有機金属化合物の反応性と σ - π 共役

細 見 彰*

σ - π Conjugation Governing Chemical Reactivities of Organometallic Compounds

Akira Hosomi*

The electron deficient center (carbonium ions or other cations) at the β -position from a metal in organometallic compounds is stabilized by a hyperconjugation (σ - π conjugation) which has shown a very large resonance effect. Such a conjugative delocalization of neighboring σ bonds is available without changing the reactant geometry and is termed "vertical stabilization". Furthermore this is completely separated from the electron-donating inductive effect by means of the demonstration of stereo electronic requirements. The effects of structural changes on the magnitude of the vertical σ - π conjugation are also discussed in details.

1. はじめに

有機金属化合物は種々の興味ある反応性を示すが、なかでも、金属の β -位に炭素陽イオンやラジカル中心が生成するような反応の速度が非常に大きいことは注目に値する。カルボニウムイオンのときにはオレフィンの脱離を伴うことが多い。この速い反応は遷移金属化合物では安定なオレフィン錯体を形成する場合に多くみられるため、オレフィン錯体形成による安定化に帰せられてきた¹⁾が、この効果はケイ素、ゲルマニウム、スズなどの安定なオレフィン π 錯体を作りえない典型金属化合物でも観察され²⁾、有機金属化合物一般の現象であることがわかる。

近年これら効果を少し整理した形で理解しようとする試みがなされ、かなりの成功を収めている。ここでは有機金属化合物の β -位の反応性を支配する因子としての σ - π 共役について、主として有機化学的手法を用いた例証をあげながら考察してみようと思う^{2a)}。理論的な取扱いについては最近の Pitt による解説³⁾、Hoffmann らの論文⁴⁾、吉良、桜井の総説⁵⁾を参照されたい。摂動分子軌道法は取扱いが簡単であり、これら共役効果に対す

る理解を深めるのに役立つ。

2. σ - π 共役

ブタジエンやアクロレインのような隣接する π 結合では、 π 電子が分子全体にわたって非局在化することが知られている⁶⁻⁸⁾が、単に σ 結合が π 結合に隣接する化合物でも同様の非局在化現象が見出された。前者は“共役”といわれ、後者は特に“超共役”と呼ばれた^{7b)}。最近では π 結合と共役する電子の名を冠せて名づけられている。(式 [1]~[3])

量子化学的に取扱った Mulliken による C-H 超共役の考察に端を発したこれら研究は、その後種々の化学反応性、あるいは物理的性質を説明する一つの概念を確立してきた。 σ - π 共役が寄与すると考えられるいくつかの例をあげよう。

* 東北大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University ()

1) プロピレンでは $\text{CH}_3\text{-C}$ σ 結合距離が短い^{7,9)}。

2) シクロプロピルカルビニル系,あるいは同様に歪みのある σ 結合をもつ化合物 (ハロゲン化合物, トシラートなど) でみられる非常に速い加溶媒分解速度 (カルボニウムイオン生成)¹⁰⁾

3) ペンジルハライドの加溶媒分解で, *t*-ブチル基よりメチル基がカルボニウムイオン生成に対して加速効果を示す⁹⁾。

4) 二級ラジカルよりも三級ラジカルの方が生成しやすく安定である¹¹⁾。

しかしながら, これら現象はいずれも別の概念による説明も可能であった。すなわち, 1) 混成の変化¹⁰⁾, 2) 架橋¹²⁾もしくは環開裂¹³⁾による安定化, 3) 溶媒和効果¹⁴⁾, 4) 誘起 (+I) 効果^{15,16)}もしくは β -歪み効果¹⁷⁾である。

一方, 有機金属化合物である α -メタロアルキルケトンではカルボニル波数が低くなることが知られている^{18,19)}。これは下に示すような金属-炭素 σ 結合が π 結合と共役する σ - π 共役によって説明されるが, 一方, I 効果や^{15,16)} 金属 *d* 軌道関与によるとする説明もまた可能

であろう。

このような化学的, 物理的性質に対する説明の相違点を解消し, より統一的な考え方をまとめ, それを証明するにはどのような手段をとればよいか。古く, 有機金属化合物の反応性などを説明するために提案された金属-炭素 σ 軌道の関与 (σ - π 共役) は^{8,20)} 金属が電気的に陽性な元素であるために +I 効果と混同され^{15,16)}, それに反応性における加速効果や物理的性質の相異の全てを押し込められて, 長い間日の目をみなかったが, 最近の Traylor を中心とする研究グループの積極的な研究²¹⁾の結果, σ - π 共役の重要性が再び指摘され, その存在の確立の実験, 証明がされるに至って以来, 脚光を浴びるようになった。

このような σ - π 共役を研究する上で最も適した系は, Winstein らによるホモ芳香族性の研究²²⁾でも明らかのように, シクロプロパンのような歪みの大きい炭素-炭素 σ 結合を含む化合物であり, また, Traylor らが主として研究した金属-炭素 σ 結合のように分極した (polarized) σ 結合をもつ化合物で, しかも電子欠乏中心であるカチオン生成反応であり, これらの系では大きい安定化が期待される。これらは“高揚された (exalted)” σ - π 共役によってその効果が増幅され, 検出も容易で, 直接証明のよいモデルを提供するであろう。通常 C-C や C-H 超共役よりも数 kcal/mol も隣接カルボニウムイオンの安定化をもたらす。ただ, σ - π 共役は“共役”が意味するように厳密には電子の非局在化の過程において共役に関与する σ 結合や π 系において結合角や結合距離の変化を伴わない“垂直 (vertical) 安定化”を意味するので, これをテストするためには垂直な過程の反応を選ぶ必要がある。

