

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート配位子を含んだ遷移金属ヒドロキソ錯体の脱水縮合反応を経るパーオキシ錯体及びエノラート錯体の合成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	關目理人
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5340号, 授与年月日:2003年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5340号, Conferred date:2003/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ヒドロトリス（ピラゾリル）ボレート配位子を含んだ
遷移金属ヒドロキソ錯体の脱水縮合反応を経る
パーオキソ錯体及びエノラート錯体の合成に関する研究

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻

關目理人

目次

第1章 序論	1
1-1 緒言 配位子導入反応について	2
1-2 遷移金属ヒドロキソ錯体の研究	4
1-2-1 遷移金属ヒドロキソ錯体の合成と構造	4
1-2-2 ヒドロキソ錯体の脱水縮合反応	5
1-2-3 ヒドロキソ錯体の求核付加反応	6
1-3 ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^{R})に基づいた錯体化学	9
1-3-1 Tp 配位子の性質	9
1-3-2 Tp^{R} を配位子に持つヒドロキソ錯体の合成と構造	11
1-3-3 酸素分子活性化に関連した酸素錯体の研究	11
1-3-4 Tp^{R} を配位子に持つ酸素錯体の研究	13
1-3-4-1 酸素錯体の合成	13
1-3-4-2 アルキルパーオキシおよびヒドロパーオキシ錯体の合成	18
1-3-5 Tp^{R} を配位子に持つ有機金属錯体の研究	19
1-4 本研究の目的	21
1-5 参考文献	23
第2章 パラジウムヒドロパーオキシ錯体から誘導される異種二核酸化活性種の反応性	25
2-1 緒言	26
2-1-1 パーオキシパラジウム錯体の化学	26
2-1-2 コバルト及びニッケルパーオキシ錯体の化学	27
2-1-2-1 ビス (μ -オキシ) 錯体の性質	28
2-1-2-2 アルキルパーオキシ錯体の性質	30
2-2 パラジウムパーオキシ錯体の合成と性質	31
2-2-1 二核ヒドロキソ錯体とヒドロパーオキシ錯体の脱水縮合反応	31
2-2-1-1 μ - η^1 : η^2 -パーオキシ錯体 5 の合成	31
2-2-1-2 二核パーオキシ錯体の ^1H -NMR スペクトル	32
2-2-1-3 パーオキシパラジウム錯体の O-O 伸縮振動	34
2-2-2 パーオキシ錯体とアセトニトリル及びアセトアルデヒドとの反応	35
2-2-2-1 アセトニトリルとの反応	35
2-2-2-2 アセトアルデヒドとの反応	38
2-3 パラジウムヒドロパーオキシ錯体とニッケル及びコバルトヒドロキソ錯体の反応	39
2-3-1 ヒドロパーオキシパラジウム錯体とヒドロキソニッケル及びコバルト錯体の脱水縮合による異種二核架橋パーオキシ錯体合成の試み	39
2-3-1-1 錯体 20 , 21 の IR スペクトル	40
2-3-1-2 錯体 20 , 21 の ^1H -NMR スペクトル	40
2-3-1-3 錯体 20 , 21 の FD マススペクトル	42
2-3-1-4 錯体 20 , 21 の X線結晶構造解析	43
2-3-2 異種二核中間体を経る配位子の脱水素反応	47
2-3-2-1 パラジウムヒドロキソ錯体とニッケル・コバルトヒドロキソ錯体の反応	47

2-3-1-2	反応の NMR スペクトル	47
2-3-1-3	置換基の酸化的脱水素の推定反応機構	50
2-3-3	異種二核ヒドロキソ錯体と過酸化水素との反応	51
2-4	パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅錯体の反応	52
2-4-1	パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅ヒドロキソ錯体との反応； 脱水素を経る触媒的環状アルキルパーオキシ錯体生成反応	52
2-4-2	銅触媒によるパラジウムヒドロパーオキシ錯体の分解反応	55
2-4-2-1	パラジウムヒドロパーオキシ錯体の触媒的分解反応	55
2-4-2-2	パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅錯体の反応機構	57
2-5	結論	58
2-6	参考文献	60
第3章	Pd, Co, Ni エノラート錯体の合成と反応性	61
3-1	緒言 遷移金属エノラート錯体の研究	62
3-1-1	エノラートの反応	62
3-1-2	遷移金属エノラート錯体の合成	63
3-1-3	遷移金属エノラート錯体の反応	64
3-2	エノラートパラジウム錯体の合成と性質	67
3-2-1	Tp^{iPr}_2 を配位子とするヒドロキソ錯体と活性メチレン化合物の脱水縮合反応	68
3-2-1-1	シアノ化合物から得られた錯体のスペクトル的特徴	69
3-2-1-2	1,3-ジカルボニル化合物から得られた錯体のスペクトル的特徴	72
3-2-2	Tp^{Me}_2 を配位子とするヒドロキソ錯体と活性メチレン化合物の脱水縮合反応	72
3-2-2-1	生成物のスペクトル的特徴	74
3-2-2-2	エノラート錯体の異性化	77
3-2-3	エノラート錯体の構造	78
3-2-4	エノラート錯体の配位構造に関する電子的・立体的効果	80
3-2-5	エノラート錯体の反応性：ニトリルの二量化	81
3-2-5-1	ニトリルの二量化を経る(2-シアノエテニル)アミド錯体生成反応	81
3-2-5-2	生成物のスペクトル的特徴	82
3-2-5-3	生成物の構造	83
3-2-5-4	ニトリルの二量化の反応機構	84
3-2-5-5	二量化生成物の反応性	86
3-2-6	エノラートパラジウム錯体に関する結論	87
3-3	エノラートコバルト及びニッケル錯体の合成と性質	88
3-3-1	Tp^{iPr}_2 を配位子に持つコバルト及びニッケルヒドロキソ錯体と活性メチレン 化合物の脱水縮合反応	88
3-3-2	Tp^{Me}_2 を配位子に持つコバルト及びニッケルヒドロキソ錯体と活性 メチレン化合物の脱水縮合反応	91
3-3-3	コバルト及びニッケルエノラート錯体の構造	92
3-3-4	エステルの加水分解反応	95
3-3-5	コバルト及びニッケルエノラート錯体の反応性：ベンズアルデヒドとの反応	96
3-3-5-1	生成物のスペクトル的特徴	97

3-3-5-2	メタラサイクル骨格を有するコバルト錯体の構造	98
3-3-5-3	コバルト・ニッケルエノラート錯体とベンズアルデヒドの推定反応機構	99
3-3-6	コバルト・ニッケルエノラート錯体に関する結論	100
3-4	結論	101
3-5	参考文献	103
第4章	総括	105
第5章	実験項	108
	発表論文リスト	125

第 1 章

序論

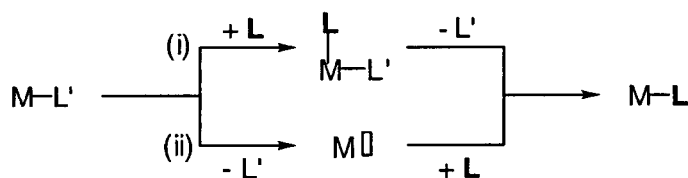
1-1 緒言 配位子導入反応について

遷移金属種を活性種とする物質転換反応は、工場規模で行われる工業触媒反応から、実験室レベルの合成反応、金属酵素による生化学反応までその実施規模・反応の種類・反応環境は多岐にわたり、酸化—還元・結合切断—生成に関連した様々な素反応が組み合わされた多様な反応系を形成している。また単なる物質生産のみならず、これらと連動した代謝・エネルギー生産・駆動現象・情報伝達などによって生命は維持されており、遷移金属種は様々な場面できわめて重要な役割を果たしている。

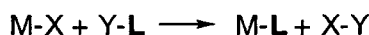
遷移金属種を活性種とする化学現象においては、反応基質が遷移金属成分と相互作用するプロセスが含まれていることは当然であるが、その相互作用の様式は、反応基質が金属配位圏内に取り込まれて進行するものと、直接は配位せずに遷移金属種に接近した際に進行するものに分類される。後者の外圏機構を経る化学現象の代表例としては電子移動などがあげられるが、物質変換反応の大部分は前者の様式(スキーム 1-1)で反応基質を金属配位圏内に取り込んで活性化や官能基化を経て生成物が形成される。

スキーム1-1 有機基質の金属配位圏内への導入

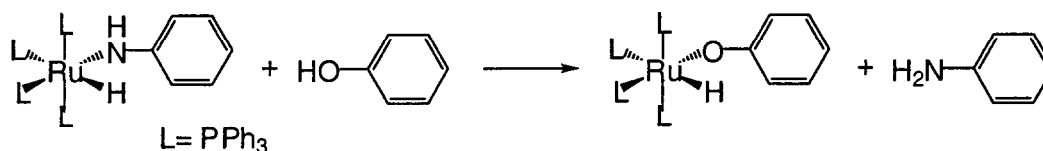
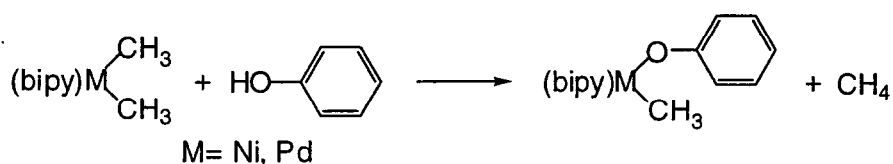
(a) introduction of *neutral* substrates (**substitution**)



(b) introduction of *anionic* substrates (**condensation**)



(i) pK_a for H-X: large (M-X: basic) / **condensation**



(ii) pK_a for H-X: small (M-X: less basic) / **salt elimination**



反応基質が金属配位圏内に取り込まれる様式は、さらに反応基質の電子的性質により分類することができ、中性の配位子が「置換」反応ないしは「付加」反応(a)によって導入されるのに対し、アニオン性の配位子は「縮合」反応(b)によって導入される。このほか酸化的付加反応によっても基質を導入できるが、同様な相互作用過程がこのプロセスにも含まれている。

置換反応は、前駆体 $M-L'$ が配位不飽和種である場合 (a-i) には、まず基質(L)が付加した中間体が生成してから L' が脱離して置換反応が完結する S_N2 型反応と、 $M-L'$ が配位飽和種の場合 (a-ii) には、まず L' が解離して生成した配位不飽和中間体に対して L が付加する S_N1 型反応に分類される。また配位不飽和中間体の安定性によっては、(a-i)の前半・(a-ii)の後半に対応する「付加」反応によって基質が取り込まれることもある。このような機構を経てオレフィン、アセチレン、一酸化炭素などの中性反応基質は金属配位圏内に取り込まれる。

一方アニオン性基質の導入反応は、中性錯体に付加してアニオン性錯体を形成する場合以外は、必ず前駆体中のアニオン性フラグメント(X)の脱離を伴うため、形式的に「縮合」反応に分類され、これは置換される X の性質に従って更に二つの範疇に分類される。 X^- の共役酸(H-X)の酸性が小さい場合 (b-i) には、 $M-X$ 部分は強い Brønsted 塩基としての性質を示し、 $H-X$ より酸性の大きい基質(H-L)と反応させると中和反応が進行して $H-X$ の脱離を伴って置換体 $M-L$ が生成すると予想される。逆に X^- の共役酸(H-X)の酸性が大きい場合には、酸—塩基中和平衡反応を利用する方法では平衡が生成系に移行しない。この場合には基質の脱プロトン化による活性化を経てアニオン種(L^-)とし、同時に脱離能の大きな X を用いることによって、「脱塩」を伴った置換反応 (b-ii) を達成することができる。

この二種類の反応は様々な遷移金属化合物の合成に用いられてきたが、それぞれ以下に述べる特徴がある。「縮合」反応 (b-i) では、副生物が炭化水素、アミン、アルコール(水)のような中性成分であるために、それらが低沸点である場合には溶媒を留去する際に一緒に除去されるため分離操作が容易になる利点があるが、一方この反応原理が「平衡」に基づいているため、 $H-X$ より酸性度が小さい $H-L$ に対応する L^- を導入することができないという制限があるのは上述の通りである。しかし例えば CH_4 , NH_3 のように揮発性の副生物を系中から除去して平衡を生成系に移行させることや、脱水反応では水が溶解しにくい炭化水素系の溶媒を用いることで副生物の水を逐次有機層から分離して平衡を移行させることにより、ある程度の範囲で酸性度の問題を解決することは可能である。また前周期遷移金属錯体や第一周期金属錯体中の $M-C$, $M-N$, $M-O$ 結合はイオン結合性を帯びているため期待された塩基としての反応性を示すが、後周期遷移金属錯体や第二・第三周期金属錯体では共有結合性が高まるために、必ずしも期待した塩基としての反応性を示すとは限らない。これに対して「脱塩」反応 (b-ii) では平衡による制限がないため、原理的には $H-L$ の酸性の大小によらずどのような L^- でも導入することができるが、副生物である「塩」を分離する必要があるため、濾過・抽出などの操作が発生する欠点がある。これは特に熱的に不安定な化合物を合成する際には、実験操作の上で非常に大きな障害となる。

本論文では、「縮合」反応 (b-i) の中でもヒドロキソ錯体 ($M-OH$) と酸性基質との「脱水縮合」反応に着目し、これを利用したヒドロパーオキシド類との反応による酸素錯体(パーオキシ錯体)の合成および活性メチレン化合物との反応によるエノラート錯体の合成について行った実験結果について述べる。次節以降では、本合成研究の原料錯体となる遷移金属ヒドロキソ錯体のこれまでの研究の概要について述べた後、本研究を通じて支持配位子として用い、また本研究のもう一つのキーワードでもあるヒドロトリスピラゾリルボレート配位子(Tp^R)およびこれに基づいた錯体化学的研究について当研究室の結果を中心に概観する。

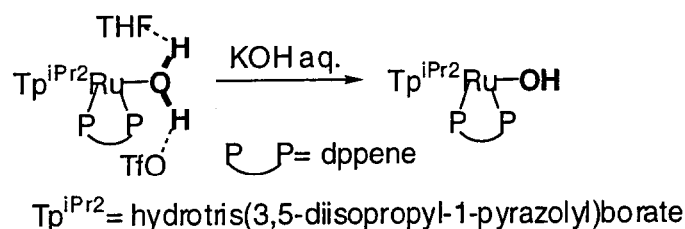
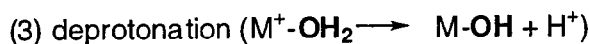
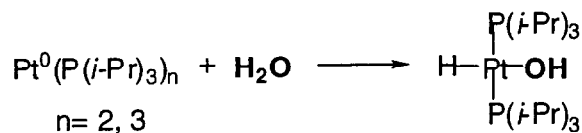
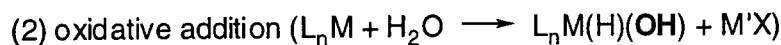
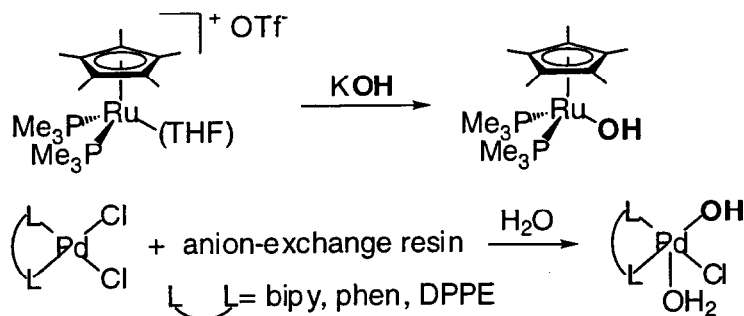
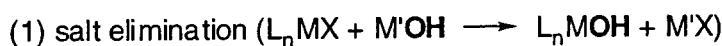
1-2 遷移金属ヒドロキシ錯体の研究

遷移金属とヘテロ原子の結合を有する錯体はヒドロキシ錯体を含めて多くの金属元素について知られているが、合成化学的に最も重要な炭素—炭素結合形成反応に深く関わる有機金属錯体と比較すると十分に研究が行われているとは言えない。しかしヒドロキシ錯体は錯体化学、生物無機化学、あるいは触媒化学の観点から興味深い種々の反応性を示し、様々な錯体の前駆体や触媒等として幅広く用いることが可能であることから活発に研究が行われている。その反応性については特に 1-1 で述べた塩基性に基づいたプロトン引き抜きによる脱水縮合反応や OH^- の求核付加反応を中心に研究が展開されてきた。

1-2-1 遷移金属ヒドロキシ錯体の合成と構造

遷移金属ヒドロキシ錯体の合成法をスキーム 1-2 に示す¹。最も一般的なものは(1)ハライド錯体やカチオン錯体など優れたアニオン性脱離基を有する前駆体とアルカリ金属水酸化物との金属交換反応であり、これと同じ原理でイオン交換樹脂を用いた合成例もある。他には(2)低原子価金属に対する水分子の酸化付加反応による合成法も開発されており、この場合 M-OH 官能基のみならず、還元力のある M-H 種も同時に形成される特徴がある。さらに(3)アコ錯体のプロトンを塩基で引き抜いて合成されることもある²。これらの方法でアルコキシ錯体(M-OR)やアミド錯体(M-NR_2)も合成できる。

スキーム1-2 ヒドロキシ錯体の合成



ヒドロキシ錯体中の金属と酸素結合は単結合であるが、酸素原子上の非共有電子対から中心金属へ電子供与することで多重結合性を示すことがある($M-OH \leftrightarrow M=OH \leftrightarrow M\equiv OH$)。実際に前周期遷移金属のヒドロキシ錯体における $M-O$ 結合はこの共鳴構造の寄与に基づいて単結合よりも短い結合距離を持つことがあり、例えば単核のチタン4価ヒドロキシ錯体 $[(C_5Me_5)_2Ti(OH)(HNCPh_2)]BPh_4 \cdot Et_2O$ における $Ti-O$ 間距離は2重結合性の $1.853(7) \text{ \AA}$ である1b。また後述するように OH 部分の塩基性が強いことから、金属部分が配位不飽和な場合には互いに配位しあったオリゴマー構造を取ることが多い(図 1-1)。最もよく見られるのは二核のビス(μ -ヒドロキシ)構造であるが、その他にも六角形の三核錯体やキューバン型の四核錯体など、複雑な構造の多核錯体が数多く知られている1b, 4。

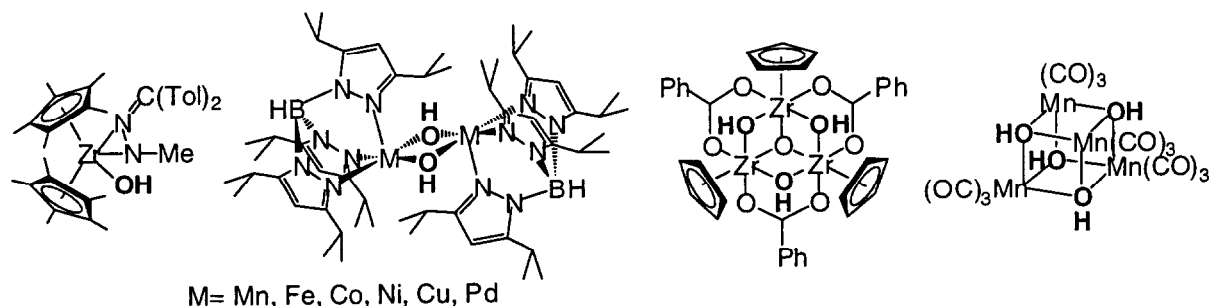
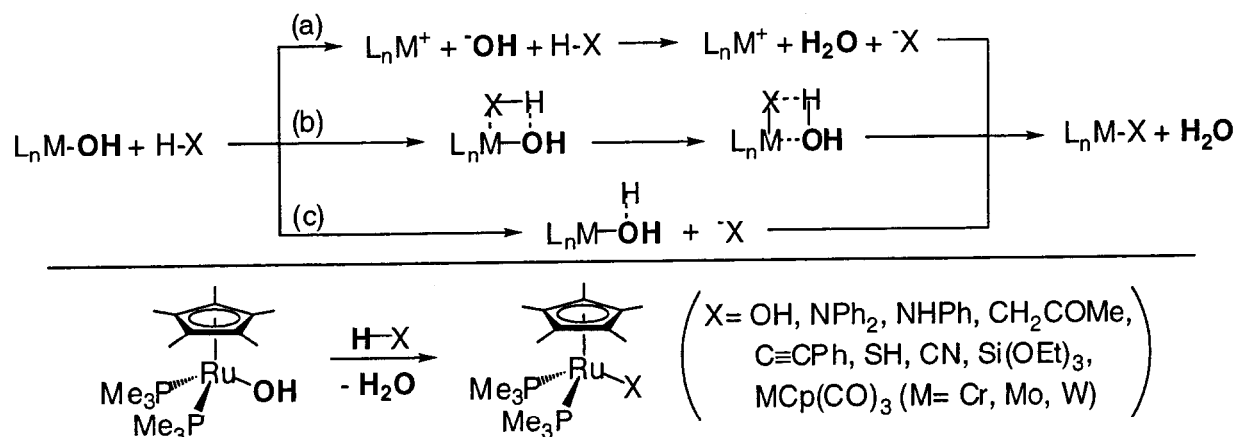


図1-1 ヒドロキシ錯体の構造

1-2-2 ヒドロキシ錯体の脱水縮合反応

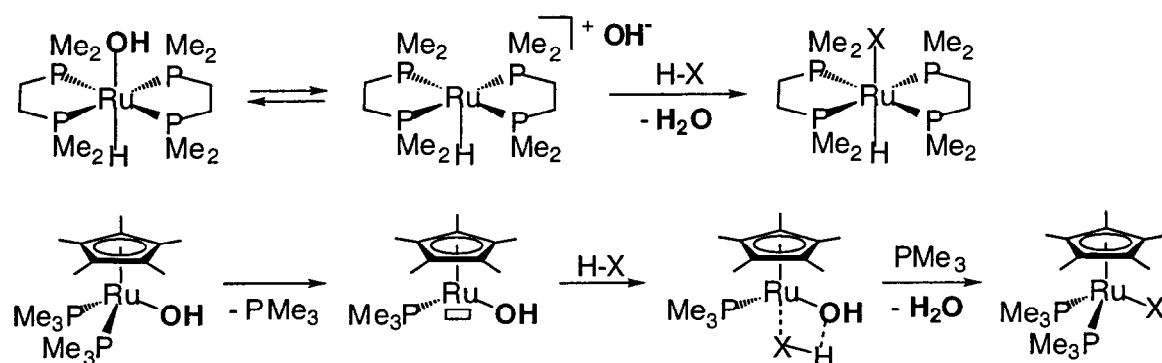
塩基性を有するヒドロキシ錯体は酸性基質からプロトンを引き抜いて水分子が脱離し、残った金属カチオンと酸性基質の共役塩基が結合を形成して脱水縮合反応が達成される1, 3。この反応はモノアニオン性配位子の簡便な導入法であり、さらに副生成物が容易に除去できる水であることから様々な錯体の合成法として汎用されている。例として Bryndza らによって行われたルテニウムヒドロキシ錯体 $Cp^*Ru(OH)(PMe_3)_2$ の反応をスキーム 1-3 に示す3a。この反応では錯体がプロトンを有するアルコール、アミンと脱水縮合して対応するアルコキシド、アミド錯体が得られ、また炭素に結合したプロトンもケトンやアセチレン等の酸性度が比較的高いものであれば引き抜かれて金属—炭素結合が形成されることから有機金属錯体の合成法としても有用である。さらに酸性度の大きなヒドリド錯体 $HMCp(CO)_3$ と反応させることで金属—金属結合を形成することもできる。

スキーム1-3 ヒドロキシ錯体の脱水縮合反応



脱水縮合の反応機構としてはスキーム 1-3 に示したように、最初に水酸化物イオンが脱離する経路(a)、水素結合を形成しながら配位子が交換する経路(b)、あるいはまずヒドロキシル基がプロトン化した後、生成したアコ配位子が脱離して進行する経路(c)が推定される。一般的に OH の脱離能が小さいことや、脱水縮合が非極性溶媒中でも進行することから(a)の可能性は考えにくい。しかし Bergmen らはルテニウムヒドロキソ錯体の脱水縮合反応が、水酸化物イオンが脱離した中間体を経由して進行していることを報告している(スキーム 1-4)。一方 Bryndza らによって行われた反応では、ホスフィンの解離による空の配位座の発生が反応を促進させることから、4 員環遷移状態を経由していると推定されている。このように脱水縮合反応の機構は錯体及び基質の種類や反応条件によって一様ではない。

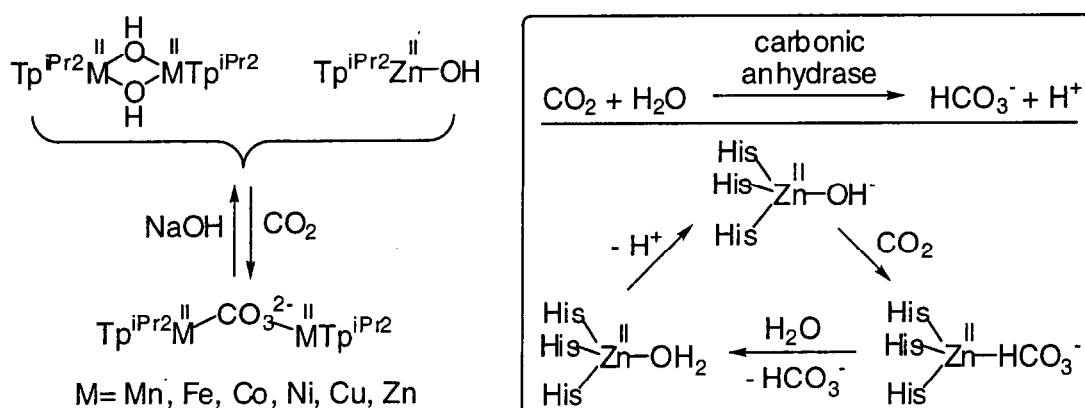
スキーム1-4 ルテニウムヒドロキソ錯体の反応



1-2-3 ヒドロキソ錯体の求核付加反応

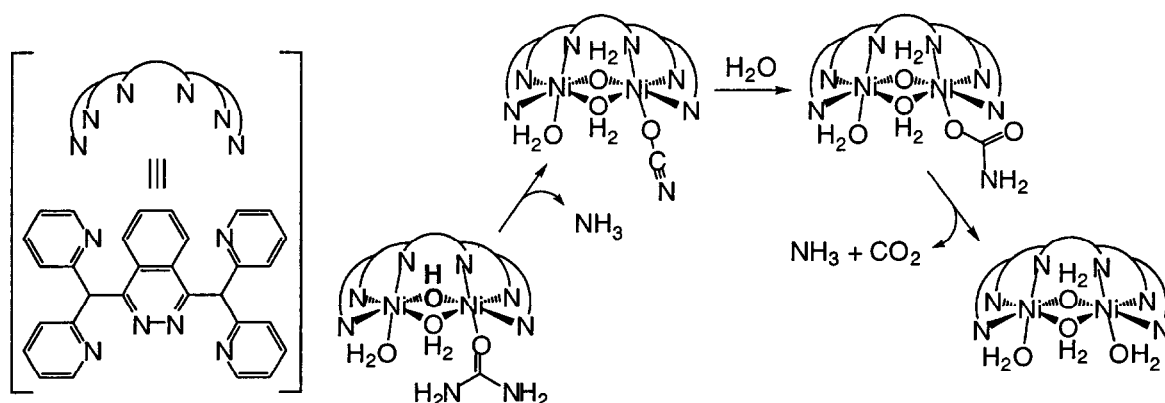
ヒドロキソ錯体は求核性を有し、求電子種に対して付加反応や置換反応を起こす。例えばヒドロキソ錯体の二酸化炭素への求核付加反応によりカルボナト錯体が生成し、同様の反応が生体内の酵素 carbonic anhydrase の活性中心でも見られる^{1a, 5}。光合成の初期段階として二酸化炭素の水和を行うこの酵素は活性点に亜鉛が存在し、アコ配位子が脱プロトンして生じたヒドロキソ種が二酸化炭素を求核的に取り込むと推定されている。諸岡・北島らは第一周期の様々な遷移金属ヒドロキソ錯体が二酸化炭素と反応して二核カルボナト錯体が生成することを明らかにし、さらにカルボナト錯体を水酸化ナトリウムで処理することでヒドロキソ錯体が再生することを報告した(スキーム 1-5)⁴。この反応では塩基存在下で次々と空気中の二酸化炭素の固定化でき、carbonic anhydrase の機能を再現することに成功している。

スキーム1-5 ヒドロキソ錯体と二酸化炭素の反応



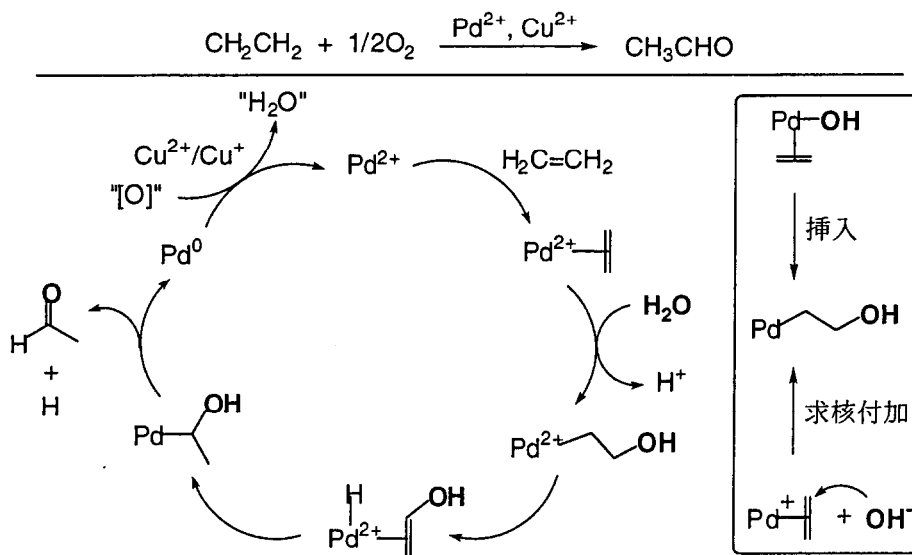
その他に生体内でリン酸エステルやアミド結合を加水分解する酵素の活性中心に金属—ヒドロキソ結合を有するものが数多く知られている⁶。これらの多くは2つの金属がヒドロキソ配位子によって架橋された構造を有しており、金属に結合したヒドロキシル基が求核攻撃して加水分解が進行すると推定されている。そのような酵素の活性サイトモデル化合物としてヒドロキソ錯体の合成研究が盛んに行われており、例えば Lippard らは、尿素をアンモニアと二酸化炭素に分解する酵素であるウレアーゼのモデル錯体として二核ニッケル(μ -ヒドロキソ)錯体を合成し、これが実際に尿素を分解することを報告している(スキーム 1-6)⁷。

スキーム1-6 ウレアーゼのモデル錯体の反応

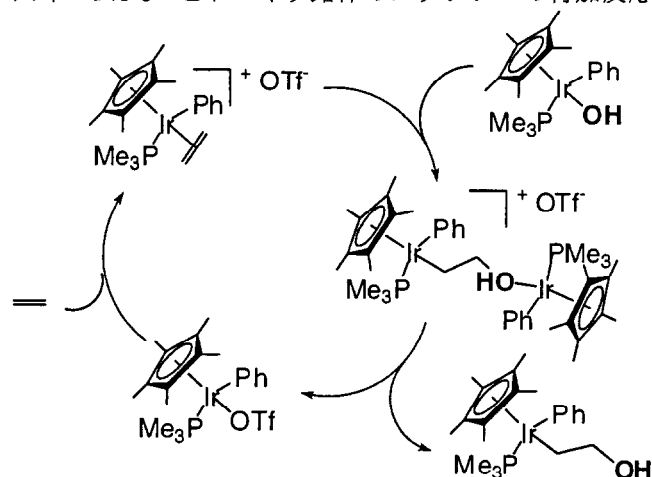


オレフィンからアルデヒドを合成するワッカー法は重要な工業的酸化反応の一つであり、中間体として β -ヒドロキシエチルパラジウム種が存在している(スキーム 1-7)。その生成メカニズムについては、パラジウムヒドロキソ種の Pd-O 結合へのエチレンの挿入、あるいはパラジウムに配位したエチレンへの水酸化物イオン(または水)の求核付加の2種類の経路が考えられており、今日でも議論的となっている。これに関連した反応が近年 Bergman らにより行われ、イリジウムヒドロキソ錯体とエチレンの反応により β -ヒドロキシエチルイリジウム錯体が生成することが報告されている(スキーム 1-8)⁸。実際にワッカー法でも同一の機構で反応しているかは定かでないが、この場合はヒドロキソ錯体が触媒量のカチオン性トリフラート錯体により活性化されたエチレンに求核付加していることが明らかにされた。

スキーム1-7 ワッカー法によるエチレンの酸化

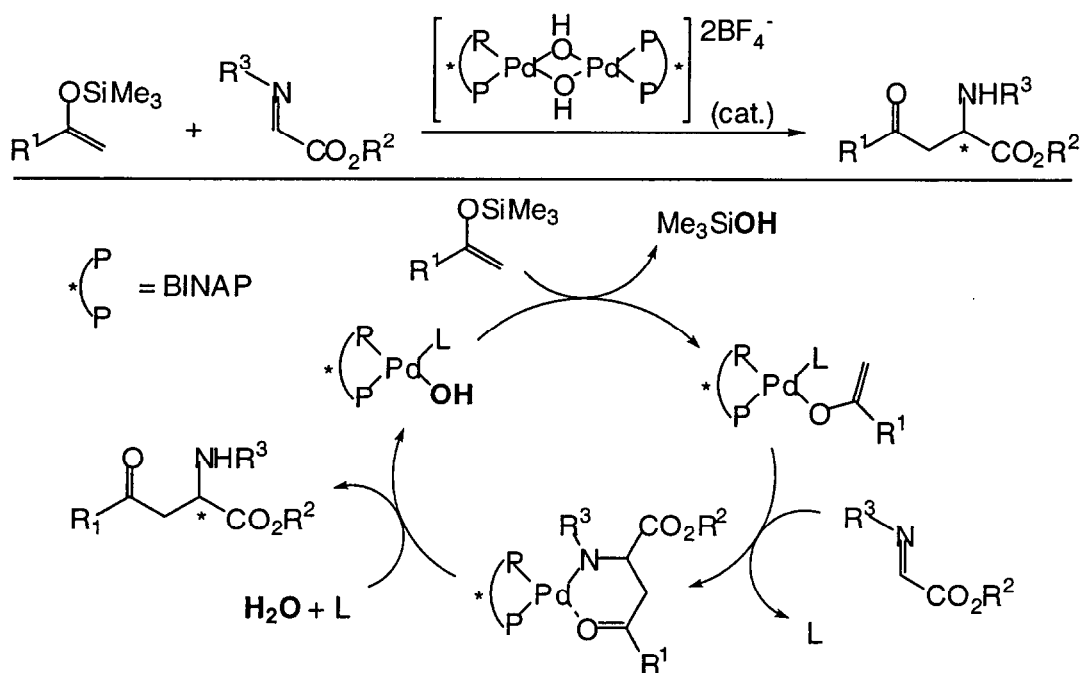


スキーム1-8 ヒドロキシ錯体のエチレンへの付加反応



またヒドロキシ錯体が触媒活性を示す反応として、袖岡らは BINAP を配位子とする二核パラジウムヒドロキシ錯体を触媒とした不斉 Mannich タイプの反応を報告している(スキーム 1-9)⁹。この反応の中間体はパラジウムヒドロキシ錯体のシリルエノールエーテルへの求核攻撃により生成したパラジウムエノラート錯体であることが明らかにされた。エノラートがイミンへ求核付加した後、加水分解されることで生成物とヒドロキシ錯体となる。

スキーム1-9 Pdヒドロキシ錯体を用いた触媒的不斉Mannichタイプ反応



以上述べてきたように遷移金属ヒドロキシ種は、ヒドロキシル基の塩基性・求核性あるいは金属と酸素のイオン結合性・共有結合性などの特性に応じて多様な反応性を示す。そのような性質を理解して制御することで、ヒドロキシ錯体を用いた様々な錯体合成や触媒反応への応用が可能である。

1-3 ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^R)に基づいた錯体化学

本研究を含めて当研究室ではヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^R)を支持配位子として用いて種々の遷移金属酸素錯体を合成し、最近では有機金属錯体にまで対象を広げて系統的な合成研究を行っている¹⁰。後述するように、酸素錯体の多くはヒドロキソ錯体と過酸化水素の脱水縮合反応により合成されてきた。本節では Tp^R 配位子に基づいた錯体化学的研究について概観する。

1-3-1 Tp 配位子の性質

1960 年代に Trofimenko により開発されたヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^R ; 図 1-2) は 3 つのピラゾリル基の窒素原子上の電子対が金属に配位することができ、facial な窒素三座配位子として錯体化学の研究に広く用いられている¹¹。 Tp^R はモノアニオン性の 6 電子供与配位子であり、有機金属化学の研究において頻繁に用いられているシクロペンタジエニル基(Cp)と電子的に等価であることから比較研究が盛んに行われており、三座配位に基づくキレート効果に加え、モノアニオン性であるために静電的相互作用により金属カチオンと強固な配位結合を形成する。また金属タンパク中に散見する facial に配置された 3 つのヒスチジン由来のイミダゾリル基が形成する配位環境を再現することが期待されることから、生物無機化学的観点からも興味を持たれている。

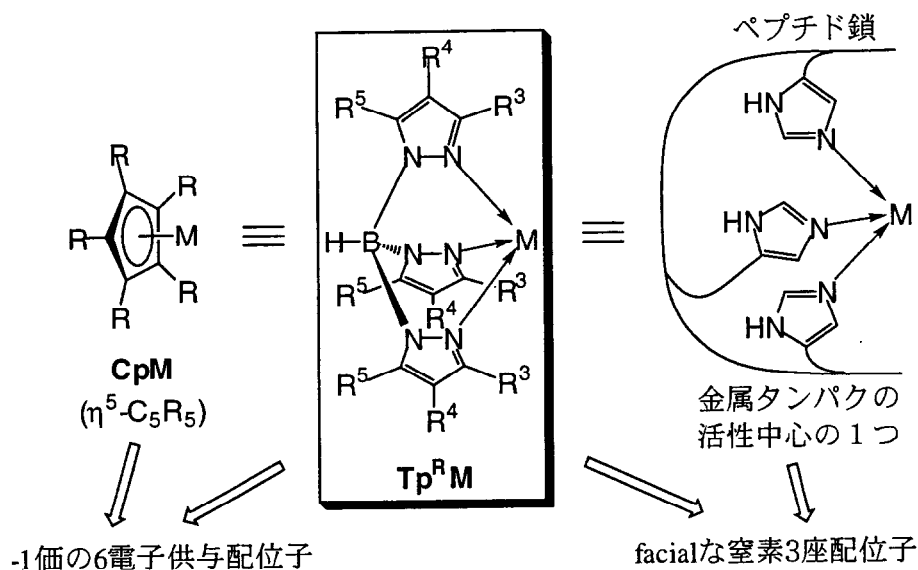
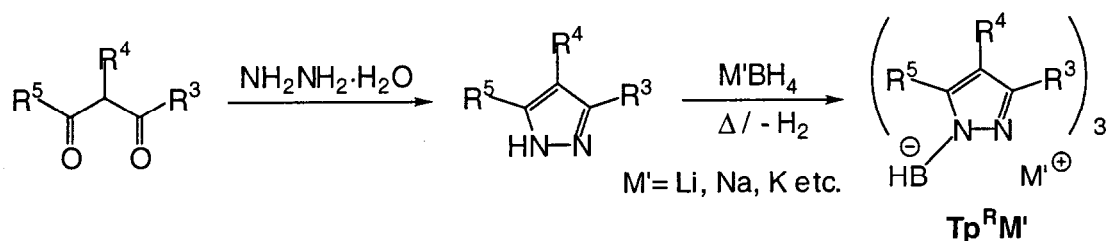


