T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

a-9

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 $^{31}P-\{^1H\}$ NMRによる trans-ブロモ(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 trans-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PMePh_2)_2]$ 錯体の合成 ********** 13

3 実 験 結 果 と 考 察 ********** 14

3-1 trans-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 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 $^{31}P-\{^1H\}$ NMRの変化 ********** 14

a-2) p-置換トリフェニルホスフィンの添加による $^{31}P-\{^1H\}$ NMRの変化 ********** 21

a-3) p-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 trans-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体と第三級ホスファイトとの置換反応 ********* 29

第3章 $^{31}P-\{^1H\}$, $^{13}C-\{^1H\}$ NMRによる trans-ブロモ(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 ********** 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 $^{31}P-\{^1H\}$ 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, 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 ******** 82

第4章 $^{31}P-\{^1H\}$ NMRによる trans-ハロゲン(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」**** 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 trans-$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体 (X=I, Br, Cl) とリン配位子との置換反応 ********** 92

a-1) 反応速度と一般的特徴 ********* 92
a-2) $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ (R=OMe, Me, F, Cl) 配位子の置換率 ********** 111
3-2 trans-$[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 錯体(M=Ni, Pd, Pt)とリン配位子との置換反応 ********** 120
3-3 trans-$[MX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ 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 $^{31}P\text{-}\{^1H\}$, $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ 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 ******** 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 $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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年のフェロセンの合成[1]，および1953年におけるZiegler触媒[2]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している。さらに，ハロゲノ（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[8]らにより20年前から合成されているハロゲノ（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，有機溶媒に可溶なニッケル（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$^{31}P-\{^1H\}$ 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。その頃はまだ有機遷移金属錯体の$^{31}P-$ NMRを用いたデータは少なく，Tolman[9]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低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なった。しかし，1975年にはパルス・フーリエ変換法により$^{31}P-\{^1H\}$ 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$^{31}P-\{^1H\}$ 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，

$$[\ NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2\ ] + amine \underset{PPh_3}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} [\ NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)\ ] \underset{PPh_3}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} [\ NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2\ ]$$

安定な新しい有機金属錯体，[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(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（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し易さを，$^{31}P\{^1H\}$ 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-アリール）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。[12] 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すでに和田[14]，笛野[15]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出された。

以上，述べて来た研究の流れを

第2章に於いては$^{31}P-\{^1H\}$NMRによるtrans-ブロモ（o-トリル）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（Ⅱ）とリン配位子との置換反応の研究，第3章に於いては$^{31}P-\{^1H\}$，$^{13}C-\{^1H\}$NMRによるtrans-ブロモ（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，第4章に於いては$^{31}P-\{^1H\}$NMRによるtrans-ハロゲノ（o-トリル）ビス（トリフェニルホスフィン）金属（Ⅱ）とリン配位子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$^{31}P-\{^1H\}$，$^{13}C-\{^1H\}$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 $^{31}P\{^1H\}$ NMRによる trans-ブロモ(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二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

負は熱分解，オレフィンや一酸化炭素の挿入反応，あるいは^{1}H-，及び^{19}F-NMRよる　研究などで調べられて来た[7]。本章では（o-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，o-アリールニッケル錯体として，trans-ブロモ（o-トリル）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）錯体，[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(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^{1}H-，及び^{31}P-{^{1}H}NMRを用いて検討した。

2　実験方法

2-1　試料調製

trans-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$]はテトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（0）[Ni

$(PPh_3)_4$] に o-ブロモトルエンを酸化的付加させる方法により合成[8]した。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30mlの二口フラスコに trans-[NiBr-(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$]錯体（128.5mg, 0.17mmole）を入れ，真空乾燥後，窒素気流中で0.02moldm^{-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時間室温でかきまぜたのち^{31}P-{H}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（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，封管した。測定は日本電子製PFT-100型を用い，^1H-，$^{31}P-\{^1H\}$ NMR共に-40℃～30℃の温度範囲で行なった。$^{31}P-\{^1H\}$ NMRはパルス・フーリエ変換法（周波数；40.5 MHz，パルス間隔；2～6sec，積算回数；400～1000回，プロトンデカップル）により測定した。$^{31}P-\{^1H\}$ 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　trans-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)($PMePh_2$)$_2$]錯体の合成

trans-[($PMePh_2$)$_2$$NiBr_2$]（2.94 g，4.7mmole）をトルエン（30 ml）に懸濁させ，これに約-10℃でマグネシウム（0.24 g，10 mmole），o-ブロモトルエン（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℃に冷却し，希臭化水素溶液で未反応のNi錯体とグリニヤー試薬を分解し，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

$^{31}P-\{^{1}H\}$ NMRデータ；

遊離のPPh_3から低磁場側に16.5ppm一重線吸収

3 実験結果と考察

3-1 trans-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(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$^{31}P-\{^{1}H\}$ 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$^{31}P-\{^1H\}$ 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(θ=136°)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$^{31}P-\{^1H\}$ 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_6H_4OMe)$_3$	2058.3	194
P(o-C_6H_4Me)$_3$	2066.6	194
P(C_6F_5)$_3$	2090.9	184
PCy_3	2056.4	170
PBz_3	2066.4	165
PPh_2(i-Pr)	—	150
P(p-C_6H_4OMe)$_3$	2066.1	145
P(p-C_6H_4Me)$_3$	2066.7	145
PPh_3	2068.9	145
P(p-C_6H_4F)$_3$	2071.3	145
P(p-C_6H_4Cl)$_3$	2072.8	145
$PMePh_2$	2067.0	136
PMe_2Ph	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) ν_{sym}(CO) of Ni(CO)$_3$PR$_3$ Complex.

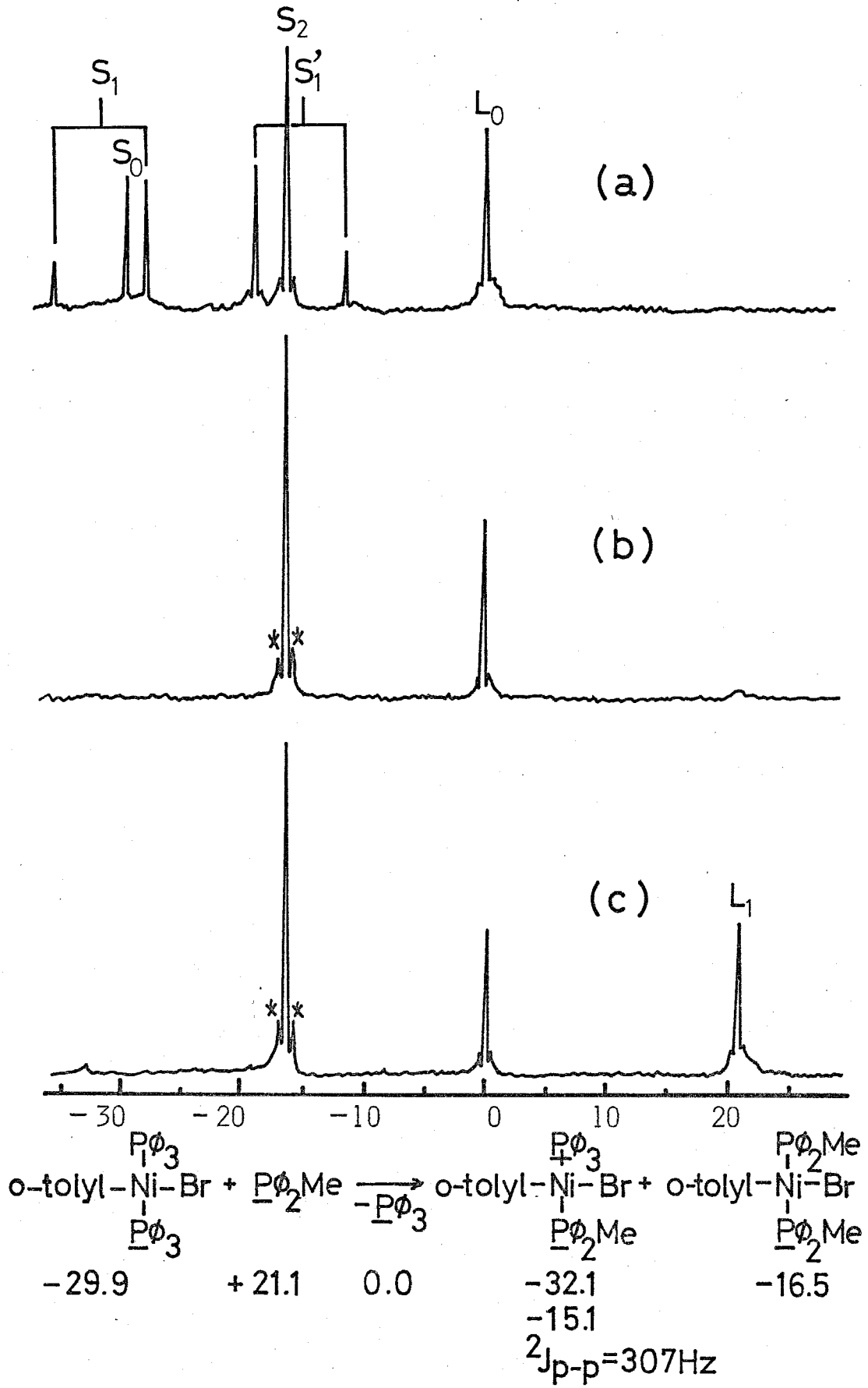


Fig 2-1. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with PPh_2Me at $-36^{\circ}C$. PPh_2Me/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 4(c).

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-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)_2]$ による吸収と帰属される。この錯体を別途合成し，$^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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も 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 $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(PPh_2Me)]$ 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（$^2J_{P\text{-}P}$）は 307 Hz であった。

また，円錐角が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。

次に円錐角が145°で立体的に同一であるP(p-C$_6$H$_4$Cl)$_3$，P(p-C$_6$H$_4$F)$_3$，P(p-C$_6$H$_4$Me)$_3$，およびP(p-C$_6$H$_4$OMe)$_3$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。円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$_2$Me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，さらに大きな円錐角を有するP(C$_6$F$_5$)$_3$(θ=184°)や，o-置換トリフェニルホスフィンP(o-C$_6$H$_4$OMe)$_3$

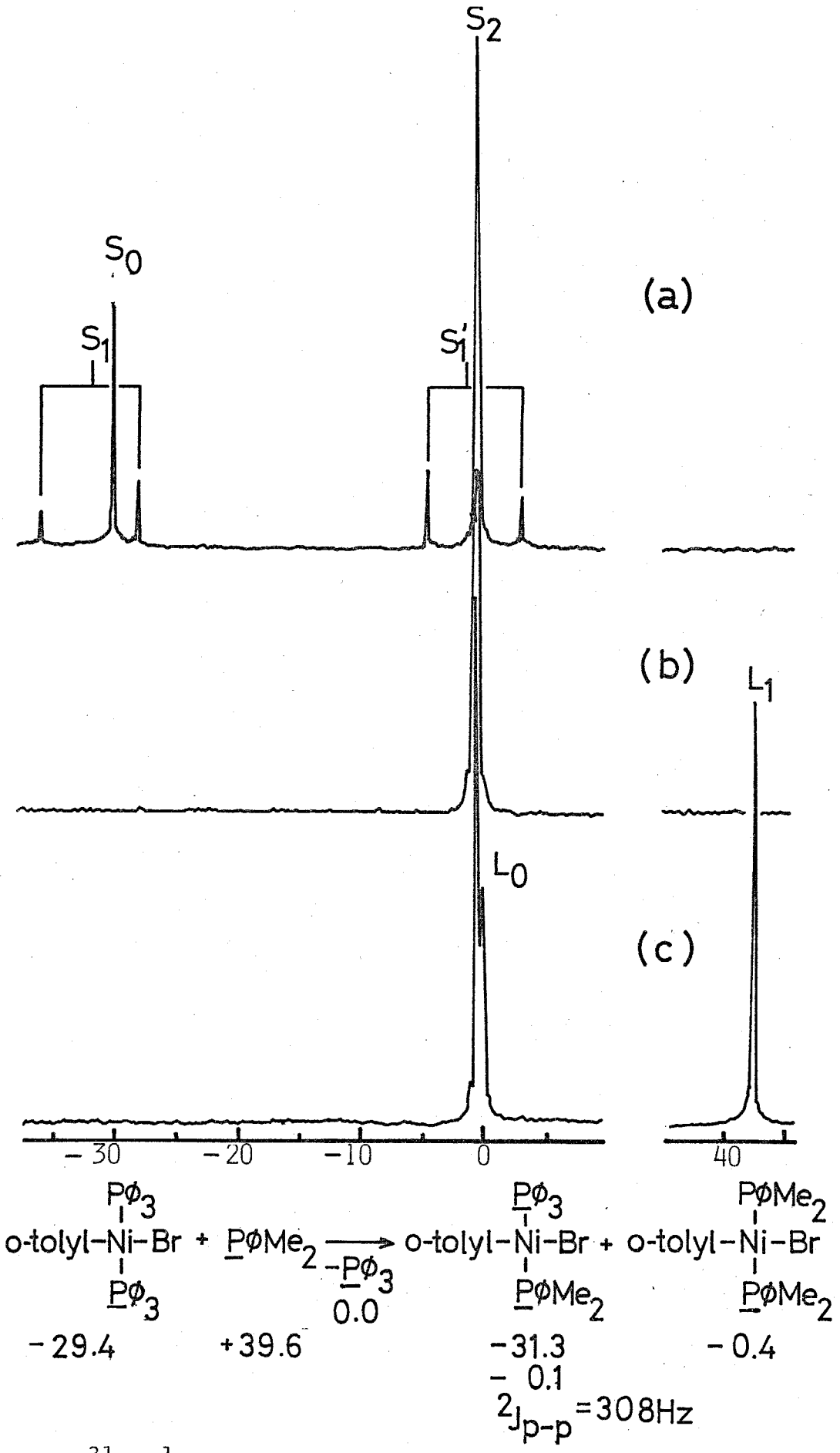
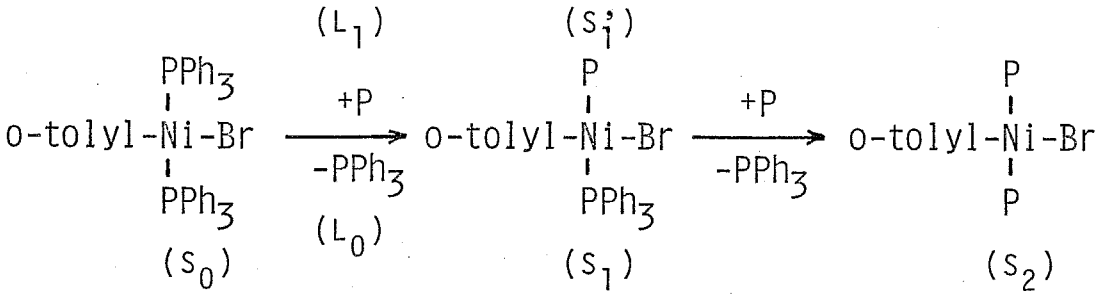


Fig 2-2. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $PPhMe_2$ at $-36^{\circ}C$.
$PPhMe_2$/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 4(c).

(194°), $P(o\text{-}C_6H_4Me)_3$ (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°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 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ 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 $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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，



($P=P(p\text{-}C_6H_4R)_3$, R: OMe, Me, F, Cl)

4倍（モル比）加えたときの $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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 $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ 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 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ L_1 と共に S_2 が増加し，一重線なので $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ が二つ置換した *trans*-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)\{P(p\text{-}C_6H_4R)_3\}_2]$ による吸収と帰属される。また，S_1 および S_1' の吸収は

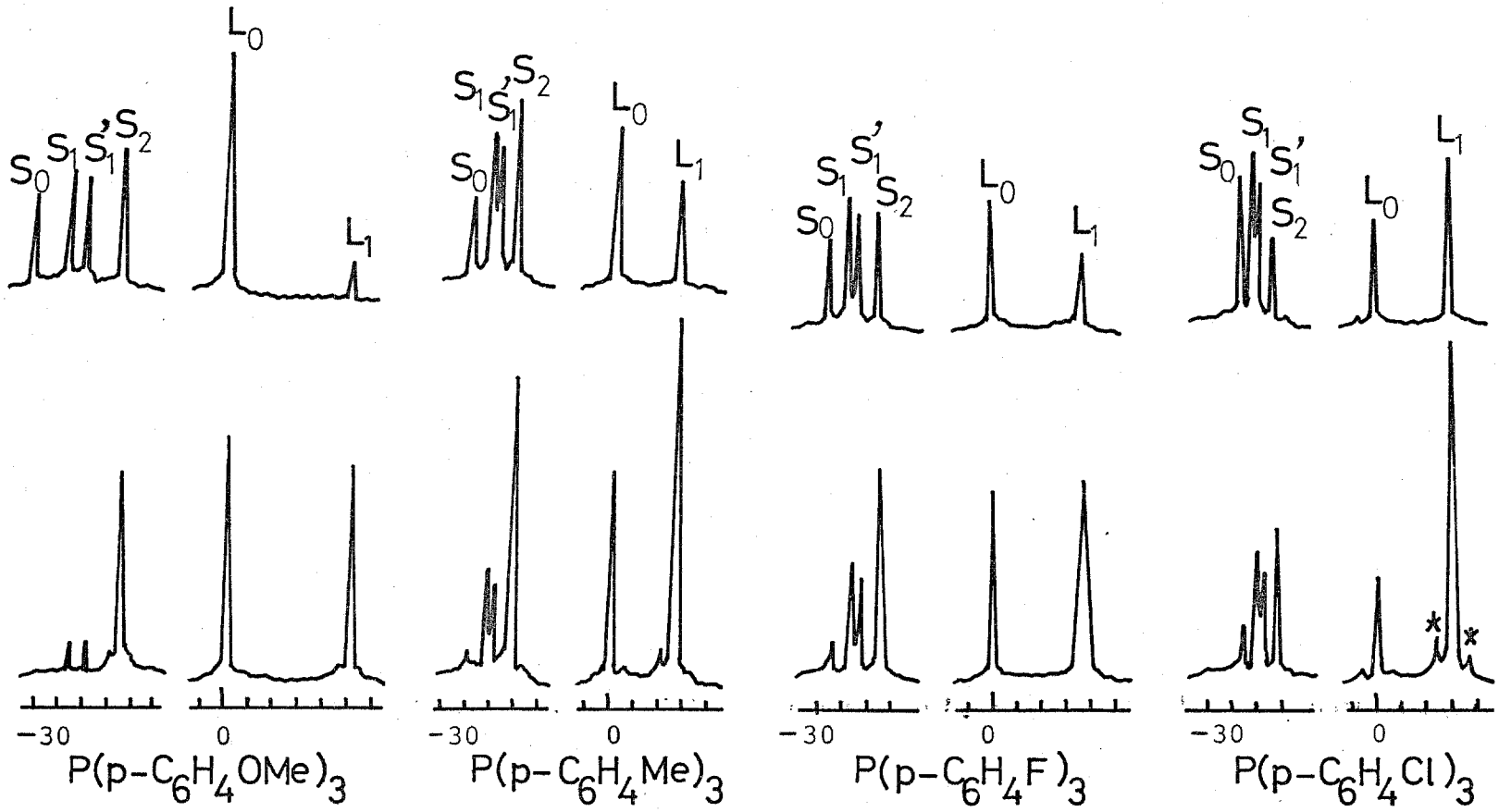


Fig 2-3. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibria of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$, (R=OMe, Me, F, Cl) at $-36^{\circ}C$. $P(p\text{-}C_6H_4X)_3$/Ni-complex=2 (upper), 4 (lower).

Table 2-2. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR data of ligand exchange equilibria $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ at $-36^{\circ}C$.

Ligand	Chemical Shift (ppm)					
	S_0	L_0	S_1	S_1'	S_2	L_1
$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$	29.9(s)	0(s)	28.7(d)	28.0(d)	26.5(s)	-5.2(s)
			$^2J(P\text{-}P)=307Hz$			
$P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$	29.9(s)	0(s)	29.1(d)	28.9(d)	28.1(s)	-2.6(s)
$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$	29.9(s)	0(s)	29.0(d)	28.7(d)	27.8(s)	-3.7(s)
			$^2J(P\text{-}P)=307Hz$			
$P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$	29.9(s)	0(s)	29.3(d)	29.2(d)	28.6(s)	-3.0(s)

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

$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$の添加によって表われ，二組の二重線に分れているので$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(p\text{-}C_6H_4R)_3\}]$錯体の$PPh_3$および$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$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$(^2J_{P-P})$ $=307\,Hz$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(a-1)で用いたホスフィン系と同じパターンの$^{31}P\{^1H\}$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を挟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 h_{L_0}/h_{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 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ L_1 の比 $(L_0)/(L_1)$ は

L_1	$(L_0)/(L_1)$
$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$	12.3
$P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$	3.0
$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$	2.2
$P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$	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 $P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$ の方が電子吸引性の置換基をもつ $P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$ 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 ^1H-NMRの変化

^1H-NMRにおいてニッケルに結合しているo-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に注目して，trans-[NiBr(o-CH_3-C_6H_4)(PPh_3)$_2$]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. ^{1}H-NMR data of ligand exchange equilibria [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$] with P(p-C_6H_4R)$_3$ at -36°C.

Ligand	S_0	o-CH_3 S_1 ppm	S_2
P(p-C_6H_4OMe)$_3$	2.29	2.34	2.36
P(p-C_6H_4Me)$_3$	2.30	2.32	2.36
P(p-C_6H_4F)$_3$	2.29	2.25	2.16
P(p-C_6H_4Cl)$_3$	2.28	2.23	2.14

S_0; [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$]

S_1; [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3){P(p-C_6H_4R)$_3$}]

S_2; [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$){P(p-C_6H_4R)$_3$}$_2$]

[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$] (S_0) 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PPh_3が置換した[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3){P(p-C_6H_4R)$_3$}] (S_1, S_1') と二つPPh_3が置換した[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$){P(p-C_6H_4R)$_3$}$_2$] (S_2) 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逆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o-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o-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*-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(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錯体に亜リン酸トリメチルを1，2，および4倍モル加えた場合の$^{31}P-\{^1H\}$ 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7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$P(OMe)_3$が二つ置換した[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$){$P(OMe)_3$}$_2$](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[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3){$P(OMe)_3$}]錯体に配位しているPPh_3と$P(OMe)_3$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($^2J_{P-P}$)=437 Hzが得られた。さらに興味あることは，2，4倍モルと

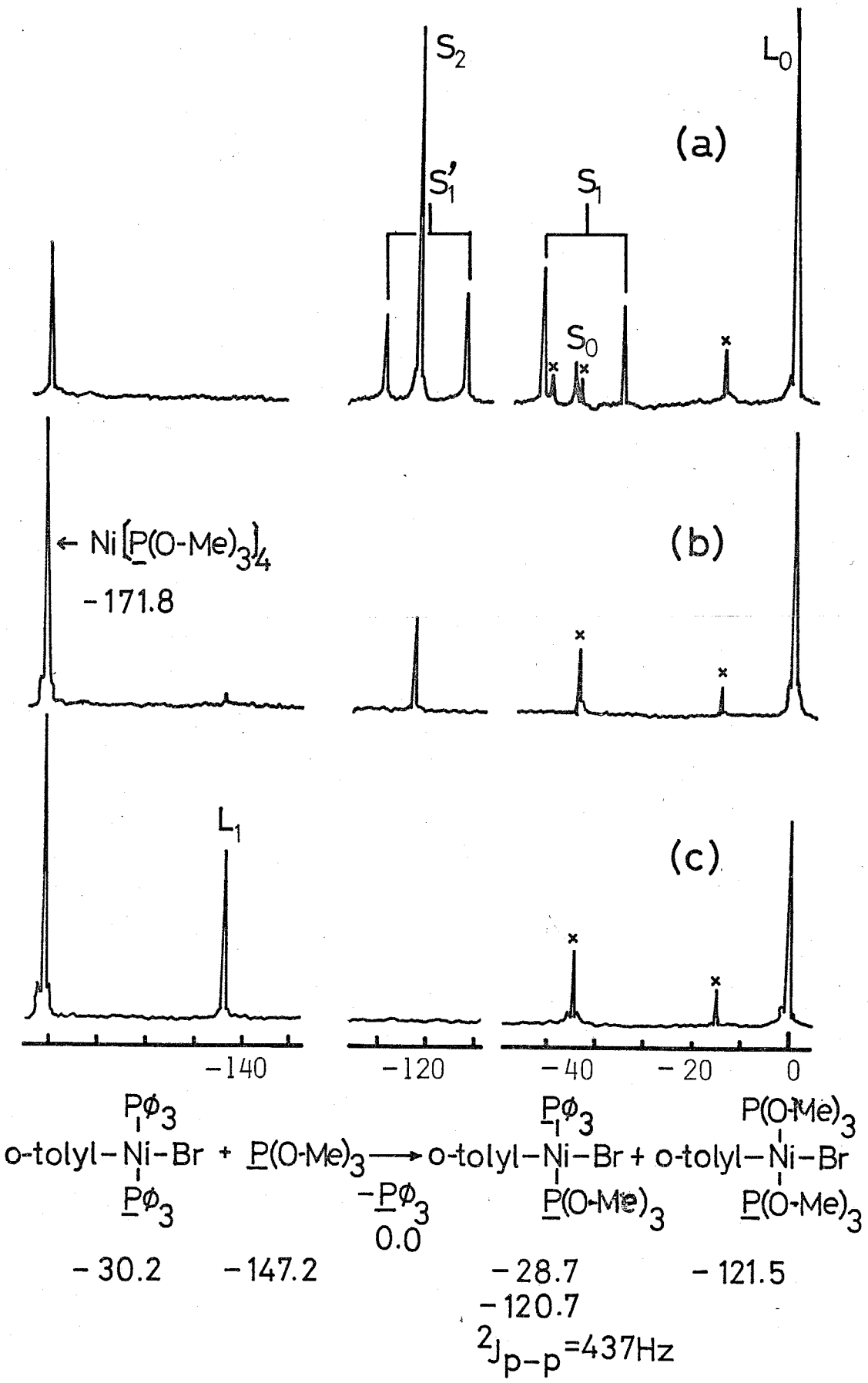


Fig 2-4. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(OMe)_3$ at -36°C.
$P(OMe)_3$/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 4(c).
* impurity.