3. カルボニウムイオン安定化の様式

カルボニウムイオンを中間体として経由する,あるいはカルボニウムイオンの遷移状態を通る反応で, その速度を促進する効果として隣接基関与がある。たとえば, 酸素, 硫黄, ハロゲンのような孤立電子対を含む隣接基は求核基として働き, 古典的な分子内 $\text{S}_\text{N}2$ 型置換により生成するカルボニウムイオンに近づき, 部分的に σ 結合を形づくり安定化しうするため, 加速効果がみられることはよく知られた事実である。

これを ND_I (Internal Nucleophilic Displacement) による安定化とする。構造 (A)^{21a,c)} に示される。

一方, 電子供与性共役効果 (+R 効果) による安定化としては, 当然カルボニウムイオンに直接結合した π 電子をもつフェニル基, ビニル基や, *n* 電子をもつ酸素,

窒素などの孤立電子対が直接共役して π - π , n - π 共役によってカルボニウムイオンを安定化する機構がある。さらにここで問題にする垂直過程での安定化として、隣接 β -位 σ 結合が電子供与的に非局化にたずさわる σ - π 共役が最近の話題である。これは構造 (B) により示される。その他電子供与性誘起効果 (+I 効果) もカルボニウムイオン安定化の大きな要因としてあげられる。特に、有機金属化合物での σ - π 共役では金属-炭素 σ 結合が関与するため、電氣的に陽性な金属原子による +I 効果は重要な因子としていつも考慮されるべきで、 σ - π 共役による安定化からこれを厳密に分離する必要がある。

また、加溶媒分解のような反応で生成するカルボニウムイオンの場合には開裂や脱離 (fragmentation) などを行うことが多く、加速効果をもたらすことがある点に留意しなければならない。

4. σ - π 共役の実証

4.1. 隣接基関与の分離^{21a)} 隣接基関与によるカルボニウムイオン安定化と σ - π 共役による安定化を如何に分離し実証することができるであろうか。Traylor らは加溶媒分解では今まで余り明確にできなかった隣接基関与による加速効果を、同じ置換基をもつベンゼン誘導体のテトラシアノエチレン (以下 TCNE)、ジクロロマレイン酸無水物 (DCMA) との電荷移動錯体形成反応を利用して、電荷移動 (CT) スペクトルを測定し、その CT エネルギー (ν_{CT}) との比較から、加溶媒分解で同じように加速効果をもつ置換基が二つのグループに類別できることを見出した。電荷移動錯体形成反応は核の変動を伴わない Franck-Condon 過程で起り、垂直過程で起る反応とみなされる。したがって CT エネルギーに大きい変

Fig. 1 Qualitative MO scheme of substituent effects influencing the charge transfer energies for substituted benzenes with TCNE.

化をもたらす置換基は電子供与性の +I 効果や共役効果 (+R) をもつ置換基として、また、変化をもたらさないものは ND_I 隣接基関与基として整理されるのである。

なお CT エネルギーに及ぼすベンゼン上の置換基の効果を簡単な模式図であらわすと図 1 のようになる。結果は表 1 に示すとおりで、反応 [11] の速度を加速

するが、隣接基関与を起しえない置換基 $Y=CH_3O-$, CH_3CONH- , CH_3- , C_6H_5O- , R_2N- 基では同時にラジカルカチオンの安定化をもたらす、 $\nu_{CT II}$ を低波数側にシフトさせる。一方、 ND_I によってカチオン生成を促進する置換基 $Y=CH_3CONHCH_2-$, $CH_3CH_2OCH_2-$, $BrCH_2-$ などでは $\nu_{CT II}$ は低下しない。このような簡単な手段によって垂直安定化もしくは +I 効果によって安定化をもたらす一群の置換基と、 ND_I による生成カチオンの安定化をもたらす置換基の二つのグループに分類することができる。今まで色分けが鮮明でなかった置換基 $Y=RHgCH_2-$, R_3PbCH_2- , シクロプロピル, 1-ビシクロ [2.1.1] ヘキシル基は、上のような相関関係から、垂直過程による電子供与性効果によってカチオン安定化に寄与することが明らかとなった。

このように、炭素-金属 σ 結合が隣接するカルボニウムイオンを安定化する現象は σ - π 共役によるとして理解できることは次の考察からも明らかである。正電荷を安定化する置換基 Y の能力は直線自由エネルギー関係則 (Hammett 則) により整理されるであろう。加溶媒分解から得られた Hammett σ_Y^+ 定数は電荷移動反応における ν_{CT} とよい直線性を示す (表 1 の σ^+ (反応) と

Table 1 Relationship between the charge transfer frequencies for substituted benzenes with TCNE (tetracyanoethylene) and DCMA (dichloromaleic anhydride) and σ_V^+ constants.

Radical Y	$\nu_{CT\ max} (cm^{-1})$ (TCNE)	$\nu_{CT\ max} (cm^{-1})$ (DCMA)	σ^+ (Reaction)	σ^+ (CT)
H	25,800		0	-0.03
CH ₃ O-	19,700	28,600	-0.778	-0.74
CH ₃ CONH-	20,800		-0.58	-0.60
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ -	20,100		-0.61	-0.66
(CH ₃) ₃ SnCH ₂ -		26,700	-0.76	-0.9
CH ₃ CH ₂ -	24,200		-0.295	-0.25
Ph ₃ PbCH ₂ -	16,300	25,840		-1.08
Ph ₃ PbCH ₂ CH ₂ -	25,200		-0.3	-0.22
PhCH ₂ HgCH ₂ -	15,780	24,940	-1.11	-1.12
PhCH(CH ₃)HgCH(CH ₃)CH ₂ -	24,100		-0.3	-0.25
CH ₃ CONH ₂ CH ₂ -	24,400			-0.19
C ₆ H ₅ OCH ₂ -	25,300			-0.10
BrCH ₂ -	26,200			0.00
CH ₂ CO ₂ Et	26,200			0.00
cyclo-C ₃ H ₅	21,300		-0.54	-0.53
Me ₂ N-	19,200	21,230	-1.7	-0.75
C ₆ H ₅ O-	20,200		-0.5	-0.65

