有機ニッケル，パラジウム，白金錯体

— 反応性と有機合成における役割 —

山本明夫*・山本隆一*・小沢文幸*

Organonickel, -palladium and -platinum Complexes.

— Their Chemical Properties and Roles in Organic Synthesis —

Akio YAMAMOTO*, Takakazu YAMAMOTO* and Fumiya OZAWA*

Organometallic complexes of nickel, palladium and platinum play important roles in organic synthesis. An overview of preparative methods of the organonickel, -palladium and -platinum complexes are presented. The thermolysis mechanisms of these complexes and reactions with carbon monoxide are described in detail.

1. はじめに

遷移金属錯体を用いる有機合成の例は年と共に増加している。なかでもパラジウム錯体を用いる合成例は群を抜いて多い¹⁾。周期律表中で同じ族に属する元素でもニッケル，白金を用いる例はパラジウムにくらべればすくないが，たとえばヒドロシリル化反応の触媒には白金錯体が多用されるというように，それぞれの元素は錯体触媒として使われた時に独特の特徴を示す。したがってある反応を起こさせようとするれば，その反応の種類に適した触媒をえらぶことが必要である。しかしこれまでのところその選択の理由は多くの場合経験的である。またその反応における反応選択性，位置選択性，立体選択性の発現する理由についても不明の点が多い。

遷移金属錯体を用いる合成反応では，反応中間体として金属-炭素結合(M-C結合)を有する活性な中間体を生成することが多い。したがってM-C結合を有する有機遷移金属錯体の反応性を知ることにより遷移金属の関与する有機合成反応に関するもっとも基本的な知見がえられる可能性がある。M-C結合を有する化合物の中で，もっとも単純なものはアルキル金属化合物である。Ni, Pd, Ptの三元素中ではアルキル白金化合物が最も

安定であり，最初のアルキル白金化合物は1907年に合成されている²⁾。ニッケル，パラジウムのアルキル化合物はもっと不安定で，特殊な場合をのぞき，何らかの安定化配位子の存在なしでは分解してしまう。なぜアルキル白金化合物は安定なのに，アルキルニッケル，パラジウム化合物は不安定なのか。それに対するはっきりした解答はまだえられていない。何分にも熱的に安定なアルキルニッケル，パラジウム化合物の合成例がすくなく，分解機構に関する研究例もすくないためである。しかし最近はそのような研究例もすこずつ増加し，アルキルニッケル，パラジウム，白金錯体の反応性に関する知見が蓄積されつつある。ここでは有機合成との関連性という見地からこれらの錯体の反応性を眺めてみることにする。

2. 有機金属錯体の合成と有機合成への応用³⁾

有機ニッケル，パラジウム，白金錯体の合成法としては各種の方法が知られているが，実際の有機合成に関連して重要なのは次の反応(a)-(d)である。

(a) アルキル化剤による遷移金属塩のアルキル化

アルキル化剤としてはアルキルリチウム，マグネシウム，亜鉛，アルミニウム，スズなどのアルキル金属化合物が遷移金属ハロゲン化物，アセチルアセトナート，カルボキシラートなどと組み合わせて用いられる。配位子(L)として第三級ホスフィン，ビピリジンのような適当な安定化配位子を用いることにより安定なアルキル遷移金属錯体がえられる。アルキル化剤の種類と使用するモ

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

ル比により, ジアルキルまたはモノアルキル錯体がえられる。

合成例

このような反応においてえられるアルキル錯体の大部分は平面四配位構造である。白金の場合には八面体構造の安定な4価白金錯体が知られており, ニッケルの場合には次のような5配位錯体の単離された例もある。

(b) 酸化的付加反応による有機金属錯体の生成
次のような一般式であらわされる反応である。

Xがハロゲンの場合にはアルキル (またはアリール) 遷移金属ハロゲン化物が生成することになる。0 価の錯体から出発し, 2 価の錯体がえられる。生成物は通常トランス型である。

酸化的付加反応の逆反応は還元的脱離反応である。ジアルキル錯体の還元的脱離反応では C-C 結合生成反応が起きるので, 還元的脱離反応の起きる条件を知るとは錯体を用いる合成反応を設計する上で非常に重要である。

ジアルキル錯体と芳香族ハロゲン化物の反応では還元的脱離と酸化的付加の組み合わせた反応がおきことがある。

この反応とアルキル化反応を組み合わせると, グリニャール試薬のようなアルキル化剤と芳香族ハロゲン化物を用いて, アルキル基とアリール基を選択的に結合させることができる (図1)。触媒としては第三級ホスフィンを配位子とするニッケルおよびパラジウム錯体がい

Fig. 1 Mechanism of alkyl-aryl cross-coupling reactions between an alkylating reagent and an aryl halide catalyzed by nickel or palladium complexes¹⁶⁾.

