遷移金属とリン間に二重結合性を有するホスフェニウム錯体の合成と性質

中沢 浩*
三吉 克彦

Synthesis and Property of Phosphenium Complexes Containing Double Bond Character between a Transition Metal and a Phosphorus Atom

Hiroshi Nakazawa* and Katsuhiko Miyoshi

In this review, a new and general method for the preparation of phosphenium complexes of transition metals has been reported. The stability of phosphenium complexes increases with going to a heavier congener among group 6 transition metals, and with increasing the number of amino substituents on the phosphenium phosphorus. The X-ray structures, ^{31}P NMR and ^{95}Mo NMR studies, and theoretical calculations have revealed that π back donation from a filled d orbital of a transition metal to an empty p orbital of a phosphenium phosphorus is a dominant contribution. Unique reactivities of phosphenium complexes have been developed: (i) heteroatom migration from a tertiary phosphorus to a phosphenium phosphorus in a coordination sphere, (ii) migratory insertion of a phosphenium ligand into a carbon-transition metal bond, (iii) 1,3-migration of an alkyl group from a stannyl ligand to a phosphenium phosphorus. Activation parameters concerning phosphenium ligand rotation along the P-M axis have been estimated.

Key words: phosphenium complex, M-P double bond, theoretical calculation, OR abstraction, migratory insertion, 1,3-migration, rotational barrier

はじめに

ホスフェニウムとは、 $[\text{PR}_2]^+$ という一般式で書き表される陽イオンリン化合物で、図1に示すような構造をもつ。このホスフェニウムはリン上に孤立電子対と空の p 軌道の両方をもっており、ルイス塩基としてもまたルイス酸としても働くことができる。中心元素に2つの置換基、一組の孤立電子対、そして空の p 軌道を有するという点で、ホスフェニウムは一重項カルベン、シリレン、ゲルミレン、スタニレン、プランビレンと等電子構造である。従って、ホスフェニウムを配位子とする遷移金属錯体の化学¹⁻⁵⁾は、カルベン錯体やシリレン錯体などの化学との比較から、大変興味深い。

以上の観点から我々は、ホスフェニウム錯体の新しい合成法の開発、遷移金属とリン間の結合の本質の理解、そして反応性に焦点をあてて研究を行っており、現在までにいくつかの興味ある結果を得ている。ここではホスフェニウム(PR_2^+)を配位子とする遷移金属錯体($[\text{L}_n\text{M}(\text{PR}_2)]^+$)について、我々が得た研究結果を中心に紹介する⁶⁾。なお、本稿ではリン上の置換基をエチレン鎖

Fig. 1 Phosphenium and singlet carbene and the higher homologues.

Fig. 2 Abbreviation for some phosphorus compounds.

でつないだ化合物が多く登場する。そこで、簡単のために図2で示した略号を用いる。

1. ホスフェニウム錯体の合成

ホスフェニウムを配位子とする遷移金属錯体は1978年にParryらにより初めて合成された⁷⁾。これを契機として、遷移金属ホスフェニウム錯体の合成が報告されるようになった。今までに報告されている遷移金属ホスフェニウム錯体の合成法を大別すると、配位しているリン化合物から陰イオンとしてハロゲンを引き抜く(式1)^{7,8)}、

* 広島大学大学院理学研究科化学専攻

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University

ヒドリドを引く抜く(式2)⁹⁾, アルコキシドを引き抜く(式3)¹⁰⁾, そしてホスフェニウムとカルボニルの配位子交換を行う(式4)⁷⁾, の4種類である。しかし, いずれの場合も適応できる系が限られており, より広い範囲で適応可能なホスフェニウム錯体合成法の開発が望まれていた。

新しい合成法を探索するにあたり我々が参考にしたのは, 次に示す2つの反応である。式5に示すのは, フィッシャータイプカルビン錯体の合成である¹¹⁾。この反応では, カルベン上のOR基がルイス酸であるBX₃によって陰イオンとして引き抜かれ, その結果陽イオンカルビン錯体が生成している。また, 式6では, リン上のOR基もBX₃により陰イオンとして引き抜かれることを示している¹²⁾。ただし, この場合は直ぐにハロゲンが導入される。

ホスファイトが配位した遷移金属錯体とBX₃のようなルイス酸との反応においてリン上のOR基が陰イオンとして引き抜かれ, その生成物が安定に存在すればホスフェニウム錯体が生成することになる。

この反応が望み通り進行するかどうかを検証するため, まずホスファイトが配位したMo錯体とBF₃(実際の試薬としてはBF₃·OEt₂を用いたが, 本文中では簡単のためにBF₃と記す)との反応を検討した(スキーム1)¹³⁾。その結果, リン上のOR基がFで置換された錯体が生成した。しかし, この系ではホスフェニウム錯体の生成

は確認されなかった。これに対して, ジアミノ置換ホスファイトを配位子とする錯体との反応では, 目的の反応が進行し, ホスフェニウム錯体が生成した(スキーム2)^{14, 15)}。この錯体では, まずfac体が生成し, それが徐々にmer体へと異性化する。従って, fac体が速度論的生成物, mer体が熱力学的生成物であることが分かった。

Scheme 1 Reaction of (bpy)(CO)₃Mo[P(OR)₃] with BF₃·OEt₂ to give an OR/F substitution product.

