(日本化学会誌, 1978, (11), p.1486~1491)

³¹P-NMR による *trans*-ハロゲノ(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)金属(II)とリン配位子との置換反応

(1978 年 5 月 31 日 受理)

中村 義之・丸谷 建一・溝呂木 勉*

trans-ハロゲノ(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)遷移金属(II)錯体, *trans*-[M^{II}(*o*-CH₃C₆H₄•H₄)X(PPh₃)₂], と各種の第三級ホスフィン C₆H₅Cl 溶液中に添加し, 各種配位子の置換反応を ³¹P-{¹H}NMR を用いて検討した。その結果, ホスフィン系は PPhMe₂ ≈ PPh₂Me ≫ P(*p*-C₆H₄OMe)₃ > P(*p*-C₆H₄Me)₃ > P(*p*-C₆H₄F)₃ > P(*p*-C₆H₄Cl)₃ ≫ P(*o*-C₆H₄OMe)₃ ≈ P(*o*-C₆H₄Me)₃ の順に置換し難くなり, また, 亜リン酸エステル系も P(OMe)₃ > P(OEt)₃ > P(O-*i*-Pr)₃ の順に置換し難くなることから, 電子的效果よりも立体的効果の方が大きく寄与していることがわかった。興味あることは P(OMe)₃ 配位子の場合には低磁場側に *o*-CH₃C₆H₄Br が還元的脱離した 0 価錯体 Ni[P(OMe)₃]₄ の吸収が観測された。さらに, [Ni(*o*-CH₃C₆H₄)I(PPh₃)₂], [Pd(*o*-CH₃C₆H₄)I(PPh₃)₂] との置換反応についても検討した。

1 緒 言

ニッケルやパラジウムの σ -アリール錯体はハロゲン化アリールのカルボニル化¹⁾やオレフィンのアリール化²⁾, 低重合³⁾のような有機合成反応の中間体として重要な役割をしている。これらのアリール錯体の性質はすべて熱分解, オレフィンや酸化炭素の挿入反応あるいは ¹H-, ¹⁹F-NMR の研究などで調べられてきた⁴⁾。著者らはさきに [Ni(σ -aryl)X(PPh₃)₂]-BF₃OEt₂-H₂O 触媒系がオレフィンの二量化に高活性であることを報告した⁵⁾。そこで [Ni(σ -aryl)X(PPh₃)₂](M=Ni, Pd, Pt; X=Br, I) の性質を調べるために中性配位子との置換反応を ¹H-, ³¹P-NMR を用いて検討した。本研究は [M^{II}(*o*-CH₃C₆H₄)X(PPh₃)₂] に配位している PPh₃ が他の第三級ホスフィンとの置換しやすさについて研究したものであり, ホスフィン配位子の電子的效果よりも立体的因子が支配的であることを明らかにしたものである。

2 実験方法

trans-ハロゲノ(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)遷移金属(II), *trans*-[M^{II}(σ -aryl)X(PPh₃)₂](M=Ni, Pd, Pt; X

=Br, I) はテトラキス(トリフェニルホスフィン)遷移金属(0), [M(PPh₃)₄](M=Ni, Pd, Pt) に *o*-プロモトルエンまたは *o*-ヨードトルエンを酸化的付加する方法により合成した⁶⁾。

溶媒のクロロベンゼンは市販(一級または特級品)のものを五酸化二リンを用いて脱水後, 乾燥窒素中で蒸留して使用した。内容積約 30 ml の二口フラスコに *trans*-ハロゲノ(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)遷移金属(II)(0.02 mol/l)のクロロベンゼン溶液を入れ, つづいて室温, 窒素下で各種の第三級ホスフィンを添加し, 約 1 時間かきまぜたのち, NMR のロック用に C₆D₆ と内部基準物質 TMS をさらに添加して, その均一溶液を NMR 試料管(5 mm O. D. または 10 mm O. D.) に入れ, 液体窒素温度で冷却固化脱気後, 封管し, -40~30°C の温度範囲で ¹H-, ³¹P-{¹H}NMR を日本電子製 PFT-100 を用いて測定した。