れる^{16,17)}。

酸化的付加反応は有機化合物の特定の位置の結合が金属との相互作用により切断され、M-C結合を持った活性な化学種が生成する反応である。したがって有機化合物中の各種の結合について酸化的付加反応を選択的に起こすことができれば、有機合成に有用な手法となりうる。炭素-ハロゲン結合のほか、C-O¹⁸⁾, C-H¹⁸⁾, C-CN¹⁹⁾結合などの切断を伴う酸化的付加反応が知られている。たとえばC-O結合の切断を伴う酸化的付加反応はカルボン酸エステル²⁰⁻²²⁾, 酸無水物²³⁾, エーテル²¹⁾, アルコール²¹⁾などの場合に起きる。

カルボン酸のアリルエステルの場合には次の反応により、アリル錯体が生成する。0価のニッケルおよびパラジウム錯体に関してこの型の反応が起きることが知られている。

生成した2価のNiまたはPd錯体のアリル基は求核的攻撃を受ける。したがってこの反応を組み合わせれば、アリル位に結合したアセトキシル基を脱離させて、代りに求核性置換基を導入することができる。この反応は辻、Trostらにより巧みに有機合成に応用されている²⁴⁾。

(c) オレフィン、一酸化炭素の挿入によるM-C結合の生成

M-C結合はM-H結合へのオレフィンの挿入反応によっても生成する。この反応の逆反応はβ-脱離反応である。

α-オレフィンの挿入反応では挿入反応の方向により(19)式のように直鎖型アルキル錯体ができる場合と枝分れたアルキル錯体のできる場合の二通りがある。単離した錯体における挿入反応の例は白金の場合に知られている²⁵⁾。

オレフィンにM-C結合間にも挿入反応を起す。この反応を酸化的付加およびβ-脱離反応と組み合わせると、パラジウム錯体を触媒とする有用な有機合成反応となる(Heck反応)。

(21)式の反応の反応機構は図2のように考えられている。この反応は、Pd(0)錯体へのArXの酸化的付加[A], Pd-C結合へのオレフィンの挿入[B], β-水素脱離反応によるオレフィンアリル化物の生成[C], アミンによる脱ハロゲン化水素反応[D], の各素反応の組み合わせとして理解できる。最後の反応[D]により0価錯体が再生され触媒サイクルが廻る。この反応の立体化学はPd-Ar結合へのオレフィンのシス付加と、C-C結合回転後のPd-Hのシス脱離からなっており²⁸⁾, この点が後述の配位オレフィンへのトランス付加反応を伴う反応との相違点である。

Fig. 2 Mechanism of arylation reactions of olefins catalyzed by palladium complexes.

オレフィンのほか一酸化炭素、カルベン、イソニトリルなども、M-H, M-C結合に挿入反応を起す基質である。M-H結合への一酸化炭素の挿入反応は熱力学的に不利な反応と考えられており、特別な場合²⁹⁾をのぞい

て例はすくないが、M-C結合へのCOの挿入反応およびその逆反応である脱カルボニル反応は多くの研究例がある³⁰⁾。

図1のような反応系に一酸化炭素を一成分として加えると、ケトンを経由して合成することができる³¹⁾。

この場合にグリニャール試薬では生成するケトンとの反応により第三級アルコールが副生するが、ケトンと反応しないアルキルスズ化合物をアルキル化剤として用いた場合にはケトンのみが選択的にえられる³²⁾。

(d) 錯体に結合した不飽和配位子の外部試薬による攻撃

オレフィン遷移金属に配位することにより反応性変る。たとえば2価のパラジウムイオンに配位したエチレンは求核試料: Nuによる攻撃を受けるようになる³³⁾。この反応によりπ錯体はσ錯体へ変換される。

求核試料として水またはOH⁻が用いられた場合には、1,2-シフトを経てアセトアルデヒドが生成する。この際に生成する金属パラジウムを再酸化し、触媒サイクルを組んだのがHoechst-Wacker法である。

エチレンの代りにα-オレフィンを使用した場合にはケトンがえられる。この反応は辻らにより有機合成に利用されている¹⁾。

一酸化炭素は遊離の状態では反応性に乏しいが、遷移金属に配位することにより活性化される。配位したCOの炭素は求核的、酸素は親電子の攻撃を受けるようになる。

求核試料の種類によりヒドロキシカルボニル、アルコキシカルボニル、カルバモイル錯体が生成する³⁴⁾。

生成したM-C結合には不飽和化合物が挿入反応を起こす可能性がある。しかしこれまでのところこの型の反応を利用した有機合成の例は比較的少ない³⁵⁾。

3. アルキルニッケル、パラジウム、白金錯体の反応

以上の反応で生成した有機遷移金属錯体の反応性を考察する場合に、その簡単なモデルとしてのアルキル錯体に関する研究は基本的に重要な知見を提供するものと考えられる。特にジアルキル錯体およびアルキル-アリール錯体の熱分解反応機構、一酸化炭素、オレフィン等の不飽和化合物との反応に関する情報は、C-C結合反応、β脱離反応、挿入反応のいずれが起りやすいかという重要な問題に関する鍵を提供する。