$P(OMe)_3$（L_1）の添加量を増加させるとL_0，L_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$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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$[Ni\{P(OMe)_3\}_4]$錯体[10]，−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$[Ni\{P(OEt)_3\}_4]$錯体[10]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$o\text{-}CH_3C_6H_4Br$の生成する還元的脱離反応と$[o\text{-}CH_3C_6H_4-$

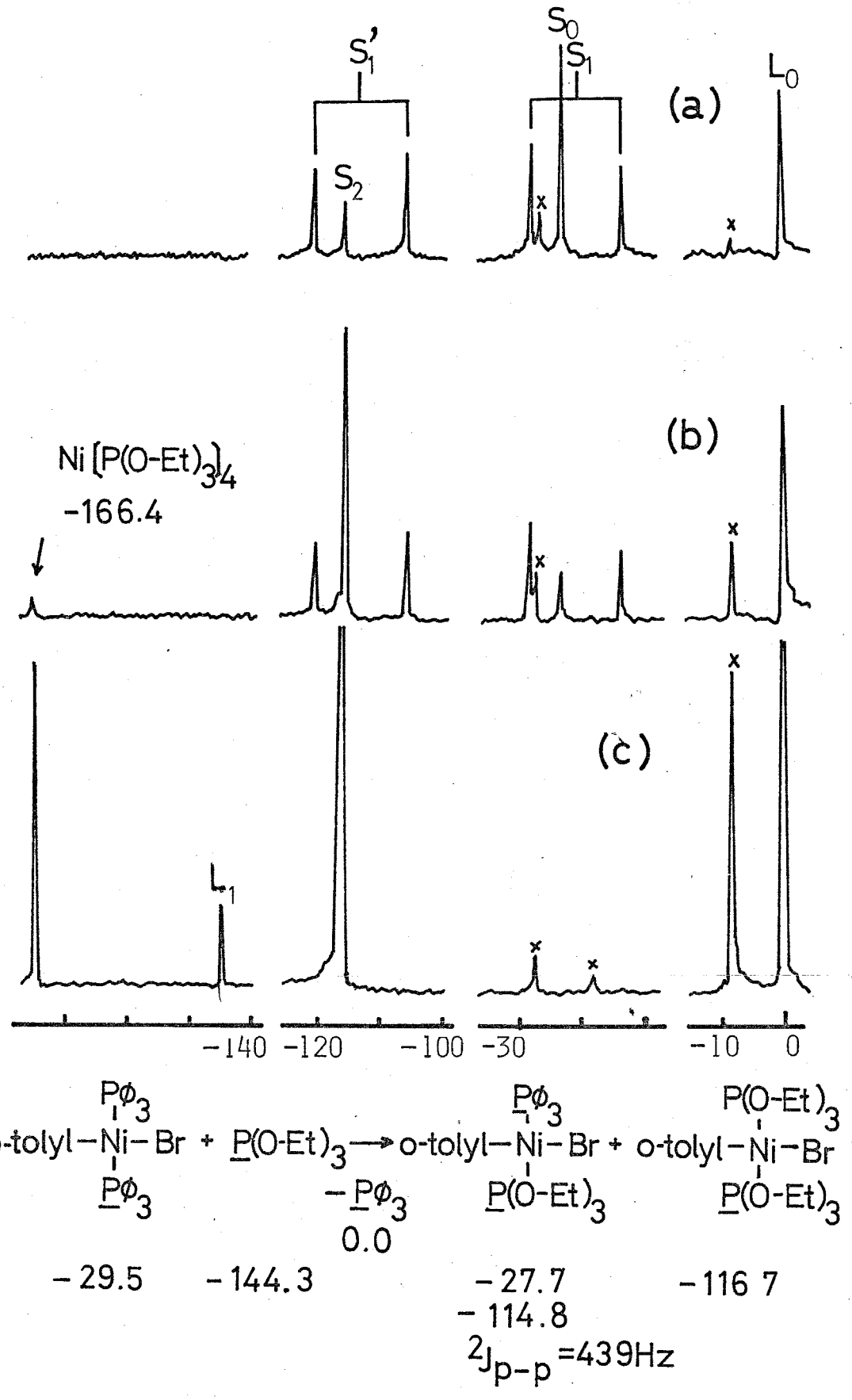


Fig 2-5. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(OEt)_3$ at -36°C.
$P(OEt)_3$/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 4(c).
* impurity.

$P(OR)_3]^+Br^-$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[11]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が一般的である[12]。しかし，本実験の *trans*-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$型の錯体に於いては，$^{31}P\{^1H\}$ 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，$o\text{-}CH_3C_6H_4Br$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0価ニッ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。一方

$$\text{aryl-Br} + \text{P(aryl)}_3 \xrightarrow{Ni^{2+}} [\text{aryl-P(aryl)}_3]^+Br^-$$

が知られているので $[o\text{-}CH_3C_6H_4\text{-}P(OR)_3]^+Br^-$ の行方を $^{31}P\{^1H\}$ 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 $P(OR)_3$, L_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，$[Ni\{P(OR)_3\}_{4-n}(PPh_3)_n]$ ($n=1\sim4$) に相当する吸収が認められないことから，$[Ni\{P(OR)_3\}_4]$ は次のような反応経路で生成するものと考えられる。

$$o\text{-tolyl-Ni(PPh}_3\text{)}_2\text{-Br} + 2P(OR)_3 \longrightarrow o\text{-tolyl-Ni(P(OR)}_3\text{)}_2\text{-Br} \quad \text{---(2-1)}$$

$$o\text{-tolyl-Ni(P(OR)}_3\text{)}_2\text{-Br} + 3P(OR)_3 \longrightarrow [Ni\{P(OR)_3\}_4] + o\text{-}CH_3C_6H_4Br \quad \text{---(2-2)}$$

あるいは $[o\text{-tolyl-}P(OR)_3]^+Br^-$

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$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$配位子の方がより強い塩基にもかゝわらず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（$\theta=107°$），および，エチルホスファイト（$\theta=109°$）はこゝ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o-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$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$（$\theta=130°$）と$P(OPh)_3$（$\theta=128°$）による配位子置換反応を試みた。$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$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，$[NiBr(o\text{-}CH_3$-

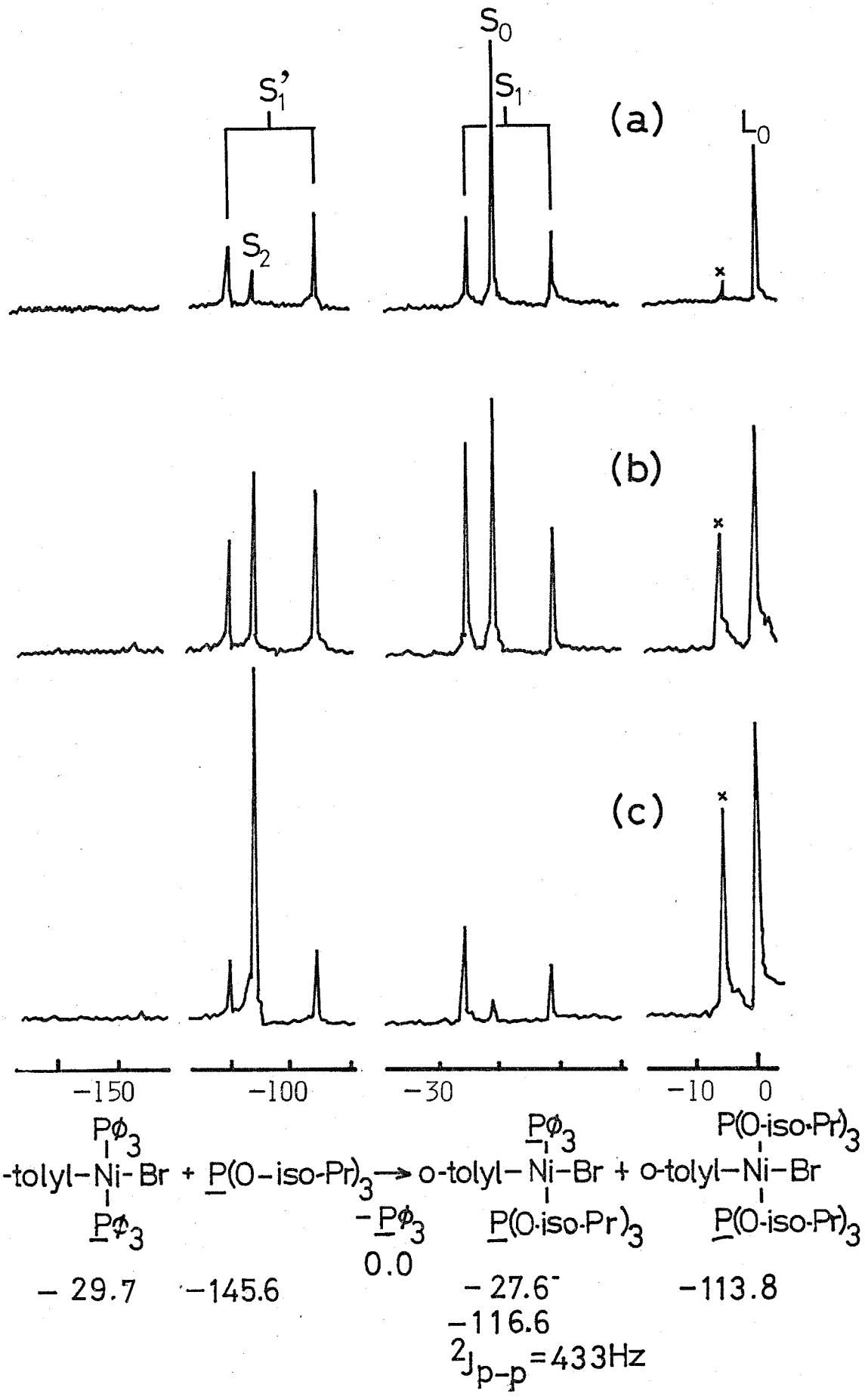


Fig 2-6. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(O\text{-iso-Pr})_3$ at $-36^{\circ}C$. $P(O\text{-iso-Pr})_3$/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 4(c). * impurity.

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

Ligand	S_2	S_1'	S_1	S_0	L_0	L_1	notice
			ppm				
$P(o\text{-}C_6H_4OMe)_3$				-30.1s		+31.0s	
$P(o\text{-}C_6H_4Me)_3$				-29.2s		+23.6s	
$P(C_6F_5)_3$				-29.4s		+68.7m	
PBz_3	-19.1s	-20.7d	-30.0d	-29.4s	0s	+5.0s	
$PPh_2(i\text{-}Pr)$	-32.5s	-36.1d	-28.7d	-29.4s	0s	-5.4s	
		$^2J(P-P)=362Hz$					
$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$	-26.5s	-28.0d	-28.7d	-30.1s	0s	+5.2s	
		$^2J(P-P)=307HZ$					
$P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$	-28.1s	-28.9d	-29.1d	-29.9s	0s	+2.6s	
PPh_3					0s		
$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$	-27.8s	-28.7d	-29.0d	-29.9s	0s	+3.7s	
		$^2J(P-P)=307Hz$					
$P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$	-28.6s	-29.2d	-29.3d	-29.9s	0s	+3.0s	
PPh_2Me	-16.5s	-15.1d	-32.1d	-29.9s	0s	+21.1s	
		$^2J(P-P)=307Hz$					
$PPhMe_2$	- 0.4s	- 0.1d	-31.3d	-29.4s	0s	+39.6s	
		$^2J(P-P)=308Hz$					
$P(OPh)_3$		-105.4d	-29.0d	-29.2s	0s	-132.8s	
		$^2J(P-P)=453Hz$					
$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$	-113.8s	-116.6d	-27.6d	-29.7s	0s	-145.6s	
		$^2J(P-P)=433Hz$					
$P(O\text{-}Et)_3$	-116.7s	-114.8d	-27.7d	-29.5s	0s	-144.3s	-166.5s
		$^2J(P-P)=439Hz$					
$P(O\text{-}Me)_3$	-121.5s	-120.7d	-28.7d	-30.2s	0s	-147.2s	-171.8s
		$^2J(P-P)=437Hz$					

s : singlet, d : doublet.

C_6H_4)(PPh_3){$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$}]のカップリング定数($^2J_{P\text{-}P}$)=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ゝわらず，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（θ=107°）や$P(OEt)_3$配位子（θ=109°）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（θ=128°）については立体的に$P(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$配位子（θ=130°）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$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$（θ=

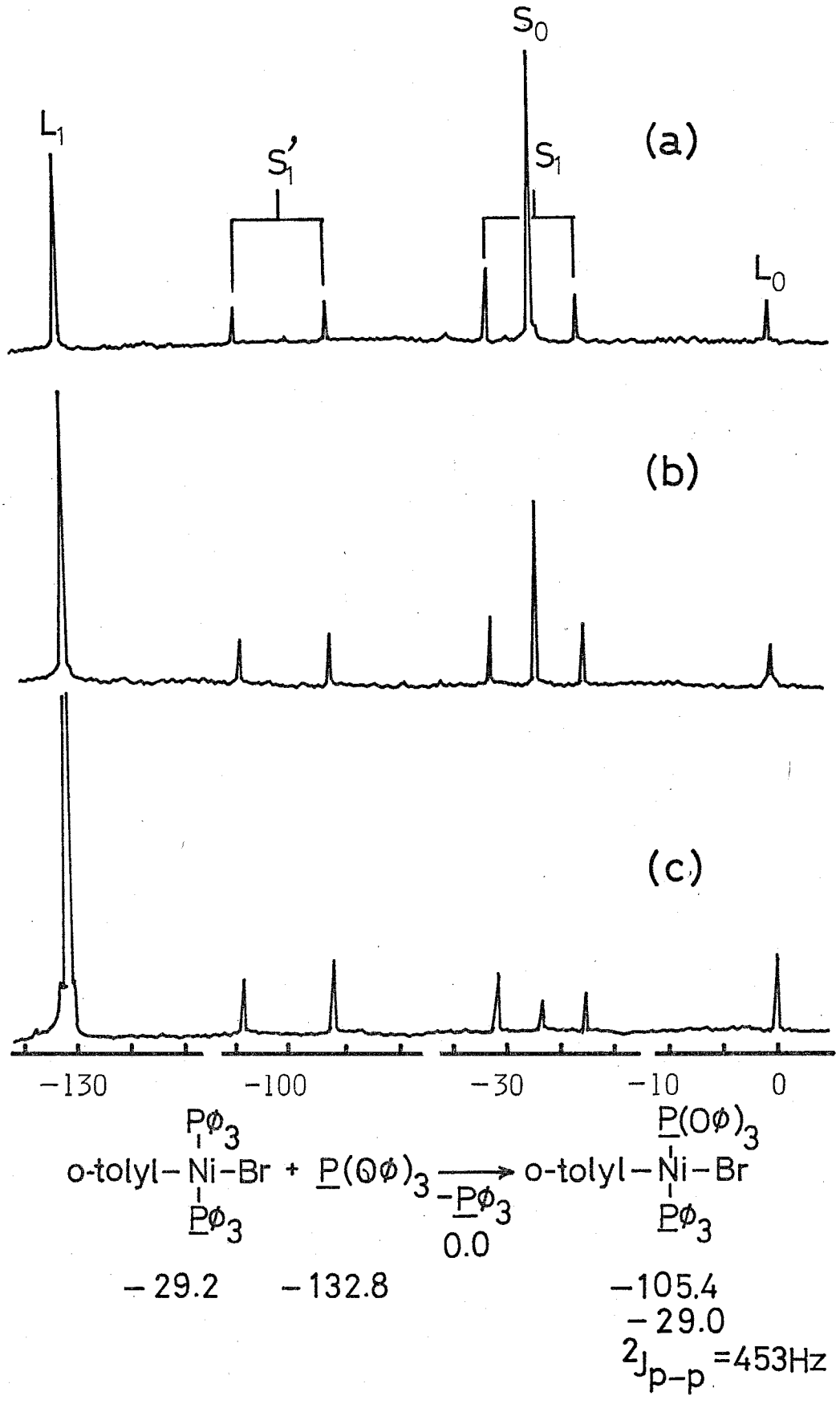


Fig 2-7. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of ligand exchange equilibrium of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(OC_6H_5)_3$ at -36°C. $P(OC_6H_5)_3$/Ni-complex = 1(a), 2(b), and 10(c).

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。o-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は 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。

$$\underset{(122^0)}{PPhMe_2} \approx \underset{(136^0)}{PPh_2Me} > \underset{(145^0)}{P(p\text{-}C_6H_4R)_3}$$

PBz_3 ⋙ $P(o\text{-}C_6H_4R)_3$

(165^0) (194^0)

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。

$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$(145^0) ＞ $P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$

$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$ ＞ $P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$

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。

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. Whitsides, 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) 裳華房.

第3章 $^{31}P-\{^1H\}$, $^{13}C-\{^1H\}$ NMRによるtrans-ブロモ-(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，Chatt[1]らにより合成されているハロゲノ(アリール)ビス(三級ホスフィン)ニッケル(II)錯体，$[NiX(aryl)(PR_3)_2]$，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わらず大変安定であり，取扱いが簡単であるため，有機溶媒に可溶なニッケル(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]，$[Ni(aryl)(PR_3)_2L]^+$，(L = 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や二量化[3~5]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-ブロモ(o-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II), [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(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について前章で述べた。[6)]

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, [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(amine)$_2$]が生成することを見い出した。

$$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$$

$$\underset{PPh_3}{\overset{amine}{\rightleftharpoons}} [NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)]$$

$$\underset{PPh_3}{\overset{amine}{\rightleftharpoons}} [NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2] \quad -(3\text{-}1)$$

本章では$^{31}P\text{-}\{^1H\}$ NMRおよび$^{13}C\text{-}\{^1H\}$ NMRを併用して*trans*-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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，守谷ら[7]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（64.2mg, 0.09mmole）を入れ，真空乾燥後，窒素気流中で所定量の0.02moldm^{-3}となるようにクロロベンゼン溶媒を加え，充分撹拌溶解させる。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時間かきまぜたのち，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，$^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR，$^{13}C-\{^{1}H\}$ 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。$^{31}P-$，$^{13}C-\{^{1}H\}$ NMR測定は共に-36℃~25℃の温度範囲で行なった。$^{31}P-$，$^{13}C-\{^{1}H\}$ 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いものがある。）により測定した。化学シフトは$^{31}P-\{^{1}H\}$ 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，$^{13}C-\{^{1}H\}$ NMRはTMSを基準にした。

2-4）$^{31}P-\{^1H\}$ NMRの定量性についての検討

$^{31}P-\{^1H\}$ 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$^{31}P\{^1H\}$ 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$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$錯体と$P(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3$，140 ppmの$PPh_3$と$P(OPh)_3$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$^{13}C-\{^1H\}$ NMRにおいて見られるNOE効果は$^{31}P-\{^1H\}$ 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。

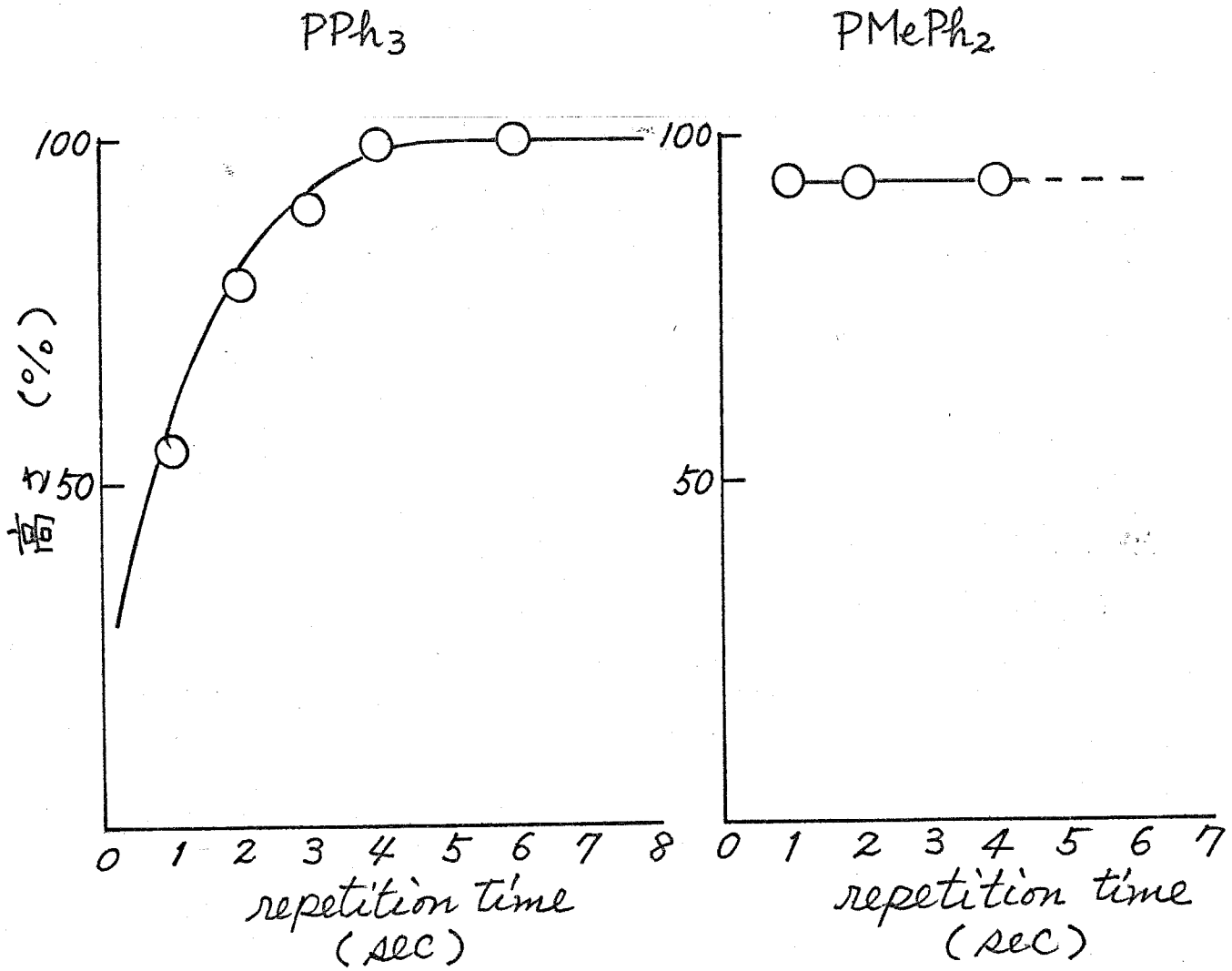
この章ではトリフェニルホスフィン配位子のみを用いるので$^{31}P-\{^1H\}$ NMRの面積強度の測定にはNOE効果を考慮する必要がなく，面積比から計算される化学種の濃度には定量性がある。

3 実験結果と考察

3-1） 置換反応の一般的特徴

trans-$[NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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$^{13}C-\{^1H\}$ NMRを測定する際に炭素種が少なくて，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 $^{31}P-\{^1H\}$ 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$^{31}P-\{^1H\}$ 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）$[N]_0/[M]_0=1$，（$[N]_0$＝アミンのモル濃度，$[M]_0$＝M錯体のモル濃度の比）において−29.4ppm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−36.9ppmに新しい吸収S_1が観測される。図3-2（b）$[N]_0/[M]_0=2$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）$[N]_0/[M]_0=4$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，trans-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(C_4H_9N)_2][S_2]$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−36.9ppmのS_1の吸収はモノ置換錯体$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)$-