図1-2 ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^R)

Tp^R はピラゾールとボロテトラヒドリド(BH_4^-)のアルカリ金属塩(K, Na, Li)の熱的な脱水素反応で容易に合成され、生成物の Tp^R は反応に用いた金属をカウンターカチオンとする塩として得られる(スキーム 1-10)。原料となるピラゾールは、カルボニル化合物の縮合反応により得られる 1,3-ジケトンとヒドラジンの脱水縮合により容易に合成できることから様々な置換基を有する Tp^R 配位子の合成が可能である。またピラゾールを Tp^R に誘導する際に金属側とボウ素側の置換基(R^3 , R^5)のかさ高さに差がある場合は、BH 側での立体反発を緩和するようによりかさ高い置換基が生成する配位子の金属側(3位)を占める。

スキーム1-10 Tp^{R} の合成



Tp^{R} 配位子の置換基効果として、ピラゾリル基の3位の置換基(R^3)は主に金属周辺の立体環境に大きく影響し、4位の置換基(R^4)の電子的性質は配位窒素から金属への電子供与性に影響を及ぼす。 R^4 は金属中心からは離れているが、 R^3 との相互作用により金属中心に間接的な立体効果を及ぼすこともある。また5位の置換基(R^5)は R^4 と同様に電子的影響を及ぼすと同時に、 R^5 がかさ高い場合には加水分解性の B-H, B-N 結合が立体的に遮蔽されるために配位子の安定性が向上し、また置換基間の立体反発により金属に配位する窒素の配向を制御する(bite angleを小さくする)役割も果たす。このように Tp^{R} が提供する金属周辺の立体的・電子的環境は置換基を変えることで精密に制御することができ、錯体の性質に与える効果の系統的な研究に適している

Tp^{R} は剛直な三脚型構造をとるため、特に第一周期遷移金属錯体においては四面体型の配位構造を安定化する。この性質は“tetrahedral enforcer”として認識されており、その結果金属と錯形成する際には高スピンの配位子場を提供する傾向が強い。この tetrahedral enforcer の性質に基づいて Tp^{R} 配位子は一般に三座配位(κ^3)の配位子を含む四面体型錯体を合成するために使用されるが、場合によっては3つのうち1つのピラゾリル基が金属に配位しない二座配位状態(κ^2)をとることがあり、特に二価のニッケルやパラジウムなどの平面四配位を好む d^8 錯体によく見られる。これに関連して我々の研究室では Tp^{R} の IR スペクトルにおける B-H 伸縮振動が配位状態の指標になることを明らかにした(図 1-3)¹²。すなわち Tp^{R} の B-H 伸縮振動は 2500 cm^{-1} 付近に比較的強い吸収を持ち、 κ^2 及び κ^3 配位した Tp^{R} 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とが分かった。これは殆ど全ての Tp^{R} 錯体に当てはまり、配位状態を簡便に調べる手法として有用であり、本研究でもしばしば用いる。

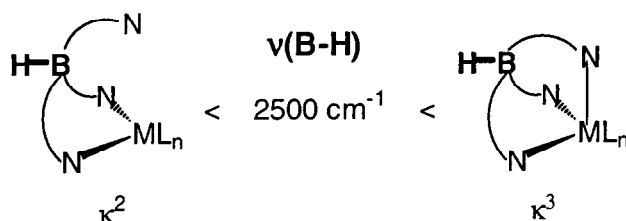


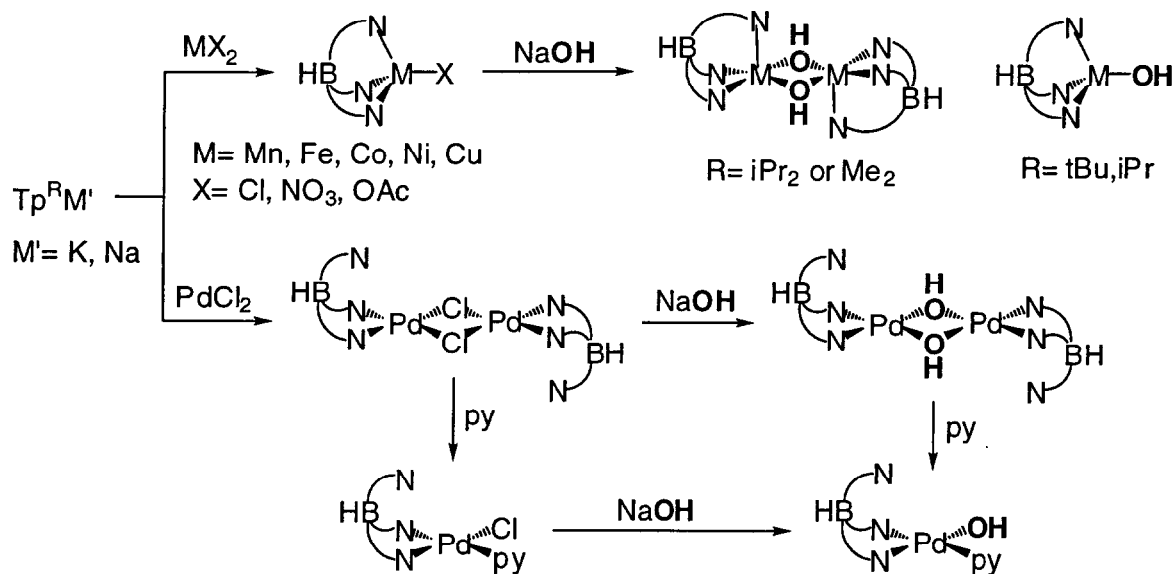
図1-3 Tp^{R} の配位状態

1-3-2 Tp^{R} を配位子に持つヒドロキソ錯体の合成と構造

当研究室では既に述べたように Tp^{R} を配位子とする酸素錯体あるいは有機金属錯体の合成法としてヒドロキソ錯体の脱水縮合反応を主に用いている。原料となるヒドロキソ錯体は、一般的な合成法と同様に遷移金属のハロゲン化物や硝酸塩等とアルカリ金属の水酸化物を反応させることで生成し、当研究室では主に 3 位と 5 位の置換基としてイソプロピル基を持つ配位子(Tp^{iPr_2})を用いて種々の遷移金属ヒドロキソ錯体を合成してきた(スキーム 1-11)^{4, 13}。

第一周期金属であるマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅錯体については配位子として Tp^{iPr_2} を用いて OH 基が金属間に架橋した二核二価ビス(μ -ヒドロキソ)錯体が合成・構造決定されている。これらの二核錯体は 1-2-1 でも述べたように OH 基の高い求核性のため二量体の会合状態が安定であり、アセトニトリルやピリジンなどの中性配位子を加えても単核錯体には解離することはない。しかし 3 位の置換基として *t*-ブチル基を持つ配位子($\text{Tp}^{\text{tBu, iPr}}$)を用いた場合には、立体障害により複核構造を取ることができず単核の錯体が生成する。第二周期金属のパラジウムを用いた場合にもヒドロキソ架橋の二核錯体が生成するが、ピリジンを加えることで単核錯体も得られている。また一連のパラジウム錯体は 2 価の d^8 錯体であるため 16 電子平面四配位構造となり、この場合 Tp^{R} 配位子は二座配位 (κ^2)している。

スキーム 1-11 Tp^{R} を配位子とするヒドロキソ錯体の合成

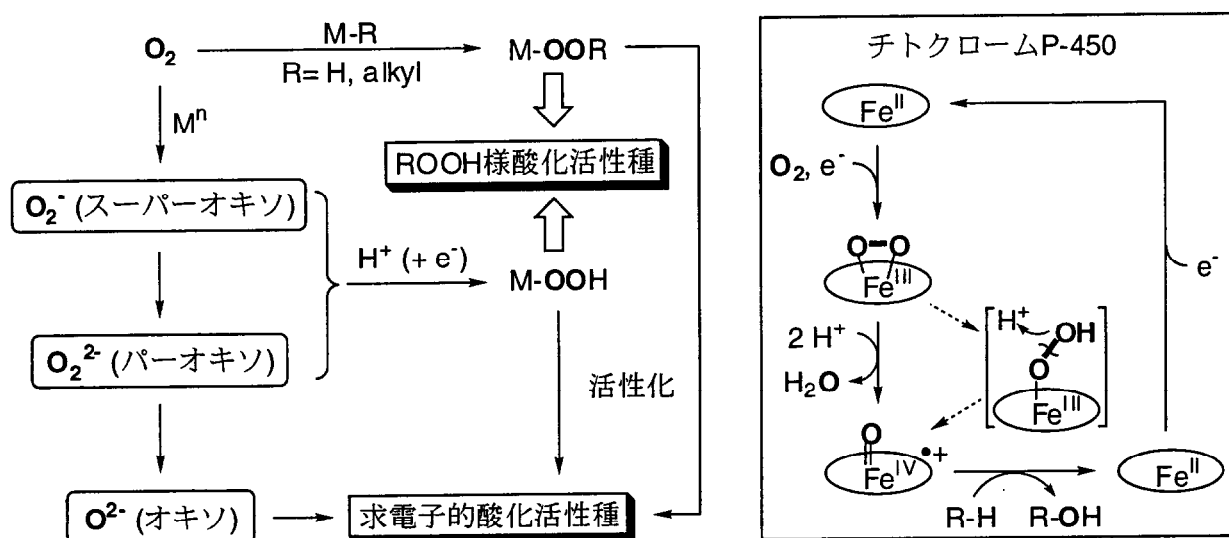


1-3-3 酸素分子活性化に関連した酸素錯体の研究

酸化反応は最も基本的な素反応の 1 つであり、合成化学、生命化学、あるいは触媒化学等の観点から興味を持たれている。酸化剤としては空气中に存在する酸素分子を用いる方法が最も効率的であるが、酸素分子は三重項のピラジカルであるのに対し、通常の有機物は閉殻構造の一重項種であるためにこの二者間の反応は「スピン禁制」となり、そのままでは反応しない。また反応条件を厳しくして反応させたとしても、ラジカル種の反応であるためにその選択性を制御することは容易ではない。従って効率よくかつ選択性よく酸化反応を進行させるためには何らかの制御が必要であり、金属を用いた活性化、とりわけ酸素分子の金属による還元的活性化はこれらの観点からはきわめて有効な方法となる。

酸素分子は低原子価金属からの電子供与を受けて、一電子還元ではスーパーオキシド(O_2^-)に、二電子還元ではパーオキシド(O_2^{2-})種に変換されるが、後者は閉殻構造の一重項種であり、前者は形式的にはラジカル部分と一重項の閉殻構造部分が混在した構造となっているために、「スピン禁制」の問題は解決される(スキーム 1-12)。しかし、還元的に活性化された酸素種は本来求電子的であるべき酸化剤としての活性は酸素分子と比べて低下しており、還元的に金属配位圏内に取り込まれた酸素種が顕著な酸化活性を示すためにはさらなる何らかの活性化を施す必要がある。その典型例としてチトクローム P-450 による炭化水素の酸化分解反応があげられる。チトクローム P-450 は肝臓中に存在し、体内に取り込まれた炭化水素を酸化分解して水溶性の分子に変換して体外へ排出する機能を果たしているヘム蛋白である。その推定反応機構をスキーム 1-12 にあわせて示した。酸素分子は低原子価のヘム鉄中心によって還元的に活性化されてパーオキシ中間体に変換されるが、これ自身は上述の通り求核的で酸化活性はほとんどない。しかし、この中間体は電子移動-プロトン化を経てヒドロパーオキシ種に変換され、更にプロトン化-脱水を経て高原子価のオキシ種となって、この求電子的な高原子価種が高い酸化活性を発現すると推定されている。

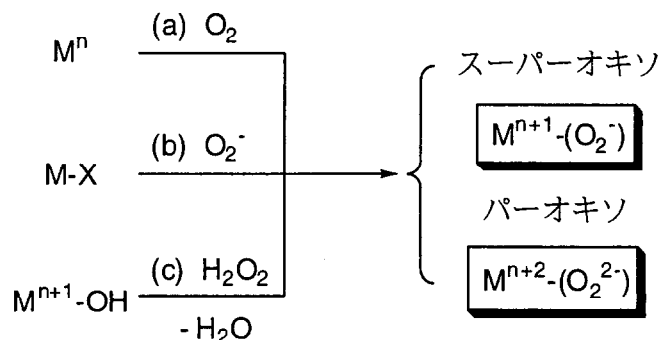
スキーム1-12 遷移金属種による酸素分子の活性化



このような分子レベルでの反応機構の理解は、金属蛋白そのものを研究するだけではえられず、低分子量のモデル化合物を用いた生物無機化学的な研究で初めて明らかにされてきたものであり、この意味で金属錯体と酸素分子の相互作用、酸素錯体及び関連する酸化活性種を配位子として含む金属錯体の研究を行うことは極めて重要である。

遷移金属酸素錯体は、主に古典的で簡便な合成法である低原子価金属錯体への酸素分子の酸化付加反応(a)によって合成されてきたが、スーパーシドアニオンの反応(b)によって合成される場合もある(スキーム 1-13)。また近年では、次節で述べるとおり我々の研究室で開発した遷移金属ヒドロキシ錯体と過酸化水素の脱水縮合反応(c)が頻繁に用いられるようになってきている。この方法では反応の前後で金属の酸化数が変わらないという特徴があり、(a)の方法で必要な低原子価前駆体が入手できない場合にも適用可能であるため、相補的に用いられるようになってきており、その結果現在では様々な金属・酸化数・配位子の組み合わせの酸素錯体が合成されている。

スキーム1-13 遷移金属酸素錯体の合成法



1-3-4 Tp^R を配位子に持つ酸素錯体の研究

当研究室では生物無機化学及び触媒化学的観点から様々な酸素錯体の合成研究を行い、さらに包括的な酸素種の配位化学を理解することを目的として支持配位子を Tp^R に固定し、中心金属を生体内には含まれない元素にまで展開して、第一周期のバナジウムから銅、さらに第二周期のルテニウム、ロジウム、及びパラジウムを用いている(図 1-4)。その合成法としては従来用いられてきた酸化付加反応に加え、ヒドロキソ錯体とヒドロパーオキシ種の脱水縮合反応が有効であることを示してきた¹⁴。

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

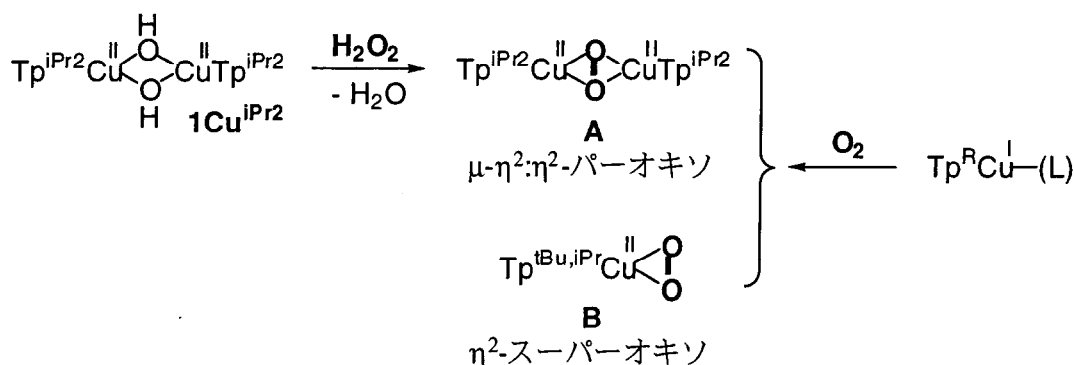
図1-4 研究対象とした金属

1-3-4-1 酸素錯体の合成

・ 第一周期金属錯体

Tp^R を配位子に持つ酸素錯体の研究の発端となったのは生物無機化学的な金属タンパク質の活性サイトのモデル研究である。エビ、カニなどの節足動物やタコ、イカなどの軟体動物の体内における酸素運搬体であるヘモシアニンは二つの銅の間に酸素分子を取り込むことが分かっていたが、酸素分子の配位構造は未解明であった。諸岡・北島らは二核二価銅ヒドロキソ錯体 $1Cu^{iPr2}$ と過酸化水素の脱水縮合、及び単核銅一価錯体への酸素分子の酸化付加の

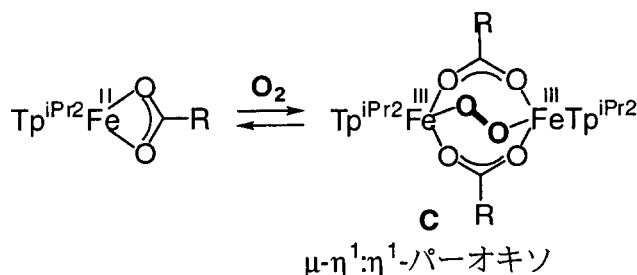
スキーム1-14 銅酸素錯体の合成



二通りの方法で二核二価 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ パーオキシ錯体 **A** を合成し、ヘモシアニン酸素付加体の配位構造を明らかにした(スキーム 1-14)。また酸化付加反応では、配位子がよりかさ高い Tp^{iPr_2} の場合には単核二価スーパーオキシ錯体(**B**)が得られていることから、**A** は途中単核のスーパーオキシ種を経由して生成していると推定される。

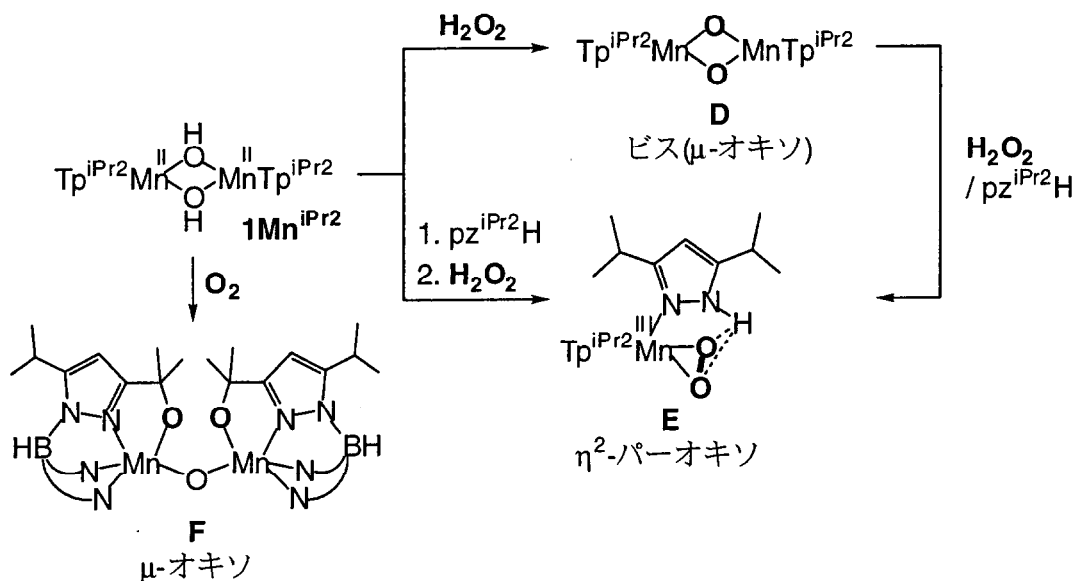
銅錯体の研究に引き続いて鉄錯体に展開した結果、2 価の鉄カルボキシラト錯体と酸素の反応により 2 つのカルボキシラト配位子が架橋した二核三価 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ錯体(**C**)を得ている(スキーム 1-15)。この錯体は酸素分子が可逆的に吸脱着する初めての二核の非ヘム鉄錯体であり、酸素吸着サイトを有するヘムエリスリンと関連して注目を集めた。

スキーム1-15 鉄酸素錯体の合成



マンガン錯体は、一般に光合成の酸素発生中心(OEC)との関連及び不安定な鉄錯体の安定アナログとして研究されてきた。 Tp^{iPr_2} 配位子を有する二核ヒドロキシ錯体 $1\text{Mn}^{\text{iPr}_2}$ と過酸化水素の反応により中心金属が酸化されて O-O 結合が開裂した二核三価ビス(μ -オキシ)錯体 **D** が生成し、補助配位子としてピラゾールを添加すると単核三価 η^2 -パーオキシ錯体 **E** が得られている(スキーム 1-16)。錯体 **D** にピラゾール共存下過酸化水素を作用させると、**E** が生成したことから、この酸素錯体生成反応も脱水縮合反応を経て進行していることが明らかにされており、この反応系は詳細に解明されている。一方酸素分子との反応では、配位子の置換基であるイソプロピル基が酸化された二核錯体 **F** が生成した。この反応は酸素分子による炭化水素酸化反応として発表当時は例の少ない反応であり、その反応機構については μ -パーオキシ中間体を経ていると考えられるが、推定の域を出ていない。

スキーム1-16 マンガン酸素錯体の合成

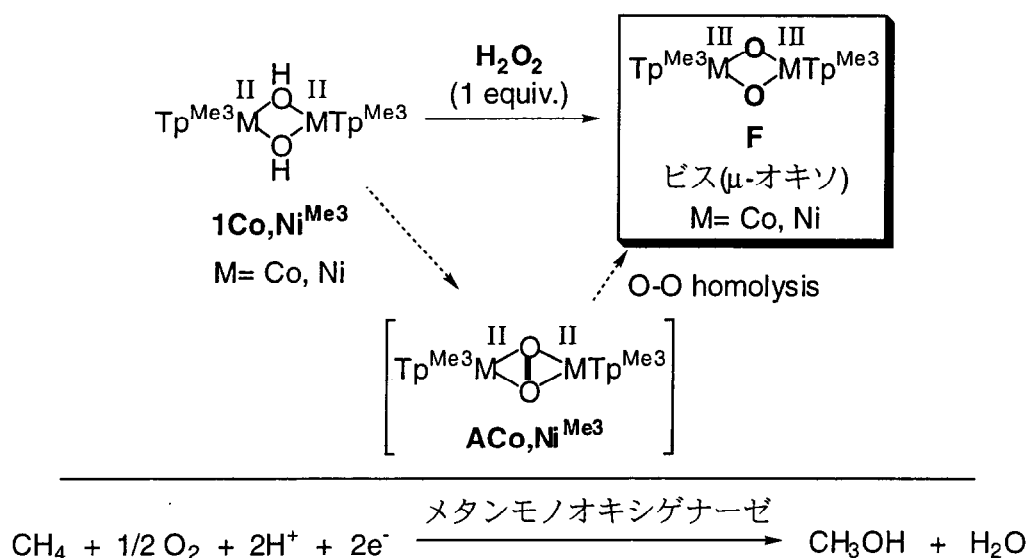


以上の経緯を受けて金属中心が酸素の配位構造並びに反応性に及ぼす影響を明らかにするため、生体系には含まれない第一周期金属であるコバルト、ニッケルを用いて研究を行った。銅錯体 **A** の合成と同様にコバルト、ニッケル二核ヒドロキソ錯体と過酸化水素を反応させると、イソプロピル配位子を有する錯体 **1Ni,Co^{iPr}2** を用いた場合には、途中不安定な中間体が生成し、-50 °C 程度の温度条件でさえ自己分解反応が進行した。その反応性の詳細については第2章で述べるが、自己分解生成物はいずれも金属に近い側のイソプロピル基のメチン水素が引き抜かれてアルコキシ基に変換された構造となっており、これが活性酸素種のラジカル的な水素引き抜き反応に起因すると推定した。

そこで水素引き抜き反応に対してより耐性を持ったメチル置換基にかえた配位子を含む錯体 **1Ni,Co^{Me}3** を用いて同様な反応を行った結果、不安定ながらX線結晶構造解析により同定できる程度の安定性を持った生成物 **F** が得られ、構造解析の結果銅錯体 **A** とは異なって、O-O 結合の開裂を経て生成する3価ビス(μ-オキソ)錯体と同定された(スキーム 1-17)。錯体 **F** は第2章で詳しく述べるように置換基のメチル基を酸化する能力を発揮し、そのような活性を全く示さなかったμ-η²:η²-配位銅錯体 **ACu** とは対照的であり、中心金属の酸化数が2価から3価に増大していることから、「高原子価ビス(μ-オキソ)錯体」に分類され、その生成経路としては **A** 型中間体の O-O 切断反応を経ると推定されている。この錯体も室温付近では徐々に自己分解し、配位子のメチル基が酸化された生成物が得られ、このことから炭化水素部分を酸化できる酸化活性種となっていることが明らかにされた。

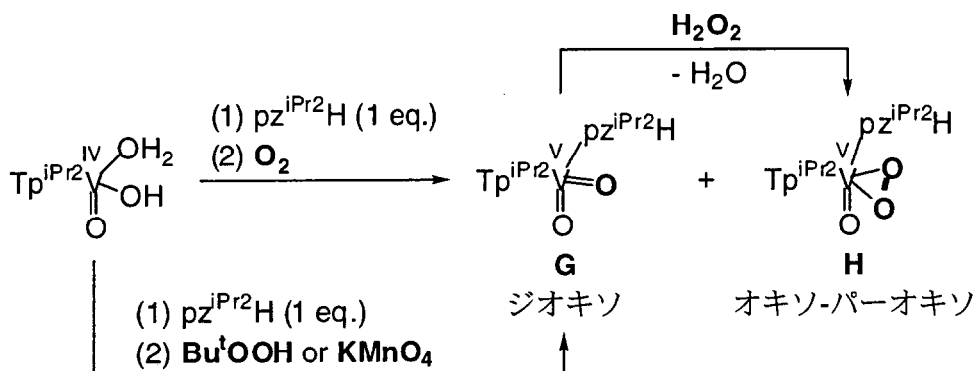
酸化活性な高原子価ビス(μ-オキソ)錯体 **FCo,Ni** がパーオキソ中間体 **ACo,Ni^{Me}3** から生成したことは、スキーム 1-12 で述べた求核的なパーオキソ中間体を求電子的な酸化活性種に変換することに対応し、酸素分子の金属による新しい活性化法として大きな注目を集めた。特に、錯体 **F** 及び関連する他の金属のビス(μ-オキソ)錯体の研究成果をもとに、メタンを常温常圧でメタノールに選択的に部分酸化するメタンモノオキシゲナーゼの活性種も同様な複核の高原子価ビス(μ-オキソ)構造となっていることが推定され、今日では広く受け入れられている。メタンモノオキシゲナーゼはもっとも強い C-H 結合を含むメタンを効率的かつ選択的に酸化できる高活性な酸化酵素であると同時に、大量に廃棄されているガス状炭化水素を有用な有機物(メタノール)に変換(固定化)できる点で注目を集めている酵素である。

スキーム1-17 コバルト、ニッケルビス(μ-オキソ)錯体



これ以外の第一周期遷移金属錯体としては前周期金属であるバナジウムの酸素錯体も合成しており、ジオキソ錯体 **G** 及びオキソ-パーオキソ錯体 **H** の単離・構造決定に成功している(スキーム 1-18)。パーオキソ錯体 **H** は、酸化的付加によっても合成できるし、ジオキソ錯体 **G** と過酸化水素の反応によっても合成できる。**G** 中のオキソ部分はジヒドロキソ構造 $M(OH)_2$ の脱水型と等価であることから、そうするとこの反応も過酸化水素の脱水縮合反応による酸素錯体合成の一類型と見ることができる。

スキーム1-18 バナジウム酸素錯体の合成

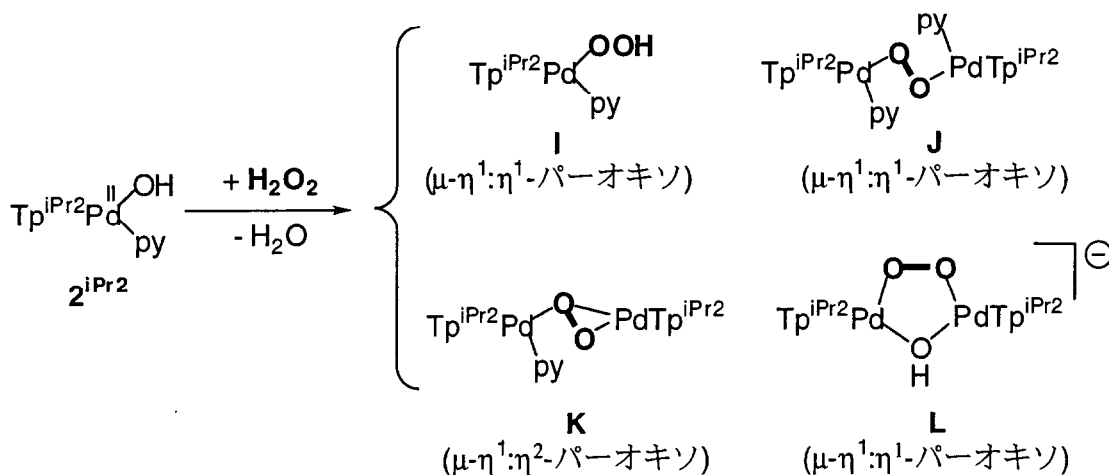


・第二周期金属錯体

第一周期金属への展開に加えて第二周期金属であるパラジウム、ルテニウム、及びロジウム酸素錯体の合成研究も同時に行ってきた。その結果、特に酸化還元不活性な Pd, Rh について得られた酸素錯体は熱的にきわめて安定であり、顕著な酸化活性は示さなかったものの、様々な構造の錯体を単離・構造決定できたことから、構造モデルとして重要な役割を果たすことが明らかとなった。

パラジウム錯体についてはその詳細は第2章で述べるが、ピリジンが配位した2価平面四配位構造に基づいた酸素錯体の合成研究を行った結果、ヒドロキソ錯体 2^{iPr2} の脱水縮合によりスキーム 1-19 に示すように例の少ないヒドロパーオキソ錯体 **I** を含めて様々な構造のパーオキソ錯体 **J-L** の合成・構造決定に成功し、酸素錯体合成における脱水縮合法の有用性を明示した系となっている。

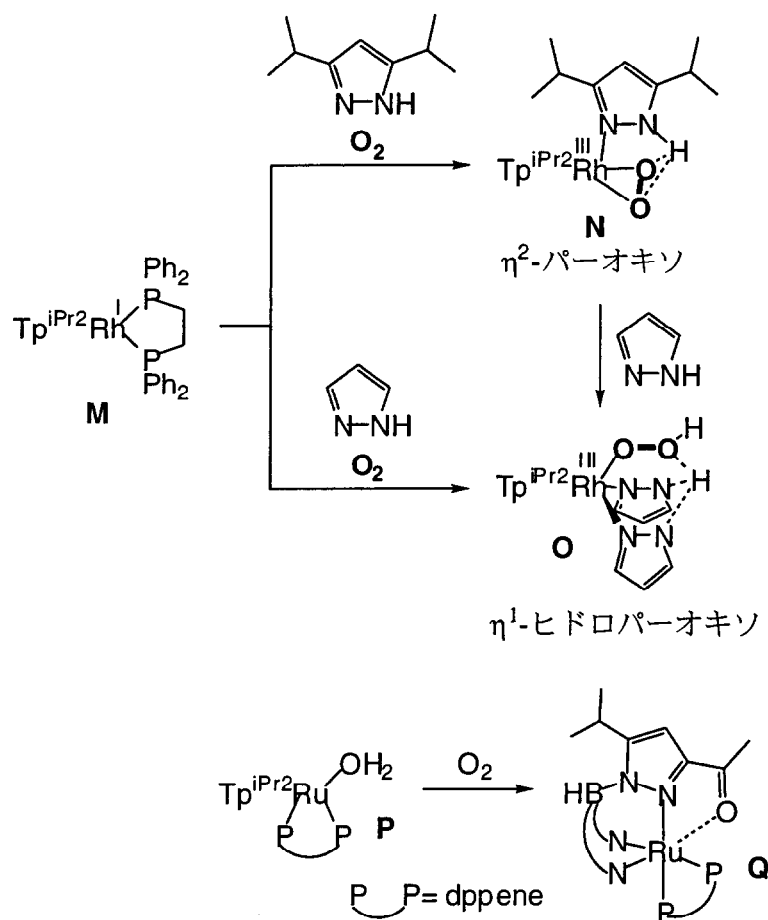
スキーム1-19 パラジウム酸素錯体の合成



この他ロジウム錯体では、1価錯体 **M** に対する酸素分子の酸化付加を経てピラゾールが付加した η^2 -パーオキシ錯体 **N** が生成し、添加するピラゾールを立体障害の小さなものにかえると2分子のピラゾールが付加してヒドロパーオキシ錯体 **O** が得られた。この反応では、一分子のピラゾールは中性配位子として作用しているのに対し、二分子目のピラゾールはパーオキシ配位子をプロトン化して、自身はピラゾラト配位子となっている点が特徴的である。また単離したパーオキシ錯体 **N** に無置換のピラゾールを加えると置換-付加を経て **O** が生成した。一連のプロセス **M** $\rightarrow$ **N** $\rightarrow$ **O** を見ると、この過程で分子状酸素が低原子価金属(**M**)によって還元的活性化を受けてパーオキシド(**N**)となり、さらにヒドロパーオキシド(**O**)に変換されたことになる。このプロセスは、スキーム 1-12 でのベタチトクローム P-450 の途中の段階までを再現したものである。実際の酵素中でのプロセスに関してはスペクトルの結果などを根拠に推定されているものであるが、スキーム 1-20 に示した結果は、これを構造化学的に確定した最初の結果として意義深いものである。

またルテニウム錯体の反応では酸素付加体は得られていないが、アコ錯体 **P** と酸素分子との常温常圧というきわめて温和な反応条件下で、C-C 結合切断反応が進行した(**Q**)例の少ない反応系となった (スキーム 1-20)。

スキーム1-20 ロジウムおよびルテニウム錯体の結果



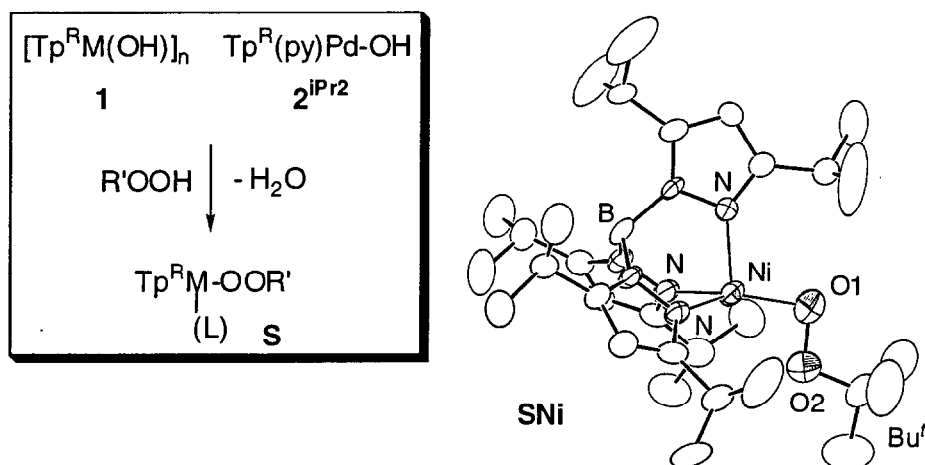
1-3-4-2 アルキルパーオキシおよびヒドロパーオキシ錯体の合成

脱水縮合法の今一つの利点として、アルキルヒドロパーオキシドとヒドロキシ錯体を反応させるとアルキルパーオキシ錯体が合成できる点があげられる。これらの錯体は自動酸化の中間体として注目されているが、M-R 結合への酸素分子の挿入反応、ROO⁻アニオンと金属ハライドの求核置換反応など合成法も限られている上に、方法自体としても一般性に欠け、その化学は非常に立ち後れていた。スキーム 1-21 には、当研究室で脱水縮合を経て合成された Tp^R 配位子を含むアルキルパーオキシ錯体 **S** の例を示した。このように系統的に合成研究が行われたのはこの研究が初めてである。

アルキルパーオキシ錯体の安定性は金属に大きく依存し、マンガン(SMn)・コバルト錯体(SCo)で金属側に嵩高い *t*-Bu 基を有する Tp^{*t*Bu,*i*Pr} 配位子を用いているのは、Tp^{*i*Pr₂} 錯体が熱的にきわめて不安定であるため速度論的安定を図るためであり、実際単離・構造決定できるほどの安定性が得られている。安定性の一つの解釈としては O-O 結合のσ*軌道への逆供与が大きい場合にホモリシスが起こると考えることが可能で、前周期金属の方が d 軌道レベルが高いこととも合致する。反応性については、銅錯体 SCu は Cu-O 結合のホモリシスを経て分解するのに対し、詳細は第 2 章で述べるがコバルト・ニッケル錯体では O-O 結合のホモリシスを経て分解する点が対照的である。一方パラジウム錯体は 70° C に加熱することによって徐々に分解反応が進行し、錯体成分としてはヒドロキシ錯体 2^{*i*Pr₂} のみが同定された。

また上述の通りアルキルヒドロパーオキシドのかわりに過酸化水素を用いると酸素錯体が得られ、パラジウム錯体の場合には量論比や反応条件を調整することによってヒドロパーオキシ錯体 **I** を合成することもすでに述べた (スキーム 1-19)。本研究で合成したヒドロパーオキシ錯体 **I**, **O** はこれまでに構造決定されたヒドロパーオキシ錯体 (8 例) の二例である。

スキーム1-21 アルキルパーオキシ錯体の合成と構造



S ^a	M	L	R	R'	M-O1	O1-O2	< M-O1-O2
SMn	Mn	none	Bu ^{<i>t</i>} , Pr ^{<i>i</i>}	CMe ₂ Ph	1.964(3)	1.411(4)	105.1(2)
SCo	Co	none	Bu ^{<i>t</i>} , Pr ^{<i>i</i>}	CMe ₂ Ph	1.88(1)	1.36(1)	116.7(8)
SNi	Ni	none	Pr ^{<i>i</i>} ₂	Bu ^{<i>t</i>}	1.853(7)	1.440(7)	96.2(4)
SCu	Cu	none	Pr ^{<i>i</i>} ₂	CMe ₂ Ph	1.916(4)	1.460(4)	112.1(4)
SPd	Pd	py	Pr ^{<i>i</i>} ₂	Bu ^{<i>t</i>}	1.981(4)	1.440(5)	114.2(3)

^a Tp^RM-OOR'; bond lengths in Å and bond angles in deg.