以下比較的良く研究されている平面四配位型ジアルキルニッケル、パラジウムおよび白金錯体についてその化学的性質を比較検討してみよう。安定化配位子としてピピリジンおよび第三級ホスフィンを有するジアルキル錯体がこれまでにかなり合成されているが、アルキル基の種類、錯体の立体構造を含めて、Ni, Pd, Ptに関する完全なセットは未だえられていない。(i) アルキル基がβ水素を有する場合とβ水素を持たない場合の挙動のちがいが、(ii) 配位子がピピリジンのような有機窒素配位子と第三級ホスフィンのような有機リン配位子の影響の相違、(iii) 有機リン配位子の場合でも単座配位子と二座配位子の違いの反応性に及ぼす影響などが今後の反応設計、触媒設計に必要とされる情報である。これらの組み合わせをNi, Pd, Ptの場合に考えると、表1にあげた24種類の錯体の反応性に関する情報が必要になる。このうちカッコで囲った錯体は未だ合成されていない錯体である。表1には不完全な部分が残されているが、幸いにホスフィン配位子を有するジアルキルパラジウム錯体に関しては、全セットが合成されているので、かなり重要な反応性に関する情報がえられている。そこでまずアルキルパラジウム錯体の反応性について考察し、次にニッケル、白金錯体の反応性と比較してみよう。

Table 1 Isolated dialkynickel, -palladium and -platinum complexes having bipyridine, tertiary diphosphine and tertiary monophosphine ligands.

(Those with brackets have not been isolated.)

3.1. ジアルキルパラジウム錯体の反応性

3.1.1. ジアルキルパラジウム錯体の熱分解機構 Pd-

$R_2(PR_3)_2$ 型の錯体は, シスおよびトランスの2種類の立体配置について種々のアルキル基, 三級ホスフィン配位子を有する錯体が得られている稀な例であり, 一連の

錯体の熱分解機構について動力学的な手法を用いて研究されている。その結果は図3のように整理することができる⁸⁾。

シス錯体1はアルキル基にβ水素を持つ, 持たないにかかわらず還元的脱離反応(C-C結合生成反応)を起こす⁸⁾。このことは類似のシス-ジアルキル白金錯体でアルキル基にβ水素がある場合選択的にβ水素脱離反応が起こることと対照的である。このシス-ジアルキルパラジウム錯体からの還元的脱離反応は三級ホスフィン配位子の解離により生成する三配位錯体からの協奏的な還元的脱離機構により進行するものと推定されている^{8, 36)}。隣り合ったアルキル基が協奏的に脱離するためになぜ配位子の一つが解離する必要があるのか, 直観的には理解するのが難しい。Hoffmannらはこの反応について拡張Hückel法による検討を行い, シス-ジアルキル錯体1から三級ホスフィン配位子の解離により, まず, 比較的安定な“T字型”錯体3が生成し, “Y字型”構造の遷移状態5を経て2つのアルキル基がカップリングするものと推定した³⁷⁾。一方, ジアルキルパラジウム錯体からの還元的脱離反応が立体保持で進行することが次の反応により明らかにされておりこの結果は協奏的脱離機構を支持するものである。

(L = PPh₃; X = Cl, Br; M = Li, SnMe₃)

Fig. 3 Mechanisms of thermal decomposition of dialkylbis (tertiary phosphine) palladium (II) complexes.

次のような5員環メタラサイクル化合物も熱分解反応において還元的脱離反応は起らず、 β 水素脱離反応によりほぼ選択的に1-ブテンを生成する^{39, 40)}。

一方、トランス錯体はシス錯体とかなり異なった挙動を示す。 $\text{trans-PdEt}_2(\text{PR}'_3)_2$ のようにアルキル基に β 水素を有する錯体の場合シス錯体とは異なり β 水素脱離反応のみが優先的に起こる⁴¹⁾。このトランス錯体からの β 水素脱離反応は遊離の三級ホスフィンの添加によりほとんど影響されず、ホスフィン配位子の解離なしに主として四配位錯体から進行する。また、配位子として嵩高い三級ホスフィンを持つ錯体ほど不安定であり、この反応は6のような平面構造から歪んだ遷移状態を経て進行するものと推定されている。

β 水素を持たない $\text{trans-PdMe}_2(\text{PR}'_3)_2$ 錯体は還元的脱離反応により分解するが、2あるいは4から直接分解することはない図3に示したように、“トランス-T字型錯体”4から、“シス-T字型錯体”3へ異性化した後還元的脱離反応により分解する^{8, 36)}。すなわち、還元的脱離反応は協奏的シス脱離機構によって進行する。ここで4から3への異性化反応についても速度論的検討がなされ、分子間のメチル基交換反応を伴う機構⁸⁾、あるいは、会合的な五配位中間体を通る機構³⁶⁾が推定されている。還元的脱離反応が協奏的なシス脱離機構で進行することは、 $(\text{PhCH}=\text{CH})\text{PdMe}(\text{PR}'_3)_2$ 錯体⁴²⁾、 $(\eta^3\text{-crotyl})(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ 錯体⁴³⁾についても確かめられている。

上述のようにジアルキルパラジウム錯体はシスあるいはトランスという錯体の立体配置の違いにより全く異なった熱分解挙動を示す。一方、光照射下では、シス体、トランス体とも全く同じ分解生成物を与え、光励起により平面四角型から四面体型に異性化し分解する機構が推定された⁴⁰⁾。パラジウム触媒を有機合成に用いる場合に主としてホスフィン配位子が使用されるが、中間体の立体構造とその反応性についてまで考察されることは少ない。

