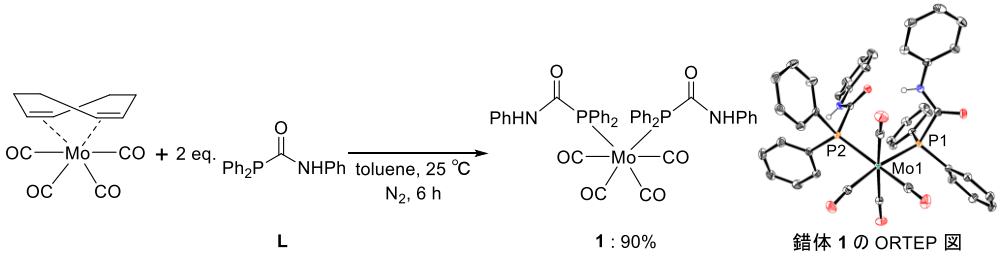
ホスフィンカルボキサミドおよびホスフィンカルボチオアミドと遷移金属錯体との反応

（阪市大院理）○岡林 賢仁・板崎 真澄・森内 敏之
Reaction of transition-metal complexes with phosphinecarboxamides and phosphinecarbithioamides (*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Kento Okabayashi, Masumi Itazaki, Toshiyuki Moriuchi

Phosphinecarboxamides and phosphinecarbothioamides are interesting compounds in coordination chemistry because of a variety of coordination modes. However, synthetic methods of these compounds are quite limited. Therefore, few examples of the complexes have been reported. Previously, we found a convenient synthesis of phosphinecarboxamides and phosphinecarbothioamides by hydrophosphination of isocyanates and isothiocyanates. We will be discussed reaction of transition-metal complexes with these compounds prepared by our method.
Keywords : Hydrophosphination; Molybdenum

ホスフィンカルボキサミドやホスフィンカルボチオアミドは様々なヘテロ原子を分子内に含み、多様な配位様式を取ることから錯体化学において興味が持たれている。しかし、これまでにこれらの化合物を配位子とした錯体の合成に関する研究は限られていた。当研究室が開発した手法 [1] を用いれば簡便にホスフィンカルボキサミドやホスフィンカルボチオアミドを合成できるため、本研究ではそれらの配位子の錯形成挙動について検討を行った。モリブデンを金属中心に持つ錯体では、2014 年に Goicoechea らは 1 級のホスフィンカルボキサミド ($H_2NC(O)PH_2$) を配位子に持つ錯体の合成に成功している [2]。そこで、配位部位のかさ高さが錯形成に与える影響を調べるため、かさ高い 3 級の P 原子を有するホスフィンカルボキサミド ($PhNHC(O)PPh_2$ (**L**)) を合成し、$Mo(CO)_4(COD)$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) との反応を行った。X 線結晶構造解析より、P-Mo-P の角度 (97.26(2) °)と P-Mo の結合距離 (2.5442(6), 2.5563(7) Å) はいずれも錯体 **1** の方が先行研究で報告された錯体のそれと比べて大きいものの、先行研究と類似構造を持つ 2 つの **L** がシス位に配位した錯体 **1** が得られることがわかった (Scheme 1)。

本講演ではこのモリブデン錯体に加えて、他の族の遷移金属錯体とホスフィンカルボキサミドおよびホスフィンカルボチオアミドの錯形成挙動についてその詳細を発表する。



L **1** : 90% 錯体 **1** の ORTEP 図

1) M. Itazaki, T. Matutani, T. Nochida, T. Moriuchi, H. Nakazawa, *Chem. Commun.,* **2020**, *56*, 443.
2) M. B. Geeson, A. R. Jupp, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Chem. Commun*., **2014**, *50*, 12281.

© The Chemical Society of Japan