

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	NMRによる有機遷移金属錯体の配位子置換反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	中村義之
Author(English)	YOSHIYUKI NAKAMURA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1462号, 授与年月日:1985年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:乙第1462号, Conferred date:1985/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

NMRによる有機遷移金属錯体の
配位子置換反応に関する研究

中村義之

目次

第1章	序論	*****	1
第2章	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる <i>trans</i> -ブromo(オトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)とリン配位子との置換反応の研究	*****	10
1	緒言	*****	10
2	実験方法	*****	11
2-1	試料調製	*****	11
2-2	実験操作	*****	12
2-3	<i>trans</i> - $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMePh}_2)_2]$ 錯体の合成	*****	13
3	実験結果と考察	*****	14
3-1	<i>trans</i> - $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体と第三級ホスフィンとの置換反応	*****	14
a-1)	種々の立体的嵩高さを有する第三級ホスフィンの添加による ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRの変化	*****	14
a-2)	<i>p</i> -置換トリフェニルホスフィンの添加による ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRの変化	*****	21
a-3)	<i>p</i> -置換トリフェニルホスフィンの添加による ^1H -NMRの変化	*****	26
3-2	<i>trans</i> - $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体と第三級ホスファイトとの置換反応	*****	29
第3章	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる <i>trans</i> -ブromo(オトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)とアミン配位子との置換反応の研究	*****	44

1	緒言	*****	44
2	実験方法	*****	47
2-1	試料調製	*****	47
2-2	実験操作	*****	47
2-3	NMR測定法	*****	48
2-4	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRの定量性についての検討 ***		49
3	実験結果と考察	*****	50
3-1	置換反応の一般的特徴	*****	50
3-2	各種アミンとの置換平衡定数 K_1 および立体的影響	*****	63
3-3	ジブチルアミン, δ -ピコリン, ピリジンによる置換反応の K_1 の温度依存性 *****		82

第4章 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-ハロゲン(オトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)金属(II)とリン配位子およびアミン配位子との置換反応の研究 ***** 88

1	緒言	*****	88
2	実験方法	*****	89
2-1	試料調製	*****	89
2-2	実験操作	*****	90
2-3	NMR測定法	*****	91
3	実験結果と考察	*****	92
3-1	<i>trans</i> - $[\text{NiX}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) とリン配位子との置換反応 *****		92

2-1)	反応速度と一般的特徴	*****	92
2-2)	$P(p-C_6H_4R)_3$ ($R=OMe, Me, F, Cl$) 配位子の置換率	*****	111
3-2	$trans-[MI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 ($M=Ni, Pd, Pt$) とリン配位子 との置換反応	*****	120
3-3	$trans-[MX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 ($M=Ni, Pd, Pt; X=I, Br$) と アミン配位子との置換反応	*****	128

第5章	^{31}P - $\{^1H\}$, ^{13}C - $\{^1H\}$ NMRによるテトラキス (トリアニルホスフィン) 銀(I) 過塩素酸塩 とアミンとの配位子置換反応の研究	*****	135
-----	--	-------	-----

1	緒言	*****	135
2	実験方法	*****	137
2-1	$[Ag(PPh_3)_n]ClO_4$ の合成	*****	137
2-2	試料調製	*****	138
2-3	実験操作	*****	138
3	実験結果と考察	*****	139
3-1	$AgClO_4$ に PPh_3 の配位した錯体の ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR	*****	139
3-2	$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とピリジン の反応	*****	148
3-3	$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体と各種アミン との置換反応	*****	154
a-1)	化学シフト(δ 値)とカップリング定数(J 値)***		154

a-2) 円錐角(θ)と平衡定数 K_1, pK_b の関係 ** 163

3-4 立体的嵩高さと K_1 の関係 ***** 171

第6章 総括 ***** 177

第1章 序 論

有機遷移金属化合物に関する研究は1951年のフェロセン¹⁾の合成, および1953年におけるZiegler²⁾触媒の発見を契機として, 爆発的な成長をしてきた。今日, 有機遷移金属化合物は工業的有機合成反応の触媒として重要な役割をしている。これら多くの触媒反応における有機遷移金属錯体の役割や反応の機構を解明するために様々な研究がなされてきている。例えば, 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³⁾, オレフィンのアリール化⁴⁾, 低重合⁵⁾のような有機合成反応の中間体として重要な役割を果たしている。さらに, ハロゲン(σ-アリール)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体は三フッ化ホウ素エーテル付加物⁶⁾や過塩素酸銀⁷⁾を共存させるとオレフィンの二量化の触媒となることが知られている。

この様に多くの触媒および有機合成に用いられる

有機遷移金属錯体には第三級ホスフィンが錯体安定化のための配位子として良く用いられている。例えば、Chattらにより20年前から合成されているハロゲン(アリール)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体, $[NiX(aryl)(PPh_3)_2]$ もその一つである。この錯体は非常に安定で取扱いが簡単であるため、有機溶媒に可溶性ニッケル(II)化合物としてしばしば触媒に利用されている。

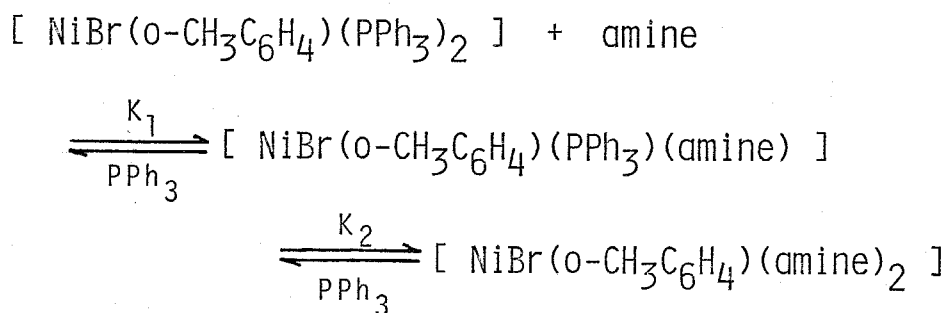
そして、これら有機遷移金属錯体に用いられている種々の第三級ホスフィン配位子は溶液中で解離、再結合を繰返しており、他の配位子あるいは反応基質が添加された場合には解離によって空の配位座を提供すると考えられている。従って、有機遷移金属錯体触媒の作用機構を考える上ではホスフィン配位子の遷移金属に対する配位力がホスフィンのどのような性質によって支配されているかを調べることは重要である。しかしながら第三級ホスフィン配位子の遷移金属に対する配位力はまだ系統的に調べられていない。そこで本研究で

は第三級ホスフィン配位子が直接観測できる ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR を用いて 1972 年頃からこの問題について実験、研究を始めた。その頃はまた有機遷移金属錯体の ^{31}P -⁹⁾NMR を用いたデータは少なく、Tolman の 0 価錯体のデータを参考にして実験を進めた。また、これらの錯体の有機溶媒への溶解度は小さく、当時の CW 型 NMR 測定装置はこのように比較的 low 濃度の試料に対しては十分な感度をもっていなかった。また、これらの錯体は空気に不安定であるということから実験に多くの困難を伴った。しかし、1975 年にはパルス・フーリエ変換法により ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR の測定が容易になり、系統的にリン配位子の置換し易さを検討することができるようになった。

筆者はまず、上記のニッケル錯体中のホスフィン配位子に注目して研究を行ない、これらの錯体に他のホスフィン配位子を加えた時に見られる ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの変化を基にして、ホスフィン配位子のニッケルへの配位力を評価した。そして、その結果を

Tolmanの提案した立体的効果の尺度を表わす円錐角
 (θ) およびホスフィン配位子の塩基性を基にして比
 較検討した。その結果、ニッケルに配位したトリフェ
 ニルホスフィンが他の第三級ホスフィンや第三級ホス
 ファイトと容易に置換することを見い出し、置換反応
 におけるホスフィン配位子の電子的効果および立体的
 効果¹⁰⁾について知見を得ることができた。

一方、有機遷移金属アミン錯体はホスフィン錯体
 と比べて、一般的に不安定であり、合成単離が困難な
 ために、今迄はあまり関心が払われなかったが筆者は
 ホスフィンどうしの置換反応と同様にホスフィンとア
 ミン配位子との置換反応に研究を拡張して検討した。
 下の式に示すような置換平衡が室温でもすみやかに成
 立し、



安定な新しい有機金属錯体, $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{amine})_2]$
が生成することを見い出した。¹¹⁾そこで, この錯体のホ
スフィン配位子とアミン配位子の諸性質を調べた。ア
ミンの配位平衡定数を求めると同時に, 前に述べた立
体的効果の尺度である Tolman の提案したホスフィン
の円錐角 (θ) を参考にして, 筆者が始めて, アミン
配位子の円錐角 (θ) を求めて検討した。その結果,
配位平衡定数と θ の間に非常によい相関関係が得られ
た。また, 電子的効果についても検討した。

次に錯体の中心金属 ($\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) を変えた場合,
あるいはハロゲン ($\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) を変えた場合の三級
ホスフィン配位子およびアミン配位子の置換し易さを,
 $^3\text{P}\{-\text{H}\}$ NMR法によって求められる反応速度および平衡定
数 (K_1) の両方から解析した。

また, 先に述べたハロゲン (o -アリアル) ビス
(トリフェニルホスフィン) ニッケル (II) 錯体に過
塩素酸銀を共存させるとオレフィンの二量化の触媒と
なることから, この過塩素酸銀の役割がハロゲンおよ

びホスフィンの引き抜きにあることが¹²⁾解明された。しかし、過塩素酸銀の性質はまだあまり知られていないので、これについても系統的に検討した。過塩素酸銀はトリフェニルホスフィンのようなホスフィン類(L)と AgL_2ClO_4 , AgL_3ClO_4 , AgL_4ClO_4 のような錯体を作ることが知られている。¹³⁾

さらに過塩素酸銀にアミンが配位した多数のアミン配位錯体も知られているがホスフィンとアミンが同時に配位した例はほとんど知られていない。 Ag^+ イオンへのオレフィンの配位序列に関してはずでに¹⁴⁾和田、¹⁵⁾菅野らにより調べられているが、このような銀錯体に配位しているホスフィンが他のホスフィンやアミンに対し、どのような配位傾向をもつかということに関してはあまり知られていない。そこで、 $AgClO_4$ に PPh_3 が配位した系の ^{31}P - $\{^1H\}$ NMRを調べ、さらに安定に合成単離できる $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とアミン配位子との反応がどのような配位化合物を与えるかを ^{31}P - $\{^1H\}$, ^{13}C - $\{^1H\}$ NMRを用いて明らかにした。ま

た、銀錯体において、置換反応に用いた種々のアミン配位子の円錐角 (θ) を求めたところ、アミンの配位平衡定数との間に良い相関関係のあることが見いだされた。

以上、述べて来た研究の流れを
第2章に於いては ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-ブromo (o-トリル) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (II) とリン配位子との置換反応の研究、第3章に於いては ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-ブromo (o-トリル) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (II) とアミン配位子との置換反応の研究、第4章に於いては ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-「ロゲ」 (o-トリル) ビス (トリフェニルホスフィン) 金属 (II) とリン配位子およびアミン配位子との置換反応の研究、第5章に於いては ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRによるテトラキス (トリフェニルホスフィン) 銀 (I) 過塩素酸塩とアミンとの配位子置換反応の研究として述べ、これらの総括を第6章に於いて行う。

References

1. a) T. J. Kealy, and P. L. Pauson, *Nature*, 168, 1039(1951);
b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine,
J. Chem. Soc., 632(1952).
2. a) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 67, 543(1955); b) G. Natta, and
F. Danusso, "Stereoregular Polymers and Stereospecific
Polymerizations", vol.1,2, Pergamon Press(1967).
3. I. Wender, and P. Pino, "Organic Syntheses via Metal Carbonyls",
vol.2, John Wiley and Sons, Inc., New York(1977) p.517.
4. R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry",
Academic Press(1974) p.97.
5. J. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", vol.2,
Academic Press(1975) p.6.
6. a) K. Maruya, N. Kawata, T. Mizoroki, and A. Ozaki,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2255(1972);
b) *idem. ibid.*, 47, 2003(1974).
7. T. Koike, K. Kawakami, K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki,
Chem. Lett., 551(1977).
8. J. Chatt, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2, 1718(1960).
9. a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2953(1970);
b) *idem. ibid.*, 92, 2956(1970);
c) *idem.*, *Chem. Rev.*, 77, 313(1977).
10. a) Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *J. Organomet. Chem.*,
104, C-5(1976);
b) *idem.*, *日本化学会誌*, 11, 1486(1978).

11. Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3089(1980).
12. Y. Ishimura, K. Maruya, Y. Nakamura, T. Mizoroki, and A. Ozaki, Chem. Lett., 657(1981).
13. E. L. Muetterties, and C. W. Alegraniti, J. Am. Chem. Soc., 94, 6386(1972).
14. M. Wada, and K. Oguro, Inorg. Chem. 15, 2346(1976).
15. a) T. Fueno, T. Okuyama, T. Deguchi, and J. Furukawa, J. Am. Chem. Soc., 87, 170(1965);
b) T. Fueno, O. Kajimoto, and J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 782(1968).

第2章 ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-ブromo(ortho-トリル)

ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)と

リン配位子との置換反応の研究

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⁾、オレフィンのアリール化²⁾、及びアリール化合物のクロスカップリング³⁾のような有機合成反応の中間体として重要な役割をになっている。また、ハロゲン(σ -アリール)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体は三フッ化ホウ素エーテル付加物⁴⁾や過塩素酸銀⁵⁾を共存させるとオレフィンのニ量化の触媒となることが知られているが、この添加物の役割の一つはトリフェニルホスフィンを取り除き、ニッケル錯体にオレフィンが配位しやすいように空の配位座を提供することであると考えられている^{4,6)}。このような意味で σ -アリール錯体は興味を持たれ、その性

質は熱分解, オレフィンや一酸化炭素の挿入反応, あるいは ^1H -, 及び ^{19}F -NMRによる研究などで調べられて来た⁷⁾。本章では(σ -アリール)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体のホスフィン配位子の配位力がホスフィンのどのような性質によって支配されているかを調べる目的で, σ -アリールニッケル錯体として, *trans*-ブromo(σ -トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体, $[\text{NiBr}(\sigma\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, を用い, 中性配位子として種々の三級ホスフィンや三級ホスファイトを加えた場合の PPh_3 との配位子置換反応を ^1H -, 及び $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRを用いて検討した。

2 実験方法

2-1 試料調製

trans- $[\text{NiBr}(\sigma\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ はテトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0) $[\text{Ni}$

(PPh_3)₄] に *o*-ブromトルエンを酸化付加させる方法により合成した。⁸⁾ 元素分析値は次のようである。

Found; C; 69.04, H; 4.95, Br; 11.18

Calcd; C; 68.38, H; 4.90, Br; 10.59

溶媒のクロロベンゼンは市販品(一級品または特級品)

を五酸化リンを用いて充分脱水後, 乾燥窒素中で蒸留して使用した。三級ホスフィンや三級ホスファイトは水素化カルシウム(CaH_2)で脱水して使用した。

2-2 実験操作

内容積約 30 ml のニロフラスコに *trans*-[NiBr(*o*-CH₃C₆H₄)(PPh_3)₂] 錯体 (128.5 mg, 0.17 mmole) を入れ, 真空乾燥後, 窒素気流中で 0.02 mol dm^{-3} となるように所定量のクロロベンゼン溶媒を加え, 錯体を溶解させたのち, 室温, 窒素下で各種の第三級ホスフィンを添加した。約 1 時間室温でかき混ぜたのち ³¹P{¹H} NMR のロック用には重ベンゼンを, また, ¹H-NMR の内部

基準物質としてテトラメチルシラン (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, 封管した。測定は日本電子製 PFT-100 型を用い, ^1H - , ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR 共に $-40^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なった。 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR はパルス・フーリエ変換法 (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。 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR の化学シフトは遊離のトリフェニルホスフィン (85% H_3PO_4 から高磁場側に 5.86 ppm) を基準にした。

2-3 $\text{trans-}[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PMePh}_2)_2]$ 錯体の合成

$\text{trans-}[(\text{PMePh}_2)_2\text{NiBr}_2]$ (2.94 g, 4.7 mmole) をトルエン (30 ml) に懸濁させ, これに約 -10°C でマグネシウム (0.24 g, 10 mmole), o -ブromotoluen (1.71 g, 10 mmole) のエーテル (50 ml) およびベンゼン (30 ml) 溶液から調製した臭化 o -トリルマ

グネシウムの溶液を滴下する。約2分後、混合物を -40°C に冷却し、希臭化水素溶液で末反応のNi錯体とグリニャー試薬を分解し、有機層から生成物を単離し、エタノールから再結晶した。

元素分析値；

Found ; C ; 62.76 , H ; 5.47 , Br ; 12.69

Calcd ; C ; 62.89 , H ; 5.40 , Br ; 12.84

$^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRデータ；

遊離の PPh_3 から低磁場側に 16.5 ppm -重線吸収

3 実験結果と考察

3-1 $\text{trans-}[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体 (以後M錯体と略す) と第三級ホスフィンとの置換反応

a-1) 種々の立体的嵩高さを有するホスフィン添加による $^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRの変化

各種の第三級ホスフィンおよび第三級ホスファイトをM錯体のクロロベンゼン溶液に加え、スペクトル変化を観察した。表2-1に実験に使用した第三級ホスフィンおよび第三級ホスファイトの電子的及び立体的効果を示す尺度である $Ni(CO)_3PR_3$ の $\nu(CO)$ 値⁹⁾ および 円錐角 (θ)⁹⁾ をまとめて示す。これらのホスフィン配位子の置換し易さは $^3P\{-^1H\}$ NMR スペクトルの変化を基にしてホスフィン配位子のニッケルへの配位力を評価した。そして、その結果を Tolman の提案した円錐角 (θ) を基にして比較検討した。まず、立体的に小さいと評価される PPh_2Me 配位子 ($\theta=136^\circ$) で置換反応を行なってみた。図2-1はM錯体に対して PPh_2Me を等モル (a), 2倍 (b), 4倍 (c) を加えた時の $^3P\{-^1H\}$ NMR スペクトルである。図2-1 (a) では $-35.9, -29.9, -28.3, -19.1, -16.5, -11.6$, および 0 ppm の 7本のピークが見られる。このうち、 $L_0, 0.0$ ppm はM錯体から遊離した PPh_3 で外部基準の PPh_3 の吸収と一致し、 -29.9 ppm S_0 はM錯体

Table 2-1. Chemical Properties of Phosphine Ligands

Ligand	ν_{CO} ^{a) c)} cm ⁻¹	Cone angle ^{b)} θ/deg
P(mesityl) ₃		212
P(o-C ₆ H ₄ OMe) ₃	2058.3	194
P(o-C ₆ H ₄ Me) ₃	2066.6	194
P(C ₆ F ₅) ₃	2090.9	184
Pcy ₃	2056.4	170
PBz ₃	2066.4	165
PPh ₂ (i-Pr)	—	150
P(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃	2066.1	145
P(p-C ₆ H ₄ Me) ₃	2066.7	145
PPh ₃	2068.9	145
P(p-C ₆ H ₄ F) ₃	2071.3	145
P(p-C ₆ H ₄ Cl) ₃	2072.8	145
PMePh ₂	2067.0	136
PMe ₂ Ph	2065.3	122
PMe ₃	2064.1	118
P(OPh) ₃	2085.3	128
P(O-i-Pr) ₃	2075.9	130
P(OEt) ₃	2076.3	109
P(OMe) ₃	2079.5	107

a) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 2953(1970).

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

c) $\nu_{\text{sym}}(\text{CO})$ of Ni(CO)₃PR₃ Complex.

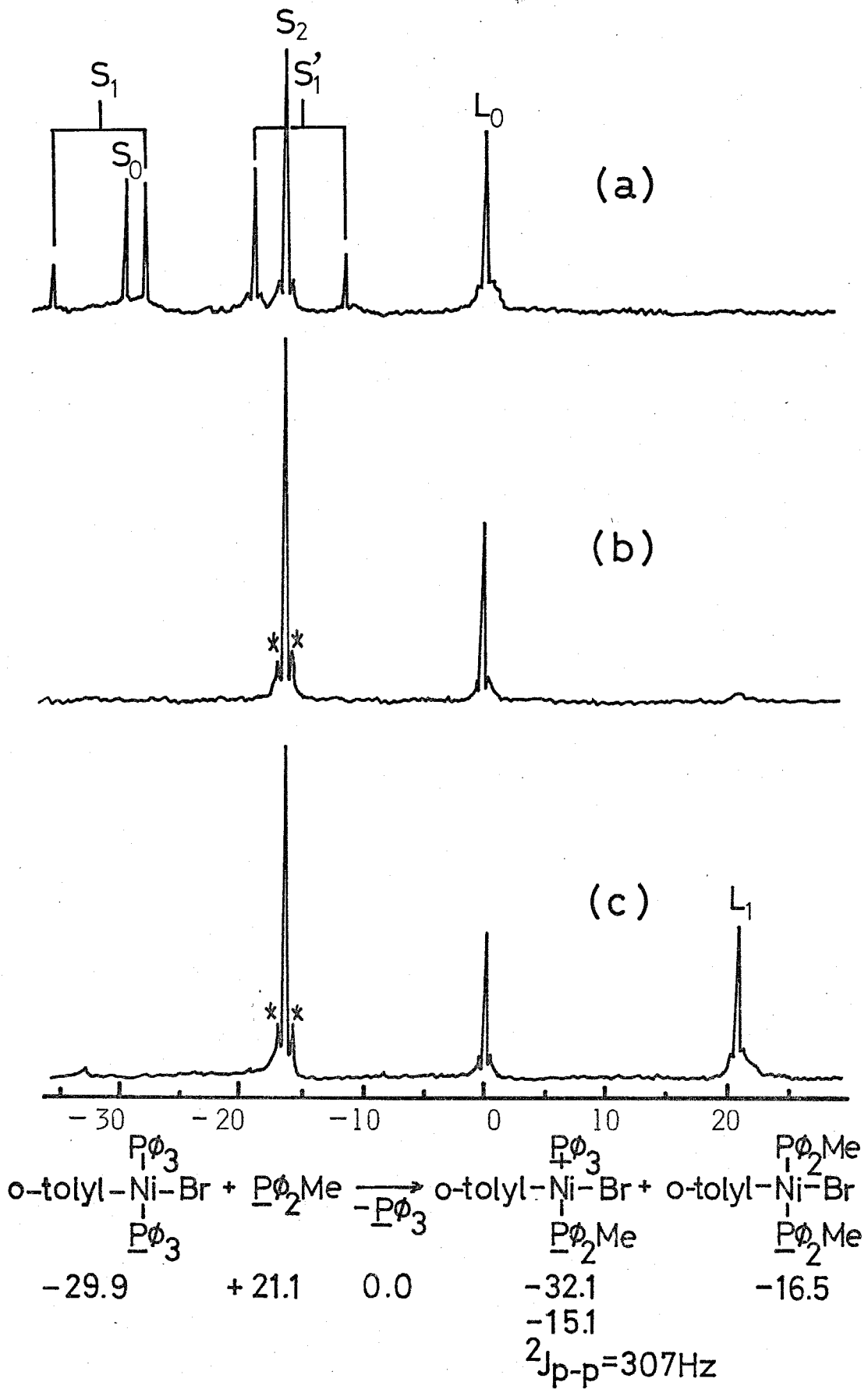


Fig 2-1. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPh_2Me at -36°C . $\text{PPh}_2\text{Me}/\text{Ni-complex} = 1(\text{a}), 2(\text{b}), \text{ and } 4(\text{c})$.

の吸収である。 PPh_2Me を2倍に増加すると、図2-1 (b) に見られるように S_0 と共に -35.9 , -28.3 , -19.1 , および -11.6 ppm のピークが消失し、代りに -16.5 ppm S_2 と L_0 のピークの他に $+21.1$ ppm L_1 に添加した PPh_2Me の吸収がわずかながら見られる。図2-1(c) のように PPh_2Me 添加量を4倍にすると S_2 と L_1 の吸収が明瞭となっている。従って、 S_2 の吸収は PPh_2Me が二つ置換した *trans*- $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)_2]$ による吸収と帰属される。この錯体を別途合成し、 ^{31}P - 1H NMR を測定したところ全く同じ -16.5 ppm に吸収を与えること、元素分析値が一致したことから S_2 を上記のように同定してよいことが確認された。残る4本のピークは $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)(PPh_2Me)]$ 錯体による吸収と帰属される。この錯体では PPh_3 と PPh_2Me とがカップリングして AB 型の二組の二重線となって -32.1 ppm S_1 と -15.1 ppm S_1' に現われ、 S_1 と S_1' のカップリング定数 ($^2J_{P-P}$) は 307 Hz であった。

また、四錐角が 122° である $PPhMe_2$ 配位子を用いた場合にも図 2-2 に示されるようにニッケル錯体に対して 2 倍の $PPhMe_2$ を添加すると PPh_3 が定量的に $PPhMe_2$ に置き換わることがわかる。 $PPhMe_2$ が二つ置換した S_2 の吸収と遊離の PPh_3 の吸収位置がほぼ同じ位置に観測された。

次に四錐角が 145° で立体的に同一である $P(p-C_6H_4Cl)_3$, $P(p-C_6H_4F)_3$, $P(p-C_6H_4Me)_3$, および $P(p-C_6H_4OMe)_3$ 配位子と M 錯体の置換反応を行なってみた結果、どの場合にも置換反応は進行するが、置換基の違いにより配位力の強さは異なっていることがわかった。四錐角がさらに大きい 150° の PPh_2 (*i*-Pr), 165° の PBz_3 , そして 170° の PCy_3 配位子と M 錯体の置換反応を行なってみたところ、上述の PPh_2Me 配位子を添加した時と同様のスペクトルが得られ、置換反応が進行していることがわかった。

しかし、さらに大きな四錐角を有する $P(C_6F_5)_3$ ($\theta = 184^\circ$) や、*o*-置換トリフェニルホスフィン $P(o-C_6H_4OMe)_3$

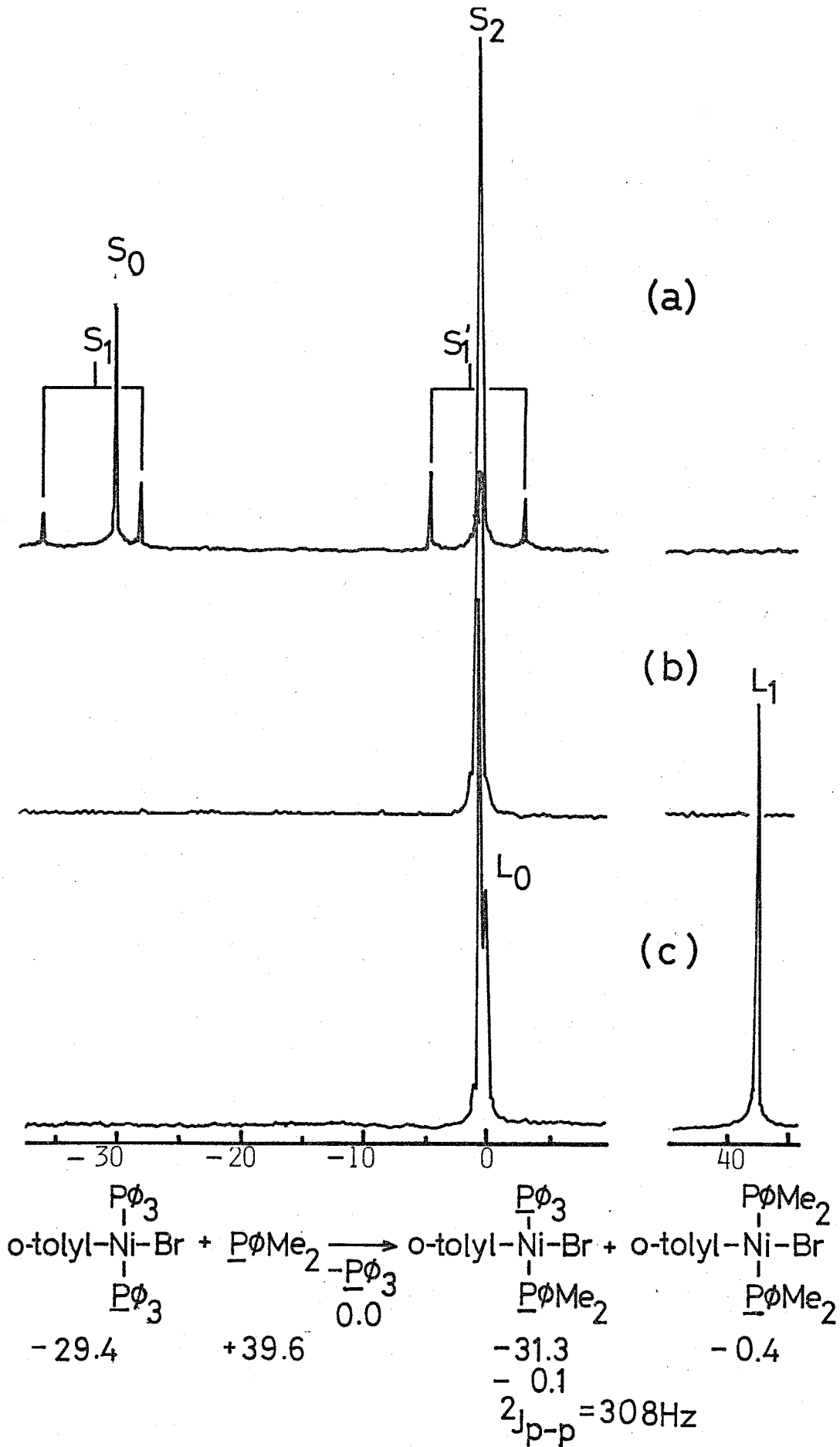
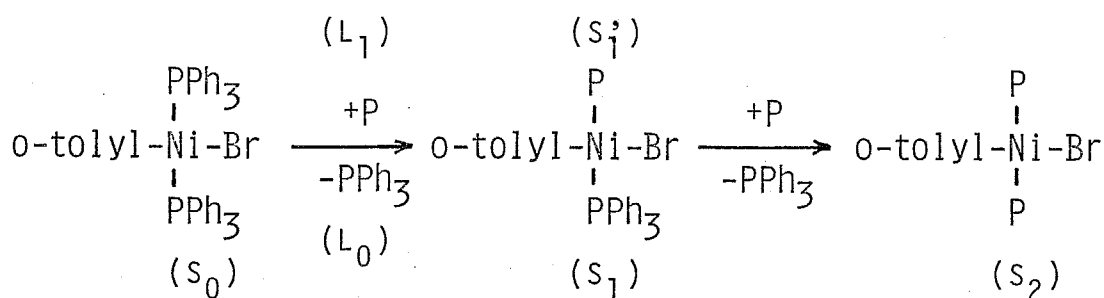


Fig 2-2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPhMe_2 at -36°C .
 $\text{PPhMe}_2/\text{Ni-complex} = 1(\text{a}), 2(\text{b}), \text{ and } 4(\text{c})$.

(194°), $P(o-C_6H_4Me)_3$ (194°), あるいは P -
(*mesityl*) $_3$ (212°) 配位子を用いた場合には, 反応
温度を $50^\circ C$ 近くまで高くしても, 錯体に配位してい
る PPh_3 との置換反応は全く認められなかった。以上
の結果から, M 錯体と種々のホスフィンの置換反応に
おいては添加したホスフィンの立体的影響が大きく,
円錐角が 180° 以上になると置換反応が起りにくくなる
ことがわかった。次に, 電子的影響を検討する目的で,
立体的効果が等しい $P(p-C_6H_4R)_3$ 配位子を加えた場
合の置換反応を a-2) で検討した。

a-2) p -置換トリフェニルホスフィン添加による ^{31}P - $\{^1H\}$
NMR の変化

trans- $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体に配位
している PPh_3 と立体的には同一の大きさを有すると
考えられる p -置換トリフェニルホスフィンとの置換反
応について p -置換基の電子的効果を検討する目的で次
の実験を行なった。ホスフィンを M 錯体に対して 2 倍,



($\text{P} = \text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$, R: OMe, Me, F, Cl)

4倍(モル比)加えたときの $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを図2-3に, その時の各吸収の化学シフトをまとめて表2-2に示す。図2-3に示すように, この混合系の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRスペクトルには6本の吸収が観測されるが, このうち L_1 は添加した遊離の p -置換ホスフィンの吸収である。 L_0 は錯体から遊離した PPh_3 で外部基準の PPh_3 の吸収と一致し, -29.9 ppm S_0 はM錯体の吸収である。 S_2 の吸収は $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$ を添加することによって現われ, 添加量を2倍モルから4倍モルにすると S_0 の吸収が減少し, 遊離の PPh_3 L_0 と添加した遊離の $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$ L_1 と共に S_2 が増加し, 一重線なので $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$ が二つ置換した $\text{trans-}[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3\}_2]$ による吸収と帰属される。また, S_1 および S'_1 の吸収は

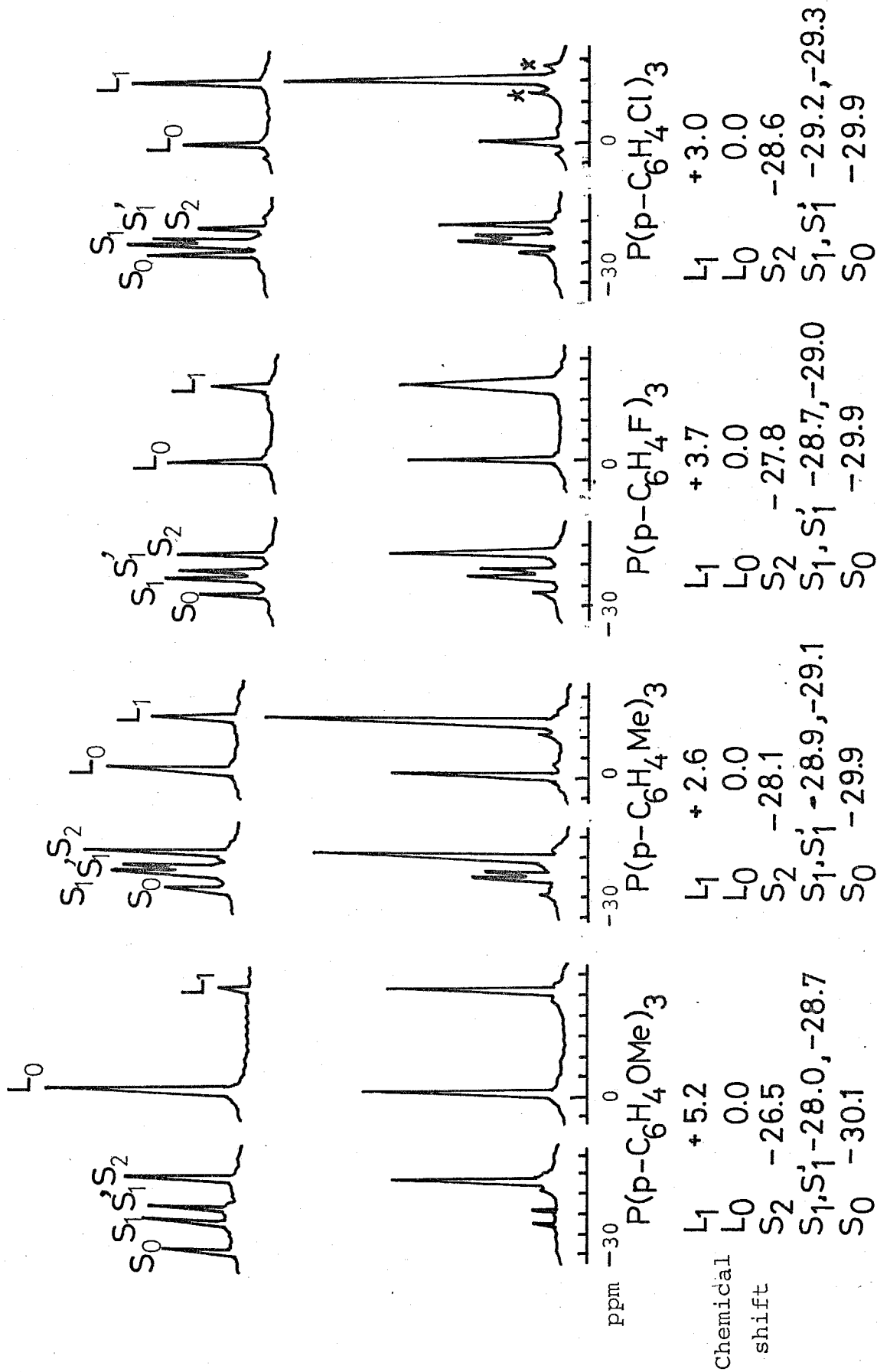


Fig. 2-3. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR of ligand exchange equilibria of

$[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$, (R=OMe, Me,

F, Cl) at -36°C . P(p-C₆H₄X)₃/Ni-complex=2 (upper), 4 (lower).

Table 2-2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of ligand exchange

equilibria $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with

$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$ at -36°C .

Ligand	Chemical Shift (ppm)					
	S_0	L_0	S_1	S'_1	S_2	L_1
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	29.9 (s)	0 (s)	28.7 (d)	28.0 (d)	26.5 (s)	-5.2 (s)
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$	29.9 (s)	0 (s)	29.1 (d)	28.9 (d)	28.1 (s)	-2.6 (s)
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	29.9 (s)	0 (s)	29.0 (d)	28.7 (d)	27.8 (s)	-3.7 (s)
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	29.9 (s)	0 (s)	29.3 (d)	29.2 (d)	28.6 (s)	-3.0 (s)

(s) : singlet, (d) : doublet.

$P(p-C_6H_4R)_3$ の添加によって表われ、二組の二重線に分れているので $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(p-C_6H_4R)_3\}]$ 錯体の PPh_3 および $P(p-C_6H_4R)_3$ の吸収と帰属される。この S_1 と S'_1 は p -置換基が $-OMe$, $-F$ の場合に両端のピークの高さが非常に小さいが各々 $(^2J_{p-p}) = 307 \text{ Hz}$ のカップリング定数を有する AB 型のピークとして観測された。これらは $\alpha-1$) で用いたホスフィン系と同じパターンでの $^3P-^1H$ NMR スペクトルであった。しかし、 p -置換基が $-Me$, $-Cl$ の場合のカップリングは観測されなかった。これは S_1 と S'_1 の間の化学シフト差が 0.1 および 0.2 ppm と非常に小さいために AB 型の両端のピークの高さが非常に小さくなり観測されなかったものと思われる。これら p -置換トリフェニルホスフィンのニッケル錯体への配位力の強さを図 2-3 から求めた。これらのホスフィンの相対的配位力の強さは S_2 と S_0 , または, L_0 と L_1 の吸収の相対強度比から評価することが出来るが S_2 と S_0 の吸収は S_1 を狭んで隣接しすぎて誤差が生じるので

L_0 と L_1 の吸収の比から、相対強度 I_{L_0}/I_{L_1} を計算した。(hはピークの高さである。) M錯体から遊離した PPh_3 L_0 と未反応で溶液中に遊離のまま残っている $P(p-C_6H_4R)_3$ L_1 の比 $(L_0)/(L_1)$ は

L_1	$(L_0)/(L_1)$
$P(p-C_6H_4OMe)_3$	12.3
$P(p-C_6H_4Me)_3$	3.0
$P(p-C_6H_4F)_3$	2.2
$P(p-C_6H_4Cl)_3$	1.7

p-置換基が $-OMe > Me > F > Cl$ の順に小さくなっていることから、電子供与性の置換基を持つ $P(p-C_6H_4OMe)_3$ の方が電子吸引性の置換基をもつ $P(p-C_6H_4Cl)_3$ より強く配位することが明らかである。

a-3) p-置換トリフェニルホスフィンの添加による
'H-NMRの変化

'H-NMRにおいてニッケルに結合しているオトリル基のメチル基の吸収が、生成する錯体によってど

のように変化するか注目して, *trans*-[NiBr(o-CH₃-C₆H₄)(PPh₃)₂] のメチル基と *p*-置換トリフェニルホスフィンの置換反応に関する実験を行ない表 2-3 の結果を得た。

Table 2-3. ¹H-NMR data of ligand exchange equilibria

[NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] with P(p-C₆H₄R)₃ at -36°C.

