総合論文

ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートを配位子とする金属錯体の化学—酸素錯体を中心に

穂田 宗隆*・引地 史郎*・諸岡 良彦*

Chemistry of Transition Metal Complexes Supported by Hydrotris(pyrazolyl)-borates: Their Characteristic Properties and the Chemistry of Dioxygen Complexes Based on the Ligands

Munetaka AKITA*, Shiro HIKICHI* and Yoshihiko MORO-OKA*

Studies on transition metal complexes supported by the hydrotris(pyrazolyl)borate ligands (Tp^{R}) are reviewed with the emphasis on (i) the synthesis and characteristic properties of the Tp^{R} ligands and their metal complexes and (ii) the chemistry of transition metal-dioxygen complexes with the Tp^{R} ligand. The mononegative 6e-donating Tp^{R} ligands are versatile in the following aspects: (1) They are isoelectronic with the cyclopentadienyl ligands ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$), the very popular organometallic ligands. (2) They work as facially coordinating tripodal N_3 -ligands. (3) The coordination environment provided by the Tp^{R} ligand can mimic those created by the facially arranged three imidazolyl groups from the His residues and are frequently found in the metal coordination sites of metalloproteins. The latter half part of the review is devoted to the studies on the dioxygen complexes based on the third concept in hope of comprehensive understanding of the mechanisms of oxygenation reactions.

Key words: Hydrotris(pyrazolyl)borate ligand, Dioxygen complexes

緒言

1966年に Trofimenko によって開発された hydrotris(pyrazolyl) borate 1 (以下 Tp^{R} と略記する: 図1)は, -1価の6電子供与配位子として錯体化学の領域で広く用いられてきた配位子である¹⁾。有機金属化学の分野では頻用されるシクロペタジェニル配位子と等電子構造を持つため比較研究が数多く行われ, また配位化学の分野では facial な窒素三座配位子として活発な研究が行われてきた。我々は, 非ヘム金属タンパクの金属配位サイトに散見する facial に配置されたヒスチジン由来の3つのイミ

Fig. 1

ダゾール環が形成する配位環境を Tp^{R} 配位子が再現できることを期待して(図1), 生物無機化学の立場から遷移金属-酸素付加体の合成研究を行ってきた²⁾。 Tp^{R} 錯体の化学は膨大な量に上るため, 本稿では前半で Tp^{R} 配位子および錯体の特性を概観した後, 我々の研究を例にして Tp^{R} 配位子の有用性を紹介する。これまで開発者の Trofimenko 自身の総説も含め優れた総説があるの

* 東京工業大学資源化学研究所

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology

で、併せて参考にされたい¹⁾。

1. 遷移金属 Tp^R 錯体の合成と配位子の特徴

1.1. Tp^R 配位子の合成法

Tp^R 配位子は、一見複雑な構造にも拘わらずピラゾール($\text{pz}^R\text{-H}$)とテトラボロヒドリド(BH_4^-)のアルカリ金属塩(K , Na , Li)の加熱による脱水素反応により容易に合成できる(スキーム 1)。炭化水素系の溶媒を用いることもあるが、反応条件下で溶融するピラゾールの場合には、できるだけ無溶媒で反応を行う方が後処理も含めて簡便である³⁾。加熱は徐々に行う必要があり、150–250 °C まで加熱する。生成する水素ガスを水上置換して定量することにより、反応が段階的に進行することが観察され、またこの方法で反応をモニターすることにより二置換体(H_2Bpz^R_2)や置換基 R がかさ高くない場合には四置換体(Bpz^R_4)を合成することも可能である。反応後再結晶により生成物を単離することができ、カウンターイオンとしては、 BH_4 塩のものがそのまま残るので K 塩や Na 塩が一般的であるが、精製が困難な場合には、一旦トリウム化合物に変換すれば、カラム分離によって単離できる場合がある。 K , Na 塩の反応性にはほとんど差はないが、配位子合成の脱水素の段階や再結晶による精製の際には顕著な差が認められることがある。このように生成した Tp^R 配位子は K , Na に配位しており、実際付加構造が確認された例も多数あるが、溶液中では解離平衡が存在する^{1d)}。

なおピラゾールは 1,3-ジケトンとヒドラジンの縮合反応により容易に合成でき、1,3-ジケトン類がカルボニル化合物の縮合反応で合成できることは言うまでもなく、従って様々な置換基($\text{R}^3\text{-R}^5$)を含んだ配位子を比較的簡便に合成するために配位子の効果を系統的に研究することが可能になる。配位子の表記法としてはピラ

