

atom	x	y	z	Beq
F17	0.71321(13)	0.28851(17)	-0.10585(10)	6.35(9)
F18	0.63245(13)	0.32236(13)	-0.15262(9)	5.17(6)
F19	0.53978(12)	0.33133(14)	-0.11471(11)	5.53(7)
F20	0.52687(11)	0.30565(11)	-0.03019(10)	4.48(5)
O1	0.51460(14)	0.29336(19)	0.10333(18)	6.65(12)
O2	0.50000	0.25000	0.17311(14)	3.79(8)
N1	0.61323(14)	0.29583(13)	0.10060(11)	3.14(6)
N2	0.59858(14)	0.26267(14)	0.18685(11)	3.29(6)
N3	0.56405(14)	0.16433(14)	0.15693(11)	3.33(6)
N4	0.57994(12)	0.19841(13)	0.07020(11)	2.92(6)
C1	0.61862(16)	0.30533(16)	0.05640(14)	3.21(7)
C2	0.64164(19)	0.35463(17)	0.04903(15)	3.73(8)
C3	0.65095(19)	0.37510(18)	0.08872(16)	3.89(8)
C4	0.63294(17)	0.33893(17)	0.12053(14)	3.36(7)
C5	0.63596(18)	0.34522(17)	0.16589(15)	3.54(8)
C6	0.62108(18)	0.30909(17)	0.19613(15)	3.62(8)
C7	0.6295(2)	0.3134(2)	0.24252(15)	4.24(9)
C8	0.6126(2)	0.2705(2)	0.26100(15)	4.26(9)
C9	0.59317(18)	0.23826(19)	0.22635(14)	3.71(8)
C10	0.57399(18)	0.18965(18)	0.23303(14)	3.61(8)
C11	0.56093(18)	0.15461(19)	0.20054(15)	3.79(8)
C12	0.5463(2)	0.1025(2)	0.20763(17)	4.88(11)
C13	0.5415(2)	0.0807(2)	0.16795(17)	4.91(11)
C14	0.55382(18)	0.11919(18)	0.13656(15)	3.73(8)
C15	0.55603(16)	0.11142(17)	0.09236(14)	3.41(7)
C16	0.56963(15)	0.14801(16)	0.06153(13)	3.04(7)
C17	0.57454(17)	0.13752(17)	0.01592(14)	3.36(7)
C18	0.58724(17)	0.18220(17)	-0.00345(14)	3.39(7)
C19	0.59112(15)	0.22006(16)	0.03074(13)	2.99(7)
C20	0.60680(16)	0.27042(16)	0.02377(13)	3.11(7)
C21	0.6600(2)	0.39430(18)	0.18224(15)	3.83(8)
C22	0.7097(2)	0.3972(2)	0.1953(3)	5.86(14)
C23	0.7316(3)	0.4419(3)	0.2109(3)	7.01(18)
C24	0.7025(3)	0.4846(2)	0.2141(2)	5.54(12)
C25	0.6525(3)	0.4830(2)	0.2026(2)	5.67(13)
C26	0.6314(2)	0.4387(2)	0.1865(2)	4.95(11)
C27	0.57461(19)	0.16860(19)	0.27886(15)	3.80(8)
C28	0.6175(2)	0.1461(2)	0.29470(17)	4.89(11)
C29	0.6202(2)	0.1249(3)	0.33607(19)	5.27(11)
C30	0.5780(2)	0.1274(2)	0.36241(16)	4.66(10)
C31	0.5357(2)	0.1500(3)	0.34821(17)	5.42(12)
C32	0.5332(2)	0.1713(3)	0.30662(16)	5.14(11)
C33	0.54659(17)	0.05805(17)	0.07649(14)	3.42(7)
C34	0.58574(19)	0.0233(2)	0.07138(18)	4.42(9)
C35	0.5778(2)	-0.0264(2)	0.05798(19)	4.64(10)
C36	0.5286(2)	-0.04225(17)	0.04832(15)	3.88(8)
C37	0.48904(18)	-0.00863(18)	0.05225(14)	3.56(8)
C38	0.49788(18)	0.04088(17)	0.06616(13)	3.41(7)
C39	0.61407(17)	0.28568(16)	-0.02257(14)	3.24(7)
C40	0.66120(18)	0.2821(2)	-0.04307(15)	3.86(8)
C41	0.6677(2)	0.2945(2)	-0.08693(15)	4.28(9)
C42	0.6268(2)	0.31141(19)	-0.11026(15)	4.00(8)