Scheme 2 Reaction of (bpy)(CO)₃M[PNN(OR)] with BF₃·OEt₂ to give a cationic phosphonium complex, which isomerized from fac to mer form.

2. リン上の置換基が錯体の安定性に及ぼす影響

ホスフェニウムリンの置換基(遷移金属フラグメントと2つの有機基)がホスフェニウム錯体の安定性にどのような影響を及ぼすかを系統的に調べる目的で, (bpy)(CO)₃M[PXY(OMe)]で表される18種類の錯体とBF₃との反応を調べた(表1)¹⁶⁾。この結果より以下の傾向が読みとれる。(i) MoおよびW錯体は, Cr錯体よりも安定, (ii) アミノ置換基の数が増えるほど錯体は安定化, (iii) 置換基同士をエチレン架橋すると錯体は安定化, (iv) アミノ基とアルコキシ基間のエチレン架橋は, 1つ

Table 1 Stability of cationic phosphonium complexes formulated as [(bpy)(CO)₃M[PXY]]⁺.

PXY M						
Cr	◎	○	○	F	F	F
Mo	◎	◎	◎	○	F	F
W	◎	◎	◎	○	F	F

◎ Stable, both the fac and mer isomers are observed and the fac form gradually isomerizes to the mer isomer.

◎ Stable, but only the mer isomer is observed (the isomerization is too fast to detect the fac isomer).

○ A phosphonium complex is observed with some other by-products.

F A phosphonium complex is not detected but a fluorinated complex, [(bpy)(CO)₃M[PXYF]], is formed.

のアルコキシ基をアミノ基に置換するのとはほぼ同じ程度錯体を安定化する。これらの傾向を理解するためには、遷移金属とホスフェニウムリン間の結合の本質を理解する必要がある。

3. 遷移金属とホスフェニウムリン間の二重結合性

3.1 極限構造式

ホスフェニウム錯体には4つの極限構造式が考えられる(図3)。R2は正電荷がリン上に局在化した状態で、この場合のM-P結合は、リン上の孤立電子対が金属に供与されてできるいわゆる配位結合と考えられる。R1は遷移金属のd軌道から、リンの空のp軌道へ π 結合を通して1電子が流れ込んだ状態に対応する。ここでのM-P結合は二重結合となる。R2のリン上にある空のp軌道への π 電子の供与は、遷移金属からばかりではなく置換基であるXやYからも考えられる。R3およびR4はその様子を表しており、例えばアミノ基の場合には sp^2 混成した窒素上の電子占有p軌道から、リンの空のp軌道への π 電子供与が起こる。これらR1-R4はいずれも極限状態であり、実際のホスフェニウム錯体はこれらの共鳴混成体として表される。次にこれらの寄与の程度を予測してみる。

Fig. 3 Resonance structures of a cationic phosphonium complex.

3.2 X線結晶構造解析からの考察

結晶構造が報告されているホスフェニウム錯体は、我々の行った3例(*trans*-Mo-3a¹⁷⁾, *trans*-Mo-2¹⁷⁾, 15¹⁸⁾:いずれも後述)を含めて、現在までに6例のみである(図4)^{10a, 10c, 19, 20)}。これらいずれの場合にも言えることは、リン周りが平面構造をとっていることである。このことより、ホスフェニウムリンは sp^2 混成していることが分かる。また、金属-リン間の結合距離を比較してみると、ホスフェニウムリンの場合は通常の配位結合した三級リン化合物の場合よりも約10%短くなっている。これらのことより、遷移金属-ホスフェニウムリン間には、かなりの二重結合性が存在することが示された。

3.3 ³¹P NMR スペクトルからの考察

リン化合物を扱う場合に、³¹P NMR スペクトルは非常に有用な情報を与えてくれる。表2にはホスフェニウ

Fig. 4 Cationic phosphonium complexes characterized by X-ray analysis.

Table 2 ³¹P NMR data^{a)} for a cationic phosphonium complex, [L_nM{PNN}]⁺, and for the corresponding phosphite complex, L_nM{PNN(OMe)}.

L _n M	[L _n M{PNN}] ⁺	L _n M{PNN(OMe)}
(bpy)(CO) ₃ M		
M = Cr (fac)	263.8 (fac-Cr-1)	153.9
= Cr (mer)	277.3 (mer-Cr-1)	-----
= Mo (fac)	252.5 (fac-Mo-1)	138.0
= Mo (mer)	268.2 (mer-Mo-1)	-----
= W (fac)	233.7 (<i>J</i> _{PW} = 441.7 Hz) (fac-W-1)	129.8 (<i>J</i> _{PW} = 334.6 Hz)
= W (mer)	242.6 (<i>J</i> _{PW} = 561.1 Hz) (mer-W-1)	-----
Cp(CO)(ER ₃)Fe		
ER ₃ = SiMe ₃	305.1 (15)	176.6
= GeMe ₃	311.1 (18)	176.6
= SnMe ₃	307.5 (21)	177.2
= Sn ⁿ Bu ₃	307.9 (25)	177.8
Cp(CO)(ER ₃)Ru		
ER ₃ = SiMe ₃	286.6	153.6 ^{b)}
= SiMe ₂ SiMe ₃	286.1	151.3 ^{b)}
= GeMe ₃	289.1	153.3 ^{b)}
= SnMe ₃	286.2	151.9 ^{b)}
= Sn ⁿ Bu ₃	287.6	154.8 ^{b)}

a) in CH₂Cl₂. b) in CDCl₃.