Ligand	S ₀	^o -CH ₃ S ₁ ppm	S ₂
P(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃	2.29	2.34	2.36
P(p-C ₆ H ₄ Me) ₃	2.30	2.32	2.36
P(p-C ₆ H ₄ F) ₃	2.29	2.25	2.16
P(p-C ₆ H ₄ Cl) ₃	2.28	2.23	2.14

S₀: [NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂]

S₁: [NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃){P(p-C₆H₄R)₃}]

S₂: [NiBr(o-CH₃C₆H₄){P(p-C₆H₄R)₃}₂]

[NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] (S₀) のメチル基の化学シフトは 2.29 ppm である。添加ホスフィンによって一つ PPh₃ が置換した [NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃){P(p-C₆H₄R)₃}] (S₁, S'₁) と二つ PPh₃ が置換した [NiBr(o-CH₃C₆H₄){P(p-C₆H₄R)₃}₂] (S₂) のそれぞれの *o*-トリル基のメチル基の吸収は電子供与性

の p -置換基 $-OMe$ および $-Me$ 基を有するホスフィンが配位した場合には僅かに低磁場にシフトし、電子吸引性の p -置換基 $-F$ 、および $-Cl$ が配位した場合には僅かではあるが遂に高磁場側にシフトしている。このことは、電子供与性 ($-OMe$) の置換基を有するホスフィンが配位した場合には結合を通してオトリル基のメチルプロトンの電荷が負になり、僅かながら低磁場シフトすることを意味する。また、電子を吸引する $-Cl$ が置換基として配位した場合、結合を通してオトリル基のメチルプロトンの電荷が正になり、高磁場シフトしているものと考えられる。しかしながら芳香環の p -メトキシトルエン、 p -キシレン、 p -フロロトルエン、および p -クロロトルエンのメチル基の化学シフトを見ると大きな変化が見られず、単なる電荷の影響だけではないように思われる。一方、環電流の効果を考えると電子供与性 ($-OMe$) の置換基を有するホスフィンにより、ニッケルを通して芳香環の環電流が増大するために面上に位置するメチルプロトンが低磁場シフトし

ているものと思われるがはっきりしていない。

3-2 $trans\text{-}[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体, (M錯体)と第三級ホスファイトとの置換反応

図 2-4 は M 錯体に垂リン酸トリメチルを 1, 2, および 4 倍モル加えた場合の $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ NMR のスペクトルである。図 2-4 (a) のように添加量が等モルの場合には PPh_2Me 配位子のときの図 2-1 (a) や PPhMe_2 配位子の図 2-2 (a) の場合のようにク本の吸収が観測される。 S_0 , L_0 以外の吸収については -121.5 ppm のピークは $\text{P}(\text{OMe})_3$ が二つ置換した $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ (S_2) で, -28.7 ppm S_1 と -120.7 ppm S'_1 のピークは二組の二重線吸収と典型的な AB 型を示しているので $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ 錯体に配位している PPh_3 と $\text{P}(\text{OMe})_3$ とのカップリングによるものと帰属される。カップリング定数として ($^2J_{\text{P-P}}$) = 437 Hz が得られた。さらに興味あることは, 2, 4 倍モルと

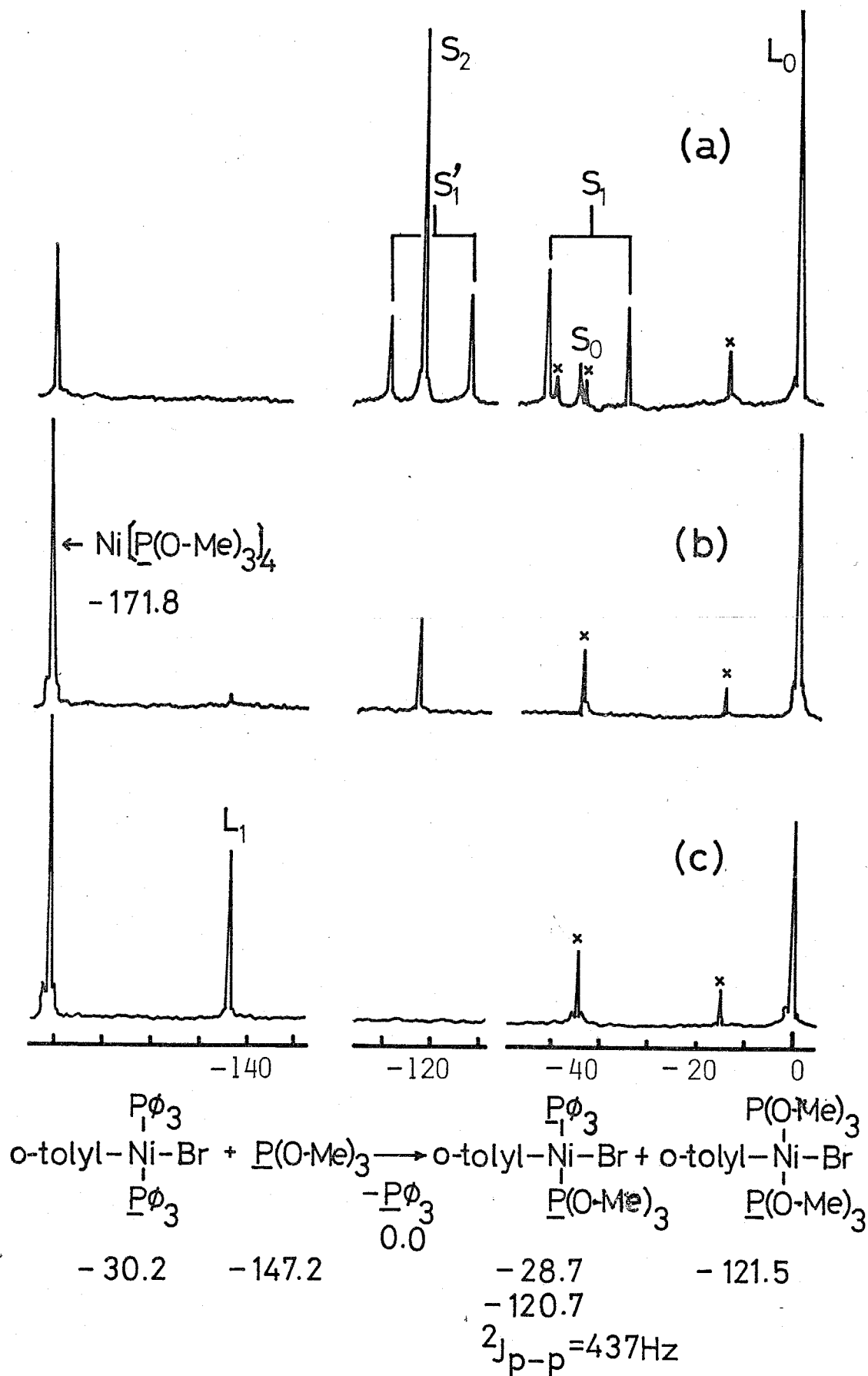
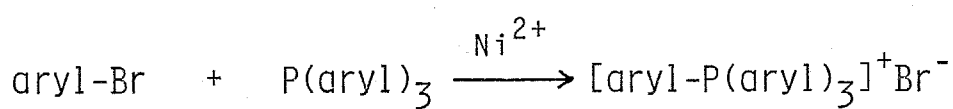


Fig 2-4. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{OMe})_3$ at -36°C . $\text{P}(\text{OMe})_3/\text{Ni-complex} = 1(\text{a}), 2(\text{b}), \text{ and } 4(\text{c})$.
* impurity.

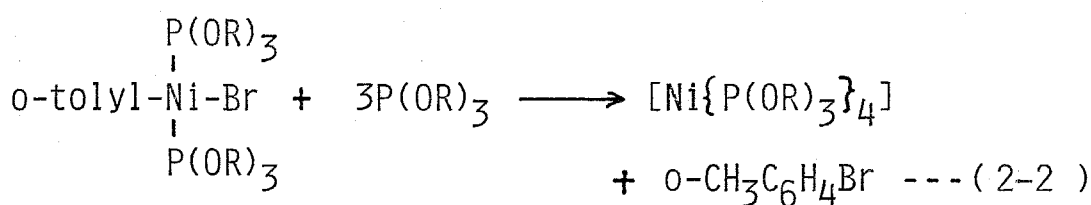
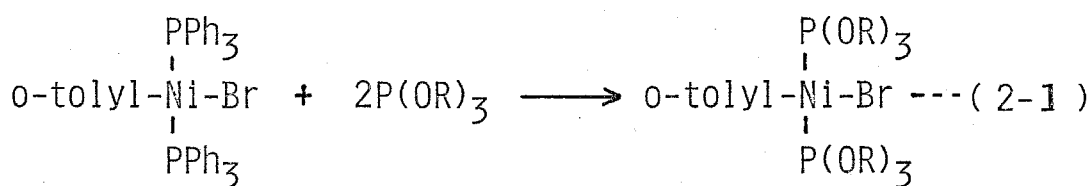
$P(OMe)_3(L_1)$ の添加量を増加させると Δ_0 , Δ_1 , S_2 の吸収以外に -171.8 ppm と低磁場に新しいピーク S_4 があらわれた (図 2-4 (b), (c))。同様のスペクトル変化が $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体と $P(OMe)_3$ 配位子の置換反応においても観測され、低磁場の新しい吸収は -170.8 ppm と測定誤差の範囲内で一致した。この吸収位置は $[Ni\{P(OMe)_3\}_4]$ ¹⁰⁾ 錯体、 -170.0 ppm のそれとよく一致している。

さらに、M錯体に $P(OEt)_3$ 配位子を加えた場合についても図 2-5 に見られるように $P(OMe)_3$ 配位子の場合と同様のスペクトルの変化が見られ、低磁場の新しい吸収の位置は -166.4 ppm であった。この吸収位置は報告されている $[Ni\{P(OEt)_3\}_4]$ ¹⁰⁾ 錯体の -165.0 ppm のそれと良く一致している。このように図 2-4, 図 2-5 の低磁場の吸収は 0 価のニッケル錯体 $[Ni\{P(OR)_3\}_4]$ によるものと帰属される。次に反応後の 0 価ニッケル錯体の生成機構についてみると $o-CH_3-C_6H_4Br$ の生成する還元的脱離反応と $[o-CH_3C_6H_4-$

$P(OR)_3]^+ Br^-$ の生成する反応と考えられる。また、
 ジアルキルやアリール錯体の還元的脱離についてはい
 くつかの研究⁽¹⁾が知られている。しかし、反応として比
 較的単純な還元的脱離反応でも、金属の種類、酸化状
 態、配位子の相違により、反応機構は微妙に変化する
 が、どの場合にも隣り合ったアルキル、またはアリ
 ール基がシス脱離する機構⁽²⁾が一般的である。しかし、本
 実験の *trans*- $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 型の錯体
 に於いては、 $^3P\text{-}\{^1H\}$ NMR スペクトル図 2-1, 2-2,
 2-3, 2-4, 2-5 に示されるように、 S_2 の吸収は全
 て一重線であることから *o*-トリルと Br はトランスに
 位置していると考えられる。さらに、 $o-CH_3C_6H_4Br$
 の行方を NMR, ガスクロマトグラフィーによって追求
 したが確認できなかった。これらのことから *o* 価ニツ
 ケル錯体の生成経路は還元的脱離ではないかも知れな
 い。一才



が知られているので $[o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-P(OR)}_3]^+\text{Br}^-$ の行
 方を $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR を用いて追求したがやはり認めら
 れなかった。従って、現在のところ 0 価ニッケル錯体
 の生成経路についての詳細は明らかではないが P(OEt)_3
 配位子の添加量が 2 倍モルのときにも遊離の P(OR)_3 ,
 Δ_1 の吸収が認められず [図 2-4 (b), 図 2-5 (b)],
 ほぼ定量的に PPh_3 と置換していること, そして,
 $[\text{Ni}\{\text{P(OR)}_3\}_{4-n}(\text{PPh}_3)_n]$ ($n=1\sim 4$) に相当す
 る吸収が認められないことから, $[\text{Ni}\{\text{P(OR)}_3\}_4]$
 は次のような反応経路で生成するものと考えられる。



あるいは $[o\text{-tolyl-P(OR)}_3]^+\text{Br}^-$

このような還元反応は他のホスファイト類では全

く認められず、メチルおよびエチルホスファイトの特徴である。次に表2-1のTolmanによるリン配位子の塩基性の尺度である $Ni(CO)_3PR_3$ 錯体の CO の対称伸縮振動から比較してみるとホスファイト類はホスフィン類より塩基性が弱く、 $PPhMe_2$ 配位子や $P(p-C_6H_4OMe)_3$ 配位子の方がより強い塩基にもかかわらず 0 価錯体が観測されないことから電子的効果とは考えにくい。一方、立体的要因については、メチル ($\theta = 10^\circ$)、および、エチルホスファイト ($\theta = 109^\circ$) はここで用いた三級リン化合物の中で最も小さな円錐角 (θ) であることから、この二つのホスファイトが σ -アリールニッケル錯体に配位することは立体的影響が大きいものと考えられる。このような考察を確かめるためにホスファイト系でより大きな円錐角 (θ) を持つ $P(O-i-Pr)_3$ ($\theta = 130^\circ$) と $P(OPh)_3$ ($\theta = 128^\circ$) による配位子置換反応を試みた。 $P(O-i-Pr)_3$ 配位子との置換反応では図2-6、および、表2-4に示されるように S_1 、 S_1' および S_2 の化学シフト、そして、 $[NiBr(O-CH_3-$

Table 2-4. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of Phosphorus Ligands

Ligand	S_2	S'_1	S_1	S_0	L_0	L_1	notice
			ppm				
$\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$				-30.1s		+31.0s	
$\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$				-29.2s		+23.6s	
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$				-29.4s		+68.7m	
PBz_3	-19.1s	-20.7d	-30.0d	-29.4s	0s	+5.0s	
$\text{PPh}_2(\text{i-Pr})$	-32.5s	-36.1d	-28.7d	-29.4s	0s	-5.4s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=362\text{Hz}$
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	-26.5s	-28.0d	-28.7d	-30.1s	0s	+5.2s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=307\text{Hz}$
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$	-28.1s	-28.9d	-29.1d	-29.9s	0s	+2.6s	
PPh_3					0s		
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	-27.8s	-28.7d	-29.0d	-29.9s	0s	+3.7s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=307\text{Hz}$
$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	-28.6s	-29.2d	-29.3d	-29.9s	0s	+3.0s	
PPh_2Me	-16.5s	-15.1d	-32.1d	-29.9s	0s	+21.1s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=307\text{Hz}$
PPhMe_2	-0.4s	-0.1d	-31.3d	-29.4s	0s	+39.6s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=308\text{Hz}$
$\text{P}(\text{OPh})_3$		-105.4d	-29.0d	-29.2s	0s	-132.8s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=453\text{Hz}$
$\text{P}(\text{O-i-Pr})_3$	-113.8s	-116.6d	-27.6d	-29.7s	0s	-145.6s	
							$^2\text{J}(\text{P-P})=433\text{Hz}$
$\text{P}(\text{O-Et})_3$	-116.7s	-114.8d	-27.7d	-29.5s	0s	-144.3s	-166.5s
							$^2\text{J}(\text{P-P})=439\text{Hz}$
$\text{P}(\text{O-Me})_3$	-121.5s	-120.7d	-28.7d	-30.2s	0s	-147.2s	-171.8s
							$^2\text{J}(\text{P-P})=437\text{Hz}$

s : singlet, d : doublet.

$C_6H_4)(PPh_3)\{P(O-i-Pr)_3\}$ のカップリング定数 (${}^2J_{P-P}$) = 433 Hz は $P(OMe)_3$ 配位子, および, $P(OEt)_3$ 配位子の場合とほぼ妥当な値を示しているにもかかわらず, S_4 に相当する吸収は認められなかった。

$P(OPh)_3$ 配位子との置換反応では図 2-7, および表 2-4 に示されるように 1, 2, 10, 40 倍モルと添加しても S_4 のみならず S_2 の吸収さえも見られない。このことは $P(OMe)_3$ 配位子および $P(OEt)_3$ 配位子より円錐角 (θ) が大きいために σ -アリールニッケル錯体との還元反応が起こらないのかどうかわからないが, しかし, $P(OMe)_3$ 配位子 ($\theta = 107^\circ$) や $P(OEt)_3$ 配位子 ($\theta = 109^\circ$) 程度の円錐角 (θ) を持つ三級リン化合物では還元反応が有効であることを示している。また, $P(OPh)_3$ 配位子 ($\theta = 128^\circ$) については立体的に $P(O-i-Pr)_3$ 配位子 ($\theta = 130^\circ$) とほぼ同じ大きさであるのに, 二つ PPh_3 が置換した S_2 の吸収が観測されていない。さらに大きな $P(p-C_6H_4R)_3$ ($\theta =$

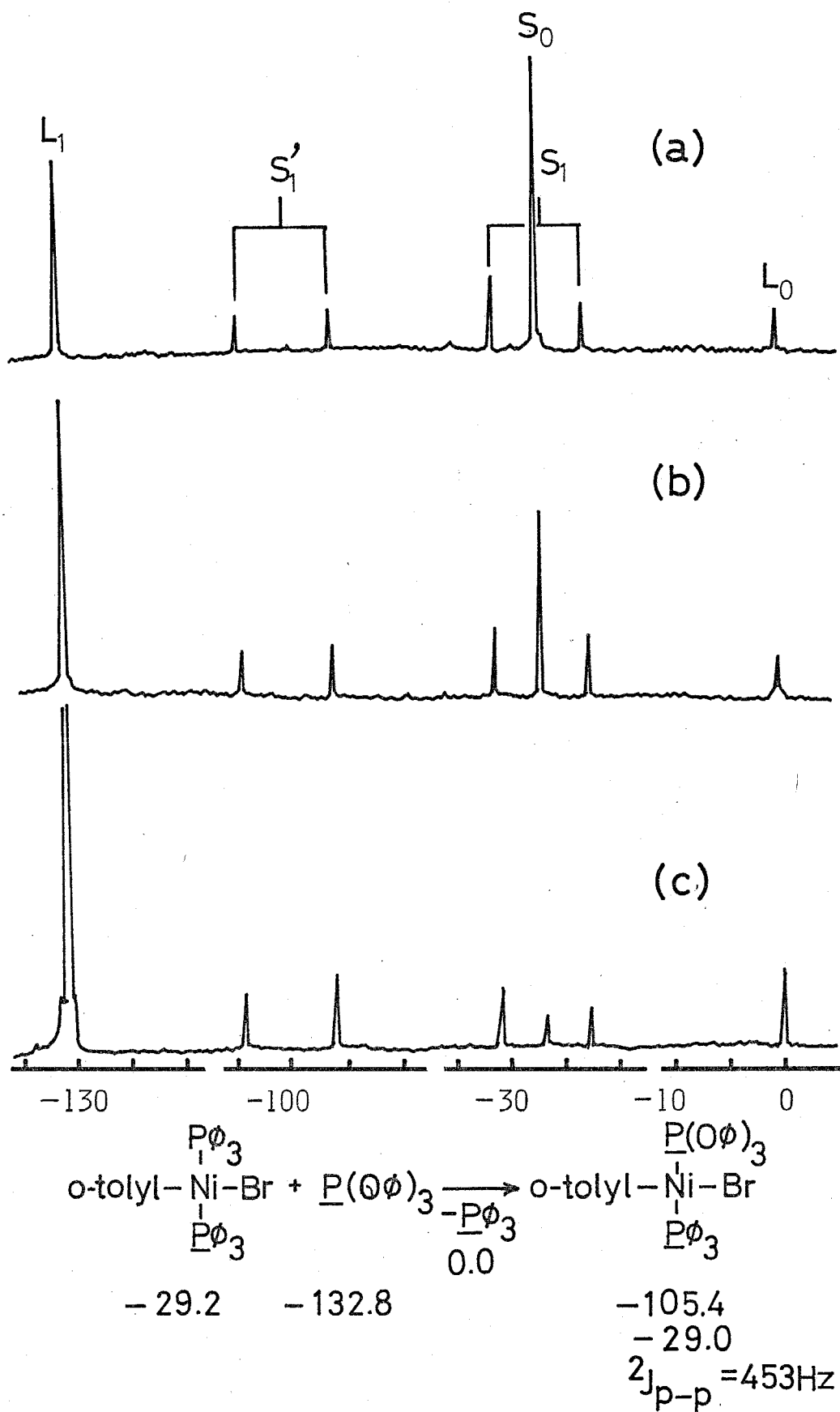
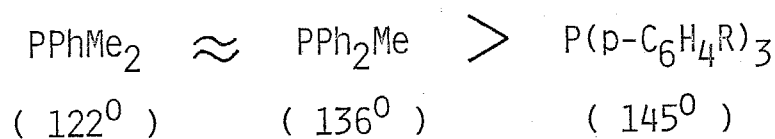


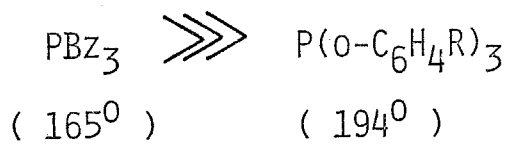
Fig 2-7. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ at -36°C . $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3/\text{Ni-complex} = 1(\text{a}), 2(\text{b}),$ and $10(\text{c})$.

145°)でも S_2 の吸収が観測されているのに $P(OPh)_3$ 配位子において見えないのは立体的要因だけでは考え難い。表 2-1 から判断される $P(OPh)_3$ 配位子の塩基性は用いた三級リン化合物の中で最も弱い。 σ -アリールニッケル錯体に配位する三級リン化合物は立体的規制が満足されるならば、より電子供与性の化合物が有利であることが p -置換トリフェニルホスフィンとの置換反応の結果、明らかにされているので、この $P(OPh)_3$ 配位子の場合には一個目の PPh_3 とは置換するが二個目の PPh_3 とは置換しないということは $P(OEt)_3$ 配位子のように塩基性が強くないためと推定されるがはっきりした原因は不明である。

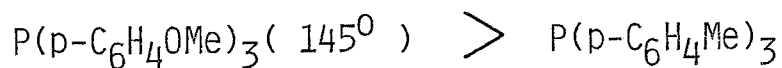
以上の結果から

- 1) 表 2-1 と実験から種々のホスフィンではほぼ同じ塩基性度の場合 PPh_3 を置換し易いがある程度以上の円錐角 (θ) になると置換できなくなる。





2) 円錐角 (θ) の同じホスフィンで比べた場合には塩基性度の大きいホスフィンの方が置換し易い。



3) ホスフィンとホスファイトを比べるとホスファイトの方が PRh_3 を置換しにくい。その主な原因としては塩基性度が小さいことが考えられるが円錐角 (θ) は一般にホスフィンより小さいので、嵩高さはあまり障害にならず、塩基性度が置換し易さの差にあらわれているものと思われる。

4) P(OMe)_3 配位子と P(OEt)_3 配位子の場合には $[\text{Ni}\{\text{P(OR)}_3\}_4]$ の生成が認められた。

References

1. I. Wender, and 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. G. Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel", vol.2, Academic Press(1975) p.6.
4. K. Maruya, N. Kawata, T. Mizoroki, and A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2255(1972); idem., ibid., 47, 413, 2003(1974).
5. T. Koike, K. Kawakami, K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki, Chem. Lett., 551(1977).
6. O. T. Onsaga, H. Wang, and U. Blindheim, Helv. Chim. Acta, 52, 189, 196, 215, 224, 230(1969).
7. R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, and D. R. Pannel, J. Am. Chem. Soc., 92, 1511(1970); G. W. Parshall, ibid., 96, 2360(1974).
8. M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, and Y. Uchida, J. Organomet. Chem., 30, 279(1971).
9. C. A. Tolman, Chem. Rev., 77, 313(1977).
10. C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 2956(1970).
11. D. Milstein, R. Hoffmann, A. Yamamoto, and J. K. Stille, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1857(1981); T. J. McCarthy, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 103, 1676, 3396(1981); F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, and A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1868(1981); A. Gillie, and J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 102, 4933(1980); S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 98, 7255 (1976); idem., ibid., 99, 8440(1977).

12. J. P. Collman, and L. S. Hogedus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", Univ. Sci. Books, Mill Valley, California (1980) p.233; 山本明夫, "有機金属化学", p242 (1982) 蒙華房.

第3章 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-プロモ
(*o*-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル
(II)とアミン配位子との置換反応の研究

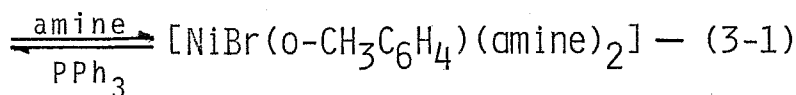
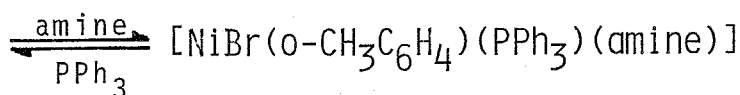
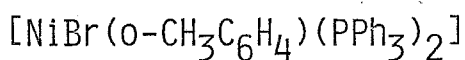
1 緒言

序論でも述べたように、多くの有機遷移金属錯体では第三級ホスフィンが錯体安定化のための配位子として良く用いられている。例えば、¹⁾Chattらにより合成されているハロゲン(アリール)ビス(第三級ホスフィン)ニッケル(II)錯体, $[\text{NiX}(\text{aryl})(\text{PR}_3)_2]$, もその一つである。この錯体は金属-炭素のシグマ結合を持つにもかゝらず大変安定であり、取扱いが簡単であるため、有機溶媒に可溶性ニッケル(II)化合物の一つとしてしばしば触媒に利用されている。この錯体を AgClO_4 で処理するとアミン配位子の付いたカチオン性のニッケル(II)錯体²⁾, $[\text{Ni}(\text{aryl})(\text{PR}_3)_2\text{L}]^+$, ($\text{L} = \text{amine}$) が得られる。この錯体はまたオレフィンの選択的共二量化^{3~5)}や二量化の均一錯体触媒として

も用いられている。

筆者は前章で用いた *trans*-ブromo (o-トリル)ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (II), $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体中のトリフェニルホスフィン配位子に注目して研究を行ない, 他の第三級ホスフィン配位子および第三級ホスファイト配位子との置換反応を行なった結果, 置換反応においてホスフィン配位子およびホスファイト配位子の立体的効果および電子的効果⁶⁾について前章で述べた。

ところで, 有機遷移金属アミン錯体はホスフィン錯体に比べて一般的に不安定であり, 合成・単離が困難なために, 今まであまり関心が寄せられなかった。しかし, 前章で用いたホスフィン配位子の置換反応をアミン配位子との置換反応に拡張して検討したところ, 下の式 (3-1) に示すように置換平衡が室温でもすみやかに成立し, 安定な新しい有機遷移金属錯体, $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{amine})_2]$ が生成することを見出した。



本章では³¹P-¹H} NMRおよび¹³C-¹H} NMRを併用して *trans*-[NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] 錯体のトリフェニルホスフィン配位子と種々のアミン配位子との置換反応を行い、その配位平衡における平衡定数を求め、アミンのいかなる性質が最も強く働くかを検討した。また、アミン配位子の諸性質の中で立体的効果の尺度をあらわした報告が非常に少なく、Brown,⁷⁾ 守谷らにより研究されている程度である。そこで、筆者は始めて、Tolmanの提案したモデル⁸⁾から求めたホスフィンの円錐角(θ)を参考にして、アミン配位子の円錐角(θ)を求めた。その結果、配位平衡定数と円錐角(θ)との間に良い相関関係が得られた。また、電子的効果も検討した。

2 実験方法

2-1 試料調製

$trans$ - $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体は第2章で用いた方法により合成⁹⁾した。溶媒のクロロベンゼンは市販品(特級品)を五酸化リンを用いて脱水後、乾燥窒素中で蒸留した。アミン類は市販品(一級品または特級品)を水素化カルシウム(CaH_2)を用いて脱水するか、またはさらに乾燥窒素中で蒸留して使用した。

2-2 実験操作

内容積約 20ml のニロフラスコに $trans$ - $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 (64.2 mg, 0.09 mmole) を入れ、真空乾燥後、窒素気流中で所定量の 0.02 mol dm^{-3} となるようにクロロベンゼン溶媒を加え、充分攪拌溶解させる。錯体が溶けた後、この溶液にクロロベンゼンで希釈した各種アミンを一定量、室温、窒素下で添

加した。約1時間かきませたのち、NMRロック用に重ベンゼンと内部基準物質テトラメチルシラン(TMS)を添加し、その均一溶液をNMR試料管(5mm O.D, または10mm O.D)に入れ、液体窒素温度で冷却固化脱気後、封管し、 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRを測定した。

2-3) NMR測定法

測定は日本電子製PFT-100とFX-100型を用いた。 ^{31}P 、 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR測定は共に -36°C ~ 25°C の温度範囲で行なった。 ^{31}P 、 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRはパルス・フーリエ変換法(周波数 ^{31}P ; 40.5と40.26 MHz, ^{13}C ; 25.00MHz, パルス間隔は1.5~6 sec, 積算回数は400~35000回, プロトンデカップルしたものとしなないものがある。)により測定した。化学シフトは ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRにおいては遊離のトリフェニルホスフィン(85% H_3PO_4 から高磁場側に5.86 ppm)を基準にして表わし、 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRはTMSを基準にした。

2-4) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR の定量性についての検討

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR を測定する場合、種々のホスフィンのスペクトルが同時に観測されるように観測巾を 800 ~ 6000 Hz (20 ppm ~ 150 ppm) の範囲で測定する。しかも、種々のホスフィン濃度を一定にした時に $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR スペクトルが 20 ~ 150 ppm の領域内どこでも一定のスペクトルが得られなければならない。そこで、その領域内でのスペクトルに定量性があるかを確認するために筆者が取り扱うホスフィンの中から化学シフト差が 20 ppm の PPh_3 と PPh_2Me 、50 ppm の $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体と $\text{P}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、140 ppm の PPh_3 と $\text{P}(\text{ORh})_3$ の試料を選び、各々のホスフィン濃度を 1:1, 1:4, 4:1 のモル比にして 10 mm O.D 試料管に入れ測定した。条件は、データポイント数 4000 と 8000, くり返し時間 0.5 ~ 8 sec で観測したが吸収強度は 0.5 ~ 5 sec までには一定にならず、6 sec 以上のくり返し時間を置いた場合、

各ホスフィンシグナルの強度比が図3-1のように一定になった。以上の結果から水素-炭素結合を持つ化合物の ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRにおいて見られるNOE効果は ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRの場合、水素-リン結合が無い第三級ホスフィンを使用したのでほとんど影響がない。

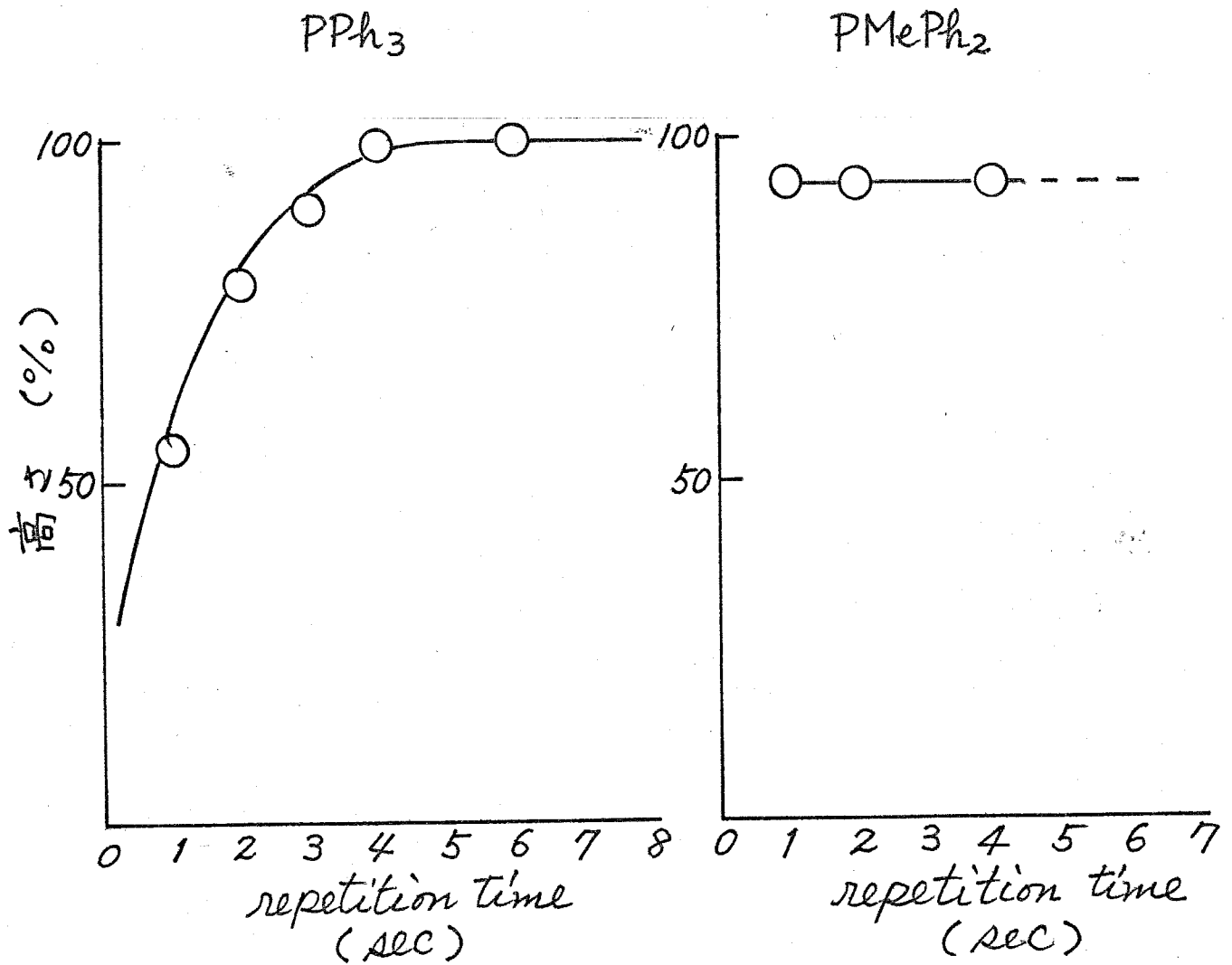
この章ではトリフェニルホスフィン配位子のみを用いるので ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRの面積強度の測定にはNOE効果を考慮する必要がなく、面積比から計算される化学種の濃度には定量性がある。

3 実験結果と考察

3-1) 置換反応の一般的特徴

$\text{trans-}[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体(以後M錯体と略す)と各種アミンとの(3-1)式に示した置換平衡を確認する目的で塩基性が強く、立体障害も小さく、さらに ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRを測定する際に炭素種が少なく、解析しやすいピロリジンを選んで検討した。図3-2は添加ピロリジンをM錯体に対して1, 2,

Fig 3-1. FT法による ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR測定に際しての
パルス間隔と吸収高さの関係



4倍(モル比)加えた時の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRスペクトル
 である。この混合系において3本のピークが観測され
 る。このうち、図3-2(a) $[\text{N}]_0/[\text{M}]_0 = 1$,
 ($[\text{N}]_0$ = アミンのモル濃度, $[\text{M}]_0$ = M錯体のモル
 濃度の比)において -29.4 ppm の S_0 はM錯体の吸
 収である。 L_p は遊離の PPh_3 による吸収である。他
 に -36.9 ppm に新しい吸収 S_1 が観測される。図3-2
 (b) $[\text{N}]_0/[\text{M}]_0 = 2$ において, S_0 の吸収が減
 少し,遊離の PPh_3 L_p と S_1 の吸収強度が相対的に
 増大していることがわかる。図3-2(c) $[\text{N}]_0/[\text{M}]_0$
 $= 4$ においては S_0 の吸収が全くなくなり, S_1 の吸
 収も減少し,遊離の PPh_3 L_p が増大しており,それ
 以外には吸収が観測されなかった。このようなスペク
 トル変化はピロリジンの添加に伴ない, S_0 が S_1 に,
 さらに ^{31}P を持たない, $\text{trans-}[\text{NiBr}(\text{O-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$
 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_2][\text{S}_2]$ へと変化していることを示して
 いるものと思われる。このことから -36.9 ppm の S_1
 の吸収はモノ置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{O-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)-$