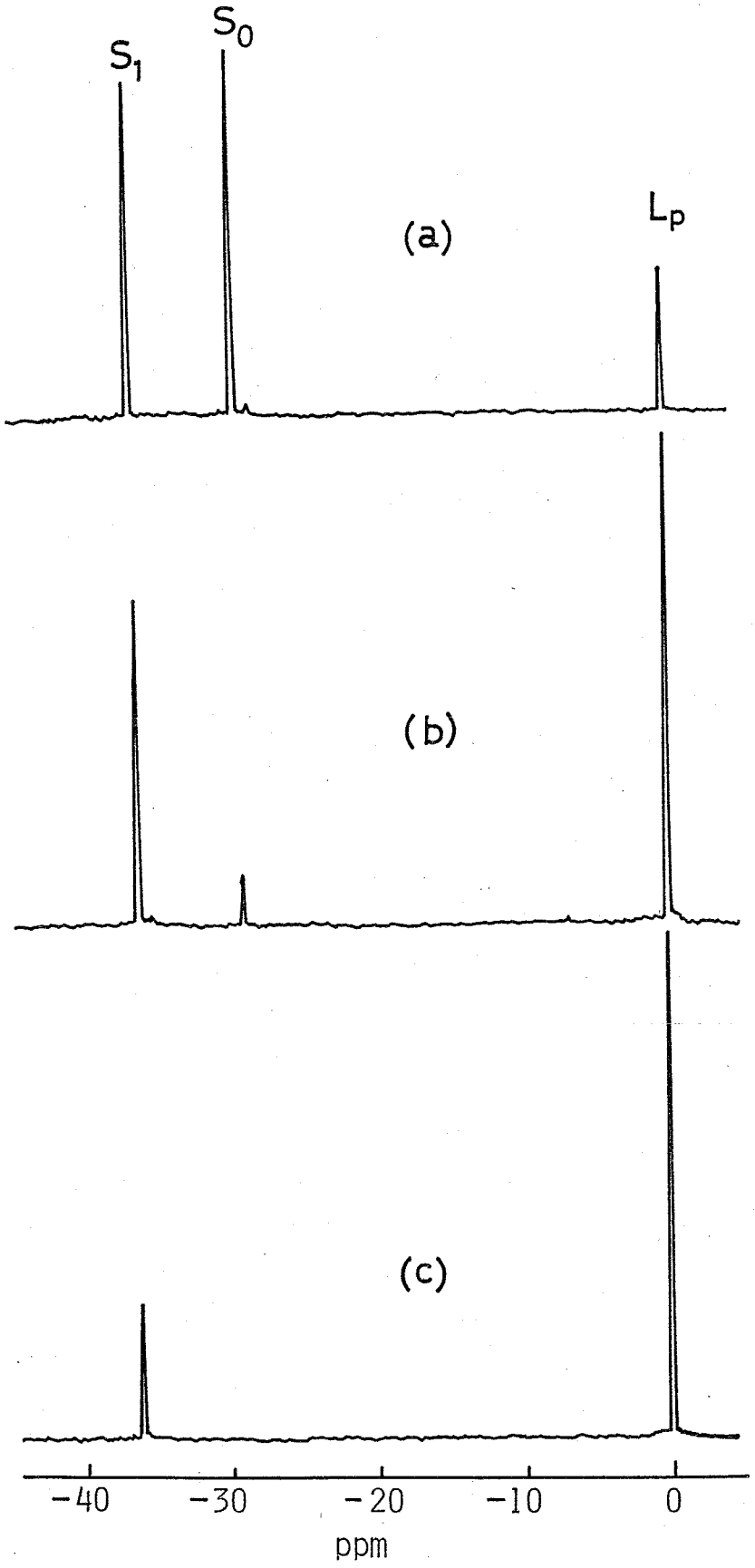


Fig 3-2. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra in the substitution of M-complex with pyrrolidine at the $[C_4H_9N]_0/[M]_0$ molar ratio of 1(a), 2(b), or 4(c) at -24°C

(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$^{31}P-\{^1H\}$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と見なすことが出来る。置換反応が二置換錯体[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)(C_4H_9N)$_2$]まで進行しているか否かは$^{31}P-\{^1H\}$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，$^{13}C-\{^1H\}$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錯体ーピロリジン系の$^{13}C-\{^1H\}$NMRスペクトルである。図3-3(α)にはM錯体のo-トリル基のメチル炭素{S_o(Me)=26.27 ppm}と遊離のピロリジンのα炭素{$L_N(\alpha)$=47.12 ppm}，β炭素{$L_N(\beta)$=25.78 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

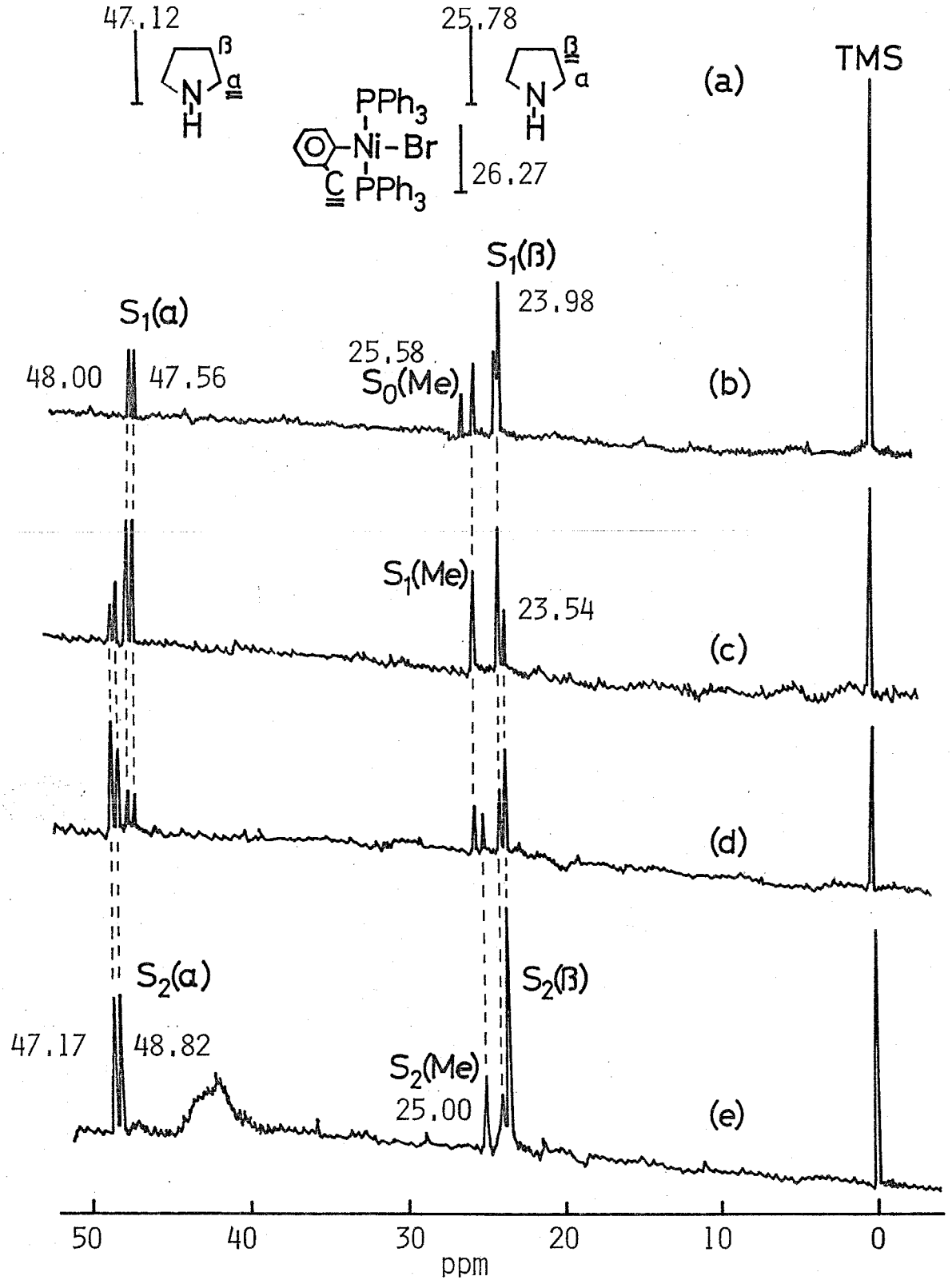


Fig 3-3. $^{13}C-\{^{1}H\}$ NMR spectra in the substitution of PPh_3 ligands in M-complex with pyrrolidine at the $[C_4H_9N]_0/[M]_0$ molar ratio of 1(b), 2(c), 4(d), and 8(e) measured at -20°C. The top spectrum (a) is that of free pyrrolidine.

測される。図3-3（b）は$[N]_0/[M]_0=1$の場合の$^{13}C-\{^1H\}$ 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_o(Me)の吸収が減少している。ピロリジンとM錯体の比をさらに増加すると図3-3（c）に見られるようにS_o（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$^{31}P-\{^1H\}$ 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[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)-

$(PPh_3)(C_4H_9N)]$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$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(C_4H_9N)_2]$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2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

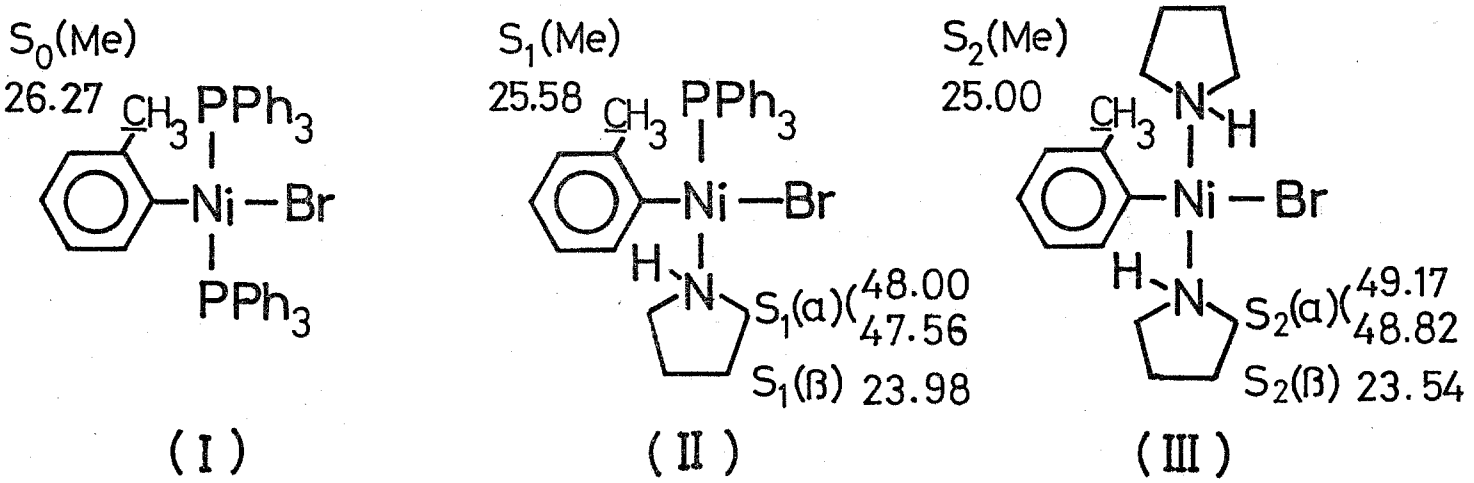


Fig 3-4. Assignment of $^{13}C-\{^{1}H\}$ NMR signals.

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，トランス体とシ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疑問である。もう一つの解釈はPPh_3とo-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，o-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来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2本に別れ，その2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$^{31}P\{^1H\}$ NMRを測定すればo-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°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解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，そのいづれかを決める充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（α）$[N]_0/[M]_0=4$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（α）に見られた$S_2(\beta)$，$S_2(\alpha)$および$S_2(Me)$の他に40～44 ppmにブロードな吸収が観測された。これは$^{13}C-\{^1H\}$ 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，変化したものと思われる。

以上の$^{31}P-$，$^{13}C-\{^1H\}$ NMRスペクトルから（3－1）式の置換反応でモノ置換錯体$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)]$，さらに二置換錯体$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2]$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

$$trans\text{-}Ni(PEt_3)_2(o\text{-}tolyl)Cl + Py \rightarrow trans\text{-}Ni(PEt_3)_2(o\text{-}tolyl)Py^+ + Cl^-$$

のように塩素が解離してピリジンが配位したカチオニックな錯体の生成が主張されている。そこで本実験の錯体が $[Ni(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)]^+Br^-$，あるいは $[Ni(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2]^+Br^-$ 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，$^{31}P\{^1H\}$ NMRと対比して考えると，遊離の PPh_3，(L_P)，元の錯体 [NiBr-

Table 3-1. Conductivity data

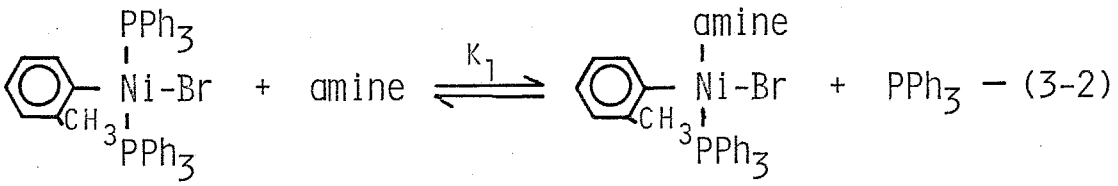
Compound	$\times 10^{-1}$ μS/cm	Solvent
$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ + Pyridine*	11.0	CH_2Cl_2
$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ + Pyridine*	8.1	CH_2Cl_2
$[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ + Pyridine*	1.1	CH_2Cl_2
$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ + Pyrrolidine**	0.8	CH_2Cl_2
$(C_2H_5)_4NI$	39.0	CH_2Cl_2
Pyridine	0.8	CH_2Cl_2
	0.8	CH_2Cl_2

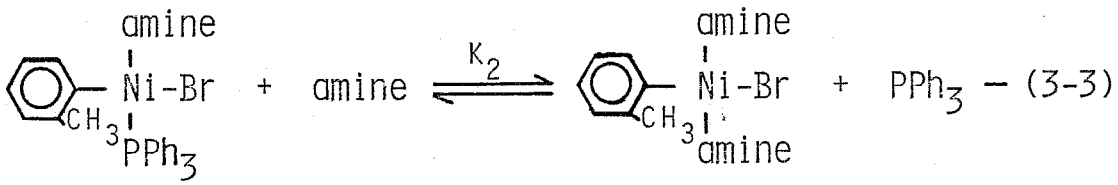
* molar ratio [Py]/[Complex]=10, ** [Py]/[Complex]=2.
condition: 0.002 mol dm^{-3}.

$(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$, (S_0), および$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)]$, (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，$^{13}C\{^1H\}$ 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-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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

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

アミンに関する物質収支は

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

ニッケルに関する物質収支は

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

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$^{31}P-\{^1H\}$ 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

$$K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]} \qquad K_2 = \frac{[S_2][L_p]}{[S_1][L_N]}$$

から，K_1 ，K_2 が導びかれる。しかし，二置換錯体 $[S_2]$ 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 trans-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)-(PPh_3)$_2$]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[8]が提案したモデルから求めたホスフィンの円錐角（θ）の大小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選び[11,12,13]，M－N結合距離の平均値を1.95 Å（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のように一つずつのRの張る角の$\frac{\theta}{2}$

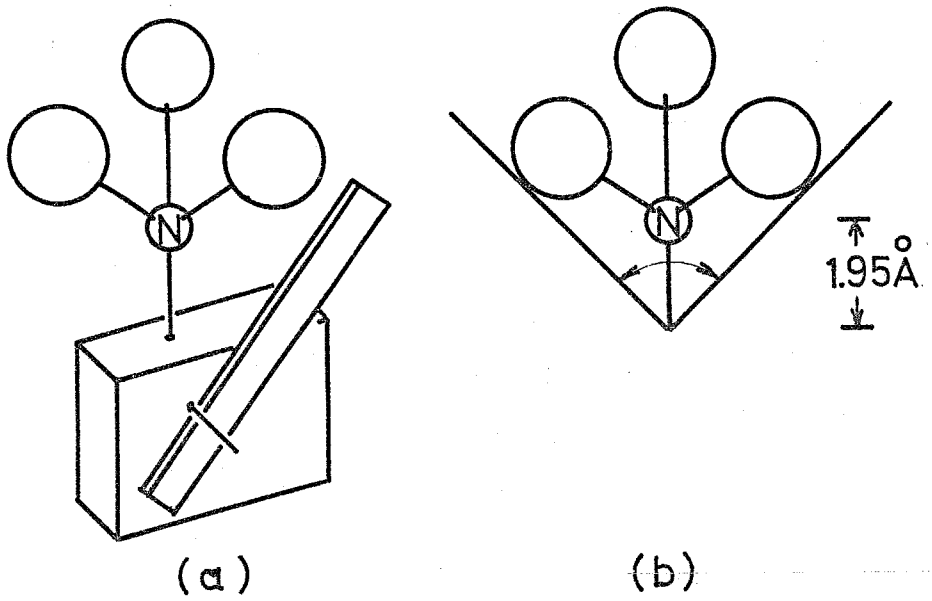


Fig 3-5. (a) Ligand angle measuring device, (b) the ligand cone.

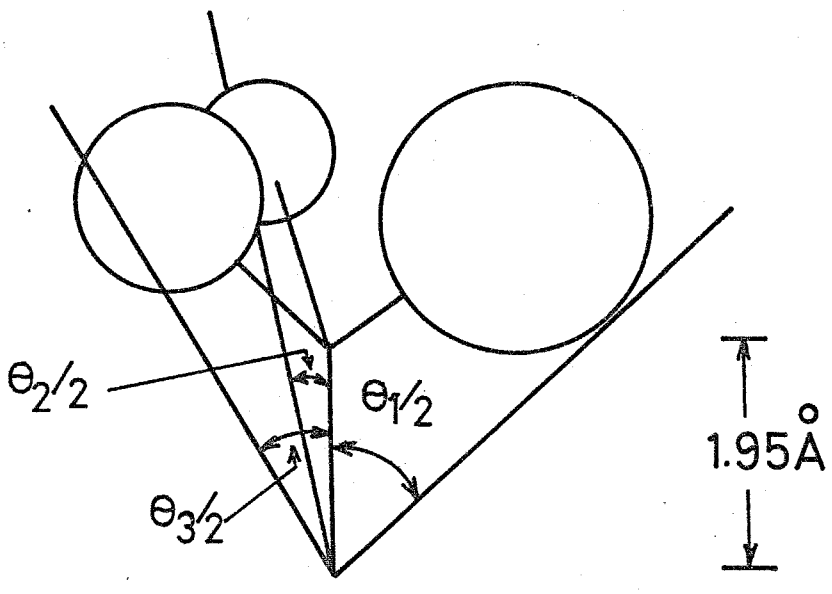


Fig 3-6. Method of measuring cone angle for unsymmetrical ligands.

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 $^{31}P\{^1H\}$ 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 Amime 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

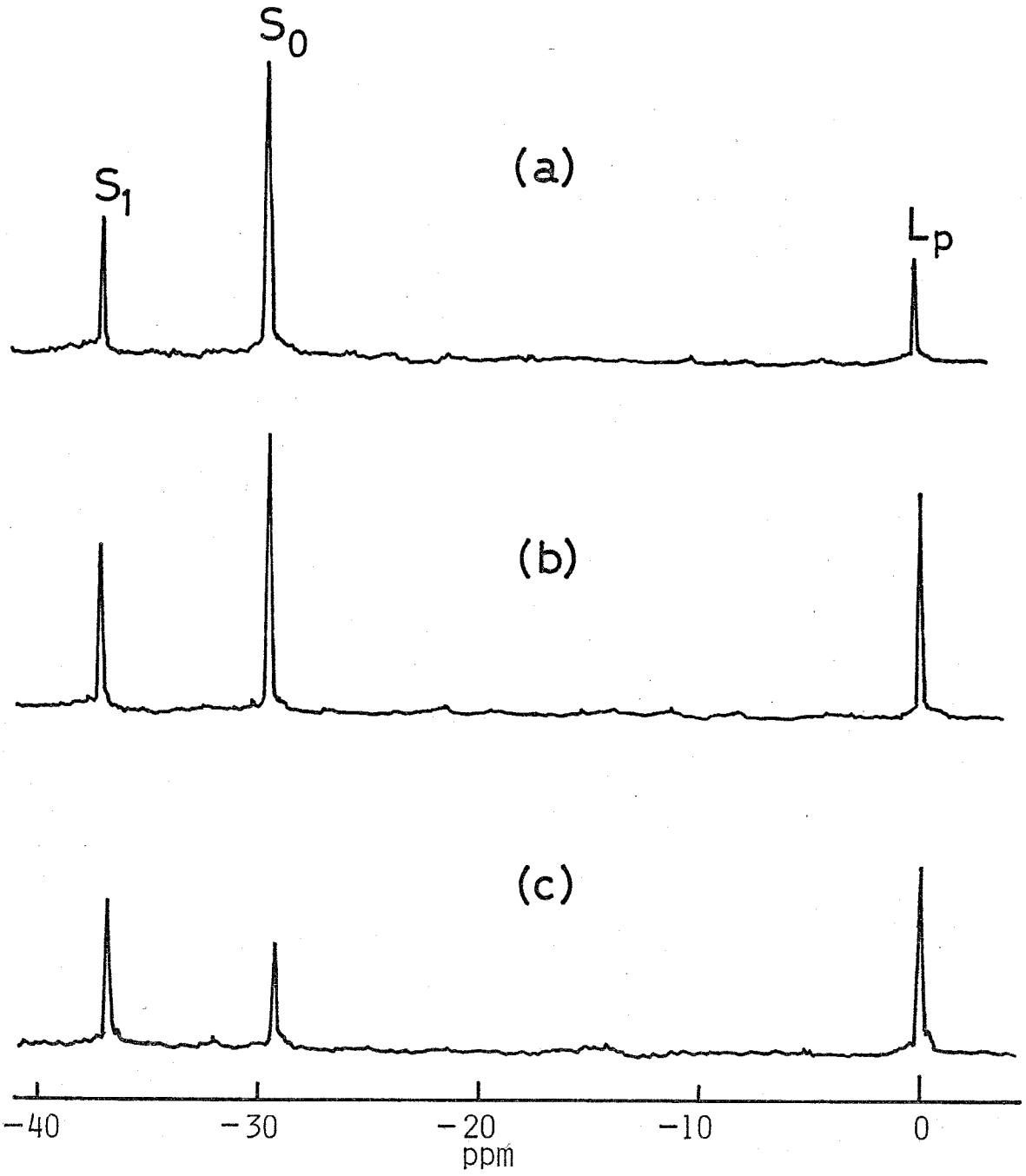


Fig 3-7. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra in the substitution of PPh_3 ligands in M-complex with pyridine at -20°C at the molar ratio of $[pyridine]_0/[M]_0$ = 5(a), 10(b), or 20(c).

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

L	$K_1 x 10^{-2}$	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)か，立体的効果（円錐角=θ）が置換反応に効いているのかはっきりしない。

図3-7（a）の条件で^1H－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}P-$\{^1H\}$ NMRスペクトルの比較からモノ置換錯体[$NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(C_5H_5N)$]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のでニ置換錯体[$NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(C_5H_5N)_2$]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

γ-ピコリン ($K_1 = 20$) ($\theta = 119°$) > ピリジン ($K_1 = 8.6$) ($\theta = 119°$) ≫ キノリン ($K_1 = 0.4$) ($\theta = 129°$)

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 ($\theta = 140°$) 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 ($\theta = 110°$) 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 {[アニリン誘導体] / [M錯体] = 20 (モル比)} の $^{31}P\{^1H\}$ 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

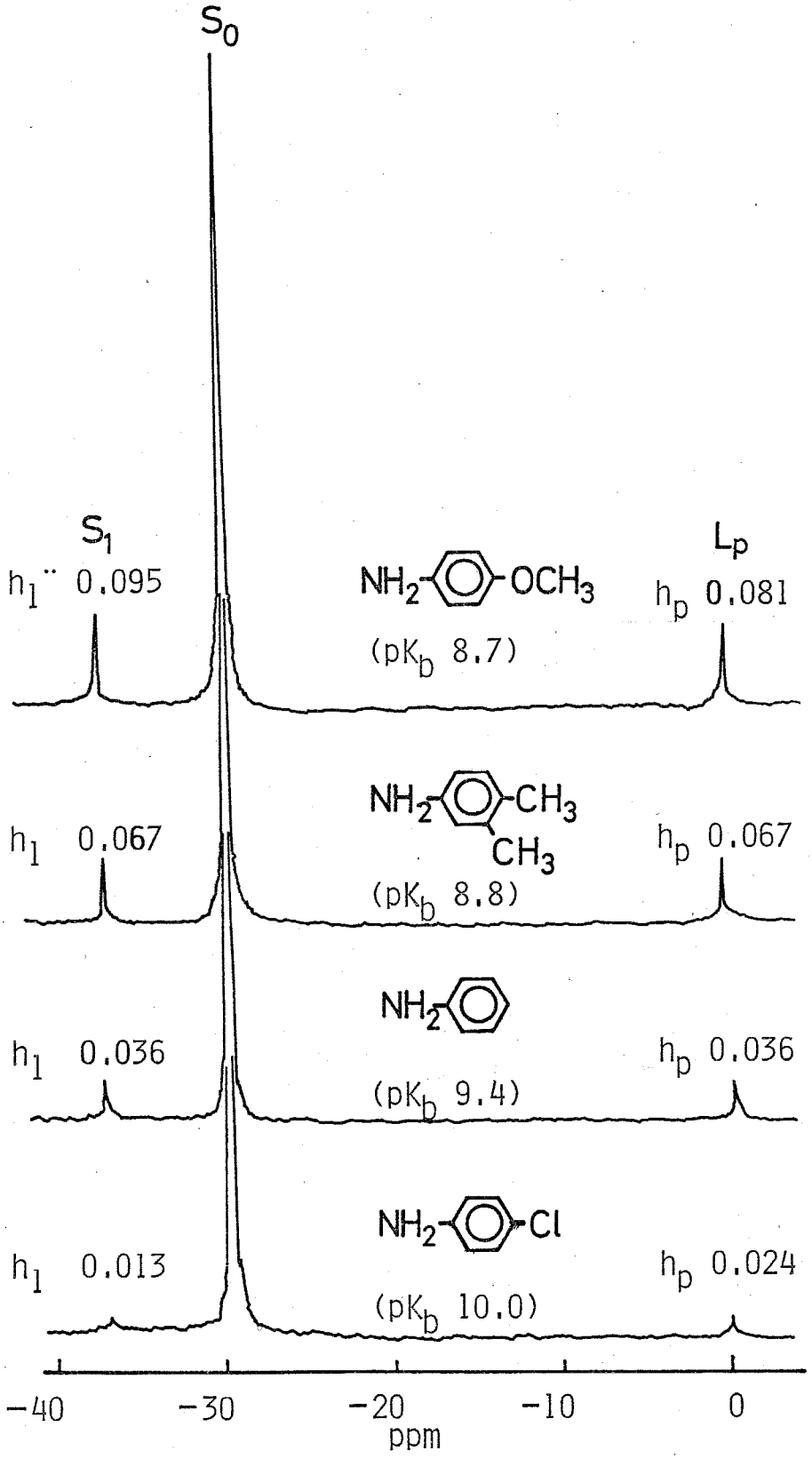


Fig 3-8. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra in the substitution of M-complex with substituted aniline at the molar ratio of $[aniline]_0/[M]_0 = 20$ at $-20^{\circ}C$.