以上述べてきたように、支持配位子 Tp^R に固定して酸素分子の酸化的付加反応・ヒドロキソ錯体と過酸化水素の脱水縮合反応の二つの合成法を併用することにより、図 1-5 に示した様々な第一周期及び第二周期金属酸素錯体を合成して、様々な酸素分子の配位様式を明らかにするとともに、その構造と反応性の相関について系統的に整理することができた。酸化活性については関係する部分を第 2 章で述べる。

5	6	7	8	9	10	11
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		M-OOR		M-OOR	M-OOR	M-OOR
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag

図1-5 Tp^R 配位子を含むパーオキシ及びアルキル・ヒドロパーオキシ錯体

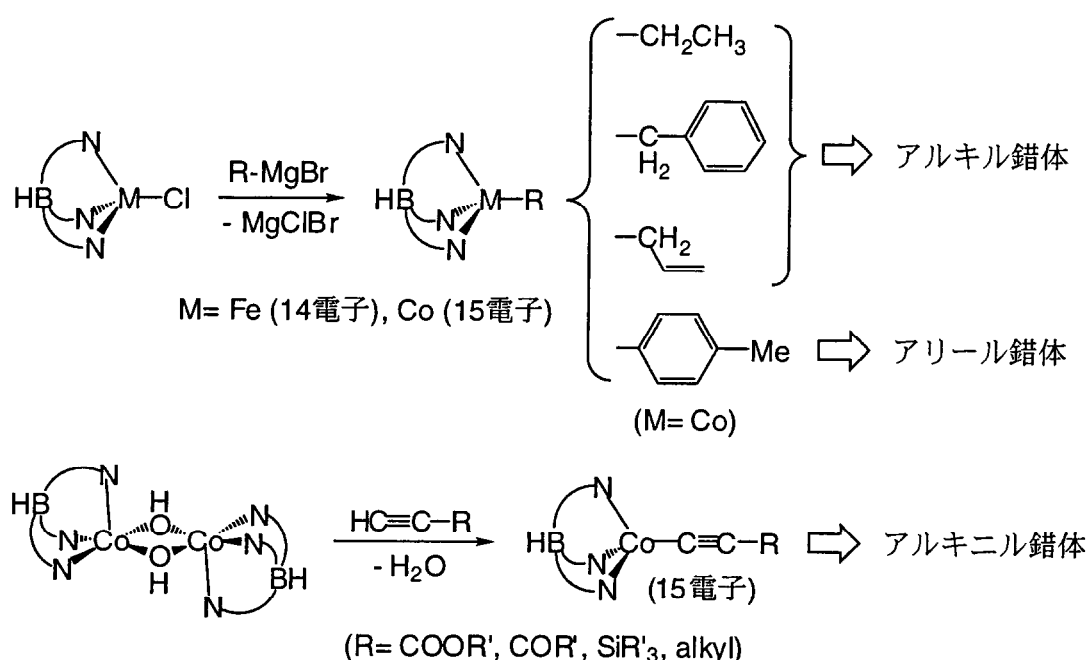
1-3-5 Tp^R を配位子に持つ有機金属錯体の研究

我々の研究室では前述した酸素錯体だけでなく、 Tp^R を配位子とする有機金属錯体の合成研究も行ってきた。これは Tp^R の“tetrahedral enforcer”としての性質が $\text{Tp}^R\text{M-R'}$ 型の錯体においても発揮されれば、18 電子則を満たさない配位不飽和錯体が合成できるのではないかという期待が発端となったものである。配位不飽和錯体は量論的・触媒的反応において、錯体の基質取り込み段階に関与する重要な中間体であることから、その性質を理解することは極めて重要で多くの関心を集めてきた。特に配位不飽和アルキル錯体はオレフィン重合反応の鍵中間体そのものであり、最近 Brookhart, Gibson らによって報告されている、同じく三座窒素配位子である $\text{PBI}[\text{pyridinebis(imine)}]$ 配位子を含むオレフィン重合触媒とも関連して、その構造及び反応性に興味を持たれる¹⁵。

炭化水素基を配位子とするヒドロカルビル錯体は金属と結合した炭素の混成状態によって、アルキル錯体(sp^3)、アルケニル錯体(sp^2)、アルキニル錯体(sp)に分類され、当研究室ではこ

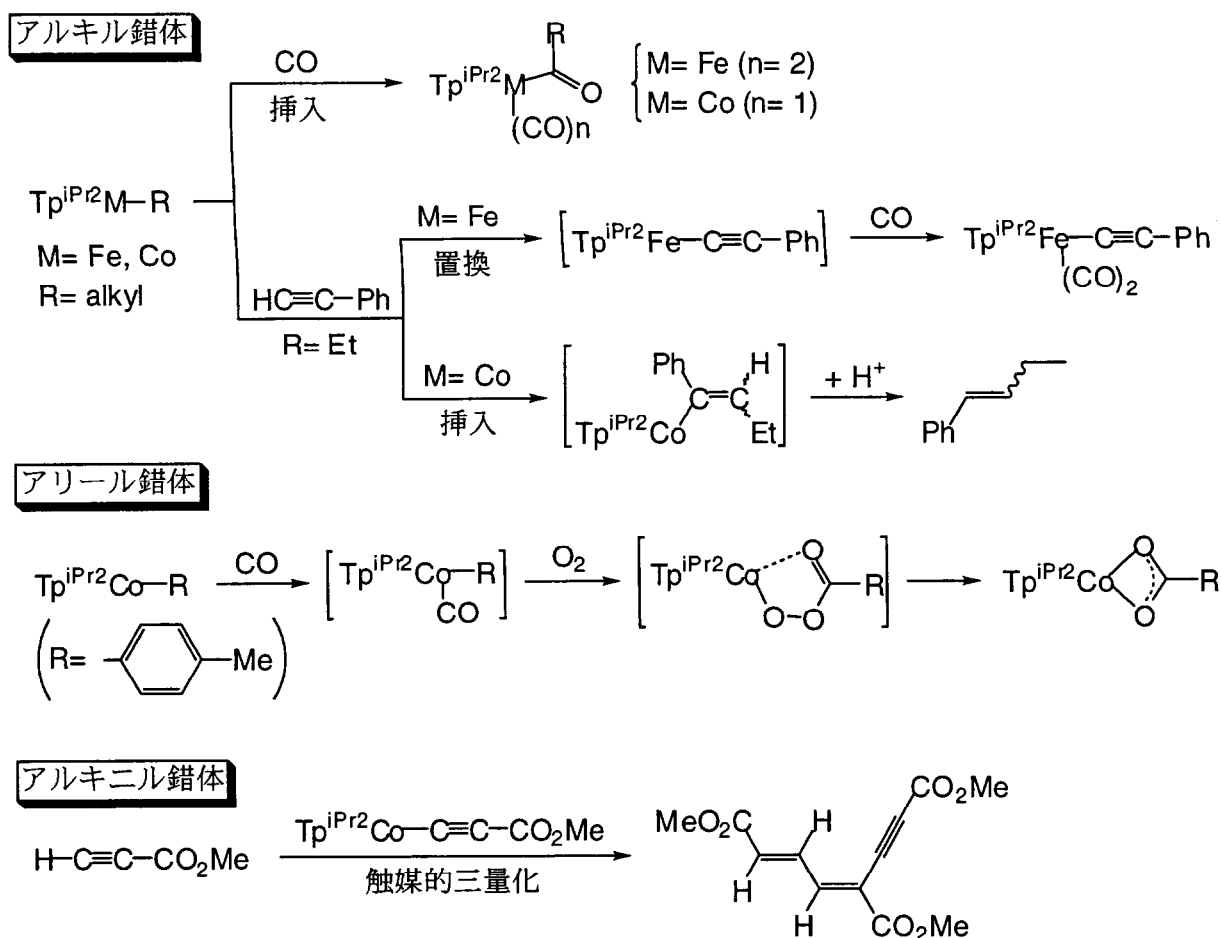
れら一連のヒドロカルビル錯体を合成している(スキーム 1-22)。白沢は鉄、コバルトのクロリド錯体と Grignard 試薬の反応により四面体型構造のアルキル錯体を合成した¹⁶。このとき金属中心の価電子の和はそれぞれ 14 (Fe), 15(Co)であり、18 電子に及ばない配位不飽和錯体であることが分かった。さらに吉満により同様な配位不飽和四面体型構造のコバルトアリール錯体が合成され、またアルキニル錯体がヒドロキソ錯体とアセチレン類の脱水縮合により得られることが明らかにされた¹⁷。Tp^R を配位子とするヒドロカルビル錯体は水などのプロトン性基質に対しては不安定であるが、熱的には一般的な配位不飽和錯体と比較して安定であり、特にエチル錯体についてはアルキル錯体の代表的な分解経路であるβ水素脱離が 80℃ 程度まで進行せず、この系の特徴となっている。

スキーム1-22 Tp^Rを配位子とするヒドロカルビル錯体の合成



合成したヒドロカルビル錯体と外部基質との反応の結果をスキーム 1-23 に示す。アルキル錯体は一酸化炭素の挿入によりアシル錯体が生成し、フェニルアセチレンとの反応を行うとコバルト錯体では挿入反応が進行したが、鉄錯体の場合には配位子が交換してアセチリド錯体が生成した。またアルキル錯体を触媒としたエチレンの重合反応を検討したところ、MAO の添加により若干の触媒活性が見られたが、PBI 錯体には及ばなかった。アリール錯体は一酸化炭素の配位及び酸素分子の挿入により生成したアシルパーオキシ中間体の分解によりカルボキシラト錯体へと変換された。またアルキニル錯体については、プロピオン酸メチルの位置・立体選択的三量化反応を触媒することが分かった。これらの錯体は配位不飽和種であるにもかかわらず有機金属錯体として際立った反応性は示さなかったが、facial な三座配位子の Tp^R がもたらす四面体型配位構造が錯体の安定化に効果的に作用した結果と考えられる。さらに一連のヒドロカルビル錯体の分子軌道計算により、全てのフロンティア軌道が電子対ないしは孤立電子により占有されていることが明らかになり、これが安定性の原因とされた。

スキーム1-23 Tp^R を配位子とするヒドロカルビル錯体の反応性



1-4 本研究の目的

これまで述べてきたように Tp^R を配位子とする遷移金属ヒドロキシ錯体 **1**, **2** の脱水縮合反応は酸素錯体だけでなく有機金属錯体の合成にも有効であり、さらに新しい構造や反応性を示す錯体の合成法としての応用が期待される。

そこで本研究では Tp^R を配位子とするヒドロキシ錯体の脱水縮合反応により異なる金属から成る酸素錯体（パーオキシ錯体）、エノラート錯体の合成を検討した(スキーム 1-24)。

スキーム 1-19 に記したように、当研究室で合成したパラジウムヒドロパーオキシ錯体とパラジウムヒドロキシ錯体の脱水縮合反応により、二核パラジウムパーオキシ錯体が生成することは既に明らかになっている。この反応を異なる金属間で行うことで異種二核パーオキシ錯体の生成が期待され、その構造や性質はこれまで合成された酸素錯体とは異なることが予想される。

さらに白沢と吉満により行われたヒドロカルビル錯体の合成研究をさらに拡張し、官能性有機基であるエノラートを配位子に持つ錯体の合成を検討した。脱水縮合はアルキニル錯体の合成に有効であったことから、アセチレンよりも酸性度の高い活性メチレン化合物は容易に反応すると期待される。

スキーム1-24 ヒドロキシ錯体の脱水縮合による酸素錯体及びエノラート錯体の合成

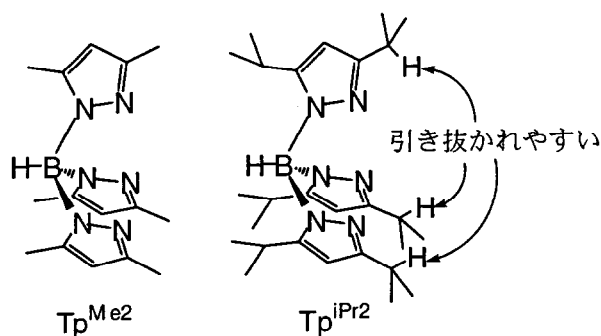
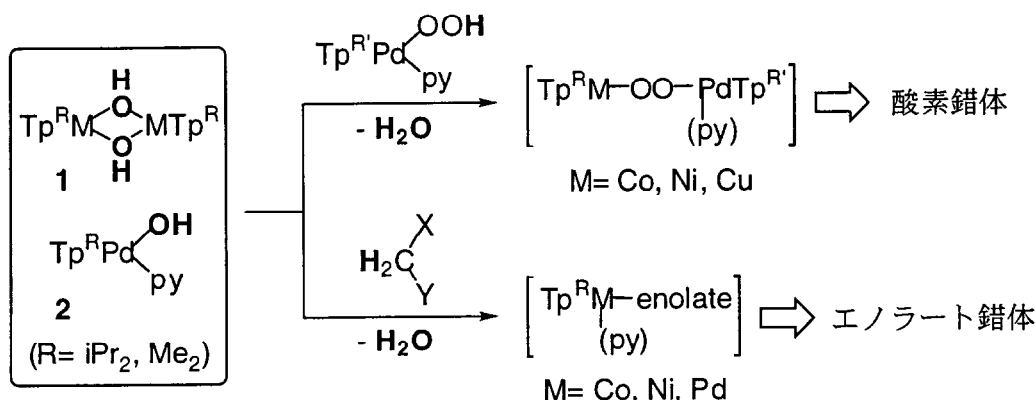


図1-6 本研究に用いた Tp^{R} 配位子

なお本研究では図 1-6 に示した、置換基としてイソプロピル基及びメチル基を有するヒドロトリス（ピラゾリル）ボレート配位子に用い、それぞれ $\text{Tp}^{i\text{Pr}2}$ 、 $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ と略記し配位子の総称としては Tp^{R} を用いる。 $\text{Tp}^{i\text{Pr}2}$ はこれまで当研究室で最も用いられてきた配位子であり、一般的に $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ 錯体よりも有機溶媒に対する溶解性・結晶性が優れている。しかしイソプロピル基のメチン水素はラジカル種などに対して反応性が高く、スキーム 1-17 で示したコバルト、ニッケルビス(μ -オキソ)錯体の自己分解による配位子酸化反応に対しては不安定である。これに対して $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ はそのような反応に対して耐性が強く、中間体の安定性が飛躍的に向上することがあり、実際にメチル置換の配位子($\text{Tp}^{\text{Me}3}$)を用いることで高活性なビス(μ -オキソ)錯体が単離された。このように $\text{Tp}^{i\text{Pr}2}$ 及び $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ は置換基のかさ高さだけでなく、酸素錯体の場合には配位子酸化反応に対する安定性が異なることから、この2種類の配位子を用いて錯体の構造・反応性を比較することで錯体の性質がより明確になることが期待される。

また錯体番号については同型の錯体は同じ化合物番号で表記し、中心金属は化合物番号のあとに元素記号をつけて示す、配位の区別は superscript として表記するものとする。例えば、化合物番号 **1** は $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{M}(\mu\text{-OH})_2]$ 型錯体を示し、その $\text{Tp}^{i\text{Pr}2}$ 配位子を含むニッケル錯体を特定する場合には **1Ni^{iPr2}** と表記する。なお単一の金属についてしか合成していない錯体については特に金属名は表記しない。例えば平面四配位型ヒドロキシ錯体はパラジウムしか合成していないので **2** は $\text{Tp}^{\text{R}}\text{Pd}(\text{py})\text{Pd-OH}$ をさす。

1-5 参考文献

- (1) (a) Bryndza, H. E.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163. (b) Gilje, J. W.; Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895. (c) Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 44.
- (2) (a) Takahashi, Y.; Akita, M.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3186. (b) Akita, M.; Takahashi, Y.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 169.
- (3) (a) Bryndza, H. E.; Fong, L. K.; Paciello, R. A.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444. (b) Arnold, D.P.; Bennet, M. A.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 119. (c) Grushin, V. V.; Kuznrtsov, V. F.; Bensimon, C.; Alper, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 3927. (d) Kuznrtsov, V. F.; Bensimon, C.; Facey, G. A.; Grushin, V. V.; Alper, H. *Organometallics* **1997**, *16*, 97.
- (4) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496.
- (5) (a) Spiro, T. G., Ed. *Zinc Enzymes*; Wiley: New York, 1983. (b) Sigel, H., Ed. *Zinc and its Role in Biology and Nutrition*; Marcel Dekker: New York, 1983.
- (6) Wilcox, D. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2435.
- (7) Barris, A. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9172.
- (8) Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2580.
- (9) Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450.
- (10) Akita, M.; Hikichi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1657.
- (11) Trofimenko, S. *Scorpionates-The coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999.
- (12) Akita, M.; Ohta, K.; Takahashi, Y.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 4121.
- (13) M= Pd: (a) Akita, M.; Miyaji, T.; Muroga, N.; Mock-Knoblach, C.; Adam, W.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2096. M= Mn: (b) Komatsuzaki, H.; Ichikawa, S.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3652. (c) Kitajima, N.; Singh, U. P.; Amagai, H.; Osawa, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7757. M= Fe: (d) Ogihara, T.; Hikichi, S.; Fujisawa, K.; Kitajima, N.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4539. M= Co, Ni: (e) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10567. M= Cu: (f) Kitajima, N.; Koda, T.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5664.
- (14) M= Co, Ni: (a) Hikichi, S.; Komatsuzaki, H.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4699. (b) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10567. (c) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5011. M= Mn: (d) Kitajima, N.; Singh, U. P.; Amagai, H.; Osawa, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7757. (e) Kitajima, N.; Komatsuzaki, K.; Hikichi, S.; Osawa, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11596. (f) Komatsuzaki, H.; Sakamoto, N.; Satoh, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1998**, *26*, 6554. M= Pd: (g) Akita, M.; Miyaji, T.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1491. (h) Akita, M.; Miyaji, T.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1999**, 813. M= Cu: (i) Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Fujimoto, C.; Moro-oka, Y.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Toriumi, K.; Tatsumi, K.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277. (j) Kitajima, N.; Katayama, T.; Fujisawa, K.; Iwata, Y.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7872. M= Fe: (k) Kitajima, N.; Fukui, H.;

- Moro-oka, Y.; Mizutani, Y.; Kitagawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6402. (l) Kitajima, N.; Ito, M.; Fukui, H.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9335. (m) Kitajima, N.; Tamura, M.; Amagai, H.; Fukui, H.; Moro-oka, Y.; Mizutani, Y.; Kitagawa, T.; Mathur, R.; Heerwegh, K.; Reed, D. A.; Randall, C.R.; Que, L., Jr.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9071. M= Rh: (n) Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. in Engl.* **1999**, *38*, 3074. M= V: (o) Kosugi, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 139.
- (15) (a) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V.; Wass, D. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- (16) Shirasawa, N.; Nguyet, T. T.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y.; Akita, M. *Organometallics*, **2001**, *20*, 5002.
- (17) Yoshimitsu, S.; Hikichi, S.; Akita, M. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3762.

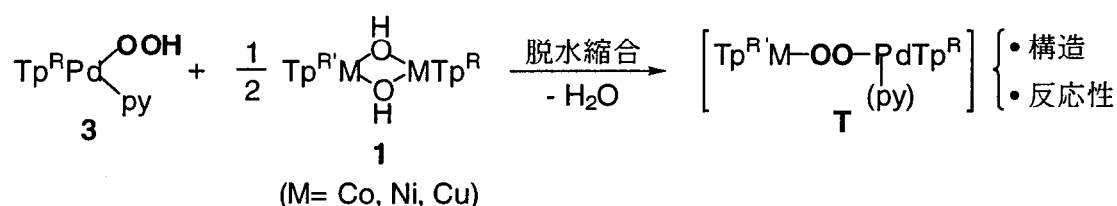
第 2 章

パラジウムヒドロパーオキソ錯体から誘導される 異種二核酸化活性種の反応性

2-1 緒言

ヒドロパーオキシ錯体はヒドロキシ錯体と脱水縮合して架橋パーオキシ錯体に変換されることは容易に予想され、実際第1章で述べたいくつかの架橋パーオキシ錯体はこの経路で生成すると推定されるものの、ヒドロパーオキシ錯体が一般に熱的に不安定なためこれを検証したり、他の錯体合成に応用することはできなかった。しかし、パラジウムを中心金属とするヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** (スキーム 1-19 では **I** と表記されていたもの) は室温でも安定に存在しうることから、これらの問題を検討することができるので、本章では異種金属ヒドロキシ錯体 **1** との脱水縮合を経る異種二核架橋パーオキシ錯体 **T** の合成を目的として行った実験結果について述べる (スキーム 2-1)。

スキーム2-1 ヒドロキシ錯体とヒドロパーオキシ錯体の反応



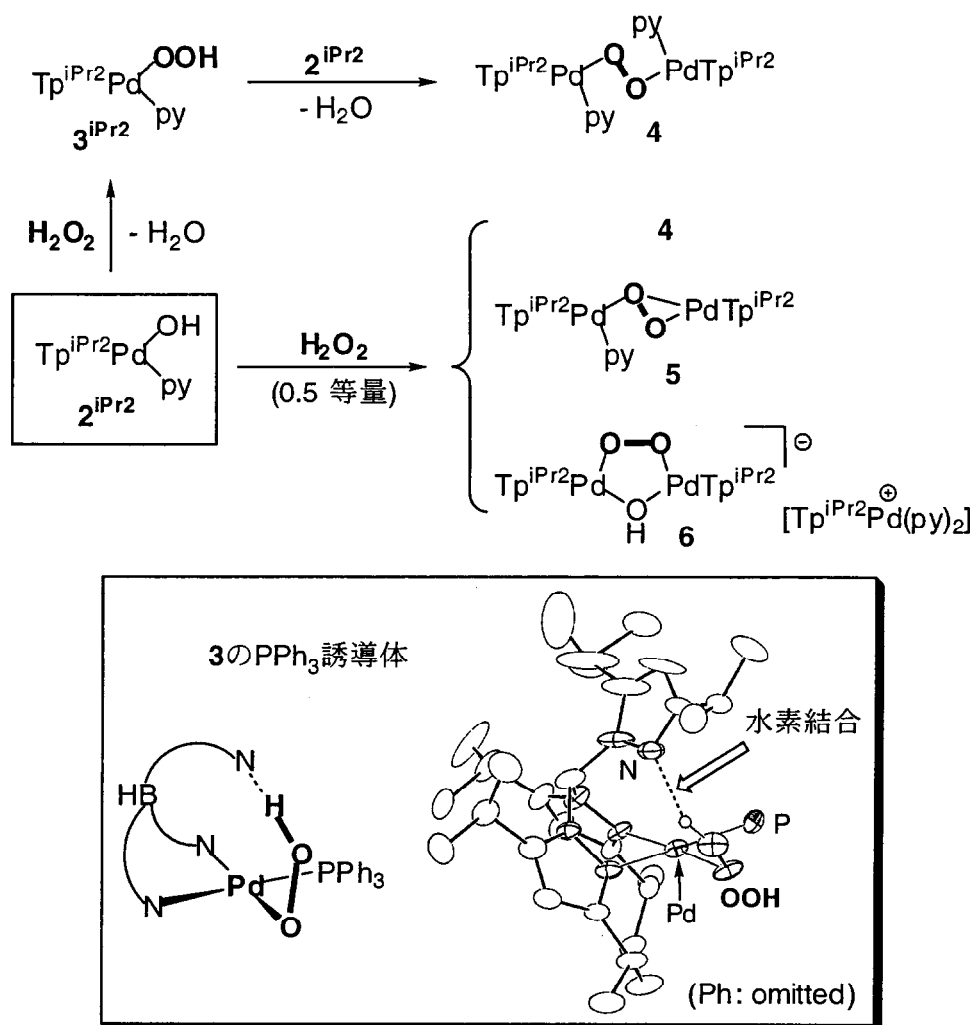
架橋パーオキシ種が関与する反応はこれまでほとんど報告されていないが、最近チトクローム c オキシダーゼの活性部位にヘム鉄と非ヘム銅中心から構成され酸素と反応するサイトが含まれることが明らかにされて以来、異種二核架橋パーオキシ種の反応性については大きな関心が寄せられている。本節で述べる結果は、中心金属がこれとは大きく異なるものの異種金属が及ぼす顕著な効果を明らかにすることができた。

パラジウム錯体については第1章でも概論したが、次節では研究の目的及び現状を明確にするため現在明らかにされていることをまとめ、その後、生成すると考えられる異種二核架橋パーオキシ錯体 **T** と関連するコバルト及びニッケルのパーオキシ錯体の反応性について詳しく述べる。

2-1-1 パーオキシパラジウム錯体の化学

当研究室の宮地はヒドロキシパラジウム錯体 **2iPr2** の脱水縮合を経る酸素錯体の合成研究を行い様々な酸素錯体を合成・構造決定に成功したのはスキーム 1-19 で概説したとおりであり¹、詳細をスキーム 2-2 にまとめた (化合物番号をスキーム 1-19 とは改変した)。ピリジンを含む平面四配位ヒドロキシパラジウム錯体 **2iPr2** はアルキルヒドロパーオキシドおよび過酸化水素と脱水縮合して安定なアルキルパーオキシ錯体 (スキーム 1-21) 及びヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** を与える。**3iPr2** は各種スペクトル及びX線結晶構造解析された PPh_3 誘導体 $\text{Tp}^{\text{iPr2}}(\text{PPh}_3)\text{Pd}\text{--OOH}$ と比較して同定された。 PPh_3 誘導体は $\text{Pd}\text{--OOH}$ 骨格を有し、興味深いことに OOH 水素原子は配位に関与しない Tp^{iPr2} 配位子中の一つのピラゾリル環と水素結合していた。この錯体を含めてこれまで8例報告されている構造解析されたヒドロパーオキシ錯体は7例までが OOH 水素原子が近傍のドナー原子と水素結合を形成していたが²、Carmona らによって報告されたロジウム錯体はそのような水素結合を含んでいないため、水素結合は安定化に必須ではないと考えられる。しかし水素結合の例が多いことから OOH 水素は酸性で、従って容易に脱プロトン化されてメタロパーオキソアニオン ($\text{M}\text{--OO}^-$) に変換されることが予想され、引き続き脱水縮合反応を起こすことが期待される。

スキーム2-2 脱水縮合反応によるパラジウムパーオキシ錯体の合成



実際、ヒドロパーオキシ錯体 3^{iPr_2} をヒドロキシ錯体 2^{iPr_2} と再度反応させると、脱水縮合して架橋 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ錯体 4 が選択的に生成した。反応式の上では錯体 4 は錯体 2^{iPr_2} と $1/2$ 当量の過酸化水素の脱水縮合反応でも得られることが期待されるが、実際反応を行うと複雑な混合物が得られ、結晶を丹念に顕微鏡下で分別することによって $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ錯体 4 に加えて $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -パーオキシ錯体 5 ならびに環状 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ錯体 6 が得られ、それぞれX線結晶構造解析により構造決定された。しかし錯体 5 , 6 については選択的な合成法を見出すことができなかったため、スペクトル的な同定も含めてその性質については解明するべき点が多く残されていた。

2-2 では、本研究の目的である異種二核錯体の合成に着手する前に、研究の出発点となる同核二核パラジウム錯体の系を精査し、脱水縮合反応を経る二核錯体形成反応の特性について明らかにした。

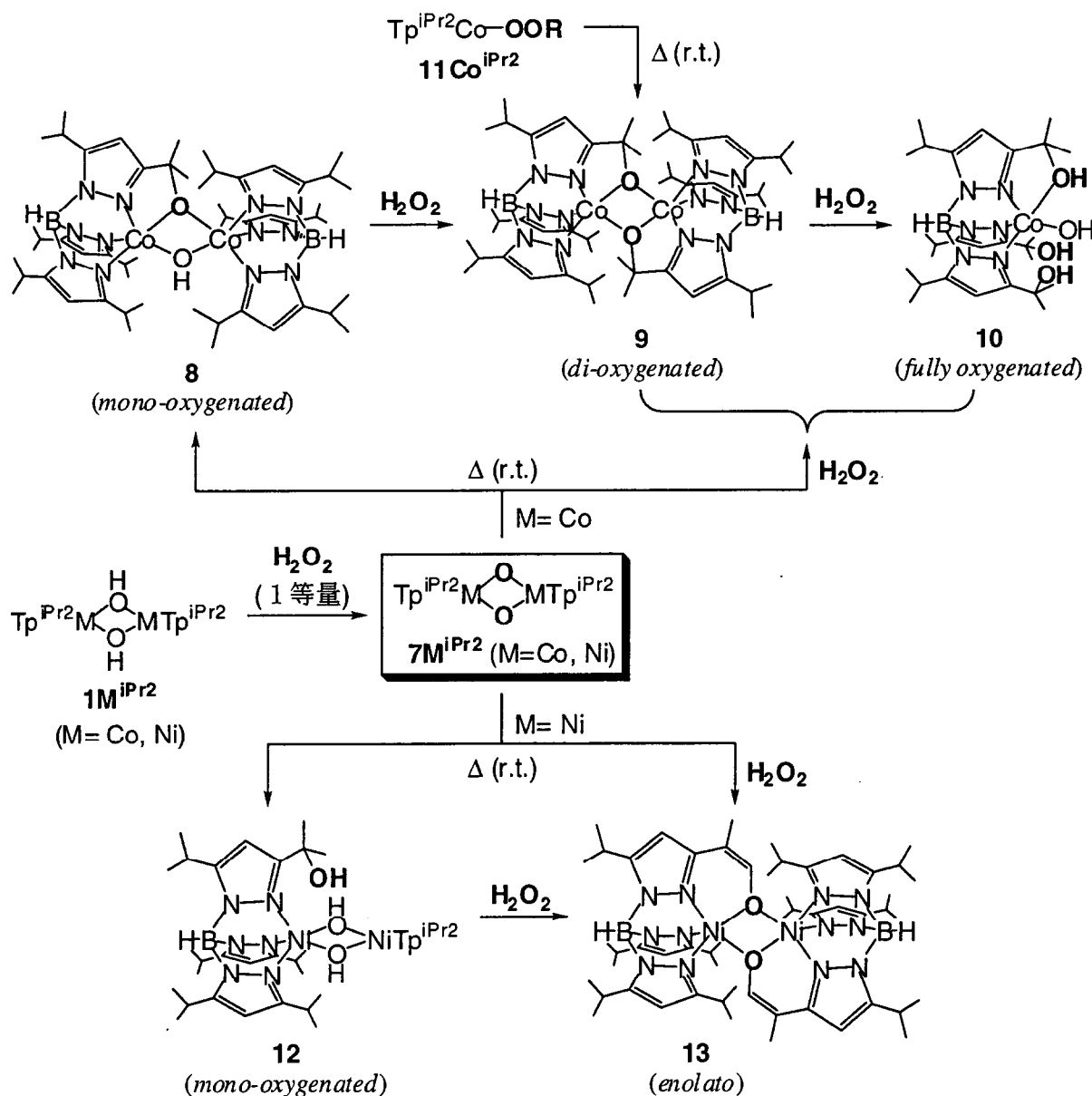
2-1-2 コバルト及びニッケルパーオキシ錯体の化学

Tp^R 配位子を含むパーオキシ錯体の合成研究を行った結果、ニッケル・コバルト錯体に関しては同型のビス(μ -オキシ)錯体及びアルキルパーオキシ錯体 that 得られ、反応性についても類似性が認められた。

2-1-2-1 ビス(μ-オキシ)錯体の性質

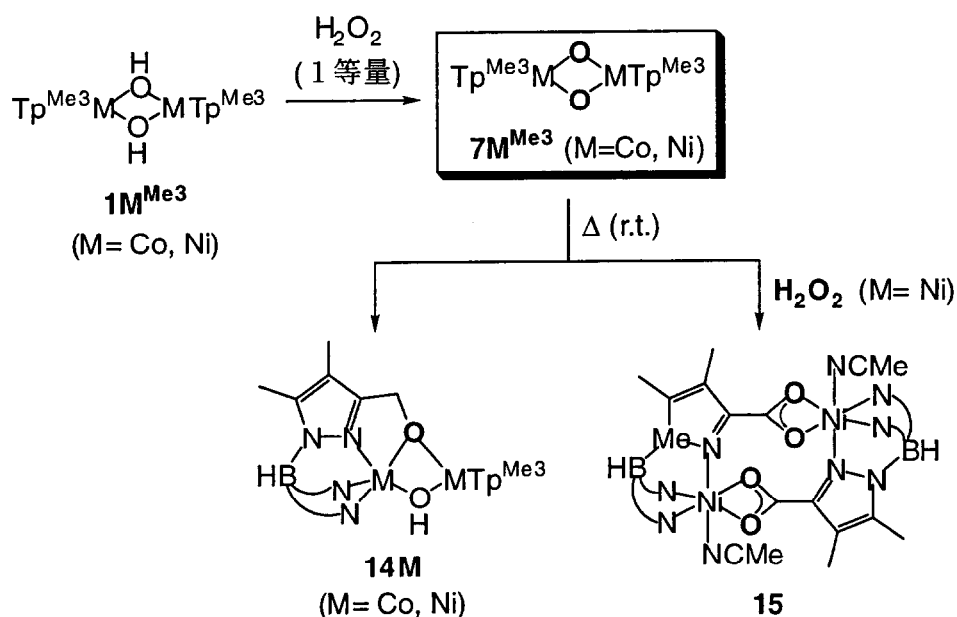
二核銅錯体 **A** (スキーム 1-14) と同じ合成手順で、ニッケル及びコバルトのヒドロキソ錯体 **1M^{iPr2}** を過酸化水素で処理した結果、いずれの場合にも暗褐色の中間体 **7M^{iPr2}** が生成したが、熱的にきわめて不安定であったため同定することはできなかった。中間体の反応性について調べるため、室温まで昇温して熱分解生成物の構造決定を行った結果、いずれも金属に近い側のイソプロピル基のメチン水素が酸素化された生成物 **8, 12** であることが明らかにされた(スキーム 2-3)³。興味深いことに過剰の過酸化水素共存下で熱分解すると更に酸化反応が進行した生成物 **9, 10, 13** が得られた。これらは一旦単離した **8, 12** を過酸化水素で処理しても得られたことから段階的に反応が進行していることが確認され、コバルト錯体 **9** はアルキルパーオキシ錯体 **11Co^{iPr2}** の熱分解反応でも得られた。いずれの場合も金属に近い側のイソプロピル基が酸化されていることから何らかの酸化活性種が金属上に発生したことが予想され、しかも三級のメチン水素が官能基化されていることから活性種はラジカル反応性を帯びていることが推定される。

スキーム2-3 Tp^{iPr2}を配位子とするコバルト・ニッケルビス(μ-オキシ)錯体の配位子酸化反応

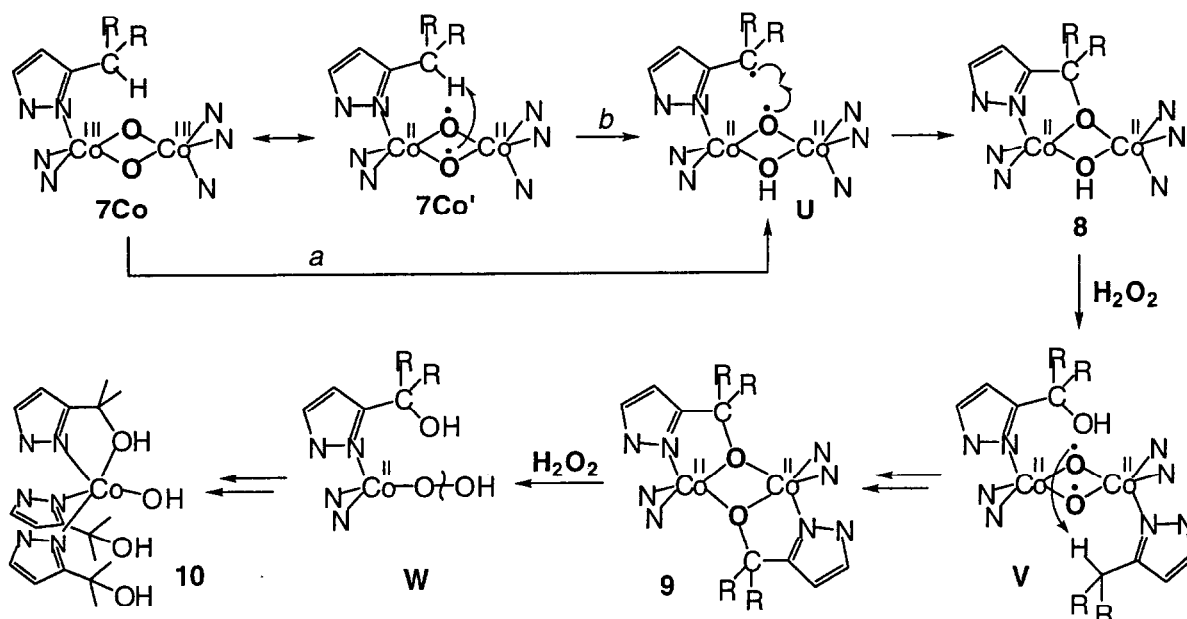


不安定中間体の安定化を図るため、三級水素より引き抜かれにくい一級水素しか含まないメチル基に置換基をかえた配位子 $\text{Tp}^{\text{Me}3}$ を用いて同じ反応を行った結果、単離・同定可能な錯体が得られ、そのX線結晶構造解析からそれらが A 型錯体の O-O 結合切断を経て生成し、酸化数が2から3に増大した高原子価ビス (μ -オキソ) 錯体 $7\text{M}^{\text{Me}3}$ であることを明らかにした(スキーム 2-4)⁴。これらの錯体も熱分解させるとイソプロピル錯体の場合と同様に金属に近い側のメチル基が酸化された生成物 **14M**, **15** が得られた。なお錯体 **15** はニッケル錯体を過酸化水素共存下で熱分解させた生成物である。このように置換基を変えても類似した酸化特性を示したことから、イソプロピル錯体の場合も同様な高原子価ビス (μ -オキソ) 種が生成したと結論した。

スキーム2-4 $\text{Tp}^{\text{Me}3}$ を有するコバルト・ニッケルのビス(μ -オキソ)錯体



スキーム2-5 Tp^{R} コバルトビス(μ -オキソ)錯体の推定反応機構



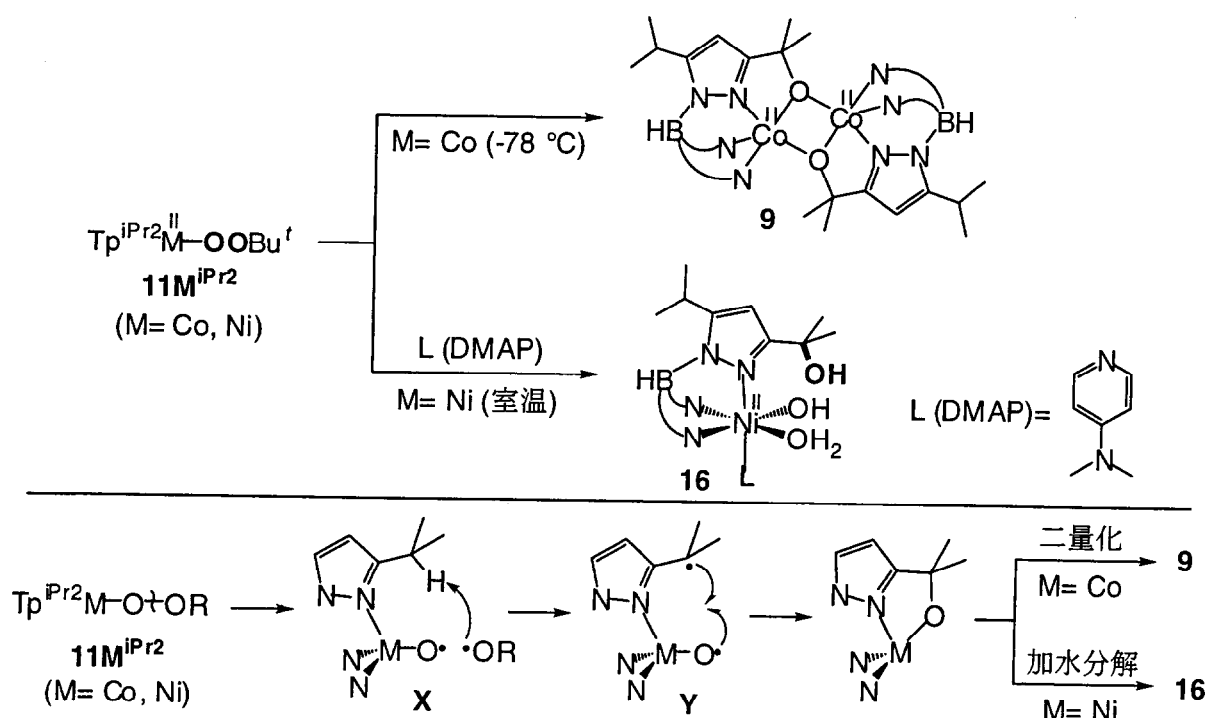
ビス(μ-オキソ) 錯体 $7M^{Me3}$ について分光学的性質や、分解過程の速度論も含めて詳細に検討した結果、 Tp^R 配位子が低原子価状態を安定化させる基本的性質があるためか2価のビス(μ-オキシル) ラジカル $7'$ の寄与が認められた。コバルト錯体 $7Co$ の熱分解における推定反応機構をスキーム 2-5 にまとめたが、ニッケル錯体でも同様なラジカル機構を経由していると推定される。中間体 $7'$ 中のラジカル性の酸素原子が近傍のアルキル基の水素原子を引き抜いてピラジカル中間体 U を形成し、ラジカル中心同士がカップリングして酸化生成物 8 が生成すると考えられる。生成物 8 中の Co-M 部分はヒドロキソ錯体と同様に脱水縮合能を持っているために過剰の過酸化水素が存在する場合には、再度ビス(μ-オキソ) 種を形成し、そのラジカル型構造 V で同様な酸化過程を繰り返せば、二つのイソプロピル基が酸化された生成物 9 が形成され、更にこれらの過程を繰り返して W を経て全ての金属側のイソプロピル基が酸化された錯体 10 が生成すると推定している。