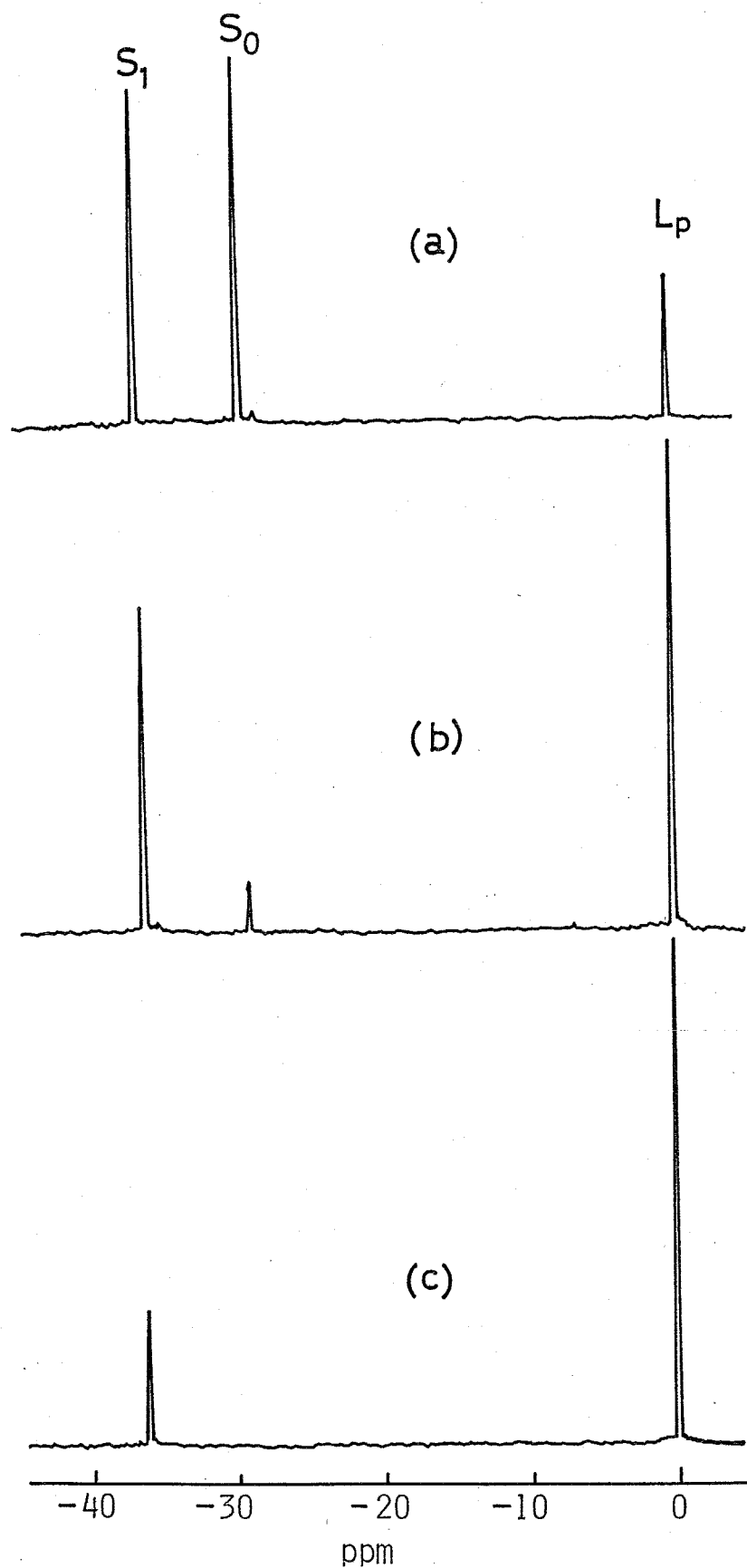


Fig 3-2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra in the substitution of M-complex with pyrrolidine at the $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]_0/[\text{M}]_0$ molar ratio of 1(a), 2(b), or 4(c) at -24°C

(C_4H_9N)]と帰属することができるだろう。このほかにホスフィンまたはアミンを2個以上有する5配位や6配位の錯体が(S_1)の構造として考えられるが、カップリングまたは構造異性のためにその $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ NMRには2本以上の吸収が観測されるはずである。しかし、(S_1)は図3-2に示されるように一重線であり、上記の帰属はほぼ妥当なものを見出すことが出来る。置換反応が二置換錯体 $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(C_4H_9N)_2]$ まで進行しているか否かは $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ NMRスペクトルの遊離の PPH_3 L_P の増加だけでは確認できない。そこで、 $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ NMRを測定することにより直接アミンの変化を調べ、二置換錯体の有無について検討した。図3-3はM錯体-ピロリジン系の $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ NMRスペクトルである。図3-3(a)にはM錯体のオトリル基のメチル炭素 $\{S_0(Me) = 26.27\text{ ppm}\}$ と遊離のピロリジンの α 炭素 $\{L_N(\alpha) = 47.12\text{ ppm}\}$ 、 β 炭素 $\{L_N(\beta) = 25.78\text{ ppm}\}$ の吸収を示す。ホスフィンと溶媒の吸収以外は δ 値で0~50 ppmの領域内に観

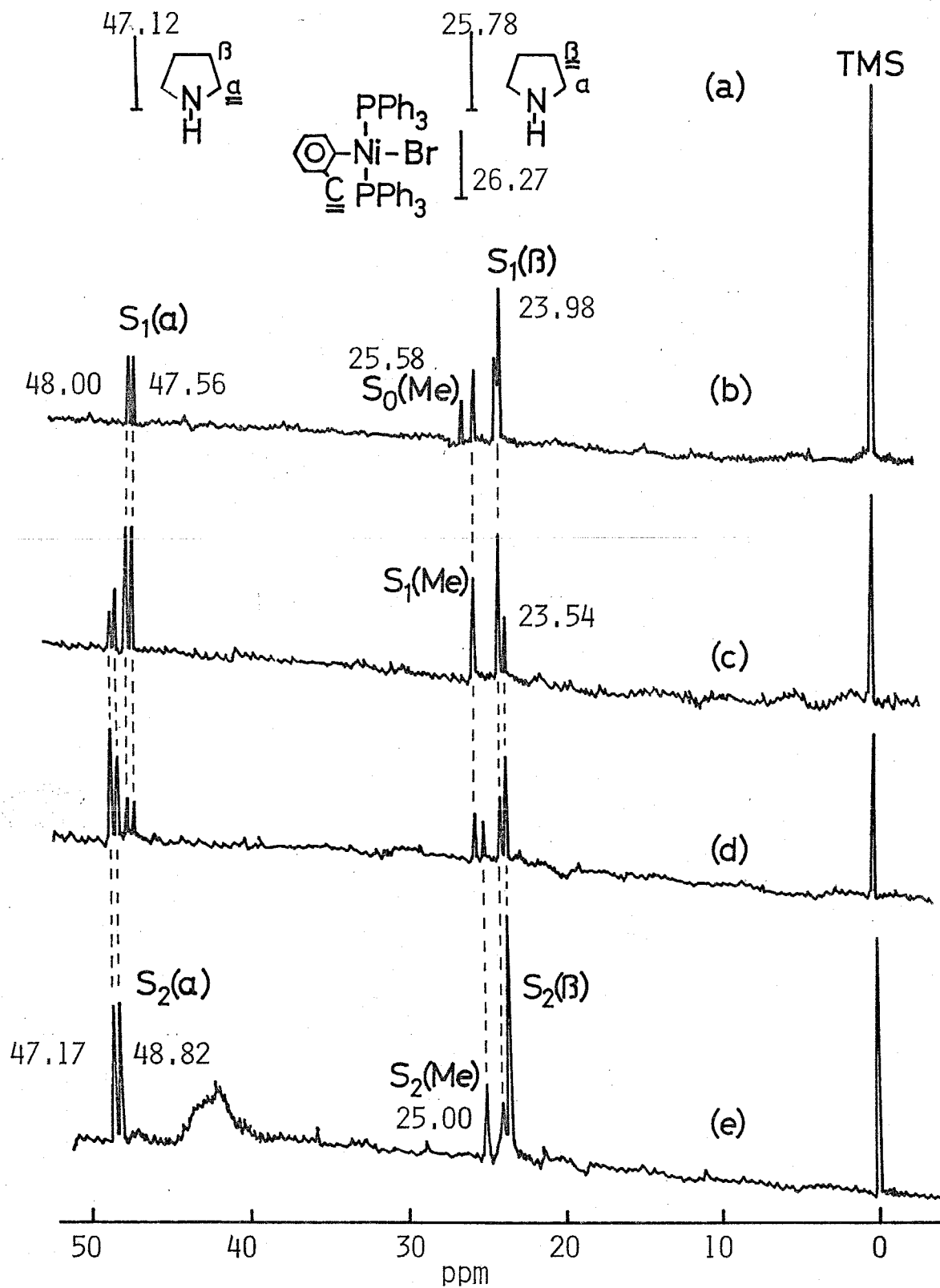


Fig 3-3. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra in the substitution of PPh_3 ligands in M-complex with pyrrolidine at the $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]_0/[\text{M}]_0$ molar ratio of 1(b), 2(c), 4(d), and 8(e) measured at -20°C . The top spectrum (a) is that of free pyrrolidine.

割される。図3-3 (b) は $[N]_0/[M]_0 = 1$ の場合の $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR スペクトルである。図3-3 に示すように 23.98, 25.58, 47.56, および 48.00 ppm に新しい吸収があらわれ, 26.27 ppm の $S_0(\text{Me})$ の吸収が減少している。ピロリジンと M 錯体の比を 2 に増加すると図3-3 (c) に見られるように $S_0(\text{Me})$ の吸収はほとんど消失し, 前述の 4 本の吸収が増加しているだけでなく, さらに新しく 23.54, 48.82 および 49.17 ppm に吸収があらわれてきている。さらにピロリジンと M 錯体の比を 4 にすると図3-3 (d) で見られるように 23.98, 25.58, 47.56, および 48.00 ppm の吸収が (b) のときより明らかに減少している。 $[N]_0/[M]_0 = 8$ にすると図3-3 (e) ではそれらの吸収が極くわずかに残っているだけになり, 23.54, 25.00, 48.82, および 49.17 ppm の吸収が支配的になる。この変化は図3-2 の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR スペクトルに示された変化に対応している。従って中間的モル比において現われる 4 本の吸収はモノ置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{O}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)-$

(PPH_3)(C_4H_9N)]によると考えられる。元のM錯体との対応および吸収強度の変化から、23.98 ppmの吸収はこの錯体に配位したピロリジンの β 炭素 $S_1(\beta)$ 、25.58 ppmの吸収は o -トリル基のメチル炭素 $S_1(Me)$ 、47.56 および 48.00 ppmの吸収は配位したピロリジンの α 炭素 $S_1(\alpha)$ と帰属される。M錯体に加えるピロリジンの量比を2, 4, 8倍モルと増すと $S_1(\beta)$, $S_1(Me)$, $S_1(\alpha)$ の吸収が減少するのに対し、23.54, 25.00, 48.82, および 49.17 ppmの吸収が増加している。これらの吸収は $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(C_4H_9N)_2]$ 錯体によるものと推定される。従って、23.54 ppmの吸収はこの錯体に配位したピロリジンの β 炭素 $S_2(\beta)$ に、25.00 ppmの吸収は o -トリル基のメチル炭素 $S_2(Me)$ に、48.82 および 49.17 ppmの吸収は配位したピロリジンの α 炭素 $S_2(\alpha)$ に帰属される。

図3-4のような帰属のなかで、何故、 $S_1(\alpha)$ と $S_2(\alpha)$ の吸収が二本に別れているかという疑問が残る。一つの解釈は各々 PPH_3 とピロリジンおよびピロ

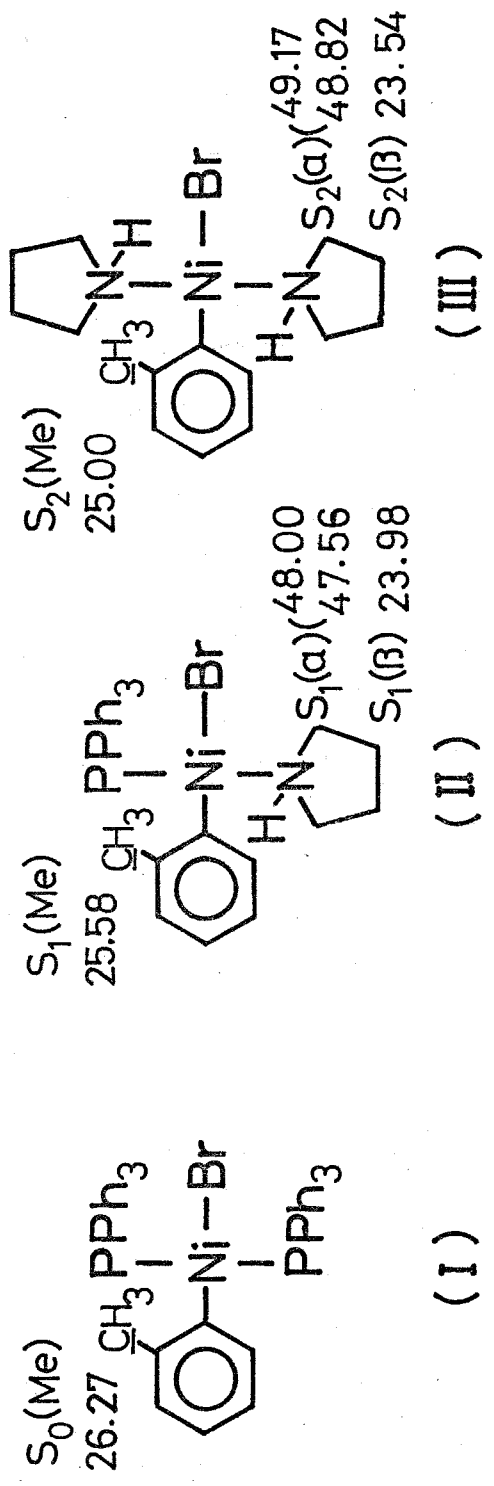


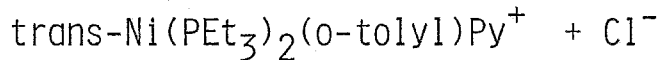
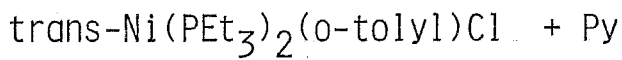
Fig 3-4. Assignment of $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR signals.

リジンどうしがトランスの構造とシスのものに対応するということである。しかし、トランス体とミス体とでピロリジンの α 炭素の吸収は別れているのに PPH_3 の化学シフトは同じでよいかどうか、また、一置換錯体、二置換錯体共二つの異性体比がほぼ1となり得るかどうかが疑問である。もう一つの解釈は PPH_3 とオトリルの立体的大きさのためピロリジンの回転が抑えられるか、オトリルの回転が抑えられるかによって二つの α 炭素の吸収の化学シフトに差が出るということである。従って、この解釈では α 炭素の吸収が二本に別れ、その二本の吸収の高さの比がほぼ1となること、 S_1 の PPH_3 の吸収が1本であること等の結果との矛盾はない。しかし、ピロリジンのような小さな配位子が2個配位した (S_2) の場合でもピロリジン分子の回転が束縛されるかどうか確かでない。そこで昇温して $^3P\{^1H\}$ NMR を測定すればオトリルとピロリジン分子が自由回転して、吸収に変化があると思われるので、M錯体とピロリジンの混合系を $50^\circ C$ で測定したが、

測定に長時間かかったので錯体が壊れたらしく α 炭素の吸収が二つに分れるという理由がはっきり説明することが出来なかった。以上二つの解釈の可能性が考えられるが、そのいづれかを定める十分な実験結果は得られなかった。なお、図3-3 (c) $[N]_0/[M]_0=2$ と (d) $[N]_0/[M]_0=4$ において遊離のピロリジンの吸収が観測されていないが、(e) $[N]_0/[M]_0=8$ の場合に (d) に見られた $S_2(\beta)$, $S_2(\alpha)$ および $S_2(\text{Me})$ の他に $40\sim 44$ ppm にブロードな吸収が観測された。これは $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMRの測定中(約10時間, 室温で測定)に反応性の高い遊離のピロリジンがホスフィン触媒により重合反応などを起し, 変化したものである。

以上の ^{31}P -, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMRスペクトルから(3-1)式の置換反応でモノ置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{amine})]$, さらに二置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{amine})_2]$ まで生成していることがほぼ明らかとなった。

しかしながら, F. Basalo, J. Chatt, および
B. L. Shaw⁽¹⁰⁾らにより



のように塩素が解離してピリジンが配位したカチオン
性錯体の生成が主張されている。そこで本実験の
錯体が $[\text{Ni}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{amine})]^+\text{Br}^-$,
あるいは $[\text{Ni}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{amine})_2]^+\text{Br}^-$ のような
イオン型構造になっていないかを電気伝導度を用いて
検討した。その結果, 表3-1のような電気伝導度値が
得られた。塩基性の弱いピリジン配位子の場合, Ni-I
錯体 > Ni-Br 錯体 > Pd-I 錯体の順に電気伝導度
が小さくなっている。また, 塩基性の強いピロリジン
の場合は電気伝導性がほとんどない。これらの数値か
らピリジン配位子の場合はイオン型構造になっていな
いと否定し難いが, ピロリジン配位子の場合は否定で
きると思われる。しかし, $^3\text{P-H}$ NMR と対比して
考えると, 遊離の PPh_3 , (Lp), 元の錯体 $[\text{NiBr}-$

Table 3-1. Conductivity data

Compound	$\times 10^{-1}$ $\mu\text{S}/\text{cm}$	Solvent
$[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] + \text{Pyridine}^*$	11.0	CH_2Cl_2
$[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] + \text{Pyridine}^*$	8.1	CH_2Cl_2
$[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] + \text{Pyridine}^*$	1.1	CH_2Cl_2
$[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2] + \text{Pyrrolidine}^{**}$	0.8	CH_2Cl_2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	39.0	CH_2Cl_2
Pyridine	0.8	CH_2Cl_2
	0.8	CH_2Cl_2

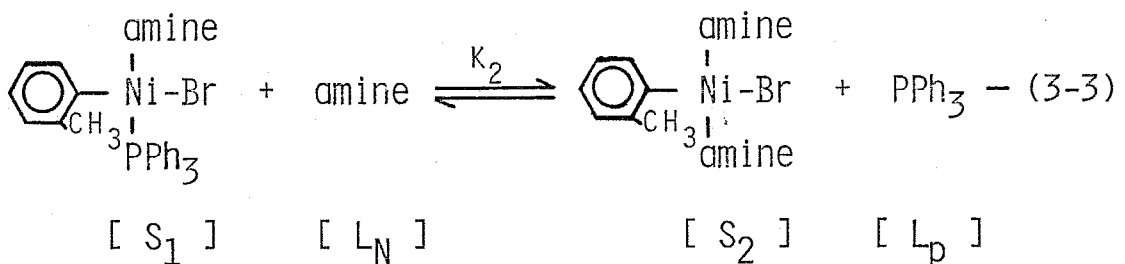
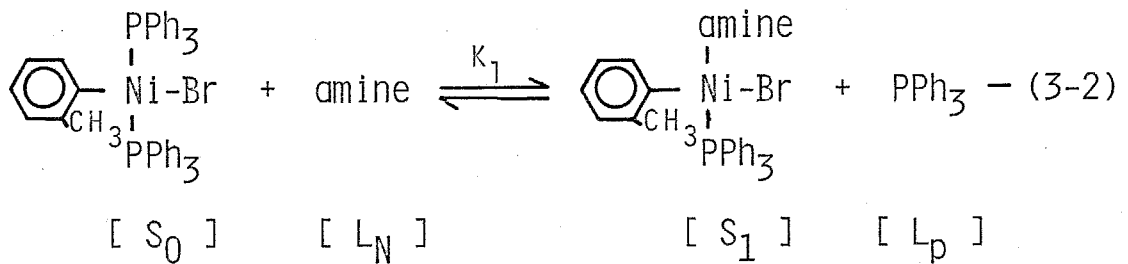
* molar ratio $[\text{Py}]/[\text{Complex}]=10$, ** $[\text{Py}]/[\text{Complex}]=2$.

condition: $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$.

$(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$, (S_0), および $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{amine})]$, (S_1) に相当する三本の吸収以外は見られないこと。また、ピロリジンの場合, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR において o -トリル基のメチルが 3 種類しかないことから本実験で用いた *trans*- $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体とアミン配位子との置換反応において生成した錯体はイオン型構造になっていると考えにくい。

3-2 各種アミンとの置換平衡定数 K_1 , および 立体的影響

M錯体とアミン配位子との置換反応が(3-1)式で示されるように進行していることがわかったので各種アミンとM錯体との置換反応の平衡定数 K_1 を次のように求めた。反応は次の(3-2), (3-3)式であらされるとすると物質収支の関係から次の(3-4), (3-5), (3-6)の関係式が成立する。



各錯体およびアミン配位子の濃度を(3-2), (3-3)式下の[]のように表わすと

ホスフィンに関する物質収支は

$$2[S_0] + [S_1] + [L_p] = 2[P_0]_0 \quad (\text{mol dm}^{-3}) \quad (3-4)$$

アミンに関する物質収支は

$$[L_N]_0 - [L_p] = [L_N] \quad (\text{mol dm}^{-3}) \quad (3-5)$$

ニッケルに関する物質収支は

$$[M]_0 - [S_1] - [S_0] = [S_2] \quad (\text{mol dm}^{-3}) \quad (3-6)$$

である。 $[P_0]_0$ は全ホスフィンのモル濃度 (mol dm^{-3}),
 $[L_N]_0$ は添加したアミンのモル濃度 (mol dm^{-3}),
 $[M]_0$ は全ニッケル錯体のモル濃度 (mol dm^{-3}) である。次に $^3\text{P}\{-\text{H}\}$ NMRの3本の吸収強度より, M錯体, モノ置換錯体, および遊離の PPh_3 の面積をそれぞれ $h(S_0)$, $h(S_1)$, および $h(L_p)$ とし, 全体の面積から, これらの分率を各々 hS_0 , hS_1 , hL_p とすると, それらは次式のように表わされる。一方, これらは $[S_0]$, $[S_1]$, および $[L_p]$ が比例するので

$$h_{S_0} = \frac{h(S_0)}{h(S_0) + h(S_1) + h(L_p)}$$

$$h_{S_1} = \frac{h(S_1)}{h(S_0) + h(S_1) + h(L_p)}$$

$$h_{L_p} = \frac{h(L_p)}{h(S_0) + h(S_1) + h(L_p)}$$

は、それぞれ $\frac{2[S_0]}{2[P_0]_0}$, $\frac{[S_1]}{2[P_0]_0}$, および

$\frac{[L_p]}{2[P_0]_0}$ に相当することになる。 $[P_0]_0$ は全ホス

フィンの濃度であるから、この式から $[S_0]$, $[S_1]$

および $[L_p]$ がわかり、これらを用いて $[L_N]$ と $[S_2]$

が求められる。従って、計算上は

$$K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]}$$

$$K_2 = \frac{[S_2][L_p]}{[S_1][L_N]}$$

から、 K_1 , K_2 が導びかれる。しかし、ニ置換錯体

$[S_2]$ を直接観測していないのでピロリジンとの置換

反応のように (S_2) 生成が多いと考える場合にはかなり

の誤差を含むものと思われる。

以上の方法により求めた平衡定数 K_1 , K_2 から

置換し易さがわかったが、しかし、アミン配位子のどのような性質によるものかははっきりしていない。そこで、第1章で行なった $\text{trans-[NiBr(o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{)-(PPh}_3\text{)}_2\text{]}$ 錯体のトリフェニルホスフィン配位子と種々の立体的嵩高さを有するホスフィン配位子との置換反応において、Tolmanが提案したモデル⁸⁾から求めたホスフィンの円錐角 (θ) の大きさによる置換し易さがわかったので、筆者はTolmanの提案したモデルを参考にしてアミン配位子について円錐角 (θ) を求めた。立体モデル (CPKモデル) を図3-5のようにピンを使ってN原子の中心から金属の中心までの距離を仮定する。分子モデルをM-N結合中心に回転させてみて、一番外側の原子が丁度円錐の側面に接する円錐の頂角 (θ) をはかった。N原子の中心から金属の中心の距離は最近のX線回折データの中から四配位の化合物を^{11,12,13)} 選び、M-N結合距離の平均値を 1.95 \AA (CPKモデルで 3.38 cm) とした。また、 NR_3 のRが等しくない場合には図3-6のように一つ一つのRの張る角の $\frac{\theta}{2}$

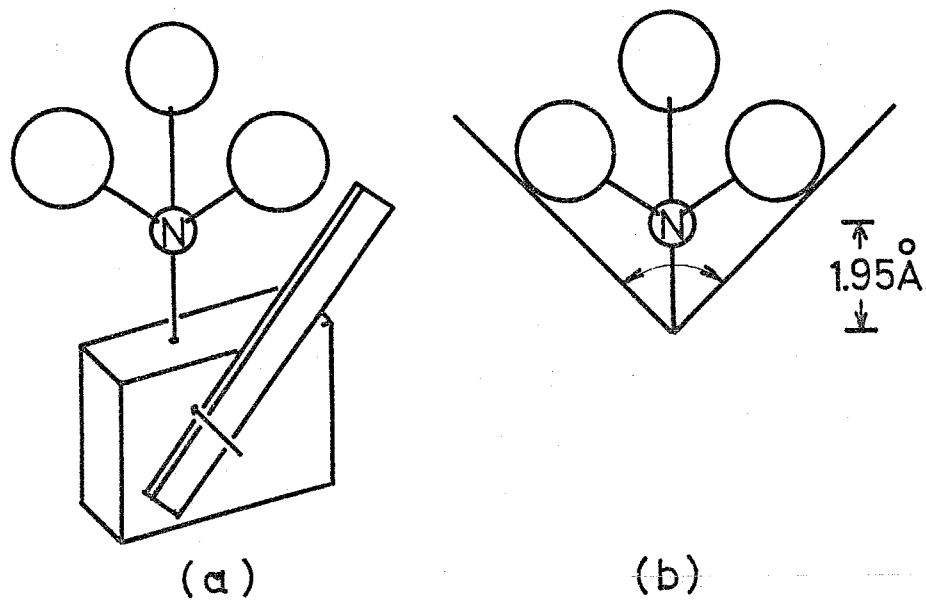


Fig 3-5. (a) Ligand angle measuring device,
(b) the ligand cone.

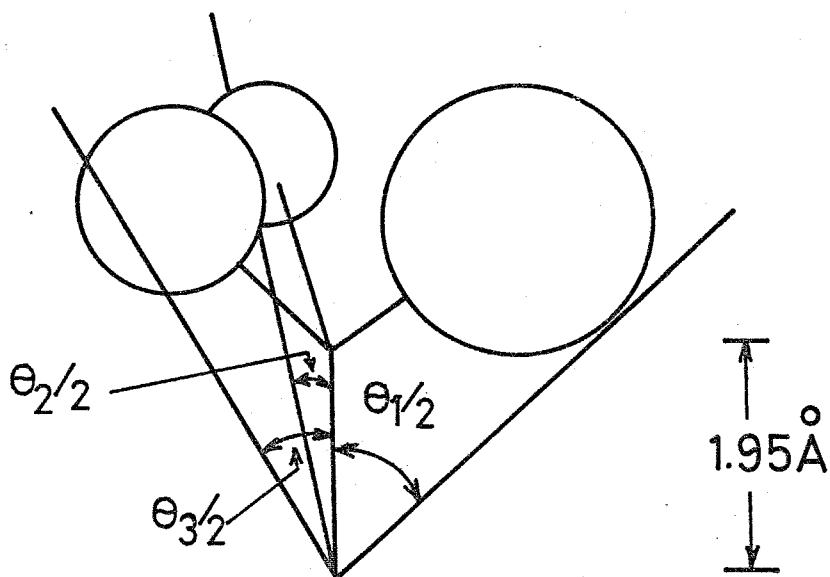


Fig 3-6. Method of measuring cone angle for
unsymmetrical ligands.

を求め、それぞれ加算して求めた。アルキル鎖が長くなるものについてはお互に重ならないようにして、最少限の角度 (θ) を測った。その結果、表3-2, 3-3のように円錐角 (θ) を得ることができた。

以上のことからM錯体と種々のアミン配位子との置換反応における平衡定数 K_1 と円錐角 (θ) を比較検討した。まず、M錯体と塩基性の小さいピリジン ($pK_b = 8.9$) の -20°C における平衡状態に関して検討した。M錯体に5倍 (a), 10倍 (b), 20倍 (c) のモル比のピリジンを加えた系の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを図3-7に示す。ピリジンを5倍加えた場合の図3-7 (a) でもピロリジンを等モル加えた場合の図3-2 (a) より S_1/S_0 の相対強度比が小さく、従って、ピリジンはピロリジンに比べて PPH_3 を置換し難いことがわかる。スペクトルはピロリジンのときと同じ吸収パターンを示し、添加量が増すに従い吸収 L_p と S_1 の相対強度が増大していることがわかる。表3-4のようにピロリジンの平衡定数 K_1 が非常に大きく、

Table 3-2. Cone Angle θ of the Amine Ligands

Ligand	θ /Deg
tributylamine	151
tripropylamine	151
N-ethyl-isopropylamine	131
N-butylethylamine	128
N-ethylpropylamine	128
diethylamine	125
dibutylamine	125
dipropylamine	125
N-ethylaminoethanol	123
t-butylamine	118
dimethylamine	117
s-butylamine	111
i-propylamine	111
hexylamine	105
amylamine	105
butylamine	105
propylamine	105
i-amylamine	105
i-butylamine	105
benzylamine	104

Table 3-3. Cone Angle θ of the Amine Ligands

Ligand	θ /Deg
N-methylpiperidine	140
N-methylpyrrolidine	133
triethylenediamine	132
piperidine	130
quinoline	129
morpholine	128
hexamethyleneimine	126
pyrrolidine	123
γ -picoline	119
pyridine	119
aniline	110

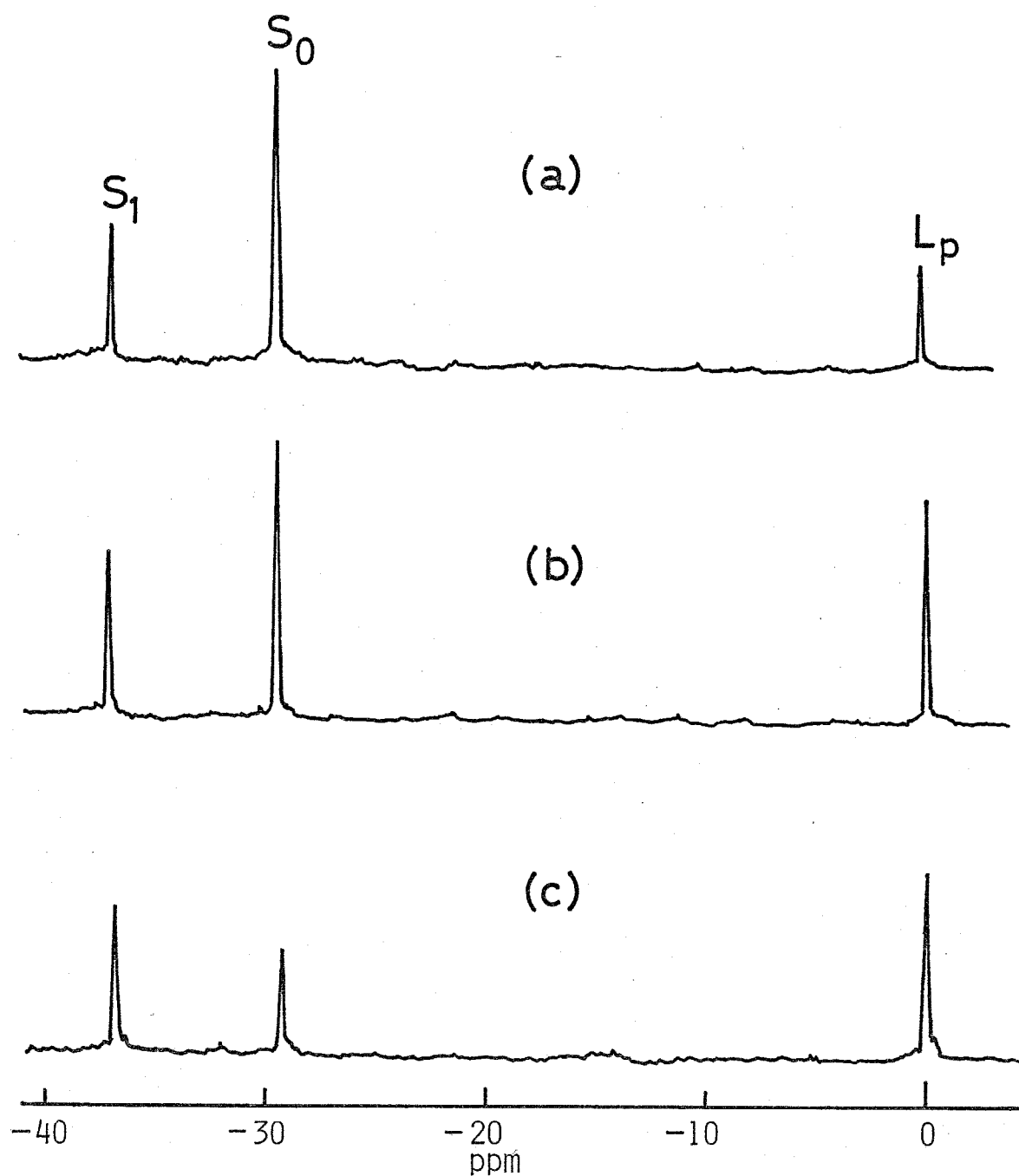


Fig 3-7. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra in the substitution of PPh_3 ligands in M-complex with pyridine at -20°C at the molar ratio of $[\text{pyridine}]_0/[\text{M}]_0 = 5$ (a), 10 (b), or 20 (c).

Table 3-4. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and Θ of various amines at -20°C .

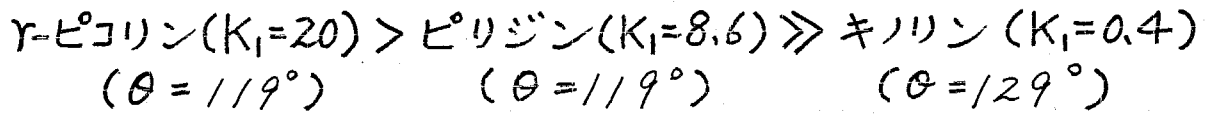
L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	Θ (deg)
pyrrolidine	large	2.8	123
piperidine	380	3.0	134
N-methylpiperidine	0	3.8	140
γ -picoline	20	7.1	119
pyridine	10	8.9	119
quinoline	0.4	9.2	129

ピリジンは $K_1=10$ と小さいことからピロリジンの方が置換し易いことがわかる。しかし、電子的効果 (pK_b) が、立体的効果 (円錐角 θ) が置換反応に効いているのかはつきりしない。

図3-7(a)の条件で $^1\text{H-NMR}$ を測定してみると M 錯体の *o*-トリル基のメチル基による吸収が $\delta=2.30$ ppm に一重線として観測され、この吸収以外には *o*-トリル基のメチル基によると思われる吸収は認められなかった。図3-7(c)に相当するピリジン/ニッケル錯体 = 20 の場合になって初めて $\delta=2.68$ ppm の位置に一重線が観測された。この吸収は $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの比較からモノ置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ の *o*-トリル基のメチル基による吸収と考えられる。しかし、メチルプロトンの領域には 2.30, 2.68 ppm 以外に吸収が認められなかった。なので二置換錯体 $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ は存在したとしても非常にわずかであると思われる。表3-4にはピリジンの代りに γ -ピコリン ($pK_b=7.1$)、キノ

リン ($pK_b = 9.5$) を添加した場合の K_1 の値も示してある。

M 錯体の PPh_3 配位子は pK_b が大きくなるにつれて



の順に M 錯体から PPh_3 を置換し難くなっていることがわかる。N-メチルピペリジン ($\theta = 140^\circ$) の場合には N-置換メチル基の立体障害のために錯体に対する配位力が弱いものと考えられる。次に円錐角 ($\theta = 110^\circ$) が同じで電子的な効果による配位能の大小を検討する目的でアニリン誘導体との置換反応 $\{ [\text{アニリン誘導体}] / [M\text{錯体}] = 20 \text{ (モル比)} \}$ の $^3P\text{-}\{^1H\}$ NMR スペクトルを図 3-8 に、平衡定数 K_1 と円錐角 (θ) を表 3-5 に示す。

Table 3-5. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and θ of anilines at -20°C .

L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	θ (deg)
p-methoxyaniline	0.38	8.9	110
3, 4-dimethylaniline	0.12	8.8	110
aniline	0.05	9.4	110
p-chloroaniline	0.02	10.0	110

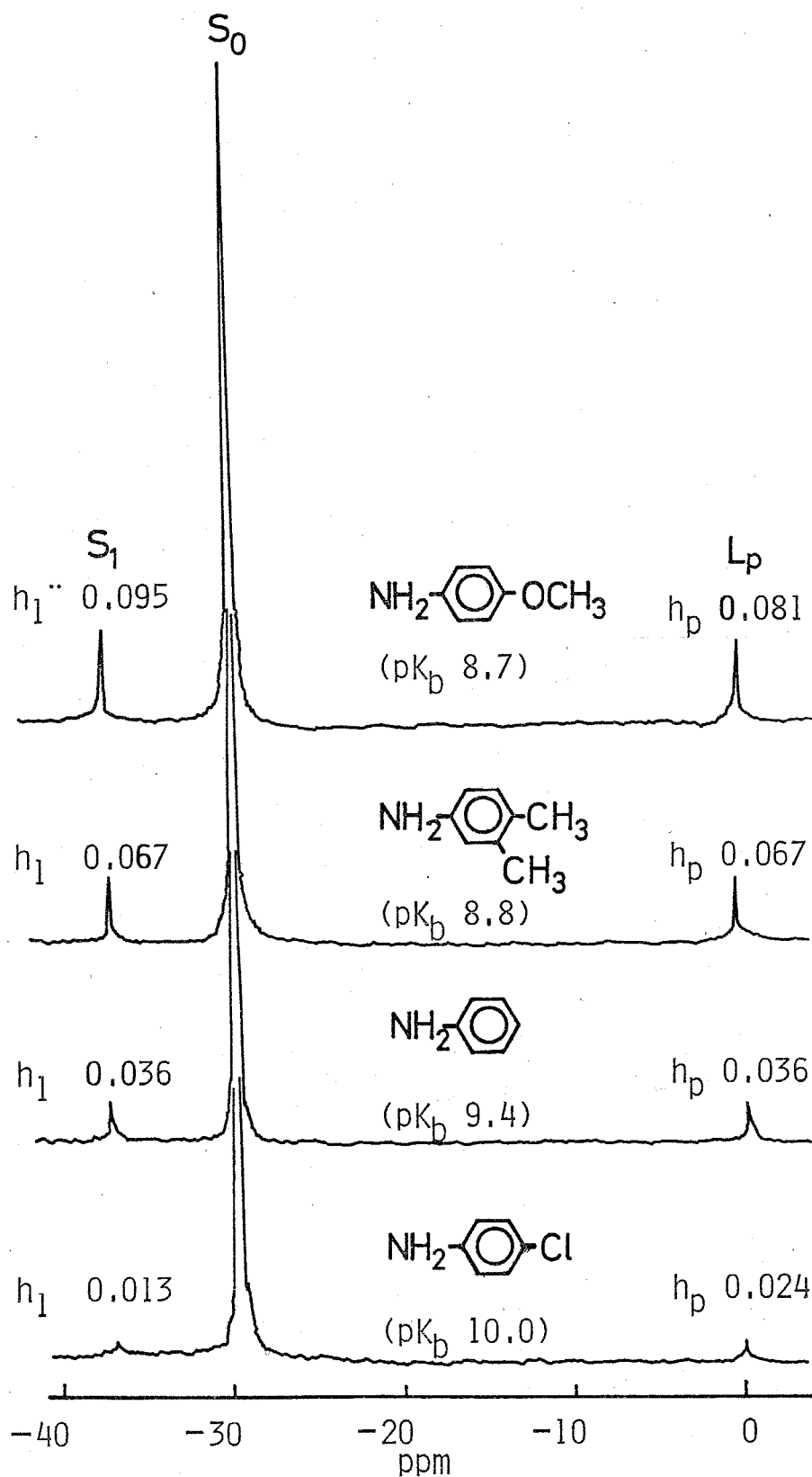
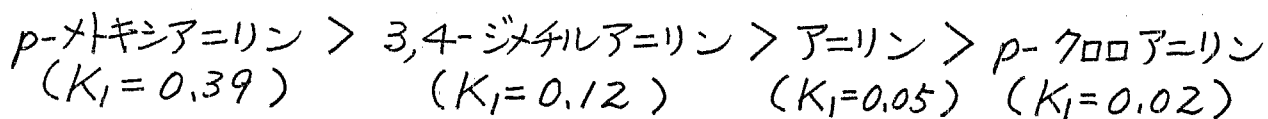


Fig 3-8. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra in the substitution of M-complex with substituted aniline at the molar ratio of $[\text{aniline}]_0/[\text{M}]_0 = 20$ at -20°C .