$$B_{eq} = 8/3 \pi^2 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Table 3. Atomic coordinates and B_{iso} involving hydrogen atoms

atom	x	y	z	B_{iso}
H1	0.64888	0.36981	0.02164	4.475
H2	0.66643	0.40722	0.09448	4.668
H3	0.64437	0.34168	0.25717	5.082
H4	0.61325	0.26260	0.29116	5.111
H5	0.54108	0.08637	0.23496	5.856
H6	0.53175	0.04640	0.16204	5.896
H7	0.56982	0.10547	0.00200	4.028
H8	0.59257	0.18767	-0.03367	4.067

Table 4. Anisotropic displacement parameters

atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Nb1	0.0286(2)	0.0493(3)	0.0448(3)	0.00177(14)	0.00462(14)	-0.01057(16)
F1	0.059(2)	0.065(2)	0.243(6)	0.0116(18)	-0.022(3)	-0.054(3)
F2	0.081(3)	0.077(3)	0.308(9)	0.002(2)	-0.070(4)	-0.051(4)
F3	0.105(3)	0.055(2)	0.132(4)	-0.008(2)	-0.035(3)	-0.027(2)
F4	0.104(3)	0.056(2)	0.198(6)	0.018(2)	-0.031(3)	-0.052(3)
F5	0.073(2)	0.061(2)	0.199(5)	0.0134(18)	-0.032(3)	-0.040(3)
F6	0.064(2)	0.172(5)	0.077(2)	0.037(3)	0.0292(19)	0.046(3)
F7	0.088(3)	0.157(4)	0.080(3)	0.024(3)	0.007(2)	0.048(3)
F8	0.111(3)	0.093(3)	0.0363(15)	-0.004(2)	0.0106(16)	0.0071(15)
F9	0.093(3)	0.187(5)	0.062(2)	0.028(3)	0.044(2)	0.031(3)
F10	0.064(2)	0.175(5)	0.067(2)	0.041(3)	0.0231(18)	0.030(3)
F11	0.0490(17)	0.071(2)	0.141(4)	-0.0059(15)	-0.018(2)	-0.038(2)
F12	0.068(2)	0.065(2)	0.136(4)	0.0052(17)	-0.018(2)	-0.033(2)
F13	0.076(2)	0.0434(14)	0.0658(18)	-0.0123(14)	-0.0139(15)	-0.0050(13)
F14	0.0572(17)	0.0554(16)	0.0610(17)	-0.0205(13)	-0.0109(13)	-0.0032(13)
F15	0.0505(15)	0.0510(15)	0.0696(18)	-0.0057(12)	-0.0036(13)	-0.0054(13)
F16	0.0519(17)	0.114(3)	0.0466(16)	0.0225(17)	-0.0051(13)	0.0096(16)
F17	0.0583(19)	0.138(3)	0.0446(16)	0.020(2)	0.0073(14)	0.0043(19)
F18	0.078(2)	0.082(2)	0.0364(14)	0.0047(16)	-0.0061(14)	0.0044(14)