ゾールの 3–5 位の置換基を添え字とする方法($\text{Tp}^{\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5}$)が一般的であるが、本稿では比較的良好に用いられる 3,5 位に同じ置換基が導入され 4 位が水素の配位子($\text{R}^3=\text{R}^5=\text{R}$, $\text{R}^4=\text{H}$)を簡単のため Tp^R と略記し、これを配位子全体の総称としても使用する。例えば Tp^{Pr} は 3,5-ジイソプロピル体を示す。

1.2. 金属錯体の合成ならびに配位環境の制御

Tp^R 塩を適当な金属ハライド化合物(X-ML_n)と極性溶媒中で反応させることによりほとんどすべての遷移金属・典型金属錯体(Tp^RML_n)が合成されている(スキーム 1)。 Tp^R のアルカリ金属塩は極性溶媒にしか溶解しないが、トリウムやスズ化合物は比較的極性の低い溶媒にも溶解し、前者を出発物質とする金属交換反応では脱離してくる TiX が不溶性のためろ過するだけで副生成物を除くことができ、後者の場合には前周期金属ハライド錯体のように溶解性の低い化合物を合成する際には⁴⁾、ろ過により生成物を単離できるなど、精製段階を簡略化できる利点がある。生成物は B-H , pz^R 部分のスペクトルの特徴により同定できるが、中でも 2300–2500 cm^{-1} 付近に観察される B-H 伸縮振動は、錯体の磁性に関わらず観察でき、他の吸収と離れた位置に強い吸収を示すために、反応の進行・配位子の分解などをチェックしたり、後にも述べるように構造情報として極めて有用である。

一般には無置換体(Tp)および 3,5-ジメチル体(Tp^{Me})がよく用いられるが、置換基 $\text{R}^3\text{-R}^5$ を変えることにより様々な配位環境を設計できる。ピラゾールの窒素側の置換基(R^3 , R^5)のかさ高さに差があるとき、配位子に誘導する際には立体障害のため、よりかさ高い置換基が生成する配位子中の 3 位(ホウ素から遠い側; 錯体中では金属に近い側)を占める傾向がある。従って 3 位の置換基のかさ高さを変化させることによって金属まわりの立

体的な配位環境を制御できることに加えて、4,5 位の置換基の電子的性質を変化させることにより配位窒素からの金属中心への電子供与性をも制御することが可能となる。また 5 位の置換基に関してはこれまであまり重要視されてこなかったが、適度にかさ高い置換基を導入すると置換基間の立体反発で金属に配位する窒素原子の配向を制御する効果や Tp^R 配位子の代表的な分解経路である B-N 結合の加水分解などを防ぐ効果がある。なお 3,5 位の置換基

Scheme 1

が *i*-Pr, Me の組み合わせのように非対称でしかもかさ高さが大きく異なる場合には配向を完全に制御することができず、非対称な構造 2 や異性体混合物になることが報告されている(スキーム 2)⁵⁾。また配位子合成の

Scheme 2

段階で配向性を制御できても、金属錯体に変換する際に pz^R 環が反転することがイリジウム錯体について最近 Venanzi らによって報告されている⁶⁾。このように非対称ピラゾールを用いると異性体の問題が生じるが、対称体 ($R^3=R^5$) を用いればこの問題は回避することができる。

また 3 位の置換基は立体環境だけではなく、ここにアルキル基を導入することにより金属まわりを疎水的な環境にすることも可能で、生物無機化学の観点からは、金属タンパク中の金属まわりがアミノ酸残基の組み合わせによって疎水的な状態になっていることを再現することができる。

我々は 3,5 位に *i*-Pr 基を導入した Tp^{iPr} 配位子を主に使用してきたが²⁾、この配位子は金属まわりを立体的に保護して速度論的に不安定な中間体を安定化できると同時に、疎水性場を提供し、さらには有機溶媒への溶解性を向上させる効果や一分子内に 6 個存在する *i*-Pr 基がそれぞれ独立に様々なコンフォメーションをとることができるために単結晶を得やすいなどの効果を発揮する有用な配位子である。

しかし配位子設計の上では利点ばかりではなく、いくつかの制限があることも事実である。問題点の 1 つは、ホウ素原子に異なった種類のピラゾリル環を導入できない点である。ピラゾールの導入が高温条件で行われるため、一旦結合したピラゾリル基が後から加えられたピラゾールと交換してしまい、最終的には平衡混合物が得られる。また生成物がイオン性化合物であるためそこから

単一物質を分離することは容易ではない。従ってこれまで 3 種類の異なったピラゾリル基を導入して不斉配位子に誘導した例はなく、1:2 の混合型配位子すら合成されていない。不斉 Tp^R 配位子としてはピラゾリル基自身に不斉を持たせたものが Tolman らによって報告されている⁷⁾。また混合型配位子へのアプローチとして、Parkin らは、二置換体である $H^2Bpz_2^R$ の B-H 部分を修飾することにより硫黄配位子を導入することに成功しており(スキーム 3)⁸⁾、同様な試みは現在活発に研究され