これらの結果から



の順にM錯体から PPH_3 を置換し難くなっていることがわかる。p-位に置換基を有するアニリン誘導体の立体障害は円錐角($\theta=110^\circ$)が同じなので、第2章四2-3のp-置換トリフェニルホスフィンの時と同様に電子を供与する置換基を持ったアニリン誘導体ほどM錯体の PPH_3 を置換する能力が大きく、置換基の電子吸引性が増加するにつれ、 $OMe > Me > H > Cl$ の順に置換能力が下がる傾向にある。次に塩基性($pK_b=2.8\sim 3.4$)がほとんど同じで、立体的に異なるブチルアミン($\theta=105^\circ$)、ジブチルアミン($\theta=125^\circ$)、そしてトリブチルアミン($\theta=151^\circ$)とM錯体との置換反応 $\{NH_n(n-C_4H_9)_{3-n}, (n=1\sim 3) / [M] = 6\}$ を $-20^\circ C$ において検討した。その場合の $^3P\text{-}\{^1H\}$ NMRスペクトルを図3-9に示した。ブチルアミンはM錯体の PPH_3 と非常に置換し易く、M錯体の吸収(S_0)は消失して、遊離

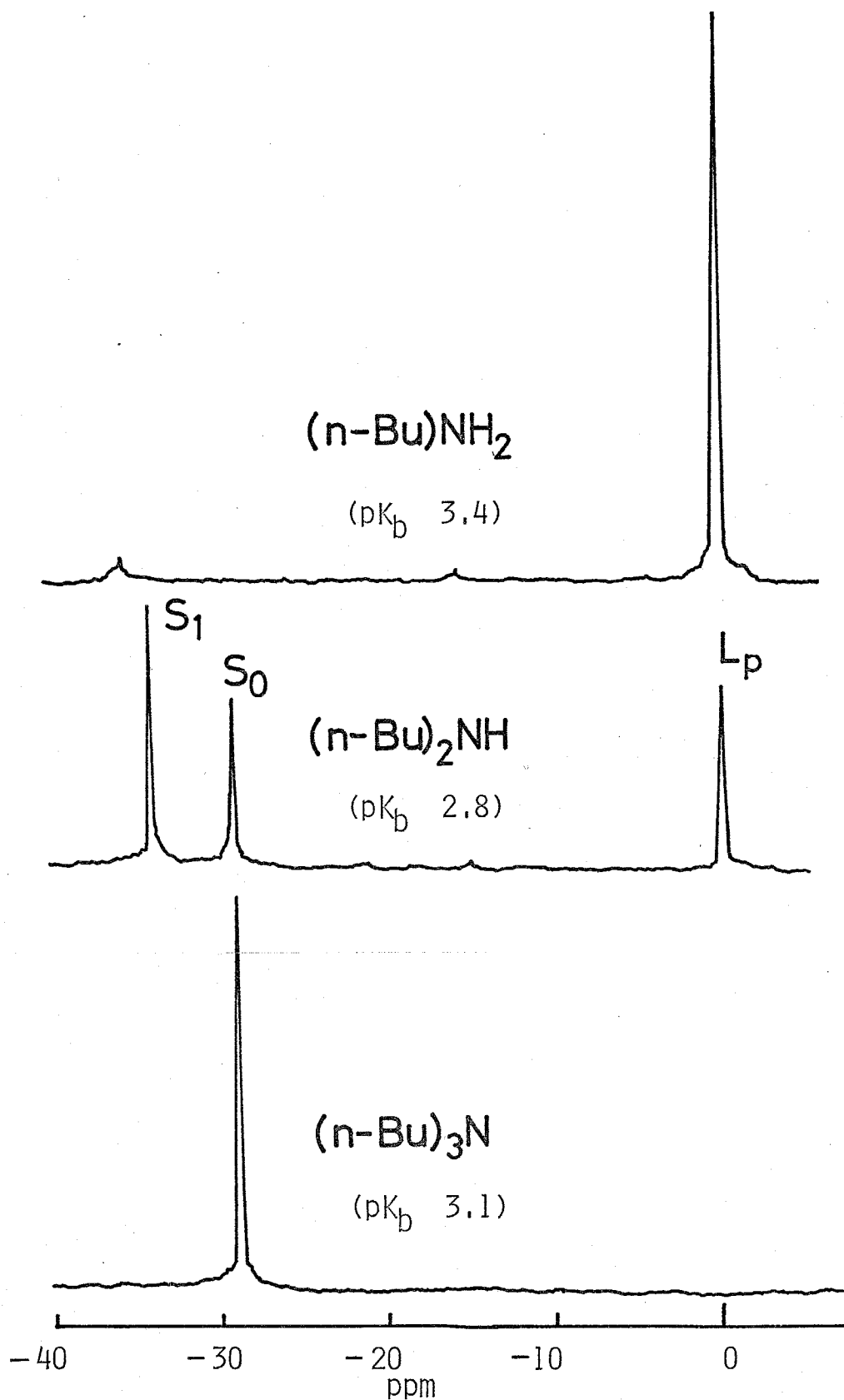


Fig 3-9. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra in the substitution with $\text{NH}_{3-n}(\text{n-Butyl})_n$ ($n=1, 2, \text{ and } 3$) at molar ratio of $[\text{amine}]_0/[\text{M}]_0 = 6$ at -20°C .

の PPH_3 の吸収 (L_p) のみが観測されている。ジブチルアミンは6倍モル添加した場合に S_0 , S_1 および L_p の吸収が観測されるが、トリブチルアミンは M 錯体の吸収 (S_0) だけしかなく、全く置換していないことがわかる。同様の傾向がプロピルアミン, $\{NH_n(n-C_3H_7)_{3-n}, (n=1\sim3)\}$ と M 錯体との置換反応においても観測された。これを平衡定数 K_1 と円錐角 (θ) から見ると表3-6のようになる。この表に示されている円錐角 (θ) の大きい(即ち、立体障害の大きい)ものほど置換し難いことが明らかである。即ち、ジアミンで立体障害はすでに相当大きく、そして

Table 3-6. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and θ of various amines at $-20^\circ C$.

L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	θ (deg)
butylamine	large	3.41	105
propylamine	170	3.37	105
dibutylamine	45	2.8	125
dipropylamine	35	3.0	125
t-butylamine	6.2	3.6	118
tributylamine	0	3.11	151

体障害はすでに相当大きく、そしてトリアミンでは全く配位し得ない程の大きな配位障害が認められる。

次に平衡定数 K_1 で比較してみると、ジブチルアミン、ジプロピルアミンに比べてピリジン、アニリン誘導体の配位平衡は小さいことが表3-4, 3-5, 3-6で明らかである。ピリジンやアニリンの方がジブチルアミンやジプロピルアミンより立体的に小さいことから、この配位平衡の結果はドナー性の大きな脂肪族アルキルアミンの方が電子供与能の小さい芳香族系アミンより強い配位能を持つことを示している。これらのアミンの他に *p*-ニトロアニリン、*N,N'*-ジメチルアニリン、*N*-メチルピロリジンおよび *N*-メチルピペリジンとの置換反応を試みたが、これらのアミンは PPh_3 とは全く置換しなかった。なお、モノ置換錯体 $[NiBr(O-CH_3-C_6H_4)(PPh_3)(amine)] (S_1)$ の $^{31}P\{-^1H\}$ NMR の化学シフトは表3-7に示すようにアミンの種類が変わってもほとんど変化が少ない。

一方、図3-101に示すように *N,N,N',N'*-テトラメチルエ

Table 3-7. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data : chemical shifts
of coordinated tertiary phosphines
in mono-phosphine-amine complexes

L	S_1 (ppm)	pK_b
γ -picoline	37.2	7.1
pyridine	36.9	8.9
quinoline	36.6	9.2
p-methoxyaniline	37.0	8.9
3,4-dimethylaniline	36.9	8.8
p-methylaniline	37.1	-
aniline	36.9	9.4
p-chloroaniline	37.0	10.0
pyrrolidine	36.5	3.0
piperidine	36.7	2.8
butylamine	37.2	3.4
dibutylamine	34.4	2.8
t-butylamine	35.2	3.6
propylamine	37.2	3.4
dipropylamine	34.7	3.0

* solvent = $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,

** temperature = -20°C

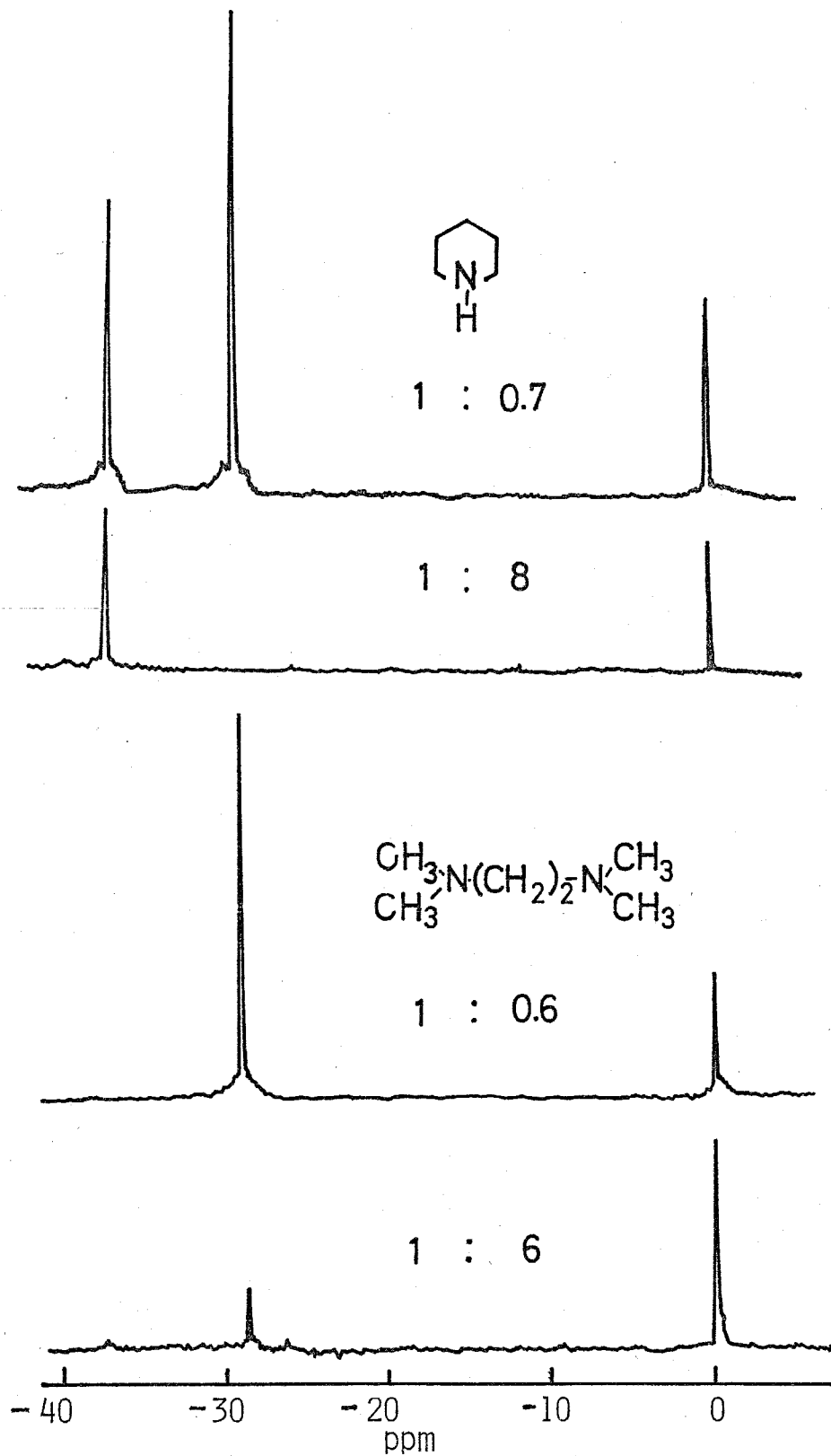


Fig 3-10. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of the substitution of M-complex with piperidine and N, N, N', N'-tetra-methylethylenediamine at -20°C .

テレンジアミン, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ との
置換反応においてはモノ置換錯体に相当する S_1 の吸
収が見られず, 吸収 S_0 が減少して, L_p が増大して
観測され, キレート効果がある可能性も示唆されたが,
この点について詳細な検討は行なわなかった。

3-3 ジブチルアミン, γ -ピコリン, ピリジンによる 置換反応の K_1 の温度依存性

3-2) で置換平衡定数 K_1 を求めたが, さらに正
確, 精度を確認するために代表的なジブチルアミン,
 γ -ピコリン, およびピリジンを $^{31}\text{P-NMR}$ ノンデカップ
ル法で測定し平衡定数 $K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]}$ を求め, 表3-8
に示した。 $[N]_0/[M]_0$ を変えて求めたところ, 誤
差は ^{31}P - ^1H NMR より求めた値との差が 15% 以内で
 K_1 を得ることができた。また, 温度を変えても K_1
の値の変化が極く小さいことから, (3-2) 式の反応に
おけるエンタルピー (ΔH) 変化はほぼ 0 であり, エン
トロピー (ΔS) 項が支配的であることがわかった。ジ

$$K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]}$$

Table 3-8. Equilibrium Constants with amine, K_1 derived by Non-decoupled Method

Amine	$[N]_0/[M]_0$	K_1			
		24°C	10°C	0°C	-10°C -20°C
NH(n-Bu) ₂	1.53	0.71	-	0.48	-
	3.07	0.80	0.60	0.55	0.59
	mean	0.75	0.60	0.51	0.59
Pyridine	5.0	0.21	0.23	0.24	0.27
	10.0	0.24	0.22	0.19	-
	mean	0.23	0.23	0.22	0.27
γ-Picoline	3.0	0.85	0.78	0.69	0.51
	6.0	0.79	0.72	0.61	0.61
	mean	0.82	0.75	0.65	0.57

ブチルアミンと γ -ピコリンはほぼ同じ平衡定数 K_1 を示し、ピリジンがその約半分の値を示している。このことは表3-4の大まかな数値で示されている平衡定数の大小関係からも示されている。さらに、表3-6で示したように塩基性 (pK_b) が2.8~3.6の範囲において円錐角が大きいトリブチルアミン ($\theta=151^\circ$) や t -ブチルアミン ($\theta=118^\circ$) は平衡定数 K_1 が非常に小さく、次に円錐角が小さいジブチルアミン ($\theta=117^\circ$) やジプロピルアミン ($\theta=125^\circ$) は平衡定数 K_1 が大きくなっている。さらに、上記のアミンの中で円錐角が一番小さいブチルアミン ($\theta=105^\circ$) やプロピルアミン ($\theta=105^\circ$) は平衡定数 K_1 が最も大きく、配位し易いことがわかる。これらアミン配位子の立体的な大小によって配位し易さが顕著に違うことからエントロピー (ΔS) 項が支配的であることが示唆される。

電子的効果からみると塩基性の小さい (pK_b の大きい) γ -ピコリン ($pK_b=7.1$)、ピリジン ($pK_b=8.9$)、アニン ($pK_b=9.4$) のような配位子は塩基性の大き

いブチルアミン ($pK_b=3.41$), プロピルアミン ($pK_b=3.37$) よりも非常に置換し難いことがわかる。さらに、立体障害の小さいブチルアミン, プロピルアミン, ピロリジン, あるいはピペリジンを添加した場合の平衡定数が非常に大きいので (3-2) 式の反応系に遊離の PPh_3 を添加して ^{31}P -NMR を測定し, K_1 の算出を試みたが, 誤差が大きく定量的な値を得ることが困難であった。ただし, これら配位力の大きい (立体障害の小さい) アミンはニッケル原子に2個以上配位する可能性もあるが図3-2, 3-7, 3-8, 3-9, 3-10に示されているように ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR には S_0 , S_1 , L_p の3本の吸収以外は観測されなかった。

以上の ^{31}P - $\{^1H\}$ と ^{13}C - $\{^1H\}$ NMR のスペクトルを用いた結果から $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体とアミン配位子置換反応は2章で述べた各種ホスフィン配位子置換反応と同様の傾向が見られた。

1 (3-1) 式の置換反応でモ, 置換錯体 $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)(Amine)]$ と置換錯体 $[NiBr$

$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{amine})_2$] が生成していることがわかった。

2. アミンの配位し易さは塩基性 (pK_b) がほぼ同じ場合には円錐角 (θ) が大きいものほど置換し難いことがわかった。

3. 円錐角 (θ) が同じアニリン誘導体の場合は p -置換基が $\text{OMe} > \text{Me} > \text{H} > \text{Cl}$ の順に置換能力が下る傾向にあることがわかった。

4. 塩基性 (pK_b) の異なる場合は pK_b の大きくなるほど置換し難くなることがわかった。

5. 立体的効果を表わす尺度として筆者が始めて求めたアミンの円錐角 (θ) をアミン配位子に当てはめて検討した結果, 2, 3項の結論をより一層確かなものにした。

References

1. J. Chatt and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2, 1718(1960).
2. a) M. Wada, *Inorg. Chem.*, 14, 1415(1975); b) M. Wada, K. Oguro, and Y. Kawasaki, *J. Organomet. Chem.*, 178, 261(1979).
3. K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 3630(1970).
4. N. Kawata, K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 413(1974).
5. N. Kawata, K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2003(1974).
6. a) Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *J. Organomet. Chem.*, 104, C-5(1976); b) *日本化学会誌*, 11, 1486(1978).
7. H. C. Brown, 守谷一郎, "ボラン", (1975) p.49.
8. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, 313(1977).
9. M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, and Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 30, 279(1971).
10. F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2207(1961).
11. G. D. Andreotti, G. Bocelli, and P. Sgarabotto, *Transitionmet. Chem.*, 1, 220(1976).
12. E. Carmona, F. Gonzalez, M. L. Poveda, J. L. Atwood, and R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 777(1981).
13. Y. Nawata, H. Iwasaki, and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 515(1967).

第4章 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*-ハロゲン(オトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)金属(II)とリン配位子およびアミン配位子との置換反応の研究

1 緒言

2章, 3章では *trans*-ブromo(オトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体, $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ と各種ホスフィン配位子¹⁾および各種アミン配位子²⁾の配位力に注目して, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR を用いてホスフィン配位子の置換反応について調べた結果, 錯体に配位しているトリフェニルホスフィンが他のホスフィンおよびアミン配位子と容易に置換することを見い出し, 置換反応におけるホスフィン配位子, アミン配位子の立体的効果および電子的効果について述べた。

本章では錯体の中心金属(Ni, Pd, Pt)を変えた場合, あるいはハロゲン(I, Br, Cl)を変えた場合。

の三級ホスフィン配位子およびアミン配位子の置換反応を $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRを用いて検討した。その結果、これらの系における種々の反応速度および平衡定数 K_1 を求め、中心金属の違い、あるいはハロゲンの違いによる種々の配位子の挙動を知ることが出来た。

配位子としては前章で用いた錯体に配位しているトリフェニルホスフィンと容易に置換し、電子的効果の異なる代表的なホスフィン配位子とアミン配位子を選んで実験を行なった。

2 実験方法

2-1 試料調製

$[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, および $[\text{PtI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体はそれぞれ第2章で用いた方法により合成した。³⁾ 溶媒のクロロベンゼンは市販品(試薬特級)を五酸化リンを用いて脱水後、乾燥窒素中で蒸留して

使用した。ホスフィン類とアミン類は市販品(一級または特級)を水素化カルシウムを用いて脱水後, 乾燥窒素中で蒸留して使用した。

2-2 実験操作

配位平衡を調べる実験は次のように行なった。内容積約 20ml のニロフラスコに $\text{trans-}[MX(o-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体, ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), (約 0.09 mmole) を入れ, 真空乾燥後, 窒素気流中で所定の $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるようにクロロベンゼン溶媒を加え, 充分攪拌溶解させる。錯体が溶けた後, クロロベンゼンで希釈した各種ホスフィン, 各種アミンを一定量, 室温, 窒素下でこの溶液に添加した。約 1 時間室温でかき混ぜたのち, NMR ロック用に重ベンゼンを添加し, その均一溶液を NMR 試料管 (5mm O.D, または 10mm O.D) に入れ, 液体窒素温度で冷却固化脱気後, 封管し, 測定した。

また, 反応速度測定は NMR 試料管中で行なった。

試料調製は -30°C 、窒素下で錯体をクロロベンゼン溶媒に溶かし、すぐに試料管をNMR測定プローブに入れ、種々の温度($-20^{\circ}\text{C}\sim-5^{\circ}\text{C}$)に保持しながら、 PPh_2Me 配位子を2倍、4倍、8倍モルと変えて添加し、20分または30分ごとに測定した。

2-3 NMR測定法

NMR測定は日本電子製PFT-100とFX-100型を用いて行なった。 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRの測定は $-35^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なった。なお、この $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRはパルス・フーリエ変換法(周波数40.5と40.26 MHz, パルス間隔は1.5~6 sec, 積算回数は400~5000回)により測定した。 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRの化学シフトは遊離のトリフェニルホスフィン(85% H_3PO_4 から高磁場側に5.86 ppm)を基準にしてあらわした。

3 実験結果と考察

3-1 *trans*-[NiX(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] 錯体 (X=I, Br, Cl) とリン配位子との置換反応

a-1 反応速度と一般的特徴

2章, 3章で用いたものと同じニッケル錯体 *trans*-[NiBr(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] のハロゲンをヨウ素, および塩素に変え, 各種リン配位子との置換反応を検討した。リン配位子として用いたのは塩基性の異なるホスフィン配位子, PPh₂Me, P(*p*-C₆H₄OMe)₃, P(*p*-C₆H₄Me)₃, P(*p*-C₆H₄F)₃, および P(*p*-C₆H₄Cl)₃ と垂リン酸エステル配位子 P(OPh)₃, P(OMe)₃ である。これらの系の置換反応を行なった。用いたリン配位子の塩基性の尺度は Tolman の [Ni(CO)₃PR₃] の CO の A₁ 伸縮振動から, 各々 2067, 2066.1, 2071.3, 2085.3, 2079.3 cm⁻¹ と表わされている。⁴⁾ 但し, PPh₃ は 2068.9 cm⁻¹ である。

PPh_2Me -配位子を用いた場合は2章 a-1) ですで
 に述べたように7本の吸収が見られ, 各々 (S_0), (S_1),
 (S'_1), (S_2), および (L_0) と帰属された。次に
 $trans-[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体のクロロベ
 ンゼン溶液に2倍モルの PPh_2Me を加えた系の ^{31}P -
 $\{^1H\}$ NMR スペクトルを図4-1に示す。これらは2
 章 a-1) に基づいて帰属した。遊離の PPh_3 (L_0) の
 吸収は 0 ppm , $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体の
 吸収は -30.9 ppm に観測され, 一個のホスフィンが置
 換した $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)(PPh_2Me)]$ の
 吸収は PPh_3 と PPh_2Me とがカップリングして二組
 の二重線となって化学シフト $-32.9\text{ ppm } S_1$ と -16.1
 $\text{ppm } S'_1$ にあらわれる。 S_1 と S'_1 のカップリング定
 数 ($^2J_{P-P}$) は 298 Hz である。さらに二個のホスフ
 インが置換した $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)_2]$ の吸収
 は $-17.2\text{ ppm } S_2$ にあらわれた。表4-1には $[NiI-$
 $(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体, $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)-$
 $(PPh_3)_2]$ 錯体, および $[NiCl(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$

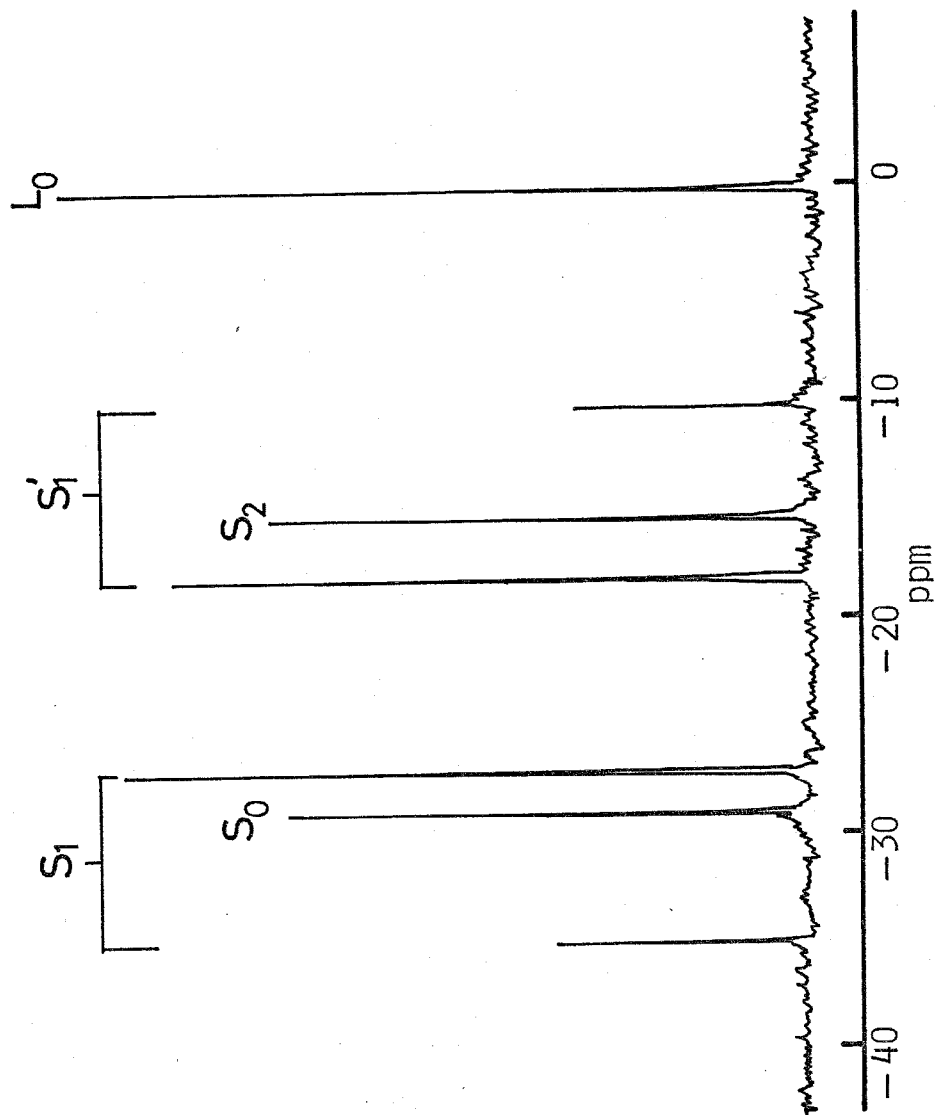


Fig 4-1. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR of $[\text{Ni}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in equilibrium with PPh_2Me at -20°C . $\text{PPh}_2\text{Me}/\text{Ni-complex} = 2$.

Table 4-1. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of ligand exchange equilibria of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (2), and $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (3) with PPh_2Me at -20°C

Complex	S_0	S_1	S'_1	S_2	L_0
			ppm		
Ni-I (1)	-30.9 (s)	-32.9 (d)	-16.1 (d)	-17.2 (s)	0 (s)
		$^2\text{J}(\text{P-P})=298\text{Hz}$			
Ni-Br (2)	-29.9 (s)	-32.1 (d)	-15.1 (d)	-16.5 (s)	0 (s)
		$^2\text{J}(\text{P-P})=307\text{Hz}$			
Ni-Cl (3)	-28.4 (s)	-30.5 (d)	-13.8 (d)	-14.5 (s)	0 (s)
		$^2\text{J}(\text{P-P})=314\text{Hz}$			

(s) singlet, (d) doublet.

錯体と PPh_2Me 配位子置換反応を行なった系に関する ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR の化学シフトとカップリング定数 (J_{P-P}) を示したものである。ここで錯体自身の (S_0)、一個ホスフィンが置換した (S_1)、および (S'_1)、二個ホスフィンが置換した (S_2) の化学シフトはそれぞれ I, Br, Cl の順に高磁場シフトしていることがわかる。

() は錯体を示す。ハロゲンの電子吸引性の大きさによって ^{31}P 核の遮蔽効果が変わることが化学シフト変化に与える最も大きな要因だとすると、ハロゲンの電気陰性度は $I < Br < Cl$ の順に大きくなるので、その化学シフトは I, Br, Cl の順に低磁場側にシフトしなければならず、実際に観測される序列と逆になってしまう。このような電気陰性度の大きな置換基をもつほど化学シフトが高磁場にシフトする原因としては常磁性項の寄与を考慮しなければならない。常磁性項寄与の原因として ^{31}P 核およびニッケル錯体について次の二つが考えられる。1) リン自身の原子内常磁性電流⁵⁾、2) ニッケル(金属)イオンの常磁性磁気異方性⁶⁾。ハロゲ

ンの電子吸引性の効果がニッケルイオンを通して ^{31}P 核の原子内常磁性電流に作用するならば、電気陰性度により小さなIから、より大きなBr, Clと置き換えることにより ^{31}P 核の常磁性電流は減少し、従って、 ^{31}P 核の化学シフトは高磁場シフトすることになる。一オ、有機ニッケル化合物が磁場の中に置かれると誘起常磁性を示すことが知られている。この誘起常磁性は励起エネルギー、 ΔE 値が大きい程、小さくなり、 ^{31}P 核への誘起常磁性の効果は小さくなる⁸⁾と考えられるから、ハロゲン^{ク)}をI, Br, Clと変えた時の ^{31}P 核の化学シフトの高磁場シフトはこのNi核の誘起常磁性によっても説明できる。しかし、現在のところ ^{31}P 核化学シフトのハロゲンによる変化はどちらの効果によるものか、また、両者共作用しているのか明らかにはできなかった。また、 S_1 と S'_1 のカップリング定数(${}^2J_{\text{P-P}}$)もハロゲンによって大きく変わっている。ヨウ素錯体の場合、(${}^2J_{\text{P-P}}$) = 298 Hz、臭素錯体の場合、(${}^2J_{\text{P-P}}$) = 307 Hz、さらに塩素錯体の場合(${}^2J_{\text{P-P}}$) = 314 Hz と

$I < Br < Cl$ の順に大きくなっていることがわかる。この変化の原因は次のようなものであると考えられる。図4-2の立体モデル(CPKモデル)に見られるようにハロゲン原子が大きくなるほどホスフィン原子とハロゲン原子間(即ち, ヨウ素原子と塩素原子を比べるとヨウ素原子の方が大きい)に歪が生じ, その結果ホスフィンと金属間の距離が長くなり, 結合が弱くなる。従って, カップリング定数も小さくなると考えられる。もしこのような説明が正しいならば, ヨウ素錯体の方が塩素錯体よりホスフィン配位子を置換しやすくしているものと思われる。

この様な推定について, より確実な考察が成されるためには置換反応の機構について検討が必要である。そこでまず, $[NiX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ ($X=I, Br, Cl$) 錯体と PPh_2Me 配位子との置換反応の反応速度を求めた。図4-3(a), (b), (c)はそれぞれヨウ素錯体, 臭素錯体, および塩素錯体の (S_0), ($S_1 + S_1'$), および (S_2) 錯体の経時変化である。

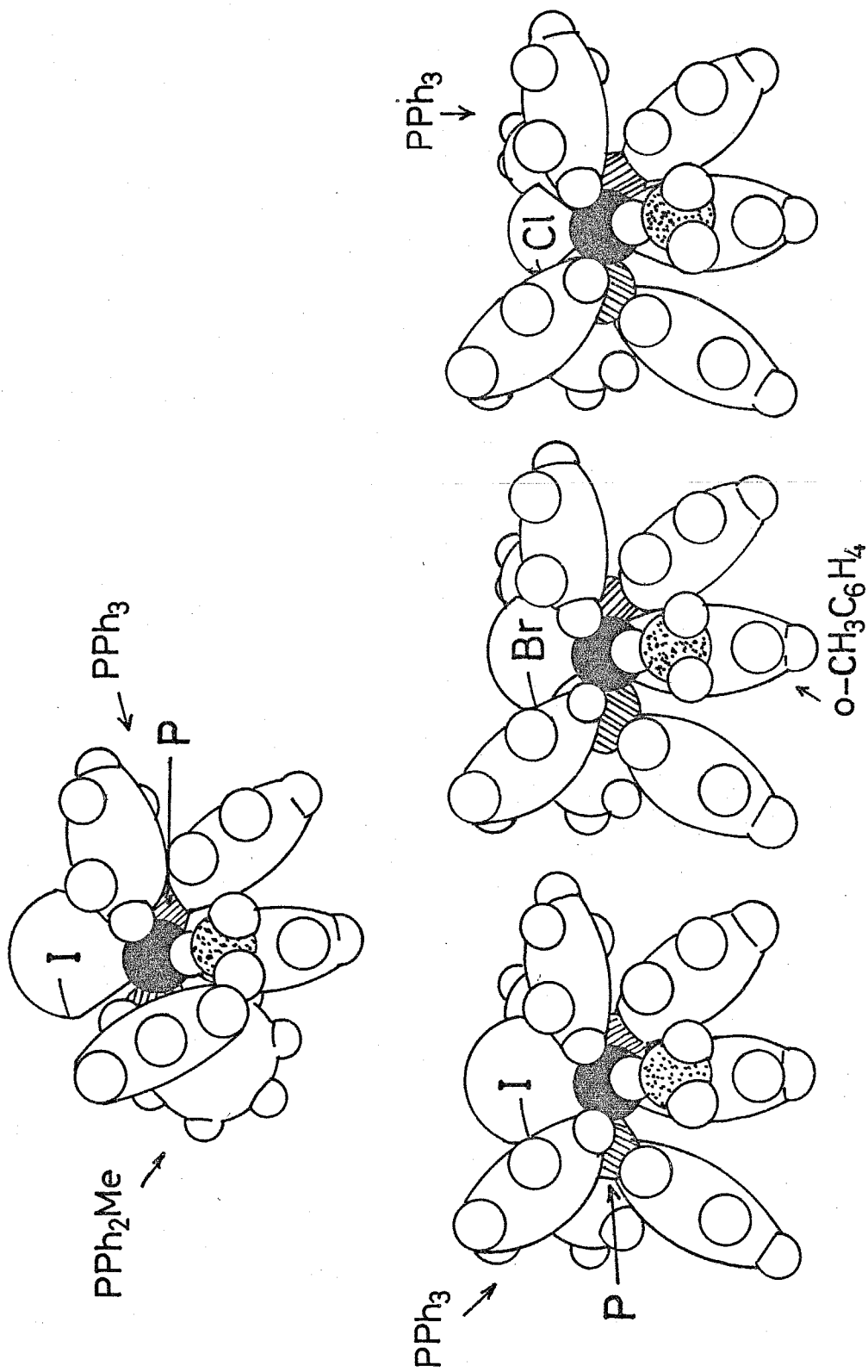
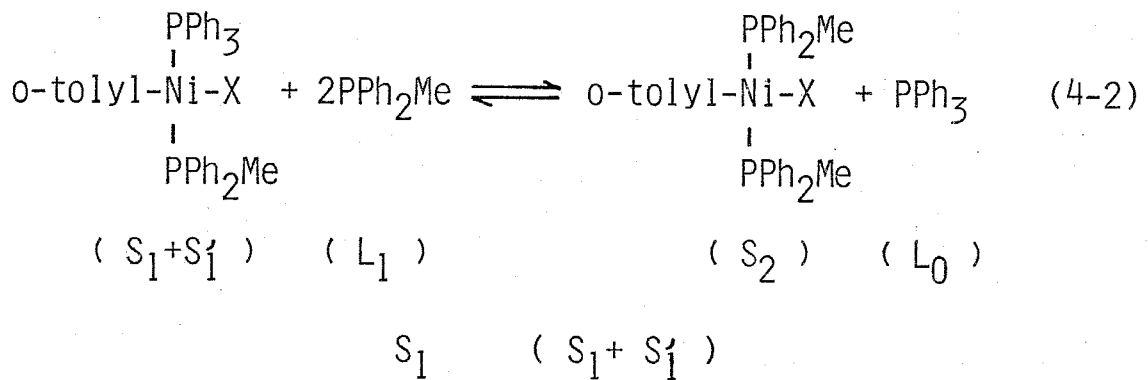
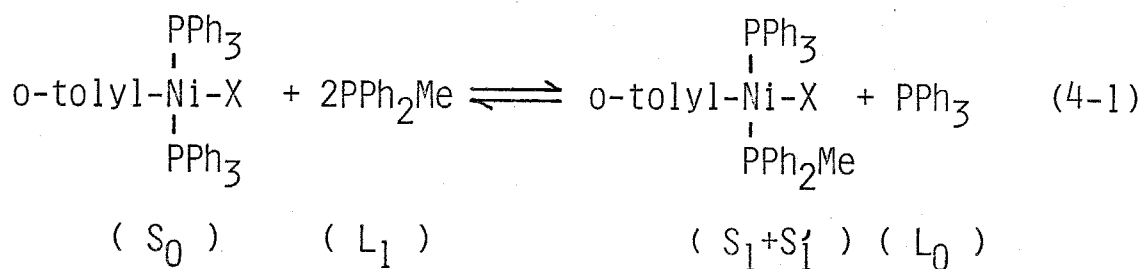


Fig 4-2. CPK molecular model of $[\text{NiX}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, (X= I, Br, Cl), and

$[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})]$.