しかし単離したアルキルパラジウム錯体に関する研究結果は錯体の構造の微妙な違いが反応性に大きな影響を与えていることを示している。

さて、図1に示されるように触媒のクロスカップリング反応において反応中間体と考えられる $\text{RM}(\text{Ar})\text{Ln}$ 錯体からクロスカップリング生成物である R-Ar が脱離する過程では触媒系中に大過剰存在するハロゲン化アルールが金属と相互作用を持つものと推定されているが¹⁶⁾、この過程のモデル反応として、ジアルキルパラジウム錯体と有機ハロゲン化合物との反応が研究されている^{38, 44)}。 $\text{cis-Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{PR}'_3)_2$ 錯体に対し過剰の CD_3I を反応させた場合 CH_3CH_3 と CD_3CH_3 が $\text{CH}_3\text{CH}_3/\text{CD}_3\text{CH}_3=0.51\sim 1.4$ の比で生成するがこの反応ではシス-ジメチル錯体に対し CD_3I がトランス付加して生成する fac 構造を持つ $\text{Pd}(\text{IV})$ のトリメチルパラジウム錯体7を反応中間体とする機構が推定されている。

4価のトリメチルパラジウム錯体7に対応するパラジウム錯体の合成例は知られていないが、相当する白金4価の錯体は合成単離されており詳しくその性質が検討されている⁴⁵⁾。

以上の結果は単離したジアルキル錯体に関してえられたものである。一方、触媒反応系ではしばしばパラジウム錯体に対して大過剰の有機マグネシウム化合物、有機リチウム化合物等のアルキル化剤が使われるが、これらのアルキル化剤と有機パラジウム錯体との反応に関する研究はほとんどなされていない。最近、ジアルキルパラジウム錯体とアルキルリチウムとの反応についてNMRスペクトルによる検討がなされ次の反応によりアニオン型のトリアルキル、テトラアルキルパラジウム錯体(Palladate錯体)が生成することが明らかにされた^{46, 47)}。

一方、ジメチルパラジウム錯体と有機マグネシウム化合物との反応においては、アニオン型パラジウム錯体の生成は認められず、ジメチル錯体のシス-トランス異性

化反応あるいは錯体と有機マグネシウム化合物との間の選択的クロスカップリング反応が起こる⁴⁸⁾。

これらの結果は単純なジアルキルパラジウム錯体の挙動を触媒系に外挿する上で注意が必要なことを示している。図1はしたがって概念的な考え方を示したもので実際の触媒反応機構は多少これと異なる可能性があると考えらるべきであろう。

3.1.2 ジアルキルパラジウム錯体とCOとの反応

上述のようにジアルキルパラジウム錯体の熱分解経路は錯体の立体配置により異なる。この立体配置の違いによる反応経路の相違は一酸化炭素との反応においても顕著に認められた⁴⁹⁾。すなわち, *trans*-および *cis*-PdEt₂L₂ 錯体とCOとの反応によりトランス体からはジエチルケトンが, 一方, シス体からはプロピオンアルデヒドとエチレンがそれぞれほぼ選択的に得られる。この反応は下式のようなCOによるLの置換, および配位したCOへのEt基の移動を考えると, 合理的に説明される。ここで, **8**はシスT字型構造をしているため還元的脱離反応を起こしやすく, 一方, **9**はトランス型でありβ脱離反応を起こすであろうことは, 図3に示されるジアルキル

8

9

錯体の分解機構から予測される。*trans*-PdMe₂L₂ および *cis*-PdMe₂L₂ とCOとの反応では, トランス体からアセトンのみが, またシス体からはアセトンのほかにピアセチルが得られるが, この反応もエチル錯体と同様の機構により説明されている。アミン共存下, *cis*-PdMe₂L₂ とCOとの反応では, ダブルカルボニル化反応が起こり, ビルボアミドが得られる⁵⁰⁾。モノアルキル錯体の反応でも同様のダブルカルボニル化反応が見出されている⁵¹⁾。さらにこれらの結果をもとにして触媒的なα-ケトアミド類の合成法が開発された⁵²⁾。

このようなダブルカルボニル化反応は2分子のCOを連続的に有機化合物中に導入する特異な増炭素反応であって, しかも反応性に富むカルボニル基が並んで入った化合物ができるため, いろいろな合成化学的利用法が考えられる。その一つは, α-ケトアミドからのα-アミノ酸合成であり, 他のもう一つは複素環合成である⁵³⁾。この結果は有機金属錯体の反応性に関する基礎的研究から応用へと研究が展開した一つの例である。

3.2 ジアルキルニッケル錯体の反応性 エチル基以上のβ水素を持つアルキル基を有する, ジアルキルニッケル錯体の単離例は少なく, 一連のシスおよびトランスジアルキル錯体が単離されているパラジウムの場合にくらべると, ジアルキルニッケル錯体の化学的性質には不明の部分が多い。三級ホスフィン配位子とするジエチル錯体としてはEt₂Ni(dppe)が知られているのみである⁶⁾。ピピリジンを配位子とする場合には熱的に安定な一連のジアルキル錯体が合成され, その分解挙動もしらべられている⁵⁴⁾。ピピリジンを配位子とする場合にはなぜ特に安定なジアルキル錯体がえられるのかについては, ピピリジンのπ電子系とニッケルの相互作用, ピピリジン分子が比較的剛直で解離しにくく, ニッケル錯体の平面構造を保持しやすいこと, などの理由が考えられるが, はっきりしたことはわからない。