Scheme 3

ている。いまひとつの問題点は、B-H と反応しうるケトン、オレフィンなどの官能性の置換基を導入できない点である。

因みに不斉配位子としては、 C_3 対称性の配位構造を形成する Tp^R 配位子は、これまで多用されてきた C_2 対称のジホスフィンとは異なった特性を示すことが期待されるが、これまでオレフィンのシクロプロパン化反応などごく限られた数の反応しか試みられておらず、しかも高い選択性は得られていない⁹⁾。今後三座配位子を含む錯体に特有の触媒反応が開発されれば活躍の場が与えられよう。

1.3. 配位数の問題

Tp^R 配位子は、一般に三座配位 (κ^3) 錯体を合成することを目的に使用する場合が多いのは当然であるが、場合によっては 1 つの pz^R 環が配位しない二座配位状態 (κ^2) をとることがある。特に d^8 錯体の場合は平面四配位となって κ^2 配位することが知られている(スキーム 4)。この場合、2 種類の配位状態[平面四配位構造(sp: square planar, κ^2)および三方両錐構造(tbp: trigonal-bipyramidal, κ^3)]は、NMR などで容易に区別がつくと予想されるが、この 2 つの配位構造は安定性に大きな差がなく、多くの場合溶液中で相互変換する¹⁰⁾。しかも NMR のタイムスケールより速い速度で進行するために NMR シグナルが融合して観察されるので、その区別は容易ではなく、X 線結晶構造解析で構造決定しても、結晶中のパッキングによって配位構造が決定されるくらいに相互変換の活性化エネルギーが小さいために、必ずしも溶液中の構造を反映せず、議論的となっていた。最近我々

Scheme 4

はロジウム錯体合成(後述)の前駆体としてジェン錯体 $\text{Tp}^{\text{IPr}}\text{Rh}(\text{diene})$ の研究を行い, その結晶構造解析および IR データの比較研究を行った結果, B-H 伸縮振動が Tp^{R} 配位子の配位状態の指標となることを明らかにした¹⁰⁾。すなわち $\text{Tp}^{\text{IPr}}\text{M}$ 錯体系では κ^2, κ^3 配位した Tp^{R} 配位子の B-H 伸縮振動は 2500 cm^{-1} を境にそれぞれ低波数側, 高波数側に観察される。この 2500 という値はすべての Tp^{R} 配位子に当てはまるわけではないが, 他の系でも同様な傾向があり, Tp^{R} 配位子の安定な配位状態を簡便に調べることができる。最近になって ^{15}N -NMR, ^{11}B -NMR によって区別する方法も報告されている¹¹⁾。

2. 遷移金属酸素錯体の化学

緒言でも述べたように我々は生物無機化学の立場から生体中の酸素運搬体や酸化酵素の金属サイトの機能を明らかにする目的で Tp^{IPr} 配位子を用いた遷移金属酸素錯体の合成研究を行ってきた。金属タンパクには主に Fe, Cu, Mn が中心金属として含まれているが, 最近ではより包括的な酸素錯体の理解を得ることを目的として, 酸素代謝には関与しない第一周期の他の金属や第二周期金属にまで研究対象を広げた研究を展開している

5	6	7	8	9	10	11
V	Cr	Mn	Fe	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	Cu
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	<i>Pd</i>	Ag

bold-faced: relevant to metalloproteins
italic: recent research targets

Fig. 2

(図 2)¹²⁾。酸素錯体自体は歴史的にも古く, 多くの研究が行われてきたが, 配位子を固定して酸素錯体を系統的に合成してその構造・性質を比較した研究例はこれまでなかった。ここではこれらの研究を例にして Tp^{R} 配位子の特徴を明らかにしたい。

2.1. 金属タンパクの活性サイトモデル(スキーム 5)²⁾

イカ・タコなどの軟体動物およびエビ・カニなどの節足動物の酸素運搬体であるヘモシアニンの酸素配位サイ

Bioinorganic studies based on the Tp^{R} ligands

Scheme 5

トには2つの銅が含まれること、酸素付加体ではその2つの銅の間に酸素分子が取り込まれることが明らかにされ、付加体の吸収スペクトルなど詳細な物理化学的データが蓄積されていたが、酸素の配位構造に関しては長年の議論的であった。1990年に我々は $\text{Tp}^{\text{iPr}}\text{Cu}$ 錯体を用いて(i)低原子価錯体への酸素分子の酸化的付加反応、(ii)ヒドロキソ錯体と過酸化水素の脱水縮合反応という2つの方法により酸素錯体3を合成し、酸素分子の配位構造がそれまで全く考慮されたことのなかった“ $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ ”構造であることを明らかにした^{2b)}。この錯体は、それまで解釈が困難であった非常に低波数シフトしたO-O伸縮振動(741 cm^{-1})をも再現でき、これがこのような特異な配位構造に由来することをも明らかにした。その後実際のヘモシアニン酸素付加体のX線結晶構造解析によりこの「予言」が実証された。この他関連する単核のOOR, $\text{OOC}(=\text{O})\text{R}$ 錯体やside-on酸素錯体も合成している。