ム錯体および相当するホスファイト錯体のデータをまとめた。一見して分かることは、ホスホニウムの化学シフトがかなり低磁場(230–310 ppm)で観測されることである。いずれの場合でも、相当するホスファイト錯体よりも100 ppm以上低磁場で観測されている。この大きな低磁場シフトは、M-P間二重結合性の存在を支持している。

さらに、タングステン錯体においては、³¹P-¹⁸³W 結合定数もW-P結合の二重結合性の指標となる。ホスフェニウム錯体は相当するホスファイト錯体よりも100 Hz以上も大きな値を有しており、やはり二重結合性の存在を支持している。

3.4 ⁹⁵Mo NMR スペクトルからの考察

遷移金属のNMRは、中心金属の電子的環境を直接反映するので、最近では錯体化学の研究に盛んに利用されるようになってきている²¹⁾。しかしMoホスフェニウム

Table 3 ^{95}Mo NMR data for cationic phosphonium complexes, $[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN})]^+$ and $[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNO})]^+$ and for the corresponding phosphite complexes, $[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN}(\text{OMe}))]$ and $[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNO}(\text{OMe}))]$.

complex	δ (ppm) ^{a)}	$^1J_{\text{Mo-P}}$ (Hz)	$W_{1/2}$ (Hz)
$(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN}(\text{OMe}))$	-1081 (d)	193	35
$\text{fac}-[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN})]^+$ (fac-Mo-1)	-1049 (d)	264	90
$\text{mer}-[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN})]^+$ (mer-Mo-1)	-1015 (d)	337	300
$(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNO}(\text{OMe}))$	-1098 (d)	209	37
$\text{mer}-[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNO})]^+$ (mer-Mo-2)	-986 (d)	343	445

a) The chemical shifts are referenced to 1M Na_2MoO_4 in D_2O (pD 11) as the external standard.

錯体についての ^{95}Mo NMR は全く報告されていなかった。表 3 に我々が得た fac-Mo-1, mer-Mo-1 および関連ホスファイト錯体についての値を示す²²⁾。ホスファイト錯体 $\rightarrow$ fac-Mo-1 $\rightarrow$ mer-Mo-1 の順に、化学シフトは低磁場にシフトし、Mo-P 結合定数は増加し、線幅は増加している。mer-Mo-2 と関連ホスファイト錯体についても同様の傾向が見られる。これらはいずれも Mo を取り囲む電子の対称性がこの順に低下していることを意味しており、この順に Mo-P 間に二重結合性が増大していくことと良く対応している。

3.5 アミノ置換基の効果

先の X 線構造解析のところ (3.2) で登場した *trans*-Mo-3a と *trans*-Mo-2' は、共にホスファイトとホスフェニウムを同一分子中にもつため、この両配位子の結合距離や結合角を直接比較することができる。ここで興味深い点は、リン化合物がホスフェニウムでもホスファイトでも、P-N 結合距離は同じ値となっていることである。従って、錯体中においてはアミノ窒素からホスフェニウムリンへの π 供与はほとんどないと考えることができる。つまり、図 3 での R3 および R4 の寄与はほとんどないことになる。金属に配位していない遊離のジアミノ置換ホスフェニウムの構造解析および理論計算からは N から P への π 供与がかなり重要であることが示されている¹⁾。従って、錯体中では遷移金属から十分な π 電子が供与されるため、アミノ基からの π 供与はほとんどなくなるものと考えられる。

ところで、先にホスフェニウム上にアミノ置換基が多い程その錯体は安定になることを述べた。R3 や R4 で示される電子的寄与がほとんどないとすると、アミノ置換基はどのように錯体の安定性に寄与しているのかが問題となる。X 線結晶構造解析によれば、アミノ基は平面構造をとっており、その平面はホスフェニウム平面と同一である。つまり窒素上の孤立電子対は p 軌道に入り、平面の上下に張り出している。ホスフェニウム錯体が不安定なのは、R1 の寄与がかなりあるとは言え、そのリンが系中に存在する求核試剤の攻撃を受けやすいためと

考えられる(後述)。求核攻撃を受けるリンの空の p 軌道のすぐ横に、平行に窒素の孤立電子対が位置すれば、求核試剤は電気的および立体的に攻撃(接近)しにくくなるはずである。つまり、アミノ置換基は孤立電子対をリンに π 供与するのではなく、リンの空の p 軌道の脇に位置して求核試剤の攻撃を防ぐという方法で、錯体の安定化に寄与していると考えている。アミノ基の同様な役割が Arduengo III が合成したカルベンについても指摘されている²³⁾。

このアミノ基の寄与を考えると、置換基同士をエチレン鎖でつなぐと錯体が安定化する事実も上手く説明できる。エチレン鎖の存在により、アミノ基の孤立電子対は最も効果的に求核試剤の接近をブロックできる位置、すなわちリン上の空の p 軌道と平行に固定されることになる。

上で述べてきたホスフェニウムの安定化効果の様子を図 5 に模式的に示した。

Fig. 5 Bonding feature of a cationic phosphonium complex with two amino substituents on a phosphonium phosphorus.