σ^+ (CT) を比較せよ)。ここで注目すべきことは、Ph₃-PbCH₂- ($\sigma^+ = -1.08$) や PhCH₂HgCH₂- ($\sigma^+ = 1.12$) でみられた大きい電子供与能力が、メチレン鎖を一つ増した Ph₃PbCH₂CH₂-, や PhCH₂(CH₃)HgCH(CH₃)CH₂-では急激に減少 (それぞれ $\sigma^+ = -0.25$) してしまうことである。+I 効果はメチレン鎖一つにつき通常 1/2.8 ずつその効果が減少してしまうことが知られているので、今もし ν_{CT} の低波数シフトを全て +I 効果による電子供与能の中に押し込めてしまうと、Ph₃PbCH₂CH₂- に対しては $\sigma^+ = -0.55$ が予想される。したがって、実際にみられた急激な CT エネルギーの低下には金属の小さな電気陰性度による +I 効果では全く説明がつかない。 σ - π 共役がこの CT 遷移エネルギーの低下に大きく寄与していることを示唆するものである。なお I 効果の分離に関しては次章に詳しく述べる。

金属-炭素 σ 結合による σ - π 共役は、今まで述べたような ND_I による隣接基安定化効果がないかわりに、 β -位にある σ 結合が anchimeric assistance によって電子を供給し、安定化をもたらす隣接基関与が同時に働くかもしれない。これは本来“共役”という意味からすると、 σ - π 共役と厳密に区別されるべきであろう。下に示すような架橋が起るのであるが、このとき G の移動の方向は脱離基の動く方向と同じになる。(式 [12])。

なお初期には、このような隣接 σ 結合による安定化は、 σ - π 共役と区別されずに、超共役¹⁰⁾、 σ - π 非局在化¹⁸⁾あるいは σ 結合関与 (σ -bridging)^{23,24)} などと一緒にして呼ばれていたものである。

カチオン安定化に際しての超共役をこのような架橋から分離する必要がある。反応論を用いた最初の明確な実験がフェロセニルカルビニルカチオン系で行われ、この際、次のような手段が用いられた。すなわち、フェニレン系を通してのカチオン安定化が、 σ - π 共役ならば可能であろうという考えである^{21b,c)}。

このように、隣接基関与 ND_1 によるカチオン安定化はフェニレン基が中間に挿入されることによって伝達を妨げられるが、(式[15]), フェロセニル基が置換している場合にはなお大きな速度増加がみられた。この方法はその後、数多くの他の金属-炭素結合や歪みのかかった σ 結合による σ - π 共役を証明するための基本的な方法を提供している^{21a, d, h, j, 25, 26)}。

このような考察を進めてゆくと、一般にカチオン (C) における σ - π 共役と架橋による加速効果や、 ND_1 効果 $\text{M}-\text{R}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{R}'$ を分離するためには次のような手段 $\text{R}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{R}'$ が適していると思われる。以下、順 (C) を追って述べる。

1) 先に触れたように、 C_α と C_β の間にフェニレン基を挿入することによって加速効果が見出されるかどうか^{21b, c)}。

2) C_α 上での $\text{S}_{\text{N}}1$ と $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の速度の比較^{21b)}。

3) C_α 上での置換基として $\text{MR}_2\text{C}_\beta$ -基を多置換することにより観察される効果^{211, 27, 28)}。

4) 一方 C_β 上での置換基 $\text{M}_n\text{R}_{3-n}\text{C}_\beta$ -として R を M で順次置換 (n 増大) したときにあらわれる効果^{16, 29)}。

5) C_α 上にカルボニル基があるとき $\nu_{\text{C=O}}$ 振縮振動と C_α での $\text{S}_{\text{N}}1$ 速度の比較^{21b, c)}。

6) C_α で正電荷を生成する垂直過程 (たとえば CT 反応、光電子スペクトルによるイオン化電圧の測定) と C_α での $\text{S}_{\text{N}}1$ 速度の比較^{21a)}。

ここで、1) については既に述べた。2) では、分子内であるいは分子外部からの求核試剤が同時に同-炭素上 (C_α) で $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換を起すことができないため、 σ - π 共役と ND_1 を区別できるのであろう ((D) を参照)。

たとえばフェロセニルメチルクロリドの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応が非常に促進されるのは、 σ - π 共役によるものと結論される²¹¹⁾。3) による方法でも同様で、二つの求核試薬が同時に C_α 上を攻撃することは立体効果によっても妨害されるので、起りえない (構造 (E) に示される)。しかしながら、 σ - π 共役による安定化にはこのような制限がなく、垂直安定化基は他の共役基と同様、同時に作用を及ぼすであろう (構造 (F) を参照)) したがって式[19]の反

応に対して、一つの基による加速効果を d とすると、もし分子内求核性基 (たとえば, $\text{M}=\text{NH}_2$, OCH_3 , ハロゲン) の場合には、ほぼ置換基の倍数を掛けた $n(d)$ だけ反応を加速されるであろう。一方、 σ - π 共役基 ($\text{M}=\text{RHg}$, R_3Sn , R_3Si , $\text{Cyclo-C}_3\text{H}_5$ など) に対してはおおよそ $(d)^n$ の加速効果をもつはずである。実際、アリール基 ($\text{M}=\text{Ar}$) のときには $n(d)$ だけ加速され³⁰⁾、一方シクロプロピル基は $(d)^n$ だけ反応を加速する²⁷⁾ ことが知られていて、この仮定とよく一致する。ジフェロセニルケトンがフェロセニルメチルケトンよりも容易にプロトン化されることはやはり σ - π 共役によりよく説明できる。4) の同一炭素 C_β 上に M が多置換した (G) のとき、 σ - π 共役による安定化を考えると、一般に加成性には成立しない。つまり、 $n(d)$ でも $(d)^n$ でもない。これは σ - π 共役には後で詳しく述べるように、強い geo-
metry の効果 (立体電子的効果) が支配的であるため、 β -位の同一炭素上に多く金属などが置換しても効果が