銅錯体3は、このような側面のみならず、フェノール類の位置選択的重合触媒となることが、最近明らかにされた。銅錯体がフェノール重合活性を示すことはよく知られていたが、*o*-, *p*-重合を制御することができなかった。金属まわりを R^3 配位子によってかさ高くした3および関連錯体を用いることによって*o*-重合が抑制されて、特に*p*-フェノキシフェノールからは非常に*p*-選択性の高いポリ-*p*-フェニレンオキッドが得られ、今後優れたエンジニアリングプラスチック供給法となることが期待されている^{2g)}。

銅錯体の研究に引き続いて鉄・マンガンに展開した結果、鉄錯体ではボルフィリン骨格を含まない鉄錯体としては初めて酸素分子を可逆的に吸脱着する錯体4を合成し(付加体は $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2$ 構造)、二核の非ヘム鉄酸素吸着サイトを有するヘムエリスリンのモデル錯体と関連して注目を集めた^{2c)}。またマンガン錯体については、 η^2 配位した酸素錯体を合成し^{2e)}、また架橋ヒドロキソ錯体の酸素化により配位子の置換基である*i*-Pr基の酸素化が起こること(5)^{2d)}などを明らかにした。これら生物無機化学の研究については、既報の総説を参考にされたい²⁾。

最近、facialな三座配位子である Tp^{R} の特性を生かして、単核の鉄中心を活性サイトとする酸化酵素反応のモデル化を試みている(スキーム6)^{12a)}。これは実際の酵素において鉄イオンがfacialに位置するアミノ酸由来の3つの窒素・酸素を配位原子とする活性サイトを構成していることに基づくものであり、ピラゾリル基上の置換基が適度なかさ高さを示す Tp^{iPr} 配位子の場合、3つの窒素ドナーは鉄イオンが好む八面体型6配位構造の

Scheme 6

facialに位置する3座を占めるために、残る3つの配位座に基質および酸素分子が*cis*配置で配位し、基質と酸素との同時活性化を経ることで高効率かつ位置選択的な酸化反応が進行する。また $\text{Tp}^{\text{iPr}}\text{Fe}$ 錯体6では、前例の多い四座金属支持配位子を有する配位飽和錯体の場合にはなし得なかったextradiol開裂が速やかに進行することを見いだした。

2.2. 第一周期金属への展開

以上の経緯を受けて金属中心の酸素分子の配位構造並びに反応性に及ぼす影響を明らかにする目的で、酸素代謝に関与しない第一周期遷移金属であるコバルト、ニッケル錯体に展開した(スキーム7)。酸素錯体合成法としては2.1.で述べた(ii)の方法が有効で、この方法により酸素錯体の合成を行った。その結果いずれの場合にも途中非常に不安定な中間体7が生成し^{12a)}、低温でも配位子の酸素化反応が進行した。この結果は顕著な酸化反応活性を示さなかった銅錯体と対照的である。

コバルト錯体の酸素化生成物8においては、X線結晶構造解析により*i*-Pr基のメチン水素が酸素化されていることを決定した^{12e)}。また過剰の過酸化水素を存在させた状態で分解反応を行うと、2箇所のメチン水素が酸素化された複核錯体9とすべての金属側のメチン水素が酸素化された単核錯体10が得られた。このようにいずれの場合も金属側のメチン水素のみが酸素化された事実は酸化活性種が金属上に発生していることを示している。興味深いことに錯体9に過酸化水素を加えると錯体10が生成することから、もしこの反応を分子間反応に展開できればこの過酸化水素による酸化反応が触媒的に進行することが期待される。これに類似した反応はTheopoldらによって報告されている¹³⁾。

ニッケル錯体の場合にも同じく*i*-Pr基の酸素化反応

Scheme 7

が進行して、コバルト錯体の反応と同じく過酸化水素の有無によりそれぞれ1箇所のみ酸化された錯体11および2つの*i*-Pr基が酸化されたエノラート型の生成物12が得られた¹⁴⁾。

次に述べる反応中間体の考察の結果、これらの反応はコバルト錯体を例にとって示したように、配位酸素分子やヒドロパーオキシ中間体のO-O結合のホモリシスにより生じたオキシラジカルによる*i*-Pr基のメチン水素を引き抜く過程により説明できる。