実験に用いた第三級ホスフィン P(*o*-C₆H₄OMe)₃, PPh•Me₂, P(*p*-C₆H₄OMe)₃, P(*o*-C₆H₄Me)₃, P(*p*-C₆H₄Me)₃, PPh₂•Me, PPh₃, P(*p*-C₆H₄F)₃, P(*p*-C₆H₄Cl)₃, P(O-*i*-Pr)₃, P(OEt)₃, P(OMe)₃, P(OPh)₃ である。

³¹P-NMR をパルス・Fourier 変換法(周波数 40.5 MHz, パルス間隔 2~6 sec, 積算回数=400~1000 回, プロトンデカップル)により測定した。化学シフト(ppm)は遊離のトリフェニルホスフィンを基準にして表わした。

3 実験結果と考察

3.1 [NiBr(*o*-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] 錯体と第三級ホスフィンとの置換反応

trans-ブromo(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッ

6) M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 30, 279(1971).

* 東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町

- 1) I. Wender, P. Pino, "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Vol.2, John Wiley and Sons, Inc., New York (1977) p.517.
- 2) R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press (1974) p.97.
- 3) J. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", Vol.2, Academic Press (1975) p.6.
- 4) R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, D. R. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1511(1970); G. W. Parshall, *ibid.*, 96, 2360(1974).
- 5) K. Maruya, N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 2255(1972); 47, 413, 2003(1974).

ケル(II), $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, との置換しやすさを電子の効果について検討する目的で, トリフェニルホスフィンと立体的には同一であると評価されている *p*-置換アリールホスフィンとの置換反応について調べた。添加ホスフィンがニッケル錯体に対して 2, 4 倍 (モル比) にしたときの ^{31}P -NMR スペクトルを図 1 に示す。

$[S_0]$ は $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, $[L_0]$ は遊離の PPh_3 , $[L_1]$ は添加した遊離のホスフィンの吸収である。 $[S_2]$ の吸収は添加するホスフィンの量を多くすると増加し, 一重線なので $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3\}]$ による吸収と帰属される。 $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3\}]$ の吸収 ($[S_1]$ と $[S_1']$) は AB または A_2 型になるはずである。図 1 にみられるように $^2J_{p-p}$ カップリング定数が非常に小さいので, A_2 型になっていると考えられる。また, これら *p*-置換アリールホスフィンのニッケル錯体への配位のしやすさは, 図 1 の $[S_2]$ と $[S_0]$

または, $[L_1]$ と $[L_0]$ の相対強度比から評価することができる。すなわち, 電子を供与する置換基を導入した $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ の方が塩基性の弱い $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ よりも置換しやすい傾向がある。

一方, オルト位に置換基をもった立体障害の大きい $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$, $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ との置換反応を試みたが, 反応温度を高くしてもまったく置換しなかった。そこで立体的に $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ より小さな PPh_2Me および PPhMe_2 との置換について検討した。図 2 に示すように $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体に等モルの PPh_2Me を加えて -36°C で ^{31}P - ^1H NMR を測定すると 7 本のピークが観測された。すなわち, $[\text{NiBr}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体 ($S_0 = -29.9$ s), 遊離の PPh_3 ($L_0 = 0.0$ s) の吸収のほかに $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PMePh}_2)]$ 錯体の PPh_3 ($S_1 = -32.1$ d; $^2J_{p-p} = 307$ Hz) と PPh_2Me ($S_1' = -15.1$ d; $^2J_{p-p} = 307$ Hz) の吸収と $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMePh}_2)_2]$ 錯体の吸収 ($S_2 = 16.5$ s) が現われた。

なお, $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PMePh}_2)]$ は明らかに AB 型である。 PMePh_2 を 2, 4 倍 (モル比) と増加すると $[S_1]$, $[S_1']$ のピークが消失し, $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMePh}_2)_2]$ 錯体 $[S_2]$ と遊離の PPh_3 $[L_0]$ と遊離の PPh_2Me $[L_1]$ (+21.1 s) だけになってしまい, PPh_2Me は $\text{P}(o\text{-置換アリール})_3$ よりはるかに配位しやすいことがわかる。また PPh_2Me のかわりに PPhMe_2 を添加しても同様に PPh_3 は定量的に PPhMe_2 に置き変わることが明らかになった ($S_0 = -29.4$ s, $L_0 = 0.0$ s, $S_1 = -31.3$ d; $^2J_{p-p} = 308$ Hz, $S_1' = -0.1$ d; $^2J_{p-p} = 308$ Hz, $S_2 = -0.4$ s, L_1