相乗的に働かないためである。ただ I 効果による安定化が考慮される場合には加成性が成立するであろう。これについての Eaborn の実験は興味深い (後述)。

4.2. I -効果の分離と立体電子の効果 これらカルボニウムイオンに隣接する金属-炭素 σ 結合による安定化効果は、多くの人によって、金属が陽性な元素であるために I 効果によるとして説明されていたことがある。たとえば Bock らはベンジル金属化合物の TCNE との CT で ν_{CT} が異常に低くなる原因を、専ら $+I$ 効果に押し込めて考察を加えてきた¹⁹⁾。しかし、 $\text{PhCH}_2\text{Hg}\cdot\text{CH}_2$ 基などがラジカルカチオンを活性化する効果 ($\sigma^+ = -1.1$) は $+I$ 効果だけに帰するのには少し大き過ぎる。この有機金属化合物における $+I$ 効果を実験的に分離した直接証明が、エチルカチオンのメチル基のように回転対称をもつ置換基では起りえない立体電子の効果の存在によってなされた²⁰⁾。

メチル基が π 系に隣接する場合の超共役効果をみる (H) と、メチル基の H_3 “擬原子”の生成により二つの π 対称軌道と 1 つの s 対称軌道が生じる。 C_β での混成は sp^3 , $sp^{0.25}$, p , p となる。この二つの p 軌道が H_3 “擬原子”の二つの π 型軌道と重なることになり、二つの超共役 $\sigma-\pi$ 系を作る²¹⁾。しかしながら、この取扱いは 3 回軸対称基に対してのみ有効である。今問題となる金

属-炭素 σ 結合の場合には三つの σ 結合のうち一つだけがより非局在化しやすいであろう。すなわち、 $\text{M}-\text{C}$ 結合は $\text{C}-\text{H}$ 結合よりも小さいイオン化電圧をもつために $\text{C}-\text{H}$ 超共役は相対的に小さくなるため無視され、高揚された $\text{M}-\text{C}$ σ 結合による $\sigma-\pi$ 共役のみが効果的になる。HMO で記述すると $\psi_{\sigma-\pi} = a\psi_{\text{M}} + b\psi_{\text{C}_\beta} + c\psi_{\text{C}_\alpha}$ となる。これは原子価結合法で表現すると $\psi_{\sigma-\pi} = a'\psi_{\text{C}_\beta\text{M } \sigma \text{ bond}} + b'\psi_{\text{C}_\alpha}$ となり、 $n-\pi$ 共役などと同様の表現であることがわかる。この $\sigma-\pi$ 共役を最大にするには二つの軌道 σ と π の重なりが最大になる必要がある。これには p_π 軌道軸と $\text{M}-\text{C}$ σ 結合のなす二面角 θ が小さくなり零に近づく程よいことは

²⁰⁾ XCH_2CH_2 系 (カチオン, ラジカル, アニオン) との回転障壁の問題に帰して、超共役性及び置換基 X の効果が理論的に考察され、*ab initio* 計算が二、三の例で行われている²¹⁾。

明らかであろう。つまり立体電子の効果が支配的になる。また、 C_β 上の原子軌道係数が大であること (これは金属が陽性になる程、金属上の置換基が電子供与性である程達成される。すでに気づいておられると思うが $\text{M}-\text{C}_\beta$ σ 結合を図で表現するために C_β 上にのみの軌道を図示し、 M 上での軌道表現を無視しているのは、このことを誇張して表現しているためで、 C_β 上での原子軌道係数が大きいことに対応する)、さらには π 軌道と σ 軌道のエネルギー準位が近い程 $\sigma-\pi$ 共役が大きくなることは摂動分子軌道法による考察からも明らかとなるであろう。

$\sigma-\pi$ 共役最大 ($\theta=0^\circ$)

$\sigma-\pi$ 共役最小 ($\theta=90^\circ$)

このように $+I$ 効果を一義的に $\sigma-\pi$ 共役から分離するための最良の実験は、生成するカチオンの π 軌道軸と $\text{M}-\text{C}$ σ 結合のなす二面角 (θ) と化学反応との相関関係

Table 2 Charge transfer frequencies for benzyl-metal compounds with TCNE.

Compounds	$\nu_{CT}^{\text{M}} (\text{cm}^{-1})$
PhCH_3 (1)	24,300
$\text{PhCH}_2\text{SnPh}_3$ (2)	18,800
$\text{PhCH}_2\text{HgC}_6\text{H}_{11}$ (3)	15,000
(4)	23,400
(5)	23,900
(6)	23,600
(7)	23,600
(8)	24,000

を調べればよい。垂直過程として以前に述べたと同様、置換ベンゼンの TCNE との CT 錯体形成反応を選んで、 ν_{CT} と θ の関係が調べられた^{21j)}。(表 2)

自由回転しうるベンジル金属化合物 (2), (3) では CT 吸収の長波長シフトは著しい。一方、金属-炭素 σ 結合がほぼベンゼン π 軌道節平面内に固定された geometry をもつ化合物 (5), (7), (8) では予想通り ν_{CTII} はそれぞれ対照化合物に比較して変化がない。かくして +I 効果がベンジル金属化合物の CT エネルギーに対して支配的に働くとの考えは否定される。同様の実験は Pitt ら^{30j)} によりなされた。また、紫外スペクトルでも σ - π 共役が立証され^{31a)}、立体電子の効果を見出された^{31b, c)}。