酸素付加体と予想される反応中間体7についてはコバルト錯体7aの場合にはスペクトルを測定する程度の寿命はあるものの、ニッケル錯体7bについてはさらに不安定で、同定するには至っていない。反応中間体を単離することを目的として、ピラゾリル置換基のH-引き抜きに対する反応性を低下させるためにメチル置換配位子を用いて実験を行った。3,4,5位にメチル基を導入した配位子(Tp^{Me3})を有するヒドロキソ錯体を過酸化水素と反応させると、褐色の錯体14a,bを単離することができた(スキーム8)。X線結晶構造解析によって決定したコ

バルト錯体14aの分子構造を示したが、ニッケル錯体14bも基本的には同じ構造となっていることも確認した。最も特徴的な点はO-O結合が開裂した点であり、酸素分子は銅錯体3に見られた“ $\mu-\eta^2:\eta^2$ ”型配位構造13ではなくbis(μ -oxo)構造14をとっている^{12g)}。

bis(μ -oxo)構造は、最初に生成する $\mu-\eta^2:\eta^2\text{-O}_2$ 型中間体13のO-O結合開裂によって生成したと考えられる。bis(μ -oxo)錯体14では金属の原子価は3価となり2価の $\mu-\eta^2:\eta^2\text{-O}_2$ 型構造13と比べると、高原子価種となっており、これが酸化活性種の1つの要件である親電子性の起源となっている。この金属の親電子性のため架橋酸素原子から金属に一電子移動した2価金属中心を有するオキシラジカル中間体構造14'の寄与が発現し、結果として架橋酸素が親電子的になって、この部分が近傍に存在する*i*-Pr基の三級メチン水素を引き抜いて三級ラジカルが生成し、スキーム7にも示したように酸素化が進行することが、推定される。

これと同様なO-O結合開裂反応

Scheme 8

は、Tolman らによってトリアザシクロノナン配位子を有する銅錯体について最近報告されており、この場合も架橋酸素原子による配位子の水素引き抜き反応から開始される酸素化反応が進行する¹⁵⁾。この場合興味深いことに 13 型と 14 型の 2 つの構造が溶液中で相互変換し、THF 中で bis(μ -oxo) 構造であったサンプルを、 CH_2Cl_2 に溶解させると μ - η^2 : η^2 - O_2 構造に可逆的に変換することが示されている。

このように同じ配位子 Tp^R を用いても中心金属を変化させることにより生成する酸素錯体の構造が大きく変化し、その結果新たな反応性を発現させることが可能となった。銅より d 軌道レベルの高いコバルト、ニッケルを導入したことにより金属の充填 d 軌道から O-O 結合の σ^* 軌道への電子移動が起こった結果、O-O 結合切断に至ったものと考えられる。このような結果は単一の配位子系に基づいた系統的合成研究を行って初めて得られる知見であり、ほかに例を見ない。またその過程でこれまでの経験に基づいて Tp^R 配位子を適宜設計することによって、配位子酸化反応を優先的に起こしたり、反応中間体を単離するなど、反応設計が可能であることを示した例ともなっている。現在ピラゾール置換基として耐酸化性の高い含フッ素置換基などを導入して研究を続行している¹⁶⁾。

これ以外に前周期金属であるバナジウムの酸素錯体の合成にも成功しており、現在後周期遷移金属錯体との反応性の比較研究を行っている¹⁷⁾。

2.3. 第二周期遷移金属錯体

第一周期遷移金属錯体の展開と並行して第二周期金属錯体への展開も同時に手がけ(図 2)、パラジウム、ルテニウム、ロジウム酸素錯体の合成研究を行ってきた。当初第一周期金属と同様な四面体型ハライド錯体 $\text{Tp}^R \text{M-X}$ 、あるいは架橋ハロゲン原子を持つ二量体錯体 $[\text{Tp}^R \text{M}(\mu\text{-X})_2]$ の合成を目指したが、このような配位不飽和種は第二周期金属では合成することはできなかった。これは第二周期金属ができるだけ配位不飽和に近い六配位正八面体構造や五配位三方両錘・四角錐構造を好む性質に起因しており、第一周期金属とは大きく異なる性質である。従って第一周期遷移金属錯体と同一の配位構造の錯体を合成して比較することはできなかったが、準安定状態の配位不飽和中間体や置換活性中間体を合成して酸素化することにより、酸素錯体の単離や配位子の酸素化を観察することができた。

上記 3 つの金属のうちパラジウムとロジウムは酸化数によっては d^8 の電子状態(16 電子構造)の配位不飽和な平面四配位型構造をとって、酸化的付加反応などの反応活性を示すことが知られている。予想通り Pd, Rh 錯体についてはそれぞれ 1.1. で述べた(ii),(i)の方法で酸素錯体を合成することができた。