2-1-2-2 アルキルパーオキシ錯体の性質

対応する Tp^{iPr2} 配位子を有するアルキルパーオキシ錯体 $11M^{iPr2}$ についても熱分解反応を行った結果、コバルト錯体 $11Co^{iPr2}$ は低温でも不安定で、スキーム 2-3 にも示したとおり配位子が酸素化されて、ビス(μ-オキソ) 種 $7Co^{iPr2}$ の熱分解生成物と同一の錯体 9 が得られた(スキーム 2-6)。一方ニッケル錯体 $11Ni^{iPr2}$ の場合は、生成物を単離・同定することはできなかったが、ドナーであるジメチルアミノピリジン(DMAP)共存下で熱分解させると、DMAP が付加した配位子酸化生成物 16 が得られた⁵。錯体 16 は、錯体 9 と等構造の生成物が水和されて、それに DMAP が付加した構造となっており、錯体 9 と等価である。アルキルパーオキシ錯体の推定熱分解反応機構をスキーム 2-6 下段に示したが、ここでも M-OOR 部分の O-O ホモリシス(X)によって生成するアルコキシラジカルがメチン水素原子を引き抜いて(Y)酸化反応が進行すると推定した。

このようにニッケルやコバルトを含む一連のパーオキシ活性種は対応する銅錯体などと比べると著しく酸化活性が向上しており、それらはいずれもラジカル性の中間体、特に酸素ラジカルが酸化活性種として作用することが明らかにされている。

スキーム2-6 コバルト及びニッケルアルキルパーオキシ錯体の熱分解反応



以上の知見をふまえて 2-3 では Pd と Co / Ni / Cu を含む異種二核架橋酸素活性種の反応性について研究した結果を述べる。これまでも述べてきたとおり第一(Co / Ni / Cu)、第二周期金属(Pd)の錯体の安定性は全く異なって、後者の方が安定であり、生成する異種金属種がどちらの金属の性格をより強く反映するのか、新しい酸化反応様式が見出されるのかなど、その化学については興味を持たれるところである。

2-2 パラジウムパーオキシ錯体の合成と性質

2-1 でも述べたように宮地はパラジウムヒドロキシ錯体 **2iPr2** と各種ヒドロパーオキシ種の脱水縮合反応により様々なパラジウムパーオキシ錯体の構造決定に成功しているが、本研究と深く関連する二核架橋パーオキシ錯体についてはその選択的合成法や動的挙動を含めて未解明な部分が残されていたので、これらの点についてまず実験を行った。

2-2-1 二核ヒドロキシ錯体とヒドロパーオキシ錯体の脱水縮合反応

2-2-1-1 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -パーオキシ錯体 **5** の合成

非対称な $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -パーオキシ錯体 **5** は、ピリジンが配位したパラジウムヒドロキシ錯体 **2iPr2** と過酸化水素の反応により生成する混合物の一成分として得られ(スキーム 2-2)、単結晶を選別することによりその X 線結晶構造解析を行うことはできたが、バルクで単離することはできなかったため、NMR も含めてスペクトル的な同定はされていなかった。

2iPr2 と **3iPr2** の脱水縮合反応の量論に着目すると、非対称錯体 **5** を生成させるにはピリジン配位子が一分子放出されなければならない、このようにして放出されたピリジン配位子が副反応を誘発している可能性があるため、量論的に過不足ないように **3iPr2** とピリジン配位子を含まない二核架橋ヒドロキシ錯体 **1Pd^{iPr2}** の反応を行った。**1Pd^{iPr2}** と **3iPr2** を脱水剤として硫酸マグネシウム存在下 0 °C で 3 時間反応させた後、再結晶すると黄色錯体 **5** が収率 40 % で単離された(スキーム 2-7)。**5** の IR スペクトルにおいて、B-H 伸縮振動(2476cm⁻¹)が **Tp^{iPr2}** 配位子の二座配位を示しており、ピリジンの C=N 伸縮振動(1605cm⁻¹)も観察された(表 2-1)。

スキーム2-7 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -パラジウムパーオキシ錯体**5**の合成

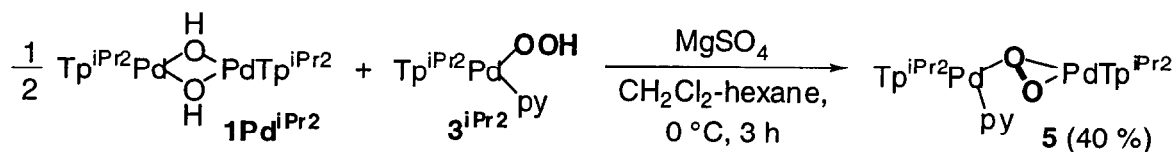


表2-1 二核パーオキシ錯体**4**及び**5**のIR及びNMRスペクトルデータ

錯体	IR/cm ⁻¹ ^a			¹ H NMR/ δ_{H} ^b	
	ν_{BH}	ν_{py}	ν_{pz}	4-pz-H ^c	CHMe ₂ ^d
4	2479	1607	1607	5.65 ^e , 5.8-6.1 (4H) ^g 6.05, 5.93, 5.68, 5.66, 5.62, 5.50 ^h	4.6 (br), 2.0-3.7 ^g 4.6, 3.6-1.9 ^h
5	2476	1605	1605	6.02 ^e , 5.89 ^e , 5.64 ^e ^g 6.10, 6.00, 5.89, 5.84, 5.60, 5.43 ⁱ 6.24 ^e , 5.95 ^e , 5.71 ^e ^{g j}	3.77 ^e , 3.51 ^e , 3.46 ^e , 2.77 ^f , 2.00 ^e ^g 3.7-1.45 ⁱ 4.25 ^e , 3.79 ^e , 3.57 ^e , 3.05 ^e , 2.92 ^e , 2.15 ^e ^{g j}

^a observed as KBr pellets. ^b Solvent: CD₂Cl₂. Intensity of the signals is for 1H unless otherwise stated. The other signals are summarized in Experimental Section. ^c singlet signals. ^d Septet signals ($J = \sim 7$ Hz). ^e Intensity: 2H. ^f Intensity: 4H. ^g observed at r.t.. ^h observed at -30°C. ⁱ observed at -80°C. ^j Solvent: C₆D₆.

2-2-1-2 二核パーオキソ錯体の ^1H -NMR スペクトル

室温で **5** の重塩化メチレン溶液の ^1H -NMR を測定すると、そのスペクトルにおけるピラゾール環とピリジン配位子の積分値から、期待通り 2 つの $\text{Tp}^{\text{iPr}}_2\text{Pd}$ ユニットあたり 1 分子のピリジン配位子が含まれた錯体が生成していることが確認された (図 2-1(a) : なおサンプル中には少量の不純物が混入している)。しかしピラゾール環のプロトンシグナルが 3 本 1 組となる Tp^{R} 配位子が 2 組存在することで合計 6 本となるはずが、実際には 3 本しか観察されなかった。このことは何らかの動的挙動が進行していることを示唆しているので、 -80°C で測定すると、予想構造と合致した 2 組のシグナルセットを含むチャートが得られた (図 2-1(b))。

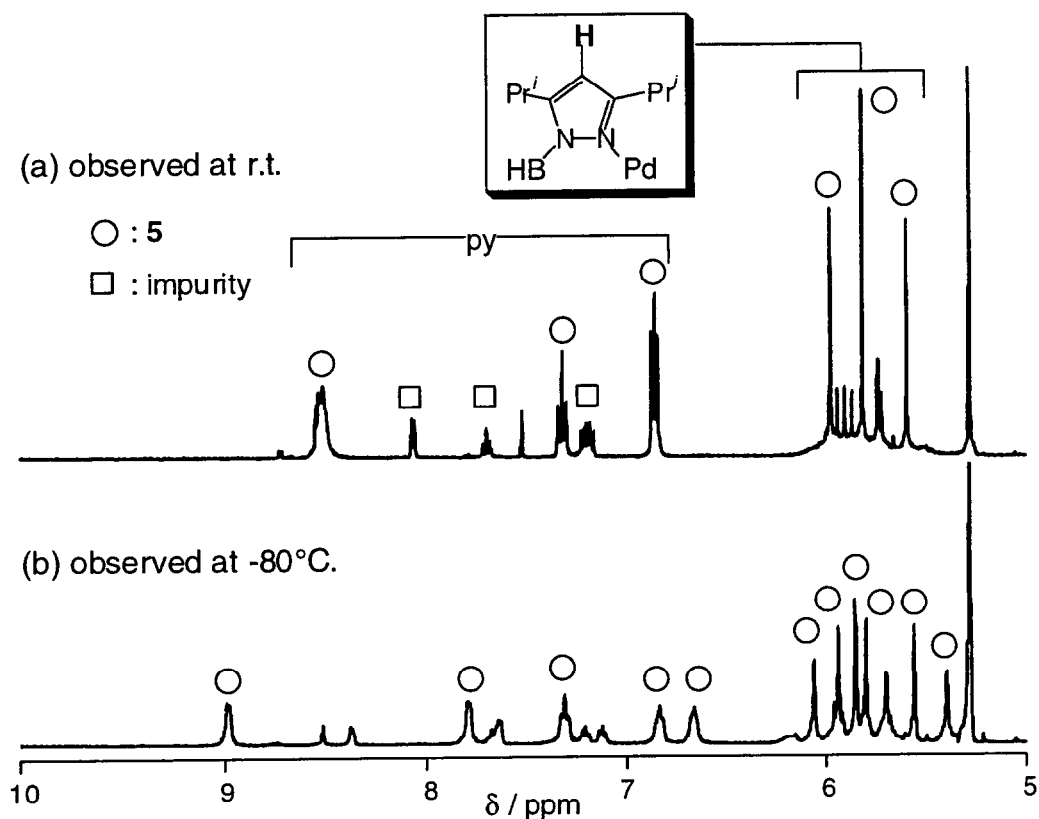


図2-1 パラジウムパーオキソ錯体**5**の ^1H -NMRスペクトル (400 MHz, in CD_2Cl_2)

ところで単離した対称な二核架橋パーオキソ錯体 **4** を重ベンゼンに溶解させると、複雑な ^1H -NMR スペクトルが得られ、詳細に検討した結果、このサンプルが錯体 **4**, **5** 及び配位していないピリジンを含むほぼ等量の混合物となっていることが明らかとなった (図 2-2(a))。上述の通り非対称錯体 **5** は動的挙動を示すものの、このような分解過程の観察はされなかったことから、この結果は対称錯体 **4** が溶液中ではピリジン配位子を放出して非対称錯体 **5** を生成することを示している。さらにこのサンプルにピリジンを加えると錯体 **5** のシグナルが消失してピリジン及び **4** のシグナルのみとなったことから、ピリジンの付加—脱離過程が平衡反応であることが明らかとなった。宮地は錯体 **4** を再結晶で単離する際にピリジンを加える必要があることを報告しているが、これはこの平衡反応のためである。

なお錯体 **4** の ^1H -NMR スペクトルは室温ではブロードなシグナルを示したが、これは $\text{Tp}^{\text{iPr}}_2(\text{L})\text{Pd-X}$ 型錯体によく見られる動的挙動に由来するものである。

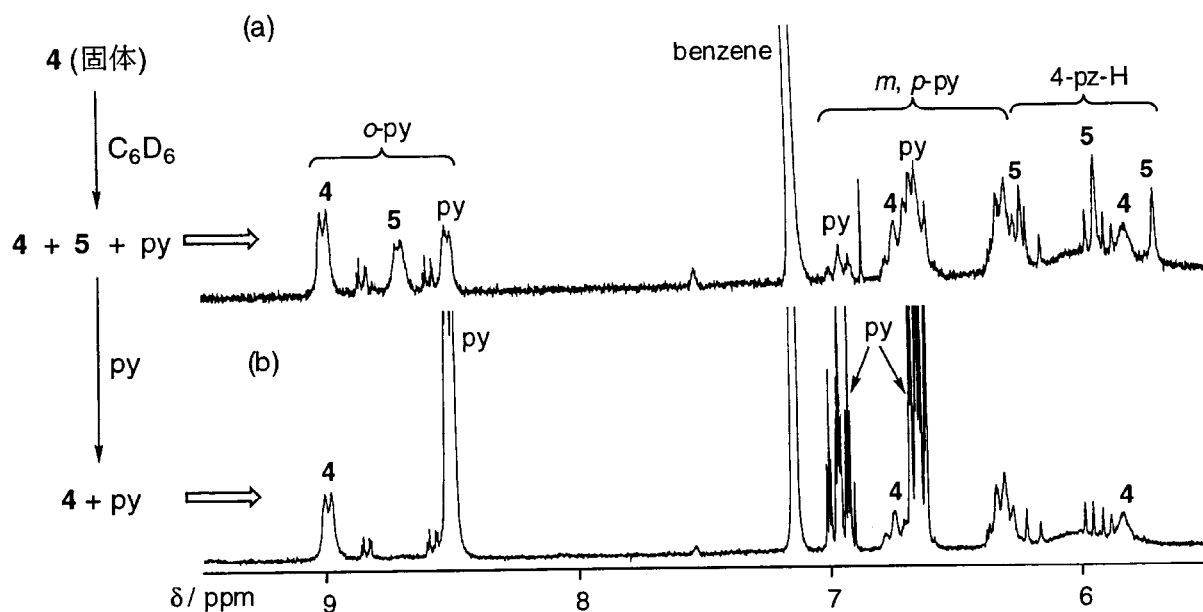
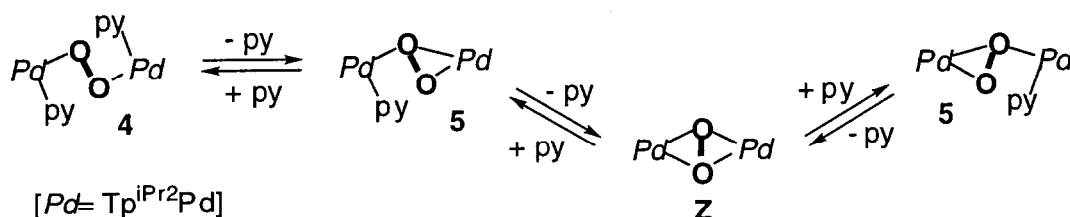


図2-2 パラジウムパーオキシ錯体4の ^1H -NMRスペクトル (200 MHz, r.t., in C_6D_6)

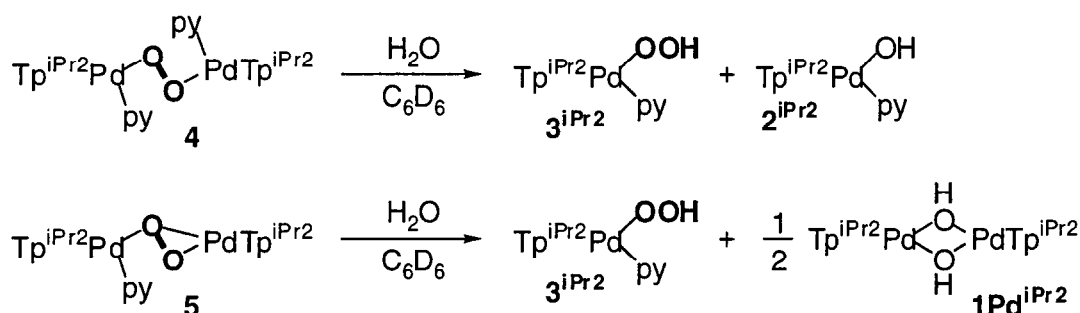
スキーム2-8 二核パラジウムパーオキシ錯体の平衡



以上の結果はスキーム 2-8 により説明することができる。まず対称錯体 4 はピリジンの解離を伴って非対称錯体 5 と平衡状態にある。5 は低温では構造と合致したスペクトルを示したが、室温では2つの $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ ユニットが対称に観察されたことからこの温度領域ではピリジン配位子が2つの Pd 間を NMR タイムスケールより速い速度で交換していることが明らかとなった。この交換過程には 5 からピリジン配位子が解離して $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2$ 中間体 Z を経由してピリジンが差異配位する機構と、4 を経る会合的な機構が考えられるが、重ピリジンを加えても 4 への転換は認められても残存している 5 の動的挙動には変化が認められなかったので前者の機構で進行していると結論した。

錯体 4 の重ベンゼン溶液に少量の水を加えると、 ^1H -NMR スペクトルにおいて 4 は完全に消失しており、単核ヒドロキソ錯体 $2^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ と単核ヒドロパーオキシ錯体 $3^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ のシグナルが見られた。また 5 も同様に水により分解し、二核ヒドロキソ錯体 $1^{\text{Pd}^{\text{iPr}_2}}\text{Pd}$ とヒドロパーオキシ錯体 $3^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ が生成することが分かった。したがってヒドロキソ錯体とヒドロパーオキシ錯体の脱水縮合による二核パーオキシ錯体の生成は明らかに平衡反応であり、容易に加水分解される (スキーム 2-9)。これは単核パーオキシパラジウム錯体が水に安定であることは対照的で、特に $3^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ は合成時に過剰の過酸化水素を除去するために水洗しており、二核錯体が立体反発によって不安定化されていることが推定される。また加水分解による経路以外にも 5 は、宮地によって報告されているヒドロパーオキシ錯体 $3^{\text{iPr}_2}\text{Pd}$ や二核パーオキシ錯体 4 と同様に、溶液状態では室温付近で徐々に熱分解することも NMR スペクトルから分かった。

スキーム2-9 二核パラジウムパーオキシ錯体の加水分解



スキーム 2-2 で示した環状アニオン性($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ)(μ -ヒドロキシ)錯体 **6** は、二核パーオキシ錯体 **5** と単核ヒドロキシ錯体 **1^{iPr2}** の反応で生成していると予想されることから、単離した **5** と **1^{iPr2}** を 1:1 の比で重ベンゼンに溶解させて NMR スペクトルを測定した。室温で1日後に原料のピークがほぼ消失したが、非常に多くのピークが出現し、生成物の同定には至らなかった。

2-2-1-3 パーオキシパラジウム錯体の O-O 伸縮振動

パーオキシ種の O-O 伸縮振動の観察は O-O 結合次数を直接反映するため酸素分子の活性化状態の指標として重要であり、一般的には $800 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収が見られる。対称な構造の O-O 結合は通常 IR 不活性であり、ラマンスペクトルで検出されることが多い。

合成した一連のパラジウムパーオキシ錯体 **2^{iPr2}**, **4**, **5** 及び既に宮地によって合成された単核 *t*-ブチルパーオキシ錯体 **17** の IR スペクトルでは、予想される領域に複数のピークが出現し O-O 伸縮振動を同定することができなかった。そこで共鳴ラマンスペクトルを測定したところ、二核 $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -パーオキシ錯体 **4** のスペクトルにおいて 838 cm^{-1} に強い O-O 伸縮振動が観察され、錯体 **17** では 848 cm^{-1} に弱い吸収が観察された(図 2-3)。

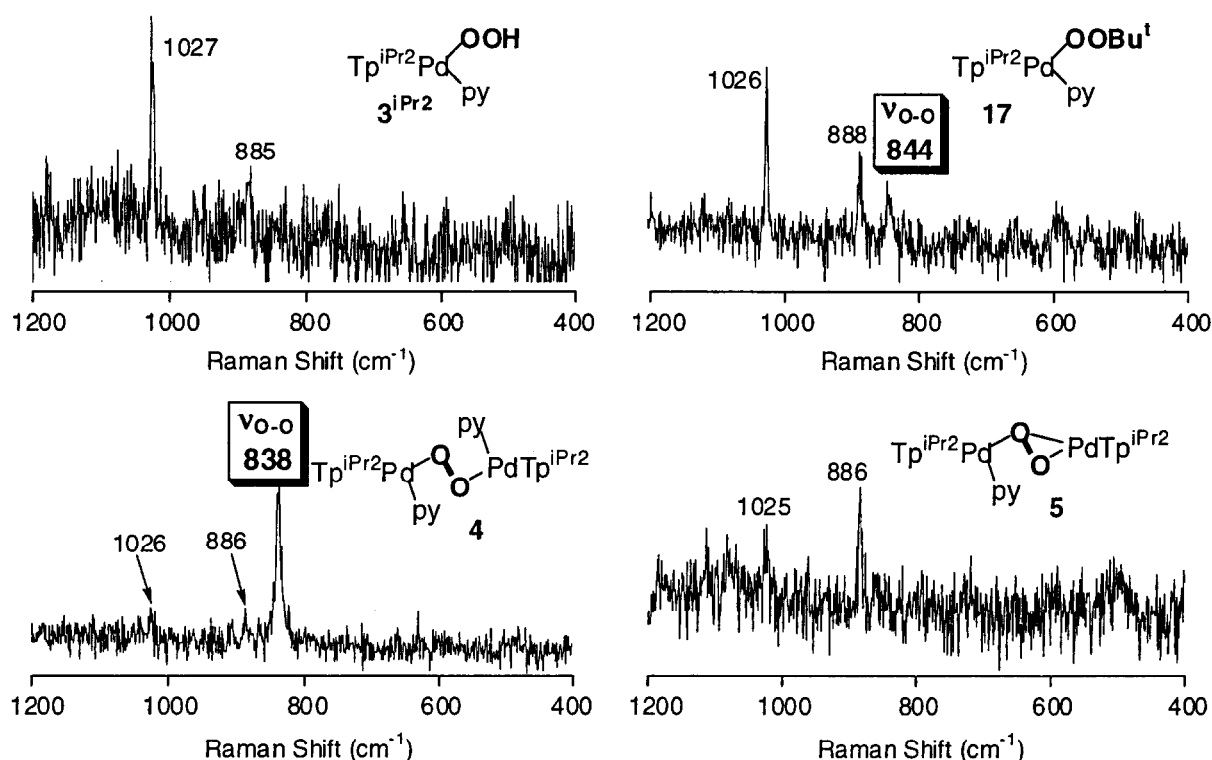


図2-3 パラジウムパーオキシ錯体**2^{iPr2}**, **4**, **5**, **17**のラマンスペクトル

4 のスペクトルで観察された O-O 伸縮振動は、類似した二核銅 μ - η^1 : η^1 -パーオキシ錯体 [(TPMA)Cu]₂(μ -O₂) の O-O 伸縮振動値 832 cm⁻¹ と同程度である⁶。ヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** 及び二核 μ - η^1 : η^2 -パーオキシ錯体 **5** のスペクトルでは 1026, 848 cm⁻¹ 付近にピークが見られたが、この2つの領域のピークは全ての錯体において観察され、O-O 結合を持たないヒドロキシ錯体 **2iPr2** でも見られることから、O-O 伸縮振動ではないと結論される。したがって全ての錯体について O-O 伸縮振動を検出することはできなかったが、**4**, **17** で見られたピークは典型的なパーオキシ種の領域に観察され、特に **4** についてはその高い構造的対称性に起因すると思われる強い吸収が観察された。

以上の結果、ピリジンの配位していないヒドロキシ錯体 **2Pd^{iPr2}** と **3iPr2** を脱水縮合させることで μ - η^1 : η^2 -パーオキシ錯体 **5** を選択的に合成・単離することができたが、環状アニオン性(μ - η^1 : η^1 -パーオキシ)(μ -ヒドロキシ)錯体 **6** については分光学的に同定することはできなかった。しかし **1Pd^{iPr2}** は後で述べる異種金属間の反応に用いるコバルト、ニッケル、及び銅ヒドロキシ錯体(**1Co^{iPr2}**, **1Ni^{iPr2}**, **1Cu^{iPr2}**)の完全な類似体であることから、**1Pd^{iPr2}** と **3iPr2** の脱水縮合が進行した事実は異種金属間の反応を検討する際の重要な知見となる。

2-2-2 パーオキシ錯体とアセトニトリル及びアセトアルデヒドとの反応

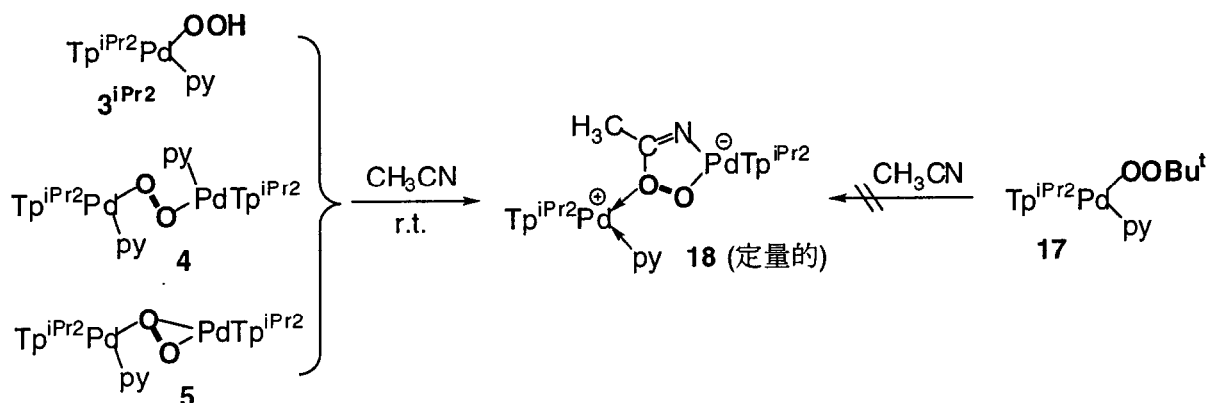
合成した各種パラジウムパーオキシ錯体の反応性については宮地により若干の酸素添加能が明らかにされているが、実験の過程でこれに加えてアセトニトリル及びアセトアルデヒドとの反応により、パーオキシ種の求核性を示す結果が得られた。

2-2-2-1 アセトニトリルとの反応

ヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** をアセトニトリルから再結晶するとパーオキシメタラサイクル骨格を有する二核錯体 **18** が得られた。また **3iPr2** だけでなく二核パーオキシ錯体 **4**, **5** も重ベンゼン中でアセトニトリルと反応して **18** が定量的に生成したが(NMR 実験)、*t*-ブチルパーオキシ錯体 **17** は 50 °C まで加熱しても反応は進行しなかった(スキーム 2-10)。

18 の ¹H-NMR スペクトル(図 2-4)では1分子のピリジンのシグナルと、Tp^{iPr2} 配位子のピラゾール環のプロトンに由来するシグナルが6本見られ、非対称な2つの Tp^{iPr2}Pd フラグメントを含む化合物であることが分かった。またメタラサイクル部分に結合したメチル基の一重線のシグナルが 1.34 ppm に観察された。IR スペクトルでは B-H 伸縮振動が Tp^{iPr2} 配位子の二座配位を示す 2476 cm⁻¹ に観察され、C=N 二重結合のピークが 1588 cm⁻¹ に見られた。また FD-マスマスペクトルでは錯体 **5** にアセトニトリルが付加した構造に由来する分子イオンピーク[m/z= 1296 (M⁺)]が観察された。

スキーム2-10 パーオキシパラジウム錯体とアセトニトリルの反応



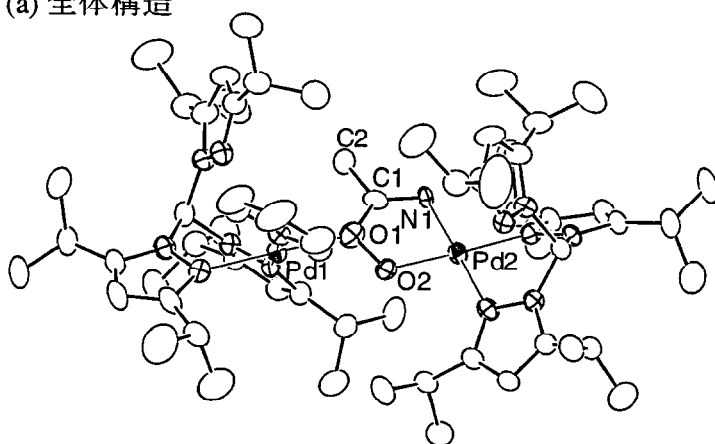
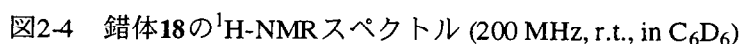
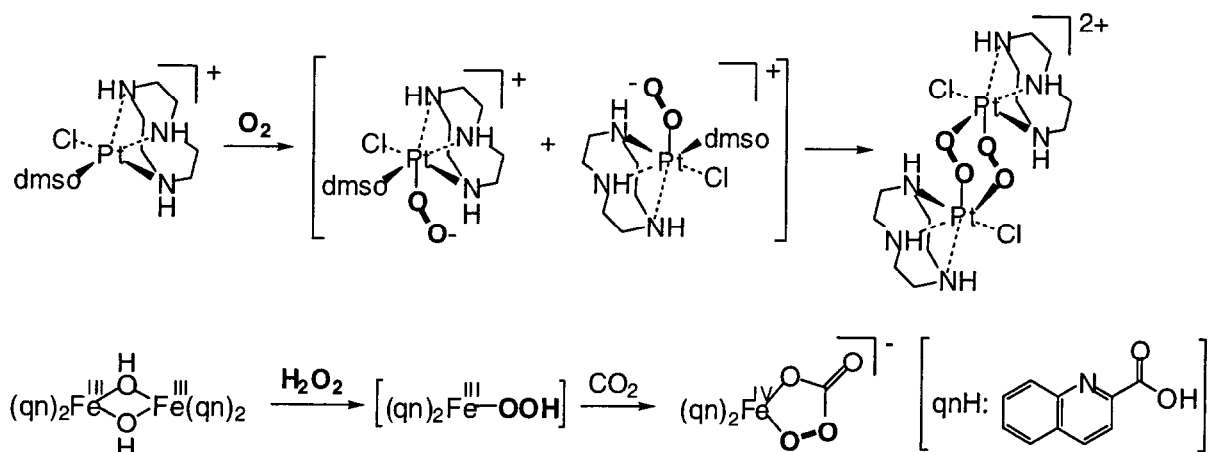


図2-5 錯体18のX線結晶構造

36

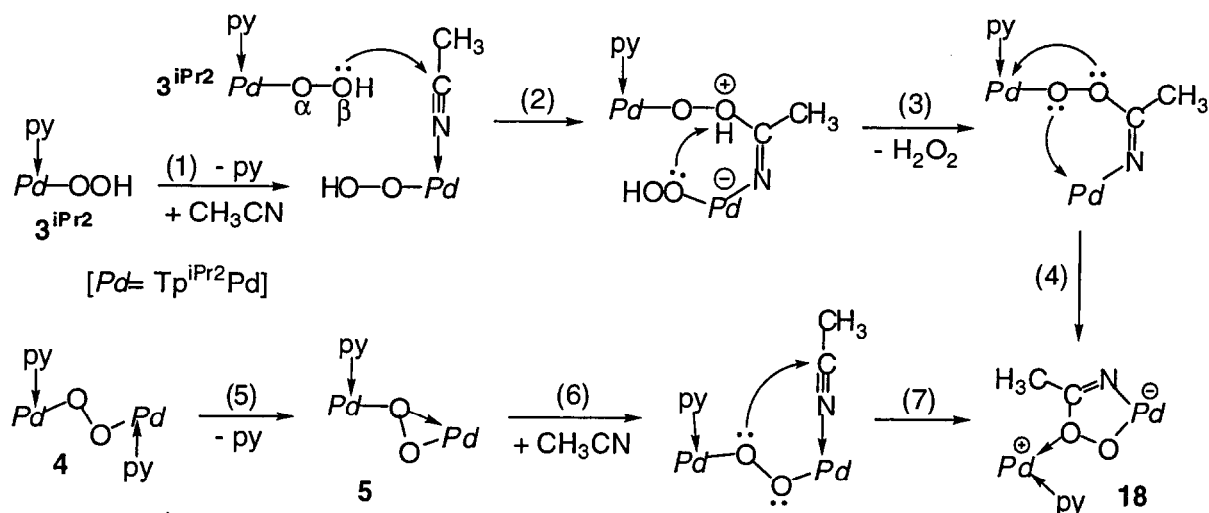
このような遷移金属パーオキシ種とケトンやキノン等の求電子剤との反応によるパーオキシメタラサイクルの生成は多くの報告例がある(スキーム 2-11)⁷。例えばプラチナ錯体と酸素の反応による二核ビス(μ -パーオキシ)錯体、あるいは鉄パーオキシ種と二酸化炭素の反応による単核パーオキシカルボナト錯体の生成が報告されている。

スキーム2-11 遷移金属パーオキシメタラサイクルの生成



18 の生成についてはスキーム 2-12 に示した反応機構が推定される。(1)ヒドロパーオキシ錯体 **3^{iPr2}** からピリジンが解離してアセトニトリルが配位し、(2) パラジウムに配位することで活性化されたニトリルにヒドロパーオキシ配位子の酸素(β 位)が求核付加した後、(3)プロトンが引き抜かれて過酸化水素が脱離し、(4)結合の転移を伴って **18** が生成する。最初の求核付加の段階において分子内で反応が進行する経路も考えられるが、いずれにせよ脱プロトンを経て1分子の過酸化水素が脱離して **18** が生成すると思われる。一方二核パーオキシ錯体 **4** 及び **5** の場合は(5-6)ピリジンとアセトニトリルが交換して、(7)分子内での求核付加反応により **18** となる。*t*-ブチルパーオキシ錯体 **17** は(3)の段階に相当する *t*-BuO 部分の C-O 結合の解離が困難なために反応が進行しなかったと推定される。

スキーム2-12 **18**の生成機構

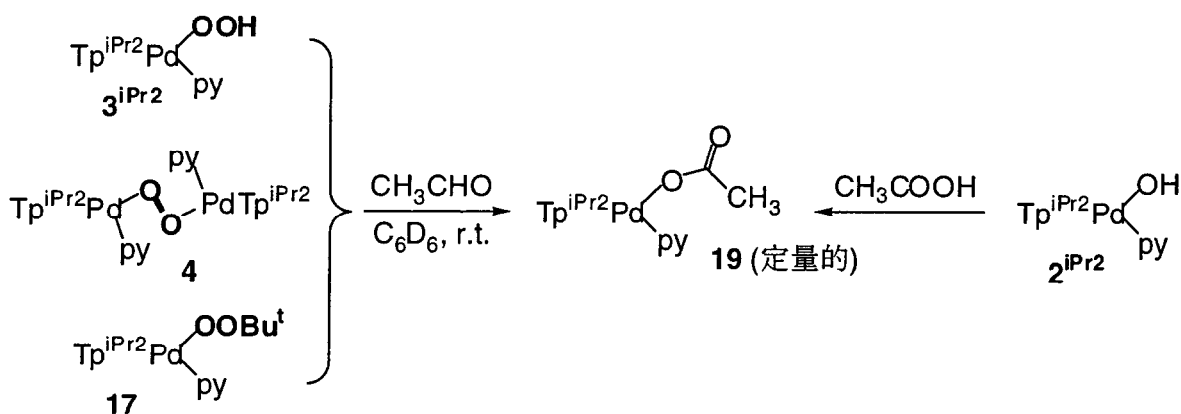


2-2-2-2 アセトアルデヒドとの反応

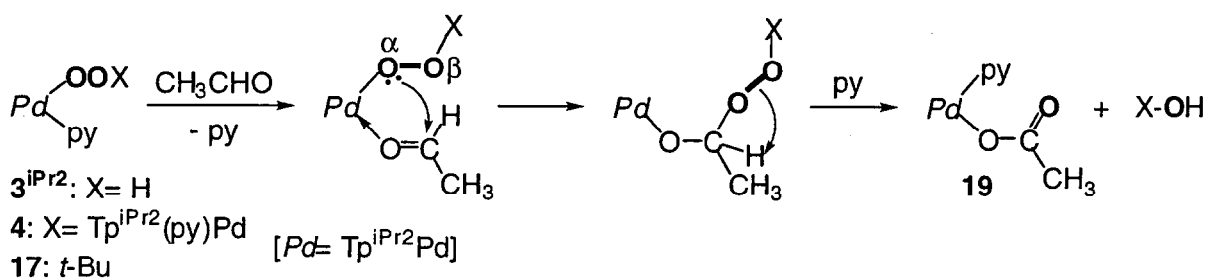
またパラジウムパーオキシ錯体はアセトアルデヒドとも反応して単核カルボキシラト錯体 **19** が生成することが明らかになった(スキーム 2-13)。ヒドロパーオキシ錯体 **3^{iPr2}**、*t*-ブチルパーオキシ錯体 **17**、及び二核パーオキシ錯体 **4** を重ベンゼン中でアセトアルデヒドと反応させると単核カルボキシラト錯体 **19** が生成する。**19** は以前宮地がヒドロキシ錯体 **2^{iPr2}** と酢酸の脱水縮合反応により合成しており、NMR 実験よりいずれの場合にもほぼ定量的に生成することが分かった。

この反応は上記のアセトニトリルとの反応と同様にパーオキシ配位子の求核性が原動力となって進行していると思われるが、*t*-ブチルパーオキシ錯体 **17** も反応する点は異なっており、アセトアルデヒドとの反応では途中で *t*-BuO 部分の C-O 結合の開裂は起きていない。したがってアセトニトリルとの反応ではβ位の酸素が求核的に付加しているが、アセトアルデヒドとの反応ではα位が反応していると考えられる(スキーム 2-14)。

スキーム2-13 パラジウムパーオキシ錯体とアセトアルデヒドとの反応



スキーム2-14 **19**の生成機構



このように一連のパラジウムパーオキシ錯体 **3^{iPr2}**, **4**, **5**, **17** の反応性については、**4**, **5** は水による加水分解が進行し、またアセトニトリル、アセトアルデヒドとの反応については、基質の種類によってα位及びβ位の両方が反応することが分かった。これらの反応はパーオキシ配位子の求核性に基づいたものと考えられ、Pd-O 結合のヘテロリシスを経て進行している。したがって銅アルキルパーオキシ錯体 **11Cu^{iPr2}** における Cu-O 結合のホモリシス、あるいはコバルトやニッケル錯体における O-O 結合のホモリシスによるラジカル生成を経る反応(スキーム 2-6)とは対照的である。これは0価、2価、4価を安定とするパラジウムの酸化還元特性を反映しており、金属の違いにより酸素錯体の反応性が大きく変化した例となる。

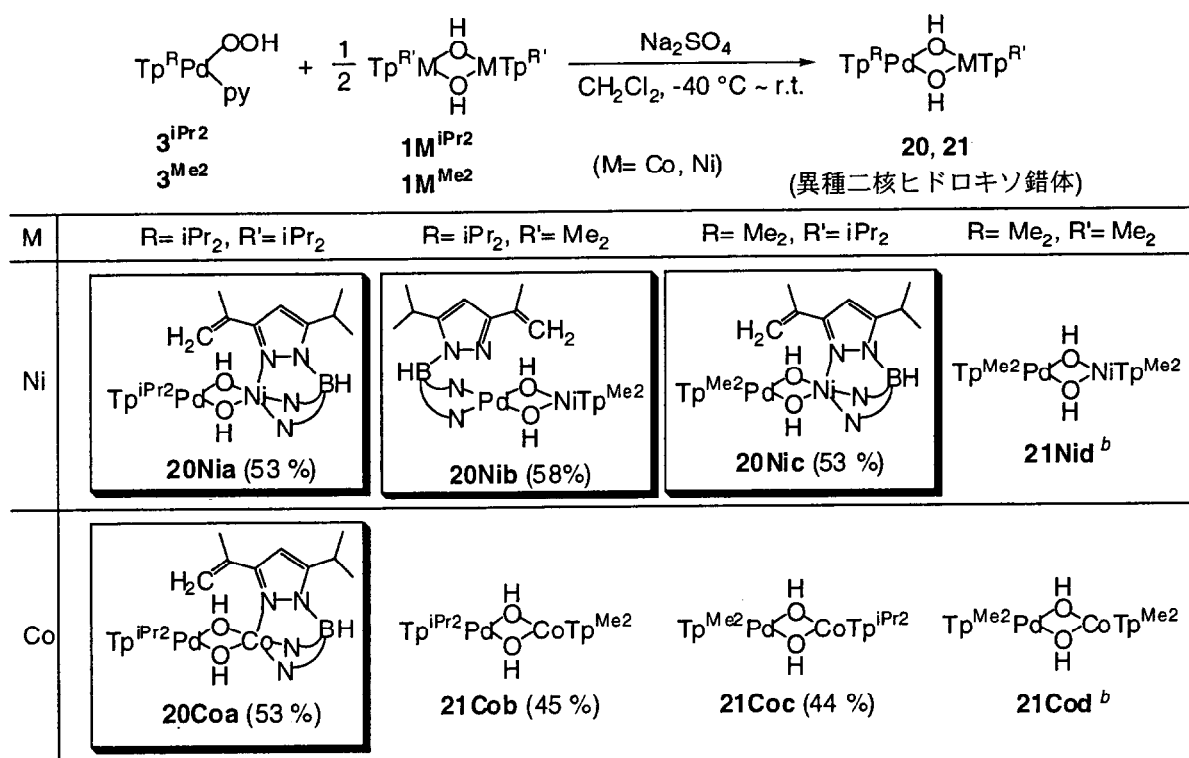
2-3 パラジウムヒドロパーオキシ錯体と ニッケル及びコバルトヒドロキソ錯体の反応

前節で述べたように、宮地の研究に引き続いて行ったパラジウム錯体の研究により、ヒドロパーオキシ錯体とヒドロキソ錯体の反応は中心金属が両方ともパラジウムの場合には脱水縮合反応により二核パーオキシ錯体が生成することが明らかになった。この反応をさらに拡張してパラジウム以外の金属ヒドロキソ錯体を用いることで、異種二核パーオキシ錯体の合成を検討した。本節ではヒドロキソ錯体の金属にニッケル、及びコバルトを用いた結果について述べる。

2-3-1 ヒドロパーオキシパラジウム錯体とヒドロキソニッケル及びコバルト錯体の 脱水縮合による異種二核架橋パーオキシ錯体合成の試み

Tp^R を配位子に持つパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3** とニッケル、コバルトのヒドロキソ錯体 **1M** (M= Co, Ni)を、脱水剤(Na₂SO₄)存在下塩化メチレンに溶解させて温度を-40℃ から室温まで上昇させた。溶液の色は殆ど変化しなかったため外見では反応の進行は判断できなかったが、アセトニトリルからの再結晶により異なる金属がヒドロキソ架橋した二核錯体 **20**, **21** が得られた(スキーム 2-15)。それぞれの錯体の置換基はイソプロピル基とメチル基の2種類を用い4通りの組み合わせで反応を行っており、生成物の構造は後述する IR スペクトル、FD マススペクトル、及びX線結晶構造解析により同定した。その結果錯体 **20** は置換基のイソプロピル基の1つが脱水素されてイソプロペニル基になっていることが判明した。なお2種類の金属の配位子が両方ともメチル基の場合(d: R= R'= Me₂)は生成物を単離することはできなかった。

スキーム2-15 パラジウムヒドロパーオキシ錯体とニッケル・コバルトヒドロキソ錯体の反応



^a : dehydrogenated products. ^b: not isolated in a pure form.