5. 光電子スペクトルを用いたイオン化電圧の測定と σ - π 共役

このような σ - π 共役の実証をより確実にするために、また、直接検出するためには真空紫外光電子 (PE) スペクトルがよい。PE スペクトルによる中性分子のイオン化電圧 (IP) の測定は、各種ラジカルカチオンを生成する垂直過程での一種の反応とみなされ、そのエネルギー差 ($IP = E_{\text{励起状態}} - E_{\text{基底状態}}$) は Koopmans の定理が成立する限りにおいて分子軌道準位を直接反映している。したがって CT スペクトルでのように最高被占軌道に関する情報だけでなく、より内部の軌道準位や電子状態を厳密に知ることができる。二つの軌道間相互作用によって分裂する新たな軌道の両方共を直接観測できるので、 σ - π 共役や他の分子内での軌道間相互作用の直接証明に都合よい³²⁾。

有機化学者が光電子スペクトロメーターを手にする時期が遅れたので σ - π 共役の実証にはそれ程役立たなかったが、PE による IP の測定から最近では σ - π 共役が実証されている。例を一つあげよう。 $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ の PE をとると、 n の変化により π 軌道準位が大きく変化することが観察された³³⁾ (表 3)。明らかに、 $n=1$, すなわちアリルトリメチルスズでは π_{HOMO} が $\text{Sn}-\text{C} \sigma$ 結合との相互作用により不安定化し IP_1 (8.70

Table 3 Vertical ionization potentials (eV) of $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$.

Compound	IP_1	IP_2	IP_3	IP_4
Me_3Sn	9.75	~13		
$\text{Me}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$	9.7	10.5		
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	8.70	9.76	10.87	
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	9.71	11.74		
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	9.72	10.40		

eV) を下げる。一方相互作用によって安定化した軌道が IP_3 (10.87 eV) としてあらわれる。相互作用パラメーター (重なり積分) として $|\beta|=1.3$ eV をうる。一方 $n=2$ 以上になるとはやそのような分裂がみられない。このような σ - π 共役の直接証明は他に一般に $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{金属}^{34a)}$, ハロゲン^{34b)}, 硫黄^{34c)}), $\text{Ph-CH}_2\text{MR}_3$ ^{34a)} などにおいて行われた。ポリシラン³⁵⁾, シクロプロピルカルビニルトリメチルスズ^{33b)}, 1,1-および 1,2-ジメタル化合物^{33a)} など歪みの大きい炭素-炭素 σ 結合や、金属-炭素 σ 結合間での σ - σ 相互作用が非常に大きいことも、PE による IP の測定から直接証明されている [(J)~(M)]。

6. σ - π 共役と化学反応性

今まで σ - π 共役の概念と他の効果によるカチオン安定化の分離の化学的、物理的な手段による方法について詳しく述べた。以下に σ - π 共役が反応性を支配している代表的な若干の興味ある反応をあげる。

6.1. トリチルカチオンによる β -ヒドライド引き抜きによる生成カチオンの安定性と立体化学 アセトニトリルのような非プロトン性、非求核性溶媒中でトリチルカチオン (Ph_3C^+) は活性化された C-H 結合からヒドライドを引き抜いてカルボニウムイオンを与える。基質として Et_4M (Si , Ge , Sn , Pb) を用いたとき β -位水素が撰択的に引き抜かれ、この反応の速度定数が $\text{Ph-CH}_2\text{MR}_n$ の TCNE との CT エネルギーとよい相関を示すことが明らかにされた^{20k, m)} (図 2)。

この反応では金属と *anti*-periplanar な水素が引き抜か

れることが示される。すなわち *cis*-および *trans*-4-*t*-ブチルシクロヘキシルトリメチルスズと $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ の反応速度を比較すると, *axial*- SnMe_3 基の方がより速く, *anti* 脱離を優先する^{20k)}。

Fig. 2 Plot of $\log k_2$ for reaction of Ph_3C^+ with Et_3M against charge-transfer frequencies for PhCH_2MPh with tetracyanoethylene.

Fig. 3 Plot of k_{rel} from protodemetalation reactions against charge-transfer frequencies for $\text{Ph-CH}_2\text{MPh}_3$.

次に示す化合物の反応の立体化学の検討は, これをさらに確実なものにする³⁰⁾。

この反応が〔22〕式のように *anti* 方向で起るならば, 生成するオレフィンには D が Ph_3C^+ で引き抜かれたときには *trans* 体が, H が引き抜かれると *cis* 体を与え, しかも D を残した *cis*-ブテン-2 を与えるはずである。実

際に得られた化合物は 1 個の D が置換された *cis*-ブテンと D-置換されていない *trans*-ブテン-2 であった。この反応はほぼ完全に *anti* 方向からの引き抜きと脱離を起している強力な証拠となる。

6.2. 親電子試薬による脱メタル芳香核置換反応³⁷⁾(イプソ置換反応) 一般に Ar -金属結合はプロトン, NO_2^+ , ハロゲンのような親電子試導によって非常に容易に切断をうける。簡単化のためこの反応の中間体が Eaborn らにより指摘されたように Wheland 型の σ 錯体 (N) とすると, それでは M-C σ 結合が空の p_π 軌道と *eclipse* に近い構造, すなわち σ - π 共役が働くためにかなり都合のよい構造をとるようになる。この反応は $\text{M=C} \ll \text{Si} < \text{Ge} \ll \text{Sn} \ll \text{Pb}$ の順に速くなり, 一般にいわれ

る σ - π 共役による電子供与能力と一致していることはベンジル金属化合物-TCNE の ν_{CT} とのよい直線性からも示される³⁹⁾ (図 3)。この反応で *p*-位に $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{CH}_{3-n}$ -基を導入した置換基効果の検討を行うと、*n* の増大により必ずしも速度が増加しないことから、 Me_3SiCH_2 基の電子供与能は $+I$ 効果によるとしては説明できないことが表 4 の結果に示される³⁹⁾。

Table 4 Relative rates of protodesilylation of $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ in HClO_4 - MeOH - H_2O .