図4-3 (a), (b), (c) からわかるように
 まず, (S_0) が消失し, $(S_1 + S'_1)$ が生成し, さらに
 (S_2) が生成するという逐次反応で進行していること
 がわかる。この反応曲線から, いずれの場合も置換反
 応は(4-1), (4-2)式に示されるよに進行してい
 ることがわかる。



また, 反応曲線からニッケル錯体 $[S_0]$ の濃度に対し
 て1次であることが明らかとなった。

次に反応初期速度を反応曲線の接線から微分法に
 より, (S_0) の初期消失速度 $r(S_0)$, $(S_1 + S'_1)$ は

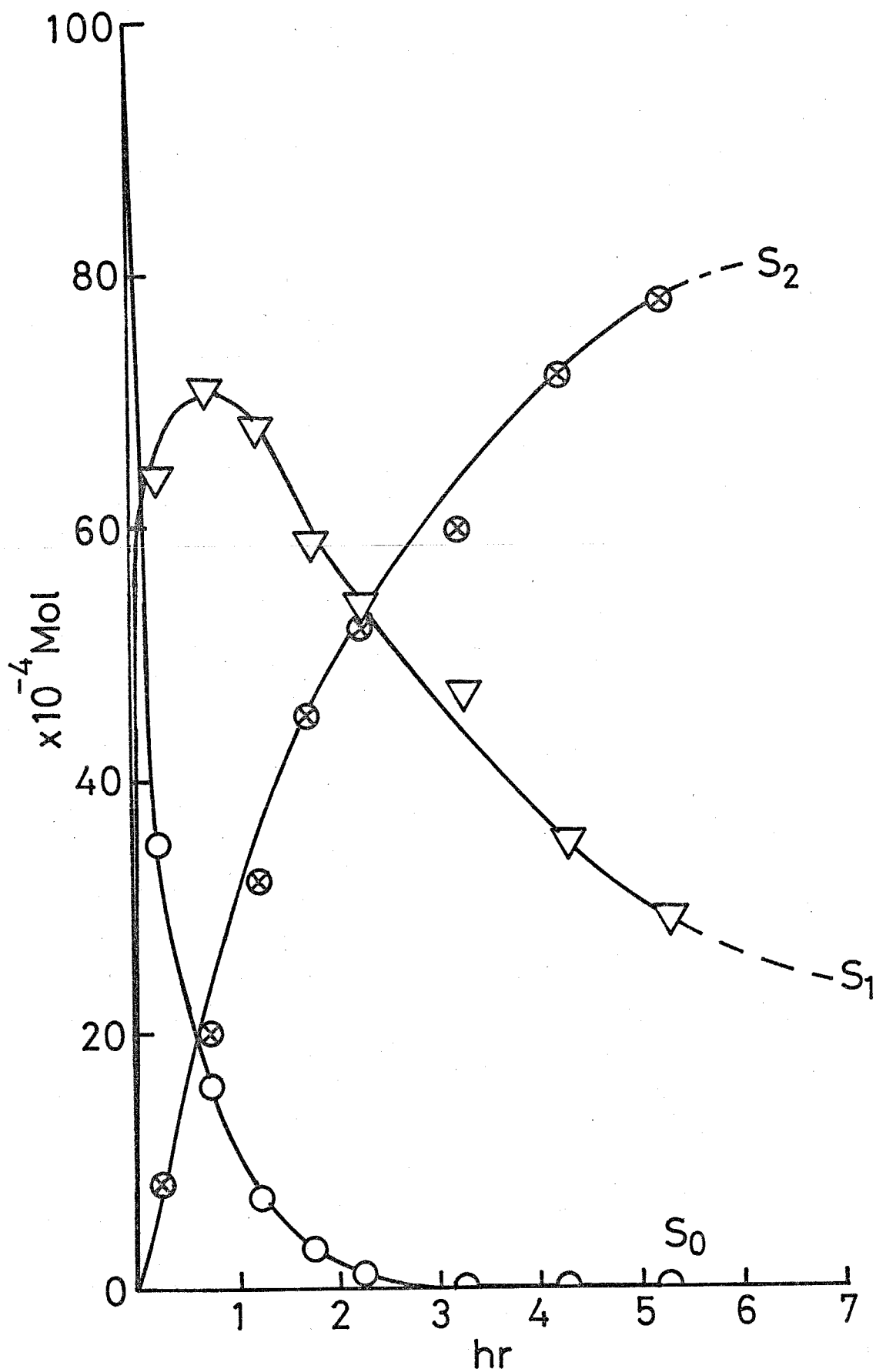


Fig 4-3. (a) Reaction of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (with PPh_2Me at -10°C . For S_0 , S_1 , and S_2 , see text.

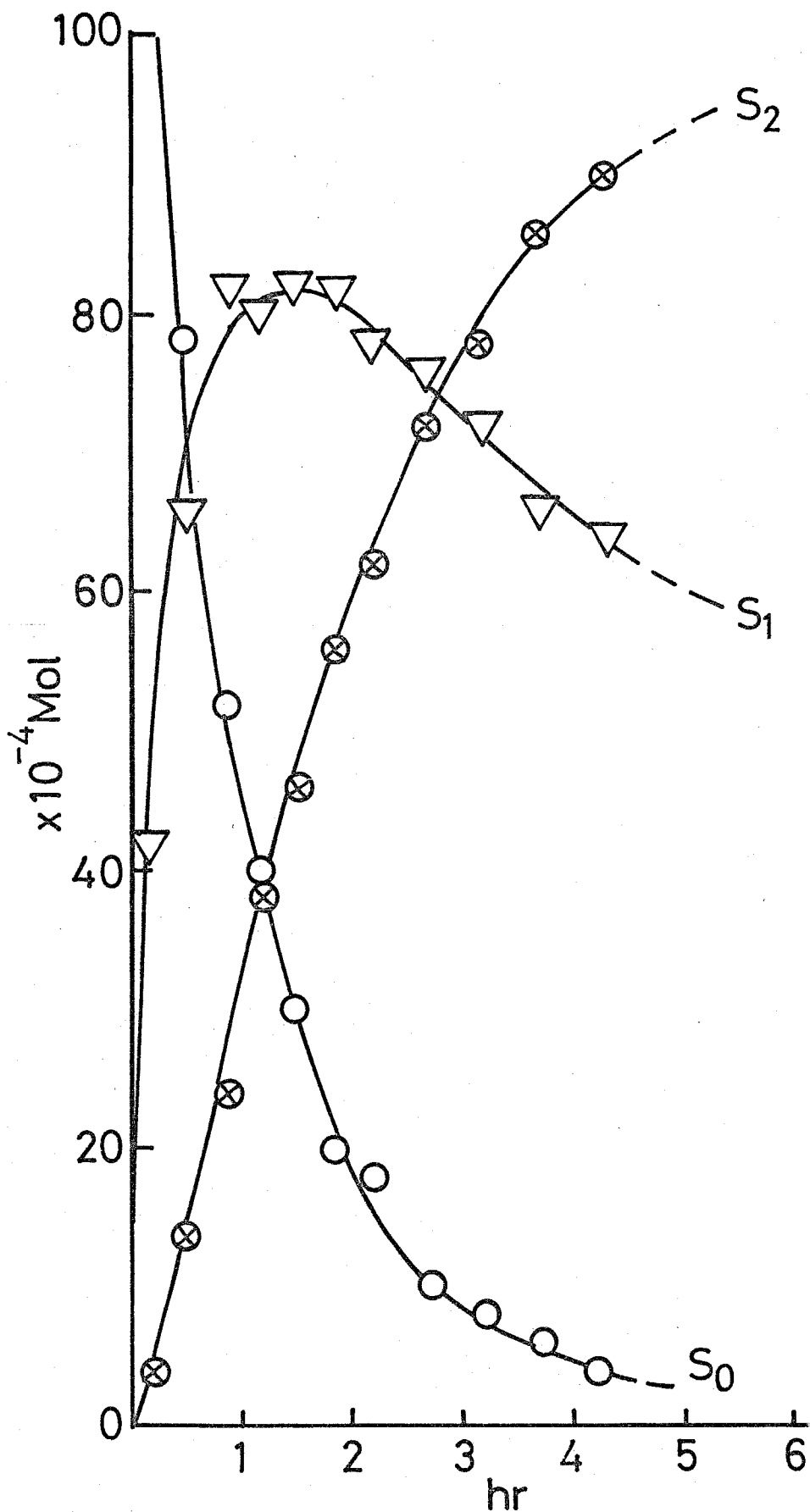


Fig 4-3. (b) Reaction of $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPh_2Me at -10°C . For S_0 , S_1 , and S_2 , see text

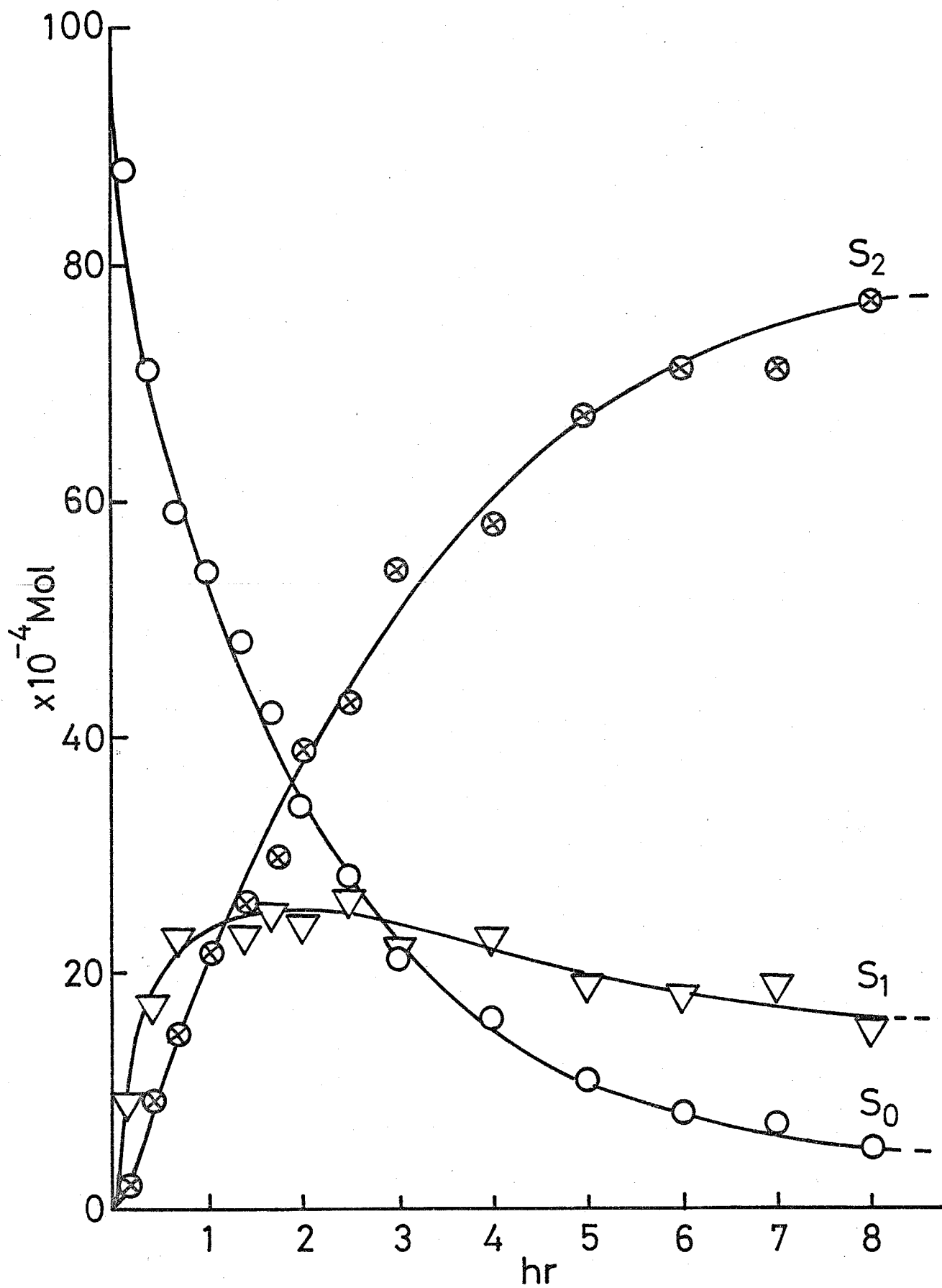


Fig 4-3. (c) Reaction of $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPh_2Me at -10°C . For S_0 , S_1 , and S_2 , see text.

初期生成速度 $r(S_1)$, および (S_2) の初期生成速度 $r(S_2)$ をそれぞれ求めると表4-2のようになる。

この表4-2の Run 1, 2, 5 の添加 PPh_2Me 配位子 (2倍モル) の場合, ヨウ素錯体, 臭素錯体, および塩素錯体と PPh_2Me 配位子との置換反応において

I (ヨウ素)錯体 $>$ Br (臭素)錯体 $>$ Cl (塩素)錯体

の順に (S_0) の初期消失速度 $r(S_0)$ が遅くなっていることがわかる。また, (S_1) の初期生成速度 $r(S_1)$ についても

I (ヨウ素)錯体 $>$ Br (臭素)錯体 $>$ Cl (塩素)錯体

の順に遅くなっていることがわかる。しかし, (S_2) の初期生成速度 $r(S_2)$ は実験誤差が大きいと思われるがヨウ素錯体の方が比較的早く, 臭素錯体, 塩素錯体に関してはあまり大きな変化は見られなかった。

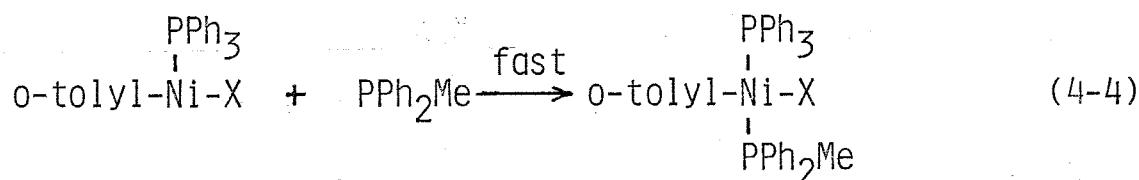
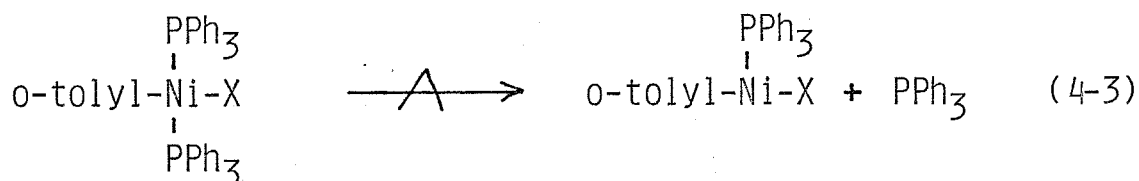
次に Run 5, 6, 7 から $r(S_0)$ の変化がないことから反応は添加 PPh_2Me 濃度に対して0次であろうと推定される。

Table 4-2. Initial rate of reaction of $[\text{NiX}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (X= I, Br, Cl) with PPh_2Me at -10°C , each $r(S_0)$, $r(S_1)$, and $r(S_2)$.

	Complex	$r(S_0)$	$r(S_1)$	$r(S_2)$
		$\times 10^{-6} \text{ mol sec}^{-1}$		
Run 1 ^{a)}	$[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$	8.0	7.1	0.9
Run 2 ^{a)}	$[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$	3.7	3.3	0.4
Run 3 ^{b)}	[" "]	1.3	1.0	0.2
Run 4 ^{c)}	[" "]	1.7	1.1	0.5
Run 5 ^{a)}	$[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$	2.8	2.1	0.7
Run 6 ^{d)}	[" "]	2.6	1.6	0.8
Run 7 ^{e)}	[" "]	2.6	0.4	1.9

a) Run 1, 2, 5, $[\text{PPh}_2\text{Me}]/[\text{Ni-complex}] = 2$. b) Run 3, $[\text{PPh}_3]/[\text{Ni-complex}] = 4$. c) Run 4, $[\text{PPh}_3]/[\text{Ni-complex}] = 8$.
d) Run 6, $[\text{PPh}_2\text{Me}]/[\text{Ni-complex}] = 4$. e) Run 7, $[\text{PPh}_2\text{Me}]/[\text{Ni-complex}] = 8$.

これらをもとに考えると (S_0) から (S_1) への機構は (4-3), (4-4) 式のような S_N1 型の機構と考えられる。



この場合の反応速度は Ni-P 結合の強さを直接反映すると考えられる。一方, ニッケル錯体と添加ホスフィン濃度に共に1次という2次式で表わされるならば反応速度は Ni-P 結合の強さを直接反映しないことになる。経時変化が反応初期から追跡できている $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ 錯体について, 反応速度が (4-5) 式のように表わされるものとして

$$r(S_0) = -\frac{d[S_0]}{dt} = k_0[S_0]_t \quad (4-5)$$

各反応時間における S_0 の減少速度と (S_0) の濃度を
 図4-3 (C) から読みとり, 計算された k_0 と反応時
 間との関係をプロットしたのが図4-4である。図4-4
 に見られるように -10°C においては反応時間によらず
 $k_{obs} = 1.1 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ とほぼ一定値を示し, -15°C と
 -20°C においては若干バラツキはあるもの $k_{obs} =$
 $0.63 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$, $k_{obs} = 0.23 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ とほぼ一定値
 を示した。従って, (4-5) 式の妥当性が確かめられた。
 なお, 同様に (4-6) 式の二次反応速度式につい
 て検討したが

$$r(S_0) = -\frac{d[S_0]}{dt} = k_1' [S_0] [PPh_2Me] \quad (4-6)$$

$[PPh_2Me]$ の濃度項が加わった上の k_1' は一定値を取ら
 ず, (4-6) 式が当てはまらないことがわかった。更
 に (4-5) 式を確かめるために PPh_2Me 配位子の濃度
 を4倍, 8倍にして $r(S_0)$ の $[PPh_2Me]$ への依存
 性を調べたが, 表4-2 Run 6, 7 に示されるように
 $r(S_0)$ がほぼ Run 5 の値と等しいことがわかった。

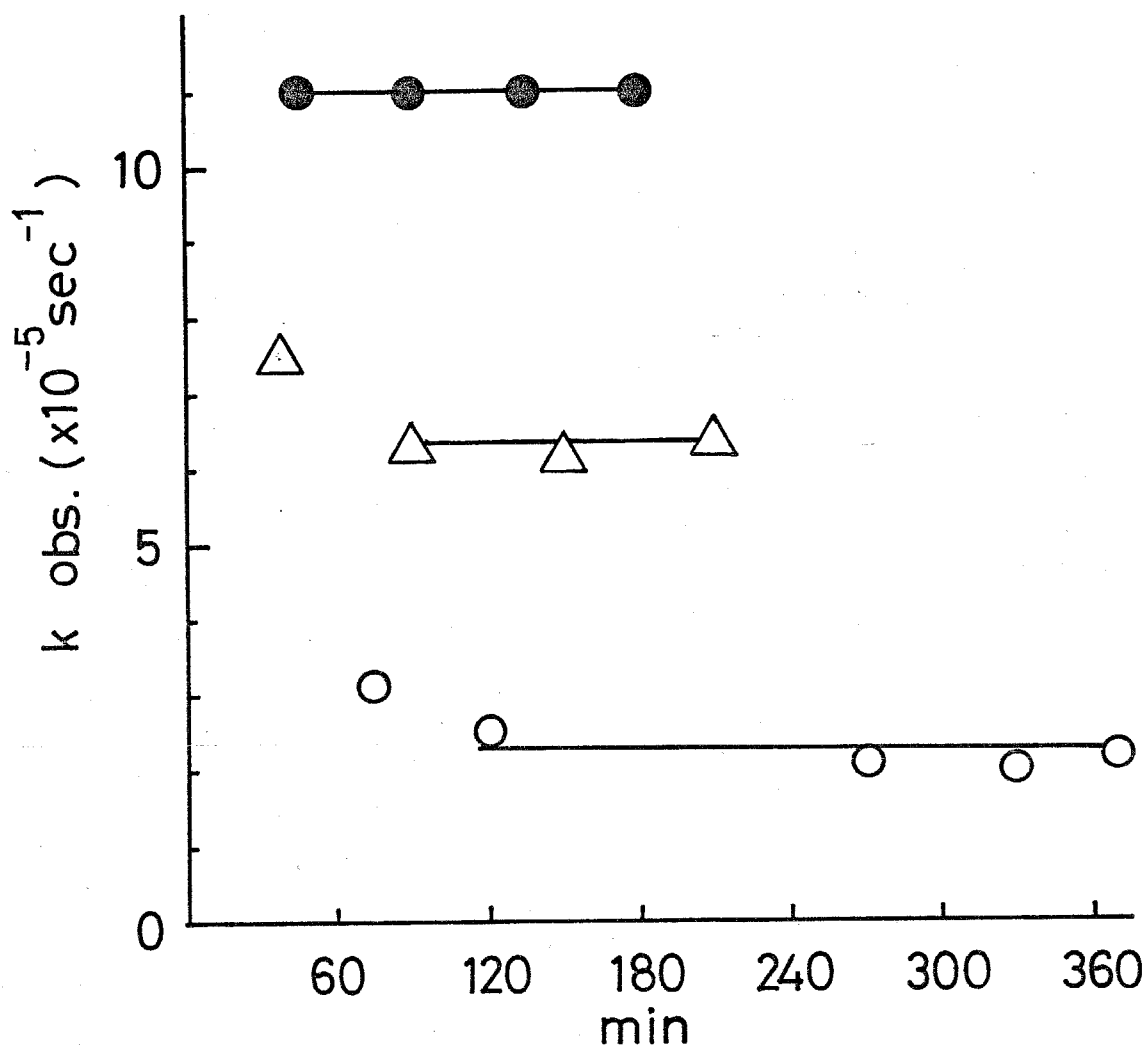


Fig 4-4. Plot of k_{obs} vs. time, at various temperature.

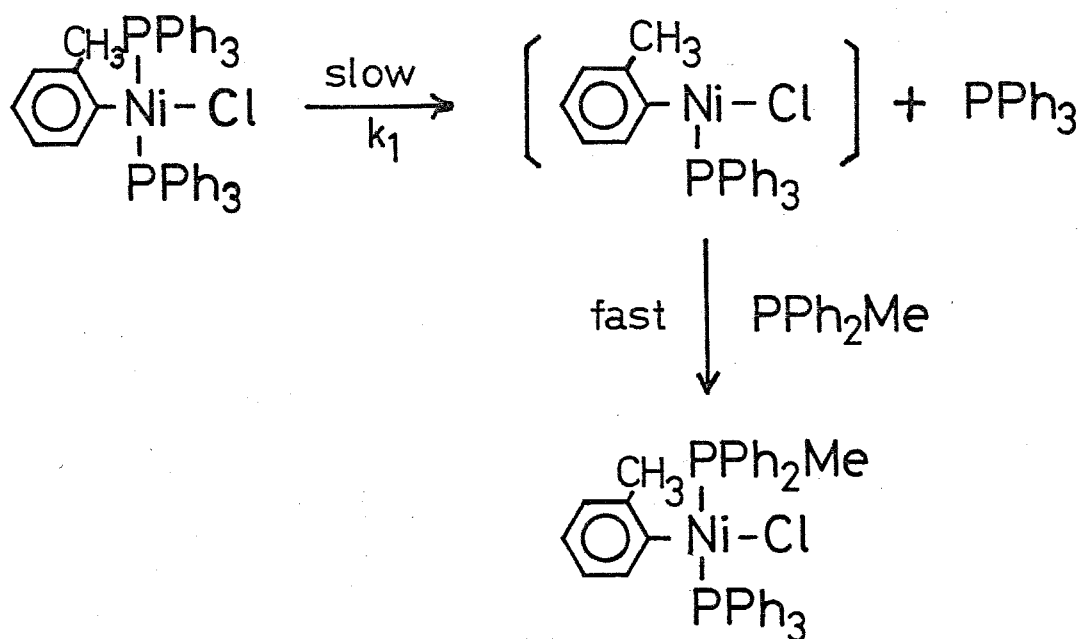
● -10°C , \triangle -15°C , \circ -20°C

また、 $r(S_1)$ が減少し、 $r(S_2)$ が増加している傾向にあり、 $r(S_0)$ は $[PPh_2Me]$ に依存しないことが確かめられた。以上の結果から、(4-1)式は S_N1 反応で進行し、(4-2)式の $r(S_2)$ 反応が十分速いことがわかった。

さらに、 PPh_3 の添加効果を検討した。表4-2の

Run 3, 4 と Run 2 と比べると $\gamma(S_0)$ の値が減少傾向にあるが、数値にバラツキがあるために、定量的な議論はできないが、明らかに Run 2 の約 $\frac{1}{2}$ 以下になっていることから PPh_3 による阻害効果があることがわかった。

これらの結果、反応機構を次のように考えた。



すなわち、 PPh_3 が解離する段階が律速段階であり、 S_N1 機構で反応が進行しているものと結論される。

塩素錯体について 0°C , -10°C , -15°C , -20°C

において求めた k_{obs} の値の Arrhenius プロットより、活性化パラメータを求めた。表4-3に各温度における擬一次反応速度定数 (k_{obs}) の値を示す。

Table 4-3. k_1 Values Observed at Various Temperatures

$^{\circ}\text{C}$	$1/T$	$k_1 (\times 10^{-4} \text{sec}^{-1})$
0	3.66	4.5
-10	3.80	1.1
-15	3.87	0.63
-20	3.95	0.23

図4-5に Arrhenius プロットを示す。

以上から

活性化エネルギー (E_a) $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

活性化エントロピー (ΔS^{\ddagger}) $-3.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

活性化エンタルピー (ΔH^{\ddagger}) $19.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

活性化自由エネルギー (ΔG^{\ddagger}) $20.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

を求めることが出来た。

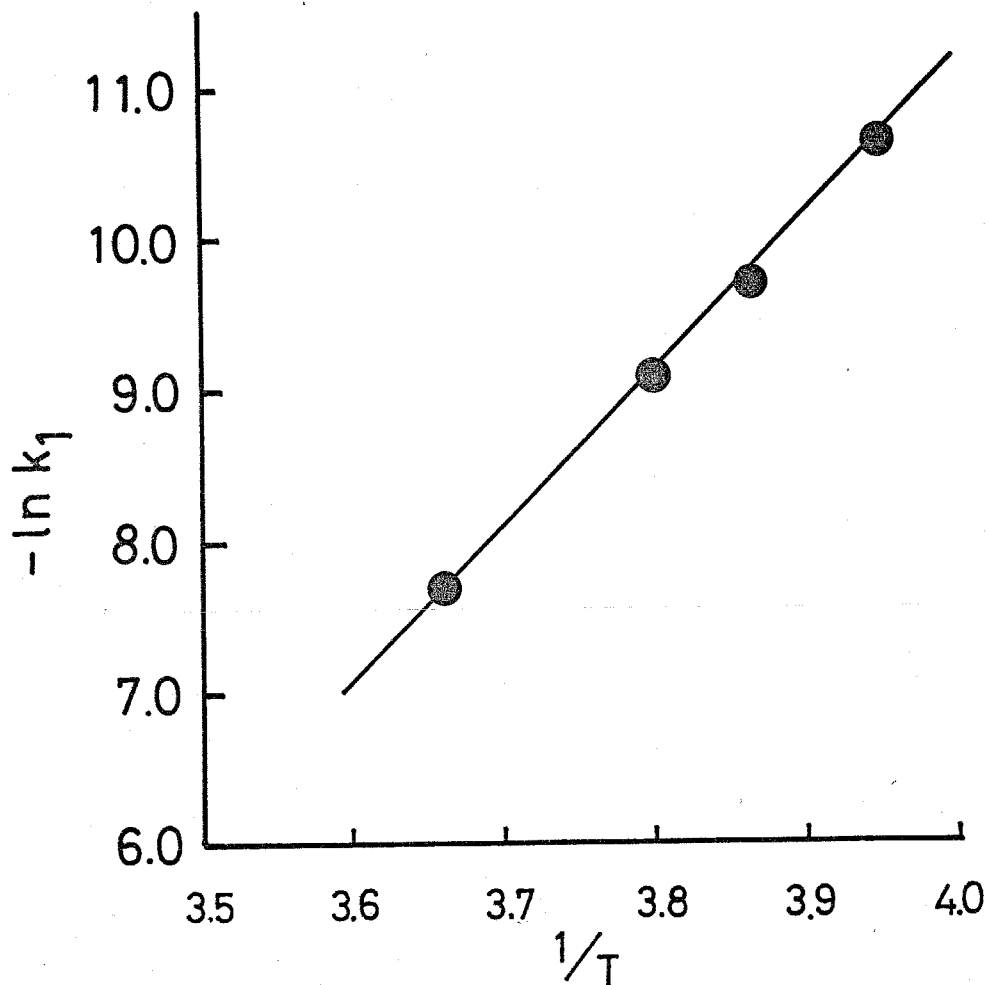


Fig 4-5. Arrhenius plot of rate constants of ligand exchange reaction between $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, and PPh_2Me .

a-2 $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})_3$ ($\text{R}=\text{OMe}, \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}$) 配位子の置換率

錯体に配位しているトリフェニルホスフィンと立体的な嵩高さはほとんど"同じで", 塩基性の異なる

$P(p-C_6H_4R)_3$ 配位子, ($R = OMe, Me, F, Cl$) の 4 種類を錯体に対して 2 倍モル添加し, 室温で一時間反応させた場合の $^3P\text{-}\{^1H\}$ NMR スペクトルの代表例を図 4-6 に, 化学シフトを表 4-4 に示す。 S_0, S_1, S_1', S_2 の化学シフトは先に述べた表 4-1 の PPH_2Me 配位子の結果と同様に I, Br, Cl の順に高磁場シフトしている。これは前節 3-1) a-1) で述べた 1) リン自身の原子内常磁性, 2) ニッケルイオンの常磁性磁気異方性によるものと思われる。次に平衡に達した状態で $P(p-C_6H_4R)_3$, ($R = OMe, Me, F, Cl$) 配位子を用いた系の PPH_3 が一個 $P(p-C_6H_4R)_3$ に置換した S_1' の吸収と二個 $P(p-C_6H_4R)_3$ に置換した S_2 の吸収および添加後溶液中に遊離状態で残っている $P(p-C_6H_4R)_3$, L_1 の吸収強度をそれぞれ $h(S_1')$, $2h(S_2)$, および $h(L_1)$ の面積であらわすと置換率は

$$P(p-C_6H_4R)_3 \text{ の置換率} = \left\{ \frac{h(S_1') + 2h(S_2)}{h(S_1') + 2h(S_2) + h(L_1)} \right\} \times 100$$

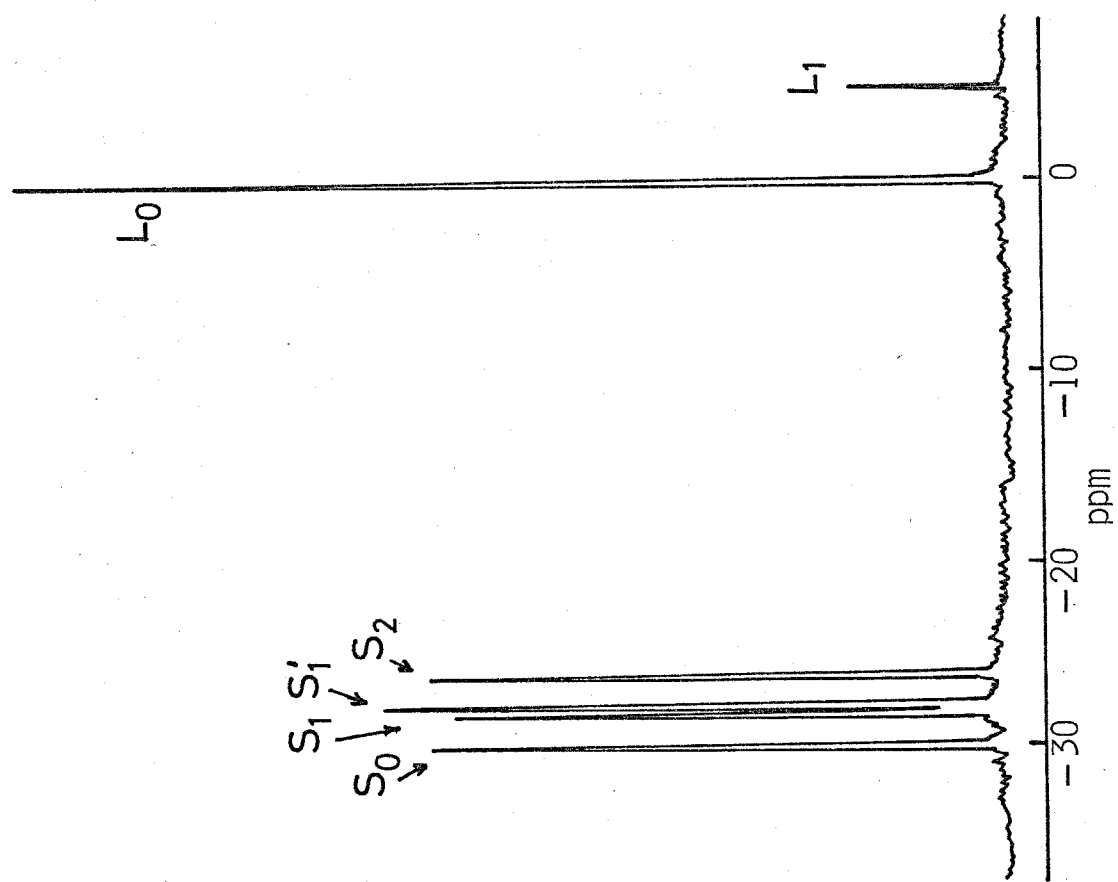


Fig 4-6. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum showing ligand exchange equilibrium of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ at -20°C .

Table 4-4. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR of mixture of nickel(II) complex
 ($[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)-$
 $(\text{PPh}_3)_2]$ (2), or $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (3)), and
 phosphine ($\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) at -20°C .

Complex	chemical shift (ppm)						
	L	S ₀	S ₁	S ₁ '	S ₂	L ₀	L ₁
(1)		-30.9	-29.4	-28.7	-27.2	0	+5.0
(2)	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	-29.3	-27.9	-27.2	-25.8	0	+5.0
(3)		-28.4	-27.1	-26.4	-25.0	0	+5.0
(1)		-30.9	-30.1	-29.8	-29.0	0	+3.7
(2)	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	-29.3	-28.4	-28.1	-27.2	0	+3.7
(3)		-28.4	-27.5	-27.5	-27.1	0	+3.7

であらわされる。このようにして求めた $P(p-C_6H_4R)_3$,
 $(R=OMe, Me, F, Cl)$ についての置換率を表4-5に
 示す。表からわかるように, p -位の置換基が OMe から

Table 4-5. Substitution ratio of $[NiX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$
 $(X= I, Br, Cl)$ with $P(p-C_6H_4R)_3$, $(R= OMe, Me,$
 $F, Cl)$ at $-20^\circ C$.

Complex	OMe	Me (%)	F	Cl
$[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	83	69	63	61
$[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	87		63	
$[NiCl(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	83		55	

Me, F, Cl と変わると置換率は 80% 台から 60% 台へ
 と低下しているのがわかる。この置換反応は (4-1),
 (4-2) 式で進行していることがわかっているので, 31P -
 $\{^1H\}$ NMR における各吸収の相対強度より, $[NiX$
 $(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 (S_0), $(X=I, Br,$
 $Cl)$, $[NiX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(p-C_6H_4R)_3\}]$
 錯体 (S_1, S_1'), $(R=OMe, Me, F, Cl)$, $[NiX(o-$
 $CH_3C_6H_4)\{P(p-C_6H_4R)_3\}_2]$ 錯体 (S_2), 遊離の

PPh_3 (L_0), および添加ホスフィン $P(p-C_6H_4R)_3$, (L_1) の濃度を各々 $[S_0]$, $[S_1]$, $[S_2]$, $[L_0]$, および $[L_1]$ とし, 配位子置換反応の平衡定数を求めた。この平衡定数と p -置換基 R の Hammett 定数 (σ_p^+ 値) との関係を見ると図4-7のように明らかな相関性が認められる。即ち, 電子供与性の置換基を有する $-OMe$ の方が電子吸引性の置換基を有する $-Cl$ より置換し易いことがわかった。このことは Hammett 定数 (σ_p^+ 値) の大きくなるほど錯体の安定性が減少することを示している。従って, 電子供与性の置換基を有する $-OMe$ は Ni 原子の電子密度を増し, $Ni-P$ 結合への供与結合が強くなり, 安定性がよくなると思われる。

一方, ハロゲン (I, Br, Cl) の違いによる置換率は $P(p-C_6H_4OMe)_3$ 配位子の場合 80% 台, $P(p-C_6H_4F)_3$ 配位子の場合 60% 台とハロゲンの種類によらず, ほとんど同じであることから置換し易さの差はハロゲンに依らないことがわかる。この結果は, PPh_2Me 配位子の置換速度がハロゲンの種類によって

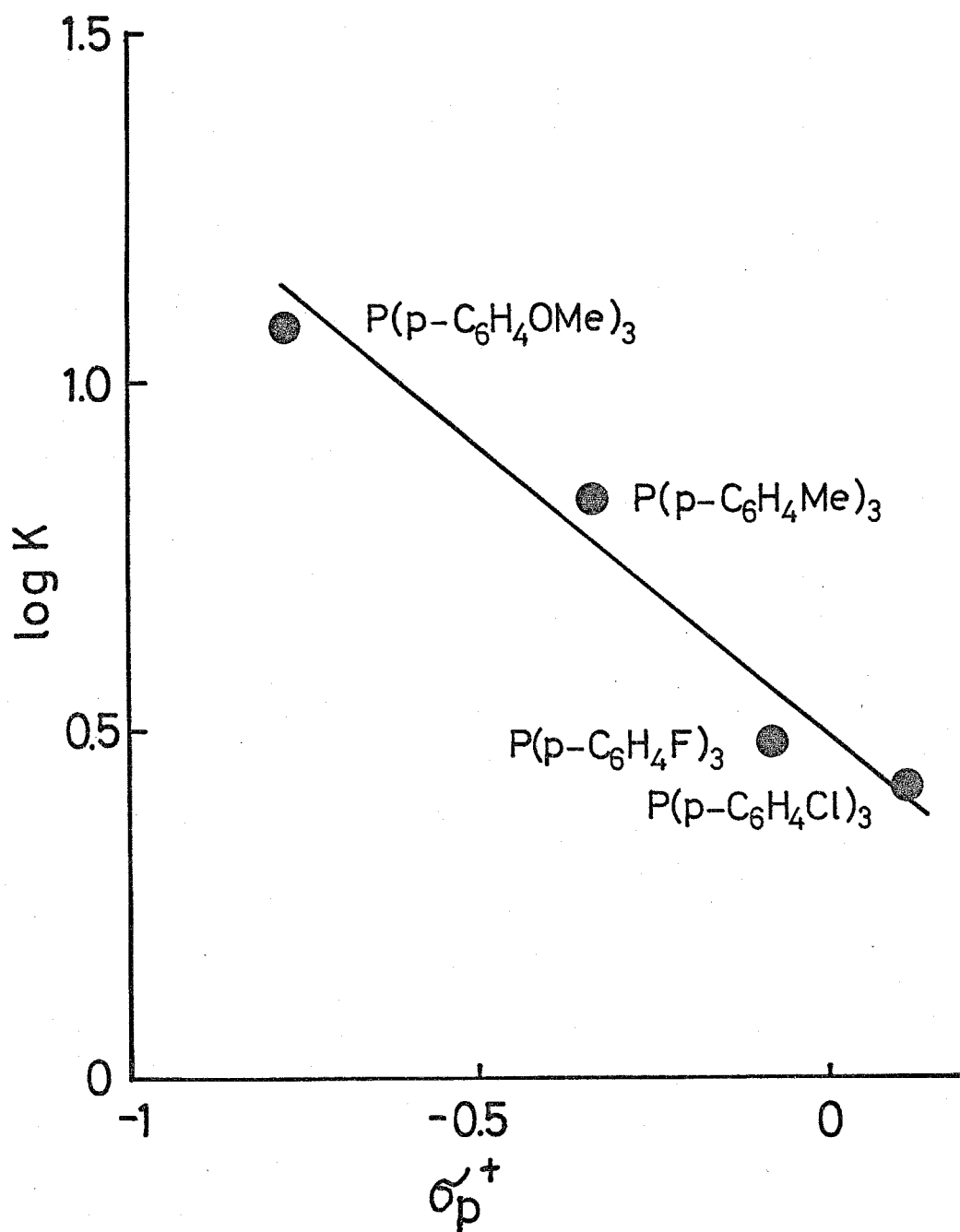


Fig 4-7. A plot of $\log K$ against Hammett (σ_p^+) .