Fig. 1 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibria of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ at -36°C

$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3/\text{Ni-complex}$
Upper: 2, Lower: 4

(a): $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$

S_0 (-31.1 s), L_0 (0.0 s), S_1 (-28.7 s), S_1' (-28.0 s), S_2 (-26.5 s), and L_1 (+5.2 s)

(b): $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$

S_0 (-29.9 s), L_0 (0.0 s), S_1 (-29.1 s), S_1' (-28.9 s), S_2 (-28.1 s), and L_1 (+2.6 s)

(c): $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$

S_0 (-29.9 s), L_0 (0.0 s), S_1 (-29.0 s), S_1' (-28.7 s), S_2 (-27.8 s), and L_1 (+3.7 s)

(d): $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$

S_0 (-29.9 s), L_0 (0.0 s), S_1 (-29.3 s), S_1' (-29.2 s), S_2 (-28.6 s) and L_1 (+3.0 s)

* Satellite with ^{13}C .

Fig. 2 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPh_2Me at -36°C

$\text{PPh}_2\text{Me}/\text{Ni-complex} =$

(a) : 1, (b) : 2, (c) : 4

$S_0(-29.9 \text{ s})$, $S_1(-31.3 \text{ d})$; $^2J_{\text{P-P}}=307 \text{ Hz}$, $S_1'(-15.1 \text{ d})$; $^2J_{\text{P-P}}=307 \text{ Hz}$, $S_2(-16.5 \text{ s})$, $L_0(0.0 \text{ s})$, and $L_1(+21.1 \text{ s})$

Table 1 Chemical properties of phosphine ligands^{a)}

Ligand	$\nu_{\text{CO}}(A_1)^{a)}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{CO}}(E)^{a)}$ (cm^{-1})	Cone angle ^{b)c)} (deg)
$\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	2058.3	1974	194
$\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	2066.6	1986	194
$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	2066.1	1987	145
$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	2066.7	1987	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2068.9	1990	145
$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	2071.3	1995	145
$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	2072.8	1996	145
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	2067.0	1987	136
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	2065.3	1982	122 ^{d)}
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2085.3	2012	128
$\text{P}(O\text{-}i\text{-Pr})_3$	2075.9	1996	130 ^{d)}
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2076.3	1996	109
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	2079.5	2000	107

a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2953(1970). $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$

b) C. A. Tolman, *ibid.*, **92**, 2956(1970).

c) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *ibid.*, **96**, 53(1974).

d) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313(1977).

$=+39.6 \text{ s})$ 。

以上の第三級ホスフィンとの置換反応は PPh_2Me , PPhMe_2 がもっとも置換しやすく、つづいてパラ位に置換基 ($\text{OMe} > \text{Me} > \text{F} \approx \text{Cl}$) を導入したホスフィンが置換しやすく、オルト位に置換基を導入したホスフィンはまったく置換しないことが明らかになった。表1にホスフィン配位子の性質⁷⁾を示す。Tolman の提案したモデルから求められたホスフィンの立体角は $\text{PPhMe}_2 <$

7) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313(1977).

Fig. 3 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{OMe})_3$ at -36°C

$\text{P}(\text{OMe})_3/\text{Ni-complex} =$

(a) : 1, (b) : 2, (c) : 4

* Impurity.

