

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体の構造
中項目	1-5. 錯体の構造と電子状態
小項目	1-5-4. 遷移金属—リン間多重結合の化学

概要（200字以内）

リン(P)は酸化状態や置換基の数が多様で、遷移金属(M)に対して興味深い配位原子である。M-P多重結合をもつ錯体にはいくつかのタイプが存在し、各々について合成されているが、かさ高い置換基が必要であったり、ある種の金属にしか適応できないなどの制約がある。M-C多重結合をもつ錯体がオレフィンメタセシス反応を示すように、M-P多重結合部位にも独特の反応性が秘められていることが期待でき、反応性の開発が今後の研究課題である。

M-P多重結合をもつ錯体のタイプ

かさ高い置換基

かさ高い置換基による立体保護により、一通りの合成は達成

今後はM-P多重結合部位特有の反応性の開発

現状と最前線

リンは錯体化学において重要な配位原子である。リンは通常3価と5価の酸化状態を取り、また2~6の置換基をこの周りに配することができるので、リン化合物は遷移金属に対して魅力的な配位子となる。リン化合物を配位子とする遷移金属錯体の多くは、3価のリン化合物がその孤立電子対を金属の空のd軌道に供与して配位結合を形成する(ホスフィン錯体など)。しかしこの他にも遷移金属とリン間に共有単結合をもつ錯体(1電子供与ホスフィド錯体)、二重結合や三重結合などの多重結合をもつ錯体が報告されている。

遷移金属とリン間に二重結合をもつ錯体には、リン上の孤立電子対が配位に関与しない錯体

配位結合

ホスフィン錯体

二重結合

ホスフィニデン錯体

3電子供与
ホスフィド錯体

ホスフェニウム錯体

三重結合

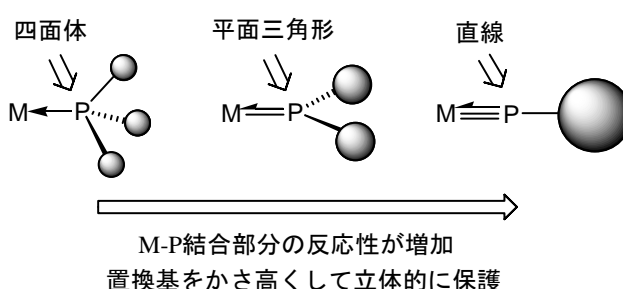
4電子供与
ホスフィニデン錯体

メタラホスファ
アルキン錯体

(ホスフィニデン錯体) と関与する錯体が (3 電子供与ホスフィド錯体) あり、また陽イオンホスフェニウムが金属に結合したホスフェニウム錯体も二重結合性をもつ。三重結合をもつ錯体についても同様であり、このように遷移金属とリン間にはいくつかの異なるタイプの多重結合が存在するのが特徴である。

周期表で第 3 周期以降の典型元素について、多重結合の化学が本格的に展開されたのは 1980 年代に入ってからであり、それ以前は多重結合をもつ化合物は安定には存在しないと考えられていた。現在ではかさ高い置換基で多重結合部位を立体的に保護すれば典型元素間の多重結合そして遷移金属と典型元素間の多重結合は安定化できることが分かってきた。遷移金属とリン間に多重結合をもつ錯体も、種々の遷移金属について合成が報告されるようになってきた。

結合次数を単結合→二重結合→三重結合と増加させていくに伴い、リン周りの立体および軌道の混成が四面体 (sp^3 混成) →平面三角形 (sp^2 混成) →直線 (sp 混成) と変化し、反応性が劇的に変化する、また同時に置換基の数が 4 → 3 → 2 と減少す



るため、多重結合部位の立体保護が難しくなる。そういう意味ではメタラホスファアルキン錯体の合成はチャレンジングなテーマであったが、現在では金属上の他の配位子を工夫することで合成が達成されている。合成的観点からすると、一応一通りの M-P 多重結合をもつ錯体は合成されたが、特殊な置換基を用いる必要があり、またある種の金属にしか適応できないといった制約があるのも否めない。

炭素を配位原子とする多重結合化合物のカルベン錯体やカルビン錯体が、オレフィンメタセシスに代表される特有の反応性を示すことを考え合わせると、M-P 多重結合部位が示す独特の反応性を明らかにすることは重要である、しかし現状では反応性の研究は散発的で、統一的に把握できる状況にはなく、今後の研究課題といえる。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ M-P 多重結合をもつ錯体の新しい合成法の開発
 - ・ 錯体の多重結合部位が示す反応性の検討
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 多重結合部位が関与する触媒反応の開発
 - ・ 多重結合部位の付加重合による M-P 部位を基本骨格とする高分子の合成

キーワード

遷移金属錯体、リン化合物、 多重結合、 立体保護

(執筆者： 中沢浩)