2.3.1. パラジウム酸素錯体(スキーム 9)^{12c)}

Pd 錯体は、 Tp^R 配位子のみでは平面四配位構造を安定化できないために、一分子の 2 電子供与配位子を付加させることにより、第一周期金属錯体と同様な方法でヒドロキソ錯体 15 を合成することができる。この錯体とアルキルヒドロパーオキシド、過酸化水素との反応を行った結果、それぞれ期待通りアルキルパーオキシ錯体 16、ヒドロパーオキシ錯体 17 を単離することができ、結晶構造解析により同定した。特にヒドロパーオキシ錯体はこれまで構造決定されたものは 4 例しかなく、不安定反応中間体としてその構造・反応性が注目されてきた活性種であるが、この錯体場合には OOH 水素原子が Tp^{Pr} 配位子中の配位していない pz^R 環の窒素原子と水素結合して、大きく安定化に寄与している。ヒドロパーオキシ錯体 17 にさらにヒドロキソ錯体 15 を作用させると、縮合反応を経て架橋パーオキシ錯体 18 を合成することができる。この時脱水剤として硫酸マグネシウムを加えることにより錯体 18 が単一生成物として得られる。脱水剤を加えない場合には原料も含めた複数の錯体の平衡混合物となるが、その中からさらに 2 種類のパーオキシ錯体を単離・構造決定することができた。このうち錯体 19 はパーオキシ錯体 18 の一方のパラジウムからビリジンが脱離して生成するこれまでに例のない μ - η^1 : η^2 型

Scheme 9

の配位構造を持ち、もう一方の錯体 **20** は zwitterion 型の環状構造をとっていることを X 線結晶構造解析により決定した。このようにパラジウム錯体は置換活性であるために様々な配位構造の酸素錯体を合成することができる。その反面、反応性には乏しく、 PPh_3 、ビニルエーテル ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$) をそれぞれ $\text{O}=\text{PPh}_3$ 、酢酸エステル (CH_3COOR) に酸化するが、オレフィンのエポキシ化などの活性は示さなかった。ヒドロパーオキシパラジウム錯体はケトン類の Baeyer-Villiger 酸化を行うが、同様な反応性はすでに Strukelj らによって報告されている¹⁸⁾。

2.3.2. ロジウム酸素錯体(スキーム 10)¹⁹⁾

ロジウム錯体については、配位不飽和錯体への酸素分子の酸化的付加反応は低原子価錯体の典型的な反応性として古くから研究されてきた反応である。Tp^R 錯体についてはその原料となりうる二座配位 (κ^2) の Tp^R 配位子を含む平面四配位錯体 Tp^RRhL_2 [$\text{L}_2 = (\text{CO})_2$, diene, (olefin)₂] が数多く知られていたため、酸素化を試みたが、大部分の場合全く反応しないか、反応しても酸素錯体が生成したことを確認できた例はなかった。様々な配位子 L について検討した結果、ジホスフィンである dppe 錯体 **21** を酸素化することにより酸素錯体 **22** を得ることができた。

この錯体 **22** は O-O 伸縮振動 (848 cm^{-1}) および X 線結晶構造解析をもとに同定することができ、酸素は単核錯体の典型的な配位様式である環状の η^2 配位している。またこの場合、配位子が一部分解して生成する pz^{iPr}-H が一分子配位して、全体としては配位飽和な六配位正八面体構造のロジウム 3 価錯体と同定された。さらに配位した pz^{iPr}-H の水素原子は配位酸素分子の 2 つの酸素原

子とはほぼ同程度に水素結合しており、このため N-H 伸縮振動などは観察されなくなっている。pz^{iPr}-H を添加して酸素化すると付加体の収率は向上するが、添加の有無にかかわらず反応の主生成物は dppe の酸化生成物であるホスフィンオキシドがオルトメタル化した錯体 **23** であり、これは酸素付加体の直接の前駆体が dppe 錯体 **21** ではなく、ホスフィンオキシドが配位した中間体 $\text{Tp}^{\text{iPr}}\text{Rh}[\text{dppe}(\text{O})_2]$ であることを示している。