これらの結果から

p-メトキシアニリン ＞ 3,4-ジメチルアニリン ＞ アニリン ＞ p-クロロアニリン
（$K_1=0.39$）　（$K_1=0.12$）　（$K_1=0.05$）　（$K_1=0.02$）

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（$\theta=110°$）が同じなので，第2章図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つ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（$pK_b=2.8\sim3.4$）がほとんど同じで，立体的に異なるブチルアミン（$\theta=105°$），ジブチルアミン（$\theta=125°$），そしてトリブチルアミン（$\theta=151°$）とM錯体との置換反応{$NH_n(n\text{-}C_4H_9)_{3-n}$，$(n=1\sim3)$／[M] = 6}を−20°Cにおいて検討した。その場合の$^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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

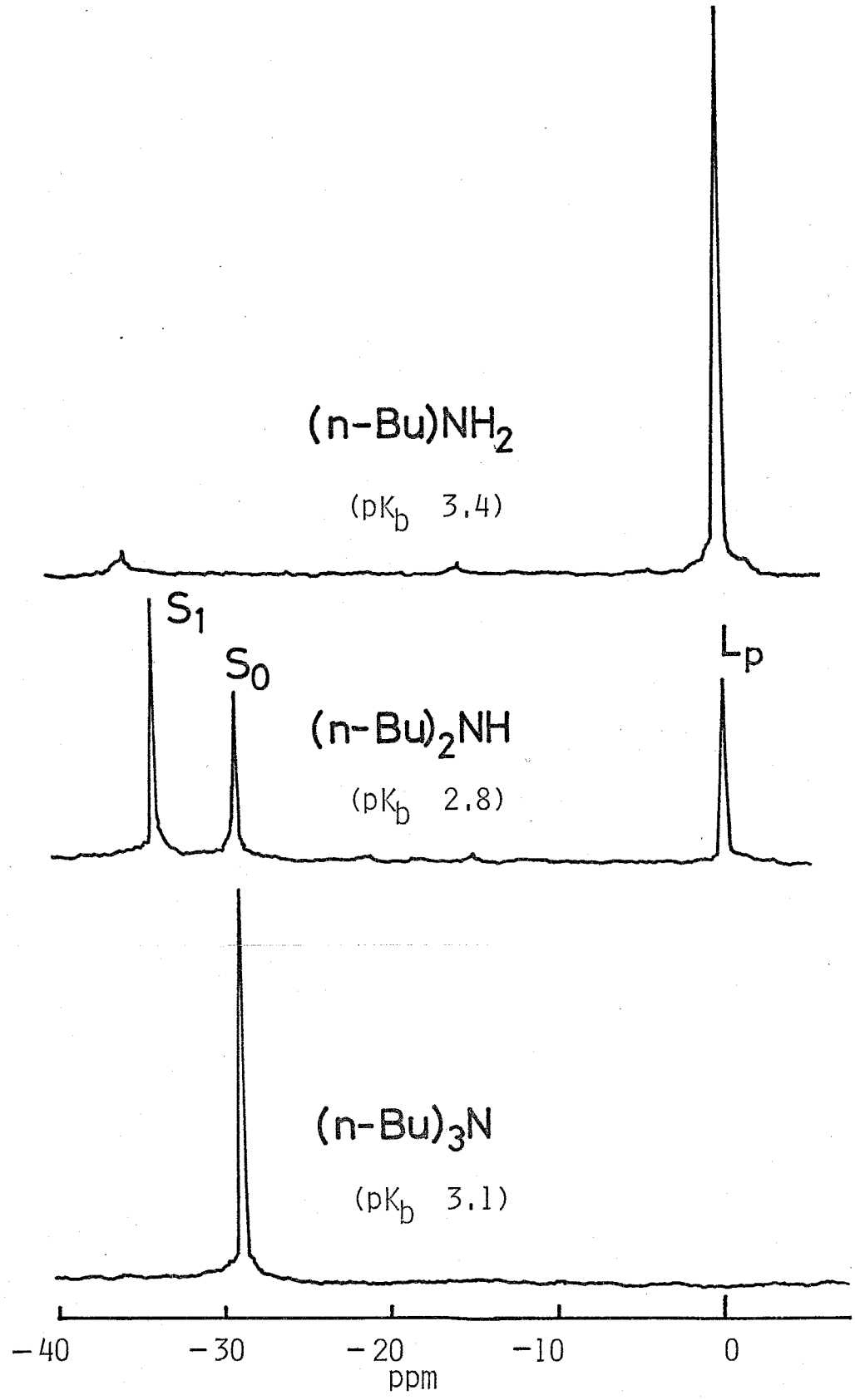


Fig 3-9. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra in the substitution with $NH_{3-n}(n\text{-Butyl})_n$ (n=1, 2, and 3) at molar ratio of $[amine]_0/[M]_0 = 6$ at $-20^{\circ}C$.

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，$\{NH_n(n\text{-}C_3H_7)_{3-n}$，$(n=1\sim3)\}$ 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°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阻害が認められる。

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 [$NiBr(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)(PPh_3)(amine)$] ($S_1$) の $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ 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3-10に示すようにN,N,N',N'-テトラメチルエ

Table 3-7. $^{31}P-\{^{1}H\}$ 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 = C_6H_5Cl, ** temperature = -20°C

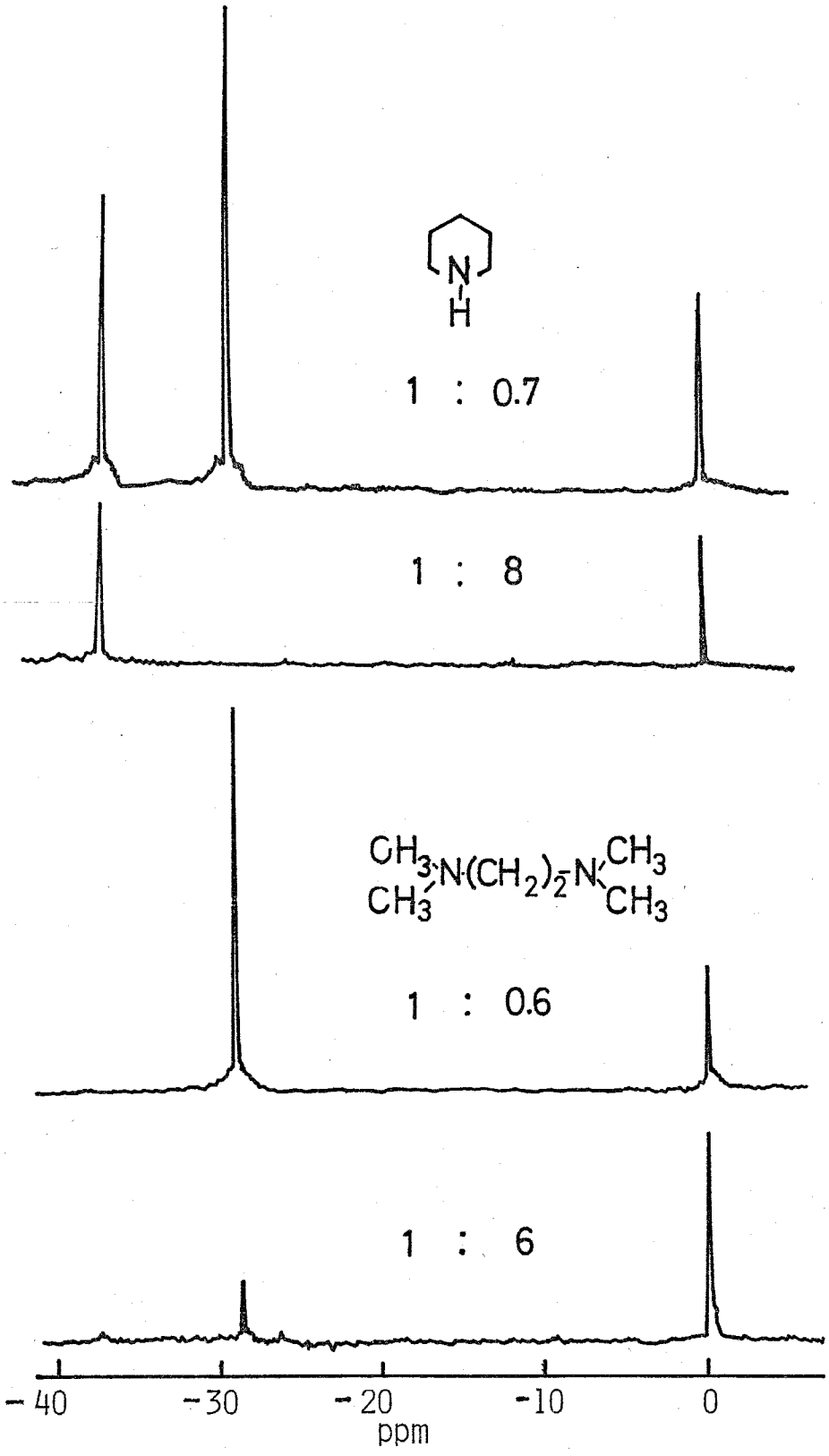


Fig 3-10. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra : : substitution of M-complex with piperidine and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine at -20°C.

チレンジアミン，$(CH_3)_2N-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ 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ーブチルアミン，γ-ピコリン，およびピリジンを ^{31}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-

Table 3-8. Equilibrium Constants with amine, $K_1 = \frac{[S_1][L_p]}{[S_0][L_N]}$ derived by Non-decoupled Method

Amine	$[N]_0/[M]_0$	K_1 24°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C
$NH(n\text{-}Bu)_2$	1.53	0.71	-	0.48	-	0.48
	3.07	0.80	0.60	0.55	0.59	0.55
	mean	0.75	0.60	0.51	0.59	0.51
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（$\theta=151°$）やt-ブチルアミン（$\theta=118°$）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（$\theta=117°$）やジプロピルアミン（$\theta=125°$）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（$\theta=105°$）やプロピルアミン（$\theta=105°$）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（$pK_b=8.9$），アニリン（$pK_b=9.4$）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。たゞし，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)式の置換反応でモノ置換錯体[NiBr(o-CH_3-C_6H_4)(PPh_3)(Amine)]とニ置換錯体[NiBr

$(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2]$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。

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. Andreetti, 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 $^{31}P-\{^1H\}$ NMRによるtrans-ハロゲン(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

1 緒言

2章，3章ではtrans-ブロモ(o-トリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)錯体，$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$[1)]と各種ホスフィン配位子および各種アミン配位子[2)]の配位力に注目して，$^{31}P-\{^1H\}$ NMR，$^{13}C-\{^1H\}$ 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$^{31}P\{^1H\}$ 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

$[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$，$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$，$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$，$[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$，および$[PtI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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trans-[MX(o-$CH_3C_6H_4$)·(PPh_3)$_2$]錯体，(M=Ni, Pd, Pt . X=I, Br, Cl)，(約0.09 mmole)を入れ，真空乾燥後，窒素気流中で所定の0.02 mol.dm^{-3}となるようにクロロベンゼン溶媒を加え，充分撹拌溶解させる。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時間室温でかきまぜたのち，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°C～−5°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。$^{31}P-\{^1H\}$ NMRの測定は−35°C～25°Cの温度範囲で行なった。なお，この$^{31}P-\{^1H\}$ 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。$^{31}P-\{^1H\}$ 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-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$]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-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$] 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 ，PPh_2Me，$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$，$P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$，$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$，および$P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$と亜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)$_3$PR$_3$]のCOのA_1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，PPh_3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-$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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，$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$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$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(PPh_2Me)]$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 ppm S_1と−16.1 ppm S_1'にあらわれる。S_1とS_1'のカップリング定数($^2J_{P\text{-}P}$)は298 Hzである。さらに二個のホスフィンが置換した$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)_2]$の吸収は−17.2 ppm S_2にあらわれた。表4-1には$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$錯体，$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$錯体，および$[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$

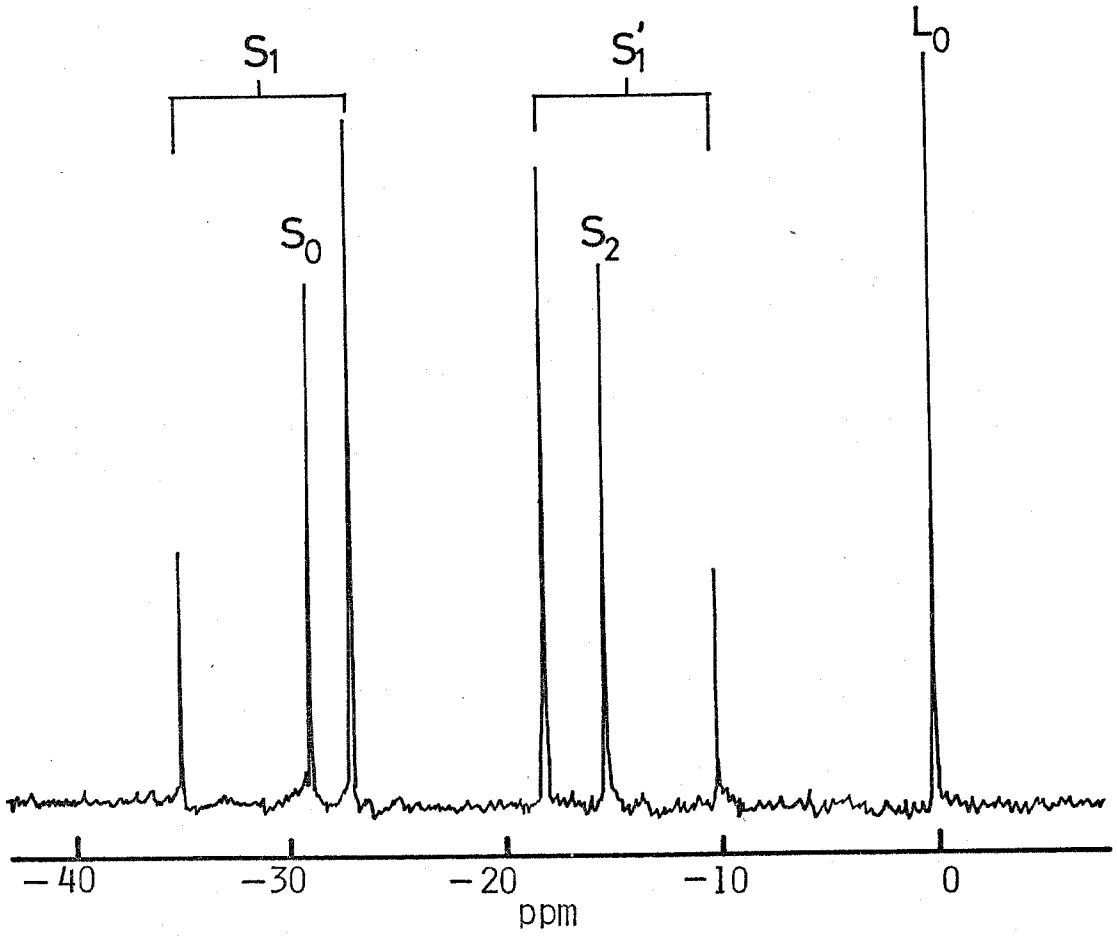


Fig 4-1. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ in equilibrium with PPh_2Me at -20°C. PPh_2Me/Ni-complex = 2.

Table 4-1. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR data of ligand exchange equilibria of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(1), $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(2), and $[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(3) with PPh_2Me at $-20^{\circ}C$

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)
		$^{2}J(P-P)=298Hz$			
Ni-Br(2)	-29.9(s)	-32.1(d)	-15.1(d)	-16.5(s)	0(s)
		$^{2}J(P-P)=307Hz$			
Ni-Cl(3)	-28.4(s)	-30.5(d)	-13.8(d)	-14.5(s)	0(s)
		$^{2}J(P-P)=314Hz$			

(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($^2J_{P-P}$)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核の遮蔽効果が変化す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，電気陰性度のより小さな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。一方，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[7]。この誘起常磁性は励起エネルギー，$\triangle E$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と考えられるから[8]，ハロゲンを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（$^2J_{P-P}$）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，（$^2J_{P-P}$）$=298$ Hz，臭素錯体の場合，（$^2J_{P-P}$）$=307$ Hz，さらに塩素錯体の場合（$^2J_{P-P}$）$=314$ 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ため）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易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，$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$（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。

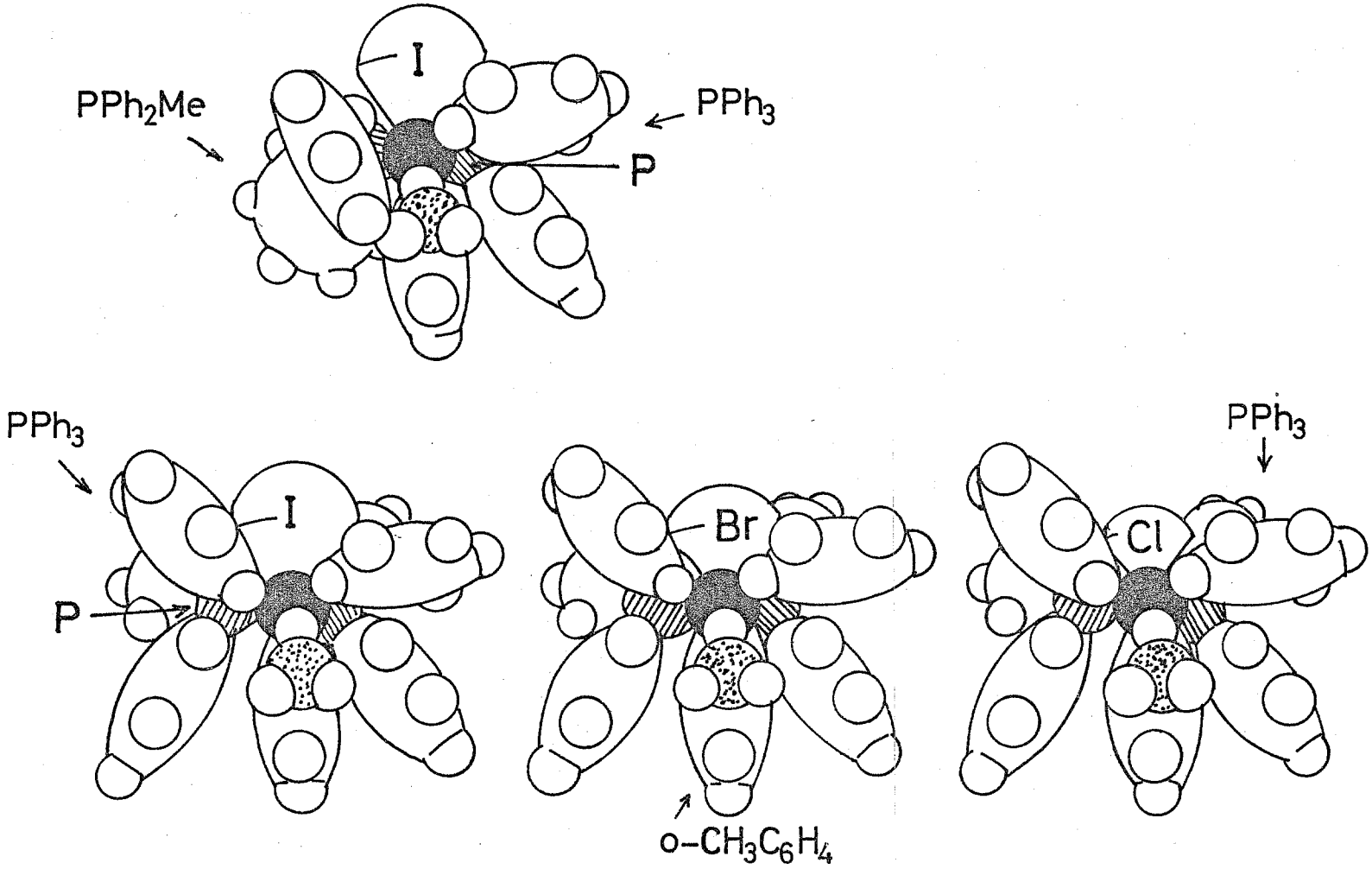
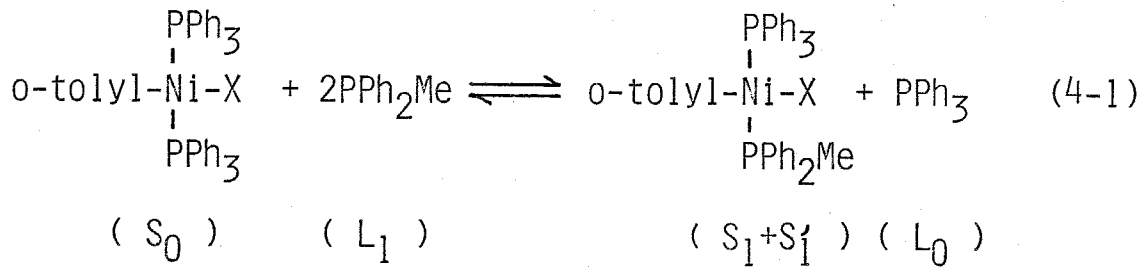
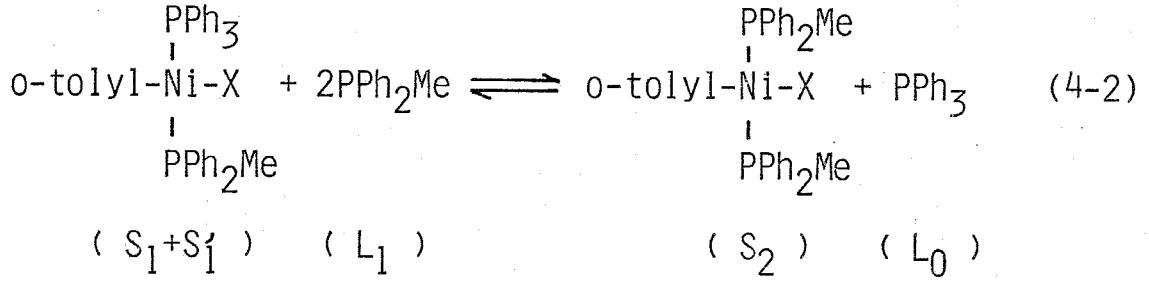


Fig 4-2. CPK molecular model of $[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$, (X= I, Br, Cl), and $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(PPh_2Me)]$.

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)式に示されるように進行していることがわかる。





S_1 （S_1+S_1'）

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

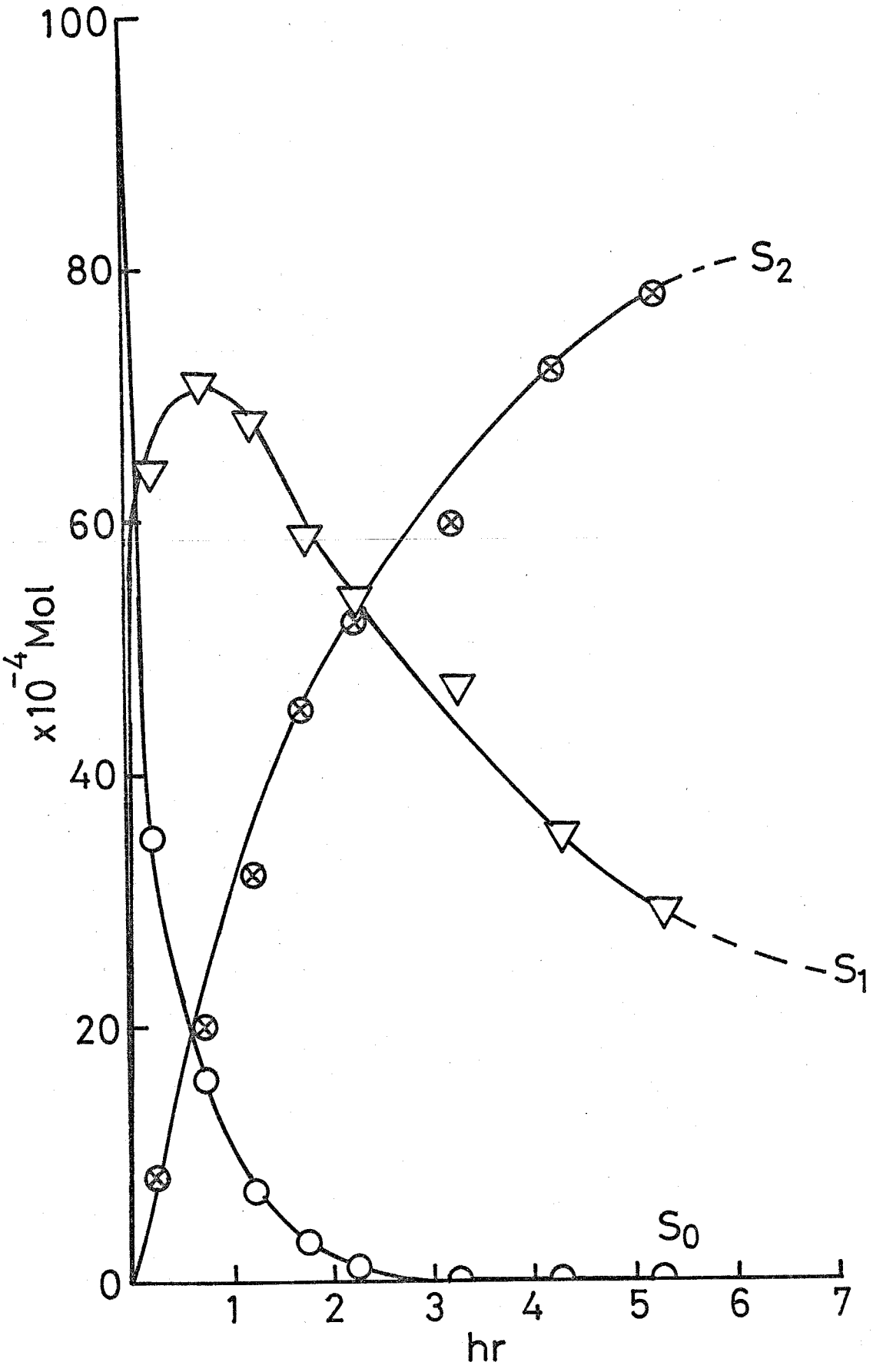


Fig 4-3. (a) Reaction of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with PPh_2Me at $-10^{\circ}C$. For S_0, S_1, and S_2, see text.