R₂Ni(bipy)型錯体の特徴として, 加熱および無水マ

レイン酸、アクリロニトリル等の π -酸の添加により還元的脱離が著しく促進されることがあげられる^{53,54)}。

同様の還元的脱離促進効果はニッケルのメタラサイクル錯体に関しても観測されており^{55,56)}、またC—O結合生成を伴う還元的脱離も無水マレイン酸(MAnh)の添加により促進される⁵⁷⁾。

三級ホスフィンジアルキルニッケルに対する配位力が強く、ビピリジン配位錯体 $\text{NiMe}_2(\text{bipy})$ に配位しているビピリジンを追い出して三級ホスフィンの配位したジアルキルニッケル錯体を形成する⁵⁸⁾。三級ホスフィンの配位したジメチルニッケル錯体の熱分解温度は、配位した三級ホスフィンの種類により、 $\text{PEt}_3 < \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2(\text{dppp}) < \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2(\text{dppe})$ の順に上昇する⁵⁸⁾。すなわち熱分解に対する安定性は単座配位子より、二座配位子の場合の方が大きく、二座配位子によりキレート環が形成される場合にも、その環の大きさが安定性に影響を与える。また二座配位子でも、dppe, dppp配位錯体場合には三級ホスフィンの添加効果はあまりないが、 $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2(\text{dmpe})$ を配位子とする錯体 $\text{NiMePh}(\text{dmpe})$ の熱分解反応(還元的脱離反応)は、三級ホスフィンの添加により著しく促進される⁵⁹⁾。この場合にはおそらく5配位の間体が関与しているものと思われる。このようにジメチル錯体の還元的脱離反応というような単純な反応でも配位子の種類により反応経路はかなり変化する。

さきに $\text{PdR}_2(\text{PR}_3)_2$ 型錯体とCOとの反応において、ジアルキルパラジウム錯体の立体配置の相違により生成物が大きく変る例についてのべたが、ジアルキルニッケル錯体場合には配位子の種類により生成物が大きく変

化する。 NiMe_2L_2 型錯体とCOの常温における反応ではアセトンがえられるが、配位子の種類によってはピアセチル(2,3-ブタンジオン)が低温の反応でえられる^{57b)}。

ジケトンの生成する割合は NiMe_2L_2 型錯体の熱的安定性が大きい錯体ほど大きい。その原因はCO挿入により生成するアセチル基とメチル基を有する中間体10の安定性と関係があるように思われる。 Ni-Me 結合の弱い錯体では10が直ちに還元的脱離を起こしてアセトン生成するのに対し、 Ni-Me 結合がもっと安定な場合には、10がさらにCOと反応してジアセチル錯体11となつてから還元的脱離によりピアセチルを生成するものと考えられる。

ジエチルニッケル錯体の場合にも、COとの反応性とジエチルニッケル錯体の熱分解挙動との間に関連性が認められる。 $\text{NiEt}_2(\text{bipy})$ は熱分解によりブタンを主として生成するが、ジホスフィンを配位子として有する $\text{NiEt}_2(\text{dppe})$ の場合にはエチレンとエタンを1:1の割合で発生する⁶⁰⁾。

COとの反応ではビピリジン配位錯体は還元的脱離生成物ジエチルケトン生成するのに対し、ジホスフィン配位錯体ではエチル基の β -脱離反応により生ずるエチレンと、プロピオニル基とHとの還元的脱離生成物プロピオンアルデヒドを生成する。

上述の反応は配位子の性質により反応生成物がコントロールされる顕著な例である。

3.3. ジアルキル白金錯体の反応性 アルキル白金錯体はNi, Pd錯体に比べて酸素、水に対して著しく高い安定性を有し、また熱的にも比較的安定なのでアルキル遷移金属錯体としては最も早くから研究されているものの一つである。熱的な安定性に関して言えば、 $\text{cis-PtMe}_2(\text{PMe}_3)_2$ は130℃で昇華精製できるし、 $\text{cis-PtMe}_2(\text{PPt}_3)_2$ の熱分解温度は235℃と著しく高い⁶⁰⁾。また白金の場合にはNi, Pdの場合には見られないような PtR_4L_2 , $\text{PtR}_2\text{X}_2\text{L}_2$ 型の4価錯体も多く知られている⁶¹⁾。

PtR_2L_2 型白金錯体の熱分解反応については R が aryl 基の場合⁶²⁾, R が β 水素を有するアルキル基の場合⁶³⁻⁶⁷⁾ によく研究が行なわれており, 特に R が β 水素を有する場合については, 触媒反応における β 脱離反応に関連して, かなり詳しい研究が行われている。

三級ホスフィン配位子とするジアルキル白金錯体の化学的性質の特徴としては, シス錯体が安定なこと, および β -水素を有するジアルキル錯体の場合に還元的脱離を伴わず, β 脱離生成物を与えることがあげられる。ジアルキル白金錯体の熱分解機構に関する速度論的研究の結果, 次のことが明らかになっている⁶³⁻⁶⁷⁾。