2-3-1-1 錯体 20, 21 の IR スペクトル

得られた生成物 **20**, **21** の IR スペクトルを測定すると、全ての錯体においてヒドロキシの O-H 伸縮振動と 2 種類の B-H 伸縮振動が観察された(表 2-2)。またこれらの値は原料に用いた錯体 **3** 及び **1M** のものとは若干異なっていることから、何らかの反応が進行しており、パラジウム(κ^2)とニッケルあるいはコバルト(κ^3)の 2 種類の金属を含むヒドロキシ錯体が生成していることが分かった。また原料錯体 **3** で見られる、パラジウムに配位したピリジンのピーク($1605 \sim 1607 \text{ cm}^{-1}$)が消失していることから、生成物にはピリジンは含まれていないことが明らかとなった。**3** 及び **1M** の配位子の置換基がいずれもメチル基の場合には生成物は単離できていないが、粗生成物の IR スペクトルは原料のものとは異なることから反応が進行し、他の置換基の組み合わせと同様な錯体 **21** が生成したと結論した。

表2-2 異種二核ヒドロキシ錯体**20**, **21**のIRスペクトルデータ

生成物 (M= Ni)	IR/ cm^{-1} ^a		生成物 (M= Co)	IR/ cm^{-1} ^a	
	$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{OH})$		$\nu(\text{BH})$	$\nu(\text{OH})$
20Nia	2535 2484	3599	20Coa	2534 2483	3601
20Nib	2518 2479	3651	21Cob	2516 2476	3649
20Nic	2537 2470	3586	21Coc	2535 2475	3652
21Nid ^b	2511 2472	3627	21Cod ^b	2524 2475	3558

^a KBr. ^b not isolated in a pure form.

2-3-1-2 錯体 20, 21 の ^1H -NMR スペクトル

20, **21** の ^1H -NMR スペクトルではいずれについても広範囲にシグナルが見られ、これらが常磁性化合物であることを示し(図 2-6)、ニッケル錯体 **20Nia-c** 及びコバルト錯体 **20Coa**, **21Cob,c** ではそれぞれ類似したスペクトルとなっている。

ニッケル錯体については原料のヒドロキシ錯体 **1Ni^R** の Tp^{R} 配位子のピラゾール環に結合したプロトンシグナル($\text{R} = \text{iPr}_2$: 40.4 ppm, $\text{R} = \text{Me}_2$: 44.8 ppm, in CDCl_3)と同じ低磁場領域に観察されることから、**20Nia-c** のスペクトルで観察された 65 ppm 付近に低磁場シフトしたシグナルはニッケルに配位したピラゾール環に結合したプロトンに帰属できる。**20Nia,c** では、この領域に 2:1 の積分比でシグナルが観察されるのに対し、**20Nib** ではただ一種類しか観察されなかった。このことは **20Nia,c** では Ni に結合した Tp^{iPr_2} 配位子中の三つのピラゾリル環の一つが何らかの官能基化を受けたことを示している。一方、コバルト錯体のスペクトルについては帰属することはできなかった。

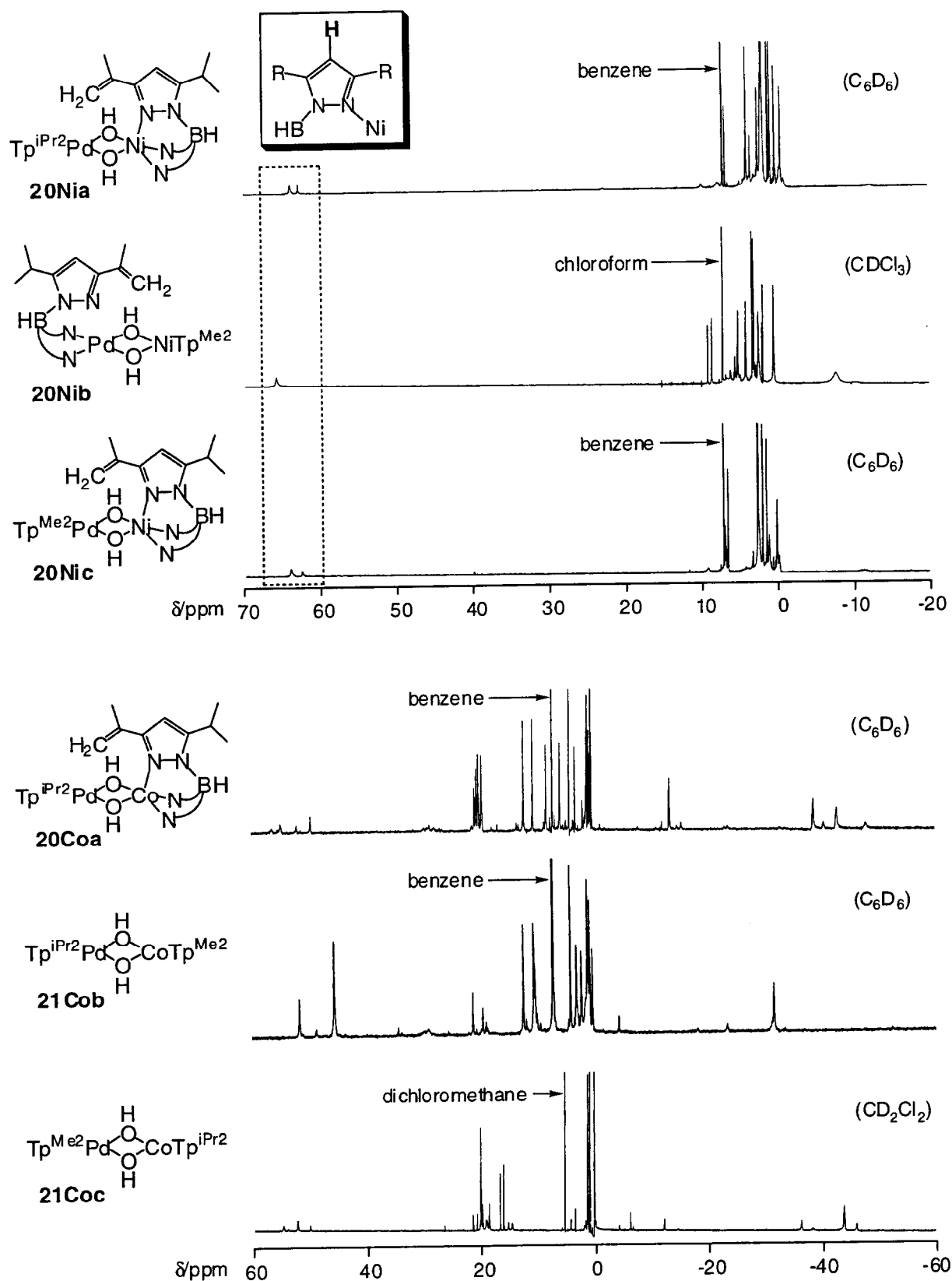


図2-6 錯体20, 21の ^1H -NMRスペクトル (200 MHz, r.t.)

2-3-1-3 錯体 20, 21 の FD マススペクトル

質量分析により最も有益な分光学的データが得られた。図 2-7 には錯体 20, 21 の FD-MS スペクトルを示し、パラジウム-ニッケルあるいはコバルト二核架橋ヒドロキソ錯体 21, $\text{Tp}^{\text{R}}\text{Pd}(\mu\text{-OH})_2\text{MTp}^{\text{R}'}$, および 21 から脱水素した構造の計算値と比較した。

錯体 20Nia-c, 20Coa については脱水素した構造に合致する分子イオンピークが観察され、同位体パターンも計算値とほぼ一致している。一方 21Cob 及び 21Coc については、架橋ヒドロキソ錯体 21 に対応する分子イオンピークが観察され、21Nid, 21Cod についてはイオン強度が弱く、有意のスペクトルを得ることはできなかった。

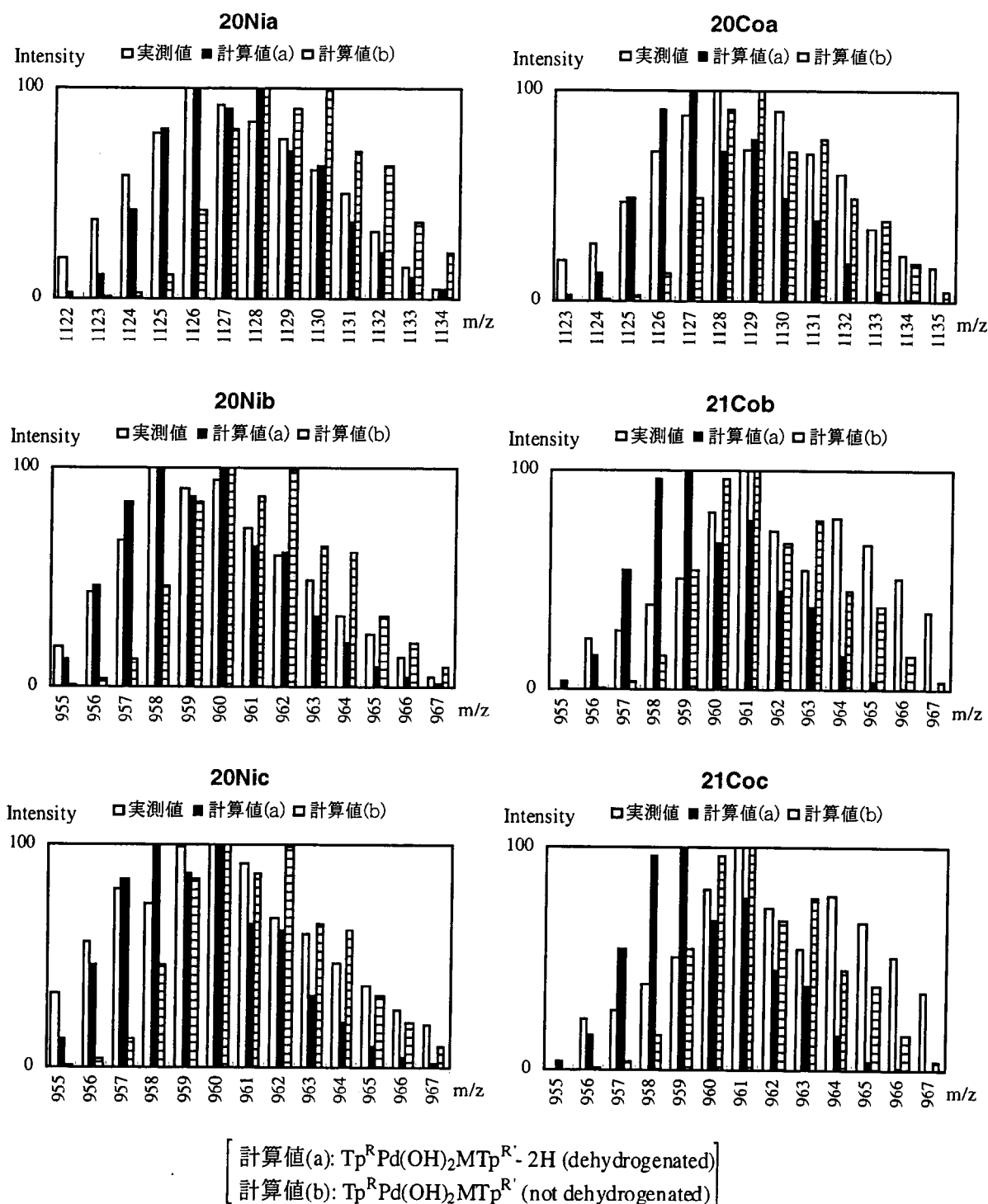


図2-7 異種二核 μ -ヒドロキソ錯体20, 21のFDマススペクトル

以上の結果から錯体 **20Nia-c**, **20Coa** においては何らかの脱水素反応が進行していることが予想され、**21Cob** 及び **21Coc** では架橋ヒドロキシ錯体 **21** が生成したことが明らかとなった。脱水素生成物 **20** については反応位置を FD-MS データだけでは特定できなかったため、次にX線結晶構造解析を行った。

2-3-1-4 錯体 **20**, **21** のX線結晶構造解析

単離された錯体 **20**, **21** については全て単結晶が得られたのでX線結晶構造解析を行った。結晶構造を図 2-8, 2-9 に示し、中心部分及び金属側のイソプロピル基のパラメータを表 2-3 にまとめた。

得られた錯体はスペクトルデータから予想されたとおりパラジウムとコバルト及びパラジウムとニッケルの異なる金属がヒドロキシ架橋した二核錯体であることが分かった。ニッケル・コバルトの配位子の置換基がメチル基の場合($\text{Tp}^{\text{Me}2}$; **20Nib**, **21Cob**)はおそらく立体障害が緩和されたことにより、再結晶溶媒のアセトニトリルが配位して六配位構造となっているが、その点を除けば $\kappa^2\text{-Tp}^{\text{R}}$ 配位子を含む平面四配位パラジウム中心と $\kappa^3\text{-Tp}^{\text{R'}}$ を含むニッケル及びコバルト中心からなる同様な全体構造となっている。

中心の金属と酸素原子からなる四角構造部分の結合距離や角度は全ての錯体においてほぼ一様であり、置換基の種類による差はあまり見られない。 Tp^{R} の配位状態についてはパラジウム側の Tp^{R} 配位子のピラゾリル基の1つは配位せずに金属中心は平面四配位構造をとっている。一方コバルト及びニッケル側の Tp^{R} 配位子は3座配位しており、アセトニトリルが配位したもの(**20Nib-CH₃CN**, **21Cob-CH₃CN**)については、金属中心が6配位の八面体構造、それ以外は正方錐型をとっている

またコバルト・ニッケルの Tp^{R} 窒素との結合距離は **20Nib-CH₃CN**, **21Cob-CH₃CN** 以外の錯体は全て axial 位が basal 位より短くなっている($M\text{-N}_{\text{eq}} > M\text{-N}_{\text{ax}}$)のに対して **20Nib-CH₃CN**, **21Cob-CH₃CN** では他の錯体よりも $M\text{-N}_{\text{ax}}$ が長くなっているが、これについては配位したアセトニトリルのトランス効果によるものと考えられる。一方パラジウム側の結合距離や角度はいずれの錯体についても一様であり、置換基の種類による差は見られない。さらに Pd 及び M の両方の置換基がイソプロピル基の錯体 **20a** は、Pd 側の配位していないピラゾリル基と Co, Ni の axial 位のピラゾリル基の相対配置が anti となっており、それ以外の錯体の syn 配置とは異なっている。これについては置換基同士の立体反発を避けるためと推定されるが、図 2-6 に示した錯体 **20Nib** の ^1H NMR データからも明らかのように、低磁場領域のピラゾリル環由来のシグナルが等価に観察されていることから溶液中では動的挙動を示しているため、これら二つの立体構造は結晶化のパッキングの際に決定されたと考えられる。

このように全ての錯体の中心部分の構造は、置換基の種類による多少の差異が見られたが、金属の違いによる差はあまり見られない。最も顕著な構造的特徴は錯体 **20** においては金属側の置換基の1つがその他の置換基とは異なっている点である。イソプロピル基の構造パラメータを比較すると(表 2-3)、1つのイソプロピル基(太字)のメチン炭素と末端メチル基の結合距離の片方が 1.36 ~ 1.41 Å であり、もう片方の末端メチル基との結合距離(1.44 ~ 1.49 Å)よりも短く、C=C 二重結合の値となっている。さらにメチン炭素周辺の結合角の和が 357 ~ 360° の範囲内にあることから、これらのメチン炭素は明らかに sp^2 混成状態をとっている。すなわち **20** においては金属側の置換基の一つが脱水素されて二重結合を有するイソプロペニル基になっていることが明らかになった(スキーム 2-16)。一方、錯体 **21Cob,c** ではこのような構造的特徴は認められず、イソプロピル基のメチン炭素はいずれも sp^3 混成しているため、FD-MS から推定されたとおり、脱水素反応が進行していないことが明らかとなった。

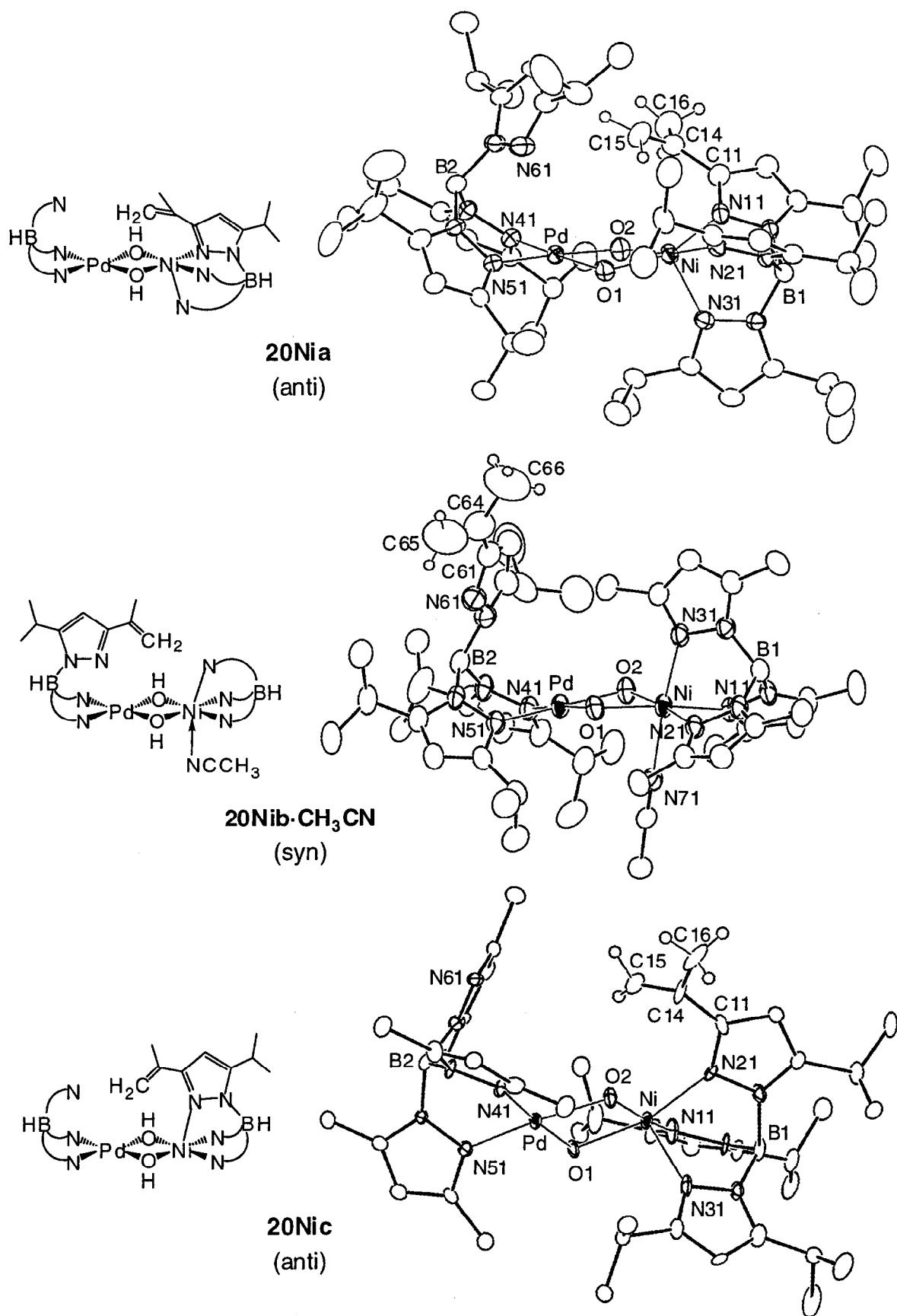


図2-8 パラジウム-ニッケル二核 μ -ヒドロキシ錯体20NiのX線結晶構造

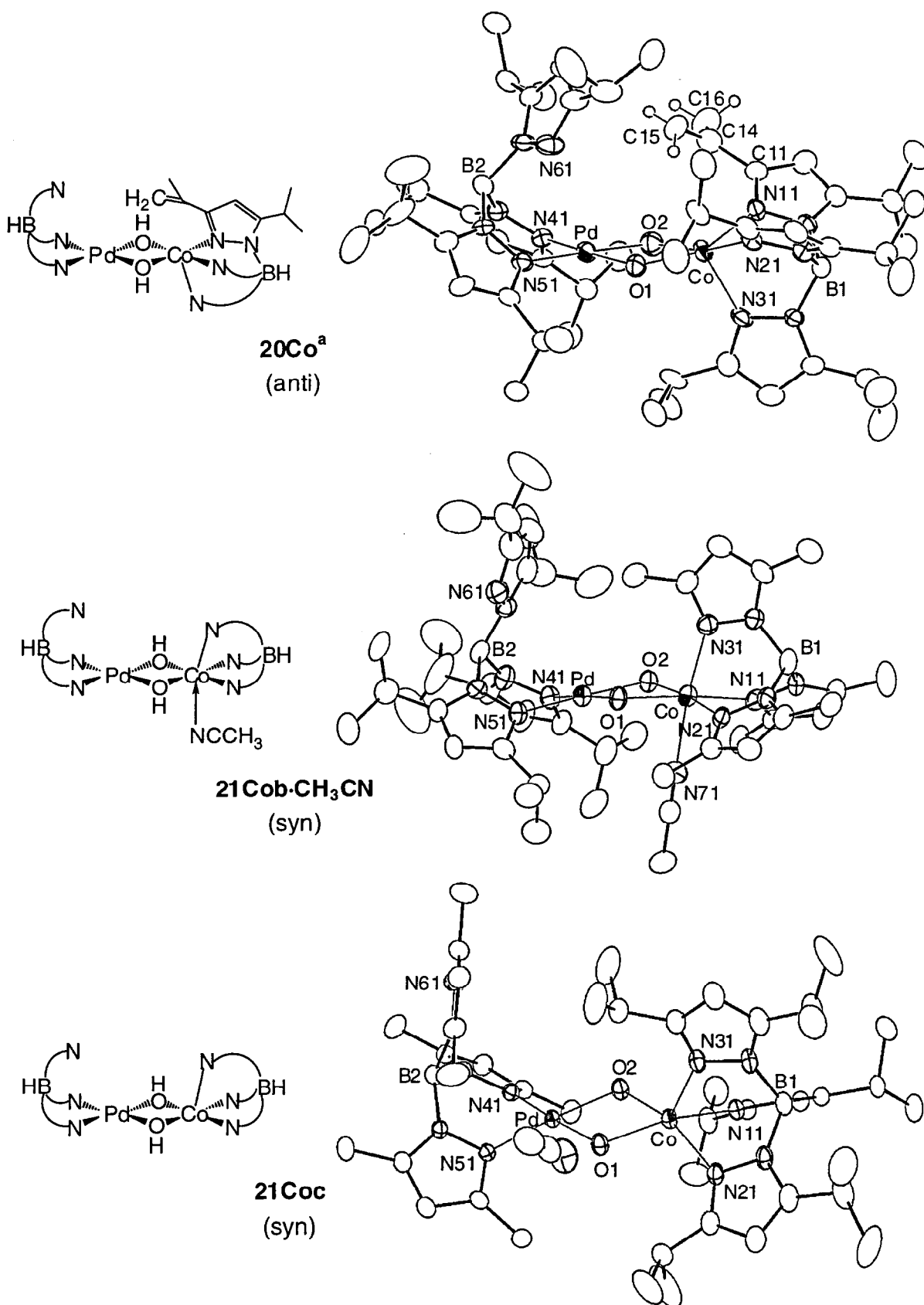
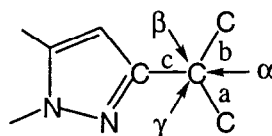
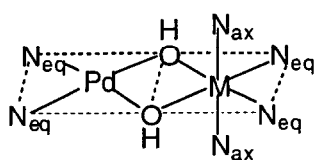


図2-9 パラジウム-コバルト二核 μ -ヒドロキシ錯体**20Co^a**, **21Cob,c**のX線結晶構造

表2-3 異種二核ヒドロキソ錯体の構造パラメータ [bond lengths (Å) and angles (deg)]

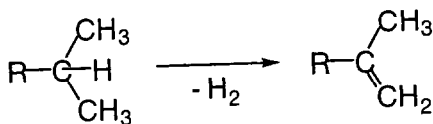
中心部分 (<i>a</i> アンチ配置, <i>b</i> シン配置, <i>c</i> アセトニトリル)								
錯体	Pd-N	Pd-O	M-N _{eq}	M-N _{ax}	M-O	Pd-O-M	O-Pd-O	O-M-O
20Ni^a	2.010(2)	2.017(2)	2.039(3)	2.037(3)	2.010(3)	100.5(1)	79.29(9)	78.81(9)
	2.013(3)	2.007(2)	2.085(3)		2.034(2)	100.0(1)		
20Ni^b-C₃CN	2.013(6)	1.997(4)	2.106(3)	2.102(5)	2.052(3)	99.9(2)	81.2(2)	78.8(2)
	2.016(4)	2.026(3)	2.086(5)	2.167(5) ^c	2.071(4)	98.3(2)		
20Ni^c	2.041(8)	2.025(6)	2.048(8)	2.032(9)	2.020(7)	101.3(3)	79.5(3)	78.9(3)
	1.995(8)	2.029(7)	2.071(9)		2.058(6)	99.9(3)		
20Co^a	1.988(5)	2.020(4)	2.087(6)	2.066(6)	2.024(5)	100.6(2)	79.9(2)	78.9(2)
	2.012(6)	2.010(5)	2.114(5)		2.046(4)	100.2(2)		
21Co^b-CH₃CN	2.013(9)	2.008(7)	2.136(6)	2.149(9)	2.022(5)	100.6(3)	80.6(2)	78.3(2)
	1.987(6)	2.001(5)	2.127(8)	2.241(9) ^c	2.080(7)	98.9(3)		
21Co^c	2.002(2)	1.998(2)	2.140(2)	2.073(3)	2.002(3)	103.2(1)	77.1(1)	76.9(1)
	2.012(3)	2.003(3)	2.140(3)		2.013(3)	102.6(1)		



金属側のイソプロピル基 (太字: イソプロペニル基)

錯体		a, b	c	α, β, γ	$\alpha+\beta+\gamma$
20Ni ^a	Tp ^{iPr} 2Ni {	1.368(7), 1.459(7)	1.488(5)	116.3(4), 119.6(4), 124.0(4)	359.9
		1.520(8), 1.476(9)	1.514(5)	111.3(4), 110.9(4), 110.9(4)	333.1
		1.544(7), 1.513(8)	1.517(5)	110.2(3), 110.6(4), 110.8(4)	331.6
	Tp ^{iPr} 2Pd {	1.525(7), 1.533(6)	1.502(5)	110.0(3), 109.8(4), 111.5(3)	331.3
		1.517(7), 1.512(6)	1.501(5)	110.8(3), 111.7(4), 108.6(4)	331.1
		1.480(9), 1.527(7)	1.504(6)	111.7(4), 110.6(5), 112.7(5)	335
20Ni ^b -CH ₃ CN	Tp ^{iPr} 2Pd {	1.54(1), 1.51(1)	1.469(8)	110.1(6), 111.6(7), 111.8(6)	333.5
		1.52(1), 1.51(1)	1.486(8)	110.8(6), 110.6(6), 111.0(5)	332.4
		1.36(2), 1.44(3)	1.51(2)	112(1), 123(1), 123(1)	358
20Ni ^c	Tp ^{iPr} 2Ni {	1.41(2), 1.48(2)	1.46(2)	115(1), 119(1), 123(1)	357
		1.46(2), 1.46(2)	1.54(2)	112.9(10), 118(1), 111(1)	341.9
		1.52(1), 1.54(2)	1.53(1)	108.9(8), 109.2(8), 110.9(8)	329
20Co ^a	Tp ^{iPr} 2Co {	1.36(1), 1.49(1)	1.49(1)	113.4(8), 121.8(8), 124.4(8)	359.6
		1.51(1), 1.52(1)	1.49(1)	112.0(6), 109.5(7), 110.4(8)	331.9
		1.53(1), 1.51(1)	1.50(1)	110.3(7), 112.1(7), 111.7(8)	334.1
	Tp ^{iPr} 2Pd {	1.54(1), 1.52(1)	1.51(1)	110.0(7), 108.9(7), 111.9(6)	330.8
		1.51(1), 1.50(1)	1.515(10)	110.4(5), 111.2(7), 110.5(7)	332.1
		1.57(2), 1.56(1)	1.53(1)	109.1(7), 110.1(9), 111.2(9)	330.4
21Co ^b -CH ₃ CN	Tp ^{iPr} 2Pd {	1.51(2), 1.52(2)	1.48(1)	110.2(8), 112.5(10), 110.9(9)	333.6
		1.51(2), 1.53(2)	1.50(1)	111.4(8), 111.3(10), 108.9(8)	331.6
		1.42(2), 1.44(3)	1.52(3)	111(1), 111(1), 115(1)	337
21Co ^c	Tp ^{iPr} 2Co {	1.480(7), 1.433(8)	1.496(4)	113.5(4), 115.9(4), 114.7(3)	344.1
		1.499(9), 1.479(10)	1.495(7)	112.8(4), 112.2(5), 112.2(7)	337.2
		1.49(1), 1.498(7)	1.499(5)	111.3(4), 111.4(5), 111.5(4)	334.2
イソプロピル基の範囲		1.42(3) ~ 1.57(2)	1.469(8) ~ 1.54(2)	108.6(4) ~ 118(1)	329 ~ 344.1

スキーム2-16 イソプロピル基の脱水素反応

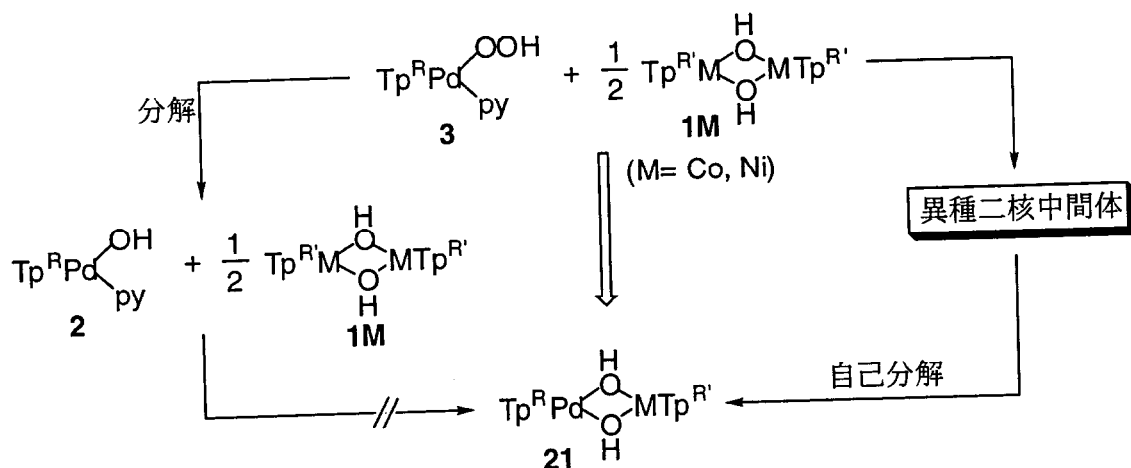


このように生成物の置換基のイソプロピル基が脱水素された事実は反応途中での酸化活性種の存在を示唆しており、また酸化的脱水素反応はすべて Tp^{R} 配位子の金属側、さらにパラジウム側とコバルト・ニッケル側の両方で見られた。したがってこの反応の活性種は複核金属上で発生しており、**20a** で見られたようにパラジウムよりもコバルト・ニッケル側で優先的に脱水素されることが分かる。また置換基の酸化反応については既に述べたアルキルパーオキソ錯体やビス(μ -オキソ)錯体の自己分解反応でも観察されているが(スキーム 2-3)、それらはいずれも配位子への酸素添加反応であり、本研究で見られた脱水素反応は新しい酸化反応様式である。

2-3-2 異種二核中間体を経る配位子の脱水素反応

2-3-2-1 パラジウムヒドロキソ錯体とニッケル・コバルトヒドロキソ錯体の反応

2-3-2-1 パラジウムヒドロキソ錯体とニッケル・コバルト・ニッケルヒドロキソ錯体
 上述したようにパラジウムヒドロパーオキソ錯体 **3** とコバルト・ニッケルヒドロキソ錯体 **1M** の反応では異なる金属がヒドロキソ配位子で架橋した二核錯体 **20**, **21** が得られた。反応生成物 **21** では脱水素反応は進行しておらず、一見スキーム 2-17 に示すように **3** が分解して生成すると考えられるヒドロキソ錯体 **2** と **1M** が反応して生成したと推測される。このことを検証するために、別途パラジウムヒドロキソ錯体 **2** と **1M** を混合したが、**21** は得られなかった。この結果は、脱水素されていない生成物 **21** も何らかの異種二核中間体を經由していると推定される。

スキーム2-17 異種二核ヒドロキソ錯体**21**の推定される生成機構

2-3-2-2 反応の NMR スペクトル

2-3-2-2 反応の NMR スペクトル

以前当研究室で合成したアルキルパーオキシ錯体やビス(μ -オキシ)錯体は熱的に不安定であり、室温では自己分解が進行して配位子酸化生成物が得られている (スキーム 2-3)。本研究で得られた脱水素生成物も同様に不安定な異種二核中間体の自己分解により生成していると予想されるため、低温で UV, NMR スペクトルを測定することでその存在の確認を試みた。

反応溶液の UV スペクトルは原系と生成系であり差がなく、アルキルパーオキシ及びビス(μ -オキシ)錯体のような比較的強度の高い吸収帯を持つ化学種は検出されなかったため、 $^1\text{H-NMR}$ で反応の様子を観察した。それぞれイソプロピル基を有するヒドロパーオキシパラジウム錯体 **3ⁱPr₂** 及びニッケル・コバルト錯体 **1MⁱPr₂** を重トルエンに溶解させ、 -80°C から室温まで徐々に昇温させながら NMR 測定を行うと、いずれの場合も -20°C 程度でスペクトルが変化し始めた。それ以下の温度では原料のピークが見られたのみで反応は進行しなかったため、温度を -20°C に固定して経時変化を観察した。図 2-10 にニッケル錯体 **1NiⁱPr₂** を用いた場合のスペクトルを示す。 -20°C で徐々に原料のピークが消失し、同時に生成物の異種二核ヒドロキソ錯体 **20Nia** のピークが出現し始めたが、それ以外のピークは観察されなかった。2時間後のスペクトルは **1NiⁱPr₂** が若干見られる以外は単離した **20Nia** のものと同一であり、この反応がほぼ定量的であることを示している。ニッケル錯体の代わりにコバルト錯体を用いた場合も同様であり、中間体と思われるピークは観察されなかった。

この結果からパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3ⁱPr₂** とコバルト・ニッケルヒドロキソ錯体 **1MⁱPr₂** の反応は中間体の生成が律速段階であり、すなわち中間体の生成速度よりもその分解速度の方が速いために観察されなかったものと推定される。