4. ホスフェニウム錯体の理論計算

$[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{M}(\text{PNN})]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) の fac と mer 異性体について ab initio MO 計算を行った²⁴⁾。その結果、fac 異性体よりも mer 異性体の方が 6 kcal/mol 程度安定であることが示された。これは、このホスフェニウム錯体が fac から mer へ異性化するという実験結果と良く一致している。どちらの異性体においても、HOMO

Fig. 6 The HOMO of $\text{mer}-[(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{PNN})]^+$.

Table 4 Net charge of component atoms in the central part of fac- and mer-[(bpy)(CO)₃M(PNN)]⁺.

	fac-Mo	mer-Mo	fac-W	mer-W	free phosphonium
metal	-0.113	-0.125	-0.250	-0.258	
C(CO)	0.318	0.318	0.325	0.323	
C(CO)	0.292	0.318	0.299	0.323	
C(CO)	0.292	0.296	0.299	0.306	
N(bpy)	-0.242	-0.248	-0.235	-0.241	
N(bpy)	-0.242	-0.249	-0.235	-0.241	
P	0.393	0.367	0.442	0.410	0.724
N(PNN)	-0.412	-0.408	-0.410	-0.408	-0.361
N(PNN)	-0.410	-0.408	-0.406	-0.408	-0.361

Table 5 Population in p orbitals on the phosphonium ring in fac- and mer-[(bpy)(CO)₃Mo(PNN)]⁺ in comparison with those for a free phosphonium ring.

atom	fac isomer	mer isomer	free
P	0.712	0.728	0.542
N	1.782	1.787	1.685

の軌道 (図 6) は遷移金属からホスフェニウムリンへの π 逆供与に相当することが明らかとなった。

M-P 間の結合の様子を明らかにする目的で、各原子におけるマリケンチャージを調べた (表 4)。その結果中心金属の種類や異性体の種類によらず、ホスフェニウム配位子中の窒素原子の値は約 -0.41 とほぼ一定であった。これに対して、遊離のホスフェニウムの値は -0.36 であった。このことは窒素からホスフェニウムリンへの π 供与が、錯体中の方が遊離のものよりも小さいという可能性を示している。

形式的には +1 の電荷をもつリン上のマリケンチャージを比較してみると、錯体中の方が遊離のものよりも低い正の値を示している。これは、金属からリンへのかんりの電子の流れ込みがあることを示唆している。

次に、この金属からリンへの電子の流れ込みが π 結合に関係があるかどうかを調べるため、リンおよび窒素の p_π 軌道中に存在する電荷を調べた (表 5)。その結果遊離のものよりも錯体を形成した方が窒素の p_π 軌道の電荷は高く、またリンの p_π 軌道の電荷も高いことが明らかとなった。従って、リンの p_π 軌道にはアミンの窒素から電子が流れ込んでいるのではなく、遷移金属の d 軌道から電子が流れ込み、その結果 M-P 間に π 結合が形成されていることが示された。

5. ホスフェニウム錯体 mer-Mo-1 の反応性

5.1 Me⁻ および OEt⁻ との反応性

ホスフェニウム錯体中のリンは、Me⁻ や OEt⁻ に対しては求電子的に働き、それぞれホスフィン錯体やホス

ファイト錯体に変換されることが明らかとなった (スキーム 3)¹⁴⁾。陽イオンカルボニル錯体は Me⁻ や OEt⁻ と反応して、アシル錯体やアルコキシカルボニル錯体を生成することが一般に知られている²⁵⁾。mer-Mo-1 も陽イオンカルボニル錯体と見ることもできるが⁸⁾、この場合には Me⁻ や OEt⁻ は、選択的にリンを求核攻撃することが分かった。

Scheme 3 Reaction of mer-Mo-1 with Me⁻ and OEt⁻.

5.2 三級リン化合物との反応

先にも述べたように、ホスフェニウムはカルベンやシリレンと等電子構造を有する。遷移金属錯体中でのカルベン炭素やシリレンケイ素は求電子性を示し、ルイス塩基と付加体を形成して安定化することが知られている。そこで、ホスフェニウム錯体とルイス塩基 (L = 三級リン化合物) との反応を調べた。mer-Mo-1 と L との反応では、ホスフェニウム部分への付加は全く起こらず、CO と L の置換反応が進行した (スキーム 4)¹⁷⁾。

Scheme 4 Reaction of mer-Mo-1 with a tertiary phosphorus compound.

近年、荻野らは塩基で安定化されたビスシリレン錯体を報告している²⁶⁾。この錯体はスキーム 5 で示すようなアルコキシ置換シリル-シリレンタイプをとらず、環化する。これに対して、ホスファイト-ホスフェニウム錯体は環化しない。また、Muetteterties が報告している [Mo{P(OMe)₃}₅{P(OMe)₂}]PF₆ も環化しないことが報告されている^{10c)}。従って、ホスフェニウム配位子は、等

Scheme 5 Comparison of a donor-stabilized bis(silylene) complex with a donor-stabilized bis(phosphonium) complex.