(1) 三級ホスフィンを添加せずにジアルキル白金錯体を熱分解した場合にはホスフィンの解離が律速段階 (rds) であり, これに続く β 水素引き抜き反応, オレフィン脱離およびアルキル基とヒドリドの還元的脱離により反応は進行する。

次に, ジエチル錯体の熱分解経路を示す。

過剰のホスフィンを添加した系では, 配位子の解離による 3 配位錯体からの分解経路が阻害され, 5 配位中間体を含む次のような反応経路が考えられている⁶⁷⁾。

この分解反応機構は $\text{trans-PdEt}_2(\text{PR}_3)_2$ の熱分解機構 (式 31) に相当している。しかしパラジウムではトランス型なのに白金ではシス型という違いがある。

ジアルキル白金錯体と CO との反応性は対応するニッケルおよびパラジウム錯体にくらべてずっと低い。 $\text{cis-PtMe}_2(\text{PEt}_3)_2$ と CO の反応では 50 気圧, 90 °C の反応でビアセチルを生成する⁶⁸⁾。この反応はニッケル錯体における式 (43) と同様の反応経路により進行するものと考えられる。モノアルキル錯体と CO の反応ではアシル白金錯体が合成されており, かなりくわしく反応が研究されている^{68, 69)}。またアルキル基とアシル基の両方を

有する 6 配位の 4 価白金錯体の熱分解では還元的脱離によりケトンが生成することが確認されている⁷⁰⁾。

4. ま と め

以上述べてきたように単離されたアルキルニッケル, パラジウム, 白金錯体の例も最近では次第に増加し, その反応性についても解明が進みつつある。しかし, 単純なジアルキル錯体の還元的脱離反応一つをとっていても, Ni, Pd, Pt それぞれの場合で反応性および反応機構はかなり異なっている。これまでにえられた知見から一般的結論を出すのは危険であるが, アルキル錯体の安定性および反応性について, かなりはつきりしてきたと思われる点をいくつかのべてみたい。

(1) アルキル遷移金属錯体の安定性について, 金属の種類, アルキル基の種類, 配位子の種類, 立体配置, 酸化状態を無視した一般的議論をすることはできない。同じ 8 族の平面型ジアルキル錯体でも分解反応過程はかなり異なることがありうる。

(2) しかし, アルキル基, 配位子, 立体配置, 酸化状態を同一にしてくらべた場合には, M-R 結合の強さ (結合エネルギー) はおそらく $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$ の順に減少し, CO などに対する反応性はこの逆の順序で増大すると考えて良いであろう。

(3) Ni, Pd, Pt のジアルキル錯体の分解過程は協奏的であり, モノアルキル錯体の分解機構とは異なっている。協奏的分解過程を阻害することによりアルキル錯体を安定化しうる場合がある。

(4) 二座配位子を有するジアルキル錯体は反応性に富んだ配位不飽和な中間体を生成しにくいため, 単座配位子を有する錯体より安定である。

(5) Ni (II), Pd (II), Pt (II) 錯体では平面 4 配位構造の安定性が $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ の順で増大するものと考えられ, ジアルキル錯体の分解過程もそれによって影響される。

(6) 還元的脱離反応が起きるためには, 二つのアルキル基は隣り合っているか, 異性化により隣接した状態になることが必要である。したがってトランス型ジアルキル錯体が安定でも, シス型ジアルキル錯体も安定であるとは限らない。二座配位子は二つのアルキル基をシス位に固定することにより還元的脱離を促進するように働く場合がありうる。しかし隣接したアルキル基が還元的脱離を起こすとは限らず, 白金の場合に見られるように

β 脱離反応を起こす場合もある。

有機合成に Ni, Pd, Pt 触媒を用いる場合の適応範囲も以上の知見をもとに、ある程度は理解できる。たとえば白金触媒が C-C 結合生成反応を起こすための触媒としてあまり適当でない理由はジアルキル白金錯体の性質を考えれば説明がつく。残念ながら現在の段階ではアルキル遷移金属錯体の化学的性質から有機合成反応の指針がえられる場合はあまり多くはないが、このようなアルキル錯体に関する基礎的情報の蓄積は、長期的には有機合成に有用な指針を提供すると共に、新しい反応を見出す契機を与えるであろう。

なお、最近有機白金、パラジウム、ニッケル錯体の反応について、分子軌道計算による研究がいくつか報告されているので参照されたい⁷¹⁾。

(昭和58年4月13日受理)