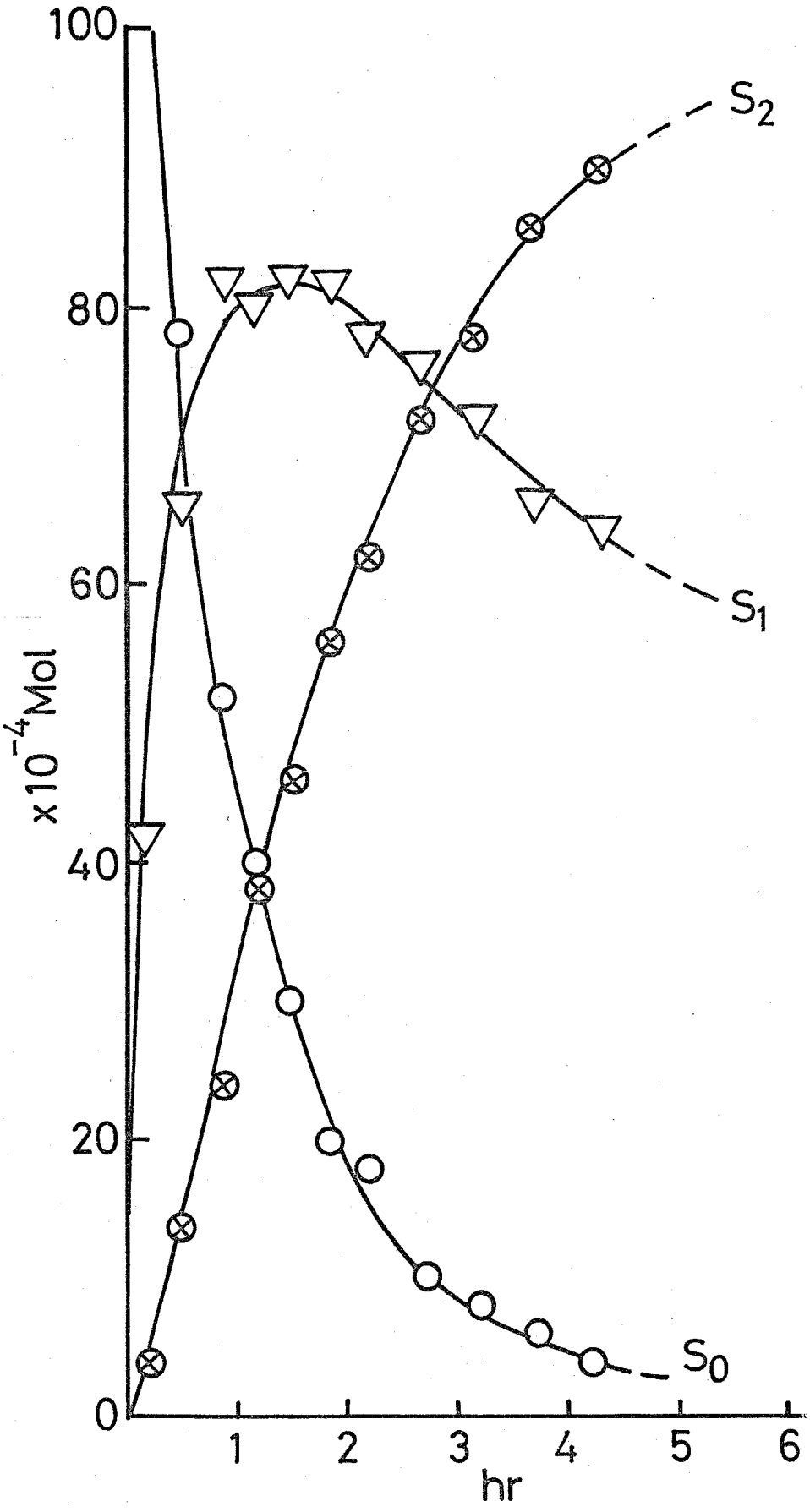


Fig 4-3. (b) Reaction of $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with PPh_2Me at $-10^{\circ}C$. For S_0, S_1, and S_2, see text

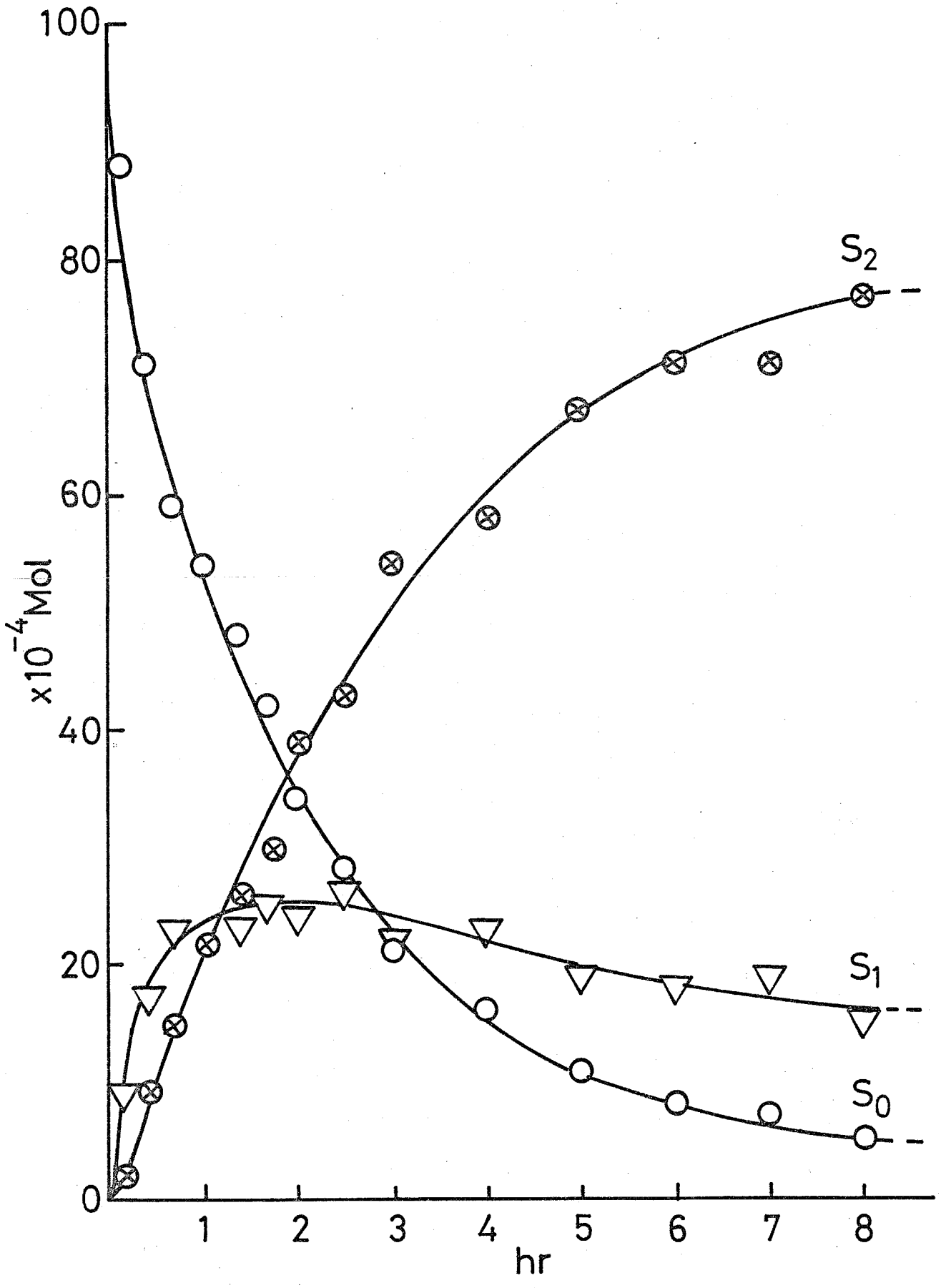


Fig 4-3. (c) Reaction of $[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with PPh_2Me at $-10^{\circ}C$. For S_0, S_1, and S_2, see text.

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。

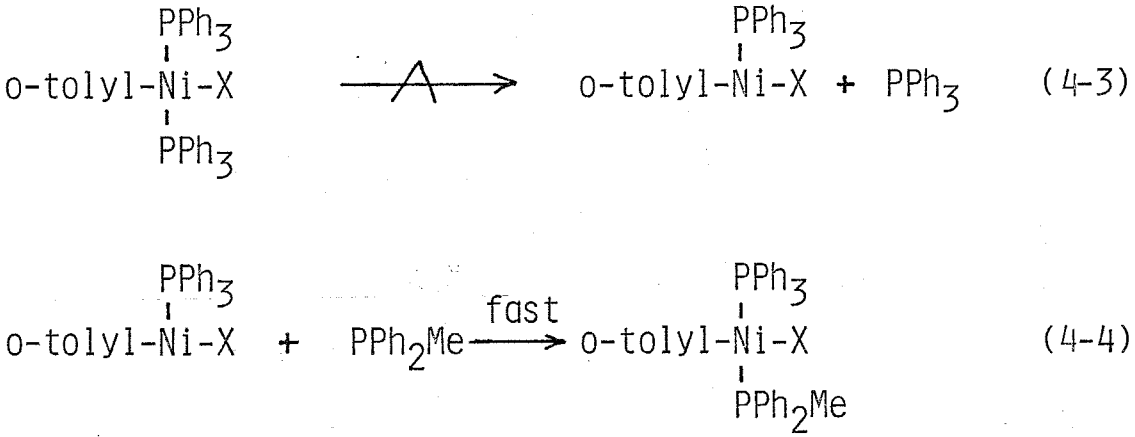
次にRun 5，6，7から $r(S_0)$ の変化がないことから反応は添加 PPh_2Me 濃度に対して0次であろうと推定される。

Table 4-2. Initial rate of reaction of $[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ (X= I, Br, Cl) with PPh_2Me at $-10^{\circ}C$, each $r(S_0)$, $r(S_1)$, and $r(S_2)$.

	Complex	$r(S_0)$	$r(S_1)$	$r(S_2)$
		$\times 10^{-6}$ mol sec^{-1}		
Run 1[a]	$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	8.0	7.1	0.9
Run 2[a]	$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	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]	$[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	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, $[PPh_2Me]/[Ni\text{-complex}]= 2$. b) Run 3, $[PPh_3]/[Ni\text{-complex}]= 4$. c) Run 4, $[PPh_3]/[Ni\text{-complex}]= 8$. d) Run 6, $[PPh_2Me]/[Ni\text{-complex}]= 4$. e) Run 7, $[PPh_2Me]/[Ni\text{-complex}]= 8$.

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［$NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2$］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

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

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℃においては反応時間によらず $k_{obs}=1.1\times10^{-4}sec^{-1}$ とほぼ一定値を示し，−15℃と−20℃においては若干バラツキはあるもの > $k_{obs}=0.63\times10^{-4}sec^{-1}$，$k_{obs}=0.23\times10^{-4}sec^{-1}$ 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，同様にして(4-6)式の2次反応速度式について検討したが

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

[PPh_2Me] の濃度項が加わった上式の 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。

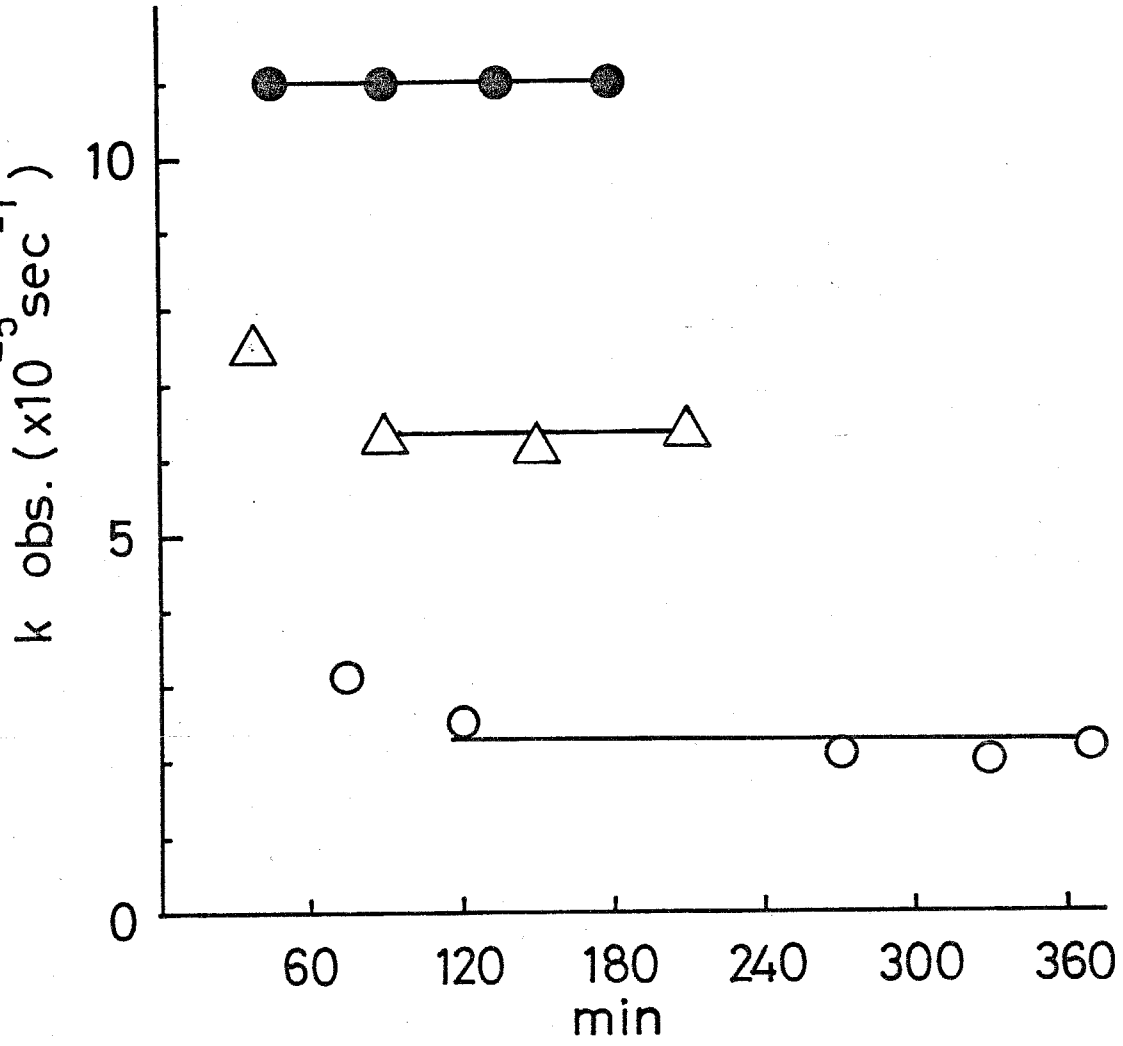


Fig 4-4. Plot of k obs. vs. time, at various temperature.

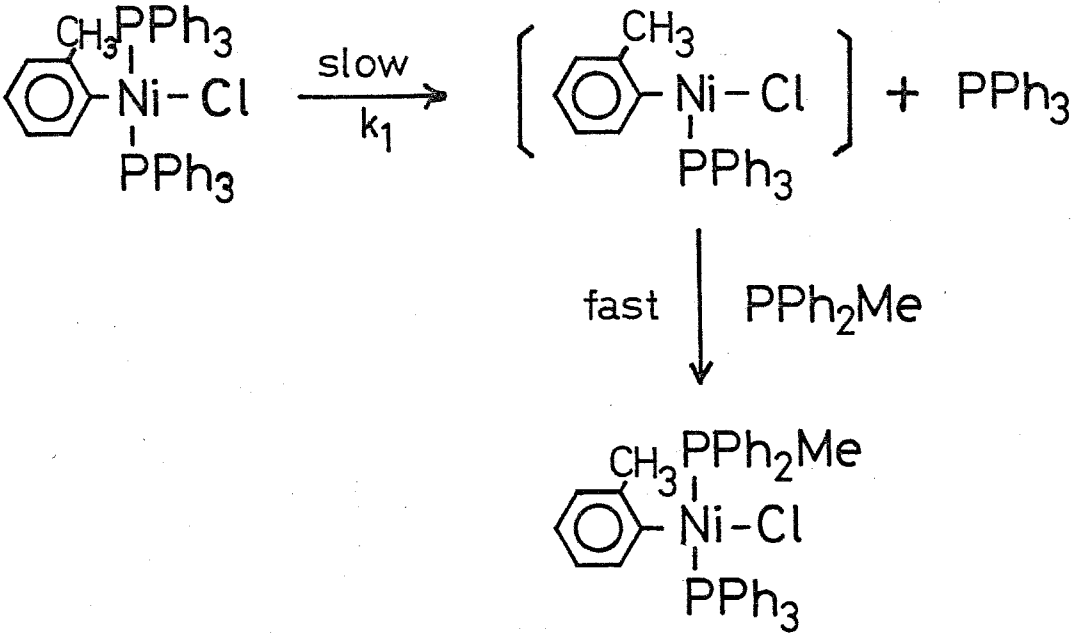
● -10°C, △ -15°C, ○ -20°C

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 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℃，−10℃，−15℃，−20℃

において求めた k_{obs} の値の Arrhenius プロットより，活性化パラメーターを求めた。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

°C	1/T	k_1 ($\times 10^{-4}$ 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（Ea）　19.7 kJ.mol^{-1}

活性化エントロピー（$\Delta S^{\ddagger}$）　− 3.5 JK^{-1}mol^{-1}

活性化エンタルピー（$\Delta H^{\ddagger}$）　19.2 kJ.mol^{-1}

活性化自由エネルギー（$\Delta G^{\ddagger}$）　20.1 kJ.mol^{-1}

を求めることが出来た。

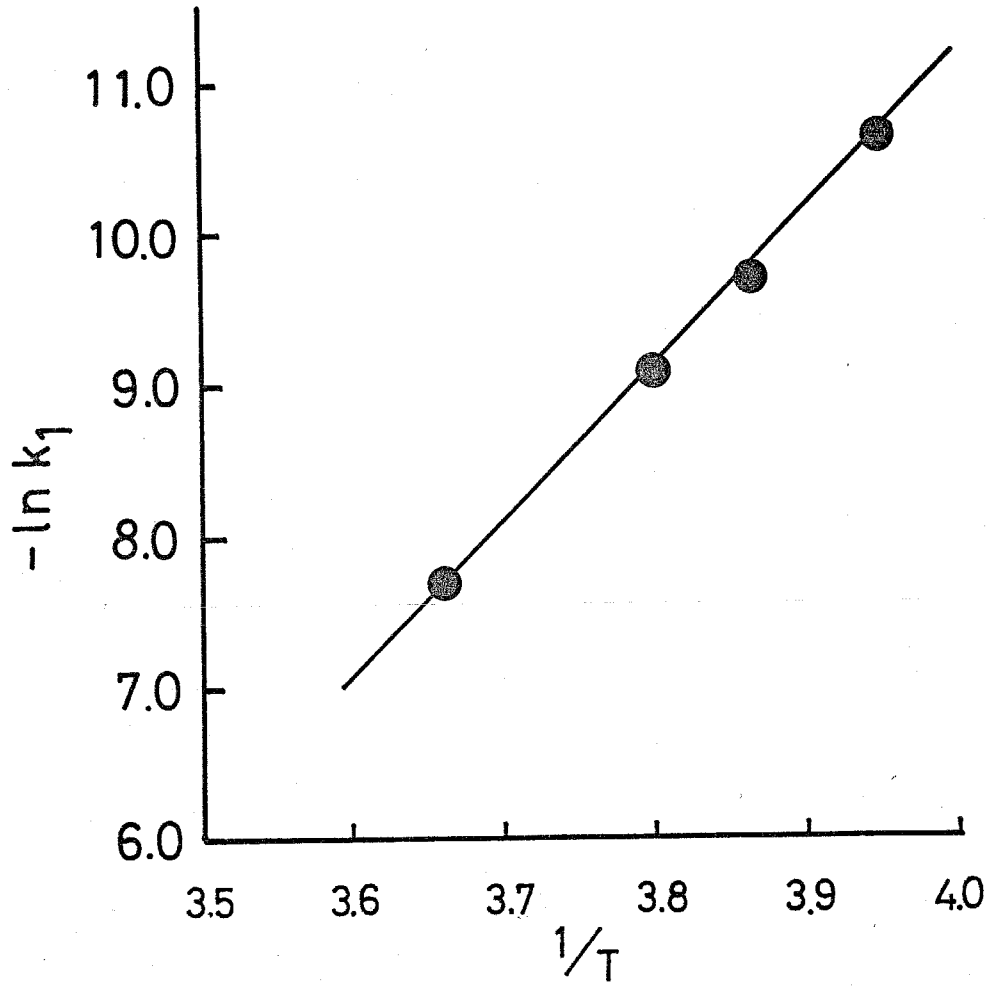


Fig 4-5. Arrhenius plot of rate constants of ligand exchange reaction between $[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$, and PPh_2Me.

a-2 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$ (R=OMe, Me, F, 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

$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$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$^{31}P\{^1H\}$ 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$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$，(R= OMe, Me, F, Cl)配位子を用いた系のPPh_3が一個$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$に置換したS_1'の吸収と二個$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$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$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$，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

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

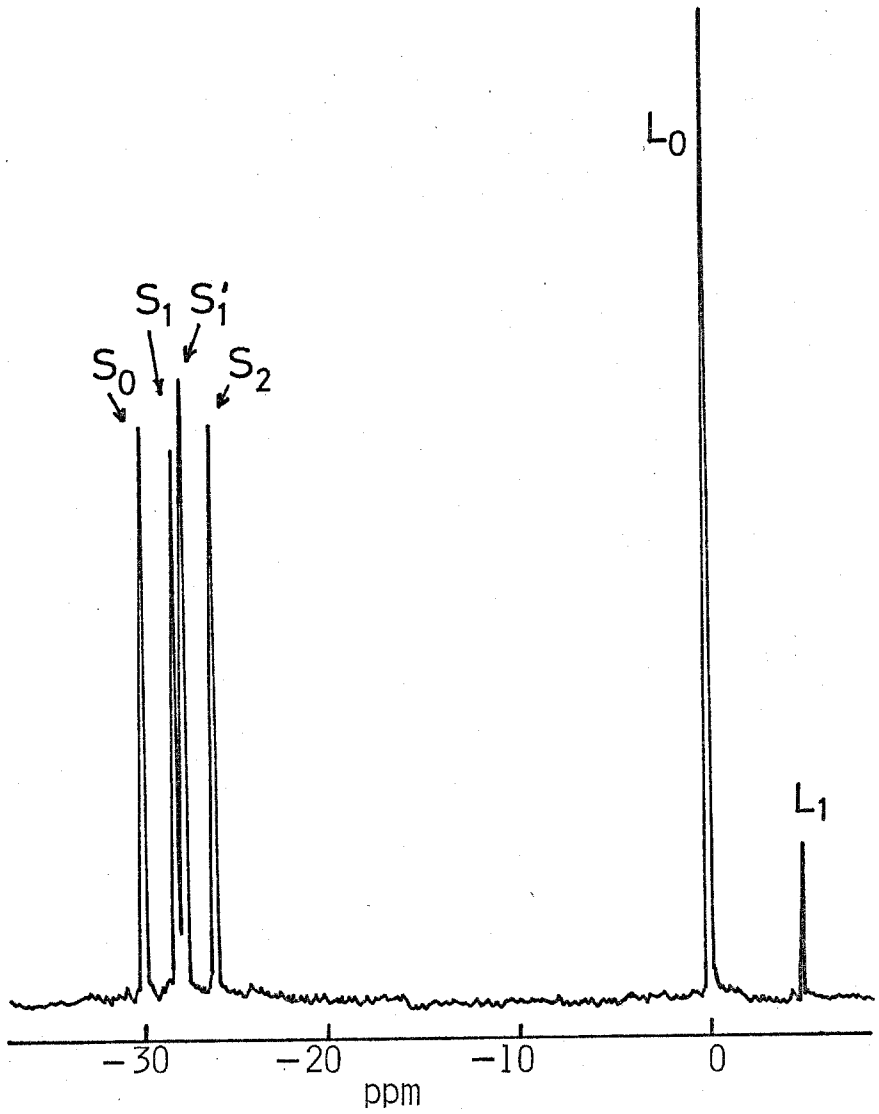


Fig 4-6. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectrum showing ligand exchange equilibrium of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with $P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$ at $-20^{o}C$.

Table 4-4. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR of mixture of nickel(II) complex ([NiI(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$](1), [NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)-(PPh_3)$_2$](2), or [NiCl(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)$_2$](3)), and phosphine (P(p-C_6H_4OMe)$_3$, P(p-C_6H_4F)$_3$) at -20°C.

Complex	L	chemical shift (ppm) 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)	P(p-C_6H_4OMe)$_3$	-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)	P(p-C_6H_4F)$_3$	-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$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$, ($R=OMe, Me, F, Cl$)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 $[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ (X= I, Br, Cl) with $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$, (R= OMe, Me, F, Cl) at -20°C.