影響されるという前節の結果と比べると大変興味深い。即ち, $P(p-C_6H_4R)_3$ との置換においては置換前後の錯体の立体的混雑度は変わらないのに対し, PPh_3 より立体的に小さな PPh_2Me と置換した錯体の立体的歪はより少ないということがこのような相異の原因と考えられる。

亜リン酸エステル, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ 配位子について置換反応を行なったが, ハロゲンの違いによる置換し易さの差はほとんど見られなかった。しかし, $P(OPh)_3$ 配位子の場合はいずれの錯体においても濃度比を大きく変えてみたが二置換錯体 $[NiX(o-CH_3C_6H_4)\{P(OPh)_3\}_2]$, ($X = I, Br, Cl$), (S_2)は全く生成しなかった。また, $P(OMe)_3$ 配位子の場合には二置換錯体 (S_2)の吸収が観測され, さらに, 2章 3-2で述べた低磁場側に $\delta = -170.8 \text{ ppm}$ の0価錯体 (S_4)に相当する吸収が観測された。

以上の結果から $trans-[NiX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ ($X = I, Br, Cl$)とリン配位子との置換反応において

次のようなことがわかった。

1, この反応は $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$ と逐次的に進行している。

2, ハロゲンの違いによる反応速度は I 錯体 > Br 錯体 > Cl 錯体の順に早い。

3, ^{31}P の化学シフトは I 錯体 < Br 錯体 < Cl 錯体の順に高磁場シフトしている。

4, 反応機構は S_N1 反応で進行していると結論される。

5, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR のスペクトル変化から反応は立体保持で進行しているものと思われる。

6, PPh_2Me , P(OPh)_3 , P(OMe)_3 配位子の場合, カップリング定数 ($^2J_{\text{P-P}}$) は I 錯体 < Br 錯体 < Cl 錯体の順に大きくなっている。

7, 2章の結論と同じように立体的にはほぼ同じ p-置換ホスフィン配位子の場合は $-\text{OMe} > \text{Me} > \text{F} > \text{Cl}$ の順に PPh_3 を置換し易いことがわかった。

3-2 $\text{trans- [M I (o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) (\text{PPh}_3)_2]$ 錯体 ($\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt}$) とリン配位子との置換反応.

次にハロゲンを同一にして金属種をニッケル(II), パラジウム(II), 白金(II)と変化した錯体で置換反応を行なった結果の $^3\text{P-}^1\text{H}$ NMRスペクトルを図4-8に、化学シフトを表4-6に示す。これからわかるように PPh_2Me 配位子ではハロゲンを変えた時と同様に7本の吸収が見られた。また、図4-8(3)のように白金錯体の場合には白金と直接結合しているリンとの結合定数($^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$)があらわれ複雑な吸収が見られる。図4-8(1), (2), (3)の吸収は錯体に対して等モル PPh_2Me 配位子を添加して一時間反応させたものである。一個ホスフィンが置換した $[\text{M I (o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) (\text{PPh}_3) (\text{PPh}_2\text{Me})]$, ($\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt}$), ($\text{S}'_1 + \text{S}_1$)の吸収と二個ホスフィンが置換した $[\text{M I (o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) (\text{PPh}_2\text{Me})_2]$, ($\text{M}=\text{Ni, Pd, Pt}$), (S_2)の吸収および添加後溶液中に遊離状態で残っている $\text{PPh}_2\text{Me} (\text{L}_1)$

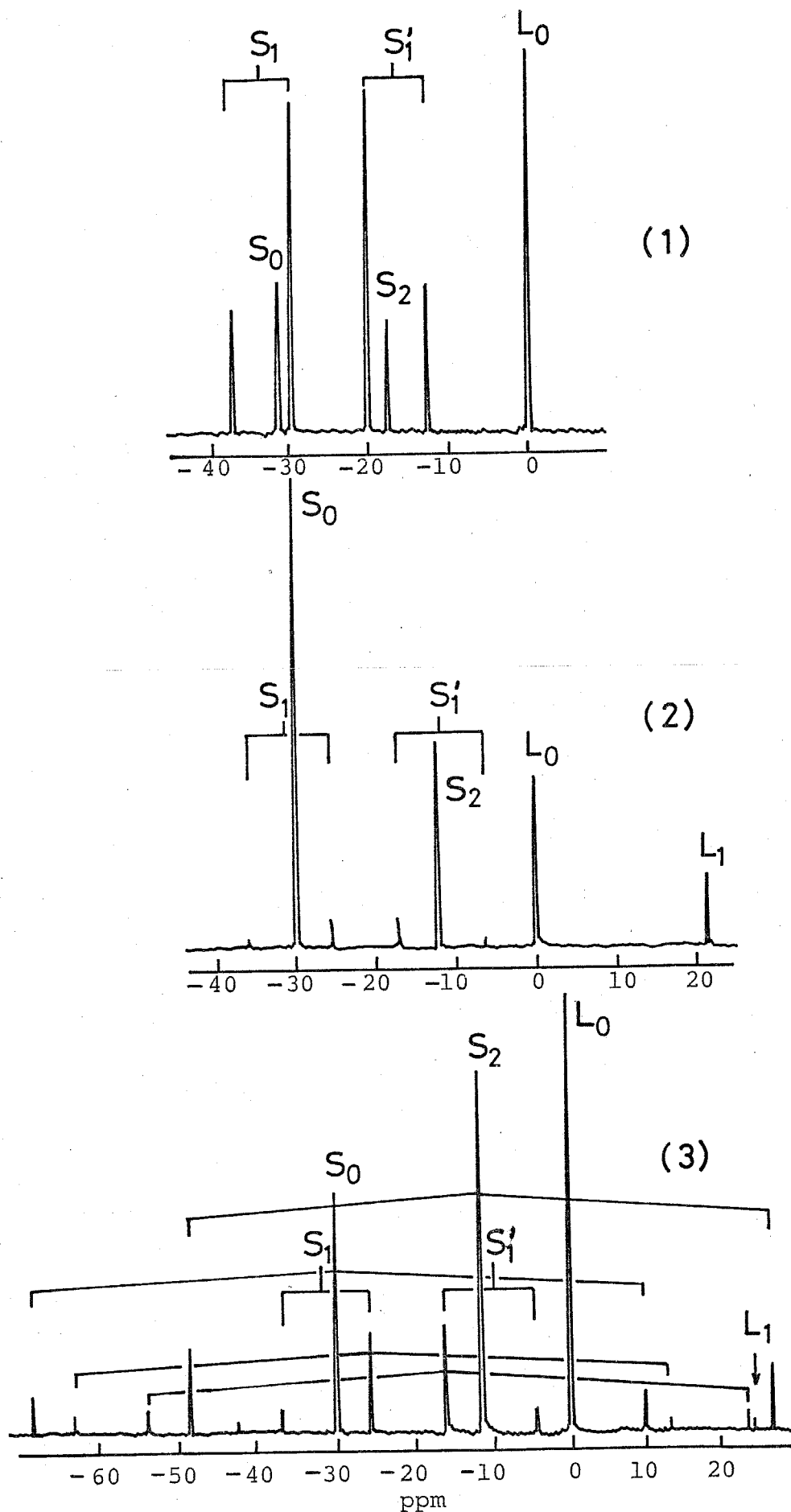


Fig 4-8. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR data from ligands exchange equilibria of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (2), and $[\text{PtI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (3) with PPh_2Me at -20°C .

Table 4-6. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of ligand exchange equilibria of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2](1)$, $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2](2)$, and $[\text{PtI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2](3)$ with PPh_2Me at -20°C .

Complex	(ppm)				
	S_0	S_1	S'_1	S_2	L_0 L_1
Ni-I (1)	-30.9 (s)	-32.9 (d)	-16.1 (d)	-17.2 (s)	0 (s)
			$^2J(\text{P-P})=298\text{Hz}$		
Pd-I (2)	-29.7 (s)	-30.6 (d)	-11.6 (d)	-12.2 (s)	0 (s) 21.4 (s)
			$^2J(\text{P-P})=427\text{Hz}$		
Pt-I (3)	-28.8 (s)	-30.1 (d)	-11.0 (d)	-11.0 (s)	0 (s) 22.0 (s)
			$^2J(\text{P-P})=448\text{Hz}$		
	$^1J(\text{Pt-P}) =$			$^1J(\text{Pt-P}) =$	
	3079Hz			2913Hz	

(s) singlet, (d) doublet.

の吸収が見える。さらに反応速度から検討すると、前節の表4-2に見られるNi-I錯体は -10°C において、反応初期速度 $r(S_0)$ $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol. sec}^{-1}$ であるが、Pd-I錯体の場合は PPh_2Me 配位子を2倍モル添加し、室温で反応させ、 -10°C で $\{^3\text{P}-\text{H}\}$ NMRを測定したにもかかわらず、 $r(S_0)$ は $4.3 \times 10^{-6} \text{ mol. sec}^{-1}$ と反応速度が非常に遅いことがわかった。Pt-I錯体も同様な傾向を示した。そして約6~7時間で二個ホスフィンが置換した $[\text{MI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$, (S_2)が定量的に生成することがわかった。さらに、特徴的变化は一個ホスフィンが置換した $[\text{MI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)]$, ($S_1 + S'_1$)の吸収が PPh_3 および PPh_2Me とカップリングしてカップリング定数(${}^2J_{\text{P-P}}$)が

$\text{Ni-I錯体}(298\text{Hz}) < \text{Pd-I錯体}(427\text{Hz}) < \text{Pt-I錯体}(448\text{Hz})$

と大きく変化していることである。一般に金属-プロトン間のスピン結合定数に関しては多くの研究がなされており、スピンスピン結合定数の値の変化は金属の原子

番号に比例して大きくなっていることが知られている。⁹⁾
即ち、原子番号の大きな金属はより大きなフェルミ項
を持ち、フェルミ項は結合のS性と密接な関係がある
という事によって説明されている。本実験のリン-金
属結合についてもこれが当てはまるとすれば全く同じ
理由、即ち、金属のフェルミ項はNi < Pd < Ptの順
に大きくなり、従って J_{p-p} の大きさもこの順に大き
くなるので説明できる。化学シフトの変化を見ると、
PPh₂Me配位子のPd-I錯体とPt-I錯体において、
S₁'とS₂の吸収がNi-I錯体に比べて高磁場シフトし
ている。この現象は金属の違いだけによる変化である
ことから金属イオンの常磁性磁気異方性と、PPh₂Me
配位子と何らかの作用によって高磁場シフトしたと思
われるがはっきり説明することができない。

次にNi-I錯体、Pd-I錯体、およびPt-I錯体
とP(p-C₆H₄OMe)₃配位子、P(p-C₆H₄F)₃配位子の
平衡に達した系の置換率について、第2章3-1)a-2
で求めた方法で(L₀)/(L₁)比を計算したのが表4-7

である。(L₀)は錯体から遊離したPPh₃である。

Table 4-7. Substitution ratio of [MI(o-CH₃C₆H₄)(PPh₃)₂] (M= Ni, Pd, Pt) with P(p-C₆H₄OMe)₃, and P(p-C₆H₄F)₃ at -20°C.

Complex	P(p-C ₆ H ₄ OMe) ₃	P(p-C ₆ H ₄ F) ₃
[NiI(o-CH ₃ C ₆ H ₄)(PPh ₃) ₂]	5.5	1.1
[PdI(o-CH ₃ C ₆ H ₄)(PPh ₃) ₂]	2.8	1.2
[PtI(o-CH ₃ C ₆ H ₄)(PPh ₃) ₂]	3.7	1.1

(L₁)は未反応で溶液中に遊離のまゝ残っているP(p-C₆H₄R)₃, (R=OMe, F)である。金属の違いによる配位のし易さはNi-IとPd-I, Pt-I錯体の差は認められるが, Pd-IとPt-I錯体の差はあまりはっきり認められない。置換基の差は電子供与性の置換基を有する-OMeの方が電子吸引性の置換基を有する-Fより配位し易いことが顕著にあらわれている。

亜リン酸エステル, P(OPh)₃, P(OMe)₃を配位子として用いた場合には表4-8のような化学シフトが得られた。P(OPh)₃配位子では金属をNi, Pd, Ptと

Table 4-8. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of ligand exchange equilibria of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (1), $[\text{PdI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (2), and $[\text{PtI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ (3) with $\text{P}(\text{OPh})_3$ and $\text{P}(\text{OMe})_3$ at -20°C .

Complex	L	S ₄	S ₂	S' ₁	S ₁	L ₀	L ₁
(1)				-112.0	-30.8	-30.9	0 -132.8
				$2J(\text{P-P})=439\text{Hz}$			
(2)	$\text{P}(\text{OPh})_3$			-112.3	-29.7	-30.5	0 -132.5
				$2J(\text{P-P})=613\text{Hz}$			
(3)				-101.4	-26.7**	-28.7	0 -132.8
				$2J(\text{P-P})=660\text{Hz}$			
(1)		-170.8	-121.1	-125.4	-29.5	-	0 -
(2)	$\text{P}(\text{OMe})_3$	-169.6	-125.7	-126.1	-27.9	-29.2	0 -146.2
(3)		-	-	-	-	-	-

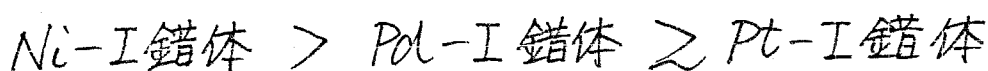
* $^1J(\text{Pt-P})=3026\text{Hz}$, ** $^1J(\text{Pt-P})=3080\text{Hz}$

変えたり, $P(OPh)_3$ 配位子の濃度比を大きく変えても = 置換錯体である $[MI(o-CH_3C_6H_4)\{P(OPh)_3\}_2]$, ($M = Pt, Pd, Ni$), (S_2) の吸収は全く生成しなかった。さらに特徴としてモノ置換錯体の $[MI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(OPh)_3\}]$, (S_1, S_1') のカップリング定数 ($^2J_{P-P}$) が $Ni-I$ 錯体 $\ll Pd-I$ 錯体 $< Pt-I$ 錯体と顕著に大きくなっている。

$P(OMe)_3$ 配位子の場合, 第2章 3-2) の $Ni-Br$ 錯体の時に -170.8 ppm に観測された $[Ni\{P(OMe)_3\}_4]$ 錯体に相当するピークが $Ni-I$ 錯体と $Pd-I$ 錯体には観測されたが, $Pt-I$ 錯体には観測されなかった。

以上の結果から

1, PPh_2Me 配位子の場合, 金属 (Ni, Pd, Pt) の違いによっても定量的に置換するが反応速度が



の順に遅くなることがわかった。

2, 3-1) におけるハロゲンの違いによる置換反応の変化よりも金属種の違いによる配位子置換反応の

方が効いている。

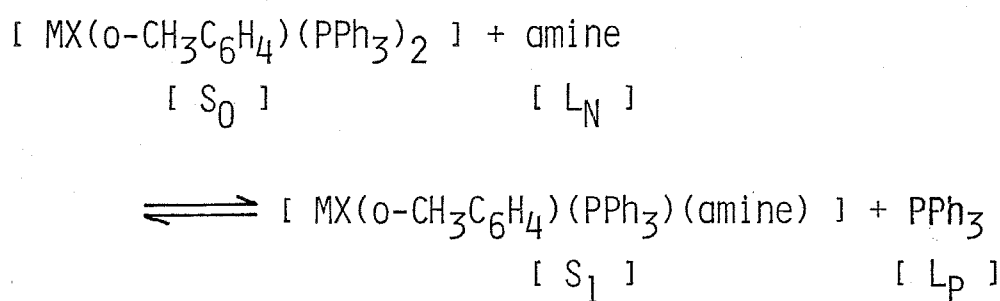
3, 立体的にはほとんど同じ $P(p-C_6H_4R)_3$, ($R=OMe$, F) 配位子の場合, 電子供与性の置換基を有する $-OMe$ の方が電子吸引性の置換基を有する $-F$ より置換し易いことがわかった。

3-3 $trans-[MX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体
($M=Ni, Pd, Pt$; $X=I, Br$) とアミン配位子との置換反応

リン配位子の代りにアミン配位子を用いた置換反応の研究は少なく, J. Chatt, B. L. Shaw¹⁰⁾ 等によって $Pt(II)$, $Pd(II)$, $Ni(II)$ 錯体とピリジン配位子との置換反応速度が調べられている程度である。そこで筆者は $trans-[NiX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 ($X=Br, I$), $trans-[PdI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体および $[PtI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体と種々のアミン配位子との置換反応を行なってみた。その結果, 第3章の図3-2と同様の $^3P\{-^1H\}$ NMRスペクトル

が得られた。図4-9は $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体に対してピロリジンを2倍モル添加した $^3P\{-^1H\}N$ MRスペクトルで第3章の図3-2に基づき帰属した。

S_1 の吸収はピロリジンが一つ置換した $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)(C_4H_9N)]$ 錯体であり、 S_0 は元の錯体 $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ である。 L_p は遊離の PPh_3 によるものである。また、二つホスフィンが置換した $[NiI(o-CH_3C_6H_4)(C_4H_9N)_2]$ 錯体は $^3P\{-^1H\}$ NMRスペクトルに観測されないので遊離の PPh_3 の増加量で判断した。さらに塩基性が強く、しかも立体的に小さい、上述のピロリジンとピペリジンをそれぞれ錯体に対して2倍、4倍モルと添加したところ、 S_1 、 S_0 、 L_p の吸収が観測された。この錯体中のトリフェニルホスフィン配位子とアミン配位子による置換反応は第3章で次の式が成り立つことがわかっているので



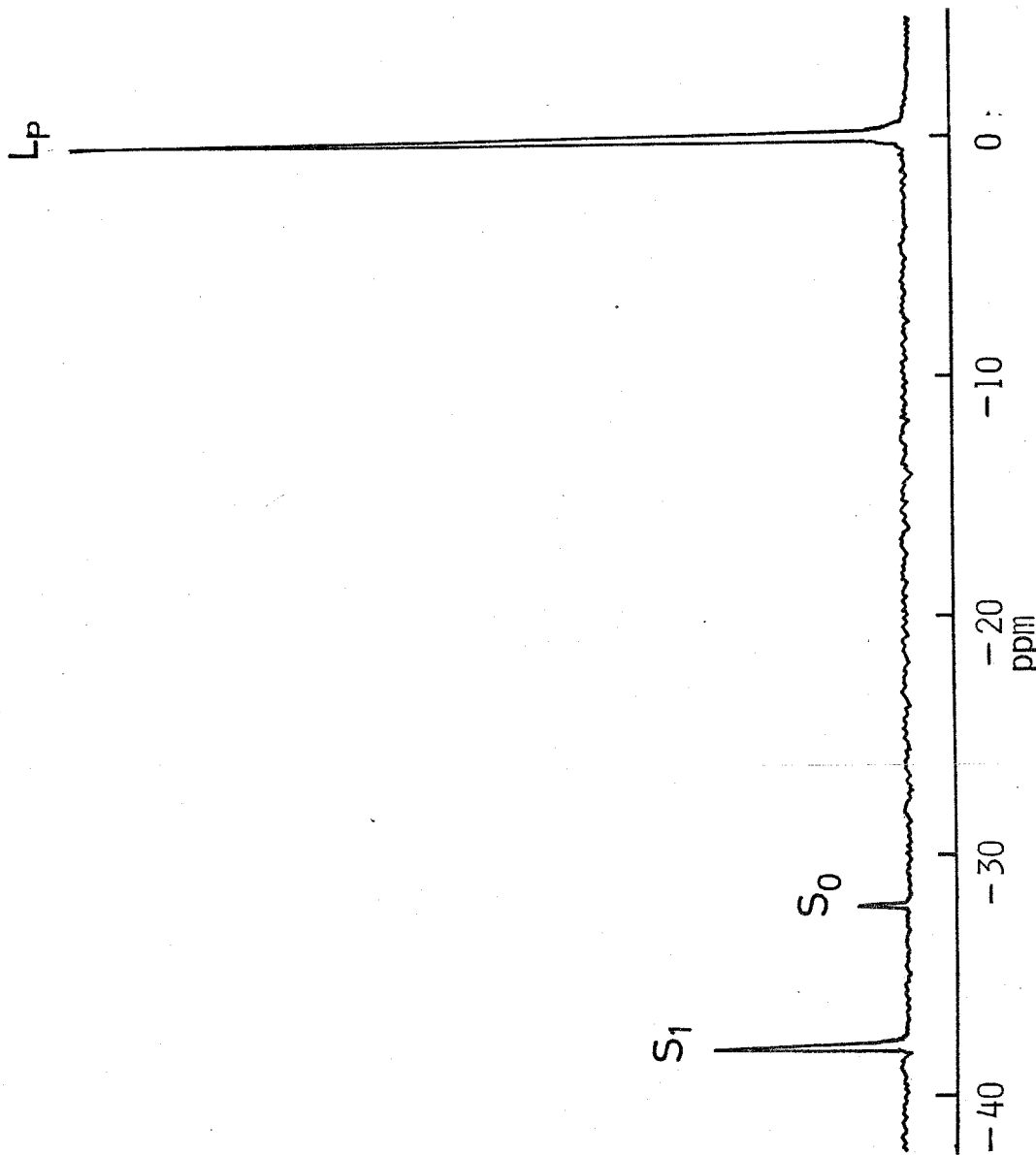
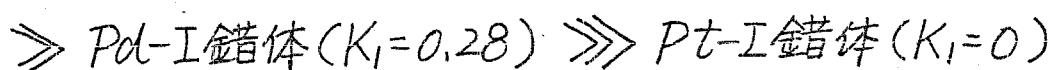
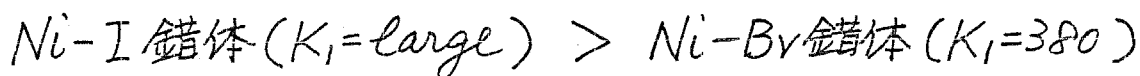
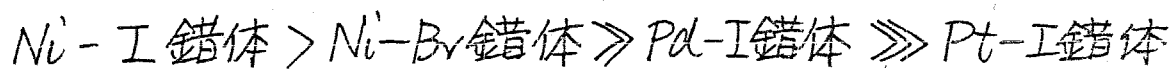


Fig 4-9. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum showing ligand equilibrium of $[\text{NiI}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with pyrrolidine at -20°C .
pyrrolidine/Ni-complex = 2.

各種アミンとの置換反応の平衡定数 K_1 を第3章で求めた方法で計算した結果を表4-9に示す。表4-9のピペリジン配位子で各錯体を比較すると



の順に置換し難くなっていることがわかる。次に塩基性の弱いピペリジンを錯体に対して10倍モル添加した場合もピペリジン配位子と同様に



の順に置換し難くなった。さらに、立体的に異なるブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンを錯体に対して10倍モル添加して置換反応を行なった結果、ブチルアミンはニッケル錯体に配位している PPH_3 を置換するが、パラジウム、白金錯体は置換反応が起きず、立体的に大きいトリブチルアミンはニッケル、パラジウム、白金錯体いずれの場合にも置換しなかった。

以上の結果から

Table 4-9. Equilibrium Constants K_1 at -20°C

$$K_1 = \frac{[S_1][L_P]}{[S_0][L_N]}$$

L	Ni-Br	Ni-I	Pd-I	Pt-I
pyrrolidine	large	large	0.84	0
piperidine	380	large	0.28	0
γ -picoline	20	-	-	-
pyridine	10	93	0	0
butylamine	large	large	-	-
dibutylamine	45	-	-	-
tributylamine	0	0	0	0

1. 2章, 3章と同様にアミンの塩基性がほぼ同じ場合には立体的効果が大きいものほど置換し難くなっている。

2. $[MX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$, ($M = Ni, Pd, Pt$; $X = I, Br$) 錯体の場合, 配位し易いアミンでも $Ni > Pd \gg Pt$ の順に置換し難くなる。

References

1. a) Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *J. Organomet. Chem.*, 104, C-5(1975); b) *idem.*, *日本化学会誌*, 11, 1486 (1978).
2. Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3089(1980).
3. M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, and Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, 30, 279(1971).
4. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, 313(1977).
5. 日本化学会編, "実験化学講座 続12 核磁気共鳴吸収" p 209, 丸善 (1967).
6. R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, and D. R. Parnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1511(1970).
7. R. Freeman, G. R. Mhrray, and R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 242, 455(1957); B. N. Figgis, R. G. Kidd, and R. S. Nyholm, *ibid.*, 269, 469(1962); R. Bramley, B. N. Figgis, and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., A*, 861(1967); A. D. Buckingham, and P. J. Stephen, *ibid.*, 2747, 4583(1964).
8. R. R. Dean, and J. C. Green, *J. Chem. Soc.*, 3047(1968).
9. 化学増刊 23 "有機金属の化学" P25, 化学同人(1967).
10. F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson, and B. L. Show, *J. Chem. Soc.*, 2207(1961).

第5章 ^{31}P -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRによるテトラキス(トリ フェニルホスフィン)銀(I)過塩素酸塩とアミン との配位子置換反応の研究

1 緒言

遷移金属錯体には三級ホスフィン, オレフィン,
あるいはアミンが配位したものが多く知られている。
遷移金属錯体に配位したこのような配位子が溶液中に
共存する他の配位子とどのような配位平衡をとり得る
のかということは大変興味深い問題である。そこで,
第2章, 第3章において, 筆者は *trans*-ブromo(オト
リル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)
錯体と各種アミンを用い, ホスフィン配位子とアミン
との配位子置換反応について ^1H -, ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$
NMRを用いて調べた。そしてその系におけるトリフ
フェニルホスフィンと他の三級ホスフィン配位子やアミ
ン配位子との置換反応において立体的因子と電子的因
子の影響について前章で述べた。

本章では先にも述べたがハロゲン (p-アリアル) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (II) 錯体に過塩素酸銀を共存させるとオレフィンの二量化の触媒となることから、この過塩素酸銀の役割がハロゲンおよびホスフィンの引き抜きにあることが解明された。³⁾ しかし、過塩素酸銀の性質はまだあまり知られていないので系統的に検討した。過塩素酸銀はトリ (p-トリル) ホスフィンのようなホスフィン類と AgL_2ClO_4 , AgL_3ClO_4 , AgL_4ClO_4 のような安定な錯体を形成することが知られている。⁴⁾ さらに過塩素酸銀にアミンが配位した多数のアミン配位錯体も知られているがホスフィンとアミンが同時に配位した例はほとんど知られていない。 Ag^+ イオンへのオレフィンの配位序列に関して ^{5a)} ^{6a,6b)} はすでに和田、苗野らにより調べられており、オレフィンの炭素-炭素二重結合に結合しているアルキル基の数が増すほど、すなわち、二重結合の電子密度が高い程、配位し易くなることがわかっている。しかし、このような銀錯体に配位しているホスフィンが他のホ

スフィンやアミンに対し，どのような配位傾向を持つかということに関してあまり知られていない。

そこで， AgClO_4 に PPh_3 の配位した系の $^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMRを調べ，さらに安定に合成単離できる $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ 錯体の PPh_3 と種々のアミン配位子との反応がどのような配位化合物を与えるかを $^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ ， $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMRを用いて明らかにした。以上の結果から，この銀錯体において，置換反応に用いた種々のアミン配位子の円錐角(θ)と平衡定数 K_1 との間に良い相関関係があることを見い出した。

2 実験方法

2-1 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]\text{ClO}_4$ の合成

過塩素酸銀(46.1mg, 0.2mmole)のアセトン溶液にトリフェニルホスフィンを1, 2, 3, 4倍モル添加し，攪拌したところ，1~3倍モルまでは均一溶液であるが，4倍モルになると一瞬に白色沈殿が生

じた。生成した結晶の元素分析値は次の通りである。

Found ; C ; 68.87, H ; 4.85, Cl ; 3.62

Calcd ; C ; 68.83, H ; 4.80, Cl ; 2.82

この分析値は $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ と一致した。

2-2 試料調製

溶媒の塩化メチレン, アセトンは市販品(一級または特級)をモシキュラニープを用いて脱水後, 乾燥窒素中で蒸留して使用した。アミンは CaH_2 を用いて脱水し, 乾燥窒素中で蒸留したものを用いた。

2-3 実験操作

内容積約 20 ml のニロフラスコにテトラキス(トリフェニルホスフィン)銀(I)過塩素酸塩, $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$, (14.3 mg, 0.01 mmole) を入れ, 塩化メチレン溶液に溶かし, 室温, 窒素下で各種アミンを添加し, 充分かき混ぜたのち, NMR のロック用の重塩化メチレンと内部基準テトラメチルシランを添加し, その均一

溶液を外径 10 mm の NMR 試料管に入れ、液体窒素温度で冷却固化脱気後、封管し、1 時間、1 日、数日後と室温に放置し、充分平衡に達するまで $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR を測定しつづけた。 ^1H 、 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ 、 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR 測定は $-80^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲で行ない。日本電子製 JNM-FX-100 型を用いて測定した。 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ 、 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR はパルス、フーリエ変換法 (周波数 25.00 MHz, 40.26 MHz, パルス間隔 2~6 sec, 積算回数 400~4000 回) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR の化学シフトは遊離のトリフェニルホスフィン (85% H_3PO_4 から高磁場側に 5.86 ppm) を基準にしてあらわした。 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR は TMS を基準にした。

3 実験結果と考察

3-1 AgClO_4 に PPh_3 の配位した錯体の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR

図 5-1 に合成単離された $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ の $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを示す。 -80°C で鋭い二組の二重線吸収 (銀の同位元素 ^{107}Ag = 天然存在比 51.35%,

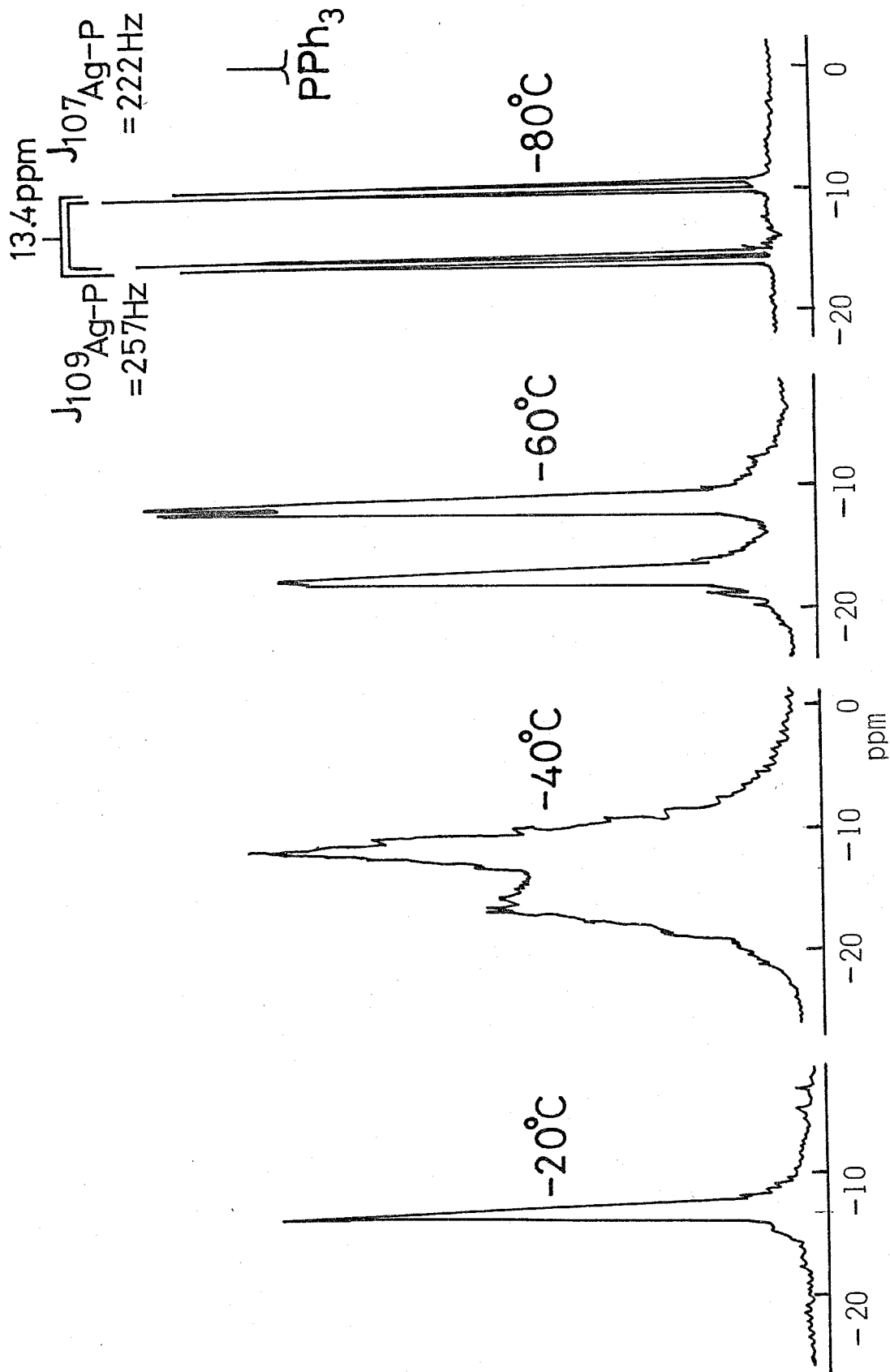


Fig. 5-1. ${}^3\text{1P-}\{\text{H}\}$ NMR spectra of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4\text{ClO}_4$ in CD_2Cl_2 at various temperature.

核スピン $I = \frac{1}{2}$; ^{109}Ag = 天然存在比 48.65% , 核スピン $I = \frac{1}{2}$ によりほぼ同じ高さの吸収) が観測される。
 -60°C ではややブロードになり , -40°C でブロードな一本の吸収になりかゝっている。さらに -20°C 迄測定温度を上げるとややブロードながら完全に一本の吸収となっている。即ち , PPh_3 どうしの交換が非常に速いことがわかる。Muetterties⁴⁾ らは $\text{Ag}\{\text{P}(\text{p-tolyl})_3\}_4^+$ 錯体のトルエン-ジクロロメタン混合溶液中での温度可変 $^3\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR 測定の中から , その一体化温度 (coalescence temperature) は -40°C 付近としているが , CD_2Cl_2 溶液中の $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ の場合もその温度は -40°C 付近であることがわかる。このように速い交換反応を抑えるために測定は主に -80°C で行なった。表 5-1 にこれらの化学シフトとカップリング定数を示す。Muetterties⁴⁾ らの $[\text{Ag}\{\text{P}(\text{p-tolyl})_3\}_4]\text{ClO}_4$ についての化学シフト 25.6 ppm [25.6 ppm - 11.1 ppm {遊離の $\text{P}(\text{p-tolyl})_3$ } = 14.5 ppm] , $J^{109}\text{Ag-P} = 225$ Hz に非常に近い値である。46.0 mg の AgClO_4 の

Table 5-1. ${}^3\text{P}-\{{}^1\text{H}\}$ NMR data of $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]\text{ClO}_4$

$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{ClO}_4$	Chemical Shift (PPm)	${}^1\text{J}(\text{Ag-P})$ (Hz)
$\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{ClO}_4$	22.6	694* 802**
$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$	20.0	499 575
$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{ClO}_4$	19.0	318 368
$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4\text{ClO}_4$	13.4	222 257

* $\text{J}_{107}(\text{Ag-P})$,

** $\text{J}_{109}(\text{Ag-P})$

CD_2Cl_2 溶液中に2および3倍モルの PPh_3 を加えた時の $^{31}P\{-^1H\}$ NMR スペクトルを図5-2 (b), (c) に示す。その化学シフトとカップリング定数を表5-1に示す。これらの値は Muettterties⁴⁾ らによって $Ag\{P(p\text{-tolyl})_3\}_2^+$, および $Ag\{P(p\text{-tolyl})_3\}_3^+$ について報告されている値と非常に近いので各々 $[Ag(PPh_3)_2]ClO_4$, および $[Ag(PPh_3)_3]ClO_4$ による吸収と帰属される。

次に $AgClO_4$ に対して1, および1.5倍モルの PPh_3 を加えた時は図5-2 (a), および (b) に示すパターンがあらわれ, 1.5倍モルの時には図5-2 (b) の $[Ag(PPh_3)_2]ClO_4$ による吸収以外に図5-2 (a) と同じ, 化学シフトが 22.6 ppm でカップリング定数, $^2J^{107}Ag-P = 694\text{ Hz}$, $^2J^{109}Ag-P = 802\text{ Hz}$ の二組の二重線吸収が観測された。 $AgClO_4$ に等モルの PPh_3 を加えた時には図5-2 (a) のように新しい二組の二重線吸収のみが見られる。この新しい 22.6 ppm の吸収は今迄に報告された例がない吸収であるが $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$, $[Ag(PPh_3)_3]ClO_4$, $[Ag(PPh_3)_2]ClO_4$ の

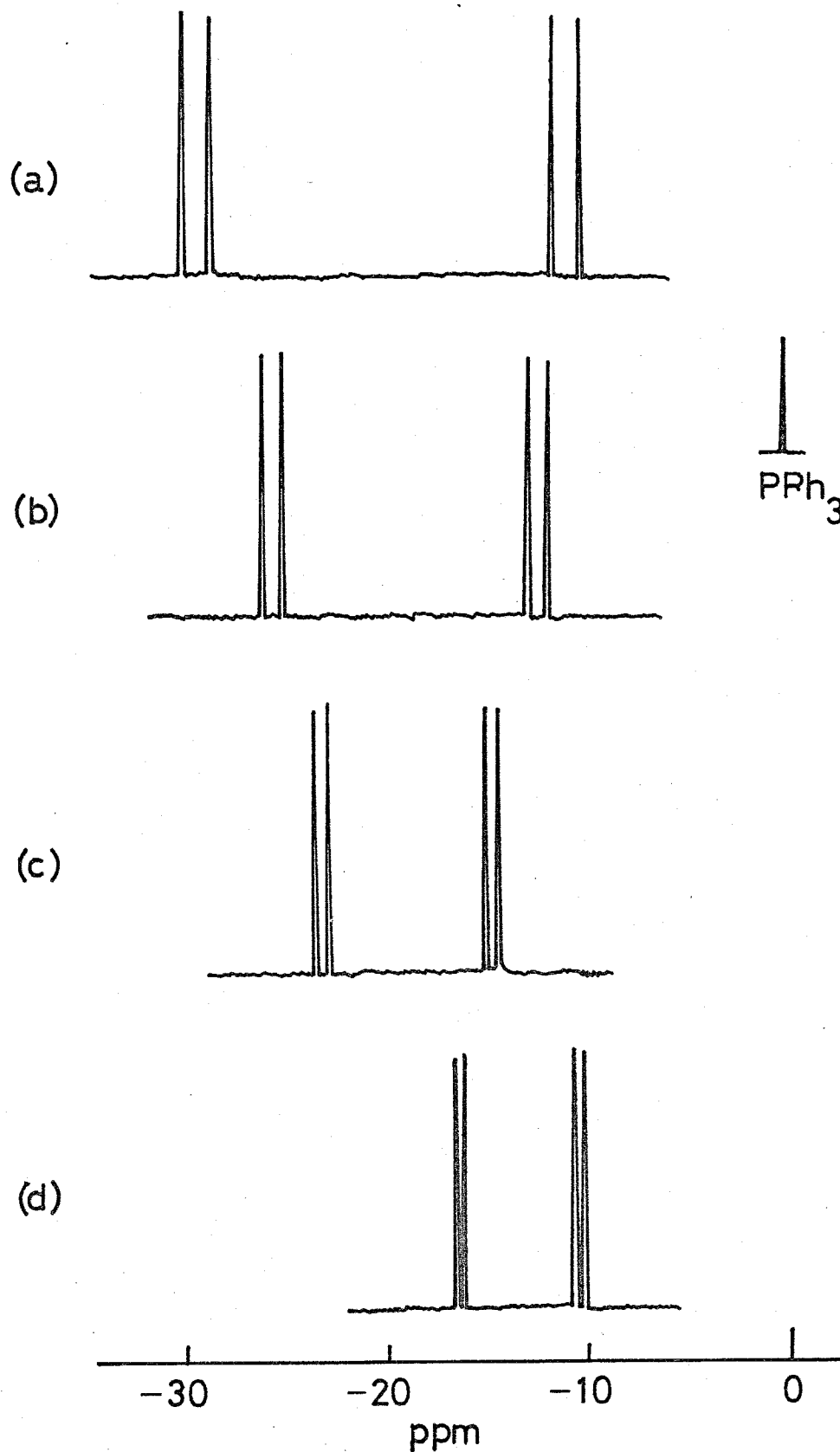
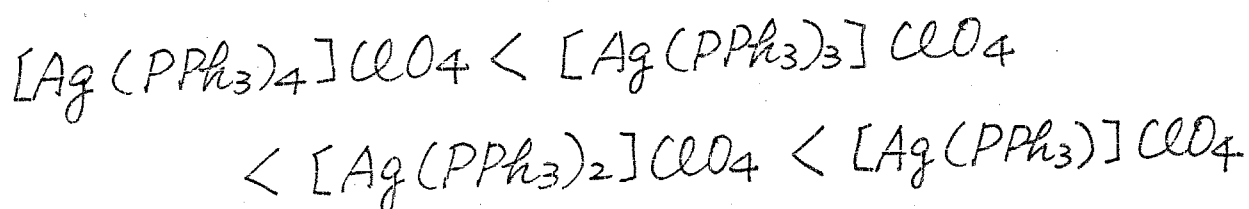


Fig. 5-2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of the $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{ClO}_4$ [$n=1$ (a), 2 (b), 3 (c), and 4 (d)] in CD_2Cl_2 at -80°C .