文 献

- 1) 村橋俊一, 細川隆弘, 有合化, **39**, 933 (1981); 辻 二郎, *ibid.*, **35**, 10, 94 (1977); P. M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium", Vol. II, Academic Press, New York (1974); J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer-Verlag, Berlin (1980); 辻 二郎, 山本經二, 尾島 巖, 化学の領域増刊, **117**, 265 (1977); 辻 二郎, "高選択的反応", 化学増刊, **91**, 129 (1981)
- 2) W. J. Pope, S. J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.*, **23**, 86 (1907)
- 3) 山本明夫, "有機金属化学—基礎と応用—", 裳華房 (1982); J. P. Collman, L. S. Hegeudus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley (1980)
- 4) M. L. H. Green, M. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, (A), **1971**, 639
- 5) T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5198 (1966); T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *ibid.*, **93**, 3350 (1971)
- 6) T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 325 (1982)
- 7) G. Calvin, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008
- 8) F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1868 (1981)
- 9) T. Ito, H. Tsuchiya, A. Yamamoto, *ibid.*, **50**, 1319 (1977)
- 10) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705
- 11a) H.-F. Klein, H. H. Karasch, *Chem. Ber.*, **105**, 2628 (1972)
- b) E. A. Jeffery, *Aust. J. Chem.*, **26**, 219 (1973)
- 12) M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 279 (1971); D. R. Fahey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2573
- 13) P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 287 (1971); P. F. Fitton, M. P. Johnson, J. E. McKeon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 6
- 14) D. H. Gerlach, A. R. Kane, G. W. Parshall, J. P. Jesson, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3543 (1971)
- 15) M. Uchino, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.*, **24**, C 64 (1970); **84**, 93 (1975)
- 16) 玉尾皓平, 熊田 誠, 化学, **30**, 832 (1975); 玉尾皓平, 化学の領域, **32**, 357 (1978); 玉尾皓平, 熊田 誠, 芥川 進, 大塚斉之助, "金属の特性を活かした新しい有機反応", 化学の領域増刊, **117**, 45 (1977)
- 17) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 180 (1982); T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1138 (1980); 林 民生, "不斉合成と光学分割の進歩", 化学増刊, **97**, 77 (1982)
- 18) 小宮三四郎, 山本明夫, 山本隆一, 有合化, **38**, 633 (1980)
- 19) F. Ozawa, K. Iri, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1982**, 1707; A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.*, **208**, 103 (1981); E. E. van Tamelen, H. Rudler, C. Bjorkland, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7113 (1971); J. L. Burmeister, L. M. Edwards, *J. Chem. Soc.*, (A), **1971**, 1663; H. Gerlach, A. K. Kane, G. W. Parshall, J. P. Jesson, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3543 (1971); G. W. Parshall, *ibid.*, **96**, 2360 (1974)
- 20a) T. Yamamoto, J. Ishizu, T. Kohara, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3758 (1980)
- b) T. Yamamoto, J. Ishizu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 623 (1982); T. Yamamoto, S. Miyashita, Y. Naito, S. Komiya, T. Ito, A. Yamamoto, *Organometallics*, **1**, 808 (1982); T. Tatsumi, H. Tominaga, M. Hidai, Y. Uchida, *Chem. Lett.*, **1977**, 37; S. Miki, T. Tatsumi, T. Kodama, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4447 (1978); T. Tatsumi, H. Tominaga, M. Hidai, Y. Uchida, *J.*

- Organomet. Chem.*, **215**, 67 (1981); S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7577 (1978); S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **87**, 333 (1975)
- 21) T. Yamamoto, J. Ishizu, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6863 (1981); *Chem. Lett.*, **1979**, 1385; H. C. Clark, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.*, **12**, 357 (1973)
- 22) T. Yamamoto, O. Saito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5600 (1981)
- 23) K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1983**, 115; Y. Watanabe, M. Yamashita, T. Mitsudo, M. Igami, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2490 (1975); H. Wakamatsu, J. Furukawa, N. Yamakami, *ibid.*, **44**, 288 (1971); D. M. Blake, S. Shields, L. Wyman, *Inorg. Chem.*, **13**, 1595 (1974); V. E. Uhlig, G. Fenske, B. Nestler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **465**, 141 (1980); K. Osakada, T. Ikariya, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, **231**, 79 (1982)
- 24) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 385 (1980); J. Tsuji, "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes", Springer-Verlag, Berlin (1975)
- 25) J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 190
- 26) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1505 (1973); T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *ibid.*, **44**, 581 (1971); R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.*, **37**, 2320 (1972); H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1133 (1974)
- 27) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 1083 (1975)
- 28) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6707 (1979)
- 29) B. B. Wayland, B. A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 760; P. J. Fagan, K. J. Moloy, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6959 (1981)
- 30) A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, **11**, 87 (1973); F. Calderazzo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **16**, 299 (1977); E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 195 (1980); D. M. Blake, A. Mison, R. Dye, *J. Organomet. Chem.*, **204**, 257 (1981); H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7224 (1978); J. N. Cawse, R. A. Fiato, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.*, **172**, 405 (1979); T. C. Flood, J. E. Jensen, J. A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4410 (1981); G. K. Anderson, R. J. Cross, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1246
- 31) T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 1217; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2161 (1981); 山本隆一, 江原嘉夫, 山本明夫, 日化誌, **1982**, 310
- 32) M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2601 (1979); T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **205**, C 27 (1981)
- 33) 村橋俊一, 細川隆弘, "高選択的反応", 化学増刊 **91**, 129 (1981) に詳しい。
- 34) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 335 (1972); M. Hida, M. Kokura, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **52**, 431 (1973)
- 35) D. E. James, L. F. Hines, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1806 (1976); D. E. James, J. K. Stille, *ibid.*, **98**, 1810 (1976); J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Org. Chem.*, **44**, 3474 (1979)
- 36) A. Gille, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4933 (1980)
- 37) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1857 (1981)
- 38) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4981 (1979)
- 39) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, S. Murtas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1633
- 40) F. Ozawa, A. Yamamoto, T. Ikariya, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1**, 1481 (1982)
- 41) F. Ozawa, T. Ito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6457 (1980)
- 42) M. Loar, J. K. Stille, *ibid.*, **103**, 4174 (1981)
- 43) H. Kurosawa, S. Numata, *J. Organomet. Chem.*, **175**, 143 (1979); S. Numata, H. Kurosawa, *ibid.*, **131**, 301 (1977)
- 44) A. Moravskiy, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4182 (1981)
- 45) M. Brown, R. J. Puddephatt, C. E. E. Upton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2457
- 46) H. Nakazawa, F. Ozawa, A. Yamamoto, *Organometallics*, **2**, 241 (1983)
- 47) R. Uson, J. Fornies, P. Espinet, F. Martinez, M. Tomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 463; R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, M. Tomas, *ibid.*, **1980**, 888
- 48) 小沢文幸, 栗原邦彦, 山本隆一, 山本明夫, 日化第 47 春季年会要旨集, **4 B 40** (1983)
- 49) F. Ozawa, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1981**, 289
- 50) F. Ozawa, M. Santra, A. Yamamoto, 未発表
- 51) F. Ozawa, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1982**, 865
- 52) T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **233**, C 64 (1982); F. Ozawa, H. Soyama, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3383 (1982)
- 53) 柳原久嘉, 小沢文幸, 山本明夫, 日化第 47 春季