Complex	OMe	Me	F	Cl
		(%)		
$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	83	69	63	61
$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	87		63	
$[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	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，$^{31}P\{^1H\}$ NMRにおける各吸収の相対強度より，$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$錯体($S_0$)，($X=I, Br, Cl$)，$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(p\text{-}C_6H_4R)_3\}]$錯体($S_1, S_1'$)，($R=OMe, Me, F, Cl$)，$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)\{P(p\text{-}C_6H_4R)_3\}_2]$錯体($S_2$)，遊離の

PPh_3（L_0），および添加ホスフィン$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$，（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$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$配位子の場合80%台，$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$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

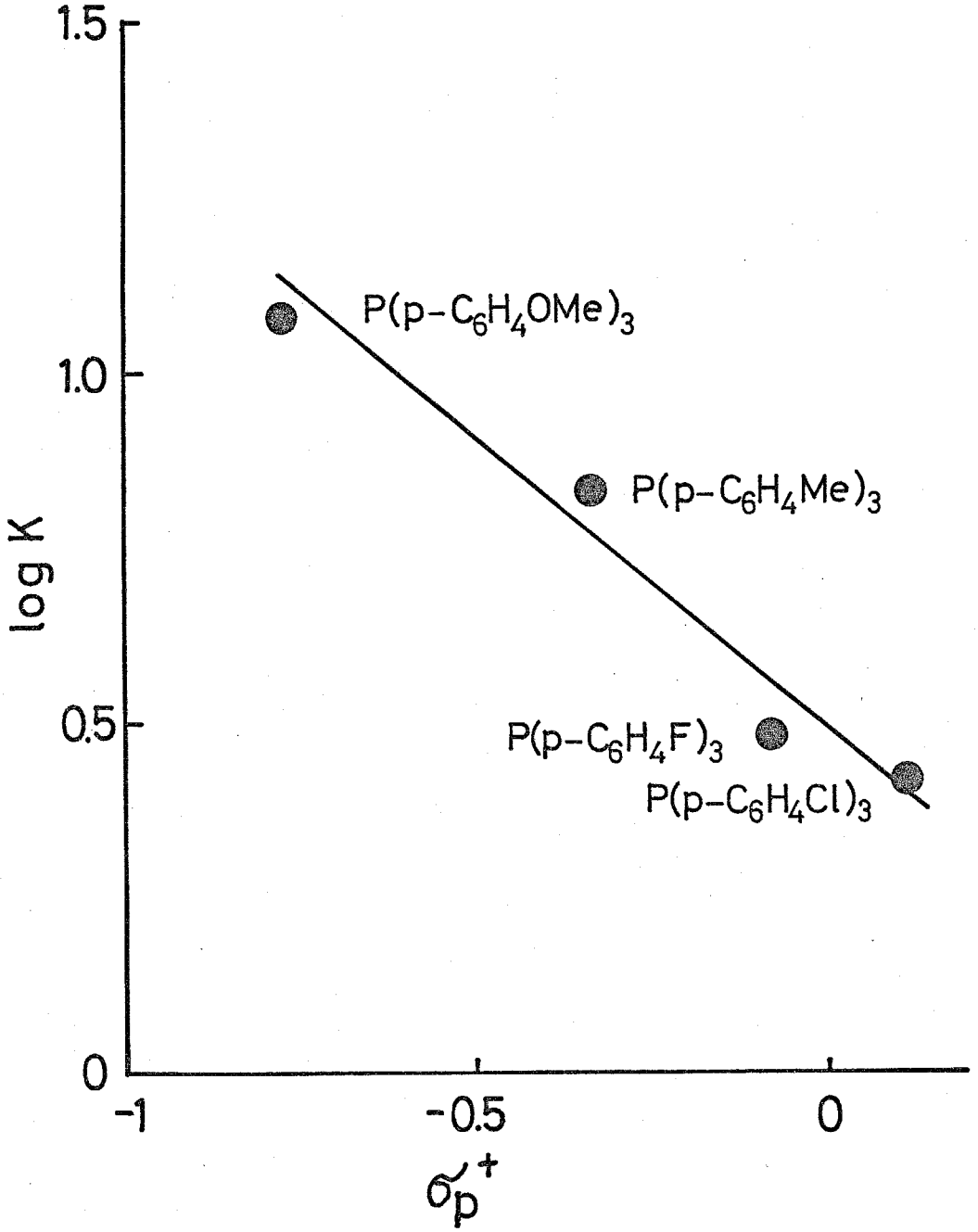


Fig 4-7. A plot of log K against Hammett(σ_p^+) .

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，$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$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$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)\{P(OPh)_3\}_2]$，(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$\delta = -170.8$ 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*-$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(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 $S_0 \longrightarrow S_1 \longrightarrow S_2$ 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，$^{31}P-\{^1H\}$ 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（$^2J_{P-P}$）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ほぼ同じ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。

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.

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）と変化させた錯体で置換反応を行なった結果の$^{31}P\{^1H\}$ 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$_2$Me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（$^1J_{Pt-P}$）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$_2$Me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［MI(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh_3)(PPh$_2$Me)］,(M= Ni, Pd, Pt), ($S_1'+S_1$)の吸収と二個ホスフィンが置換した［MI(o-$CH_3C_6H_4$)(PPh$_2$Me)$_2$］,(M= 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PPh$_2$Me(L_1)

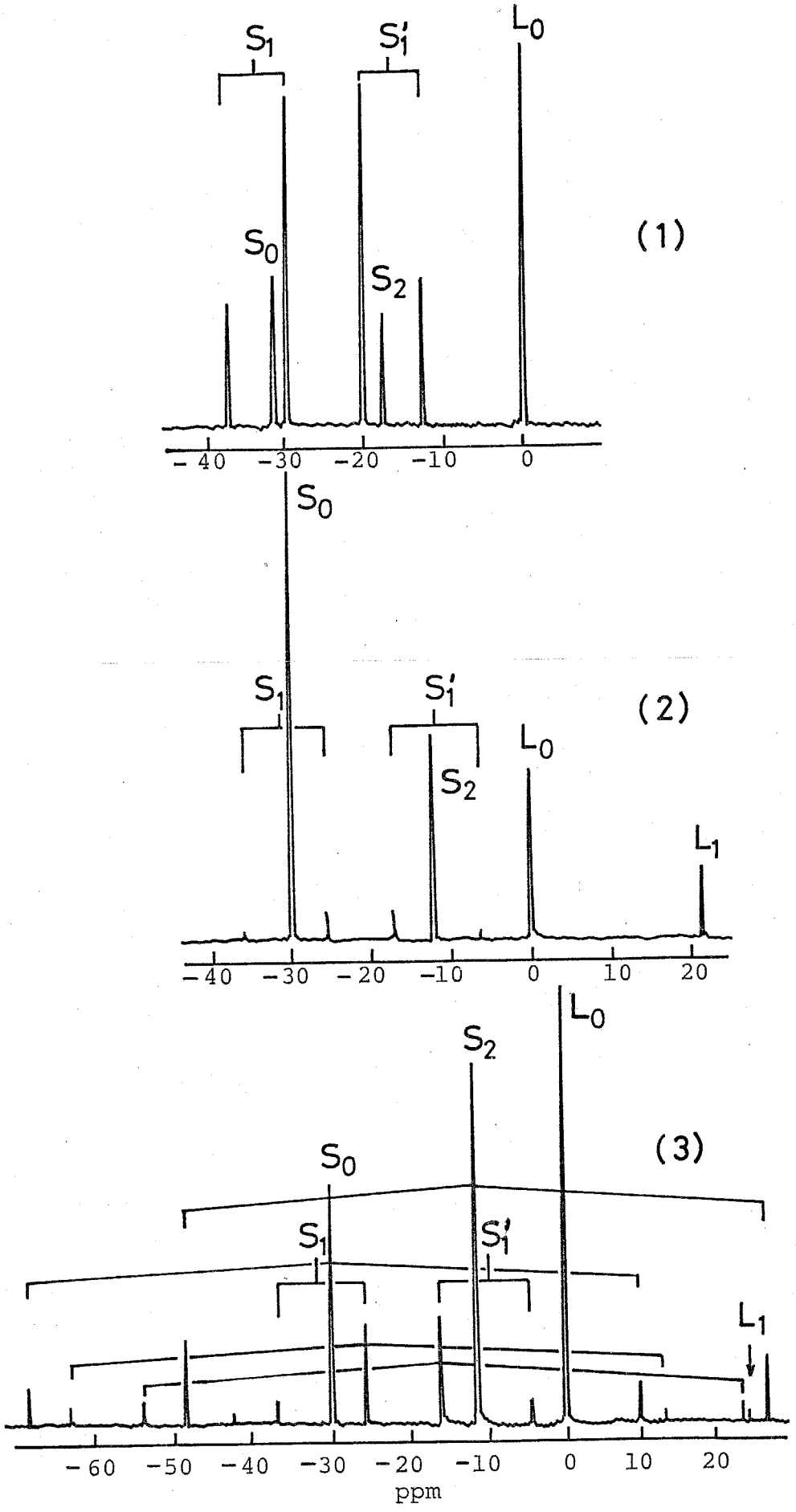


Fig 4-8. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR data from ligands exchange equilibria of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(1), $[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ (2), and $[PtI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(3) with PPh_2Me at -20°C.

Table 4-6. $^{31}P-\{^{1}H\}$NMR data of ligand exchange equilibria of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(1), $[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(2), and $[PtI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(3) with PPh_2Me at $-20^{\circ}C$.

Complex	S_0	S_1	S_1'	S_2	L_0	L_1
			(ppm)			
Ni-I(1)	-30.9(s)	-32.9(d)	-16.1(d)	-17.2(s)	0(s)	
		$^{2}J(P-P)=298Hz$				
Pd-I(2)	-29.7(s)	-30.6(d)	-11.6(d)	-12.2(s)	0(s)	21.4(s)
		$^{2}J(P-P)=427Hz$				
Pt-I(3)	-28.8(s)	-30.1(d)	-11.0(d)	-11.0(s)	0(s)	22.0(s)
		$^{2}J(P-P)=448Hz$				
	$^{1}J(Pt-P)=$ 3079Hz			$^{1}J(Pt-P)=$ 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 $r(S_0)$ 8.0×10^{-6} 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$^{31}P-\{^1H\}$ NMRを測定したにもかかわらず，$r(S_0)$は4.3×10^{-6} 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$[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)_2]$，$(S_2)$が定量的に生成することがわかった。さらに，特徴的変化は一個ホスフィンが置換した$[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_2Me)(PPh_3)]$，$(S_1+S_1')$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（$^2J_{P-P}$）が

Ni-I錯体（29Hz）＜Pd-I錯体（42Hz）＜Pt-I錯体（448Hz）

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$^2J_{P-P}$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，PPh_2Me配位子のPd-I錯体とPt-I錯体において，S_1'とS_2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，PPh_2Me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$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$配位子，$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$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でもとめた方法で$(L_0)/(L_1)$比を計算したのが表4-7

である。(L_0)は錯体から遊離したPPh_3である。

Table 4-7. Substitution ratio of $[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ (M= Ni, Pd, Pt) with $P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$, and $P(p\text{-}C_6H_4F)_3$ at -20°C.

Complex	$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$	$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$
$[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	5.5	1.1
$[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	2.8	1.2
$[PtI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$	3.7	1.1

(L_1)は未反応で溶液中に遊離のまゝ残っている$P(p\text{-}C_6H_4R)_3$,($R=OMe$, 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. $^{31}P-\{^{1}H\}$NMR data of ligand exchange equilibria of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(1), $[PdI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(2), and $[PtI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$(3) with $P(OPh)_3$ and $P(OMe)_3$ at $-20^{\circ}C$.

Complex	L	S_4	S_2	S_1'	S_1	L_0	L_1
				Chemical Shift (ppm)			
(1)				$\bar{2}$112.0	-30.8	-30.9	0	-132.8
				$^2J(P-P)=439Hz$				
(2)	$P(OPh)_3$			$\bar{2}$112.3	-29.7	-30.5	0	-132.5
				$^2J(P-P)=613Hz$				
(3)				*$\bar{2}$101.4	-26.7**	-28.7	0	-132.8
				$^2J(P-P)=660Hz$				
(1)		-170.8	-121.1	-125.4	-29.5	-	0	-
(2)	$P(OMe)_3$	-169.6	-125.7	-126.1	-27.9	-29.2	0	-146.2
(3)		-	-					

* $^1J(Pt-P)=3026Hz$, ** $^1J(Pt-P)=3080Hz$

変えたり，$P(OPh)_3$ 配位子の濃度比を大きく変えても二置換錯体である $[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)\{P(OPh)_3\}_2]$，($M=Pt, Pd, Ni$)，($S_2$) 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 $[MI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)\{P(OPh)_3\}]$，($S_1, S_1'$) のカップリング定数 ($^2J_{P-P}$) が Ni－I 錯体 ≪ 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

Ni－I 錯体 > Pd－I 錯体 ≧ Pt－I 錯体

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 $P(p\text{-}C_6H_4R)_3$，(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. Shaw[10]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 $^{31}P\{^1H\}$ 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$^{31}P-\{^1H\}$ NMR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$^{31}P-\{^1H\}$ 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

$$[\,MX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2\,] + amine \rightleftharpoons [\,MX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)\,] + PPh_3$$

$$[\,S_0\,] \qquad [\,L_N\,] \qquad [\,S_1\,] \qquad [\,L_P\,]$$

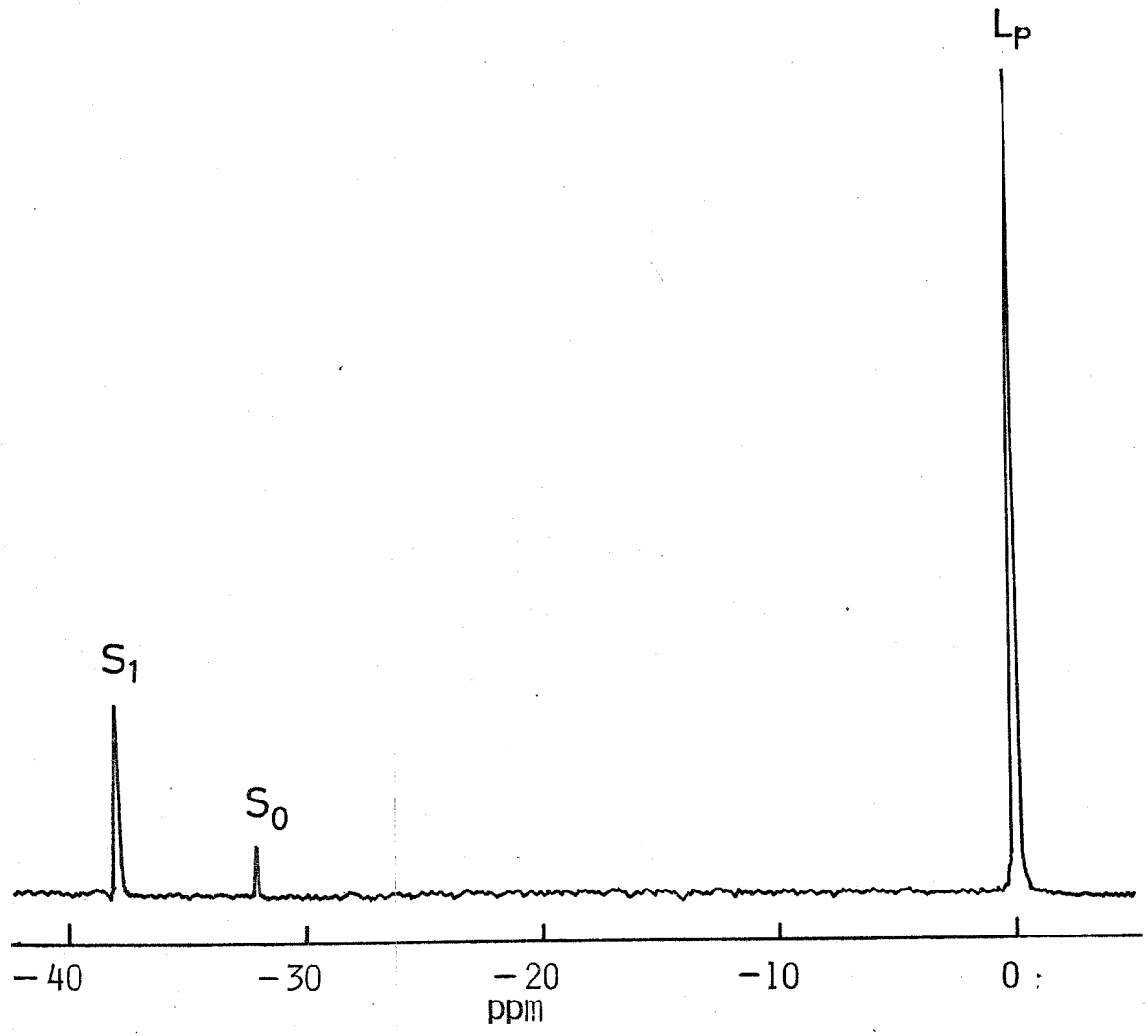


Fig 4-9. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectrum showing ligand equilibrium of $[NiI(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with pyrrolidine at -20°C. pyrrolidine/Ni-complex = 2.

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

$$Ni\text{-}I\text{錯体}(K_1=large) > Ni\text{-}Br\text{錯体}(K_1=380) \gg Pd\text{-}I\text{錯体}(K_1=0.28) \ggg Pt\text{-}I\text{錯体}(K_1=0)$$

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

$$Ni\text{-}I\text{錯体} > Ni\text{-}Br\text{錯体} \gg Pd\text{-}I\text{錯体} \ggg Pt\text{-}I\text{錯体}$$

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

$$K_1 = [S_1][L_P]/[S_0][L_N]$$

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 ≫ 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 $^{31}P-,^{13}C-\{^1H\}$ 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*-ブロモ(o-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$^1H-$, $^{31}P-\{^1H\}$, $^{13}C-\{^1H\}$ NMRを用いて調べた。そしてその系におけるトリフェニルホスフィンと他の三級ホスフィン配位子[1]やアミン配位子[2]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ノ（o-アリール）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はすでに和田[5a]，笛野[6a,6b]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は 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 $^{31}P-\{^1H\}$ 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 $^{31}P-\{^1H\}$，$^{13}C-\{^1H\}$ 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 $[Ag(PPh_3)_n]ClO_4$ 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，撹拌したところ，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）をモレキュラシーブを用いて脱水後，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20ml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，$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$[7]，(14.3mg, 0.01mmole) 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，充分かきまぜたのち，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10mm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$^{31}P-\{^1H\}$NMRを測定しつづけた。$^1H-$，$^{13}C-\{^1H\}$，$^{31}P-\{^1H\}$NMR測定は$-80°C$～$-20°C$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。$^{13}C-\{^1H\}$，$^{31}P-\{^1H\}$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）$^{31}P-\{^1H\}$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。$^{13}C-\{^1H\}$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$^{31}P-\{^1H\}$NMR

図5-1に合成単離された$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$の$^{31}P-\{^1H\}$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%，

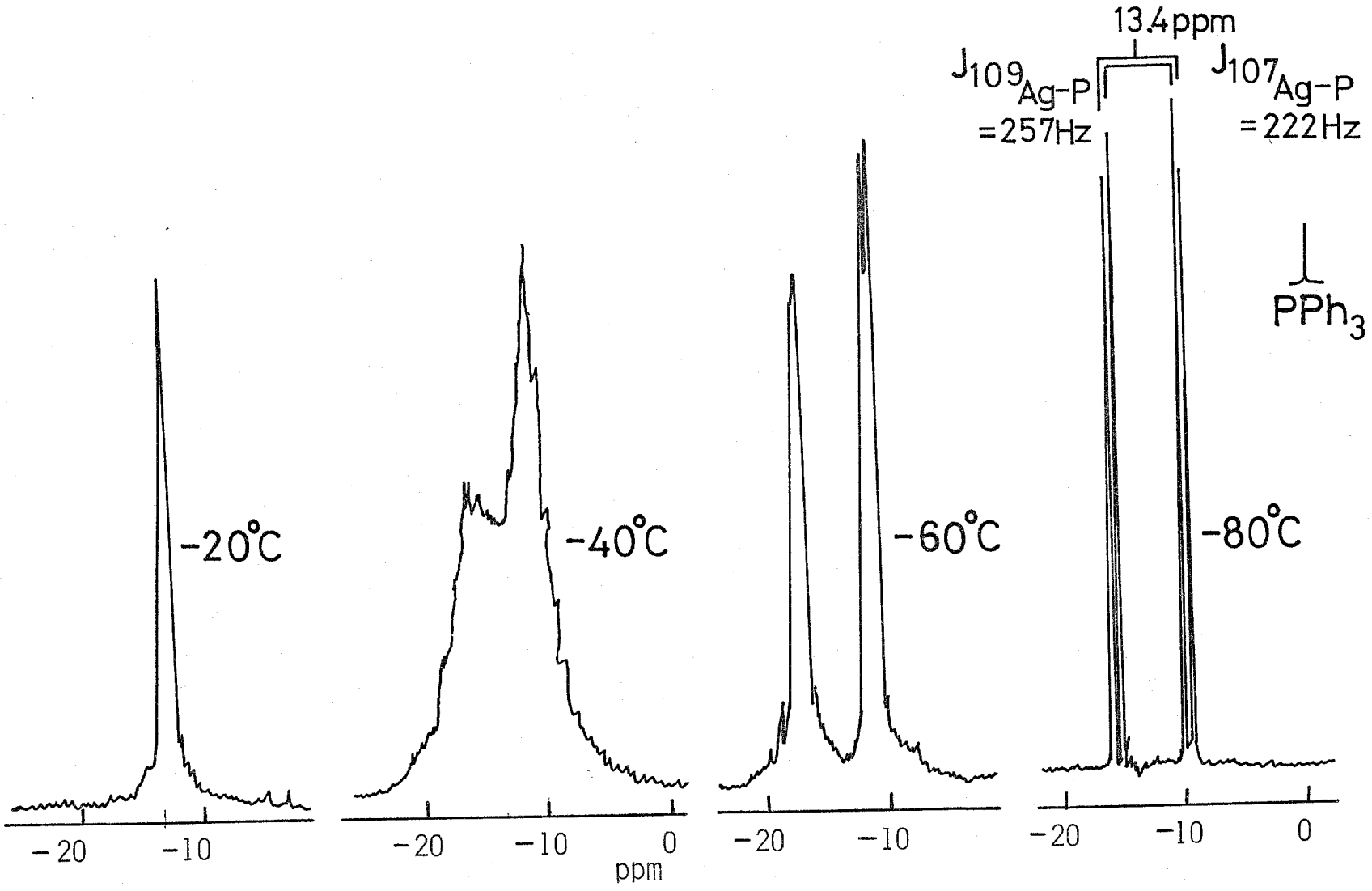


Fig. 5-1. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra of $Ag(PPh_3)_4ClO_4$ in CD_2Cl_2 at various temperature.

核スピン I=1/2 ; ^{109}Ag=天然存在比48.65%, 核スピン I=1/2 によりほぼ同じ高さの吸収）が観測される。−60°Cではやゝブロードになり, −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ゝ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。Muetterties[4]らは $Ag\{P(p\text{-tolyl})_3\}_4^+$ 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 $^{31}P\{^1H\}$ NMR測定のから, 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 $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 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。Muetterties[4]らの $[Ag\{P(p\text{-tolyl})_3\}_4]ClO_4$ についての化学シフト 25.6ppm [25.6ppm − 11.1ppm {遊離の $P(p\text{-tolyl})_3$} = 14.5 ppm], $J^{107}Ag\text{-}P$ = 225 Hz に非常に近い値である。46.0 mg の $AgClO_4$ の

Table 5-1. $^{31}P-\{^{1}H\}$NMR data of $[Ag(PPh_3)_n]ClO_4$

$Ag(PPh_3)_nClO_4$	Chemical Shift (PPm)	$^{1}J(Ag-P)$ (Hz)	
$Ag(PPh_3)ClO_4$	22.6	694*	802**
$Ag(PPh_3)_2ClO_4$	20.0	499	575
$Ag(PPh_3)_3ClO_4$	19.0	318	368
$Ag(PPh_3)_4ClO_4$	13.4	222	257

* $J_{107(Ag-P)}$, ** $J_{109(Ag-P)}$

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Muetterties[4]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，$^2J^{107}Ag-P = 694\,Hz$，$^2J^{109}Ag-P = 802\,Hz$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

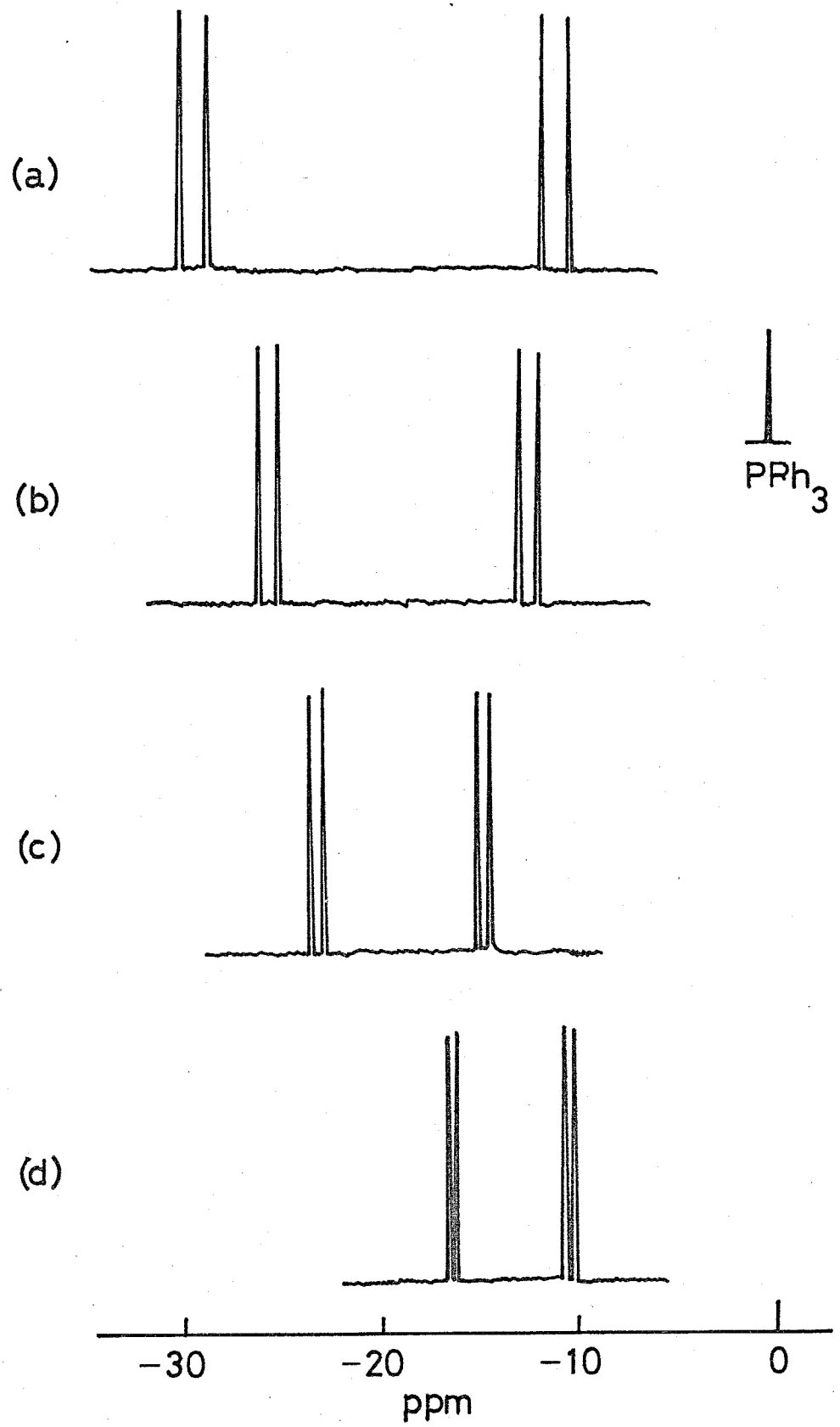


Fig. 5-2. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra of the $Ag(PPh_3)_nClO_4$ [n=1(a), 2(b), 3(c), and 4(d)] in CD_2Cl_2 at $-80^{\circ}C$.