電子構造を有するシリレン配位子やカルベン配位子とは異なり、本質的に塩基の配位による安定化効果を受けにくい性質を有していることが分かった。

5.3 三級リン化合物からホスフェニウム配位子への OR, SR, NR₂ の転位反応

モノアミノモノアルコキシホスフェニウム配位子を有する錯体 mer-Mo-2 に PNN(OMe) を反応させると、cis-Mo-4a と trans-Mo-4a が生成する (スキーム 6)²⁷⁾。出発錯体も生成錯体も共にホスフェニウム錯体であるが、両者はホスフェニウム上の置換基が異なっている。この反応では CO/PNN(OMe) 置換反応に加えて、OMe 基の転位反応が起こったことを示している。OEt, SEt, N(CH₂)₃CH₂ 基も同様に転位することが分かった。これに対して、Me 基や Ph 基は転位しなかった。

Scheme 6 Migration of OR, SR, and NR₂ on a tertiary phosphorus compound to a phosphonium ligand.

我々はスキーム 7 で示す機構で反応が進行しているものと考えている。まず、CO/PNNY の置換反応が起こり 5 が生成する。このときホスフェニウムとホスファイトはシスに位置する。その後 Y 上の孤立電子対がホスフェニウムリンの空の p 軌道に供与され、6 が生成する。その後、もとからある P-Y 結合が切れると同時に新たな P-Y 結合が生成し 7 が生成する。そして金属周りで異性化して最終生成物に至る。一旦 7 が生成してから異性化が起こるか、P-Y 結合切断・生成と異性化が同時に起こるかは明らかではないが、いずれにしても Y 上に孤立電子対が存在する場合のみ転位が起こることよ

Scheme 7 Proposed reaction pathway for the formation of 4.

り、6 のような中間体を経て反応が進行しているものと思われる。

先にも述べたように、ホスフェニウム錯体を安定化するには、リン上の置換基はアミノ基が適している。従って、この転位反応の駆動力はより安定なジアミノ置換ホスフェニウム錯体の生成にあると言える。

6. ホスフェニウム配位子および 14 族元素配位子をもつ錯体の反応性

6.1 アルキル配位子をもつ錯体

アルキル基とジアミノホスファイトを有する鉄錯体 8 を BF₃ と反応させ、その後 PPh₃ を加えると 9 が生成する (スキーム 8)²⁸⁾。この反応では、リン上の OMe 基が引き抜かれ、さらにアルキル基が鉄からリンに転位している。ここではまず 8 の OMe 基が BF₃ により陰イオンとして引き抜かれホスフェニウム錯体 10 が生成すると思われる。しかし、この 10 は反応性が高いためか、観測することはできない。生成後直ちにアルキル基が鉄からリンに転位し 11 が生成する。この錯体は 16 電子錯体であるため、おそらく系中に存在する BF₂OMe が酸素部分で弱く配位していると思われる。これに強い塩基 (例えば PPh₃) を加えることにより、9 として単離可能となる。

Scheme 8 Alkyl migration from an iron to a phosphonium phosphorus.

遷移金属上でアルキル配位子がカルボニル配位子に転位してアシル基となる反応は、有機金属化学では非常に良く知られた反応である²⁹⁾。10 はカルボニル配位子を有するにもかかわらず、アルキル基は選択的にホスフェニウムへ転位をしている点が興味深い。

遷移金属に配位したリン上のアルキル基が金属に転位する反応はすでに報告されているが^{30,31)}、ここで見いだした反応はその逆反応に相当する全く前例のない反応である。この転位反応は鉄に限らず、ルテニウム錯体³²⁾、モリブデン錯体³³⁾、タングステン錯体³³⁾においても進行し、極めて一般性の高い反応であることも分かった。

錯体 12 はリンイリド錯体である。リンイリド配位子

は1種のアルキル配位子であるが、リン上に陽イオン電荷を有している。12をルイス酸(この場合は $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (TMSOTf)を用いると反応がきれいに進行する)、引き続き臭化テトラアルキルアンモニウムと反応させると13が生成する(スキーム9)³⁴⁾。スキーム8と同様に反応が進行しているものと考えられる。ここで注目すべき点は、(i)陽イオン錯体12からOMeが陰イオンとして引き抜かれること、および(ii)陽イオン性リンイリド配位子が、陽イオン性のホスフェニウム配位子へ転位する、ということである。クロスオーバー実験より、この反応は分子内反応であることも明らかとなった。

Scheme 9 Phosphorus ylide migration from an iron to a phosphonium phosphorus.

6.2 シリルあるいはゲルミル配位子をもつ錯体

シリル錯体14を BF_3 と反応させると、ホスフェニウム錯体15が生成する。この錯体の構造はX線結晶解析により明らかにした(スキーム10)^{18, 28)}。この錯体に PPh_3 を加えても反応は全く起こらない。アルキル基とは異なり、シリル基の転位が起こらないのは、おそらくM-C結合よりM-Si結合の方が強いことに起因していると思われる。15にベンジルグリニャール試薬を反応させるとホスフェニウムリンに求核攻撃が起こり、16が生成する。

Scheme 10 Reactivity of phosphonium complexes with a silyl or a germlyl ligand.