$\text{PPh}_2\text{Me} < \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3 < \text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ の順に大きくなり、一方、 $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ の ν_{CO} から評価されている電子供与性の順序は $\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3 > \text{PPh}_2\text{Me} > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3 > \text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3 > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3 > \text{PPhMe}_2 > \text{PPh}_3 > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3 > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ の順に小さくなっていることから、 $[\text{NiX}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ と第三級ホスフィンとの配位子置換反応においては電子の効果よりも立体的効果の方が大きく寄与していることが結論される。

3.2 $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ と第三級ホスファイトとの置換反応

各種ホスファイトとの置換反応を検討した。図3は亜リン酸トリメチルを1, 2, 4 倍モル加えた場合の ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR であり、一置換錯体は AB 型を示し、 $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)]$ ($S_1=-28.7 \text{ d}$, $S_1'=-120.7 \text{ d}$; $^2J_{\text{P-P}}=437 \text{ Hz}$) と $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ ($S_2=-121.5 \text{ s}$) の吸収が観測され、さらに興味あることは低磁場側に還元的脱離により生成する0価錯体 $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$ ⁸⁾ ($S_4=-171.8 \text{ s}$) の吸収が観測される。この0価錯体は $[\text{NiI}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体との反応において

8) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2956(1970).

Fig. 4 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{OEt})_3$ at -36°C

$\text{P}(\text{OEt})_3/\text{Ni-complex} =$
(a) : 1, (b) : 2, (c) : 4
* Impurity.

も生成し、その化学シフト (-170.8 s) が一致することからも確認される。

同様に $\text{P}(\text{OEt})_3$ を加えた場合の ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR を図 4 に示す。 $\text{P}(\text{OEt})_3$ の場合も $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$ に相当する吸収が観測されるが、 $\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ の場合は $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3\}_4]$ の吸収は観測されなかった ($S_0 = -29.5 \text{ s}$, $S_1 = -27.7 \text{ d}$; ${}^2J_{\text{P-P}} = 439 \text{ Hz}$, $S_1' = -114.8 \text{ d}$; ${}^2J_{\text{P-P}} = 439 \text{ Hz}$, $S_2 = -116.7 \text{ s}$, $L_0 = 0.0 \text{ s}$, $L_1 = -144.3 \text{ s}$)。0 価錯体である $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$ や $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$ が生成する場合に *o*-トリル配位子が $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ となって還元脱離しているか、それとも第四級ホスホニウム塩となって脱離しているのかは明らかでないが、 $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ の吸収が見あたらないことから、0 価錯体はつぎのような反応によって生成するものと推定される。

一方、亜リン酸トリフェニル、 $\text{P}(\text{OPh})_3$ の場合には図 5 に示

Fig. 5 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ at -36°C

$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3/\text{Ni-complex} =$

(a) : 1, (b) : 2, (c) : 10

$S_0(-29.2 \text{ s})$, $L_0(0.0 \text{ s})$, $S_1(-29.0 \text{ d}$; ${}^2J_{\text{P-P}}=453 \text{ Hz})$,
 $S_1'(-105.4 \text{ d}$; ${}^2J_{\text{P-P}}=453 \text{ Hz})$, $L_1(-132.8 \text{ s})$

Fig. 6 ^{31}P -NMR of ligand exchange equilibria of $[\text{NiBr}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{Ni}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ (2), and $[\text{Pd}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ (3) with PMePh_2 , $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, and $\text{P}(\text{OMe})_3$ at -20°C
 $L_1/C = [\text{Phosphorus ligand}]/[\text{M}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$

すように 1, 2, 10, 40 倍モルと添加しても他の三つの亜リン酸エステルと異なり、一つしかホスフィンが置換せず、二つ置き換わった錯体に相当する吸収は観測されなかった。これら四つの亜リン酸エステルもコーンアングルが小さいほど配位しやすいという

Table 2 ^{31}P -NMR data of ligand exchange equilibria of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{Ni}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ (2), and $[\text{Pd}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ (3) with PMePh_2 , $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$ and $\text{P}(\text{OMe})_3$ at -20°C
s=Singlet, d=Doublet.