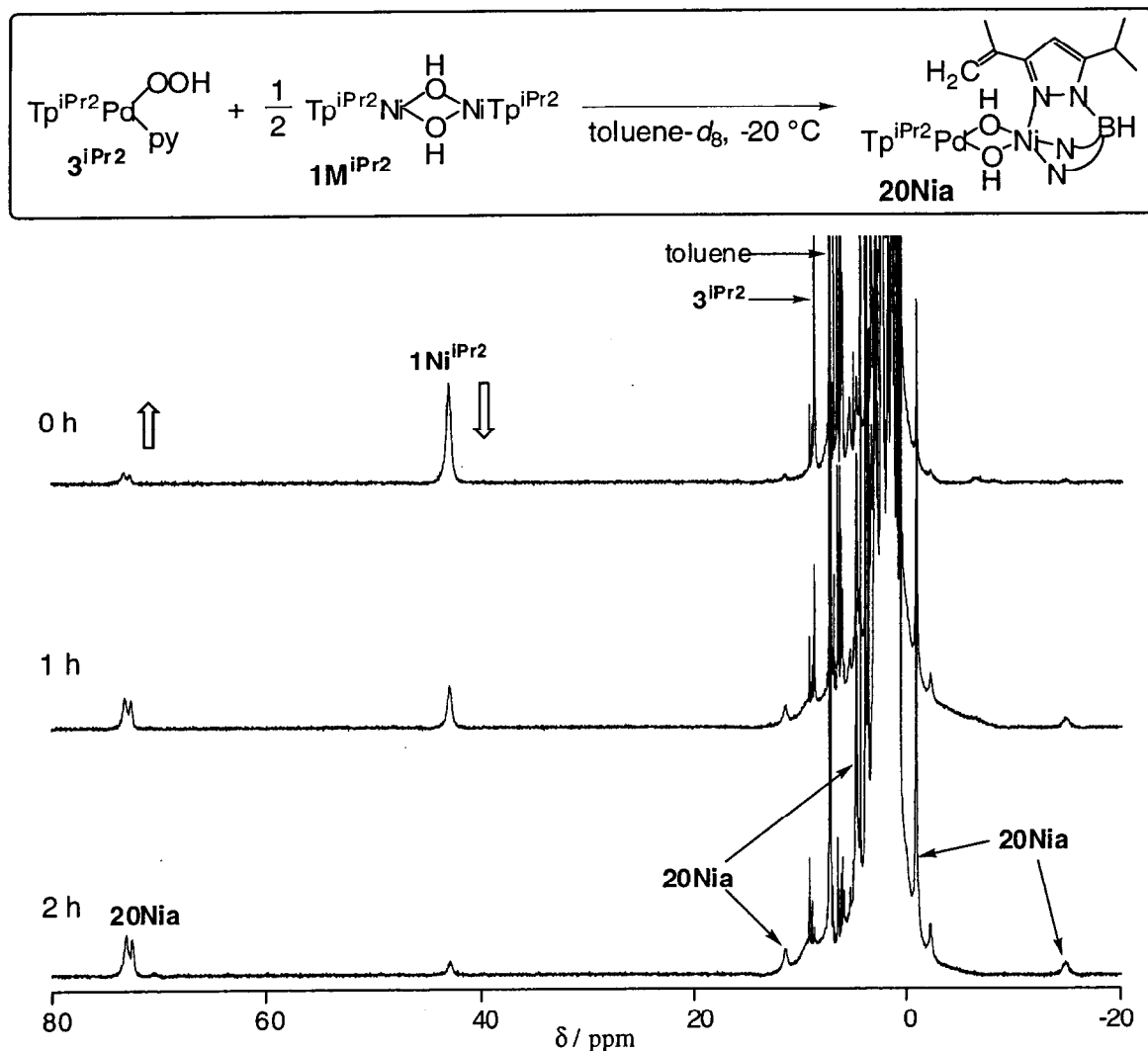


図2-10 **3ⁱPr₂** と **1NiⁱPr₂** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz, -20°C , in $\text{toluene-}d_8$)

ところで既に 2-1 で述べたように、我々の研究室で合成したニッケル及びコバルトのビス(μ-オキソ)錯体 **7M** は、Tp^R 配位子の置換基を 3 級のイソプロピル基から 1 級のメチル基へ変えることにより、配位子の酸化が抑制されて安定性が向上することが明らかにされている (スキーム 2-4)。本研究でパラジウムとニッケル・コバルトの両方がメチル置換の Tp^R 配位子を有する場合には生成物は単離されていないが、中間体の安定性の向上が期待されるため、そこでそれぞれがメチル基を置換基を持つヒドロパーオキソパラジウム錯体 **3Me2** とヒドロキソコバルト・ニッケル錯体 **1MMe3** の反応を ¹H-NMR で観察した。なおニッケル・コバルト錯体については、ジメチル配位子(Tp^{Me2})を持つ場合は低温での溶解性が低く NMR 実験を行うことができなかったため、トリメチル配位子(Tp^{Me3})を用いた。

図 2-11 に示したスペクトルは、温度を変化させながらメチル置換のヒドロパーオキソパラジウム錯体 **2Me2** とヒドロキソコバルト錯体 **1CoMe3** の反応を追跡したものである。-20 °C において常磁性シフトしたピークのうち原料錯体のものは 80 ppm 付近に見られる **1CoMe3** のピークのみであり、この時点で既に何らかの反応が進行していることが分かる。さらに温度を 0 °C, 20 °C と上げていくと **1CoMe3** とその他の常磁性領域における目立ったピーク a が消失して新しいピーク b が出現し、複雑なスペクトルとなった。この結果は図 2-11 に示したイソプロピル基を有する錯体 **3iPr2** 及び **1Ni^{iPr2}** の反応とは異なり、-20 ~ 0 °C ではある程度の寿命を持つ中間体の存在を示唆している。この中間体は期待した異種二核架橋パーオキソ種 **AA** の可能性もあるが、現段階では単離・同定には至っていない。一方ニッケル錯体を用いた場合には 20 °C でも殆ど NMR スペクトルが変化せず、コバルトとは反応性に差が現れた。さらに温度を上げれば反応が進行すると予想されるが、詳細を検討するには至っていない。

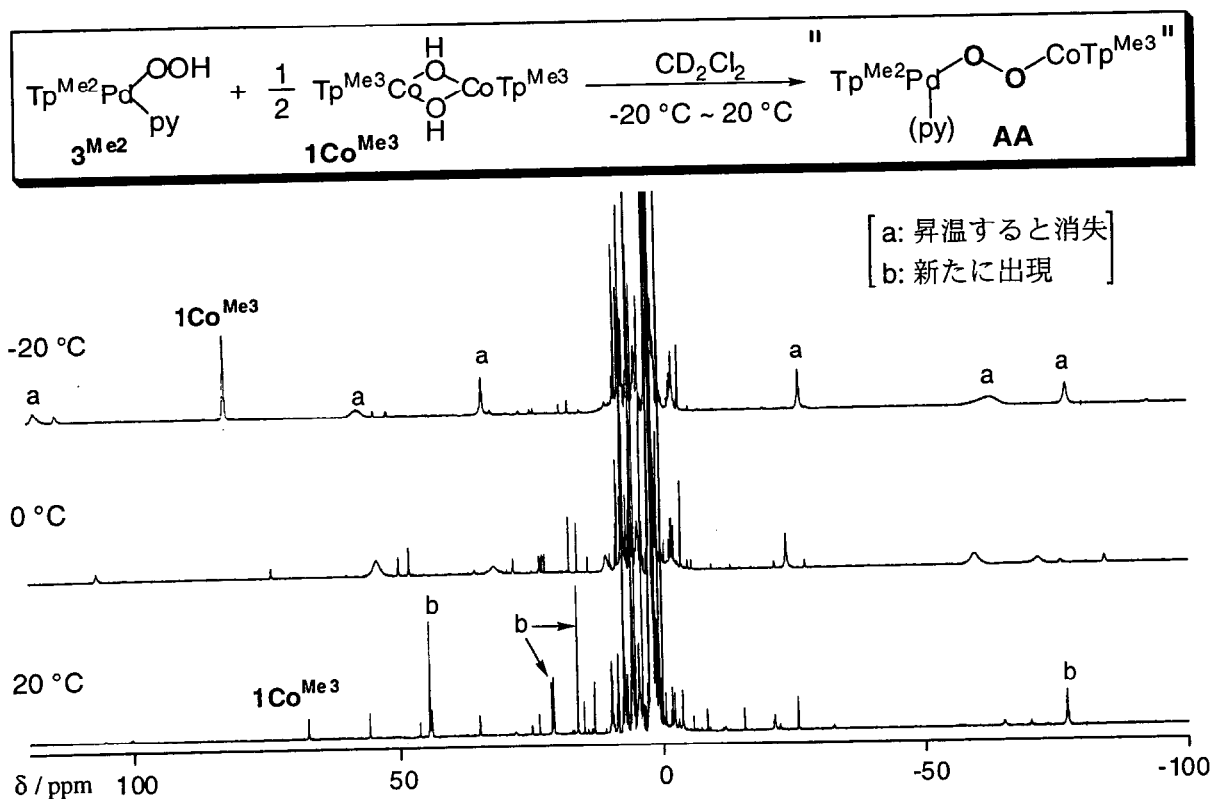


図2-11 **3Me2**と**1CoMe3**の¹H-NMRスペクトル (400 MHz, in CD₂Cl₂)

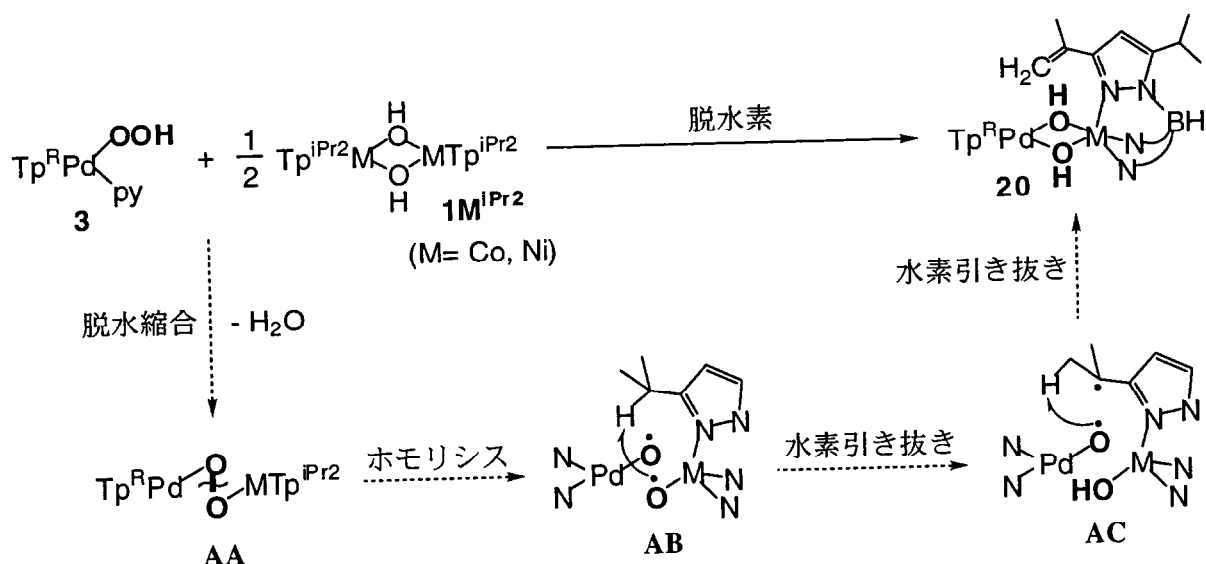
2-3-2-3 置換基の酸化的脱水素の推定反応機構

以上述べたように、パラジウムヒドロパーオキシ錯体とコバルト・ニッケルヒドロキソ錯体の反応では高い酸化活性を有する中間体が存在し、その自己分解により分子内で置換基の酸化が進行したと考えられる。現段階では中間体は検出されていないが、その反応性については既に述べたコバルト・ニッケルのアルキルパーオキシ錯体 **11M** 及びビス(μ -オキシ)錯体 **7M** の自己分解 (スキーム 2-3,4,6) と同様に、TpR 配位子の置換基の構造の影響を大きく受けて、**20b,c** では三級炭素を含むイソプロピル基の方がメチル基より優先的に脱水素されたことから、スキーム 2-5,6 の反応と同様なラジカル種による水素引き抜きを経由する機構を推定した (スキーム 2-18)。

まず **3** と **1M** の脱水縮合により異種二核パーオキシ種 **AA** が生成し、O-O 結合のホモリシスにより生成するオキシラジカル種 **AB** がイソプロピル基のメチン水素を引き抜いて **AC** となり、これがさらに末端のメチル基からも水素を引き抜いて脱水素生成物 **20** が生成すると考えられる。オキシラジカル種 **AB** がイソプロピル基のメチン水素を引き抜いて生成する **AC** が分子内でラジカルカップリングすれば、アルキルパーオキシ錯体及びビス(μ -オキシ)錯体の自己分解で進行した配位子への酸素添加反応となるが、そのような生成物は得られていない。従って **AC** は末端のメチル基からラジカル的に水素を引き抜いているか、あるいは金属の酸化—還元が関与したイオンの機構でプロトンとして引き抜いていると考えられ、2種類の金属からなる酸化活性種が新しい反応性を示すことが分かった。

また置換基の酸化的脱水素が見られなかった錯体 **21Cob** 及び **21Coc** の生成機構については、スキーム 2-18 に示した分子内での反応ではなく溶媒から水素を引き抜いていると推定される。

スキーム2-18 脱水素反応の推定機構



このように本研究で行ったパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3** とニッケル・コバルトヒドロキソ錯体 **1M** の反応では配位子のイソプロピル基が酸化的脱水素された異種二核ヒドロキソ錯体 **20** が得られた。中間体の構造や反応機構などについては不明であるが、これまで当研究室で合成研究を行ってきたアルキルパーオキシ錯体 **11M** やビス(μ -オキシ)錯体 **7M** とは異なる反応性を示した。

2-3-3 異種二核ヒドロキソ錯体と過酸化水素との反応

2-3-1 で述べた実験により得られた異種二核ヒドロキソ錯体 **20**, **21** は過酸化水素と脱水縮合して新たな μ -パーオキシ種を生成する可能性があるため、この点に関連した実験を行った。

単離した **20**, **21** を THF に溶解させ、2 当量の過酸化水素を加えて温度を -40°C から 20°C まで上げながら攪拌した。生成物の単離を試みたが、いずれも混合物しか得られなかったため、反応混合物を FD-MS で分析した。結果を図 2-12 に示す。

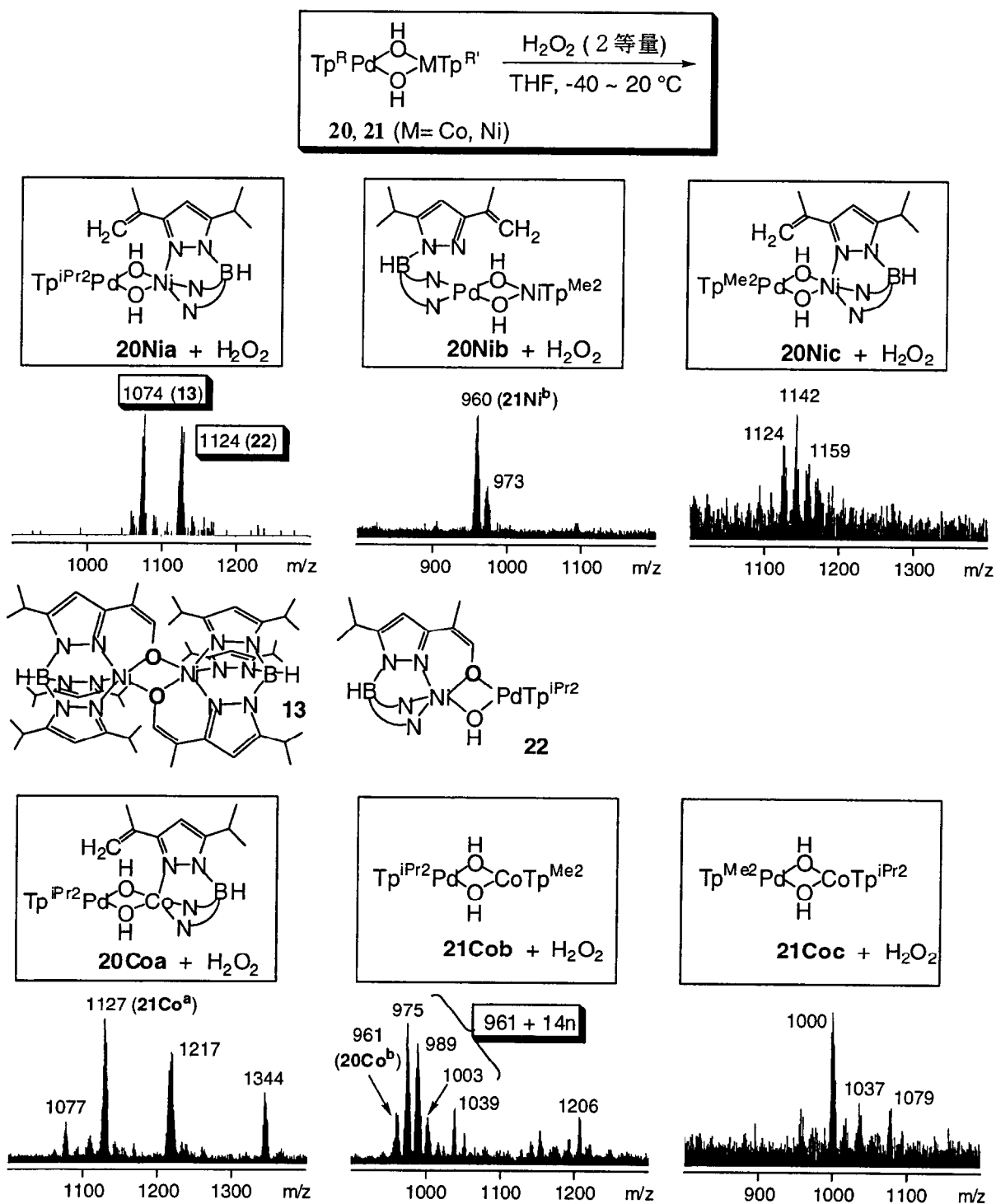


図2-12 **20**, **21**と過酸化水素の反応生成物のFDマススペクトル

20Nia と過酸化水素の反応では再結晶により黄緑色の錯体を得られ、IR スペクトルにおいて 1617 cm^{-1} に C=O 二重結合と思われる強い吸収が見られ、原料とは明らかに異なっている。この錯体の FD マススペクトルでは2種類のピーク($m/z = 1074, 1124$)が見られた。 $m/z = 1074$ のピークはスキーム 2-3 に示したヒドロキソニッケル錯体 **1NiⁱPr₂** を過剰の過酸化水素で処理して得られた生成物 **13** に相当するもので、IR データとあわせてエノラート錯体 **13** に由来すると同定した。この構造をもとに $m/z = 1124$ のイオンピークについて考察した結果、**13** 中の単核ニッケルユニットと **TpⁱPr₂Pd** フラグメントが結合した値に一致することから **22** に同定した。この結果からスキーム 2-3 に示したエノラート錯体 **13** 生成反応は、**20** と同様の脱水素化反応に続く酸素化反応を経て進行していることが推定される。

次に **21Cob** の反応粗生成物のマススペクトルでは、原料の **21Cob** ($m/z = 961$)とそれ以外の複数のピークが観察された。これらのピークのうち $m/z = 975, 989, 1003$ の3つが **21Cob** のピークから等間隔(14)で出現しており、**21Cob** と過酸化水素が段階的に反応していることを示唆している。この分子量 14 の差についての詳細はマススペクトルのみでは明らかではないが、**20Ni**a の反応によるエノラート型錯体 **13** の生成のような脱水素(-2)及び酸素添加(+16)の2段階の酸化反応によるものと推定される。またこの段階的な反応がパラジウム-コバルト異種二核構造を保持したまま進行していることも注目に値する。

その他の系では、原料回収ないしは同定不能なマススペクトルが得られ、酸化反応が進行した形跡は認められなかった。

以上の結果から、異種二核ヒドロキソ錯体 **20, 21** と過酸化水素との反応では、生成物の単離・同定には至らなかったが、脱水素(+2 マス)と酸素化(+16 マス)の組み合わせ(脱水素+酸素化= +14 マス)を経る酸化反応が進行していることが質量分析の結果により示された。

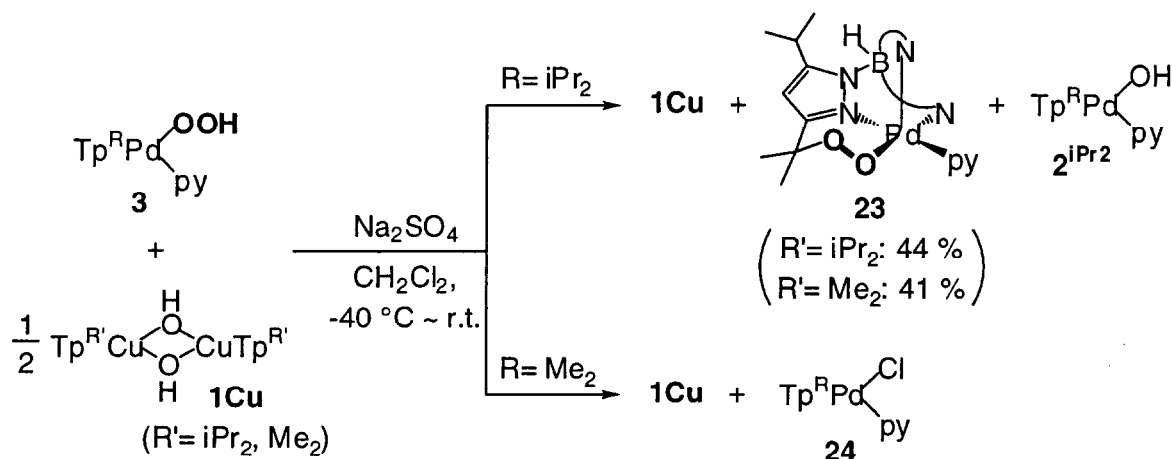
2-4 パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅錯体の反応

前節 2-3 で述べたコバルト・ニッケル錯体の反応に続き、銅ヒドロキソ錯体でも同様にパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3** との反応を検討した。

2-4-1 パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅ヒドロキソ錯体との反応；脱水素を経る触媒的環状アルキルパーオキシ錯体生成反応

錯体 **3** と銅ヒドロキソ錯体 **1Cu** を脱水剤(Na_2SO_4)存在下塩化メチレンに溶解させて温度を $-40\text{ }^\circ\text{C}$ から室温まで上昇させた。反応液をそのまま冷却($-80\text{ }^\circ\text{C}$)すると **1Cu** が回収され、さらに溶液を濃縮して再結晶するとパラジウムの配位子が置換基にイソプロピル基を有する場合(**TpⁱPr₂**)には配位子が酸化された単核パラジウム錯体 **23** が得られた(スキーム 2-19)。**23** の構造については後述する各種スペクトル測定及び結晶構造解析の結果から、**TpⁱPr₂** 配位子の金属に近い側のイソプロピル基のメチン水素がパーオキシ化された環状パーオキシ錯体であることを明らかにした。また **23** と同時に単核パラジウムヒドロキソ錯体 **2iPr₂** が生成していることも分かった。一方パラジウムの置換基がメチル基の場合(**Tp^{Me}₂**)は、粗生成物の ^1H -NMR スペクトルから、単核パラジウムクロロ錯体 **24** が生成していることが分かった。

スキーム2-19 パラジウムヒドロパーオキシ錯体**3**と銅ヒドロキソ錯体**1Cu**の反応



23 の IR スペクトルにおいてピリジンの ν_{CN} 振動(1605 cm^{-1})と、 Tp^{R} 配位子の ν_{BH} 振動が三座配位を示す 2539 cm^{-1} に観察された。この他 OH 伸縮振動が観察されないこと以外は原料の **3iPr2** と比較しても特徴的な吸収は見られなかった。

また **23** の FD マススペクトルでは原料の **3iPr2** より分子量が 2 (2H)少ないスペクトルが観察された(図 2-13)。計算値と比較すると、同位体パターンを含めて明らかに 2 水素原子分小さい値となっていることから、前節 2-3 の反応同様何らかの脱水素反応が進行していることが分かる。

図 2-14 に錯体 **23** の ^1H 及び ^{13}C -NMR スペクトルを示す。 ^1H -NMR スペクトルではピリジンとピラゾールのシグナルが見られ、ヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** (6.86 ppm)や **2iPr2** (-1.79 ppm)のような O-H プロトンのシグナルは見られない。また $3.6 \sim 2.7 \text{ ppm}$ 付近のメチン水素の積分値が 1 つ少ない 5H となっており、 1.69 ppm に 2 つのメチル基(6H)が等価にシングレットのピークとして見られた。さらに ^{13}C -NMR スペクトルでは 79.2 ppm に 4 級炭素のシグナルが観察され、イソプロピル基の 1 つが官能基化されてメチン水素が置換されたことを示している。

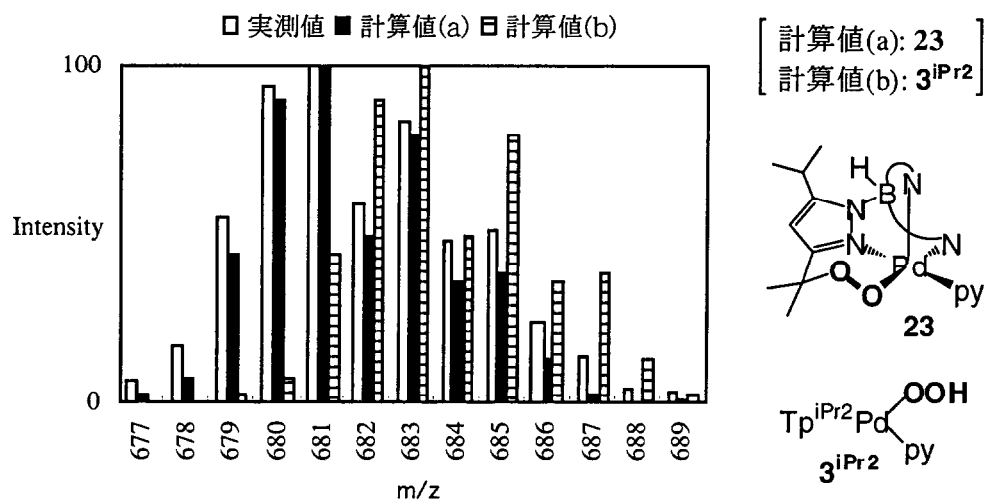


図2-13 **23**のFDマススペクトル

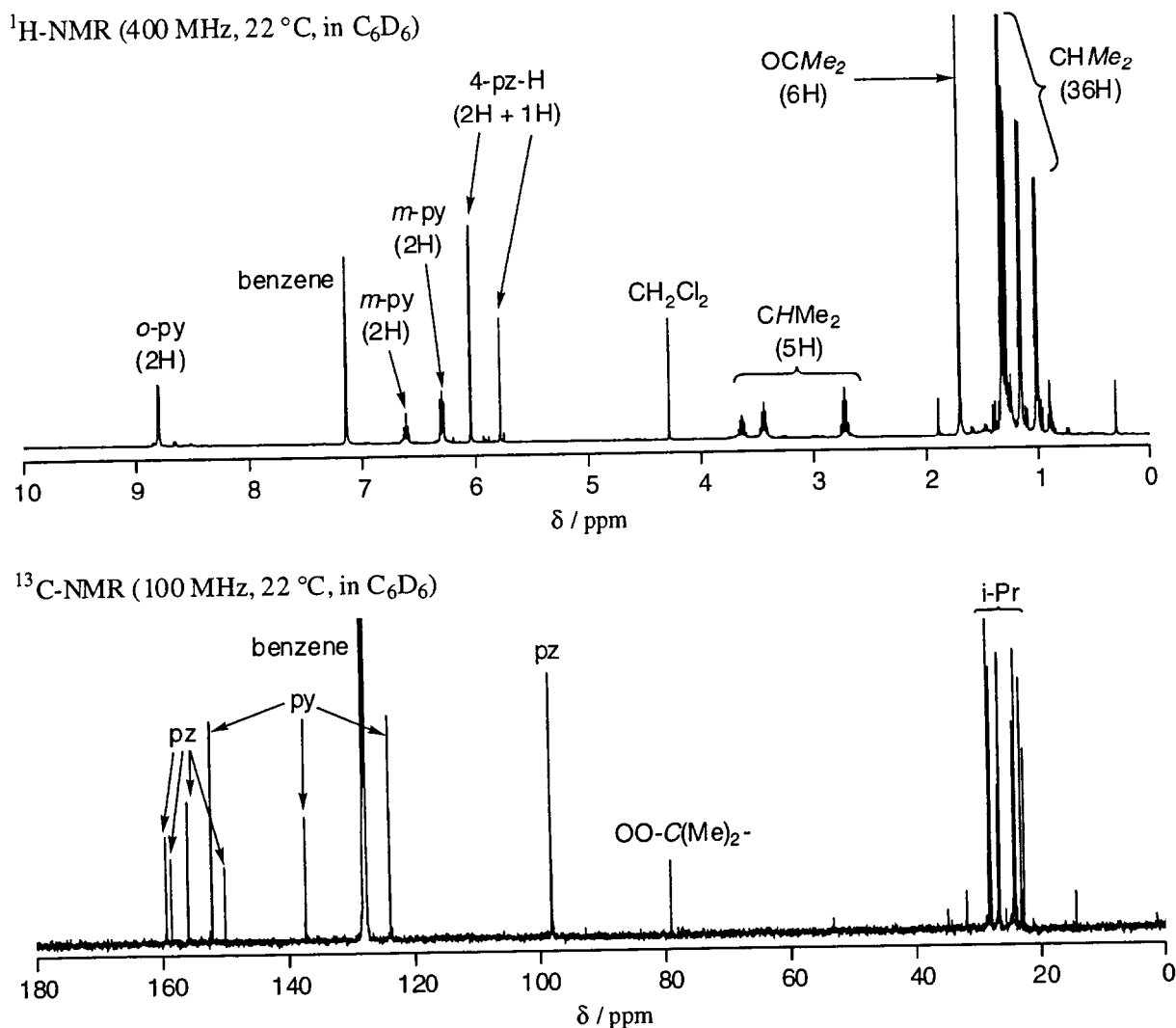
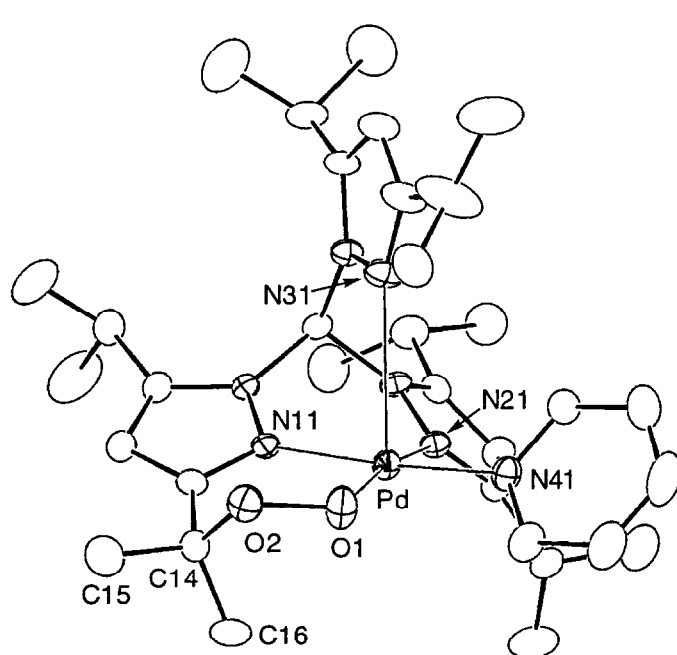


図2-14 23の ^1H 及び ^{13}C NMRスペクトル

以上のスペクトルデータから、23 はイソプロピル基の1つが酸化されて環状のパーオキソ構造となり、ピリジンが存在してなおかつ Tp^{R} が三座配位した五配位パラジウム錯体であることが分かった。

23 の構造はX線結晶構造解析により明らかにした(図 2-15)。IR スペクトルから予想された通り $\text{Tp}^{\text{iPr}2}$ 配位子が三座配位しており、パラジウム中心は正方錐型の配位構造をとっている。パラジウムと配位子の結合は Axial 位の結合長(Pd1-N31)がその他($\sim 2.0\text{\AA}$)より長く $2.925(5)\text{\AA}$ となっている。パーオキソ部分(Pd-O-O-C)の結合距離は、*t*-ブチルパーオキソ錯体のもの [Pd-O: $1.988(4)$; O-O: $1.436(3)$; $1.434(6)\text{\AA}$]^{1a} とほぼ同一である。

図 2-14 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルではピラゾリル環に結合したプロトンのシグナルが 6 ppm 付近に 2:1 の比で観察されているが、結晶構造においては3つのピラゾリル基が非等価な環境にある。この相違については 23 の Tp^{R} 配位子が溶液中での動的挙動を示した結果と推定される(スキーム 2-20)。O1 のトランス位にあるピラゾリル環(N21)が矢印の方向に移動すると N11-Pd1-N41 を主軸とする面対称な三方両錐型五配位中間体 AD となり、ここから N21 がアキシアル位に戻る過程が NMR タイムスケールより速く進行すれば、二つのピラゾリル環 N21, N31 およびジアステレオトピックなメチル基(C15, C16)が等価に観測される事実を説明することができる。

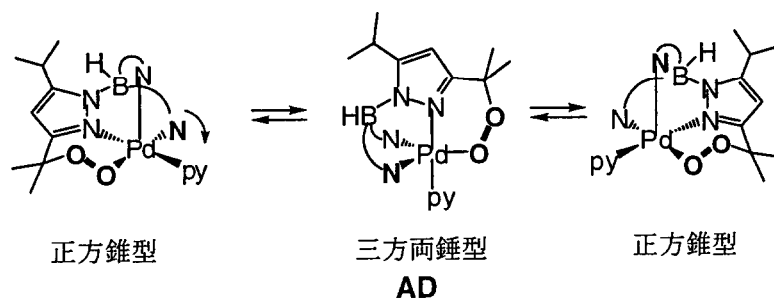


bond lengths (Å) and angles (deg)

Pd1-N11	1.991(4)
Pd1-N21	2.054(5)
Pd1-N31	2.925(5)
Pd1-N41	2.035(5)
Pd1-O1	2.061(5)
O1-O2	1.479(6)
O2-C14	1.455(8)
C14-C15	1.523(9)
C14-C16	1.509(9)
N11-Pd1-N21	89.6(2)
N11-Pd1-N41	173.0(2)
N11-Pd1-O1	91.7(2)
N21-Pd1-N41	95.0(2)
N21-Pd1-O1	169.6(2)
N41-Pd1-O1	84.8(2)
Pd1-O1-O2	118.2(3)
O1-O2-C14	112.2(4)

図2-15 23のX線結晶構造

スキーム2-20 23の動的挙動



このように置換基がイソプロピル基のパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3iPr2** は銅ヒドロキシ錯体 **1Cu** との反応により配位子の酸化が進行することが明らかになった。一方メチル基を有するパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3Me2** からはクロロ錯体 **24** が生成しており、何らかの中間体が溶媒の塩化メチレンと反応したと推定される。THF 中でも反応を行ったが生成物を単離することができなかった。またいずれの場合にも反応後には銅ヒドロキシ錯体 **1Cu** が回収されていることから、この反応では **1Cu** が触媒として作用している可能性があるため、触媒量の銅錯体による反応を検討した。

2-4-2 銅触媒によるパラジウムヒドロパーオキシ錯体の分解反応

2-4-2-1 パラジウムヒドロパーオキシ錯体の触媒的分解反応

上記の反応において銅ヒドロキシ錯体 **15Cu** の量を 20%にして反応を行うと、粗生成物の ¹H-NMR スペクトルから原料のヒドロパーオキシ錯体 **2** は全て消費されて **23** あるいは **24** が生成しており、このことからこの反応は **1Cu** の触媒作用による **2** の分解反応であることが分かった。そこでこの反応が銅ヒドロキシ錯体 **1Cu** の脱水縮合によるものかを調べるために、脱水縮合能のない Tp^{iPr2} を配位子に持つ銅のニトラト錯体 **25** を加えて反応を検討した。

イソプロピル基を有する 3^{iPr2} と **25** (0.2 当量) の反応を $^1\text{H-NMR}$ で追跡すると、 1Cu を用いた場合と同様に 3^{iPr2} が消失して配位子酸化生成物 **23** が生成し、やはり銅錯体は触媒となっていることが明らかとなった(図 2-16)。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 -20°C では反応せず原料錯体 3^{iPr2} のシグナルが観察され(a)、 0°C ではそれが全て消失して複雑なスペクトルとなった(b)。これを室温まで昇温させるとさらにスペクトルが変化して **23** のシグナルが出現したが、同時にヒドロキシ錯体 2^{iPr2} のシグナルも観察された(c)。また 6ppm 付近に見られるピラゾリル環に結合したプロトンシグナルの積分値から、**23** と 2^{iPr2} が 1:1 の比で生成していることが分かった。

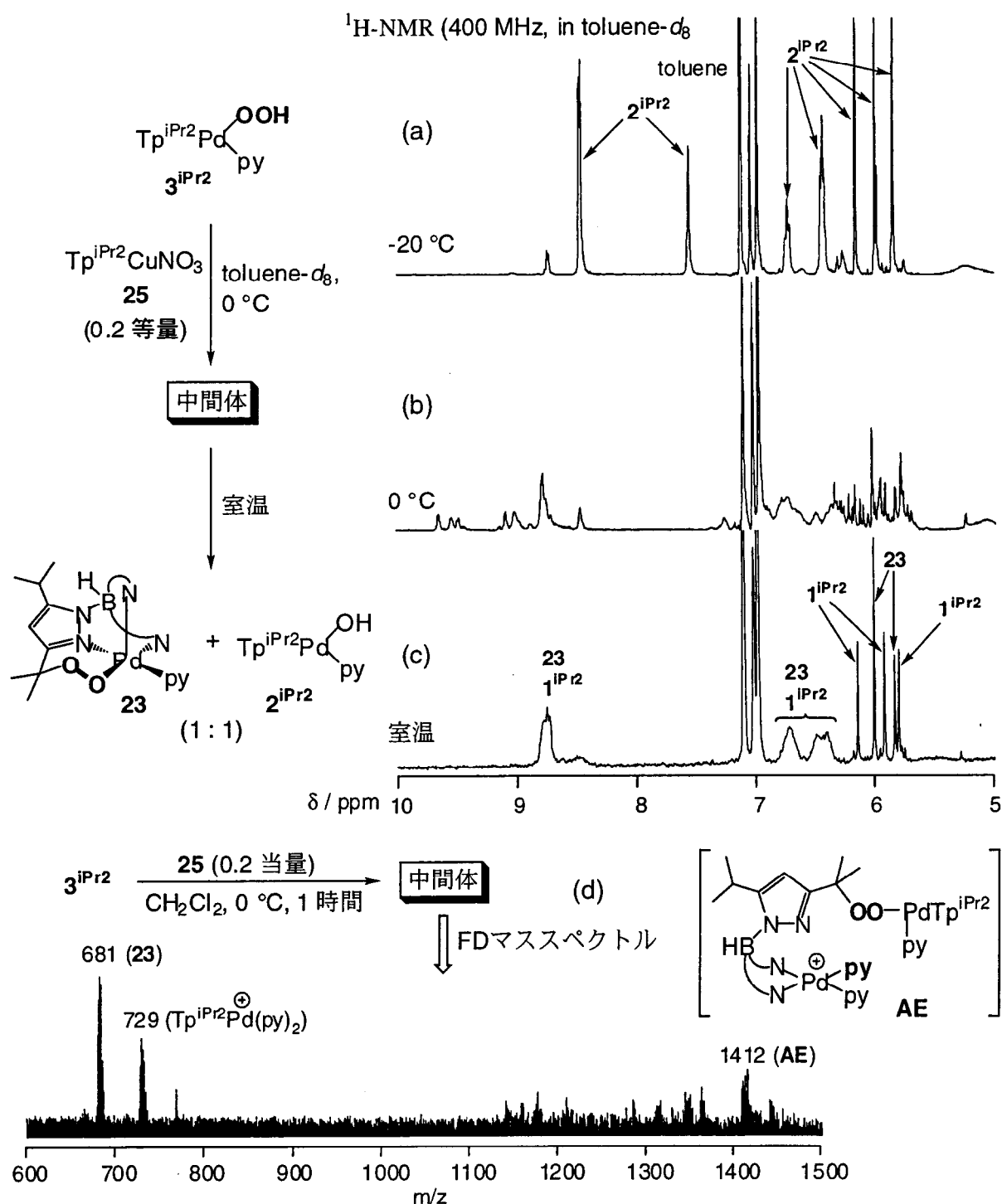


図2-16 3^{iPr2} と触媒量の**25**の反応の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル及びFDマススペクトル