ゲルミル錯体(17)もシリル錯体と同様の反応性を示す。すなわち、ゲルミルホスフェニウム錯体(18)が生成し、ゲルミル基のリンへの転位は起こらない^{18, 28)}。また、中心金属がルテニウムの場合も同様の反応性を示す³²⁾。

6.3 スタニル配位子をもつ錯体

スタニル錯体20と BF_3 との反応では、ホスフェニウム錯体21が生成するが、それに加えて種々の錯体も生成し系が複雑になる。これに対して、ルイス酸としてTMSOTfを用いると副反応は起こらず、スタニレン錯

体22のみが生成する(スキーム11)^{18, 35)}。この錯体のX線構造解析の結果(図7)、スズは鉄と2つのアルキル基をエカトリアル位にもつ三方両錐型5配位構造をとっていることが分かった。2つのアピカル結合($\text{Sn}-\text{O}_2$ と $\text{Sn}-\text{N}_2$)は単結合とファンデルワールス半径の和の中間の値となっている。従って、錯体22は対イオンであるOTfの酸素とリン上の置換基の窒素で二重に塩基安定化されたスタニレン錯体と見なすことができる。溶液中においては、伝導度および ^{119}Sn NMR($\delta=495.8$ ppm, $J_{\text{Sn-P}}=600.2$ Hz)測定より、塩基フリーのスタニレン錯体(23)との平衡にあることが分かった。

Scheme 11 Reactivity of phosphonium complexes possessing a stannyl ligand.

Fig. 7 ORTEP drawing of a doubly-base-stabilized stannylene complex (22).

この反応で注目すべきことは、スタニル基上のアルキル基がスズからリンへ転位をしている点である。反応はホスフェニウム錯体を経由して進行しているものと思われるが、この反応ではホスフェニウム錯体は検出されない。しかし、 Sn^0Bu_3 錯体24を出発錯体とした反応では反応中間体が検出され、反応機構を明らかにすることができた(スキーム12)。24に BF_3 を反応させるとホスフェニウム錯体25が検出され、これにベンジルグリニャール試薬を反応させると26が生成する。24にTMSOTfを反応させると、まずホスフェニウム錯体25'が生成し、これが徐々にスタニレン錯体27へと変換していく様子が観察できる。Sn-Bu結合の方がSn-Me結合よりも求電子攻撃に対して安定であることが知られ

ている³⁶⁾。そのため Bu 基の転位が遅くなり、ホスフェニウム錯体が観測されたものと考えられる。BF₃ との反応により合成したホスフェニウム錯体 25 はスタニレン錯体 27 に変換しないのに対して、TMSOTf との反応により合成したホスフェニウム錯体 25' は 27 に変換する。そこで、25 に NaOTf を反応させたところ、予想通り 27 への変換が起こった。従って、OTf⁻ がスタニル配位子中のスズに配位して、それがスズ上のアルキル基のリンへの転位を促進しているものと考えられる。スタニルルテニウム錯体でも、同様の反応が観測された³²⁾。

スタニレンを配位子とする遷移金属錯体は数多く研究されている³⁷⁻⁴⁰⁾。しかし、Sn-C 結合を活性化してスタニレン錯体を合成した例はほとんどない^{41, 42)}。上で示した反応は、スタニル配位子上のアルキル基がヘテロ配位原子へ転位する初めての例である。

Scheme 12 Reaction of 24 with a Lewis acid.

7. 鉄-リン結合軸でのホスフェニウム配位子の回転障壁

ホスフェニウム錯体 15, 18, 25 は溶液中で安定に存在するので、温度可変 NMR を測定することができる。この NMR スペクトルを解析することにより、ホスフェニウム配位子が鉄-リン結合軸で回転するときのエネルギー障壁を見積もることができる。表 6 にその結果を示す¹⁸⁾。

有機ケイ素化合物において、β 位に陽イオンが生じると (Si-C-C⁺)、ケイ素はそれを安定化する働きをすることが知られている⁴³⁾。この β 効果は、β 炭素上の空の p 軌道と、ケイ素と α 炭素間の σ 結合電子との重なりにより説明されている (σ-π 共役)。最近、ゲルミル基やスタニル基についての β 効果も検討され、その強さは C < Si < Ge < Sn であることが報告されている⁴⁴⁾。ここで、先程のホスフェニウム錯体 15, 18, 25 をもう一度眺めてみると、いずれも 14 族典型元素の β 位に陽イオン性ホスフェニウムリン原子が位置している (E-Fe-P⁺)。従って、10 (C-Fe-P⁺ に対応) が検出できないほど反応

Table 6 Activation parameters ΔH[‡], ΔS[‡], and ΔG[‡] for 15, 18, and 25.

	15	18	25
ΔH [‡] / kcal mol ⁻¹	15.6 ± 0.46	14.3 ± 1.10	12.7 ± 0.53
ΔS [‡] / cal mol ⁻¹ K ⁻¹	11.7 ± 1.85	14.3 ± 5.18	8.60 ± 2.49
ΔG [‡] / kcal mol ⁻¹	12.7 ± 0.9 (248K)	11.0 ± 2.2 (221K)	10.8 ± 1.1 (223K)

性が高かったのは、炭素の低い β 効果のためとも考えられる。遷移金属を挟んだ β 効果が本当にあるのだろうか。表 6 の ΔH[‡] の値を比較してみると、14 族元素によらずほぼ一定と見ることができる。Fe-P 結合が回転すると σ-π 共役が切れるので、ΔH[‡] の値には σ-π 共役の強さが反映されると考えられる。従ってここで得られた結果は、この系では β 効果はほとんど効いていないことを示唆している。