X	k_{rel}	X	k_{rel}
H	1.00	<i>p</i> -CH ₃	21
<i>m</i> -CH ₃	2.43	<i>p</i> -CH ₂ SiMe ₃	280
<i>m</i> -CH ₂ SiMe ₃	6.48	<i>p</i> -CH(SiMe ₃) ₂	670
<i>m</i> -CH(SiMe ₃) ₂	8.42	<i>p</i> -C(SiMe ₃) ₃	200
<i>m</i> -C(SiMe ₃) ₃	3.46		

一つの SiMe_3 の置換に対しては大きい速度増加がみられるが、さらに SiMe_3 が同一炭素上に置換してもその効果は小さい。これは 4 章に述べた 4) の効果の検討に相当する。これら二つの結果とも、プロトン付加によって生成する中間体が付加基および置換基の金属-炭素 σ 結合により共役的に安定化されているとすることができ。

p-(Me_3Si)_{*n*} $\text{CH}_{3-n}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ の 50% 水-EtOH(25°C)での酸解離定数および *p*-(Me_3Si)_{*n*} $\text{CH}_{3-n}\text{C}_6\text{H}_4\text{CM}_2\text{Cl}$ の含水アセトン中での加溶媒分解速度から求めた置換基の σ^+ 定数の検討からも、シリル基によるカチオン安定化は $+I$ 効果による説明は不可能^{29c)}で、 σ - π 共役がこのような有機金属化合物の反応性を支配していることを示す。

6.3. フェロセニルカルビニル系の加溶媒分解と生成物の立体化学

1-フェロセニルエチルアセタートの加水分解によるカルボニウムイオン生成の速い速度と生成物での立体保持の反応は、このような σ - π 共役による説明が妥当であると考えられる一つの典型的な反応である⁴⁰⁾。

アセタートがイオン化する際、その遷移状態において (O) に示すように geometry が変化せずに σ - π 共役によってカルボニウムイオンの安定化が起り、速度を加速

する。一方、微視的可逆性原理から、求核剤である水は、そのカチオンとの反応において同じ geometry を保ちつつ反応する。

6.4. C-H σ 結合へのジクロロカルベン挿入反応

Seyferth らは⁴¹⁾ $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ の熱分解により生成する遊離のジクロロカルベンは有機金属化合物と反応して β -C-H 結合への挿入生成物を与えることを見出した。金属の β -位 CH σ 結合の異常な反応は何に基因するものであるか興味深い。

金属の違いによる反応性の順は $\text{Si} \ll \text{Sn} < \text{Hg}$ で、プロトン化脱金属芳香核置換反応や、 Ph_3C^+ によるハイドライド引き抜き反応の反応性順序と一致している。この反応は立体化学保持で進行し、ベンジル位 C-H 結合やフェニルシランの Si-H 結合への挿入の置換基効果などの動力学研究の結果、Hammett プロットは負の値を示し、同位体効果 k_H/k_D がかなり大きい値をもつ。これらは CCl_2 が親電子性のカルベンであり反応の遷移状態の構造は始源系に近く、 β -位の有機金属基が遷移状態に発現する部分正電荷を電子的に安定化しうするためと考えられる^{42a,b)}。完全に正電荷が生成してくる反応でないに

チウム試薬によっては不可能であった反応の regioselectivity が完全に保たれることである。式 [31], [32] こ

のように新しい炭素-炭素結合はケイ素から γ -位のアリル基の炭素上で起る。

6.7. 高歪み化合物での σ - π 共役^{21b)} 高揚された σ - π 共役の例として今まで、分極した金属-炭素 σ の結合を取りあげてきたが、もう一つの代表例として主題とは関係はないがシクロプロパンのように歪みの大きい σ 結合も興味あるので簡単に触れる。

シクロプロパンの環外 σ 結合は s 性が大きいことから考えると、シクロプロピル基はむしろ電子吸引性基として働いてもよいように思われるが、奇妙なことに隣接炭素陽イオンの安定化効果は非常に大きく、加溶媒分解速度は異常に速い。しかもフェニル基による安定化よりも大きい。この大きい安定化効果は架橋によるとも考えられるが、シクロプロピルベンゼンの TCNE との CT エネルギーも同時に低くし、 ν_{CT} が加溶媒分解速度とよい相関を示している。つまり垂直安定化、すなわち σ - π 共

Table 5 Charge transfer frequencies for $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$ with TCNE compared with relative rates of the solvolysis of RCH_2X .

R	$\nu \text{ cm}^{-1} \times 10^{-3}$	k_{rel}	$\log k_{\text{rel}}$	σ_{R}^+
<i>t</i> -Bu	22.8	1	0	~ -0.3
22	8	0.9	~ -0.4
21.5	190	2.28	-0.5
21	5×10^4	4.7	-0.54
20.6			-0.60
19.8	1.1×10^7	7.04	-0.69
19.6	3×10^7	7.48	-0.71
19.2			-0.75

役によりシクロプロピル基は隣接炭素陽イオンの安定化をもたらしている。(表 5) より 高度の歪みのかかったホモキュビル基、1-ビシクロ [3.1.0] ヘキシル基ではさらに速度が速くなる (それぞれ $\sigma_{\text{R}}^+ = -0.71, -0.75$) こともこの結論が正当であることを明白にしている。