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

$$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4 < [Ag(PPh_3)_3]ClO_4 < [Ag(PPh_3)_2]ClO_4 < [Ag(PPh_3)]ClO_4$$

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

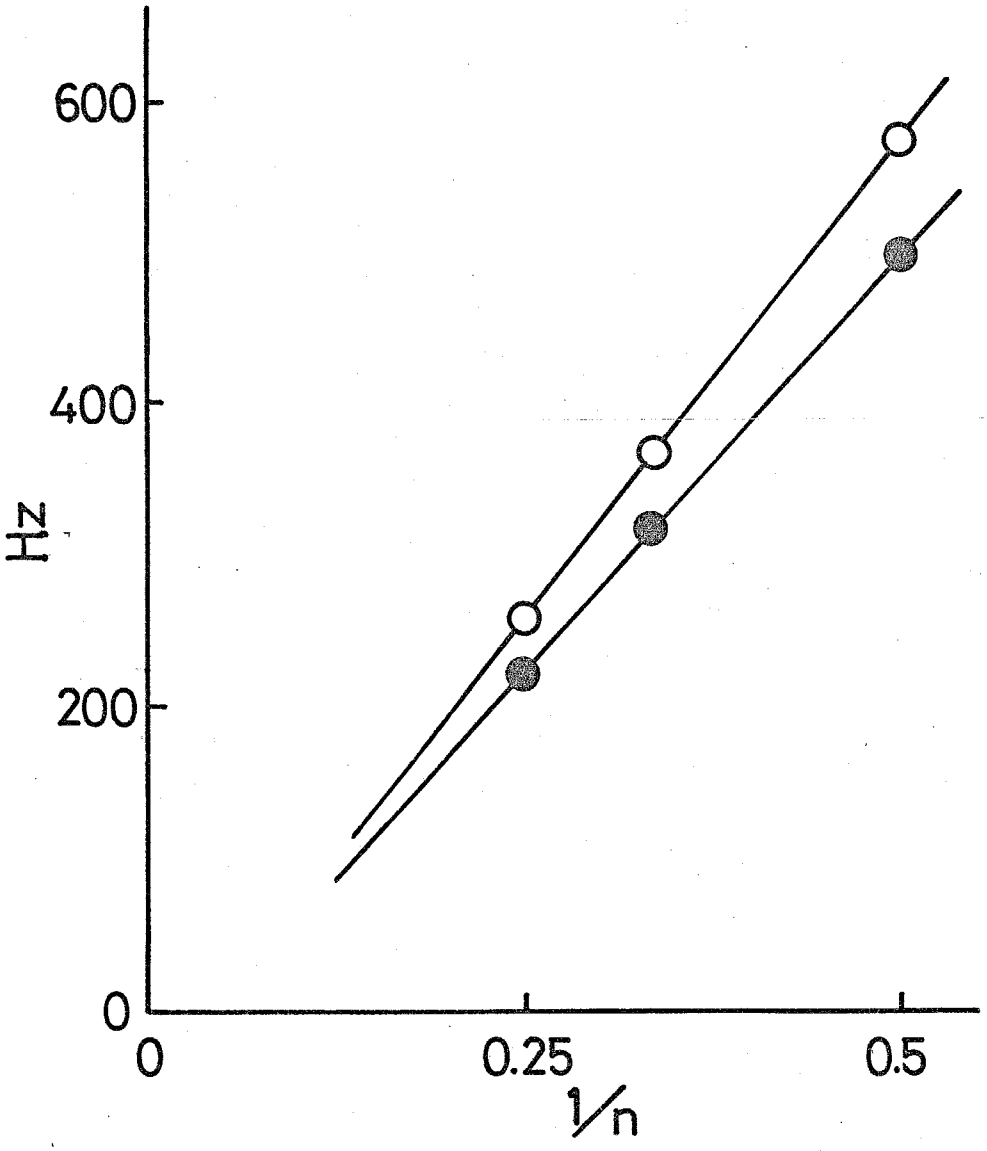


Fig. 5-3. A plot of $^{1}J(Ag-P)$ for $[Ag(PPh_3)_n]ClO_4$ against 1/n. $^{1}J^{107}_{(Ag-P)}$ ●, $^{1}J^{109}_{(Ag-P)}$ ○.

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い程，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，そ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，室温で一時間撹拌反応させた後 -80°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，二日間以上放置してもそのスペクトルは変化しなかったので，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

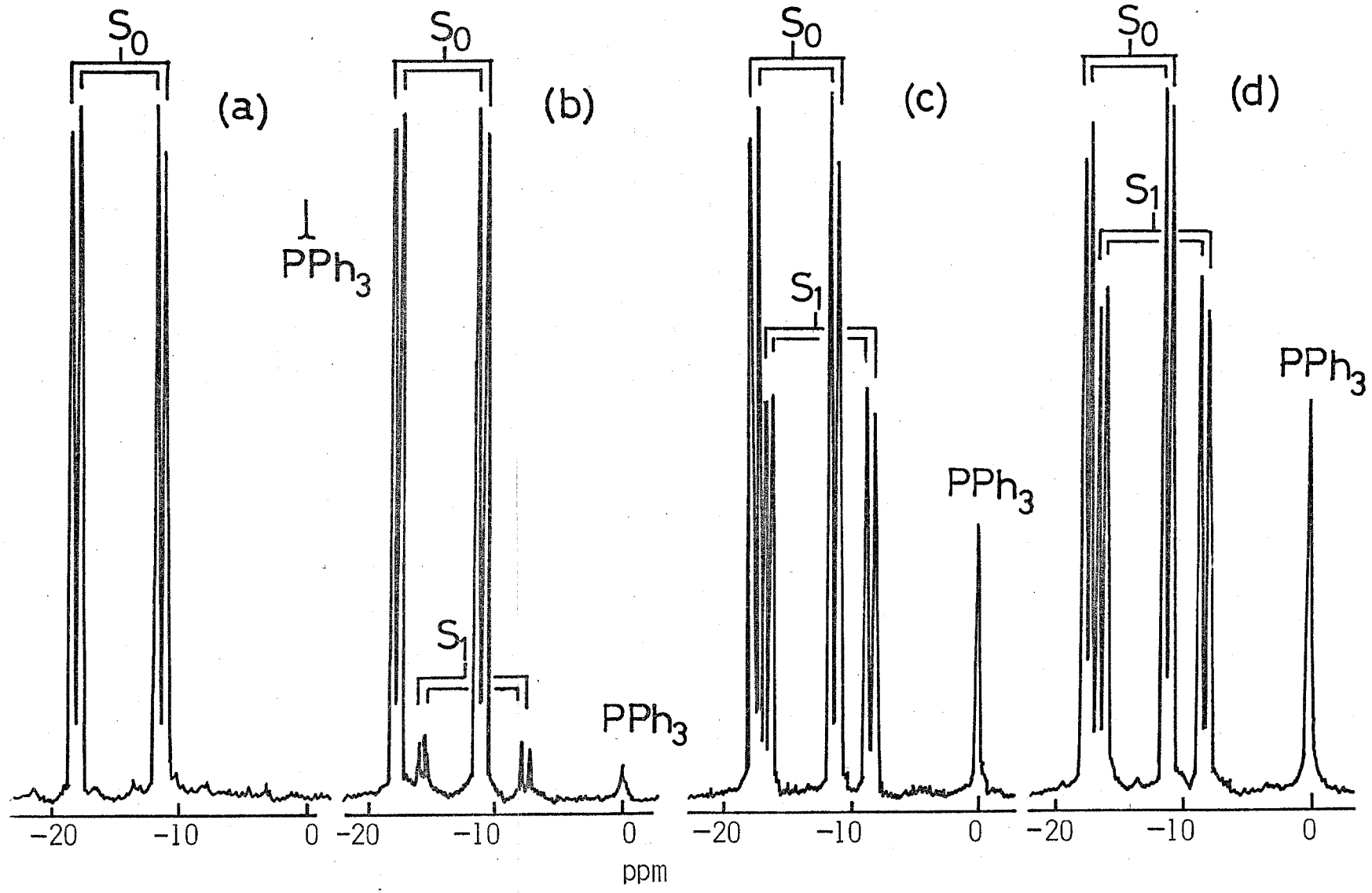


Fig. 5-4. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectral change of reaction of $Ag(PPh_3)_4ClO_4$, S_0 with pyrrolidine(1:8) in CD_2Cl_2 at -80°C. S_1=$Ag(PPh_3)_3$(pyrrolidine)ClO_4. Time= 0(a), 1h(b), 24h(c), and 48h(d).

ン配位子とアミンとの配位子置換反応は室温，わずかな時間の撹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

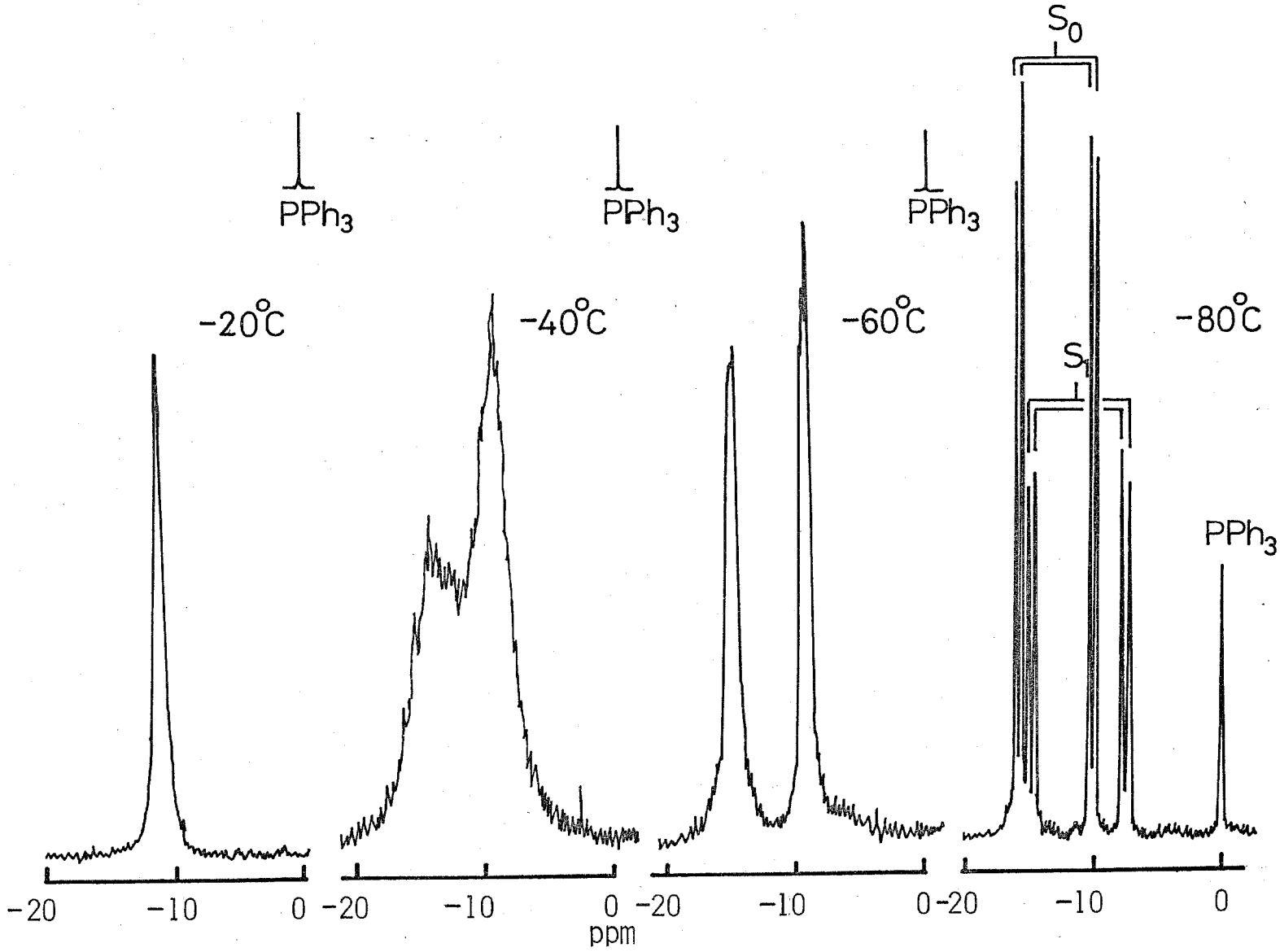


Fig. 5-5. $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR spectra of $Ag(PPh_3)_4ClO_4$ with amine in CD_2Cl_2 at various temperature.

結果，−80℃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℃になるとややブロードになりはじめ，−50℃附近で一体化し，−20℃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 $^{31}P-\{^1H\}$ 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 $^{13}C-\{^1H\}$ NMR を測定したのが図5-6である。図5-6に $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 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 $^{31}P-\{^1H\}$ 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 $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(C_4H_9N)]$ 錯体のピロリジンの

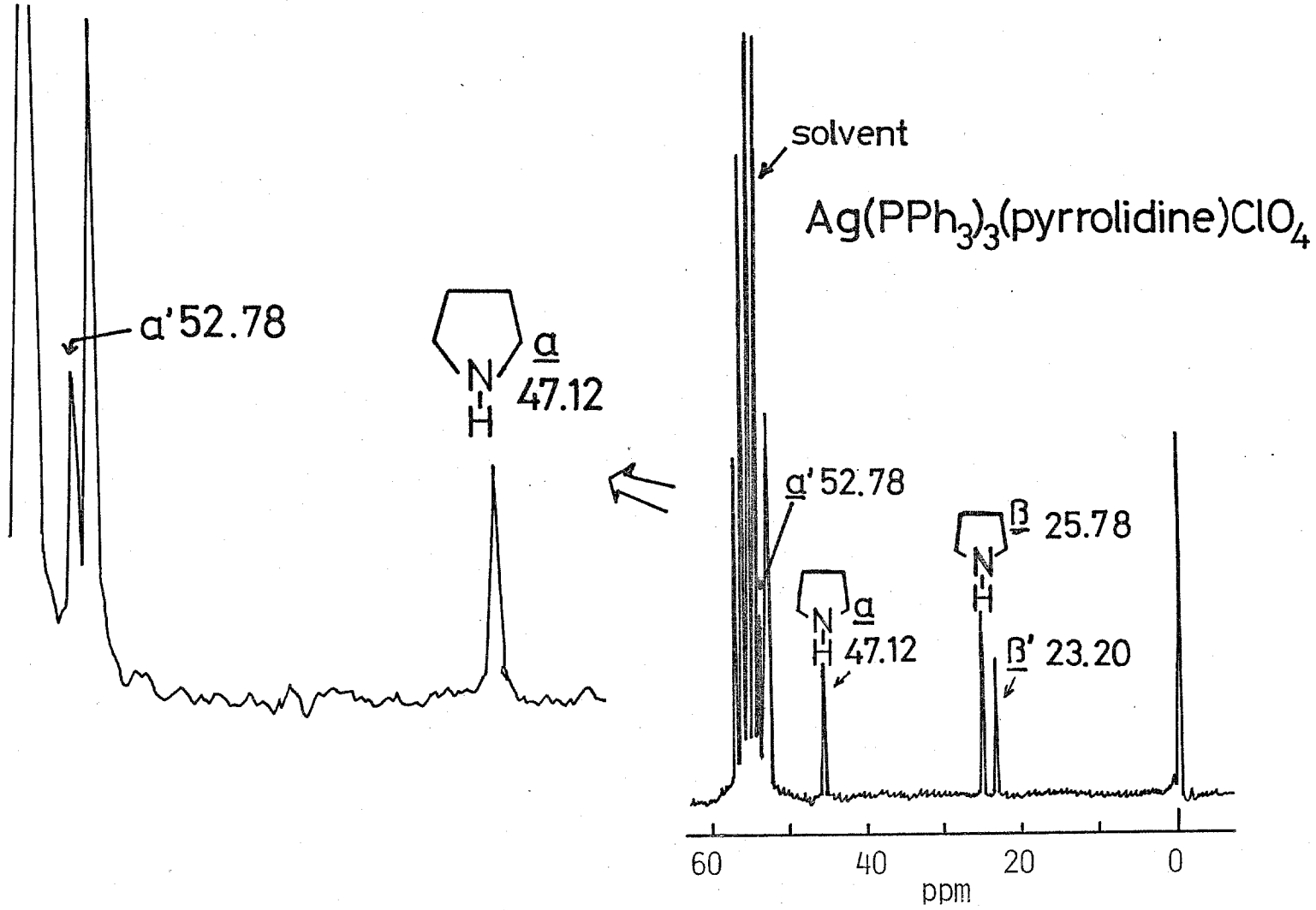


Fig. 5-6. $^{13}C-\{^{1}H\}$ NMR spectrum of $Ag(PPh_3)_3(pyrrolidine)ClO_4$, S_1 in CD_2Cl_2 at $-80^{\circ}C$.

$^{13}C-\{^1H\}$ 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か観測されなかった。以上の結果から，$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 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。

$$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4 + C_4H_9N \rightleftharpoons [Ag(PPh_3)_3(C_4H_9N)]ClO_4 + PPh_3 \quad (5\text{-}1)$$

3-3 $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$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$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$と各種アミンとの置換反応について$^{31}P-\{^1H\}$ 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 ppm ± 0.10 ppm にみとめられる。カップリング定数も $J^{107}Ag-P = 277$ Hz, $J^{109}Ag-P = 320$ 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 ± 0.91 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. $^{31}P-\{^{1}H\}$NMR data of $[Ag(PPh_3)_3(L)]ClO_4$

No	Ligand	δ ppm	$J_{107(Ag-P)}$ Hz	$J_{109(Ag-P)}$ 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.

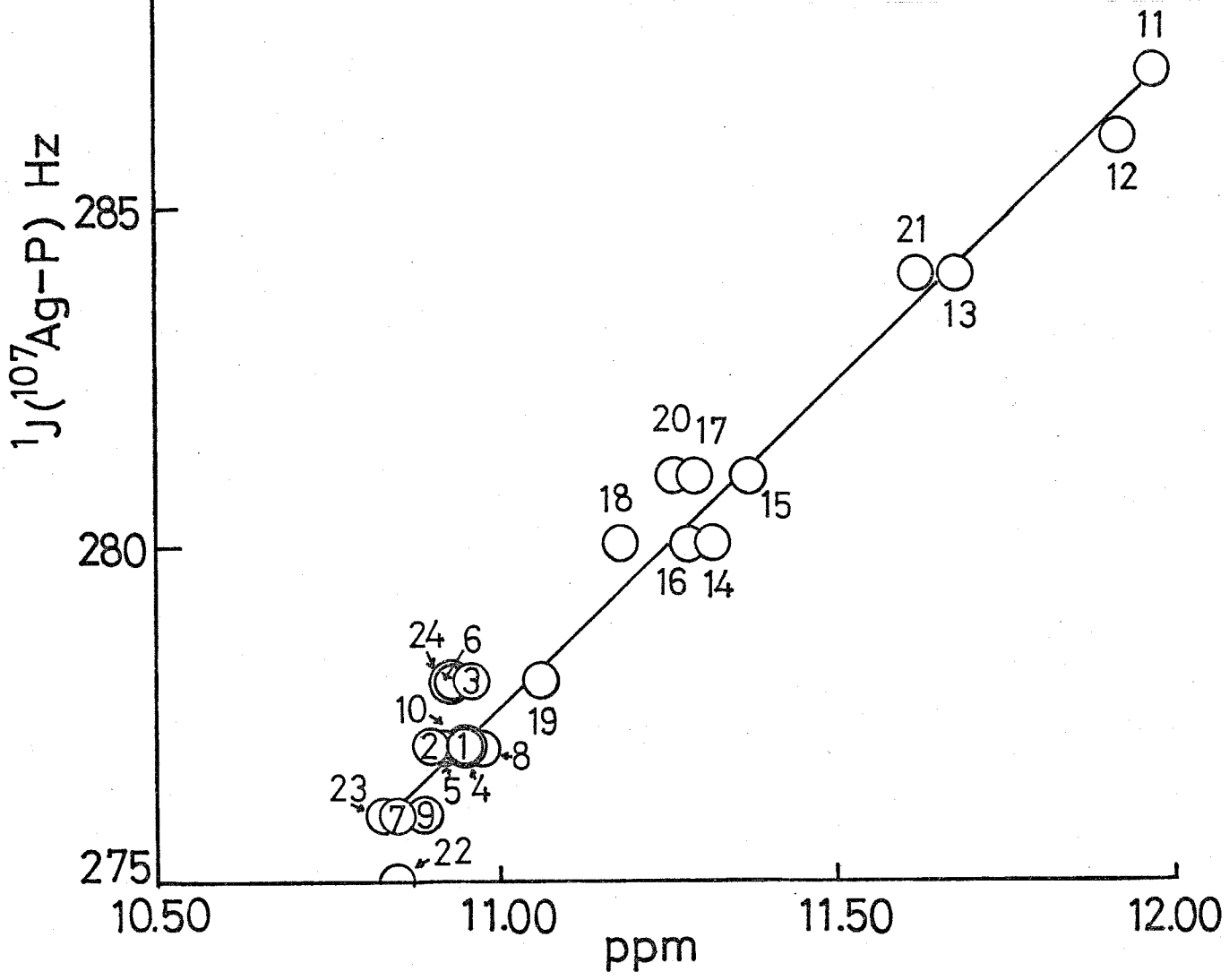


Fig. 5-7. A plot of $^1J(^{107}Ag-P)$ against chemical shifts.

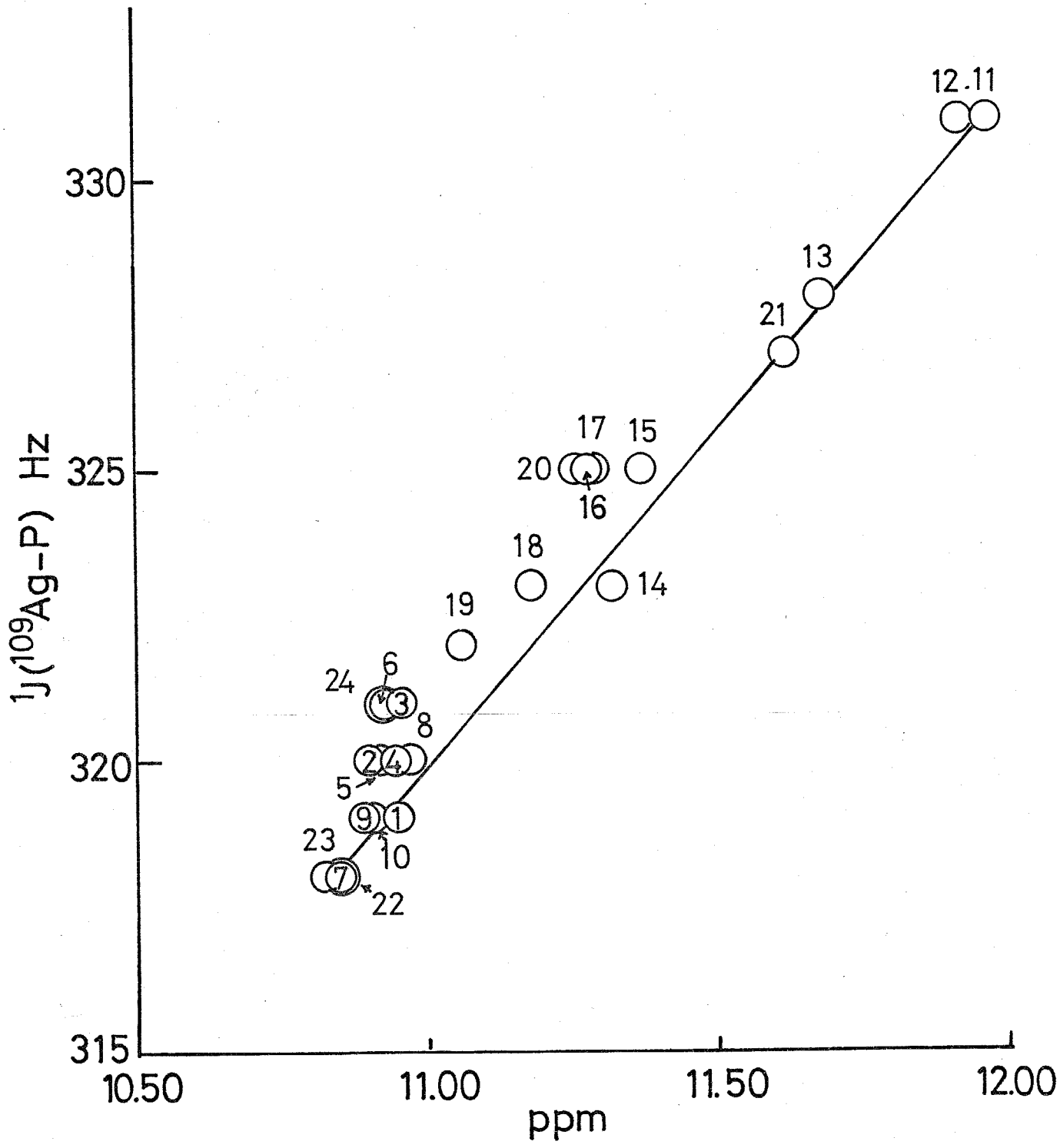


Fig. 5-8. A plot of $^1J(^{109}Ag-P)$ against chemical shifts.