遷移金属とホスフェニウム配位子との回転障壁エネルギーに関する報告例は、今までにはなかった。しかし、分子が中性であるホスファイド錯体 [L_nM=PR₂] に関しては数例報告されており、その値は 8-12 kcal/mol である⁴⁵⁻⁴⁷⁾。従って、錯体が中性か陽イオン性かによって、M-P の回転障壁エネルギーはあまり左右されないようである。

おわりに

ホスフェニウムを配位子とする遷移金属錯体の有用な合成法を開発することができた。また、結晶構造解析、³¹P NMR や ⁹⁵Mo NMR 測定、分子軌道計算などから、遷移金属とリン間かなりの二重結合性が存在することを明らかにした。さらにホスフェニウムが遷移金属上で示す全く新しい反応性を明らかにすることができた。

以上より、ホスフェニウム錯体の化学の基礎がかなり固まってきたと感じている。今後はこれらの知見が基となり、ホスフェニウム錯体が応用面で活用されることを期待したい。

最後に本研究は、主に山口佳隆博士 (現横浜国立大学工学部助手)、河村憲守博士 (現米国 Yale 大学博士研究員)、および我々の研究室の水田勉助手、久保和幸助手の絶えざる努力の結果である。また、⁹⁵Mo NMR は永澤明教授 (埼玉大学)、分子軌道計算は鷹野景子助教授 (お茶の水女子大学) との共同研究によるものである。これらの方々に対して改めて感謝申し上げる。

(2000 年 6 月 30 日受理)

文 献

- 1) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **85**, 367 (1985)
- 2) M. Sanchez, M. R. Mazieres, L. Lamande, R. Wolf, "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry", eds. by M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, New York, 1990,

- 3) A. Schmidpeter, "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry", eds. by M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, New York, 1990, Chapter D 2
- 4) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **163**, 71 (1997)
- 5) H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 349 (2000)
- 6) 電気的中性錯体, $L_nM(PR_2)_m$ も, $[L_nM]^+$ と $[PR_2]^+$ よりなり立っていると考えると, これもホスフェニウム錯体とすることができる。例えば, 以下の文献参照: (a) W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, J. V. Ortiz, P. Kölle, H. Nöth, *Organometallics*, **5**, 380 (1986); (b) L. D. Hutchins, H. -U. Reisachen, G. L. Wood, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.*, **335**, 229 (1987); (c) H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *ibid.*, **389**, 325 (1990); (d) W. Malisch, U. -A. Hirth, T. A. Bright, H. Köb, T. S. Erter, S. Hückmann, H. Bertagnolli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1525 (1992)。しかし一般には, 上記中性錯体はホスファイド錯体と呼ばれ, 別のタイプの錯体に分類するのが適当である。本稿では, 陽イオン錯体 $[L_nM(PR_2)]^+$ に焦点を当てて紹介する。
- 7) R. G. Montemayor, D. T. Sauer, Sr. S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2231 (1978)
- 8) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **20**, 4289 (1981)
- 9) (a) S. S. Snow, D. -X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **24**, 1460 (1985); (b) *idem*, *ibid.*, **26**, 1629 (1987)
- 10) (a) E. L. Muetterties, J. F. Kirner, W. J. Evans, P. L. Watson, S. S. Abdel-meguid, I. Tavanaiepour, V. W. Day, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **75**, 1056 (1978); (b) H. W. Choi, R. M. Gavin, E. L. Muetterties, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1085; (c) V. W. Day, I. Tavanaiepour, S. S. Abdel-meguid, J. F. Kirner, L. Y. Goh, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **21**, 657 (1982)
- 11) (a) E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, **14**, 1 (1976); (b) U. Schubert, "The Chemistry of the Metal-Carbon Bond", eds. by F. A. Hartley, S. Patai, Wiley, New York, 1983, Vol. 1, p 233; (c) E. O. Fischer, J. Schneider, D. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 820 (1984); (d) H. Fischer, A. Motsch, R. Markl, K. Ackermann, *Organometallics*, **4**, 726 (1985)
- 12) W. Gerrard, H. R. Hudson, "Organic Phosphorus Compounds", eds. by G. M. Kosolapoff, H. R. Hudson, Wiley, New York, 1973, Vol. 5, Chapter 13, p 58
- 13) H. Nakazawa, M. Ohta, H. Yoneda, *Inorg. Chem.*, **27**, 973 (1988)
- 14) H. Nakazawa, M. Ohta, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Organometallics*, **8**, 638 (1989)
- 15) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.*, **465**, 193 (1994)
- 16) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 983 (1996)
- 17) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics*, **14**, 4173 (1995)
- 18) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics*, **16**, 4626 (1997)
- 19) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *J. Organomet. Chem.*, **265**, C 19 (1984)
- 20) R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.*, **127**, 2397 (1994)
- 21) (a) J. J. Dechter, *Prog. Inorg. Chem.*, **33**, 393 (1985); (b) J. Mason, *Chem. Rev.*, **87**, 1299 (1987)
- 22) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, A. Nagasawa, *Organometallics*, **15**, 2517 (1996)
- 23) (a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361 (1991); (b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.*, **116**, 6812 (1994)
- 24) K. Takano, H. Tsumura, H. Nakazawa, M. Kurakata, T. Hirano, *Organometallics*, **19**, 3323 (2000)
- 25) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 335 (1972)
- 26) See for example: (a) K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4092 (1988); (b) H. Tobita, K. Ueno, M. Shimoi, H. Ogino, *ibid.*, **112**, 3415 (1990); (c) T. Takeuchi, T. Tobita, H. Ogino, *Organometallics*, **10**, 835 (1991)
- 27) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, M. Kishishita, K. Miyoshi, *Organometallics*, **15**, 4383 (1996)
- 28) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organometallics*, **14**, 4635 (1995)
- 29) (a) H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, "Carbonylation: Direct Synthesis of Carbonyl Compounds", Plenum Press, New York, 1991; (b) "Comprehensive Organometallic Chemistry", ed. by G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, England, 1982; Vol. 4 and 8
- 30) For leading references see: (a) P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **85**, 171 (1985); (b) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **24**, 3584 (1985); (c) R. A. Dubois, P. E. Garrou, *Organometallics*, **5**, 466 (1986); (d) W. -D. Wang, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1833 (1990); (e) P. W. N. M. Leeuwen, C. F. Roobeek, A. G. Orpen, *Organometallics*, **9**, 2179 (1990); (f) V. V. Grushin, A. B. Vymenits, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *ibid.*, **10**, 48 (1991)
- 31) J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 1 (1984)
- 32) K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics*, **18**, 4785 (1999)
- 33) H. Nakazawa, M. Kishishita, S. Yoshinaga, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.*, **529**, 423 (1997)
- 34) H. Nakazawa, M. Kishishita, T. Nakamoto, N. Nakamura, T. Ishiyama, K. Miyoshi, *Chem. Lett.*, **2000**, 230
- 35) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *Organometallics*, **15**, 1337 (1996)
- 36) J. L. Wardell, "Chemistry of Tin", ed. by P. G. Harrison, Chapman and Hall, New York, 1989, Chap 5, p 170
- 37) W. Petz, *Chem. Rev.*, **86**, 1019 (1986)
- 38) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 56 (1986)
- 39) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.*, **89**, 11 (1989)
- 40) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 267 (1990)
- 41) J. F. Almedia, K. R. Dixon, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. Pidcock, S. Vainixa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1315
- 42) (a) C. J. Cardin, D. J. Cardin, J. M. Power, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 505 (1985); (b) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Onate, L. A. Oro, *ibid.*, **117**, 3619 (1995)
- 43) (a) E. W. Colvin, "Silicon in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1981, p 15; (b) Y. Apeloig, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", eds. by S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, 1989, Vol. 1, p 196; (c) A. R. Bassindale, P. G. Taylor, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", eds. by S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York, 1989, Vol. 2, p 905; (d) S. E. Thomas, "Organic Synthesis, The Roles of Boron and Silicon", Oxford University Press, Oxford, 1991, p 48
- 44) (a) C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics*, **9**, 2873 (1990); (b) *idem*, *ibid.*, **12**, 2332 (1993); (c) K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G. -t. Wang, J. B. Lambert, *ibid.*, **10**, 2798 (1991)
- 45) D. M. Roddick, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4670 (1985)
- 46) W. E. Buhro, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. D. Martin, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 557 (1992)
- 47) R. T. Baker, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, I. D. Williams, *Organometallics*, **12**, 830 (1993)