F19	0.0576(18)	0.092(2)	0.0605(18)	0.0106(17)	-0.0196(15)	0.0203(17)
F20	0.0427(14)	0.0647(18)	0.0628(17)	0.0016(12)	-0.0043(13)	0.0111(14)
O1	0.0431(19)	0.106(3)	0.104(3)	0.010(2)	0.010(2)	0.063(3)
O2	0.051(2)	0.057(3)	0.036(2)	0.014(2)	0.00000	0.00000
N1	0.0431(18)	0.0366(17)	0.0395(18)	0.0041(14)	-0.0012(14)	-0.0050(14)
N2	0.0405(18)	0.049(2)	0.0352(17)	-0.0010(15)	0.0092(14)	-0.0106(15)
N3	0.0438(19)	0.049(2)	0.0343(17)	-0.0093(15)	0.0079(14)	-0.0071(15)
N4	0.0352(16)	0.0411(18)	0.0347(16)	0.0001(13)	-0.0011(13)	-0.0060(14)
C1	0.042(2)	0.038(2)	0.042(2)	0.0024(16)	-0.0025(17)	-0.0024(17)
C2	0.060(3)	0.039(2)	0.043(2)	-0.0011(19)	0.002(2)	0.0006(18)
C3	0.058(3)	0.040(2)	0.049(2)	-0.0027(19)	0.004(2)	-0.0043(19)
C4	0.045(2)	0.042(2)	0.042(2)	0.0046(18)	0.0056(17)	-0.0059(17)
C5	0.048(2)	0.043(2)	0.043(2)	0.0050(18)	0.0033(18)	-0.0096(18)
C6	0.049(2)	0.046(2)	0.042(2)	0.0025(18)	0.0095(18)	-0.0177(18)
C7	0.061(3)	0.060(3)	0.040(2)	-0.004(2)	0.008(2)	-0.018(2)
C8	0.064(3)	0.063(3)	0.035(2)	-0.004(2)	0.008(2)	-0.013(2)
C9	0.049(2)	0.055(3)	0.037(2)	-0.001(2)	0.0109(18)	-0.0093(19)
C10	0.045(2)	0.055(3)	0.037(2)	-0.0027(19)	0.0104(18)	-0.0049(18)
C11	0.052(3)	0.055(3)	0.037(2)	-0.008(2)	0.0094(19)	-0.0022(19)
C12	0.085(4)	0.060(3)	0.041(2)	-0.022(3)	0.011(2)	0.001(2)
C13	0.084(4)	0.057(3)	0.046(3)	-0.028(3)	0.010(2)	-0.001(2)
C14	0.051(2)	0.050(2)	0.041(2)	-0.015(2)	0.0066(19)	-0.0052(19)
C15	0.039(2)	0.049(2)	0.042(2)	-0.0094(18)	-0.0015(17)	-0.0066(18)
C16	0.0362(19)	0.044(2)	0.0353(19)	-0.0024(16)	0.0012(15)	-0.0061(16)
C17	0.047(2)	0.045(2)	0.036(2)	-0.0085(18)	-0.0057(17)	-0.0083(17)
C18	0.050(2)	0.045(2)	0.034(2)	-0.0067(18)	-0.0090(17)	-0.0040(17)
C19	0.0345(19)	0.047(2)	0.0323(18)	0.0010(16)	-0.0050(15)	-0.0046(16)

atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C20	0.037(2)	0.043(2)	0.038(2)	0.0025(16)	-0.0060(16)	-0.0023(16)
C21	0.061(3)	0.044(2)	0.041(2)	0.004(2)	0.008(2)	-0.0085(18)
C22	0.060(3)	0.050(3)	0.113(5)	0.001(2)	-0.008(3)	-0.020(3)
C23	0.070(4)	0.064(4)	0.133(7)	0.001(3)	-0.021(4)	-0.030(4)
C24	0.081(4)	0.052(3)	0.077(4)	-0.008(3)	-0.017(3)	-0.013(3)
C25	0.090(4)	0.045(3)	0.081(4)	0.011(3)	-0.003(3)	-0.016(3)
C26	0.058(3)	0.056(3)	0.074(4)	0.006(2)	-0.007(3)	-0.014(3)
C27	0.052(3)	0.054(3)	0.038(2)	-0.002(2)	0.0092(19)	-0.0032(19)
C28	0.061(3)	0.077(4)	0.048(3)	0.000(3)	0.017(2)	0.008(2)
C29	0.057(3)	0.088(4)	0.055(3)	0.000(3)	-0.001(2)	0.013(3)
C30	0.080(4)	0.063(3)	0.034(2)	-0.005(3)	0.012(2)	0.002(2)
C31	0.071(4)	0.093(4)	0.042(3)	0.004(3)	0.023(3)	0.003(3)
C32	0.068(3)	0.091(4)	0.037(2)	-0.004(3)	0.015(2)	0.000(2)
C33	0.047(2)	0.044(2)	0.039(2)	-0.0107(18)	-0.0011(17)	-0.0053(17)
C34	0.046(3)	0.055(3)	0.066(3)	-0.013(2)	-0.005(2)	-0.009(2)
C35	0.056(3)	0.053(3)	0.067(3)	0.002(2)	-0.007(2)	-0.012(2)
C36	0.067(3)	0.039(2)	0.041(2)	-0.014(2)	-0.008(2)	-0.0024(18)
C37	0.053(2)	0.048(2)	0.034(2)	-0.0171(19)	-0.0051(18)	0.0029(17)
C38	0.051(2)	0.048(2)	0.0314(19)	-0.0131(19)	-0.0012(17)	-0.0005(17)
C39	0.045(2)	0.042(2)	0.036(2)	-0.0008(17)	-0.0083(17)	-0.0021(17)
C40	0.044(2)	0.064(3)	0.039(2)	0.006(2)	-0.0081(18)	0.001(2)
C41	0.053(3)	0.071(3)	0.038(2)	0.007(2)	-0.000(2)	-0.004(2)
C42	0.062(3)	0.056(3)	0.034(2)	-0.001(2)	-0.009(2)	-0.0010(19)
C43	0.054(3)	0.046(2)	0.042(2)	-0.0002(19)	-0.0160(19)	0.0071(18)
C44	0.041(2)	0.040(2)	0.046(2)	-0.0012(17)	-0.0069(18)	0.0008(17)

Table 5. Bond lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Nb1	Nb1 ¹	2.7908(9)	Nb1	O1	1.797(5)
Nb1	O1 ¹	2.156(4)	Nb1	O2	1.975(3)
Nb1	N1	2.239(4)	Nb1	N2	2.231(4)
Nb1	N3	2.293(4)	Nb1	N4	2.246(3)
F1	C22	1.331(7)	F2	C23	1.323(9)
F3	C24	1.339(7)	F4	C25	1.337(7)
F5	C26	1.336(7)	F6	C28	1.338(7)
F7	C29	1.337(8)	F8	C30	1.356(6)
F9	C31	1.335(7)	F10	C32	1.321(7)
F11	C34	1.346(6)	F12	C35	1.343(7)
F13	C36	1.344(5)	F14	C37	1.342(6)
F15	C38	1.333(5)	F16	C40	1.335(6)
F17	C41	1.335(6)	F18	C42	1.341(5)
F19	C43	1.342(6)	F20	C44	1.348(5)
N1	C1	1.388(5)	N1	C4	1.384(6)
N2	C6	1.380(6)	N2	C9	1.379(6)
N3	C11	1.367(6)	N3	C14	1.364(6)
N4	C16	1.373(5)	N4	C19	1.370(5)
C1	C2	1.442(6)	C1	C20	1.392(6)
C2	C3	1.354(7)	C3	C4	1.440(7)
C4	C5	1.406(6)	C5	C6	1.382(6)
C5	C21	1.516(7)	C6	C7	1.447(7)
C7	C8	1.333(7)	C8	C9	1.452(7)
C9	C10	1.384(7)	C10	C11	1.398(7)
C10	C27	1.513(6)	C11	C12	1.434(7)
C12	C13	1.353(8)	C13	C14	1.433(7)
C14	C15	1.375(6)	C15	C16	1.394(6)
C15	C33	1.501(6)	C16	C17	1.434(6)
C17	C18	1.354(6)	C18	C19	1.448(6)
C19	C20	1.397(6)	C20	C39	1.491(6)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C21	C22	1.365(8)	C21	C26	1.389(8)
C22	C23	1.390(10)	C23	C24	1.356(9)
C24	C25	1.355(10)	C25	C26	1.378(8)
C27	C28	1.359(8)	C27	C32	1.382(7)
C28	C29	1.389(8)	C29	C30	1.370(8)
C30	C31	1.330(9)	C31	C32	1.396(8)
C33	C34	1.379(7)	C33	C38	1.389(6)