$J^{107}Ag-P$ と $J^{109}Ag-P$ 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

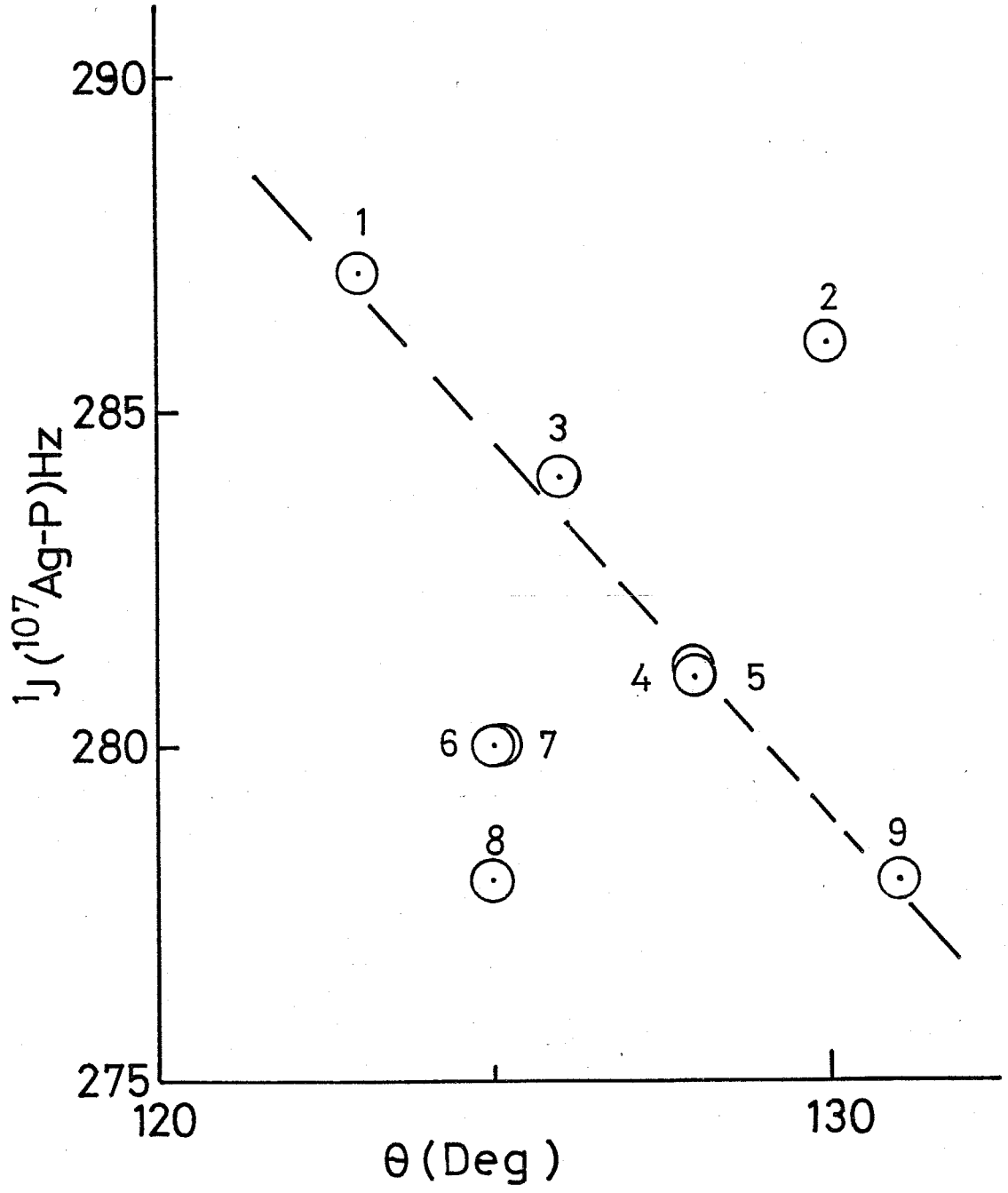
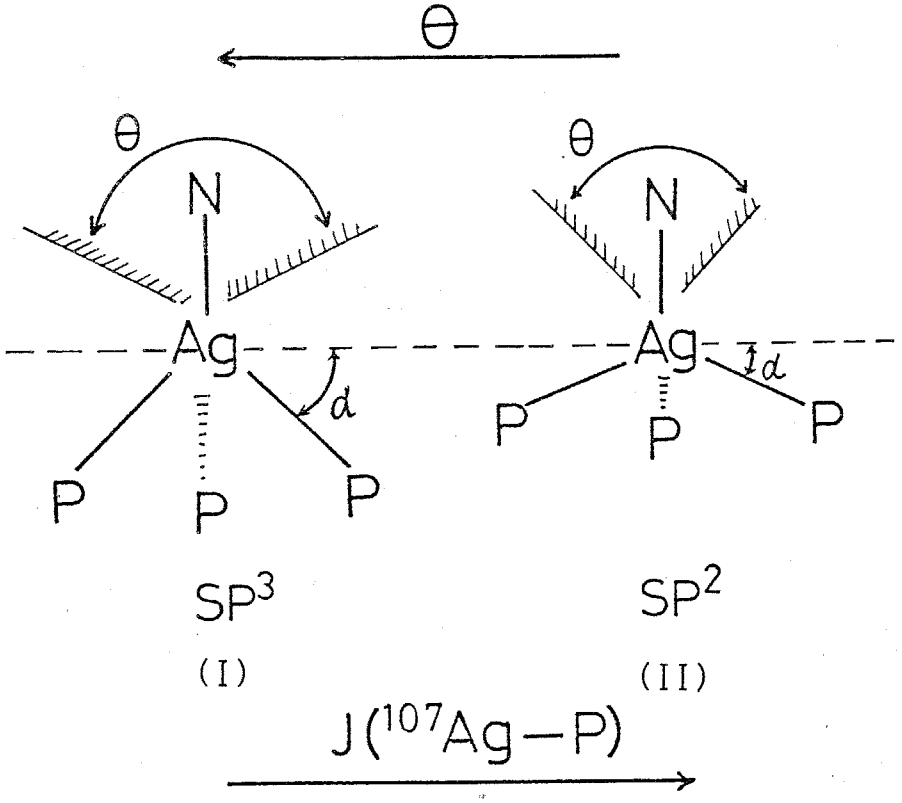


Fig. 5-9. Plot of $^1J(^{107}Ag\text{-}P)$ for the secondary amine ligand in $[Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4$ against cone angle.

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 $J(^{107}Ag-P)$



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，測定数値が逆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，$^{31}P-\{^1H\}$ NMRにおける各吸収の相対強度より $[Ag(PPh_3)_4]ClO_4$ 錯体，モノ置換錯体 $[Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4$ ，遊離のアミン，および，

$$[Ag(PPh_3)_4]ClO_4 + amine \quad (5\text{-}2)$$
$$[S_0] \qquad [L_N]$$
$$\rightleftharpoons^{K_1} [Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4 + PPh_3$$
$$[S_1] \qquad [L_p]$$

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。$^{31}P-\{^1H\}$ 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(θ=105°)とイソプロピルアミン(θ=111°)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(θ=105°), イソブチルアミン(θ=105°), sec-ブチルアミン(θ=111°), t-

ブチルアミン（θ=118°）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，アミイールアミン，および，ヘキシルアミン

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

L	$K_1\times10^{-2}$	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

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} と少しづ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阻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（$\theta=128°$）とエチルイソプロピルアミン（$\theta=131°$）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（$\theta=125°$），N-エチルプロピルアミン（$\theta=128°$），および，エチルブチルアミン（$\theta=128°$）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

(θ=123°), ピペリジン(θ=130°), 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-ethy isopropylamine	5.7	-	131
N-butylethylamine	12.0	-	128
N-ethylaminoethanol	8.2	-	123

イミン(θ=126°)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（$\theta=105°$），ベンジルアミン（$\theta=104°$），アニリン（$\theta=110°$）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

Table 5-5. Equilibrium constants K_1, pK_b, and Θ of various amines at $-80^{o}C$

L	$K_1 x 10^{-2}$	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	

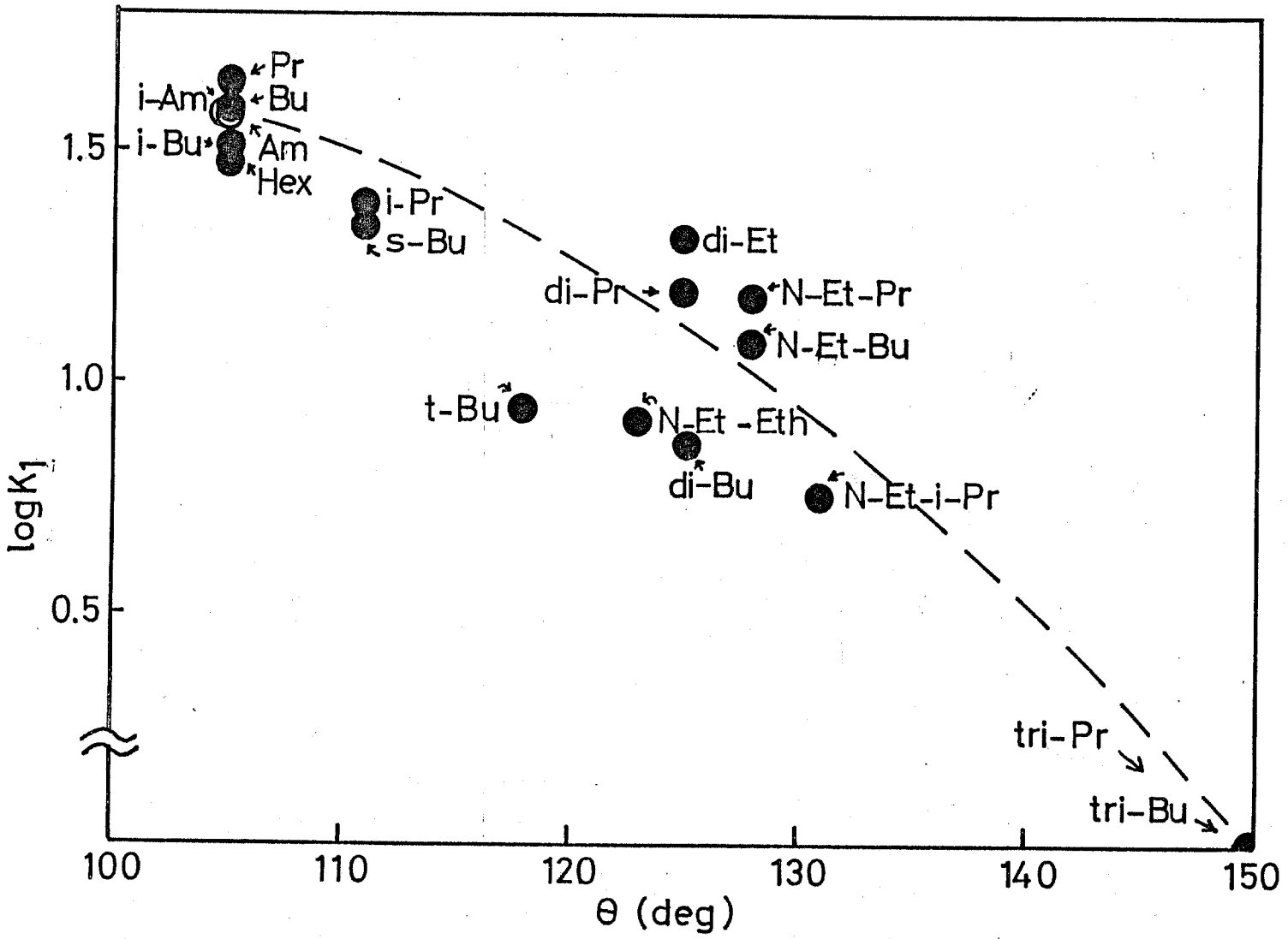


Fig. 5-10. Steric effect and K_1 map.

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.

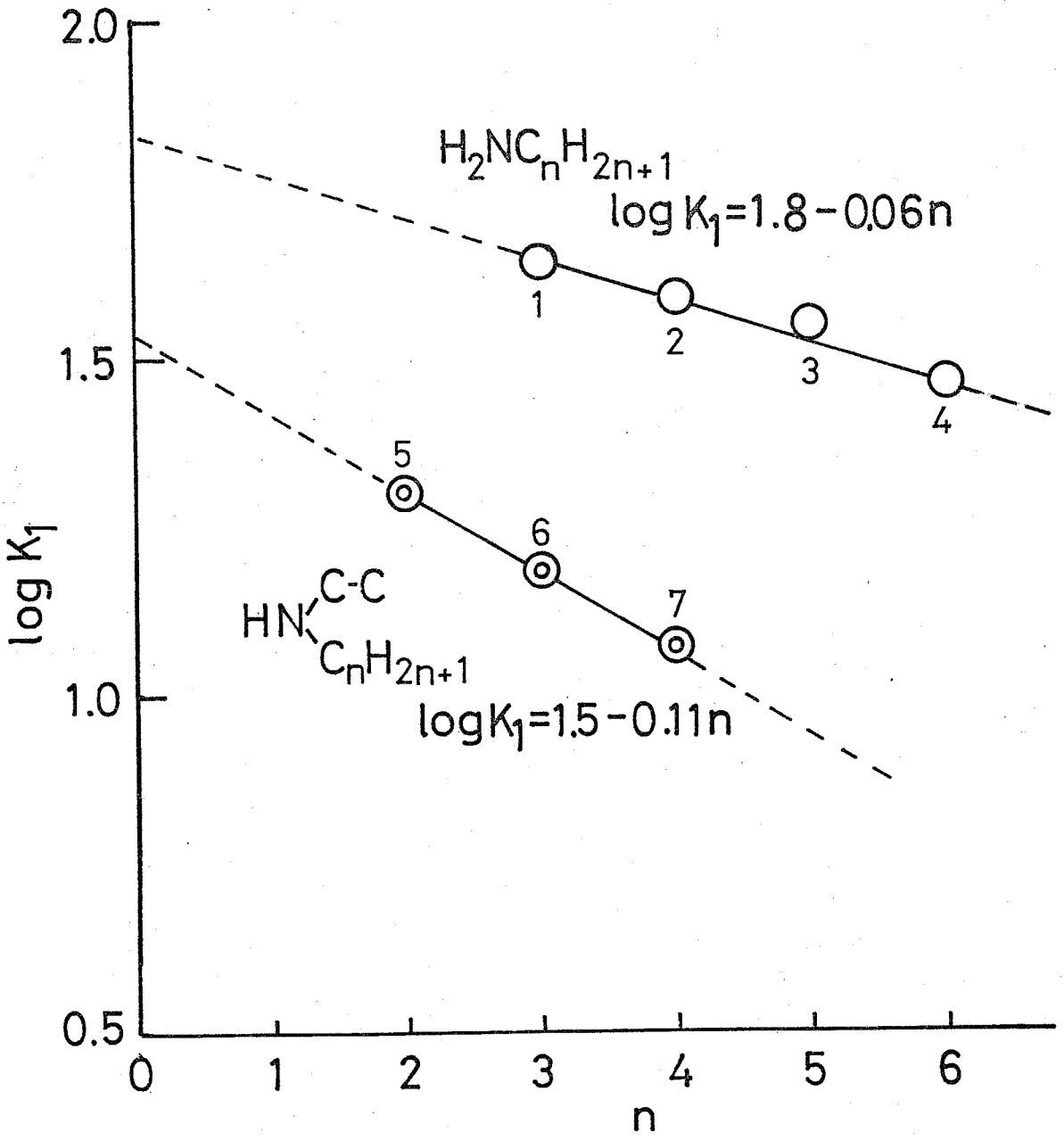


Fig. 5-11. Dependence of K_1 on carbon chain length of n-alkylamines and ethyl-n-propylamines.

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，二点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，枝分れによる立体阻害の方がアルキル鎖の長さによる阻害よりも顕著である称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 $[Ag(PPh_3)_3(amine)]ClO_4$ 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.

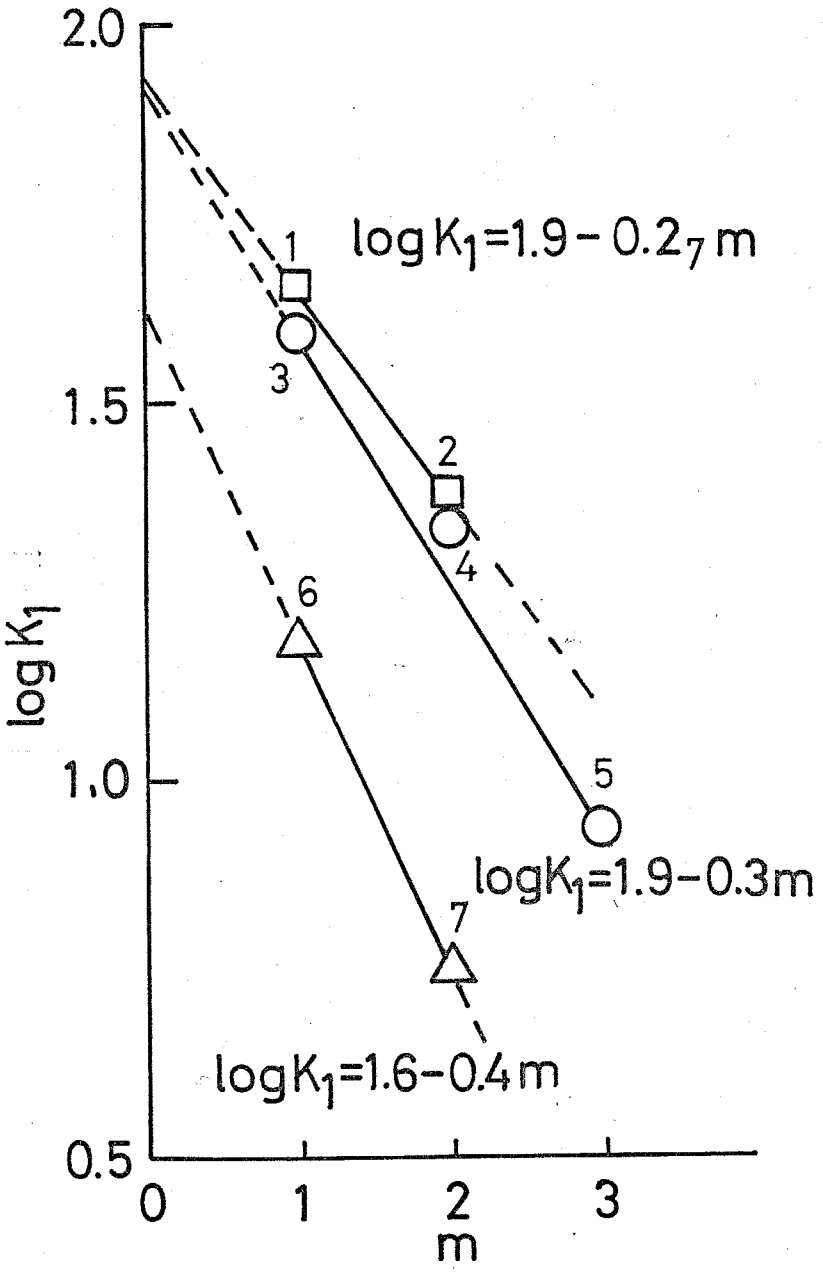


Fig. 5-12. Dependence of K_1 on substitution number of α-carbon of propylamine, butylamine, and ethylpropylamine.

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。そこ

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$^{31}P-\{^1H\}$ 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$[Ag(PPh_3)_4]^-ClO_4$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

は配位し易いかを$^{31}P-\{^1H\}$, $^{13}C-\{^1H\}$ 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 $^{31}P-\{^1H\}$ NMRによる trans-[NiBr(o-$CH_3C_6H_4$)$(PPh_3)_2$]とリン配位子との置換反応

この章ではリン同志の置換反応を行なった結果

1） 表2-1の円錐角（θ），$Ni(CO)_3PR_3$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。

$$PPhMe_2 \;(122^0) \approx PPh_2Me \;(136^0) > P(p\text{-}C_6H_4R)_3 \;(145^0) > PBz_3 \;(165^0) \ggg P(o\text{-}C_6H_4R)_3 \;(194^0)$$

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。

$P(p\text{-}C_6H_4OMe)_3$ (145^0) ＞ $P(p\text{-}C_6H_4Me)_3$

$P(p\text{-}C_6H_4F)_3$ ＞ $P(p\text{-}C_6H_4Cl)_3$

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*-$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ とアミン配位子のの置換反応

1）

$[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$

$\underset{PPh_3}{\overset{amine}{\rightleftharpoons}}$ $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)(amine)]$

$\underset{PPh_3}{\overset{amine}{\rightleftharpoons}}$ $[NiBr(o\text{-}CH_3C_6H_4)(amine)_2]$

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）が同じアニリン誘導体の場合は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-$[MX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ とリン配位子およびアミン配位子との置換反応

1） a） trans-$[NiX(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ (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 $S_0 \longrightarrow S_1 \longrightarrow S_2$ と逐次的に進行していることがわかった。

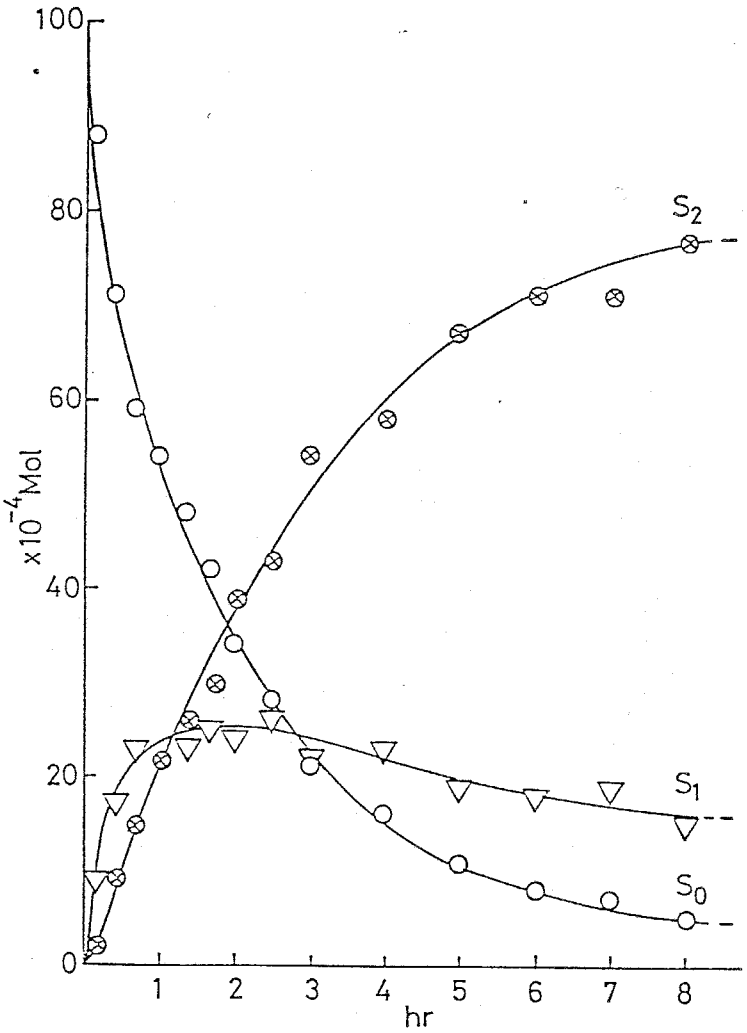


Fig. 3. (c) Reaction of $[NiCl(o\text{-}CH_3C_6H_4)(PPh_3)_2]$ with PPh_2Me at $-10^{\circ}C$. For S_0, S_1, and S_2, see text.

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S_N1反応で進行していると結論される。

e) $^{31}P-\{^1H\}$ 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

Ni-I錯体 > Pd-I錯体 ≳ Pt-I錯体

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 $Ni > Pd \gg Pt$ 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き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。