また 0 °C の $^1\text{H-NMR}$ において観察された複雑なスペクトルは中間体のものであると推定され、これを同定する目的で同様な条件(0 °C)で 3iPr_2 の触媒的分解反応を行い、反応溶液の FD マススペクトルを測定した(d)。測定は室温で行ったため、おそらく酸化反応が進行して錯体 **23** のピーク($m/z = 681$)が見られるが、それ以外にも 2 分子のピリジンが配位したカチオン錯体 $[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Pd}(\text{py})_2]^+$ のピーク($m/z = 729$)が見られた。さらにこの 2 つの分子量を足し合わせた値のピーク($m/z = 1412$)が観察されたことから、**23** 及びカチオン錯体はイソプロピル基のメチン水素が引き抜かれてパーオキシ化された二核構造の中間体 **AE** が分解して生成したと考えられる。

2-4-2-2 パラジウムヒドロパーオキシ錯体と銅錯体の反応機構

上述したように脱水縮合反応を起こさない銅ニトラト錯体 **25** を用いてもパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3** の触媒的分解が進行し、この反応では **25** が外圏機構で触媒として作用していることが明らかになった。置換基がメチル基の Tp^{Me_2} を配位子に持つ 3Me_2 の反応については未だ不明な点が残されているが、イソプロピル基を有する 3iPr_2 の場合については **23** と 2iPr_2 が 1:1 の比で生成しており、 3iPr_2 が基質と酸化剤の二通りの役割を果たしていると考えられる。

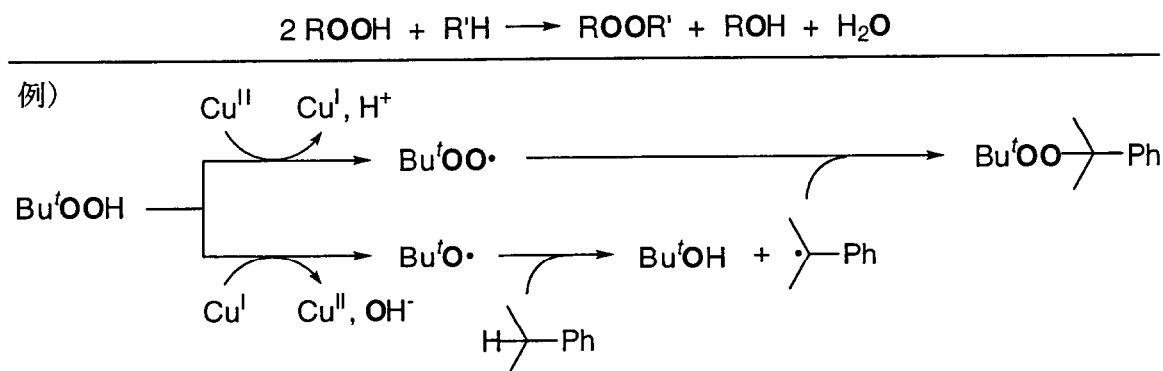
これに関連した反応としてアルキルヒドロパーオキシドの金属塩による触媒的分解を経由するジアルキルパーオキシドの合成が古くから知られている⁸。スキーム 2-21 には銅を触媒とした *t*-ブチルヒドロパーオキシドとクメンから *t*-ブチルクミルパーオキシドが生成する反応を示した。この反応ではまず二価の銅と一価の銅がヒドロパーオキシドを分解し、それぞれパーオキシラジカルとオキシラジカルを発生させる。オキシラジカルは反応性が高くクメンから水素を引き抜いてアルコールとなり、同時に生成した炭素ラジカルがパーオキシラジカルとカップリングして *t*-ブチルクミルパーオキシドとなる。

錯体 3iPr_2 の環状パーオキシ化反応は、スキーム 2-21 と同じ量論関係でパーオキシ錯体 **23** とヒドロキシ錯体 2iPr_2 が生成することから、本反応でも同様な機構で生成していると考えられる(スキーム 2-22)。すなわちパラジウムヒドロパーオキシ錯体 3iPr_2 が銅錯体 **25** の酸化還元触媒作用によりパーオキシラジカル **AF** 及びオキシラジカル **AG** が生成し、**AG** が分子内でメチン水素を引き抜いて **AH** となり、**AF** とラジカルカップリングすれば二核中間体 **AI** となる。そして **AI** 中で酸素配位子が交換することにより環状アルキルパーオキシ自己分錯体 **23** とヒドロキシ錯体 2iPr_2 が生成すると推定され、図 2-16 に示したように実際に **AI** と同様な二核構造構造を含んだ中間体 **AE** が質量分析で検出されている。

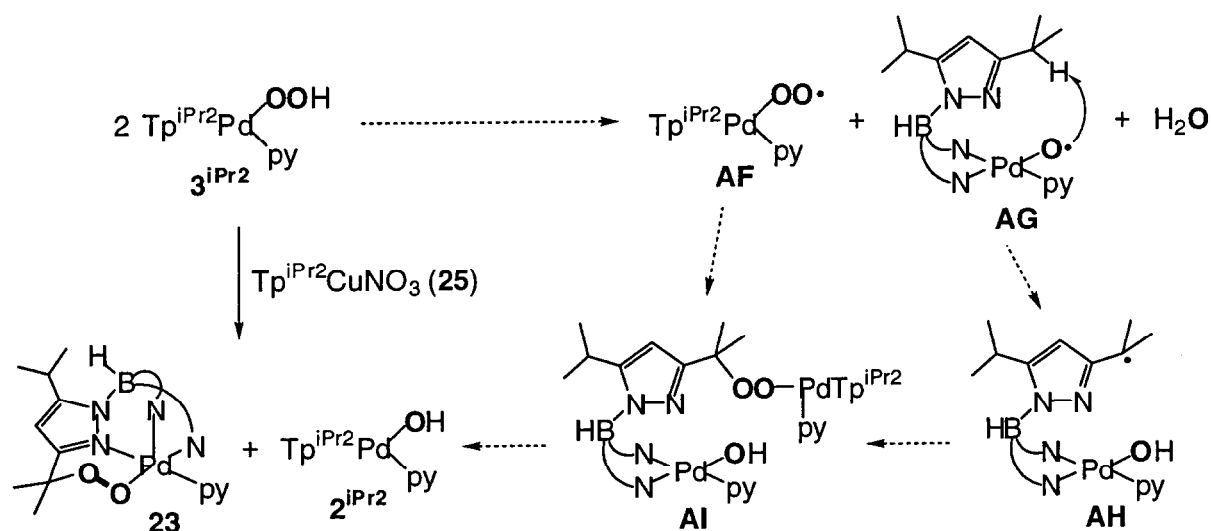
また生成する二種類の酸素ラジカル中間体 **AF**, **AG** のうち、オキシラジカル **AG** が水素引き抜き活性を示す点は 2-1 で述べたアルキルパーオキシ錯体 $11\text{M}^{\text{iPr}_2}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) の推定反応機構(スキーム 2-6)と共通する点であり、あわせてメタロキシラジカル種の水素引き抜き活性を特徴づける結果となっている。

以上示したようにパラジウムヒドロパーオキシ錯体 3iPr_2 と銅ヒドロキシ錯体 **1Cu** の反応はコバルト・ニッケル錯体 **1Co**, **1Ni** とは異なり異種二核錯体は生成しなかった。これは 1 価の酸化状態をとりやすい銅の性質により、脱水縮合反応よりも外圏機構でのヒドロパーオキシ種の分解反応が優先したためと推定され、ヒドロパーオキシ錯体 **3** はアルキルヒドロパーオキシドと同様な反応経路を経て分解することが明らかとなった。

スキーム2-21 銅触媒によるアルキルヒドロパーオキシドの分解反応



スキーム2-22 銅触媒による 3^{iPr_2} の分解反応



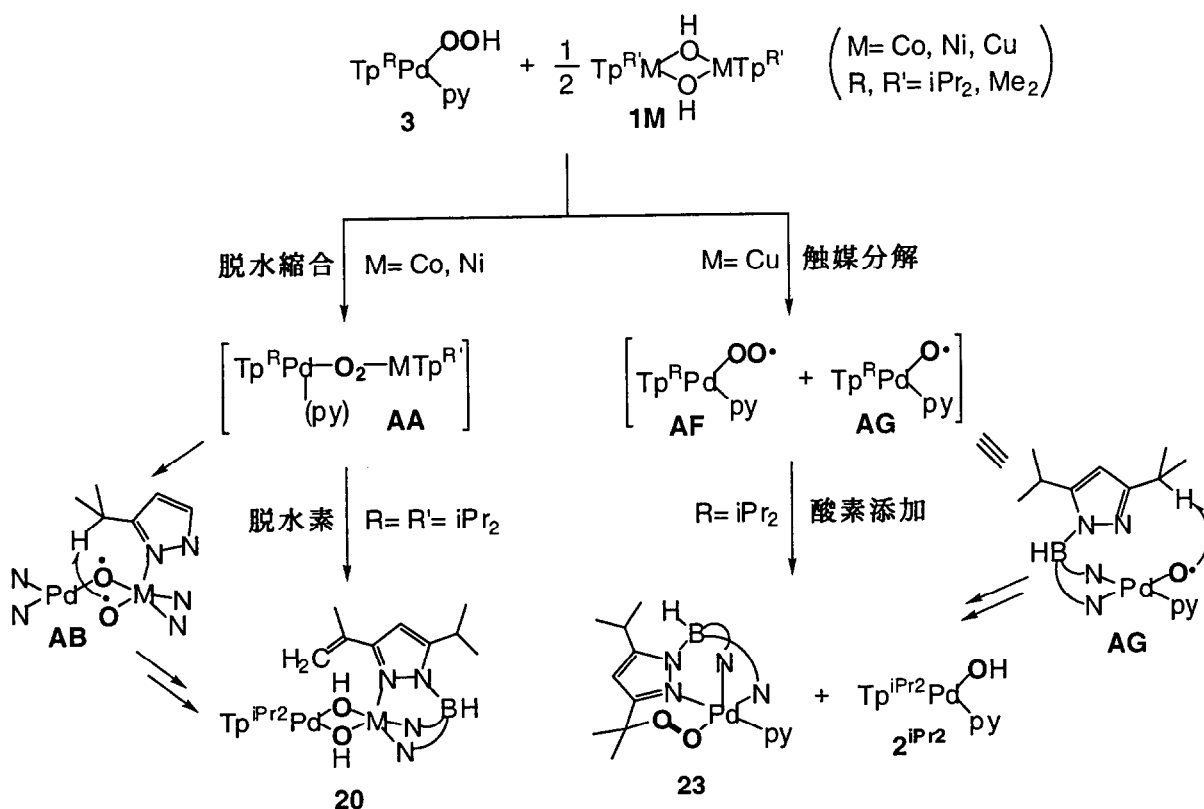
2-5 結論

本研究で行ったパラジウムヒドロパーオキシ錯体 **3** とコバルト、ニッケル、及び銅のヒドロキソ錯体 **1M** の反応では、期待した異種二核架橋パーオキシ種を単離・検出することはできなかったが、金属あるいは Tp^{R} 配位子の置換基の種類によって異なる反応性を示すことが分かった(スキーム 2-23)。

ヒドロキソ錯体 **1M** の中心金属がコバルト・ニッケルの場合には、おそらく脱水縮合により生成する異種二核パーオキシ中間体 **AA** を経由して置換基のイソプロピル基の脱水素反応が進行することが明らかになった。この脱水素反応の活性についてはコバルトとニッケルでは差が見られ、またこれまで当研究室が報告してきた酸素錯体の配位子酸化反応とは様式(酸素添加)が異なることが分かった。

一方銅ヒドロキソ錯体 **1Cu** との反応では脱水縮合は進行せずに、銅の酸化・還元特性に基づいた外圏機構でのヒドロパーオキシ錯体の分解反応が進行し、イソプロピル基が酸素添加された生成物 **23** が得られた。

スキーム2-23 Pdヒドロパーオキシ錯体**3**とCo, Ni及びCuヒドロキシ錯体**1M**の反応



これら一連の反応では中間体となる酸素錯体の同定には至っていないが、配位子酸化生成物の単離・構造決定によりその酸化反応機構はいずれの場合においてもメタロキシラジカル種による水素引き抜きが鍵段階であることが予想される。また **20** や **23** などの生成物は異なる金属を用いて反応を行うことで得られたものであり、この結果はより包括的な金属酸素種の性質の理解につながる結果である。

参考文献

- (1) (a) Akita, M.; Miyaji, T.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1005.
(b)宮地太一 修士論文 東京工業大学 平成10年度
- (2) (a) Thewalt, U.; Marsh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6364. (b) Le Carpentier, J. -M.; Mitschler, A.; Weiss, R. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1288. (c) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Ferrer, J.; Modrego, J.; Perales, M.; Lahoz, F. J.; Atencio, R.; Oro, L. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 575. (d) Wada, A.; Harata, M.; Hasegawa, K.; Jitsukawa, K.; Masuda, H.; Mukai, M.; Kitagawa, T.; Einaga, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 798. (e) Akita, M.; Miyaji, T.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1999**, 813. (f) Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3074. (g) Wick, D. D.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11900. (h) Guzei, I. A.; Bakac, A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2390.
- (3) Hikichi, S.; Komatsuzaki, H.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4699.
- (4) (a) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10567. (b) Hikichi, S.; Yoshizawa, M.; Sasakura, Y.; Komatsuzaki, H.; Moro-oka, Y.; Akita, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5011.
- (5)大図佳子 修士論文 東京工業大学 平成12年度
- (6) Tyeklár, S.; Jacobsen, R. R.; Wei, N.; Murthy, N. N.; Zubieta, J.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2677.
- (7) (a) Ugo, R.; Conti, F.; Cenini, S.; Mason, R.; Robertson, G. B. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 1498. (b) Cook, C. D.; Cheng, P.-T.; Nyburg, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2123. (c) Kashiwagi, T.; Yasuoka, N.; Kasai, N.; Kakudo, M.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Chem. Soc. D* **1969**, 743. (d) Cook, C. D.; Cheng, P.-T.; Nyburg, S. C.; Wan, K. Y. *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 3772. (e) Bhaduri, S.; Casella, L.; Ugo, R.; Raithby, P. R.; Zuccaro, C.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1624. (f) Ferguson, G.; Parvez, M.; Monaghan, P. K.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 267. (g) Read, G.; Urgelles, M.; Galas, A. M. R.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 911. (h) Strukul, G.; Michelin, R. A.; Orbell, J. D.; Randaccio, L. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3706. (i) Ferguson, G.; Parvez, M.; Monaghan, P. K.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1985**, 4, 1669. (j) Pandolfo, L.; Paiaro, G.; Valle, G.; Ganis, P. *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 59. (k) Pizzotti, M.; Cenini, S.; Ugo, R.; Demartin, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 65. (l) Dieck, H. T.; Fendesak, G.; Munz, C. *Polyhedron* **1991**, 10, 255. (m) Davies, M. S.; Hambley, T. W. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5408. (n) Litz, K. E.; Banaszak Holl, M. M.; Kampf, J. W.; Carpenter, G. B. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6461. (o) Wick, D. D.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11900. (p) Valentine, J. S. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 235. (q) Dieck, H. T.; Fendesak, G.; Munz, C. *Polyhedron* **1991**, 10, 255. (r) Pizzotti, M.; Cenini, S.; Ugo, R.; Demartin, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 65. (s) Hashimoto, K.; Nagatomo, S.; Fujinami, S.; Furutachi, H.; Ogo, S.; Suzuki, M.; Uehara, A.; Maeda, Y.; Watanabe, Y.; Kitagawa, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1202.
- (8) Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, **1981**, Academic Press, New York.

第 3 章

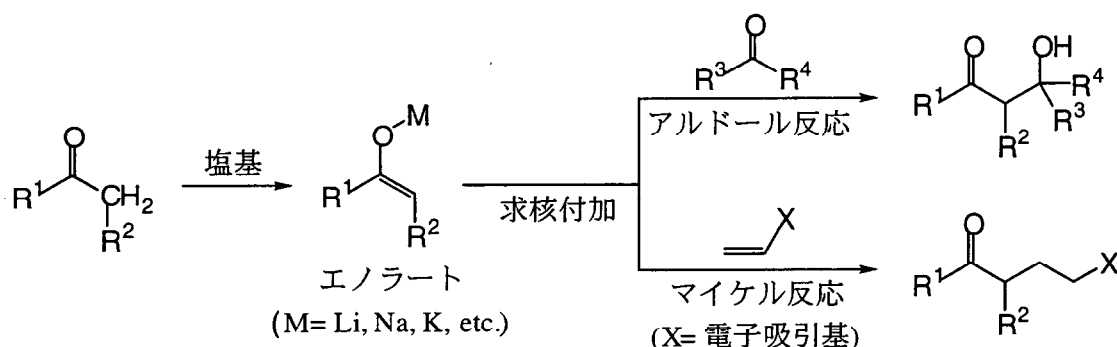
Pd, Co, Ni エノラート錯体の合成と反応性

3-1 緒言 遷移金属エノラート錯体の研究

3-1-1 エノラートの反応

エノラートアニオンは有機合成化学においてアルドール反応、マイケル反応等の炭素—炭素結合形成反応の炭素求核剤として古くから用いられてきた(スキーム 3-1)¹。一般的にエノラートはアルカリ金属を含む強塩基をケトンに作用させることでカルボニル基の α 位のプロトンが引き抜かれて生成し、カウンターカチオンとしてはアルカリ金属がそのまま残る。エノラートはケトン、アルデヒド、あるいは電子欠損なアルケンなどの極性の高い求電子剤に対して求核付加を起こして新たに C-C 結合を形成することができる。

スキーム3-1 エノラートの反応



エノラートアニオンの負電荷は共鳴効果により酸素原子から炭素原子上に非局在化することができ(図 3-1)、このカルボアニオンとしての安定性がケトンの酸性度を決定する一つの要因となっている。有機合成でエノラートのカウンターカチオンとして主に用いられるリチウム、ナトリウム、あるいはカリウム等は酸素原子とイオン結合するが、このカチオンを遷移金属に置き換えたエノラート錯体は金属が酸素原子だけでなく炭素原子と共有結合を形成したものが知られている。このエノラートアニオンと金属カチオンの結合形態については HSAB の概念で説明できる。すなわちアルカリ金属のようなハードなカチオンはより電気陰性度の高い酸素原子と結合しやすく、ソフトな遷移金属カチオンの場合には炭素原子と結合することが可能になる。このような遷移金属エノラート錯体は典型金属のエノラートには見られない反応性を示すことが期待され、例えば典型金属エノラートが上述の通りケトン、エノンなどの極性有機基質としか反応しないのに対し、遷移金属エノラートは本質的にオレフィン、アセチレンなどの極性の低い不飽和炭化水素を配位できるため、もしこれらとカップリング反応が進行すれば、有機合成化学の世界は大きく広がることになる。

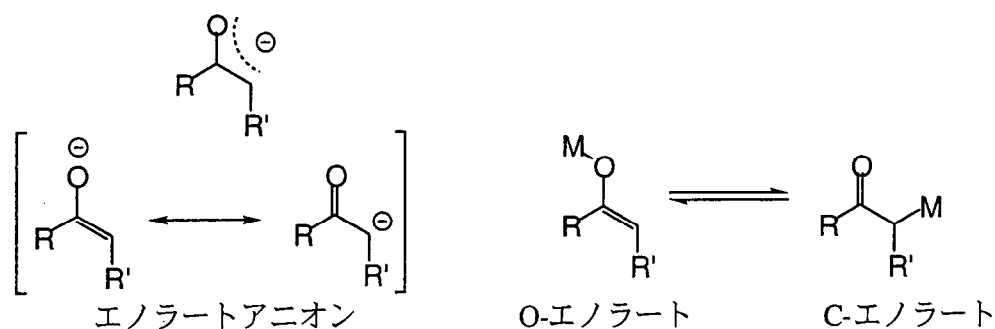
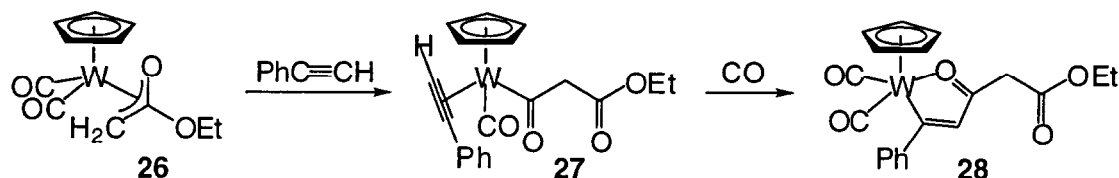


図3-1 エノラートアニオン

遷移金属エノラートの化学は 1980 年代頃から盛んに合成研究が行われてきた²。例えば初期に Bergman らによって報告されたタングステンエノレート錯体 **26** への CO 及びアセチレンの挿入による **27**, **28** の合成は、有機金属錯体の基本的かつ重要な反応がエノレート錯体においても利用できることを示した(スキーム 3-2)^{2p}。

スキーム3-2 遷移金属エノレート錯体の反応

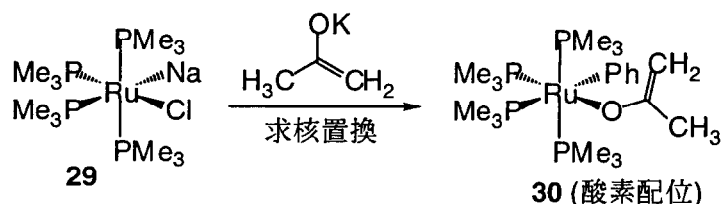


3-1-2 遷移金属エノレート錯体の合成

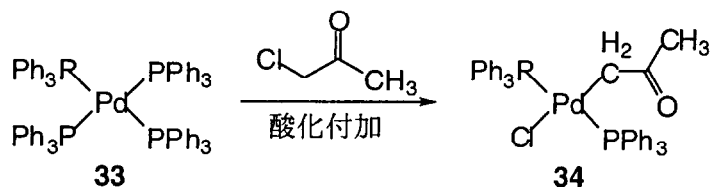
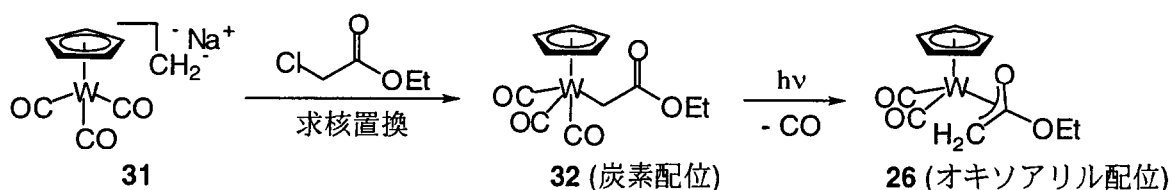
遷移金属エノレート錯体の合成には主に(1)アルカリ金属エノレートと遷移金属ハライド錯体の金属交換反応、(2)低原子価金属へのβ-オキシハライドの酸化付加反応、及び(3)ヒドロキシ錯体とカルボニル化合物の脱水縮合反応が用いられる(スキーム 3-3)。

スキーム3-3 遷移金属エノレート錯体の合成法

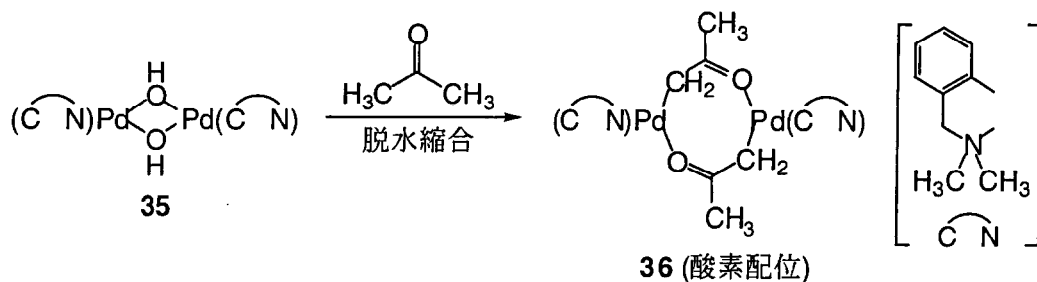
(1) アルカリ金属エノレートと遷移金属ハライド錯体の金属交換反応



(2) 低原子価金属のβ-オキシハライドへの酸化付加反応



(3) ヒドロキシ錯体とカルボニル化合物の脱水縮合反応



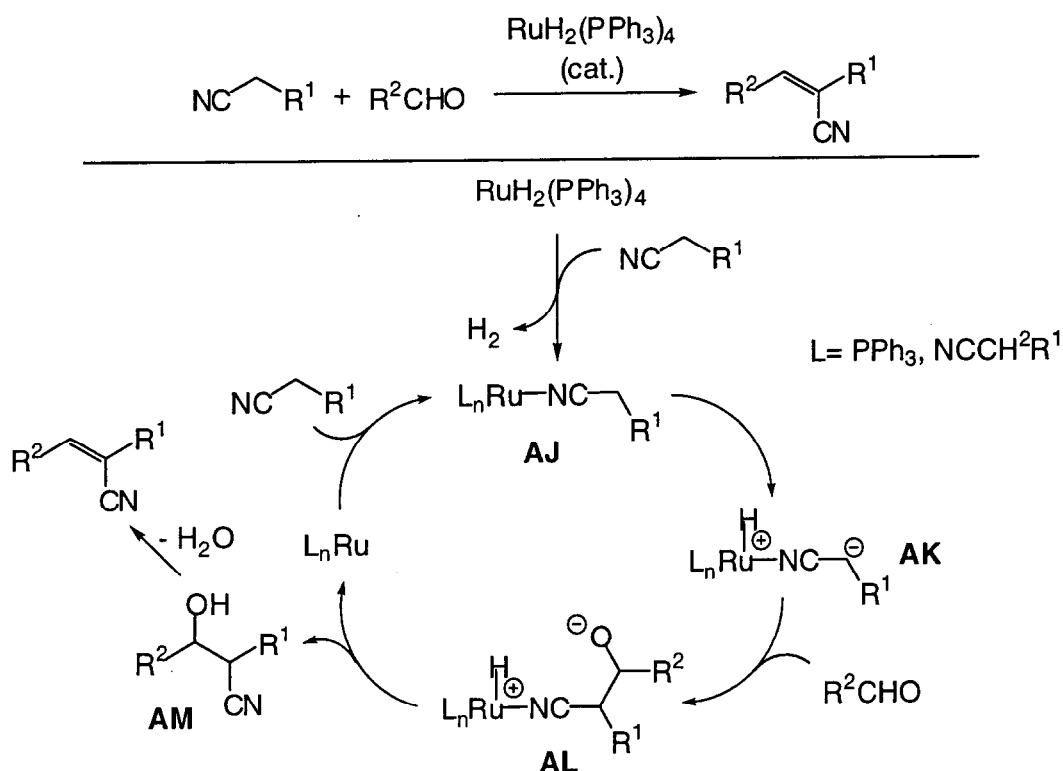
例をあげると(1)の方法を用いてルテニウムクロロ錯体 **29** とアセトンエノラートの置換反応により酸素配位エノラート錯体 **30** が合成されている^{2h}。(2)に分類される合成法としては、アニオン性のタングステン錯体 **31** と α -クロロエステルの置換反応で炭素配位エノラート錯体 **32** が合成され、紫外光照射によりカルボニル基を脱離させることで、スキーム 3-2 の反応に用いられたオキソアリル配位錯体 **26** が生成する^{2p}。さらに、0 価のパラジウムホスフィン錯体 **33** のへの β -オキソハライドの酸化付加により炭素配位錯体 **34** が生成する反応もこの範疇に分類される^{9a}。また第 1 章で示したヒドロキソ錯体の脱水縮合反応(3)も利用されており、二核パラジウム μ -ヒドロキソ錯体 **34** とアセトンの反応により、炭素配位エノラートの酸素原子がもう一つの金属に配位した二核錯体 **35** が合成されている^{9b}。このようにして得られるエノラート錯体の配位構造については金属とエノラートの電子的・立体的性質あるいは合成法により異なり、酸素配位、炭素配位、及びオキソアリル配位が知られている。

3-1-3 遷移金属エノラート錯体の反応

遷移金属エノラート錯体の量論的反応ではスキーム 3-2 に例を示したような一酸化炭素、アルケン、アセチレン、ニトリル等の不飽和結合の挿入反応、あるいは芳香族ハロゲン化物の置換反応など、典型金属エノラートには見られない反応がしばしば起こり、またこれらの反応を素反応とする触媒サイクルの研究も活発に行われている。

村橋らは 2 価のルテニウムヒドリド錯体 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ を触媒とした中性条件でのニトリルのアルドール反応及びマイケル反応を報告している(スキーム 3-4)^{3, 4}。この触媒反応の機構は詳細に調べられており、ヒドリド錯体にニトリルが配位して水素分子が脱離することで生成する 0 価のルテニウム錯体 **AJ** が活性種であると推定されている。続いて配位したニトリルの α 位の C-H 結合にルテニウムが酸化付加して生成するシアノカルボアニオン(エノラート)錯体 **AK** は実際に単離・構造決定された。さらにエノラートがアルデヒドへ求核付加し

スキーム3-4 Ru錯体を用いた触媒的アルドール反応

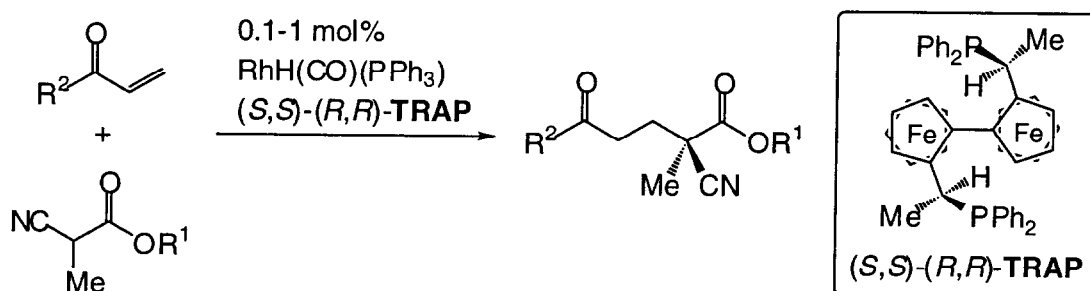


たあと(AL)アルドール体 **AM** が還元脱離して 0 価のルテニウムが再生し、触媒サイクルが完成する。この中性条件で進行する反応は基質の酸性度(pK_a)によらずケトンなどが共存してもニトリルを有するものが優先的に活性化される官能基選択的な反応であり、塩基触媒による反応とは大きく異なる。

これと同様な触媒的アルドール・マイケル反応が 1 価のロジウムヒドリド錯体を用いても進行することが報告され、さらにキラルなホスフィン配位子を導入した不斉触媒反応も開発されている(スキーム 3-5)⁵。

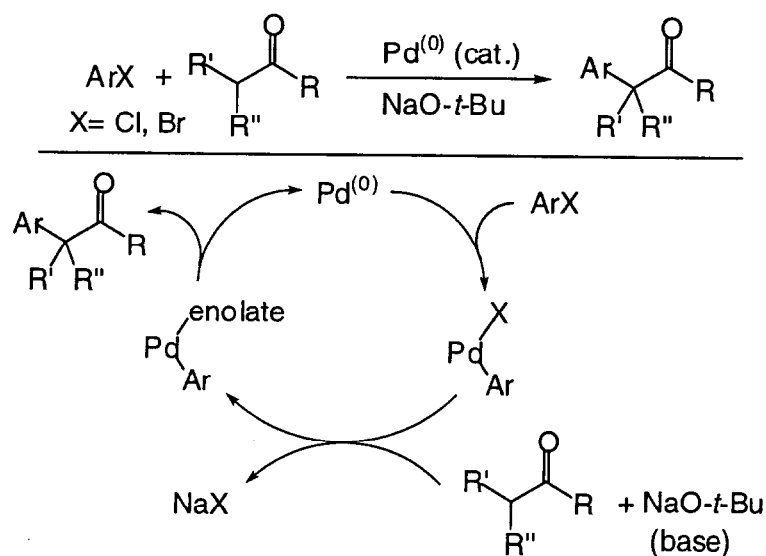
これらのルテニウムやロジウムを用いた反応ではシアノ基を持たない基質を用いた場合には触媒活性がないと報告されているが、溶媒にアセトニトリルを用いることで反応が進行することがその後他のグループによって明らかにされている⁶。

スキーム3-5 Rh触媒を用いた不斉マイケル反応



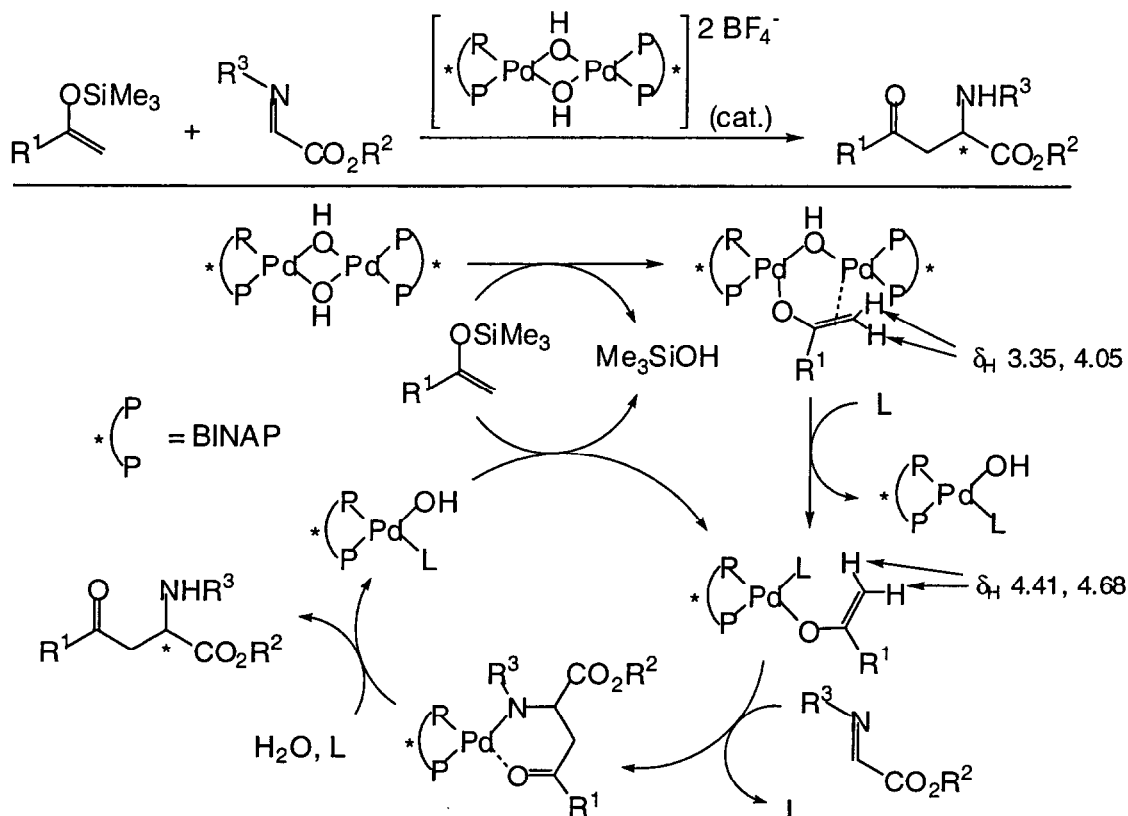
他にエノラート錯体を中間体とする反応として、パラジウムを触媒としたケトンのアリール化が Hartwig と Buchwald らによって報告されている(スキーム 3-6)⁷。典型金属エノラートの求核置換反応はハロゲン化アリールに対しては進行せず、炭素配位エノラート錯体がいわゆるクロスカップリングを行うことでこの反応が実現されている。反応機構としては、0 価のパラジウムにハロゲン化アリールが酸化付加し、ハロゲンの置換反応により生成したエノラート錯体が還元脱離することで生成物と 0 価のパラジウムとなる。またこの反応も不斉配位子を用いることでキラルな生成物が得られている。

スキーム3-6 Pd触媒を用いたケトンのアリール化反応



第一章でも示したが、袖岡らにより報告されたパラジウムヒドロキソ錯体による触媒的不斉 Mannich タイプの反応(スキーム 3-7)⁸ は酸素配位エノラート中間体を経由すると推定されている。中間体のエノラート錯体については ¹H-NMR スペクトルにおいてオレフィン領域にシグナルが観察されたことから、酸素配位していることが明らかにされた。

スキーム3-7 Pdヒドロキソ錯体を用いた触媒的不斉Mannichタイプ反応



前述したように遷移金属エノラート錯体は酸化付加、還元脱離、あるいは不飽和結合の挿入などが起こり、またスキーム 3-5 の例にも見られるようにキラルな配位子を導入することで不斉触媒反応も達成されており、補助配位子による反応中間体の立体制御も可能である。これらは典型金属エノラートには見られない性質であり、新しい触媒反応の開発という観点からもエノラート錯体の構造・反応性の研究は極めて重要である。

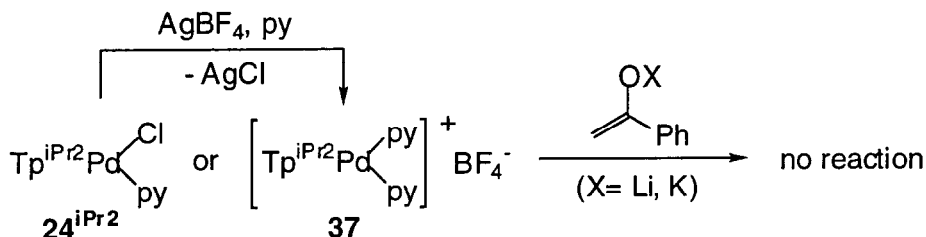
ところで第1章の 1-3-5 で述べたように我々の研究室では白沢、吉満らにより Tp^{R} を配位子に持つヒドロカルビル錯体の合成研究が行われた。その結果、四面体型の配位不飽和有機金属錯体が単離され、 Tp^{R} 配位子が有機金属錯体の配位子としても興味深い性質を有していることが明らかにされた。

そこで本研究では官能性有機基であるエノラートを配位子に持つ Tp^{R} 錯体の合成を行い、その構造や反応性を検討することにした。そのような錯体が得られれば、特異な配位特性を持つ Tp^{R} を補助配位子として用いることで新しい構造や反応性を示すことが期待される。 Tp^{R} 配位子には置換基としてイソプロピル基及びメチル基を有する2種類を用い、これにより金属周辺の立体障害がエノラートの配位構造・反応性に差が生じると期待される。また中心金属には、前駆体となるクロロ錯体($\text{Tp}^{\text{R}}\text{M-Cl}$)やヒドロキソ錯体($\text{Tp}^{\text{R}}\text{M-OH}$)が安定に得られる第一周期のコバルトとニッケル、及び第二周期のパラジウムを選択した。

