

遷移金属錯体の構造探索

Theoretical Studies on Transition-Metal Complexes

元素科学国際研究センター 遷移金属錯体化学 中島 裕美子

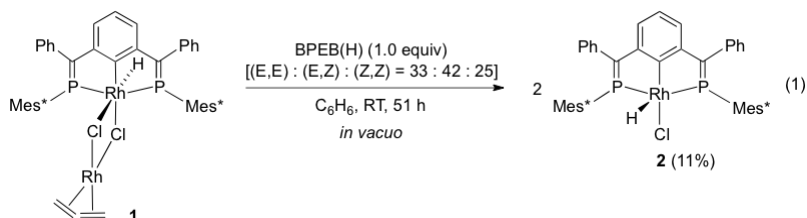
1. 背景と目的 P=C 二重結合を有するホスファアルケン類は、極めて低いエネルギー準位に π^* 軌道をもち、遷移金属に対して強い π 受容性を示す。本研究では、フェニル基の 2,6 位にホスファアルケン部位をもつ PCP ピンサー型配位子 2,6-bis(1-phenyl-2-phosphaethenyl)phenyl (BPEB) (Figure 1) を有するロジウム錯体の合成と性質の解明に取り組んだ。ピンサー型配位子は剛直な三座キレート構造を有し、様々な触媒反応の鍵中間体として知られている配位不飽和なロジウム(I)錯体の適度な安定化に有用である¹。発表者はこれまでに、BPEB がフェニル基からホスファアルケン部位に広がる π^* 軌道をもち、金属との間に効果的に π 相互作用を起こして錯体分子全体に広がる π 共役系を形成することを明らかにしている。このような BPEB の特徴は、反応活性なロジウム(I)錯体種の安定化に高い有効性を示すものと期待した。

2. 検討内容および結果と考察

BPEB を有するロジウム

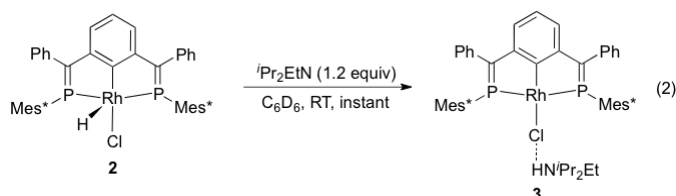
(III) 錯体

[(BPEB)(Cl)(H)Rh(μ -Cl)₂Rh(η^2 -C₂H₄)₂] (1) と BPEB(H) との反応を、減圧条件下、室温で 51 時間行くと、



[Rh(H)(Cl)(BPEB)] (2) が単離収率 11% で得られた (Eq. 1)。錯体 2 は、NMR スペクトルおよび元素分析により同定した。錯体 2 の UV スペクトルでは、極性の異なる溶媒 (トルエン、塩化メチレン) 中で同一の極大吸収波長 ($\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$) が観察された。TD-DFT 計算により、この吸収には Rh から BPEB にわたる幅広い π 軌道が関与していることが分かった。

錯体 2 の重ベンゼン溶液に、1.2 倍モル量の ^tPr₂NEt を添加すると、ロジウム(I)錯体 [RhCl(BPEB)](HN^tPr₂Et) (3) が単一生成物として得られた (Eq. 2)。反応は可逆であり、錯体 3 を減圧乾燥すると ^tPr₂NEt が脱離し、錯体 3 の一部が錯体 2 に変化した。一方、錯体 3 のベンゼン溶液を常圧でゆっくりと濃縮すると、錯体 2 の微結晶とともに、X線構造解析に適した錯体 3 の単結



晶が得られた。Figure 2 に X 線構造を示す。錯体 **3** は BPEB の N と二つの P および ${}^i\text{Pr}_2\text{EtN}\cdot\text{HCl}$ の Cl を配位原子とする、歪んだ平面四配位構造を有する。Rh–Cl 結合距離は 2.437(2) Å であり、ロジウム(I)とクロリド配位子との単結合として一般的な値であった⁴。差フーリエ合成により、 ${}^i\text{Pr}_2\text{EtN}$ の N 原子上に水素の存在が示唆された。塩素と窒素との原子間距離は 3.128 Å であり、Cl \cdots H \cdots N 間に水素結合をもつ化合物 (3.157–3.307 Å)⁵と同程度の値であった。

錯体 **3** の ${}^{31}\text{P}$ NMR では、二つのリン原子に基づくシグナルが δ 189.2 に二重線として、ロジウム(I)錯体に一般的なカップリング定数である $J_{\text{RhP}} = 237$ Hz を伴って等価に観察された。 ${}^1\text{H}$ NMR では、Cl \cdots H \cdots N 間のプロトンに基づくシグナルが δ 9.70 に観察された。この値は遊離の ${}^i\text{Pr}_2\text{EtN}\cdot\text{HCl}$ (δ 13.18 ppm) に比べてかなり高磁場シフトしていた。また、窒素原子上の ${}^i\text{Pr}$ 基 (δ 0.37 (6H), 0.58 (6H), 2.51 (2H)) および Et 基 (δ 0.68 (3H), 1.74 (2H)) に基づくシグナルもそれぞれ遊離の状態に比べて高磁場側に観察された。したがって、錯体 **3** では溶液中においても $[\text{RhCl}(\text{BPEB})]^-$ と ${}^i\text{Pr}_2\text{EtNH}^+$ が水素結合を介して会合しているものと推定された。

ヒドリドロジウム(III)クロリド錯体と塩基との反応によるロジウム(I)錯体の生成は、錯体 **2** のホスフィン類縁体である $[\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PEt}_3)(\text{DPyPX})]$ (DPyPX = 2,6-bis(dipyrrolylphosphinomethyl)phenyl) を用いて検討されている³。この反応は、強塩基である ${}^i\text{BuOK}$ を用いて 65 °C で進行する。これに対し、錯体 **2** から **3** への変換は、嵩高く求核性の低い ${}^i\text{Pr}_2\text{NEt}$ を用いた場合でも室温で速やかに進行した。すなわち、錯体 **2** からの HCl の脱離は極めて容易であり、おそらく自発的な反応であろうと推定される。BPEB の強い π 電子受容性によって電子豊富な低酸化状態のロジウム(I)錯体 **3** が効果的に安定化され、この高い反応性が発現したものと考えられる。

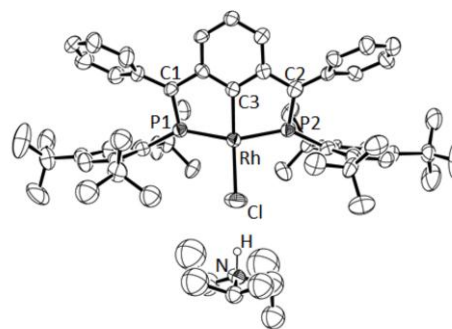


Figure 2. ORTEP drawing of **3**. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Rh–C3 2.033(7), Rh–P1 2.2185(19), Rh–P2 2.215(2), Rh–Cl 2.437(2), P1–C1 1.705(7), P2–C2 1.681(6), C3–Rh–Cl 163.5(2), P1–Rh–P2 157.11(8).