PROFILE

中沢 浩 広島大学大学院理学研究科助教授
理学博士

〔経歴〕 1975 年東京理科大学理学部卒業、
1981 年広島大学大学院理学研究科博士課程
修了、同年東京工業大学資源化学研究所研究
補助員、1982 年ユタ大学博士研究員、1984
年広島大学理学部助手、1990 年同助教授、
1994 年分子科学研究所助教授、1999 年より
現職。〔専門〕 有機金属化学、錯体化学

三吉克彦 広島大学大学院理学研究科教授

〔経歴〕 1973 年広島大学大学院理学研究科博
士課程修了（理学博士）、同年同理学部助手、
1975～76 年英国ロンドン大学キングスカ
レッジ博士研究員、広島大学理学部助教授を
経て 1989 年同教授。〔専門〕 錯体化学、溶液
化学。〔連絡先〕

次号予定

巻頭言

研究室とコンピュータの棲み分けの時代……………銅金 巖

総説および総合論文

新規希土類錯体の合成と高選択的重合反応への応用……………侯 召民

SmI₂ による炭素-炭素結合生成反応……………松田 冬彦

アルキニルメタルの β 炭素上における求核反応性と炭素骨格構築反応への利用 ……原田 俊郎ら

Pd/C エチレンジアミン複合体触媒 [Pd/C(en)] の開発と選択的接触還元法への応用 ……佐治木弘尚ら

[1Z]-1-ブromo-1-アルケン類の合成と炭素鎖が共役した二置換 Z 型アルケンの

立体特異的合成……………上西 潤一ら

計算化学と合成化学を駆使したビタミン D の三次元構造活性相関 ……山本 恵子ら

ラウンジ

新規セロトニン (5-HT₃) 受容体拮抗剤・塩酸ラモセトロンの創薬化学研究にて……………太田 光昭

十字路

カミンスキー触媒……………侯 召民

MAO と MMAO ……侯 召民

5 HT₃ 受容体 ……太田 光昭

ヒトゲノム研究……………太田 光昭

新しい合成ほか