Ligand	Complex	S_4	S_2	S_1'	S_1	S_0	L_0	L_1
PMePh_2	1		-16.5 s	-15.1 d	-32.1 d	-29.9 s	0 s	
	2		-15.7 s	-14.7 d	-31.5 d	-29.9 s	0 s	
	3		-11.0 s	-10.4 d	-29.3 d	-28.5 s	0 s	
$\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	1		-26.5 s	-28.0 d	-28.7 d	-30.1 s	0 s	+5.2 s
	2		-27.3 s	-28.8 d	-29.5 d	-31.0 s	0 s	+5.0 s
	3		-26.8 s	-28.5 d	-28.9 d	-30.0 s	0 s	+5.2 s
$\text{P}(\text{OPh})_3$	1			-105.4 d	-29.0 d	-29.2 s	0 s	-132.8 s
	2			-112.0 d	-30.8 d	-30.9 s	0 s	-132.8 s
	3			-112.3 d	-29.7 d	-30.5 s	0 s	-132.5 s
$\text{P}(\text{OMe})_3$	1	-171.8 s	-121.5 s	-120.7 d	-28.7 d	-30.2 s	0 s	-147.2 s
	2	-170.8 s	-121.1 s	-125.4 d	-29.5 d	—	0 s	—
	3	-169.6 s	-125.7 s	-126.1 d	-27.9 d	-29.2 s	0 s	-146.2 s

傾向はホスフィン配位子の場合と同様であり、しかも $\text{P}(\text{OMe})_3$ や $\text{P}(\text{OEt})_3$ のようにコーンアングルの極度に小さい場合にはオトリル配位子も置換して $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$ や $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$ のような0価錯体が生成されるのに対して、コーンアングルが PPhMe_2 とほぼ等しい、亜リン酸トリフェニルとの置換反応においては、大過剰の $\text{P}(\text{OPh})_3$ を添加しても錯体の一つの PPh_3 のみしか置換しないという事実はコーンアングルの大小の比較だけで説明するのは困難である。この原因は不明である。

3.3 $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ との置換反応

代表的なホスフィン配位子 PPhMe_2 , $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ と亜リン酸エステル配位子 $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$ について錯体の金属種とハライドを変えて ($[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (2), $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (3)) 置換反応を調べた。結果を図6および表2に示した。なおこの図ではすべての ^{31}P - ^1H NMR の相対吸収強度(高さ)を100分率で表

わしたものである。相対吸収強度を比較すると明らかのようにいずれの配位子との置換反応も $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] \approx [\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] > [\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ の順に置換し難くなることがわかる。

また $^2J_{p-p}$ の大きさは $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3')] < [\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3')] < [\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3')]$ の順に大きくなっている。なお $\text{P}(\text{OPh})_3$ との場合にはいずれの錯体において濃度比を変えても二置換錯体 $[\text{MX}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2][\text{S}_2]$ がまったく生成しないのに対して、 $\text{P}(\text{OMe})_3$ との置換反応においてはいずれの錯体においても0価錯体に相当する吸収が観測された。さらに、 $[\text{PtI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ の置換反応についても検討したが PPhMe_2 または $\text{P}(\text{OMe})_3$ との置換反応が観測された。しかし、その ^{31}P - ^1H NMR は ^{195}Pt と ^{31}P のカップリングにより複雑であり各吸収の帰属解析は困難であった。

^{31}P -NMR Study on Phosphorus Ligand Exchange of *trans*-Halogeno(*o*-tolyl)bis(triphenylphosphine)metal(II)

Yoshiyuki NAKAMURA, Ken-ichi MARUYA and Tsutomu MIZOROKI

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology; Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan

The phosphorus ligand exchange of *trans*- $[\text{M}^{\text{II}}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) was investigated by means of ^{31}P -NMR spectroscopy. With tertiary phosphine ligand, the triphenylphosphine ligand is readily replaced in chlorobenzene solvent in the following order: $\text{PPhMe}_2 \approx \text{PPh}_2\text{Me} \gg \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3 > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3 > \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3 \approx \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3 \gg \text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3 \approx \text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ and also with phosphite ligands, in the following order: $\text{P}(\text{OMe})_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3 \gg \text{P}(\text{OPh})_3$. This result indicates that steric factor predominantly more contributes to the exchange reactions than electronic factor. It is worthy of notice that the

exchange reaction with trimethyl phosphite gives a zerovalent nickel complex, $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$, which is formed presumably in terms of a reductive elimination of *o*-bromotoluene. The exchange reactions of $\text{Ni}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{Pd}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ with typical phosphorus ligands were also examined.