Symmetry Operators:

(1) -X+1, -Y+1/2, Z

Table 6. Bond lengths involving hydrogens (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C2	H1	0.950	C3	H2	0.950
C7	H3	0.950	C8	H4	0.950
C12	H5	0.950	C13	H6	0.950
C17	H7	0.950	C18	H8	0.950
C2	H1	0.950	C3	H2	0.950

Table 7. Bond angles (°)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
Nb1 ¹	Nb1	O1	50.59(14)	Nb1 ¹	Nb1	O1 ¹	40.08(13)
Nb1 ¹	Nb1	O2	45.05(9)	Nb1 ¹	Nb1	N1	129.31(9)
Nb1 ¹	Nb1	N2	120.53(10)	Nb1 ¹	Nb1	N3	103.08(9)
Nb1 ¹	Nb1	N4	111.80(8)	O1	Nb1	O1 ¹	73.98(19)
O1	Nb1	O2	81.11(17)	O1	Nb1	N1	78.81(16)
O1	Nb1	N2	118.81(19)	O1	Nb1	N3	152.56(16)
O1	Nb1	N4	103.39(19)	O1 ¹	Nb1	O2	72.81(16)
O1 ¹	Nb1	N1	136.46(17)	O1 ¹	Nb1	N2	145.17(17)
O1 ¹	Nb1	N3	79.94(16)	O1 ¹	Nb1	N4	75.14(16)
O2	Nb1	N1	135.24(9)	O2	Nb1	N2	77.37(13)
O2	Nb1	N3	83.22(10)	O2	Nb1	N4	144.93(10)
N1	Nb1	N2	78.09(13)	N1	Nb1	N3	127.41(13)
N1	Nb1	N4	79.00(12)	N2	Nb1	N3	79.06(13)
N2	Nb1	N4	126.08(13)	N3	Nb1	N4	77.50(12)
Nb1	O1	Nb1 ¹	89.3(2)	Nb1	O2	Nb1 ¹	89.89(18)
Nb1	N1	C1	122.9(3)	Nb1	N1	C4	126.3(3)
C1	N1	C4	104.4(3)	Nb1	N2	C6	126.1(3)
Nb1	N2	C9	124.2(3)	C6	N2	C9	105.7(4)
Nb1	N3	C11	123.2(3)	Nb1	N3	C14	125.7(3)
C11	N3	C14	106.1(4)	Nb1	N4	C16	127.1(3)
Nb1	N4	C19	122.8(3)	C16	N4	C19	105.5(3)
N1	C1	C2	110.9(4)	N1	C1	C20	124.4(4)
C2	C1	C20	124.6(4)	C1	C2	C3	106.7(4)
C2	C3	C4	107.0(4)	N1	C4	C3	111.0(4)
N1	C4	C5	123.7(4)	C3	C4	C5	125.3(4)
C4	C5	C6	124.8(4)	C4	C5	C21	116.8(4)
C6	C5	C21	118.3(4)	N2	C6	C5	125.7(4)
N2	C6	C7	109.7(4)	C5	C6	C7	124.5(4)
C6	C7	C8	107.7(4)	C7	C8	C9	107.1(4)
N2	C9	C8	109.9(4)	N2	C9	C10	126.5(4)
C8	C9	C10	123.6(4)	C9	C10	C11	125.9(4)
C9	C10	C27	118.0(4)	C11	C10	C27	115.4(4)
N3	C11	C10	124.3(4)	N3	C11	C12	110.0(4)
C10	C11	C12	125.5(4)	C11	C12	C13	106.9(5)
C12	C13	C14	106.8(5)	N3	C14	C13	110.2(4)
N3	C14	C15	125.0(4)	C13	C14	C15	124.8(4)