7. ラジカル、中性分子、アニオンにおける σ - π 共役

σ - π 共役はカチオンに対しては大きい安定化効果をもつことが明らかになった。MO 記述によると σ 軌道と π 軌道の相互作用によってできる二つの軌道のうち安定化軌道に 2 電子を収容できるので全エネルギーが低下する。一方ラジカルでは不安定化軌道に一つの電子が入るためその安定化効果は大幅に減じられ、中性分子、アニオンでは逆に全エネルギーは不安定化する。ラジカル反応においては σ - π 共役が反応性の増大や、コンホメーションの優先性に影響を与えることが見出され、これは最近の興味ある話題である。

われわれはアルケニルシランに対する BrCCl_3 のラジカル付加の相対速度を調べたとき、アリルシランでの 10 倍に近い加速効果を見出している。ただケイ素の場合、ラジカル p_{π} 電子がケイ素 $3d$ 空軌道に対して供与的に働く p - d ホモ共役による安定化効果が無視できない⁵⁰⁾。特に生成するラジカル p_{π} 軌道の節平面近くに geometry が固定されたシラシクロブタンと *t*-ブトキシラジカルの反応でラジカル (R) が非常に生成しやすいことはその原因の一部として (R) における立体障害の減少にも帰せられるが、興味深い⁵¹⁾。esr で検出されるラジカル種は完全にこれ一種類だけであること、 β -CH 結合の水素引き抜きの相対反応性が少くともベンジル位水素以上の反応性を示すこと、また マレイン酸ジメチルとは β -位で付加した 1:1 付加物のみを収率よく与えることなどの結果からえられる結論である。

この系では σ - π 共役による安定化を期待しにくい。一方、プロトン化脱メタル反応でみられたように Ar-金属結合は金属ラジカルによって *ipso* 位置換を容易にうける⁵²⁾。やはり金属に対して β -位ラジカルが生成するのがあるが、中間体 (S)⁵³⁾ が 2 つの金属により p - d ホモ

共役もしくは2つの金属-炭素σ結合によるσ-π共役により安定化効果をうけるのか、興味がつきない。

esrを用いたコンホメーションに対するβ-位金属置換基の効果も、σ-π、もしくはp-dホモ共役により議論されているがまだ完全に解決をみていない⁵⁴⁾。詳しくは吉良、桜井の総説をみられたい⁵⁾。

8. 結 語

σ-π共役による主としてカルボニウムイオンの安定化を反応例をあげながら重点的に解説してきた。最後にσ-π共役に及ぼす因子が、今までの理論的、実験的な集積の結果からTraylorによって要約されているので紹介しておこう。β-位にカチオンができるような反応、たとえば $\text{R}_3\text{ABR}_2'\text{CR}_2''\text{X}$ の加溶媒分解を例として主要な部分を図4に示す。

Fig. 4

σ-π共役がカチオンの安定化に対してどのように働くか、この図は簡潔で明快な解答を与える。ただ加溶媒分解のときはσ-π共役は主要なカチオン安定化因子となりうるが、σ-π共役は結合角や結合距離にあまり依存しないので遷移状態が架橋構造を含みうることは注意すべきである。

最後に有益なご助言をして頂いた Teddy G. Traylor 教授 (Univ. of Calif., San Diego) に深甚なる謝意を表する次第である。(昭和50年8月4日受理)

文 献

- 1) G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell, K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry" Methuen, London (1968)
- 2) A.W.P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev.* **A 6** 153 (1970)
- 2a) 熊田 誠, 山本 経二, 玉尾 皓平, "有機金属の反

応" 化学同人, 化学増刊 54 (1970) p. 3 に簡単に記述されている。

- 3) C.G. Pitt, *J. Organometal. Chem.* **61** 49 (1973)
- 4) R. Hoffmann, L. Radom, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, W.J. Hehre, L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 6221 (1972) とその引用文献
- 5) 吉良満夫, 桜井英樹, 化学の領域 **29** 121 (1975); H. Sakurai, M. Kira, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 791 (1974)
- 6) J.W. Baker, W.S. Nathan, *J. Chem. Soc.* **1935** 1844
- 7a) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **7** 339 (1939)
- b) R.S. Mulliken, *Tetrahedron* **6** 68 (1959)
- c) R.S. Mulliken, *ibid.* **5** 251 (1959)
- 8) M.J.S. Dewar, H.N. Schmeising, *ibid.* **11** 96 (1960)
- 9) M.J.S. Dewar, "Hyperconjugation" Ronald Press, New York (1962)
- 10) J.D. Roberts, R.H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** 2509 (1951)
- 11) G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry" John Wiley & Sons, New York, 1955, p. 442
- 12) P.D. Bartlett, "Nonclassical Ions" Benjamin, New York, 1955
- 13) C.A. Grob, F. Ostermeyer, *Helv. Chim. Acta* **45** 1119 (1962)
- 14) W.M. Schubert, D.F. Gurka, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 1443 (1969)
- 15) R.W. Bott, C. Eaborn, D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.* **2** 154 (1964) およびその引用文献
- 16) H. Bock, H. Alt, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 1569 (1970); Idem, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6** 943 (1967)
- 17) H.C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956** 1248
- 18) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59** 707 (1948)
- 19) Yu. G. Bundel, N.D. Antonova, O.A. Reutov, *ibid.* **166** 1103 (1966)
- 20) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1956** 4858
- 21a) W. Hanstein, H.J. Berwin, T.G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 829 (1970)
- b) T.G. Traylor, J.C. Ware, *Tetrahedron Lett.* **1965** 1295
- c) Idem, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 2304 (1967)
- d) W. Hanstein, T.G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1967** 4451
- e) J.A. Mongravite, T.G. Traylor, *ibid.* **1967** 4457
- f) T.T. Tidwell, T.G. Traylor, *J. Org. Chem.* **33** 2614 (1968)
- g) T.G. Traylor, *Accounts Chem. Res.* **2** 152 (1969)
- h) N.A. Clinton, R.S. Brown, T.G. Traylor, *J.*