化学シフトとカップリング定数の傾向から $[Ag(PPh_3)]ClO_4$ によるものと考えられる。

このように帰属した, $[Ag(PPh_3)_n]ClO_4$ ($n=1, 2, 3, 4$) のカップリング定数と配位している PPh_3 の数 (n 個) の逆数との間に図 5-3 のような直線関係が得られた。これは de Bie の $[Ag(PBu_3)_n]^{+}$ ₈₎ BF_4^- と $1/n$ との間の直線関係と良く一致している。カップリング定数は結合に関与する電子の s 性と密接な関係にあることから $Ag-P$ 結合に使われる Ag 原子の混成軌道中の s 性は



の順に大きくなると考えられる。カップリング定数もこの順序で大きくなっていることから密接な関係があると思われる。一方, $n=2, 3, 4$ の錯体は銀の $5s, 5p$ 軌道の混成により, それぞれ sp, sp^2, sp^3 混成軌道をつくり, 各々, 直線状配位, 平面三配位, 四面

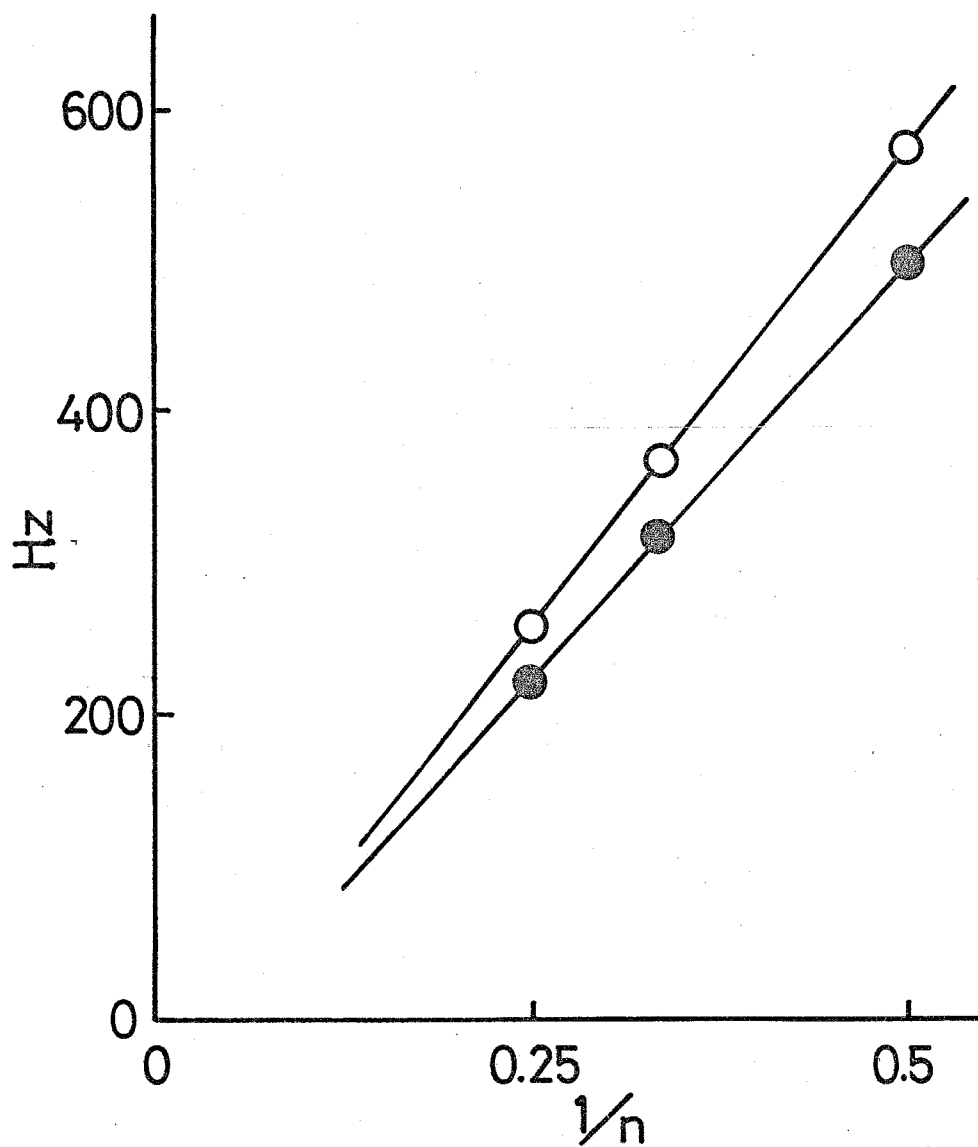


Fig. 5-3. A plot of ${}^1J(\text{Ag-P})$ for $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n]\text{ClO}_4$ against $1/n$. ${}^1J^{107}(\text{Ag-P})$ ●, ${}^1J^{109}(\text{Ag-P})$ ○.

体配位の構造をもつと考えられる。 $n=1, 2, 3, 4$ の順にカップリング定数が減少するのは sp, sp^2, sp^3 と s 性が減少するためであると思われる。

化学シフトはその核の電子密度と関係があり、より電子密度の高い核は高磁場側に観測されるとされている。そこで一般に三級有機リン化合物は電子供与性の強い配位子であり、電子供与性配位子を持つ錯体では中心金属に結合している配位子の数が多し程、中心金属の電子密度が高くなるという二つの仮定が成り立つとすれば、中心金属に結合した配位子の数が少ない錯体程、1個あたりの P 核について、より多くの電子が ^{31}P -核から中心金属に流れ込むことになり、 ^{31}P - $\{^1H\}$ NMRスペクトルではより低磁場側に観測され、 n の数と化学シフトとの関係は説明される。この一連の銀錯体の特徴は $AgClO_4$ に1倍、2倍、3倍、4倍モルの PPh_3 を加えても Ag^+ に1, 2, 3, 4個の PPh_3 が配位した錯体による吸収のみが観測されるのみで、それ以外の吸収は全く認められないことである。

3-2 $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とピロリジンの反応

$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体 (14.3 mg, 0.01 mmole) を CH_2Cl_2 溶媒 2.5 ml に溶かした溶液に銀に対して 8 倍モルのピロリジンを加えた時の ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR スペクトルを図 5-4 に示す。添加直後の図 5-4 (a) は $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体による吸収 (以後 S_0 とする) のみが観測されるが, 室温で一時間攪拌反応させた後 $-80^\circ C$ に冷却して測定した場合は S_0 と同じようなカップリング定数を持つ新しい二組の二重線吸収 (以後 S_1 とする) と遊離のトリフェニルホスフィンによる吸収 (以後 L_p とする) が見られた。(図 5-4 (b))。さらにこの試料を 1 日 (c) および 2 日間 (d), 室温で放置すると S_1 と遊離のトリフェニルホスフィンが時間と共に増加したが, 2 日間以上放置してもそのスペクトルは変化しなかつたので, ピロリジン添加後二日にしてようやく平衡に達したことがわかった。第 3 章で述べたように σ -アリールニッケル (II) 錯体のホスフィ

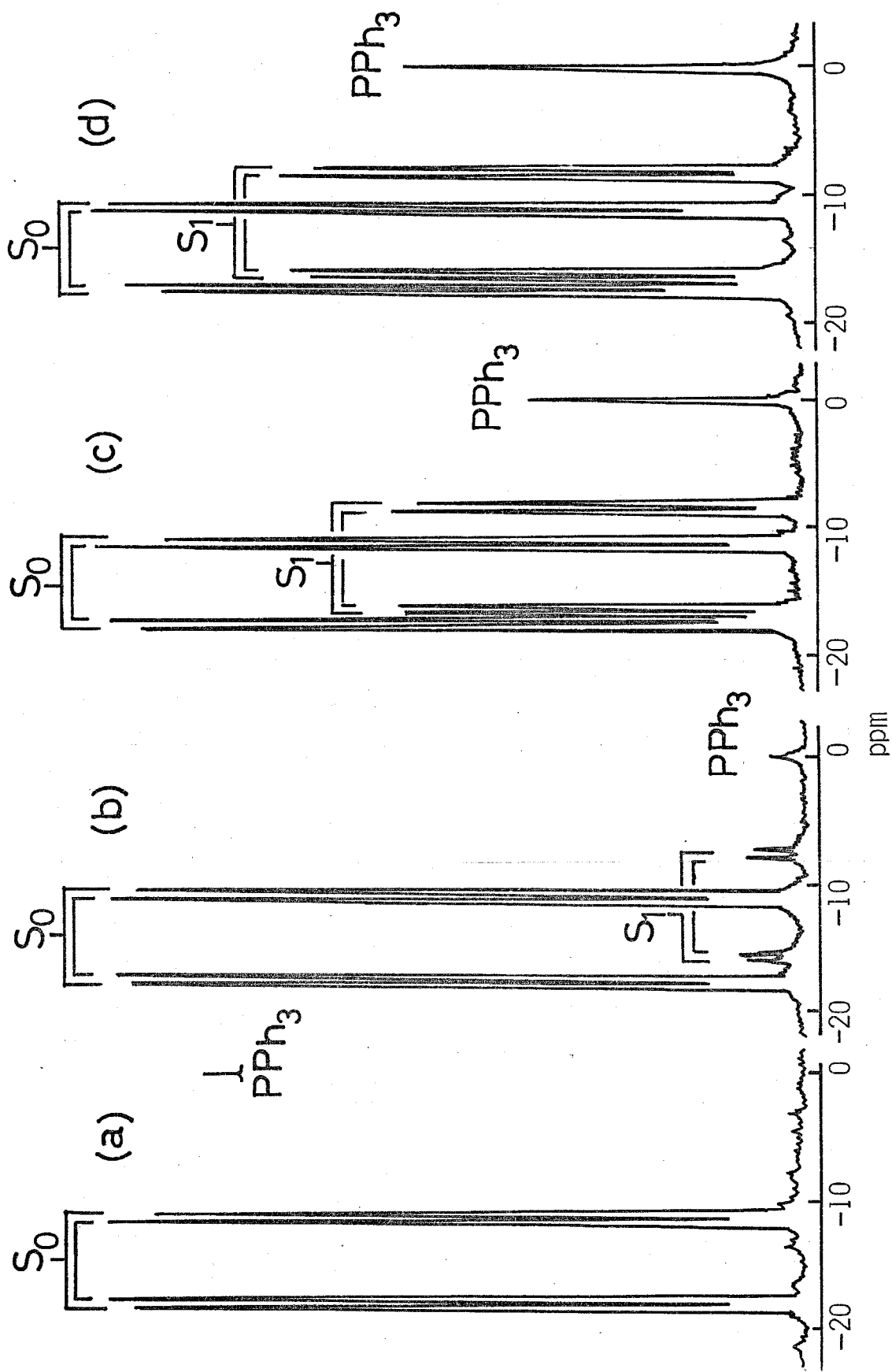


Fig. 5-4. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectral change of reaction of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4\text{ClO}_4$, S_0 with pyrrolidine(1:8) in CD_2Cl_2 at -80°C . $\text{S}_1 = \text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{pyrrolidine})\text{ClO}_4$. Time= 0 (a), 1h(b), 24h(c), and 48h(d).

ニ配位子とアミンとの配位子置換反応は室温、わずかな時間の攪拌で置換平衡に達していたのに比べるとこの銀錯体とアミンの置換反応は非常に遅いことがわかる。この新しい吸収 S_1 は銀とのカップリングによる二組の二重線吸収を示すことから銀に配位したホスフィンによる吸収であることがわかる。さらに、遊離のトリフェニルホスフィンと新しい吸収 S_1 との面積比がほぼ 1 : 3 であることから S_1 は $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ のホスフィンが一分子ピロリジンと置換することによって生成する $[Ag(PPh_3)_3(C_4H_9N)]ClO_4$ 錯体 S_1 であると考えられる。さらに、ピロリジンを 64 倍モルと大過剰添加しても S_0 , S_1 , L_p の吸収以外は全く観測されなかった。この系のスペクトルには S_1 と遊離のトリフェニルホスフィン以外の吸収は観測されないので、 $[Ag(PPh_3)_3(C_4H_9N)]ClO_4$ 錯体の 3 個の分子のリンは等価であり、四面体構造を持つ錯体と考えられる。また、図 5-5 のように $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ -amine 系について、種々の温度で NMR を測定した

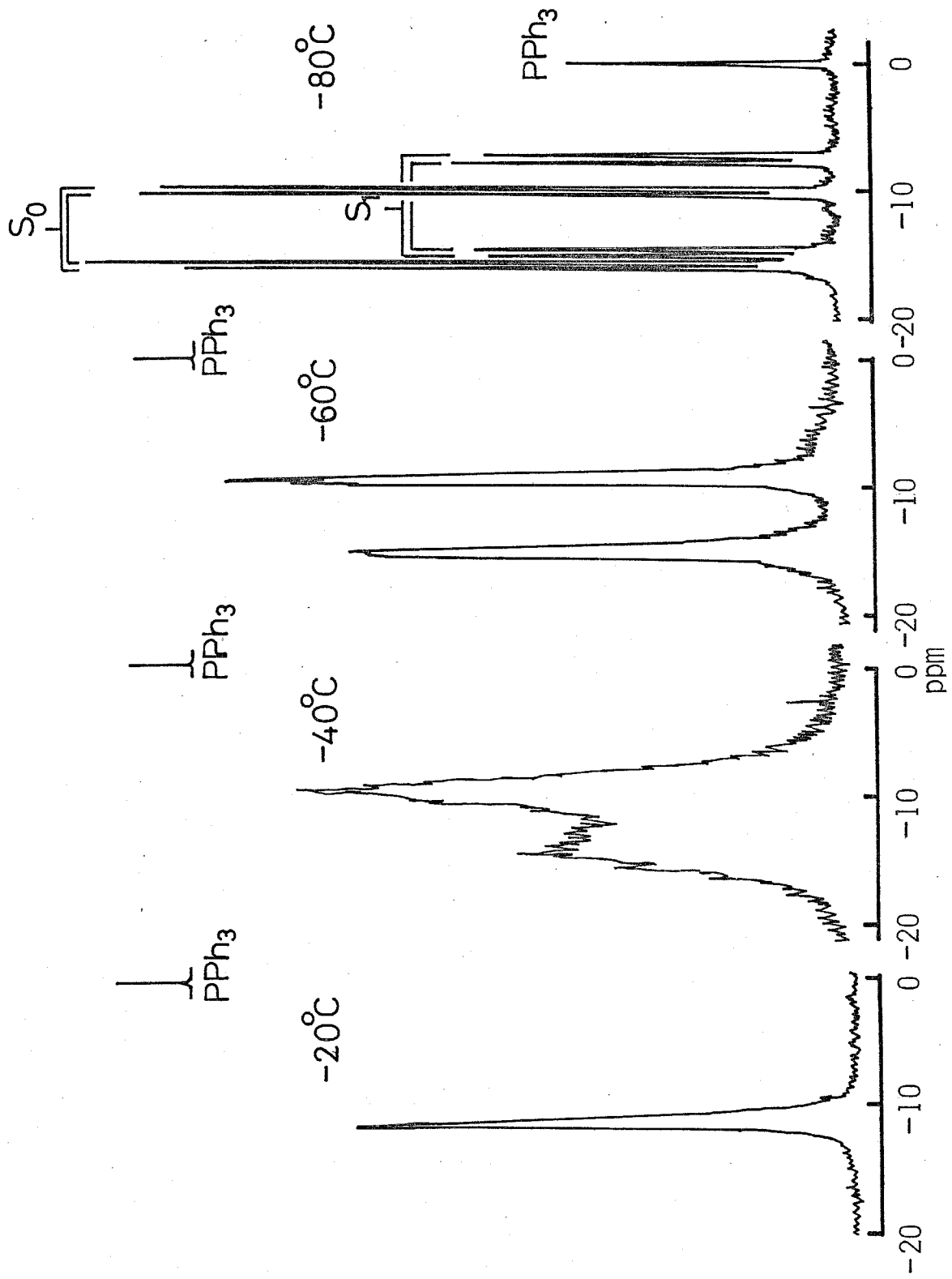


Fig. 5-5. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4\text{ClO}_4$ with amine in CD_2Cl_2 at various temperature.

結果, -80°C では遊離の PPh_3 , Lp の吸収と S_0 , S_1 の吸収が観測され, -60°C になるとややブロードになりはじめ, -50°C 附近で一体化し, -20°C では 11.3 ppm に一本の鋭い吸収線になる。この温度では遊離の PPh_3 も認められず, ホスフィン配位子と遊離のホスフィン間に非常に速い交換反応が行なわれているものと考えられる。

次に $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR だけではピロリジンの挙動がわからないので図5-4(d)に対応する試料の $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR を測定したのが図5-6である。図5-6に $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ 錯体に対してピロリジンを8倍モル添加した系のスペクトルを示す。遊離のピロリジンの α 炭素と β 炭素による吸収, 25.78 ppm と 47.12 ppm の他に新しい吸収が 52.78 ppm と 23.20 ppm にあらわれた。これらの吸収は $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR の S_1 と対応して吸収強度が増加していることから銀に配位したピロリジンの吸収であると考えられる。第3章で行なわれた $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})]$ 錯体のピロリジンの

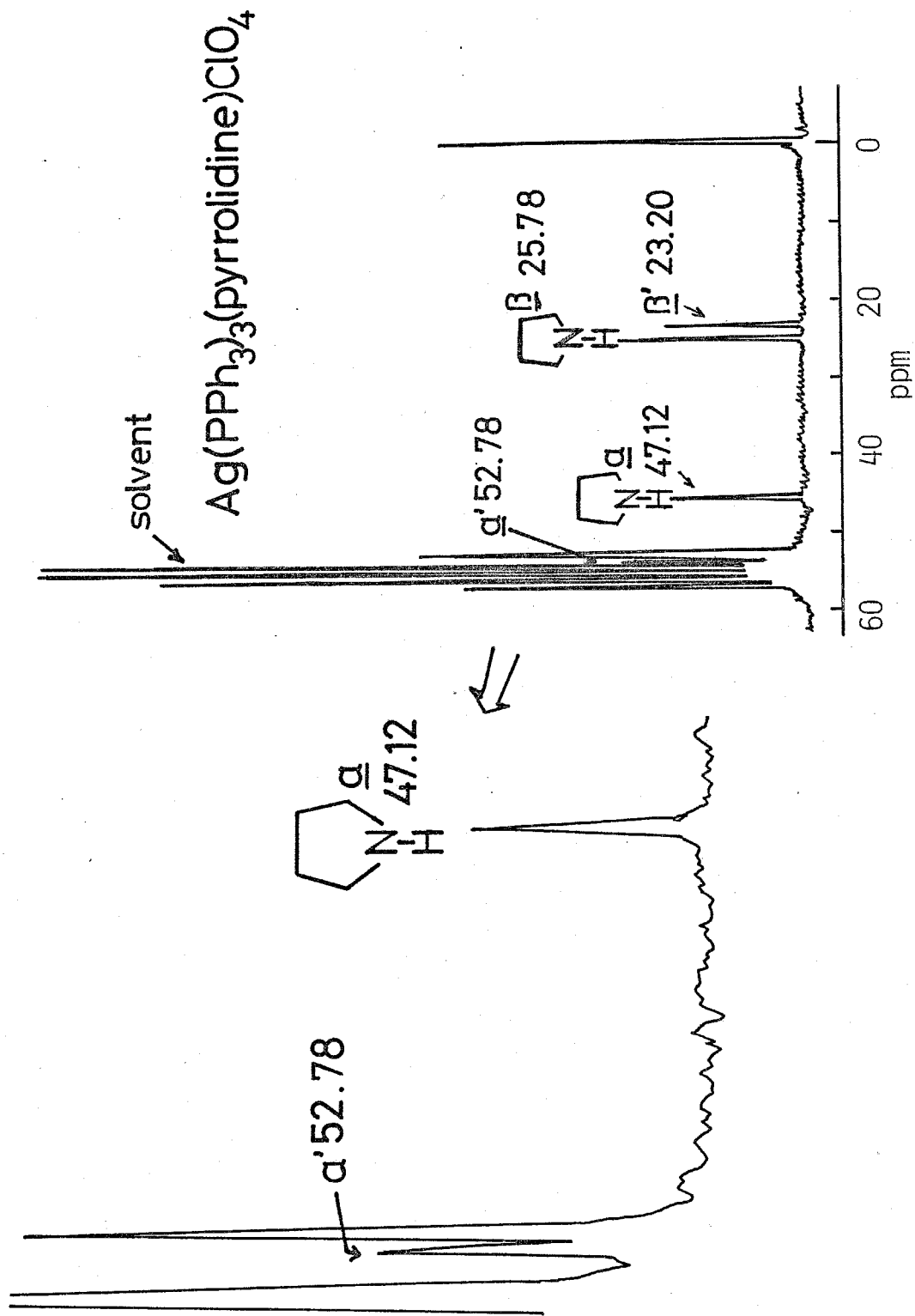
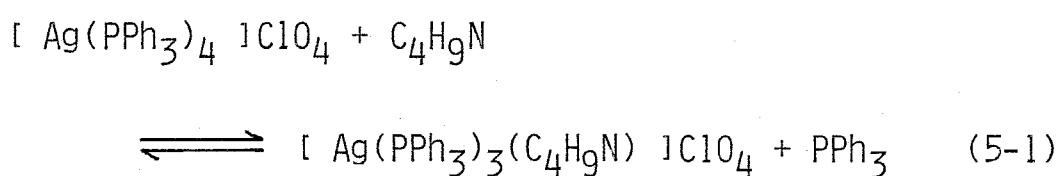


Fig. 5-6. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{pyrrolidine})\text{ClO}_4, \text{S}_1$ in CD_2Cl_2 at -80°C .

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRの帰属の場合と同様に低磁場側にシフトした 52.78 ppm を α 炭素, 高磁場側にシフトした 23.20 ppm を β 炭素と帰属した。しかし, リンによるカップリングは非常に小さいため観測されなかった。以上の結果から, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ とピロリジンとの置換反応は次式のように書き表わされることがわかった。



3-3 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ 錯体と各種アミンとの置換反応

a-1) 化学シフト (δ 値) とカップリング定数 (J 値)

次にピロリジンとの反応と同様の方法で $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ と各種アミンとの置換反応について ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR を用いて検討した。NMR スペクトルから反応は本実験で用いたいずれのアミンについても (5-1) 式と同様に一分子置換反応であることがわかった。表 5-2 に

$[Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4$ 錯体の化学シフト(δ 値)とカップリング定数(J 値)を示す。

脂肪族一級アミン類(表5-2 No 1~5)では一つホスフィンが置換したと思われる吸収がアミンの種類によらず化学シフト $10.89 \text{ ppm} \pm 0.10 \text{ ppm}$ にみとめられる。カップリング定数も $J^{107} Ag-P = 277 \text{ Hz}$, $J^{109} Ag-P = 320 \text{ Hz}$ 前後でほぼ一致している。この一級アミンの中には *n*-アルキル, *i*-アルキル, *sec*-アルキル, *tert*-アルキルと立体的大きさの異なるアミン, さらにはベンジルアミンのような塩基性の弱いアミンも含まれている。

一方, 二級アミン類(表5-2 No 11~21)の場合には一級アミンの場合と若干の違いが見られ, 一つのホスフィンがアミンに置換したと思われる錯体の吸収が一級アミン類の場合より低磁場側に, すなわち, 11.06 から $11.09 \pm 0.9 \text{ ppm}$ の範囲に観測された。カップリング定数も一級アミンの配位した錯体より約 10 Hz 大きく, 図5-7, 5-8に示すように Ag の同位元素による

Table 5-2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{L})]\text{ClO}_4$

No	Ligand	δ ppm	$J_{107}(\text{Ag-P})$ Hz	$J_{109}(\text{Ag-P})$ Hz
1	propylamine	10.95	277	319
2	isopropylamine	10.90	277	320
3	butylamine	10.96	278	321
4	isobutylamine	10.95	277	320
5	s-butylamine	10.92	277	320
6	dibutylamine	10.93	278	321
7	t-butylamine	10.85	276	318
8	amylamine	10.97	277	320
9	isoamylamine	10.89	276	319
10	hexylamine	10.91	277	319
11	pyrrolidine	11.97	287	331
12	piperidine	11.92	286	331
13	hexamethyleneimine	11.68	284	328
14	triethylenediamine	11.32	280	323
15	morpholine	11.37	281	325
16	diethylamine	11.28	280	325
17	N-ethylpropylamine	11.29	281	325
18	dipropylamine	11.18	280	323
19	N-ethylisopropylamine	11.06	278	322
20	N-butylethylamine	11.26	281	325
21	N-ethylaminoethanol	11.62	284	327
22	benzylamine	10.85	275	318
23	pyridine	10.83	276	318
24	γ -picoline	10.93	278	321

1. propylamine, 2. isopropylamine, 3. butylamine
4. isobutylamine, 5. s-butylamine, 6. dibutylamine,
7. t-butylamine, 8. amylamine, 9. isoamylamine,
10. hexylamine, 11. pyrrolidine, 12. piperidine,
13. hexamethyleneimine, 14. triethylenediamine,
15. morpholine, 16. diethylamine,
17. N-ethylpropylamine 18. dipropylamine,
19. N-ethylisopropylamine, 20. N-butylethylamine,
21. N-ethylaminoethanol, 22. benzylamine,
23. pyridine, 24. γ -picoline.

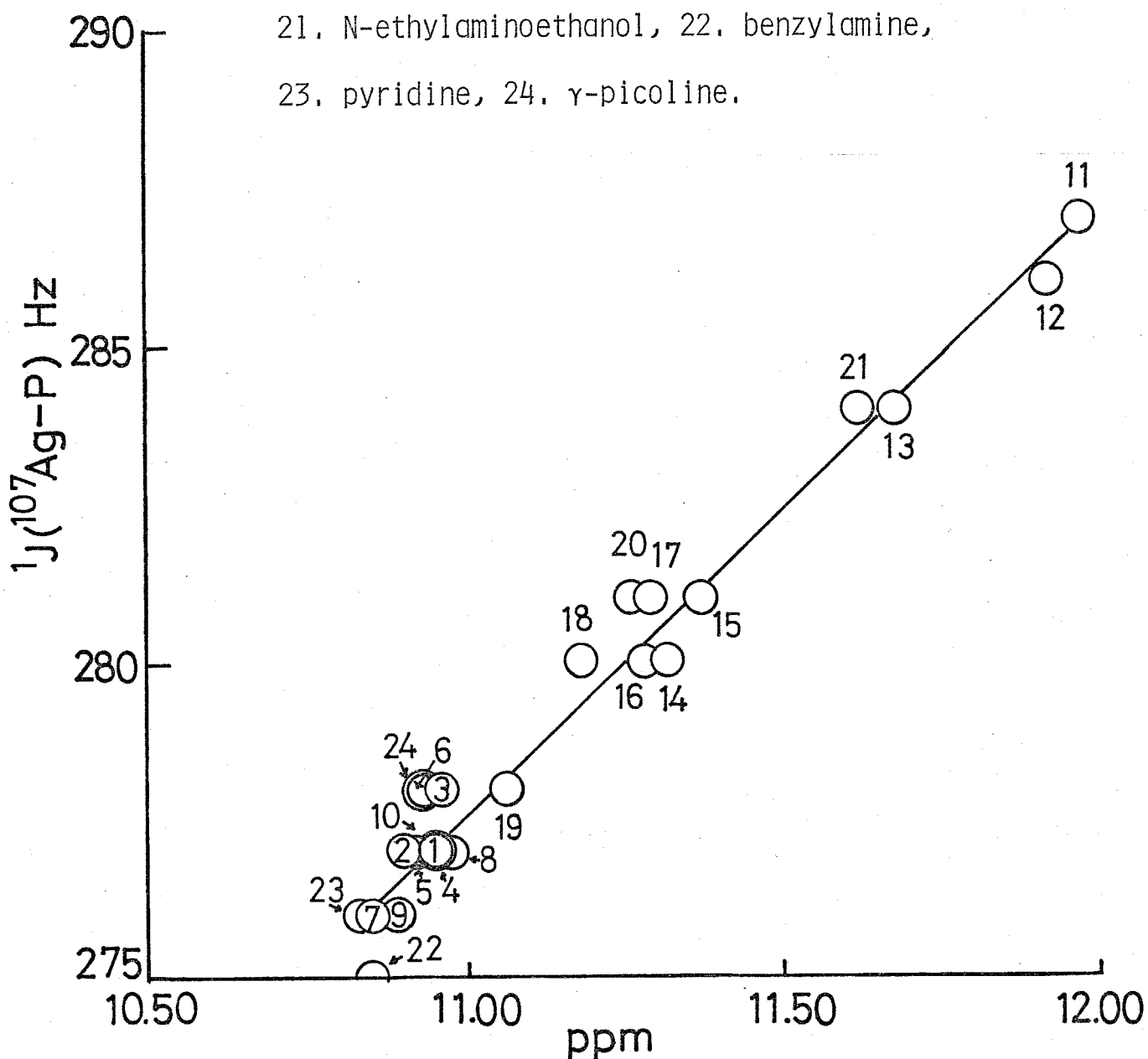


Fig. 5-7. A plot of $^1J(^{107}\text{Ag-P})$ against chemical shifts.

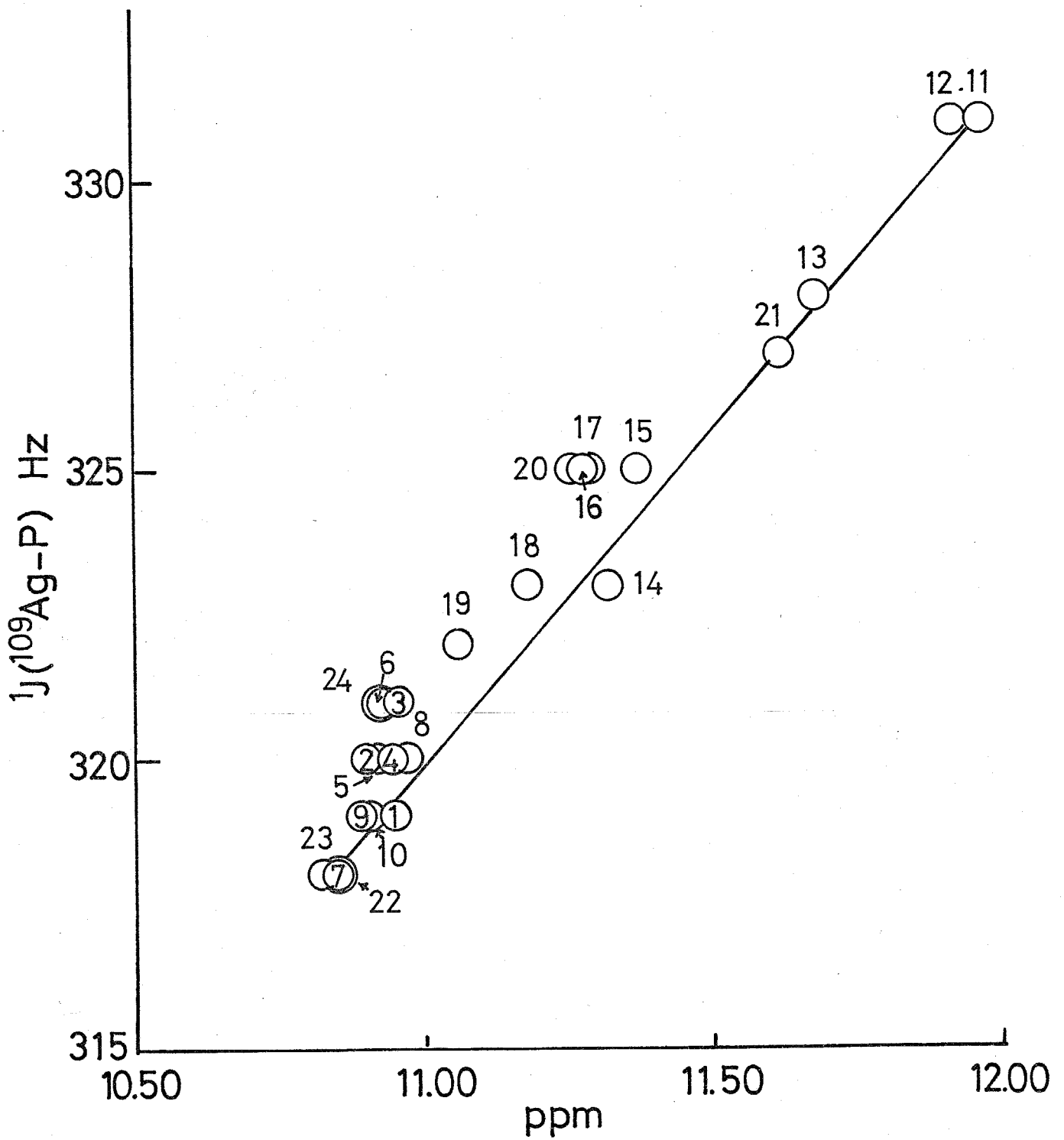


Fig. 5-8. A plot of $1J(^{109}\text{Ag-P})$ against chemical shifts.