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C14	C15	C16	125.5(4)	C14	C15	C33	116.9(4)
C16	C15	C33	117.5(4)	N4	C16	C15	125.4(4)
N4	C16	C17	110.9(4)	C15	C16	C17	123.8(4)
C16	C17	C18	106.6(4)	C17	C18	C19	106.8(4)
N4	C19	C18	110.1(4)	N4	C19	C20	126.1(4)
C18	C19	C20	123.7(4)	C1	C20	C19	125.1(4)
C1	C20	C39	118.9(4)	C19	C20	C39	115.9(4)
C5	C21	C22	122.7(5)	C5	C21	C26	121.1(5)
C22	C21	C26	116.2(5)	F1	C22	C21	118.4(5)
F1	C22	C23	118.9(6)	C21	C22	C23	122.8(6)
F2	C23	C22	120.9(6)	F2	C23	C24	119.9(7)
C22	C23	C24	119.2(6)	F3	C24	C23	119.8(6)
F3	C24	C25	120.2(5)	C23	C24	C25	120.0(6)
F4	C25	C24	119.1(5)	F4	C25	C26	120.4(6)
C24	C25	C26	120.4(6)	F5	C26	C21	119.3(5)
F5	C26	C25	119.2(5)	C21	C26	C25	121.5(5)
C10	C27	C28	120.0(4)	C10	C27	C32	123.2(5)
C28	C27	C32	116.8(5)	F6	C28	C27	119.5(5)
F6	C28	C29	117.6(5)	C27	C28	C29	122.8(5)
F7	C29	C28	121.3(5)	F7	C29	C30	119.9(5)
C28	C29	C30	118.8(5)	F8	C30	C29	119.2(5)
F8	C30	C31	120.8(5)	C29	C30	C31	119.9(5)
F9	C31	C30	119.4(5)	F9	C31	C32	119.4(6)
C30	C31	C32	121.2(5)	F10	C32	C27	120.2(5)
F10	C32	C31	119.3(5)	C27	C32	C31	120.5(5)
C15	C33	C34	121.9(4)	C15	C33	C38	121.8(4)
C34	C33	C38	116.3(4)	F11	C34	C33	119.7(5)
F11	C34	C35	117.4(5)	C33	C34	C35	123.0(5)
F12	C35	C34	121.9(5)	F12	C35	C36	119.1(5)
C34	C35	C36	119.0(5)	F13	C36	C35	119.9(4)
C48	C49	C50	117.5(8)	C45	C50	C49	120.2(8)

Symmetry Operators:
(1) -X+1, -Y+1/2, Z

X-ray structure determination of Tri- μ -oxo-bis[5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrinatoniobium(V)]

Syouki Yasuhara and Haruo Akashi

*Research Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

Crystal structure of tri- μ -oxo-bis[5, 10, 15, 20-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrinatoniobium (V)] (= [$\{\text{Nb}(\text{TFPP})\}_2\text{O}_3$]) has been determined by the X-ray structure analysis. Crystallographic data: crystal system tetragonal, space group $I4_1/a$ (#88), Lattice parameters; $a = 26.182(4)$ Å, $c = 30.733(4)$ Å, $V = 21067(5)$ Å³, $Z = 8$, $R_I = 0.0856$, $wR = 0.2451$. X-ray diffraction analysis of [$\{\text{Nb}(\text{TFPP})\}_2\text{O}_3$] revealed that the niobium(V) ion bonds to four nitrogen atoms of porphyrin ring and three oxygen atoms of oxo-bridges. Adjacent niobium atoms in $\text{Nb}(\text{TFPP})^{3+}$ moieties are connected by three oxo-bridges.