- Amer. Chem. Soc.* **92** 5228 (1970)
- i) T.T. Tidwell, T.G. Traylor, *ibid.* **88** 3442 (1966)
- j) W. Hanstein, H.J. Berwin, T.G. Traylor, *ibid.* **92** 7476 (1970)
- k) T.G. Traylor, H.J. Berwin, J. Jerkunica, M.L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **30** 599 (1972)
- l) T.G. Traylor, H.J. Berwin, N.A. Clinton, R.S. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 5715 (1971)
- m) J.M. Jerkunica, T.G. Traylor, *ibid.* **93** 6278 (1971)
- 22) S. Winstein, *Quart. Rev.* **23** 141 (1969)
- 23) S. Winstein, D. Trifan, *J. Amer. Chem. Soc.* **74** 1147; 1152 (1952)
- 24) Winstein らは架橋や超共役が連続して変化する現象の二つの極限状態として捉えている。S. Winstein, B.K. Morse, E. Gruwald, K.C. Schreiber, J. Corse, *ibid.* **74** 1113 (1952)
- 25) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1956** 4858
- 26) F.R. Jensen, B.F. Smart, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 5686 (1969)
- 27) H.M. Hart, P.A. Law, *ibid.* **86** 1457 (1964)
- 28) C.J. Lancelot, P.v.R. Schleyer, *ibid.* **91** 4091 (1969)
- 29a) A.R. Bassingdale, C. Eaborn, D.R.M. Walton, J.C. Young, *J. Organometal. Chem.* **20** 49 (1969)
- b) A.R. Bassingdale, C. Eaborn, D.R.M. Walton, *ibid.* **21** 91 (1970)
- c) M.A. Cook, C. Eaborn, D.R.M. Walton, *ibid.* **24** 293 (1970)
- 30) C.G. Pitt, *ibid.* **23** C 35 (1970)
- 31a) H. Sakurai, M. Kira, M. Ochiai, *Chem. Lett.* **1972** 87
- b) H. Sakurai, H. Tasaka, M. Kira, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 9285 (1972)
- c) V.A. Petrukov, V.F. Mironov, P.P. Shorygin, *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser Khim.* **12** 2203 (1964)
- 32) 細見彰, 化学の領域 **29** 553 (1975) およびその引用文献
- 33a) A. Hosomi, T.G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 3682 (1975)
- b) R.S. Brown, D.F. Eaton, A. Hosomi, T.G. Traylor, J.M. Wright, *J. Organometal. Chem.* **66** 249 (1974)
- 34a) A. Schweig, U. Weidner, G. Manuel, *ibid.* **67** C 4 (1974) およびその引用文献
- b) H. Schmidt, A. Schweig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12** 307 (1973)
- c) W. Schäfer, A. Schweig, *Chem. Commun.* **1972** 824
- 35) H. Bock, W. Ensslin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10** 404 (1971)
- 36) S.J. Hannon, Ph.D. Dissertation, Univ. of Calif., San Diego (1975)
- 37a) C. Eaborn, R.W. Bott, "*Organometallic Compounds of the Group IV Elements*" A.G. MacDiarmid, Ed., Marcel Dekker, Vol. 1. 1968
- b) R.W. Bott, C. Eaborn, P.M. Greasley, *J. Chem. Soc.* **1960** 4804 およびその引用文献
- 38) H.J. Berwin, *Chem. Commun.* **1972** 237
- 39) C. Eaborn, *ibid.* **1972** 1225
- 40) E.H. Hill, J.H. Richard, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 3849 (1961)
- 41) D. Seyferth, S.S. Washburne, C.J. Attridge, K. Yamamoto, *ibid.* **92** 4405 (1970)
- 42a) D. Seyferth, H.-M. Shih, J. Dubac, P. Mazeardles, B. Serres, *J. Organometal. Chem.* **50** 39 (1973)
- b) D. Seyferth, Y.M. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 6763 (1973)
- 43) 細見彰, 桜井英樹, 第23回有機金属討論会 (東京1975 要旨集 p. 11)
- 44) H.C. Brown, *Accounts Chem. Res.* **6** 377 (1973)
- 45) ヒドロシランによるヒドリド還元機構は別の総説に詳しい。桜井英樹, 化学の領域 **24** 671 (1970); 細見彰, *ibid.* **29** 528 (1975)
- 46a) D. Seyferth, G.H. Williams, J.E. Hallgren, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 266 (1973)
- b) G. Deleris, J. Dunogues, R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **93** 43 (1975)
- 47) G. Hartman, T.G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1975** 939
- 48) M.R. Dubois, J. Dunogues, R. Calas, *J. Organometal. Chem.* **97** 31 (1975)
- 49a) 細見彰, 桜井英樹, 第34回日化会春季年会, 神奈川, 1976
- b) D. Seyferth, M.O. Nestle, A.T. Wehman, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 7417 (1975) およびその引用文献
- 50) H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **34** 1764 (1969)
- 51) 細見彰, 野末幾男, 桜井英樹, 第31回日化会秋季年会, 仙台, 1974, 要旨集 3G06; 第32回日化会春季年会, 東京, 1975, 要旨集 III-2A37
- 52) 桜井英樹, 細見彰, 野末幾男, 第20回有機金属化合物討論会, 京都, 1972, 要旨集 p. 108
- 53) 反応中間体 (S) が 3,5-ジ-*t*-ブチル-1-トリメチルシリルベンゼンと $R_3M'\cdot$ の反応で esr により直接検出された。H. Sakurai, I. Nozue, A. Hosomi, *Chem. Lett.* **1976** 129
- 54) M.C.R. Symons, *Tetrahedron Lett.* **1975** 793 およびその引用文献