$J^{107}\text{Ag-P}$ と $J^{109}\text{Ag-P}$ は化学シフトとほぼ直線的な関係にあることがわかる。ここで用いられた二級アミンの中で立体的に最も小さいと思われるピロリジン、ピペリジンが最も大きなカップリング定数 (J 値) を示し、化学シフト (δ 値) は低磁場側にシフトしている。ヘキサメチレンイミン、トリエチレンジアミン、ジエチルアミン、エチルイソプロピルアミンのように立体的に大きくなるとカップリング定数 (J 値) は小さくなり、化学シフト (δ 値) は高磁場側にシフトしていることがわかる。二級アミンの場合は立体的な大小関係と化学シフトとカップリング定数の間に直線関係が成り立っている。また、一級アミンの場合は図5-7, 5-8でも見られるように一ブロックを成している。しかし、塩基性の大きさとの関係ははっきりせず、どのような性質に基づいて現れるか、現在のところ不明である。

さらに、次の節で述べる円錐角 (θ) とカップリング定数の関係を調べた結果、図5-9のような相関関係

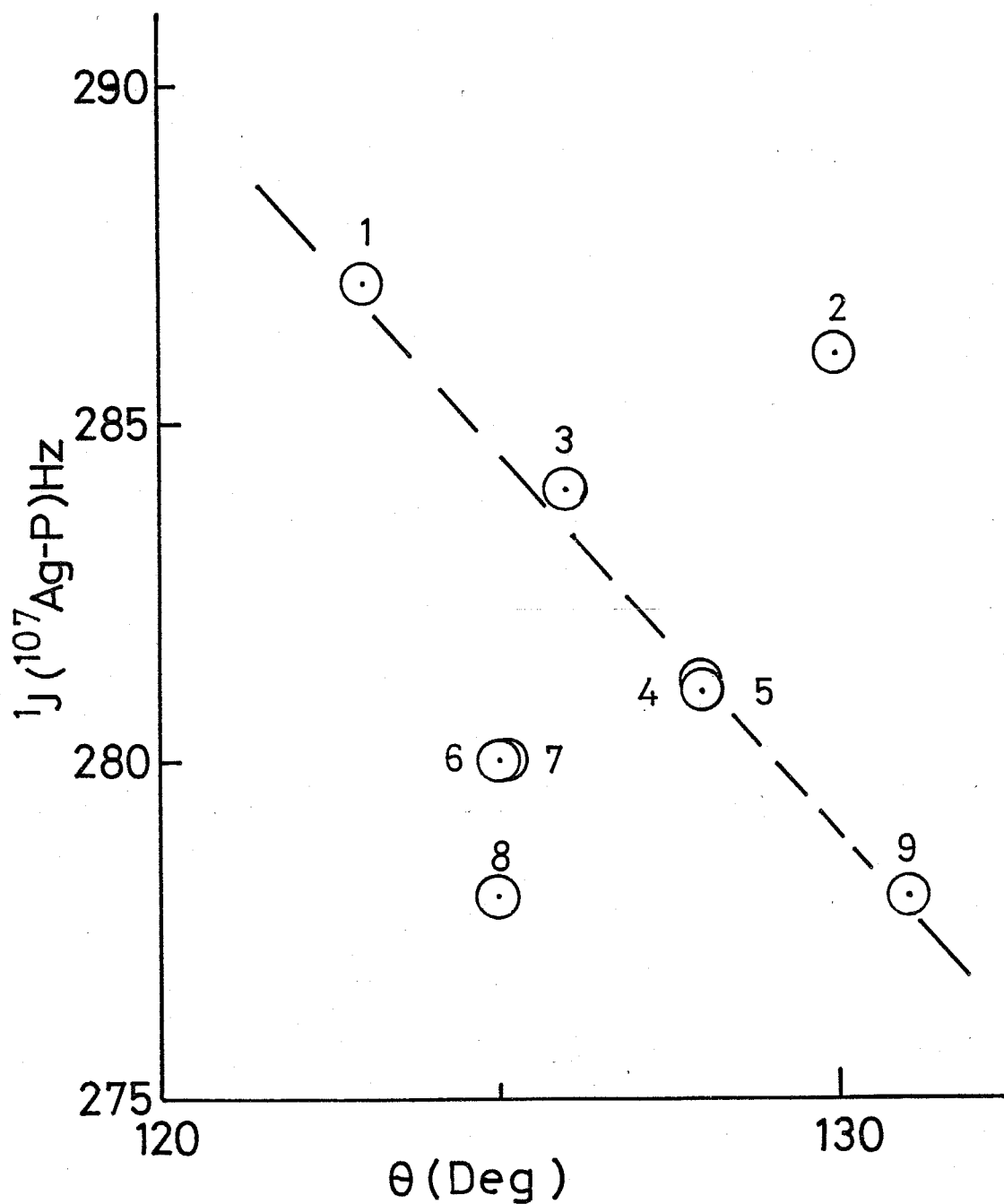
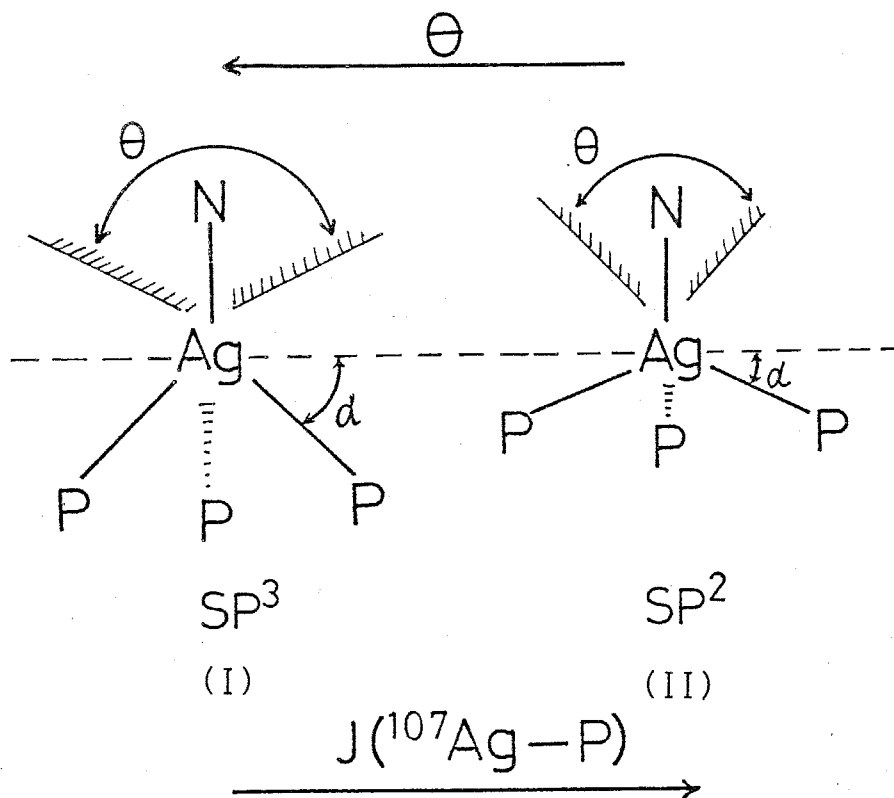


Fig. 5-9. Plot of $^1J(^{107}\text{Ag-P})$ for the secondary amine ligand in $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{amine})]\text{ClO}_4$ against cone angle.

1. pyrrolidine, 2. piperidine, 3. hexamethyleneimine,
4. N-ethylpropylamine, 5. N-ethylbutylamine,
6. diethylamine, 7. dipropylamine, 8. dibutylamine,
9. N-ethylisopropylamine.

が得られた。二級アミン類では円錐角 (θ) が 123° と小さいピロリジンの場合, カップリング定数 (${}^2J_{Ag-P}$) が大きく, N-エチルイソプロピルアミンのように円錐角 (θ) が 131° と大きくなると逆にカップリング定数 (${}^2J_{Ag-P}$) が小さくなっている。この理由は次のように説明することが出来ると思う。[Ag(PPH_3) $_4$]ClO $_4$ 錯体は四面体構造をしていると考えられるので, アミン配位子を添加することにより, 錯体に配位している PPH_3 が一個置換して, アミンが配位した錯体になると思われる。そこで, 次の図 (I) のように円錐角 (θ) が大きいアミンが配位面に対し, 垂直 (Z 軸) 方向から配位する場合, P結合の平面からの α_1 角のずれが大きくなり, sp^3 的 (s 性が小さくなる) になるためにカップリング定数が大きくなる。また, (II) のように円錐角 (θ) が小さいアミンが配位面に対し, 垂直 (Z 軸) 方向から配位する場合, P結合の平面からの α_2 角のずれが小さく, sp^2 的 (s 性が大きくなる) になり, カップリング定数が大きくなるものと思

Effect of θ to $J(^{107}\text{Ag}-\text{P})$

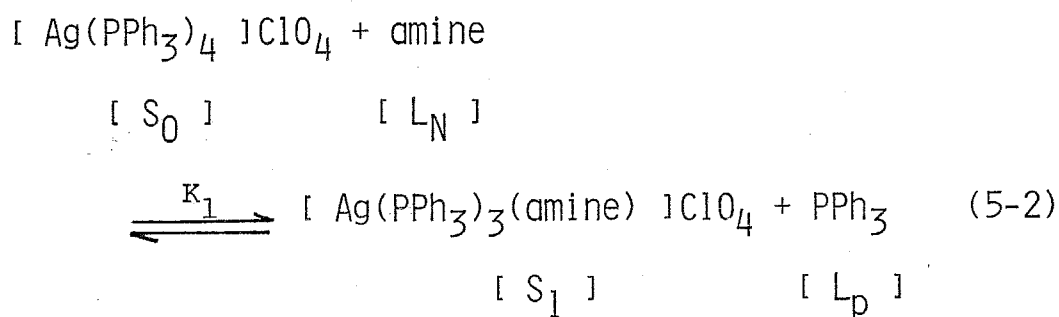


われる。

次に化学シフトについて検討したが、化学シフトを決定する要因としてアミンのドナー性 (pK_b が小さい) によるリンの高磁場シフトを考えたが、測定数値が違であることから立体配置も加味されたシフトをしていると思われるが現在のところ不明である。

a-2) 円錐角 (θ) と平衡定数 K_1 , pK_b の関係

平衡定数 K_1 を求めるために (5-2) 式の平衡式を仮定し, $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR における各吸収の相対強度より $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ 錯体, モノ置換錯体 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{amine})]\text{ClO}_4$, 遊離のアミン, および



遊離の PPh_3 の濃度を各々 $[S_0]$, $[S_1]$, $[L_N]$, および $[L_p]$ とし, 配位子置換反応の平衡定数 K_1 を求めた。 $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR の S_0 , S_1 , および遊離の PPh_3 , L_p の面積をそれぞれ $h(S_0)$, $h(S_1)$, および $h(L_p)$ とすると, これらとそれぞれの濃度 $[S_0]$, $[S_1]$, および $[L_p]$ が比例するので

$$[S_0] = \frac{h(S_0)}{4}$$

$$[S_1] = \frac{h(S_1)}{3} = [L_p]$$

$$[L_N] = 62.5\{(S_0) + (S_1)\} - (L_p)$$

に相当する。62.5は種々のアミンを錯体(S_0)に対して62.5倍モル添加したものである。この結果 $[S_0]$, $[S_1]$, $[L_p]$, および $[L_N]$ が求められ、従って、

計算上は
$$K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]}$$
 から K_1 が導か

れる。このようにして計算された一級アミンの K_1 の値と pK_b の値, および円錐角 (θ) を表5-3に示す。脂肪族一級アミン類では塩基性は3.36~3.6 とほぼ一定とみなし得ると思われるが, プロピルアミン ($\theta=105^\circ$) とイソプロピルアミン ($\theta=111^\circ$) では K_1 の値を見ると 44.9×10^{-2} および 24.0×10^{-2} と顕著に配位力の強さの違いがあらわれている。また, ブチルアミンについてみると, ブチルアミン ($\theta=105^\circ$), イソブチルアミン ($\theta=105^\circ$), *sec*-ブチルアミン ($\theta=111^\circ$), *tert*-

ブチルアミン ($\theta = 118^\circ$) とアルキル基が大きくなるにつれて K_1 の値は 39.1×10^{-2} , 32.1×10^{-2} , 21.4×10^{-2} , および 8.5×10^{-2} と小さくなっていく。即ち, 一級ア

Table 5-3. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and θ of primary amines at -80°C

L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	θ (deg)
propylamine	44.9	3.37	105
isopropylamine	24.0	3.36	111
butylamine	39.1	3.41	105
isobutylamine	32.1	3.57	105
s-butylamine	21.4	-	111
t-butylamine	8.5	3.6	118
amylamine	36.3	3.37	105
isoamylamine	36.8	3.40	105
hexylamine	29.5	-	105

ミンの場合, 塩基性がほぼ同じならば立体的に小さなアミンの方が配位に有利であることがわかった。また, アルキル鎖の長さの効果について見ると円錐角 (θ) は 105° と同じであるが K_1 はプロピルアミン, ブチルアミン, アミールアミン, および, ヘキシルアミン

の順にアルキル鎖が長くなるに従って, 44.9×10^{-2} , 39.1×10^{-2} , 36.3×10^{-2} , 29.5×10^{-2} と少しずつではあるが小さくなっている。トリアルキルホスフィンの円錐角については Tolman は C_2 以上については同じ 132° として取り扱っているが, これらアミン類についてはわずかであるが鎖の長さと共に立体障害が増して置換し難くなっているものと思われる。

次に二級アミンについての K_1 と pK_b の値, および円錐角 (θ) をまとめた結果が表 5-4 である。用いた二級アミンの塩基性は 2.8 ~ 3.0 と大きな相異はないが明らかに円錐角 (θ) の異なる N-エチルプロピルアミン ($\theta = 128^\circ$) とエチルイソプロピルアミン ($\theta = 131^\circ$) を比べると, K_1 は 15.2×10^{-2} から 5.7×10^{-2} に減少している。また, アルキル鎖の長さの効果を見るとジエチルアミン ($\theta = 125^\circ$), N-エチルプロピルアミン ($\theta = 128^\circ$), および, エチルブチルアミン ($\theta = 128^\circ$) では K_1 は 20.4×10^{-2} , 15.2×10^{-2} , 12.0×10^{-2} と明らかにアルキル鎖の長さの効果が認められる。また, ピロリジン

($\theta = 123^\circ$), ピペリジン ($\theta = 130^\circ$), ヘキサメチレン

Table 5-4. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and θ of various amines at -80°C

L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	θ (deg)
pyrrolidine	25.7	3.0	123
piperidine	17.9	2.8	130
hexamethyleneimine	29.1	-	126
diethylamine	20.4	3.0	125
N-ethylpropylamine	15.2	-	128
dipropylamine	15.7	3.0	125
N-ethyl isopropylamine	5.7	-	131
N-butylethylamine	12.0	-	128
N-ethylaminoethanol	8.2	-	123

イミン ($\theta = 126^\circ$) のような環状の塩基は比較的大きな K_1 の値を示す。その理由は環の大きさによってアミンの塩基性が強くなり、⁹⁾ その上、環をまいているので立体的に小さく、両方の因子によって置換し易くなっているものと思われる。

二級アミンにおいても pK_b が等しければ一級アミンのように円錐角 (θ) の大小により、立体的効果がはっきり現われていることがわかる。次に塩基性の異

なるアミンについてまとめた結果を表5-5に示す。

pK_b が3.1 ~ 3.6 とあまり大きく変化のない一級, 二級, および三級ブチルアミンについて見ると K_1 は 39.1×10^{-2} , 7.6×10^{-2} , 0 となり, 立体的に大きくなるものほど平衡定数 K_1 が小さくなり置換し難いことが顕著にあらわれている。三級アミンについては他にトリプロピルアミンについても調べたが全く置換しなかった。塩基性 (pK_b) の大きく変わる一級アミンについて比較してみると, ブチルアミン ($\theta = 105^\circ$), ベンジルアミン ($\theta = 104^\circ$), アニリン ($\theta = 110^\circ$) の順に pK_b は 3.0, 4.65, 9.4 と大きくなり, 平衡定数 K_1 は 39.1×10^{-2} , 8.7×10^{-2} , 0 と小さくなっている。このことから塩基性効果を注目してみると, 強いものほど置換し易いことがわかる。

以上, 用いたアミン配位子の平衡定数 K_1 と円錐角 (θ) の相関関係を図5-10に示す。この図からわかるように, 配位子置換反応において立体的効果, 即ち, 円錐角 (θ) が大きく影響していることが明らかである。

Table 5-5. Equilibrium constants K_1 , pK_b , and Θ of various amines at -80°C

L	$K_1 \times 10^{-2}$	pK_b	Θ (deg)
butylamine	39.1	3.0	105
dibutylamine	7.6	2.8	125
tributylamine	-	3.1	151
benzylamine	8.7	4.65	104
pyridine	3.8	8.8	119
γ -picoline	2.4	7.9	119
aniline	-	9.4	110
p-methylaniline	-	8.9	

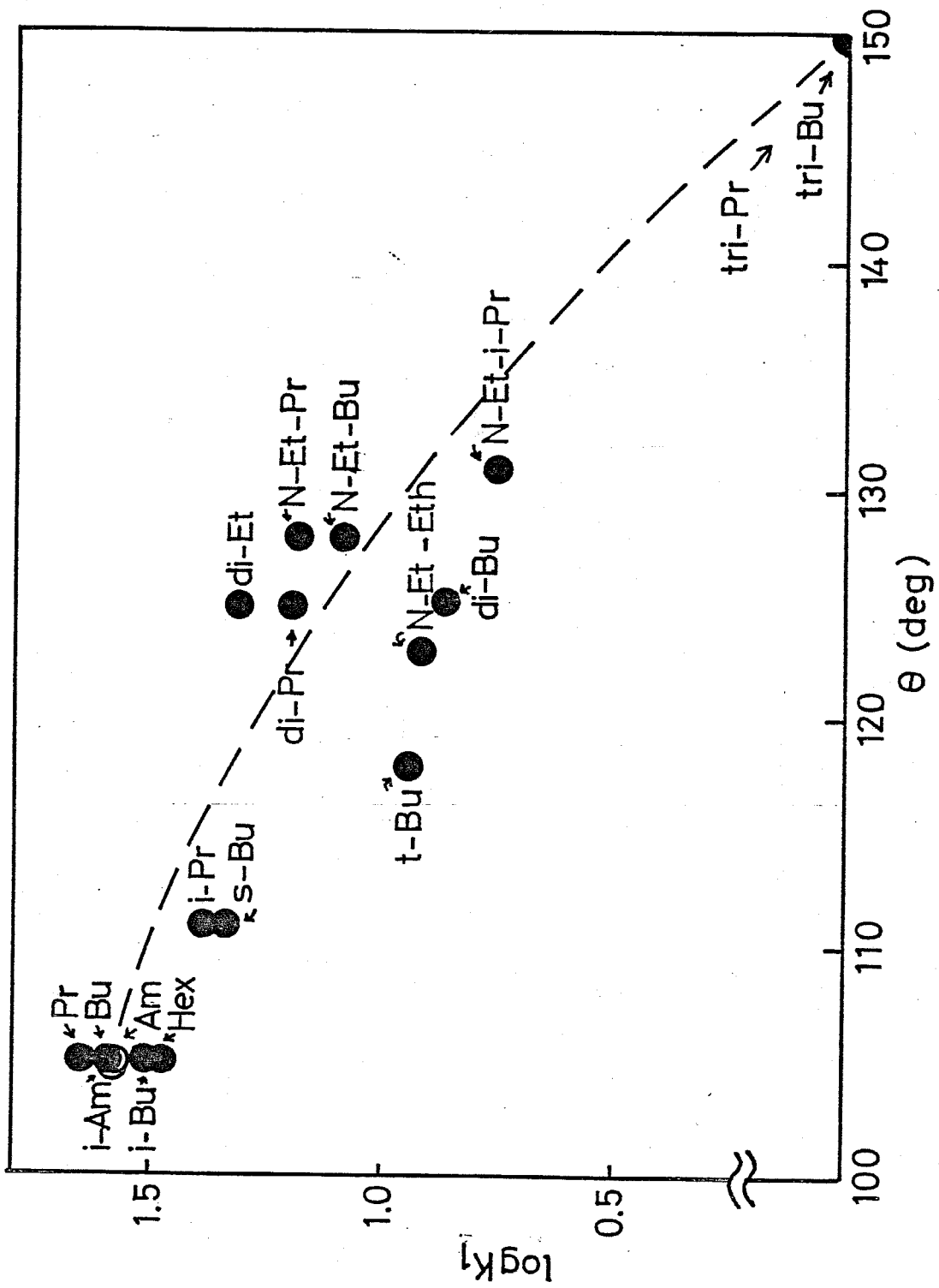


Fig. 5-10. Steric effect and K_1 map.

る。

3-3 立体的嵩高さと K_1 の関係

図5-7, 図5-8ではカップリング定数と化学シフトの間に直線関係があることを示したがその理由についてははっきりしていない。一方, 平衡定数 K_1 と化学シフトおよびカップリング定数との間に相関性があるか否かを調べてみたが全く相関関係が認められなかった。前節ではアミンの立体的効果の大きさと関係のあることがわかったので, 次にアルキル鎖の炭素数と平衡定数 K_1 との相関関係を見てみた。図5-11のように一級アミンも二級アミンもアルキル鎖の長さとは平衡定数 K_1 の対数の間には良い直線関係が認められた。

一級アミンの n -アルキルアミンに関しては $\log K_1 = 1.8 - 0.06n$, 二級アミンのエチル(アルキル)アミンに関しては $\log K_1 = 1.5 - 0.11n$ (n はアルキル鎖の炭素数を表わす)となり, 従って, 一級アミンより二級アミンの方がアルキル鎖が長くなった時の K_1 の

1. Propylamine, 2. butylamine, 3. amylamine,
 4. hexylamine, 5. diethylamine,
 6. N-ethylpropylamine, 7. N-butylethylamine.

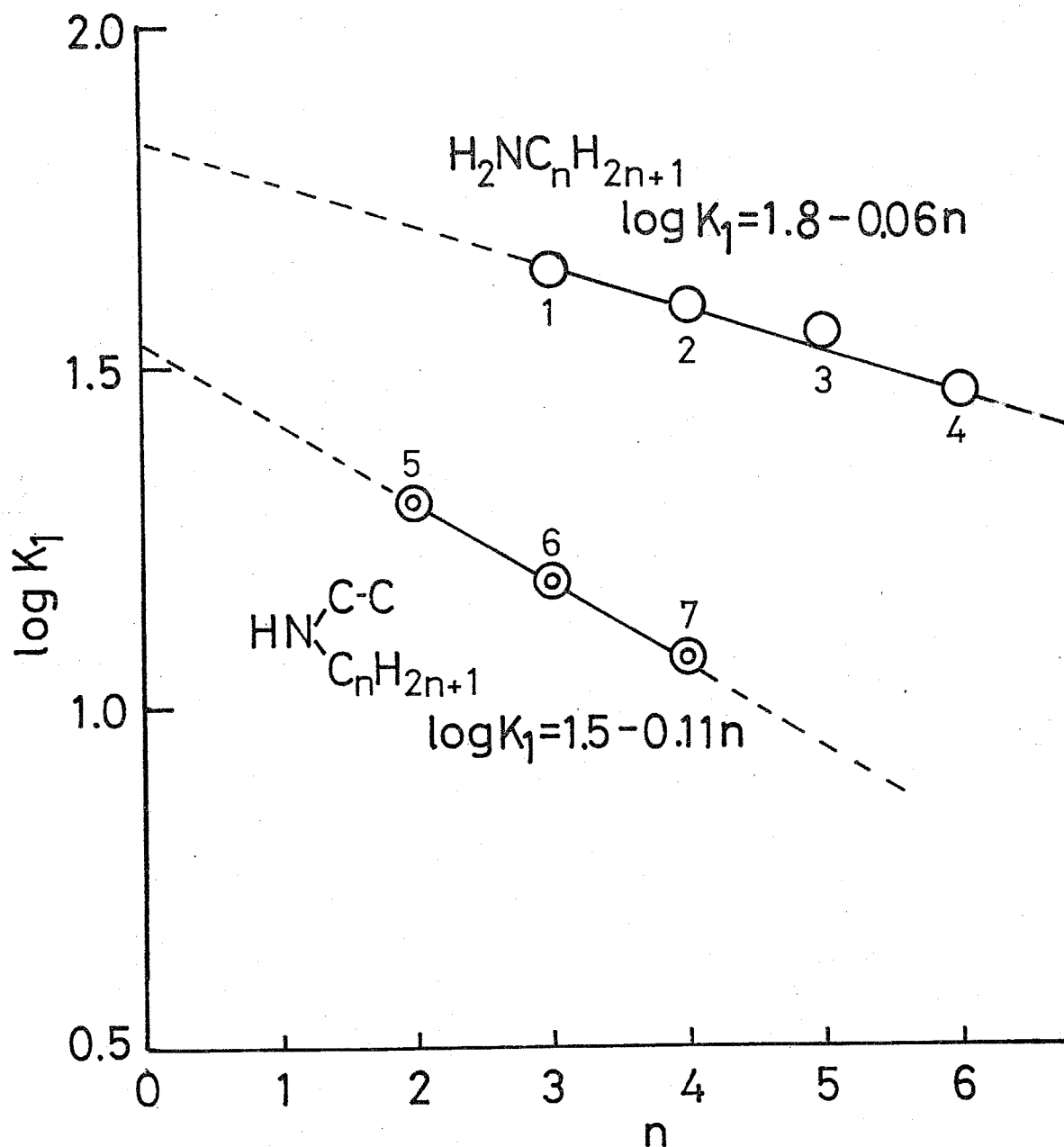


Fig. 5-11. Dependence of K_1 on carbon chain length of n -alkylamines and ethyl- n -propylamines.

減少の程度が大きいことがわかる。また、枝分れの数、即ち、 α 炭素に結合しているアルキルの数を m として K_1 との関係を表わしてみると図5-12のようになる。アミンの種類が少なく、二臭を結ぶ形になってしまったので相当の誤差を含むと思われるが、全体としてみるとその傾きは0.3以上となっている。図5-11, 5-12について直線の傾きを比較すると、図5-12の場合の方が一級アミンの場合の傾きより、約3倍、あるいはそれ以上の大きな傾きを示しており、枝分れによる立体障害の方がアルキル鎖の長さによる障害よりも顕著である様子が明瞭に示されている。

以上の結果から

1. $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とアミン配位子置換反応においてアミン配位子が PPh_3 を一つ置換した $[Ag(PPh_3)_3(\text{amine})]ClO_4$ の四面体構造を持つ錯体のみが生成することがわかった。
2. 筆者が求めたアミン配位子の円錐角 (θ) から検討すると、 $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とアミン配

1. propylamine, 2. isopropylamine
3. butylamine, 4. s-butylamine, 5. t-butylamine,
6. N-ethylpropylamine, 7. N-ethylisopropylamine.

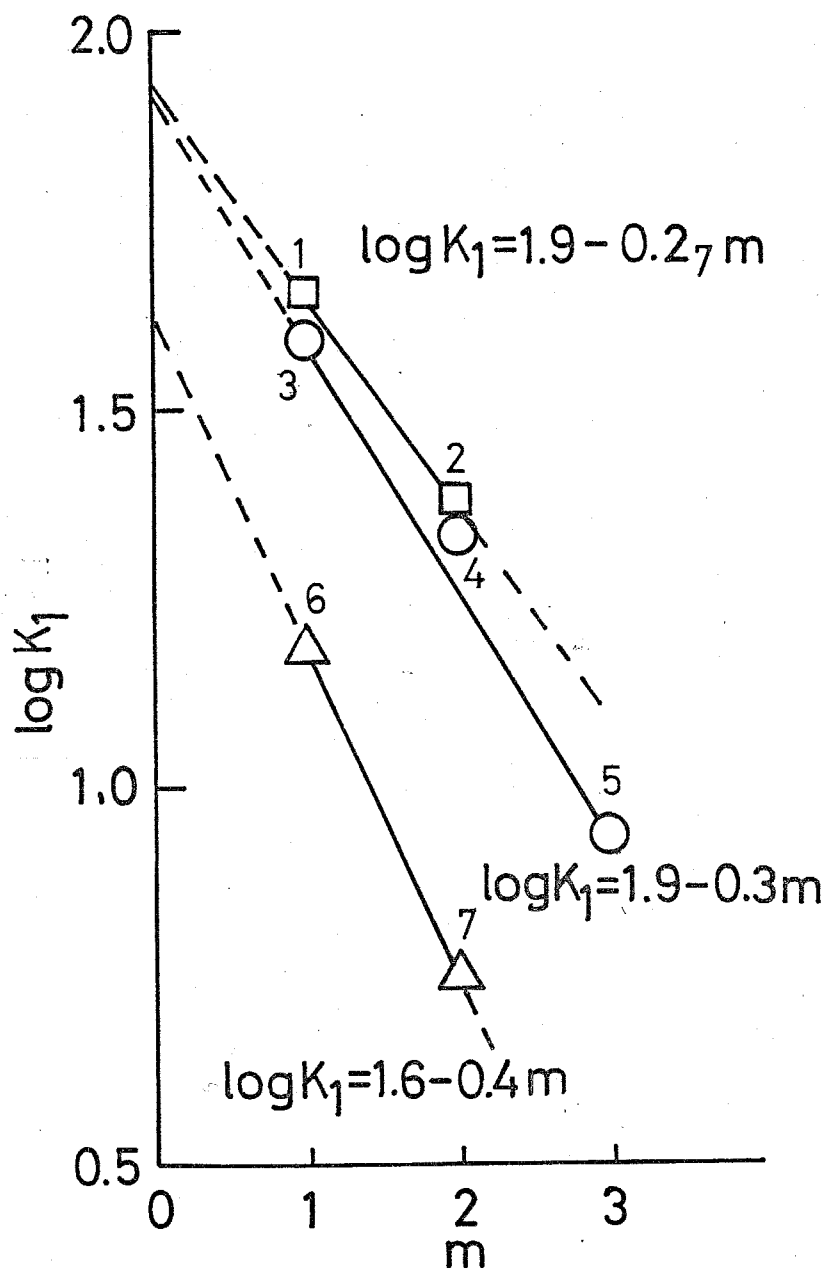


Fig. 5-12. Dependence of K_1 on substitution number of α -carbon of propylamine, butylamine, and ethylpropylamine.

位子との置換反応において、塩基性 (pK_b) がほぼ同じ場合には、円錐角 (θ) が大きいものほど置換し難いことがわかった。

3. 円錐角 (θ) が同じでアルキル鎖が長くなるほど置換し難くなることがわかった。

4. 塩基性 (pK_b) がほぼ同じ、一級アミン、二級アミン、三級アミン配位子を比較すると立体的に大きくなるものほど平衡定数 K_1 は小さくなり、置換し難くなることがわかった。

References

1. a) Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *J. Organomet. Chem.* 104, C-5 (1975); b) *idem.*, *日本化学会誌.*, 11, 1486 (1978).
2. Y. Nakamura, K. Maruya, and T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3089 (1980).
3. T. Koike, K. Kawakami, K. Maruya, T. Mizoroki, and A. Ozaki, *Chem. Lett.*, 551 (1977).
4. E. L. Muetterties, C. W. Allegraniti, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6386 (1972).
5. M. Wada, and K. Oguro, *Inorg. Chem.*, 15, 2346 (1976).
6. a) T. Fueno, T. Okuyama, T. Deguchi, and J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 170 (1965); b) T. Fueno, O. Kajimoto, and J. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 782 (1968).
7. F. A. Cotton, and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.*, 5267 (1960).
8. de Bie, M. J. A. *Natuurkd. Voordr.*, 60, 47 (1982).
9. H. C. Brown, and B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 986 (1966).

第6章 総括

1 緒言

多くの触媒および有機合成に用いられる有機遷移金属錯体には第三級ホスフィンが錯体安定化のための配位子として良く用いられている。これらの第三級ホスフィン配位子は溶液中で解離，再結合を繰返し，他の配位子あるいは反応基質が添加された場合には解離によって空の配位座を提供すると考えられている。従って，有機遷移金属錯体触媒の作用機構を考えるためにホスフィン配位子の遷移金属に対する配位力がどのような性質によって支配されているかを明らかにするためにこの研究を行なった。有機遷移金属アミン錯体はホスフィン錯体に比べて不安定であり，今迄あまり関心が払われていなかったが筆者はホスフィンとアミン配位子との置換反応に研究を拡張し，新しい有機遷移金属アミン錯体が生成することを見い出した。その

で、錯体に配位しているホスフィンとアミン配位子との配位平衡定数を求めると同時に、立体的効果の尺度である Tolman の提案したホスフィンの円錐角 (θ) を参考にして、筆者が始めて、アミン配位子の円錐角 (θ) を求めたところ、平衡定数との間に良い相関関係があることがわかった。さらに錯体の中心金属 (Ni, Pd, Pt) とハロゲン (I, Br, Cl) を変えた場合の第三級ホスフィン配位子およびアミン配位子の置換し易さを $^3\text{P-H}$ の NMR から求められる反応速度および平衡定数 (K_1) から種々の性質が明らかになった。次に有機遷移金属錯体に過塩素酸銀を共存させるとハロゲンおよびホスフィンを引き抜くと云われているが、まだ、過塩素酸銀の性質はあまり知られていないので系統的に検討した。過塩素酸銀とアミン配位錯体は知られているがホスフィンとアミンが同時に配位した例は少ない。本研究では安定に合成・単離できる $[\text{Ag}(\text{PPA}_3)_4]\text{ClO}_4$ 錯体に配位しているホスフィンとアミン配位子との反応がどのような配位化合物を与えるか、あるいは

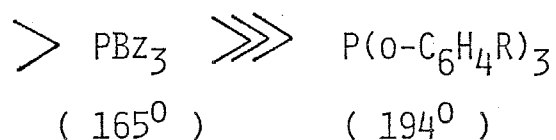
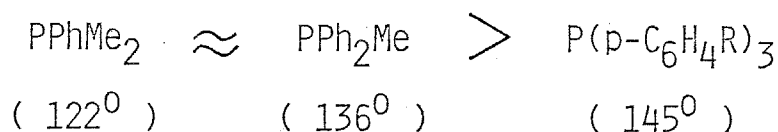
は配位し易いかを ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMRを用いて明らかにし, アミン配位平衡定数とアミン配位子の円錐角(θ)との間にも良い相関関係があることがわかった。

以下, 本研究の結果をまとめる。

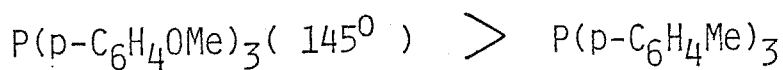
第2章 ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMRによる *trans*- $[\text{NiBr}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ とリニ配位子との置換反応

この章ではリニ同志の置換反応を行なった結果

- 1) 表2-1の円錐角(θ), $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ の ν_{CO} 値と実験からホスフィンではほぼ同じ塩基性度の場合には PPh_3 を置換するが, ある程度以上の円錐角(θ)になると置換しなくなる。



- 2) 円錐角(θ)の同じホスフィンで比べた場合には塩基性度の大きいホスフィンの方が置換し易い。

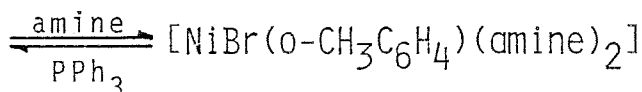
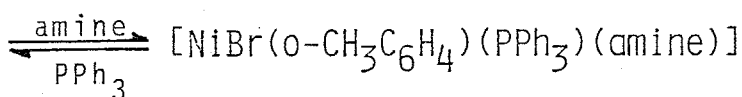
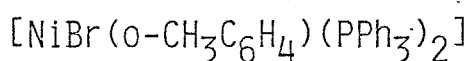


3) ホスフィンとホスファイトを比べるとホスファイトの方が PPh_3 を置換しにくい。その主な原因としては塩基性度が小さいことが考えられるが、円錐角 (θ) は一般にホスフィンより小さいので、嵩高さはあまり障害にならず、塩基性度が置換し易さの差にあらわれているものと思われる。

4) $P(OMe)_3$ 配位子と $P(OEt)_3$ 配位子の場合には $[Ni\{P(OR)_3\}_4]$ の生成が認められた。

第3章 $^{31}P\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$ NMR による *trans*- $[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ とアミン配位子の置換反応

1)



上式の置換反応でモノ置換錯体と二置換錯体が生

成していることがわかった。

2) アミンの配位し易さは塩基性 (pK_b) がほぼ同じ場合には円錐角 (θ) が大きいものほど置換し難いことがわかった。

3) 円錐角 (θ) が同じアミン誘導体の場合は p -置換基が $OMe > Me > H > Cl$ の順に置換能力が下る傾向にあることがわかった。

4) 塩基性 (pK_b) の異なる場合は pK_b の大きくなるほど置換し難くなることがわかった。

以上のようなホスフィン配位子とアミン配位子の置換反応の研究が具体的に報告された例がない。

第4章 ^{31}P - $\{^1H\}$ NMRによる *trans*- $[MX(O-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ とリン配位子およびアミン配位子との置換反応

1) a) *trans*- $[NiX(O-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ ($X=I, Br, Cl$) とリン配位子との置換反応において、次の図のように $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$ と逐次的に進行していることがわかった。

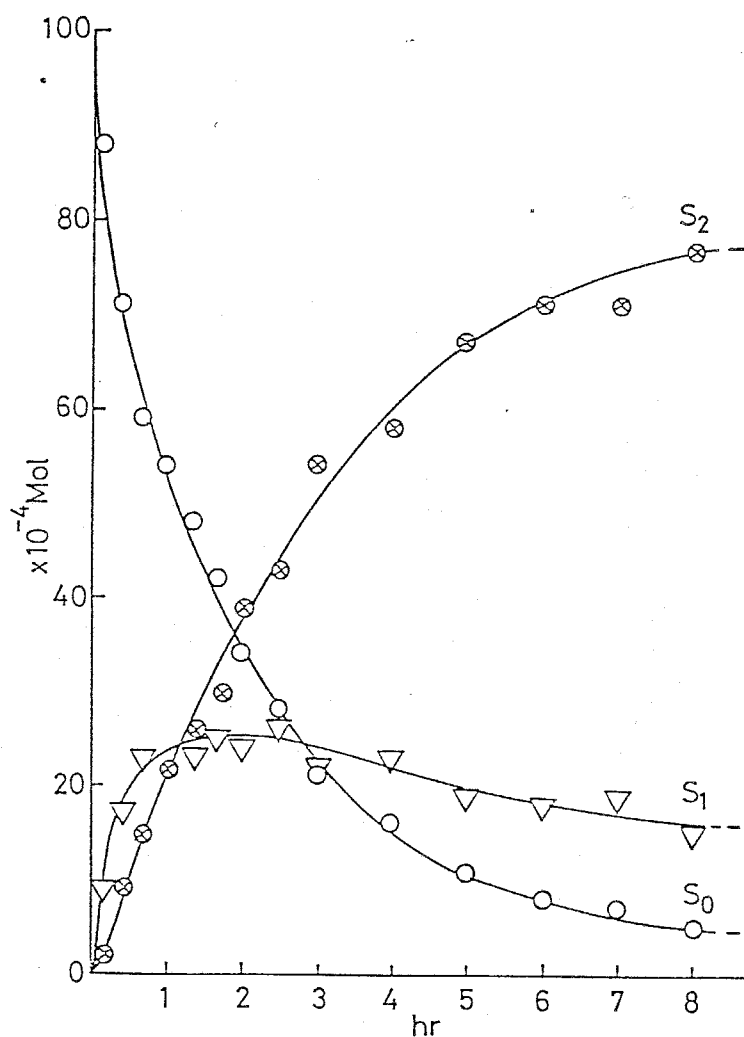


Fig. 3. (c) Reaction of $[\text{NiCl}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ with PPh_2Me at -10°C . For S_0 , S_1 , and S_2 , see text.

- b) ハロゲンの違いによる反応速度は I 錯体 > Br 錯体 > Cl 錯体の順に早い。
- c) ^{31}P の化学シフトは I 錯体 < Br 錯体 < Cl 錯体の順に高磁場シフトしている
- d) 反応機構は $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応で進行していると結論される。
- e) ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR のスペクトル変化から反応

は立体保持で進行しているものと思われる。

f) PPh_2Me , $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ 配位子の場合, カップリング定数 ($^2J_{P-P}$) は I 錯体 < Br 錯体 < Cl 錯体の順に大きくなっている。

g) 2章の結論と同じように円錐角 (θ) が同じ *p*-置換ホスフィン配位子の場合は $-OMe > Me > F > Cl$ の順に PPh_3 を置換し易いことがわかった。

2) a) $trans-[MI(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) とリン配位子との置換反応において, 定量的に置換するが反応速度は



の順に遅くなることがわかった。

b) ハロゲンの違いによる置換反応の変化よりも中心金属の違いによる配位子置換反応の方が効いているように思われる。

3) a) $trans-[MX(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$), ($X = I, Br$) の場合, アミン

配位子の立体的に大きいものほど配位子置換反応がし難くなり, 中心金属は $Ni > Pd > Pt$ の順に置換し難くなっていることがわかった。

第5章 $^{31}P\{-^1H\}$, $^{13}C\{-^1H\}$ NMRによる $[Ag-(PPh_3)_4]ClO_4$ とアミンとの配位子置換反応。

- 1) $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とアミン配位子置換反応においてアミン配位子が PPh_3 を一つ置換した $[Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4$ の四面体構造を持つ錯体のみが生成することがわかった。
- 2) 筆者が求めたアミン配位子の円錐角 (θ) から検討すると, $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体とアミン配位子との置換反応において, 塩基性 (pK_b) がほぼ同じ場合には円錐角 (θ) が大きいものほど平衡定数 K_1 が小さくなり置換し難いことがわかる。
- 3) 円錐角 (θ) が同じでアルキル鎖が長くなるほど置換し難くなることがわかった。
- 4) 塩基性 (pK_b) がほぼ同じ, 一級アミン, 二級ア

ミン, 三級アミン配位子と比較すると立体的に大きくなるものほど平衡定数 K_1 は小さくなり, 置換し難くなることがわかった。

以上の結論が得られた。また, 本論文中, 第3章で, 筆者が始めて立体的効果を表わす尺度として求めたアミン配位子の円錐角 (θ) は第4章, 第5章で述べたアミン配位子との置換反応においても, 円錐角 (θ) が大きくなるほど置換し難くなるという同じ傾向を示した。