図 3 には関連するマンガン(**25**)^{2d)}、バナジウム酸素錯

Fig. 3

体(**26**)¹⁷⁾の構造を示した。Mn 錯体は Rh 錯体と金属のみが交換した完全な等構造となっており、従って同様な pz^{iPr}-H 水素-配位酸素分子間の水素結合が存在しているが、Rh 錯体と比べるとその相互作用は弱く、溶液中では水素結合の開裂はもとより pz^{iPr}-H が解離してしまう。Rh 錯体の場合は金属からの強い逆供与により配位酸素原子の塩基性が増大しているために、水素結合は溶液状態でも保たれている。一方 V 錯体は、 $\text{V}=\text{O}$ ユニットを金属と考えると、上記の Rh, Mn 錯体と等構造となっているが、pz^{iPr}-H 水素原子は配位酸素と水素結合していない。これはおそらく $\text{V}=\text{O}$ 官能基のために金属周りが立体的に込み合った結果と考えられる。配位している pz^{iPr}-H 分子の配向に着目すると、水素結合している Rh, Mn 錯体では N-H 部分は当然酸素分子の方に向いているのに対し、V 錯体場合には反対の方に向いている。配位した pz^{iPr}-H と Tp^{iPr} 配位子との立体反発を考えると、pz^{iPr}-H 中の *i*-Pr 基が金属中心からより離れた V 錯体の配向の方が立体反発を緩和できると考えられるにもかかわらず、Rh, Mn 錯体の場合にはこれと逆の配向をとっているというこ

Scheme 10

とは、水素結合はこの立体反発を乗り越えるほどに強い相互作用であることを示している。

pz^{iPr}-H 共存下で酸素化反応を行うと、酸素錯体 22 の収率が向上したので、続いて無置換のピラゾール(pz-H)を加えて反応を行うと、二分子取り込まれた Tp^{iPr}Rh(O₂)(pz-H)₂の組成の錯体 24 が得られた。しかし、これは X 線結晶構造解析の結果、パーオキシ錯体ではなく、ピラゾール-ピラゾラト-ヒドロパーオキシ錯体 Tp^{iPr}Rh(OOH)(pz-H)(pz)であることが確認された。この錯体も Pd 錯体同様に水素結合を含んでおり、2つの pz 環の非共有電子対の配向から判断して、pz-H の水素原子は 2つの pz 環窒素原子およびβ位の OOH 酸素原子のほぼ中央に存在して、これらと強く相互作用している。OOH 水素原子は水素結合に関与していないが、これら 2つの水素は ¹H-NMR で区別できないことから、溶液中では交換している。興味深いことに pz^{iPr}-H 配位錯体 22 に 2 等量の pz-H を加えて加熱すると、定量的にヒドロパーオキシ錯体 24 が生成した。

錯体 22 に pz-H を加えると pz^{iPr}-H 配位子の置換を経て錯体 24 が生成したことから、一連のピラゾール取り込み反応は可逆反応であることがわかる。また一般に配位飽和な六配位正八面体型 3 価ロジウム錯体は極めて置換不活性であるが、このように温和な条件下で置換反応が進行したことは、水素結合が反応を促進した結果であり、水素結合は構造の安定化のみならず反応性の制御にも大きく寄与している。

これらの結果から、酸素分子の活性化に関連して重要な知見が得られる(スキーム 11)。単核種に η² 配位した

酸素分子(27)はパーオキシドであるために基本的には求核性を示し、通常そのままでは顕著な酸化活性は示さない。従ってこの化学種 27 が酸化活性を示すためには一旦何らかの活性化が必要となる。炭化水素などの代謝に重要な役割を果たす P-450 などの酸化酵素の場合には、η² 配位した酸素分子がプロトン化されてヒドロパーオ

キシ種 28 になった後、さらにプロトン化-脱水を経て高活性な高原子価オキソ中間体 29 を発生するという機構が広く受け入れられているが、この酸素分子活性化機構はこれまで直接的に確認した研究例はなかった。ロジウム錯体の反応において配位酸素分子がピラゾール水素によりプロトン化されてヒドロパーオキシ種に変換された結果は、このステップを構造化学的に実証した最初の例として重要な結果である。

2.3.3. ルテニウム錯体の酸素化²⁰⁾

パラジウム、ロジウム錯体と同様な試みをルテニウムについても試みたが、現在までのところ酸素付加体を単離するには至っていない。これは方法(i)に関しては酸化的付加反応の前駆体である配位不飽和錯体を合成できなかったことと、方法(ii)に関してはヒドロキシ錯体は合成できたものの ROOH 類との脱水縮合反応が全く進行しなかったためである。しかし置換活性な配位子であるアコ(水)錯体を合成して酸素との反応を行った結果、配位子の酸素化が進行した(スキーム 12)。例えば、アコ

配位子のほかにジホスフィン(dppene)を支持配位子として有する錯体 30 の酸素化を行った結果、Tp^{iPr} 配位子のイソプロピル基の C-C 結合が酸化的に切断されてアセチル基となった生成物 31 を単離、同定することができた。この反応の詳細はなお不明な点が多いが、酸素分子との反応では一方の酸素原子のみが配位したスーパーオキシ種が生成し、系中あるいは i-Pr 基のメチン部分から水素原子を引き抜いてヒドロパーオキシ中間体となって酸素化反応が進行すると予想される。特に酸化的切断反応についてはスキーム 5.7 などでも示したように金属錯体による C-H 結合の切断例は Tp^R 系に限らずかなり多くの報告があるが、飽和の C(sp³)-C(sp³)単結合の切断反応は例のない反応である。