- 年会要旨集, 2 G 15 (1983)
- 54) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3360 (1971)
- 55) M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 376; P. Binger, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, **162**, 195 (1978)
- 56) A. Herrera, H. Hoberg, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, **222**, 331 (1981); H. Hoberg, A. Herrera, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 876 (1981); H. Hoberg, A. Herrera, *ibid.*, **19**, 927 (1980)
- 57a) T. Kohara, S. Komiya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1979**, 1513; (b) T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2161 (1981)
- 58) T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **192**, 265 (1980)
- 59) Y. Abe, S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *29th Symposium on Organometallic Chem. Jpn.* (1982)
- 60) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705, 4020
- 61) J. Chatt, J. D. Ruddick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 2969
- 62) P. S. Braterman, R. J. Cross, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1306, 1310; H. A. Brune, J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 928; T. Debaerdemaeker, H. -P. Klein, M. Wiege, H. A. Brune, *Z. Naturforsch.*, **36 b**, 958 (1981); J. Ertl, T. Debaerdemaeker, H. A. Brune, *Chem. Ber.*, **115**, 3860 (1982); H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl, G. Schmidtberg, *ibid.*, **115**, 1141 (1982)
- 63) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch, E. R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5258 (1972)
- 64) P. Foley, R. DiCosimo, G. M. Whitesides, *ibid.*, **102**, 6713 (1980)
- 65) G. M. Whitesides, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 287 (1981)
- 66) T. J. McCarthy, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1676, 3404, 3396 (1981)
- 67) S. Komiya, Y. Morimoto, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Organometallics*, **1**, 1528 (1982)
- 68) G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 634
- 69) P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4115 (1976); R. W. Glyde, R. J. Mawby, *Inorg. Chem.*, **10**, 854 (1971); N. Sugita, J. V. Minkiewicz, R. F. Heck, *ibid.*, **17**, 2809 (1978); G. K. Anderson, R. J. Cross, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1246; **1980**, 712, 1434; R. Cross, J. Gemmill, *ibid.*, **1981**, 2317; C. J. Wilson, M. Green, R. J. Mawby, *ibid.*, **1974**, 1293; M. Kubota, R. K. Rothrock, J. Geibel, *ibid.*, **1973**, 1267; G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Organometallics*, **1**, 64 (1982)
- 70) J. D. Ruddick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 2969
- 71) Ref. 37; A. C. Balazs, K. H. Johnson, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, **21**, 2162 (1982); B. Åkermarck, H. Johansen, B. Roos, U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5876 (1979); R. J. McKinney, D. L. Thorn, R. Hoffmann, A. Stockis, *ibid.*, **103**, 2595 (1981); D. L. Thorn, R. Hoffmann, *ibid.*, **100**, 2079 (1978); S. Sakaki, M. Nishikawa, A. Ohyoshi, *ibid.*, **102**, 4062 (1980); K. Kitaura, S. Obara, K. Morokuma, *ibid.*, **103**, 2891 (1981); J. O. Noell, P. J. Hay, *ibid.*, **104**, 4578 (1982); A. B. Anderson, *ibid.*, **100**, 1153 (1978); T. H. Upton, W. A. Goddard III, *ibid.*, **100**, 321 (1978); A. K. Rappe, W. A. Goddard III, *ibid.*, **99**, 3966 (1977); D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *ibid.*, **104**, 3858 (1982); K. Kitaura, K. Morokuma, *28th Symposium on Organometallic Chem. Jpn.*, **1981**, A 103; S. Sakaki, K. Kitaura, K. Ohkubo, K. Morokuma, *ibid.*, **1981**, A 104