結 語

以上述べてきたように Tp^R 配位子は facial な三座配位子として合成も比較的簡便で、様々な配位環境を創出

することが可能なため、今後ますます広く使用されることになろう。

一方酸素錯体の化学については同一の配位様式を持つ酸素錯体を合成してその構造および反応性を比較するという当初の目標を必ずしも達成することはできなかったが、第一周期金属錯体の比較からは金属によって大きく反応性が異なることを明らかにした。また第一周期金属錯体が四面体構造から正八面体構造にわたる多様な配位構造をとりうるのに対し、第二周期金属錯体は配位構造の柔軟性に欠ける傾向があり、そのためか酸素分子や基質に対する反応性は一般に低い。しかしながら安定な酸素錯体が得られることが多く構造化学的な面からは多くの知見が得られる。

この研究は文部省科学研究費特別推進研究「遷移金属酸素錯体の新展開」の援助を受けて行われた研究の成果であり、その援助に対して謝意を表したい。また実験に携わった学生諸君にもこの場を借りてその努力に対して感謝する次第である。

(平成 11 年 2 月 1 日受理)

文 献

- 1) (a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1842 (1966); (b) *idem*, *Prog. Inorg. Chem.*, **34**, 115 (1986); (c) *idem*, *Chem. Rev.*, **93**, 943 (1993); (d) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.*, **42**, 291 (1995); (e) N. Kitajima, W.B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.*, **43**, 419 (1995)
- 2) (a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.*, **94**, 737 (1994); (b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1277 (1992); (c) N. Kitajima, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *ibid.*, **112**, 6402 (1990); (d) N. Kitajima, S. Komatsuzaki, S. Hikichi, M. Osawa, Y. Moro-oka, *ibid.*, **116**, 11596 (1994); (e) N. Kitajima, M. Osawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *ibid.*, **113**, 8952 (1991); (f) 大沢正久, 諸岡良彦, 北島信正, 有合化, **51**, 921 (1993); (g) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, A. Terahara, H. Uyama, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8529 (1998)
- 3) S. Trofimenko, *Inorg. Synth.*, **12**, 99 (1970)
- 4) K. Mashima, T. Oshiki, K. Tani, *Organometallics*, **16**, 2760 (1997)
- 5) M. Cano, J. V. Heras, C. J. Jones, J. A. McCleverty, S. Trofimenko, *Polyhedron*, **9**, 619 (1990)
- 6) A. Albinati, M. Bovens, H. Rüegger, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, **36**, 5991 (1997)
- 7) M. C. Keyes, B. M. Chaimberlain, S. A. Caltagirone, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *Organometallics*, **17**, 1984 (1998)
- 8) G. Prasenjit, G. Parkin, *Chem. Commun.*, **1998**, 413
- 9) C. J. Tokar, P. B. Ketter, W. B. Tolman, *Organometallics*, **11**, 2737 (1992)
- 10) M. Akita, K. Ohta, Y. Takahashi, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **16**, 4121 (1997)
- 11) (a) U. E. Bucher, A. Currao, R. Nesper, H. Rüegger, L. M. Venanzi, E. Younger, *Inorg. Chem.*, **34**, 66 (1995); (b) T. O. Northcutt, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, **17**, 5148 (1998)
- 12) (a) S. Hikichi, H. Komatsuzaki, N. Kitajima, M. Akita, M. Mukai, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **36**, 266 (1997); (b) S. Hikichi, T. Ogihara, K. Fujisawa, N. Kitajima, M. Akita, Y. Moro-oka, *ibid.*, **36**, 4539 (1997); (c) M. Akita, T. Miyaji, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.*, **1998**, 1005. (d) T. Ogihara, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **37**, 2614 (1998); (e) S. Hikichi, H. Komatsuzaki, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4699 (1998); (f) M. Akita, N. Shirasawa, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.*, **1998**, 973; (g) S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10567 (1998); (h) Y. Takahashi, M. Akita, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *Organometallics*, **17**, 4884 (1998); (i) T. Ogihara, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, 投稿中
- 13) O. M. Reinaud, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6979 (1994)
- 14) 引地史郎, 穂田宗隆, 諸岡良彦, 未発表
- 15) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 227 (1997)
- 16) H. V. R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Inorg. Chem.*, **36**, 6205 (1998)
- 17) M. Kosugi, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1369
- 18) G. Strukul, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1198 (1998)
- 19) 高橋良明, 橋本真理子, 穂田宗隆, 引地史郎, 諸岡良彦, 投稿中
- 20) 高橋良明, 穂田宗隆, 引地史郎, 諸岡良彦, 投稿中