3-2 エノラートパラジウム錯体の合成と性質

まず置換基がイソプロピル基の配位子(Tp^{iPr_2})を持つパラジウムエノラート錯体の合成を検討した(スキーム 3-8)。合成法としてはクロロ錯体 **24iPr2** とアセトフェノンのリチウム及びカリウムエノラートとの金属交換を試みたが、反応は進行せず原料の **24iPr2** が回収された。そこでクロロ配位子を銀塩で引き抜いて生成させたカチオン錯体 **37** を単離し、同様にケトンエノラートとの反応を試みたがやはり反応は進行せず **37** が回収されたのみであった。

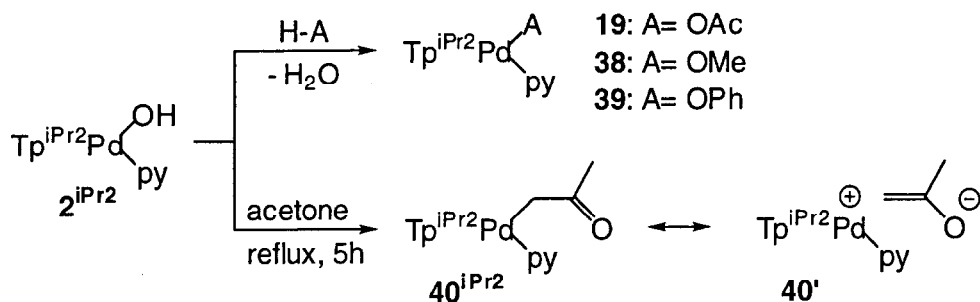
スキーム3-8 パラジウム錯体と典型金属エノラートの反応



ところで当研究室ではパラジウムヒドロキソ錯体 **2iPr2** が酢酸やアルコールと反応して脱水縮合生成物 **19**, **38**, **39** を与えることを明らかにしている(スキーム 3-9)。また前節で記したようにヒドロキソ錯体とケトン類の脱水縮合はエノラート錯体の合成法として実際に用いられていることから、この方法による合成を検討した。原料錯体 **2iPr2** をアセトンに溶解させて攪拌すると、アルコールや酢酸の場合とは異なり室温では反応しなかったが、5時間加熱還流し濃縮することで黄色錯体 **40iPr2** が得られた。**40iPr2** は再結晶による生成物の単離はできなかったが、粗生成物の IR スペクトルを測定したところ、 1662 cm^{-1} にカルボニルの強い吸収が見られた。この値は一般的な炭素配位パラジウムエノラートの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の範囲内 ($1634\sim 1685$)⁹ にあり、通常のケトンの吸収波数($1725\sim 1705$)と比較して 50 cm^{-1} 程度低波数シフトしている。これは金属からの逆供与により双極イオン型構造 **40'**が寄与するためである。さらに二座配位した Tp^{R} 配位子の B-H 伸縮振動の吸収(2479 cm^{-1})とピリジンの吸収(1608 cm^{-1})も見られた。このことから生成物 **40iPr2** はピリジンの配位した単核パラジウムにエノラートが炭素配位した錯体であると推定した。しかし $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいては多くのシグナルが見られ、複数の化合物の混合物となっていると予想される。

このようなアルコール、カルボン酸とアセトンの反応性の差については基質の酸性度が影響していると考えられる。すなわちスキーム 3-9 の反応に用いた基質は酢酸($\text{pK}_a=4$)、フェノール($\text{pK}_a=10$)、メタノール($\text{pK}_a=15$)、アセトン($\text{pK}_a=19$)の順に酸性度が低下し、同時にヒドロキソ錯体 **2iPr2** との反応性が低下したものと推定される。そこでアセトンよりも格段に酸性度の高い活性メチレン化合物との脱水縮合を検討した。

スキーム3-9 ヒドロキソ錯体**2iPr2**の脱水縮合



3-2-1 Tp^{iPr_2} を配位子とするヒドロキソ錯体と活性メチレン化合物の脱水縮合反応

活性メチレン化合物は2つの電子吸引基(ケトン、エステル、ニトリル等)が1つのメチレンに結合した化合物の総称であり、置換基の誘起効果及び共役アニオンの共鳴安定化によりメチレンのプロトンがアルコール(フェノール)に匹敵する酸性度を示す。第一章で述べたように脱水縮合は本質的には酸—塩基の中和を原動力とした平衡反応であるため、より酸性度の高い活性メチレン化合物を用いることで効率的に反応が進行することが期待される。

本研究で用いた活性メチレン化合物はベンゾイルアセトニトリル(**41a**)、マロニニトリル(**41b**)、シアノ酢酸メチル(**41c**)、ジメドン(**41d**)、アセト酢酸メチル(**41e**)、及びマロン酸ジメチル(**41f**)であり、3種類の電子吸引基(ニトリル、ケトン、エステル)を組み合わせたものである。これらとヒドロキソ錯体 2^{iPr_2} と反応させた結果マロン酸ジメチル(**41f**)以外は速やかに脱水縮合が進行し、再結晶により以下議論するように窒素ないしは酸素で配位したエノラート錯体 42^{iPr_2} 及び 43^{iPr_2} と同定されたオレンジ—黄色の固体が得られた(スキーム 3-10)。生成物の IR 及び NMR スペクトルのデータを表 3-1 に示す。

スキーム3-10 $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOH}$ (2^{iPr_2})と活性メチレン化合物(**62**)の反応

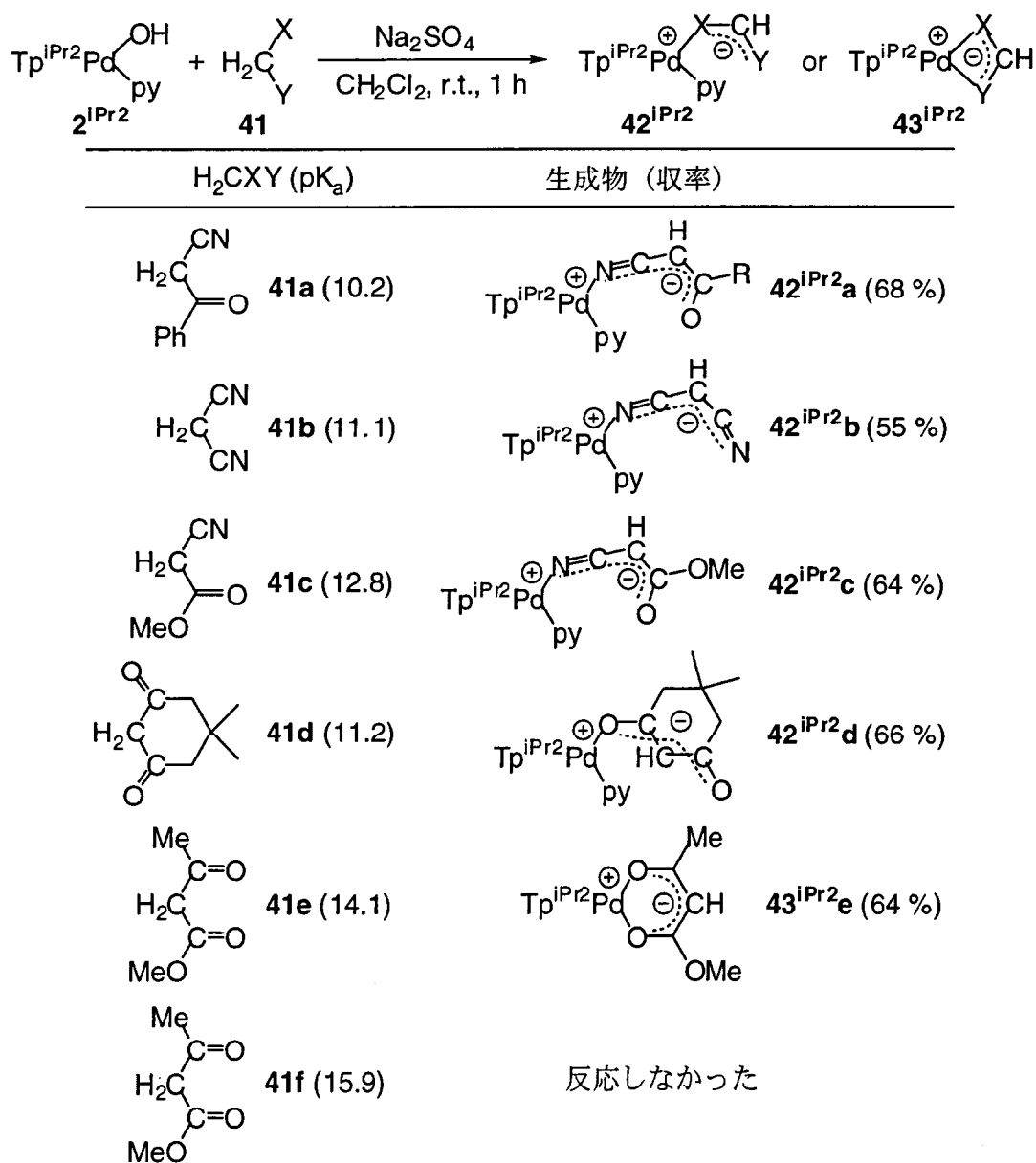


表3-1 Tp^{iPr_2} を配位子とするパラジウムエノラート錯体のスペクトルデータ

錯体	IR/cm ⁻¹ ^a			¹ H NMR/ δ_{H} ^b		¹³ C NMR/ δ_{C} ^c
	ν_{BH}	ν_{py}	enolate	4-pz-H	enolate	enolate
42^{iPr2}a	2545 2486	1608	2185 (ν_{CN})	5.74 5.85 5.95	4.29 (CH)	51.0 (d, $J = 169$, CH), 136.2 (s, CN), 188.7 (s, C=O)
42^{iPr2}b	2545 2485	1607	2189 (ν_{CN}) 2110 (ν_{CN})	5.72 5.83 5.96	1.96 (CH)	6.3 (d, $J = 180$, CH), 125.2 (s, CN), 143.5 (s, Pd-NC)
42^{iPr2}c ^{d, e}	2533 2485	1606	2139 (ν_{CN}) 1646 (ν_{CO})	5.72 5.84 5.97	2.92, 2.68 (CH) 3.32, 3.37 (OMe)	34.3, 34.4 (d $\times$ 2, $J = 173$, CH), 49.5, 49.8 (q $\times$ 2, $J = 144$, OMe), 139.9, 140.5 (s $\times$ 2, CN), 173.2, 173.9 (s $\times$ 2, C=O)
42^{iPr2}d	2479		1617 (ν_{CO})	5.72 5.82 6.02	4.85 (CH) 0.62, 0.65 (Me)	27.9 (q, $J = 125$, CMe ₂), 32.2 (s, CMe ₂), 47.5, 50.3 (d $\times$ 2, $J = 126$, CH ₂), 104.0 (d, $J = 158$, CH), 188.5, 197.4 (t $\times$ 2, $J = 5$, C=O)
43^{iPr2}e	2545		1599 (ν_{CO})	5.75 (1H) 5.82 (2H) 3.56 (OMe)	4.79 (CH) 1.83 (Me)	25.0 (q, $J = 127$, CO ₂ Me), 52.2 (q, $J = 146$, OMe), 84.7 (d, $J = 162$, CH), 171.0, 186.6 (s $\times$ 2, C=O)

^aObserved as KBr pellets. ^bObserved at 400 MHz in CDCl₃ at room temperature. ^cObserved at 100 MHz in CDCl₃ at room temperature. ^dNMR spectra was observed at -50 °C in CD₂Cl₂. ^eA mixture of stereoisomers (see text).

3-2-1-1 シアノ化合物から得られた錯体のスペクトル的特徴

電子吸引基としてシアノ基を有する活性メチレン化合物の脱水縮合により得られた生成物 **42^{iPr2}a-c** の IR スペクトルでは、ニトリルの三重結合の伸縮振動が原料 **41a-c** よりも低波数側に見られ(ν_{CN} , **42^{iPr2}a-c** < 2200 cm⁻¹ < **41a-c**)、**42^{iPr2}c** のスペクトルではカルボニル基の C=O 伸縮振動も低波数側にシフトしていた(ν_{CO} , **42^{iPr2}c** < 1700cm⁻¹ < **41c**) (図 3-2)。さらに **42^{iPr2}a-c** はパラジウムに配位したピリジンのピークが観測され、 Tp^{iPr_2} 配位子の B-H 伸縮振動が 2500 cm⁻¹ を境に 2 本見られたことから Tp^{iPr_2} が 2 座配位と 3 座配位したものが共存しており、**42^{iPr2}a-c** の IR スペクトルを塩化メチレン中で測定しても 2 本の B-H 伸縮振動が見られ、2 座配位と 3 座配位が平衡状態にあると考えられる。このような Tp^{iPr_2} の動的挙動については後で述べる ¹H-NMR スペクトルからも推測される。

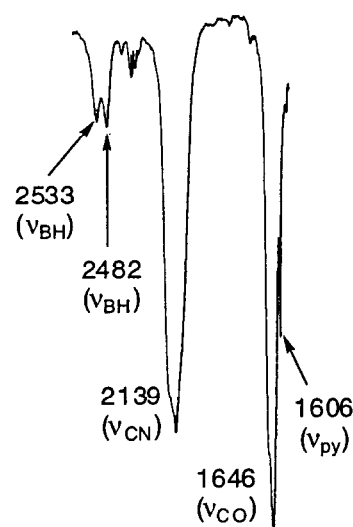
図3-2 **42^{iPr2}c**のIRスペクトル

図 3-3 に **42^{iPr2}a** の NMR スペクトルを示すが、これを含めた **42^{iPr2}a-c** の ¹³C NMR スペクトルにおいて C-H のシグナル(**42^{iPr2}a**: 51.0 ppm: **42^{iPr2}b**: 6.3 ppm: **42^{iPr2}c**: 34.3, 34.4 ppm)のカップリング定数($J = 169\text{--}180$ Hz)が炭素の sp² 混成状態を示唆するダブルットのピークとして観測され、さらにニトリルの炭素のシグナルが通常値(125 ppm)よりも低磁場側にシフトしていた(136.2 ~ 143.5 ppm)。

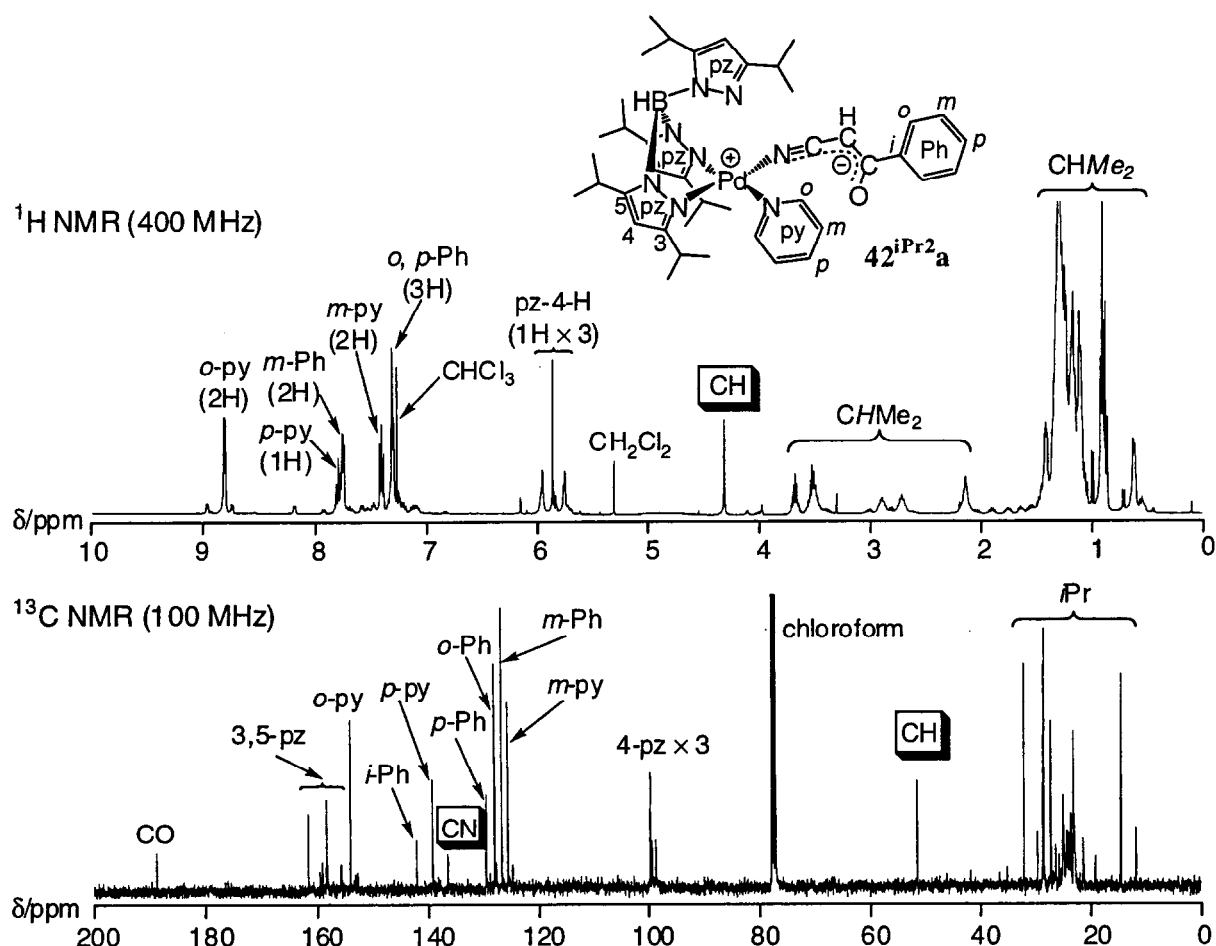


図3-3 $42^{iPr_2}a$ のNMRスペクトル ($CDCl_3$, 室温)

以上のような IR スペクトルでの $C\equiv N$ 伸縮振動の低波数シフト、及び ^{13}C NMR スペクトルでのニトリルの炭素の低磁場シフトは、村橋³と小宮⁴によって報告されている窒素配位ルテニウムエノラート錯体のものと一致していることから、 $42^{iPr_2}a-c$ は窒素原子がパラジウムに配位したエノラート錯体であると同定した。

また図 3-3 に示した $42^{iPr_2}a$ を含めて窒素配位のエノラート錯体 $42^{iPr_2}a-c$ の ^1H -NMR スペクトルではピラゾリル基に結合したプロトンのピークが 6 ppm 付近に見られるが、3本のうち2本がブロードになっている。これは先述した Tp^{iPr_2} の動的挙動によるものであり、 $-50^\circ C$ で測定した $42^{iPr_2}c$ のスペクトル(図 3-4)ではそのような挙動は見られていないが、室温ではやはりブロードなシグナルとなったことから低温では動的挙動が停止していると思われる。

またシアノ酢酸メチルの反応で得られた $42^{iPr_2}c$ の ^1H -NMR スペクトルにおいて、エノラートのピーク(CH, OMe)が室温ではブロードであったが $-50^\circ C$ では2種類観測された(図 3-4)。これはエノラートの cis - $trans$ 異性化により2種類の化合物が存在していることによるものと推定され、室温では相互変換が速いために融合してブロードなピークとして観察されたと考えられる。同様な挙動はシアノ酢酸エチルの窒素配位ルテニウムエノラート錯体について村橋らによって報告されている^{3e}。

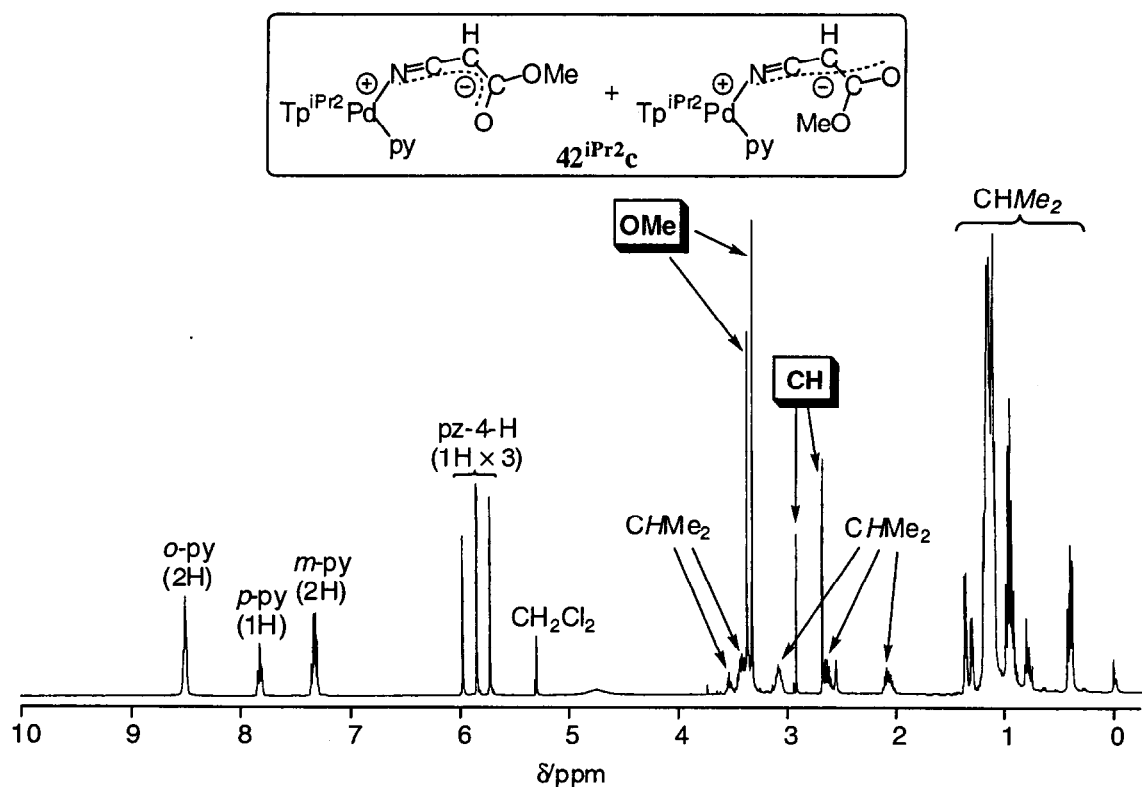


図3-4 42^{iPr_2c} の ^1H NMRスペクトル (400 MHz, $-50^\circ C$, CD_2Cl_2)

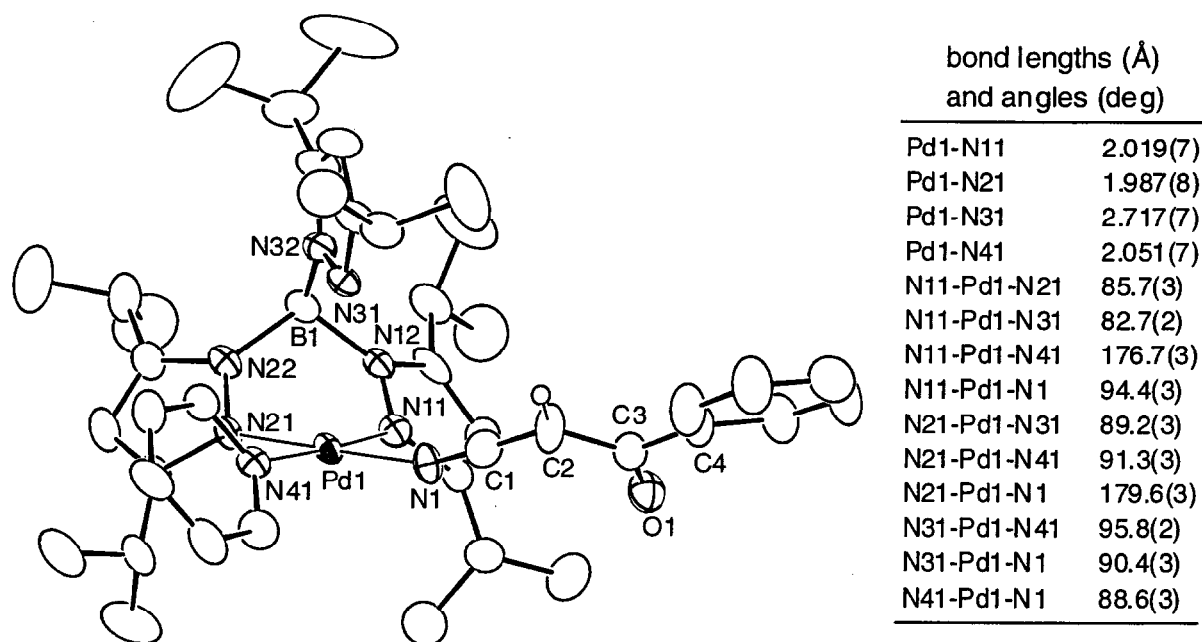


図3-5 42^{iPr_2a} の結晶構造

ベンゾイルアセトニトリルから生成したエノラート錯体 42^{iPr_2c} については単結晶が得られたのでX線結晶構造解析を行い、IR, NMR スペクトルから予想された通り窒素配位の単核パラジウムエノラート錯体であることが明らかになった(図 3-5)。この結晶構造の詳細については3-2-4で述べる。

3-2-1-2 1,3-ジカルボニル化合物から得られた錯体のスペクトルの特徴

1,3-ジカルボニル化合物も $2^{\text{iPr}2}$ との脱水縮合が進行し、生成した $42^{\text{iPr}2\text{d}}$ 及び $43^{\text{iPr}2\text{e}}$ の IR スペクトルにおいて C=O 伸縮振動が原料の **41** よりも低波数側 ($1617, 1599 \text{ cm}^{-1}$) に見られた。また ^1H NMR スペクトルで C-H のシグナルがオレフィン領域 ($4.85, 4.79 \text{ ppm}$) に観察され、さらに ^{13}C NMR スペクトルでは C-H のシグナルがダブルットのピークとなっており、そのカップリング定数 ($J = 158\text{--}162 \text{ Hz}$) が炭素の sp^2 混成状態を示していることから、酸素配位のエノラート錯体であることが分かった。ジメドン (**41d**) との反応で得られた錯体 $42^{\text{iPr}2\text{d}}$ については IR スペクトルではピリジンのピークは見られなかったが NMR スペクトルからはピリジンの存在が明らかになり、2つの酸素のうち片方が金属に配位した単核構造に帰属した。一方 $43^{\text{iPr}2\text{e}}$ については IR, NMR スペクトルにおいてピリジンのシグナルが見られないことから、アセト酢酸メチルのエノラートがパラジウムに2つの酸素原子でキレート配位していることが分かった。これに対して $42^{\text{iPr}2\text{d}}$ はジメドン (**41d**) の立体的な剛直さによりキレート配位することができなかったと考えられる。しかし同じ 1,3-ジカルボニル化合物であるマロン酸ジメチル **41f** は反応が進行せず、これはスキーム 3-10 に示したように **41f** が反応基質中最も pK_a 値が大きく、 $2^{\text{iPr}2}$ の塩基性では活性メチレン水素を引き抜くことができなかったためと推定した。

以上置換基がイソプロピル基の配位子 ($\text{Tp}^{\text{iPr}2}$) を有するパラジウムヒドロキソ錯体 ($1^{\text{iPr}2}$) と活性メチレン化合物の反応では速やかに脱水縮合反応が進行し、窒素あるいは酸素で配位したエノラート錯体が生成することが明らかになった。次に Tp^{R} 配位子の立体効果を検討するために、イソプロピル基の代わりにメチル基を有する Tp^{R} 配位子を用いて同様の反応を検討した。

3-2-2 $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ を配位子とするヒドロキソ錯体と活性メチレン化合物の脱水縮合反応

イソプロピル基よりも立体障害が小さな置換基としてメチル基を有するヒドロキソ錯体 $\text{Tp}^{\text{Me}2}(\text{py})\text{PdOH}$ ($2^{\text{Me}2}$) とシアノ基を有する活性メチレン化合物 (**41a-c**) 及びジメドン (**41d**) との反応を行うと、イソプロピル置換の $2^{\text{iPr}2}$ を用いた場合と同様に脱水縮合反応が進行した。またシアノ基を有する **41a-c** を用いた場合には反応温度によって2種類の異なる生成物 $42^{\text{Me}2}$, $44^{\text{Me}2}$ がオレンジ～黄色の固体として得られた (スキーム 3-11)。 $42^{\text{Me}2\text{a-d}}$ は反応を 0°C で行うことで得られ、これらの IR 及び NMR スペクトルの特徴は置換基がイソプロピルの場合の生成物 $42^{\text{iPr}2\text{a-d}}$ と極めて類似していることから窒素あるいは酸素で配位したエノラート錯体であると同定した。一方室温で反応を行うと 0°C の場合とはスペクトルの特徴が異なる生成物 $44^{\text{Me}2\text{a-c}}$ が得られた。詳細は後で述べるが、 $44^{\text{Me}2\text{a-c}}$ は窒素配位エノラート錯体 $42^{\text{Me}2\text{a-c}}$ が炭素配位へと異性化したものであり、ジメドン (**41d**) から得られた酸素配位錯体 $42^{\text{Me}2\text{d}}$ については室温で反応させても変化はなく炭素配位の錯体は生成しなかった。生成物の IR 及び NMR スペクトルのデータを表 3-2 に示す。

スキーム3-11 $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{py})\text{PdOH}$ (2^{Me_2})と活性メチレン化合物の反応

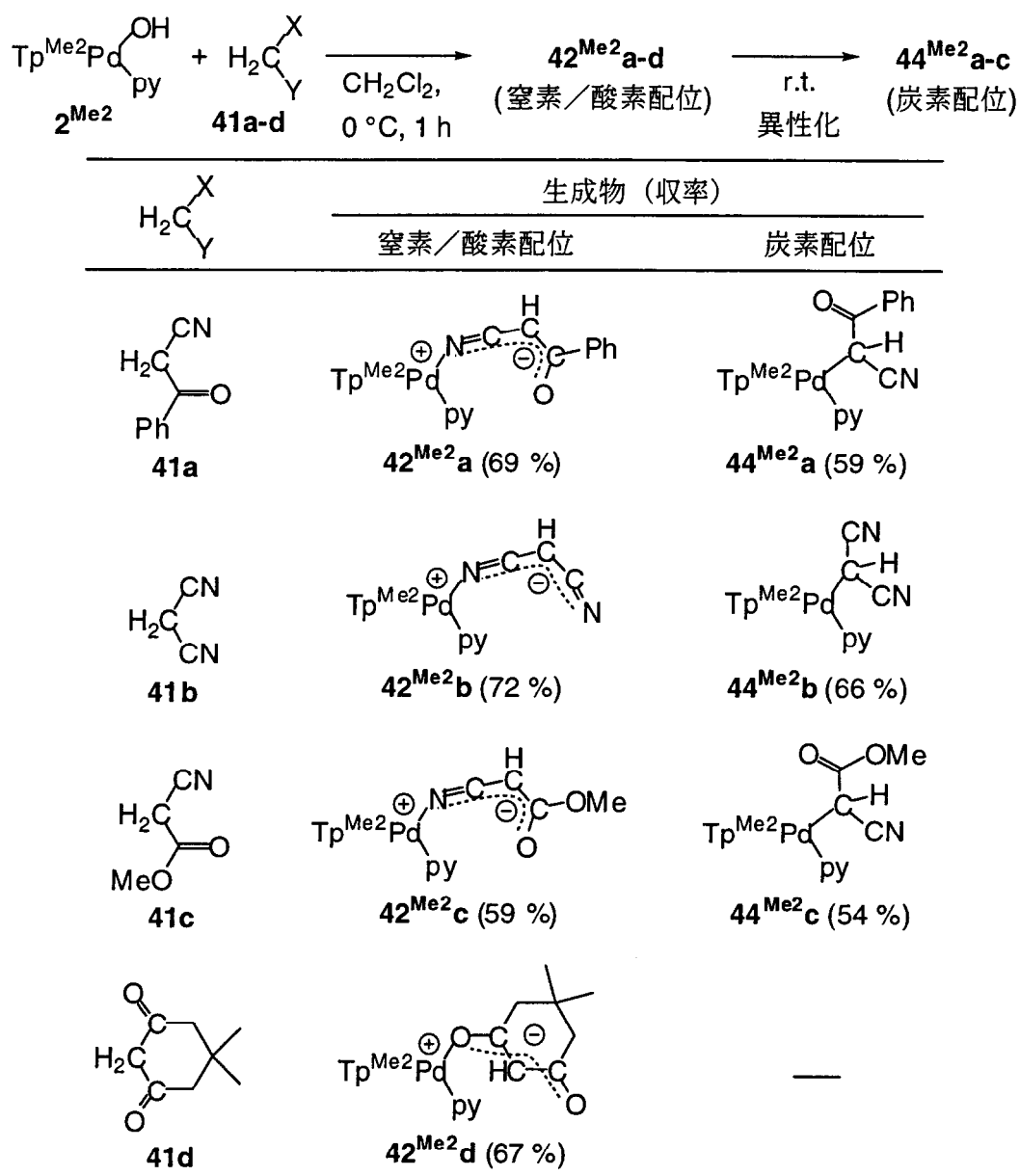


表3-2 Tp^{Me_2} を配位子とするパラジウムエノラート錯体のスペクトルデータ

	IR/ cm^{-1} ^a			^1H NMR/ δ_{H} ^b		^{13}C NMR/ δ_{C} ^c
	ν_{BH}	ν_{py}	enolate	4-pz-H	enolate	enolate
42^{Me2}a^f	2512	1608	2191 (ν_{CN})	5.69 5.81 5.86	4.30 (CH)	50.0 (d, $J=169$, CH), 140.3 (d, $J=7$, CN), 186.7 (s, C=O)
42^{Me2}b^d	2522 2484	1608	2188 (ν_{CN}) 2138 (ν_{CN}) 2110 (ν_{CN})	5.69 5.81 5.85	2.02 (CH)	6.4 (d, $J=182$, CH), 124.2 (s, CN), 144.0 (s, Pd-NC)
42^{Me2}c^{d, e}	2516	1607	2170 (ν_{CN}) 1639 (ν_{CO})	5.69 5.79 5.84	2.94, 2.71 (CH) 3.32, 3.35 (OMe)	38.7, 39.3 (d $\times 2$, $J=171$, CH), 54.0, 54.4 (q $\times 2$, $J=144$, OMe), 145.4, 146.5 (s $\times 2$, CN), 177.7, 178.3 (s $\times 2$, C=O)
42^{Me2}d	2474		1611 (ν_{CO})	5.72 (2H) 5.94 (1H)	5.19 (CH) 0.68 (Me)	28.1, 28.3 (q, $J=130$, CMe ₂), 32.3 (s, CMe ₂), 47.6, 50.2 (d $\times 2$, $J=125$, CH ₂), 103.8 (d, $J=156$, CH), 188.9, 197.6 (s $\times 2$, C=O)
44^{Me2}a	2511	1609	2205 (ν_{CN}) 1646 (ν_{CO})	5.11 5.58 5.97	4.19 (CH)	14.1 (d, $J=143$, Pd-CH), 124.6 (d, $J=6$, CN), 195.8 (d, $J=4$, C=O)
44^{Me2}b	2468	1609	2230 (ν_{CN}) 2215 (ν_{CN})	5.65 5.86 5.93	2.72 (CH)	-15.9 (d, $J=151$, Pd-CH), 118.6, 120.5 (d $\times 2$, $J=8$, CN)
44^{Me2}c	2473	1608	2206 (ν_{CN}) 1699 (ν_{CO})	5.67 5.87 5.89	3.17 (CH) 3.11 (OMe)	5.2 (d, $J=147$, Pd-CH), 51.5 (q, $J=146$, OMe), 123.9 (s, CN), 172.5 (d, $J=7$, C=O)

^aObserved as KBr pellets. ^bObserved at 400 MHz in CDCl_3 at room temperature. ^cObserved at 100 MHz in CDCl_3 at room temperature. ^dNMR spectra was observed at -50°C in CD_2Cl_2 . ^eA mixture of stereoisomers (see text). ^fNMR spectra was observed at -80°C in CD_2Cl_2 .

3-2-2-1 生成物のスペクトル的特徴

44^{Me2}a-c の IR スペクトルにおいては **42a-c** と同様にニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動が原料よりも低波数側に見られたが、**42a-c** は 2200 cm^{-1} 以下であったのに対して **44^{Me2}a-c** は 2200 cm^{-1} 以上の値 (ν_{CN} , **42a-c** $< 2200\text{ cm}^{-1}$ $<$ **44^{Me2}a-c** $<$ **41a-c**) であった。また **44^{Me2}c** の IR スペクトル(図 3-6)においてカルボニル基の伸縮振動の吸収が **42c** と同様に原料 **41c** と比較して低波数シフトしていたが、**42c** より 50 cm^{-1} 程度高波数側であった(ν_{CO} , **42c** $<$ **44^{Me2}c** $<$ **41c**)。さらに **42a** の IR スペクトルではカルボニル基の伸縮振動の吸収が観測されなかったのに対して **44^{Me2}a** では 1646 cm^{-1} に強い吸収が見られた。このように **44a-c** の IR スペクトルにおけるニトリル及びカルボニルの伸縮振動は、いずれも原料の活性メチレン化合物 **41a-c** より低波数シフトはしているものの、そのシフト値は **42a-c** よりは小さくなっているのが特徴となっている。

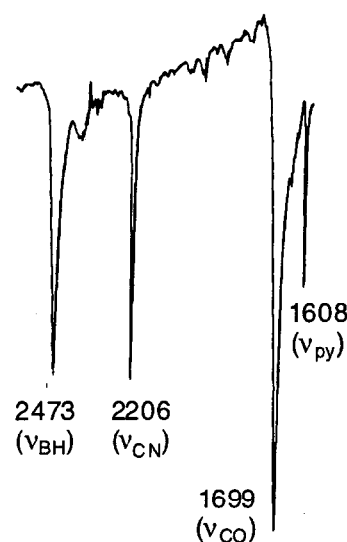


図3-6 **44^{Me2}c**のIRスペクトル

$44\text{Me}_2\text{a-c}$ の ^{13}C NMR スペクトルではメチン炭素のシグナル(-15.9 ~ 14.1 ppm)が 42a-c と比較して 20-30 ppm 程度高磁場側にシフトしており、カップリング定数($J=143\text{-}151\text{ Hz}$)が炭素の sp^3 混成状態を示唆するダブルレットのピークとして観測された。さらにニトリルの炭素のシグナル(118.6 ~ 124.6 ppm)が金属に配位していない通常の領域に見られた。これらのスペクトル特徴から $44\text{Me}_2\text{a-c}$ はエノラートが炭素配位した錯体であると同定した。

図 3-7 に $44\text{Me}_2\text{a}$ の ^1H -及び ^{13}C -NMR スペクトルを示す。 ^1H -NMR スペクトルで 7.0 ~ 9.7 ppm の領域にピリジンとフェニル基のシグナルが見られ、ピラゾリル環のプロトンは 5.1 ~ 6.0 ppm に 3 本見られる。パラジウムと結合した炭素上のプロトン(CH)は 4.19 ppm に出現しており、1.5 ~ 2.6 ppm にメチル基のシグナルが 6 本観察された。 ^{13}C -NMR スペクトルではカルボニル炭素のシグナルが通常のケトンよりも若干高磁場側の 195.8 ppm に見られるが、窒素配位の錯体 $42\text{Me}_2\text{a}$ (186.7 ppm)程はシフトしていない。またニトリルの炭素は 124.6 ppm であり、通常のニトリルの領域にある。パラジウムと結合した炭素(Pd-C)は電子吸引基が結合しているにもかかわらず高磁場の 14.1 ppm に見られている。

TpMe_2 配位子を有するエノラート錯体のうち、 $42\text{Me}_2\text{c}$, $42\text{Me}_2\text{d}$, $44\text{Me}_2\text{a}$ については単結晶が得られ、X線結晶構造解析により構造を確認した(図 3-8)。詳細については 3-2-3 で述べる。

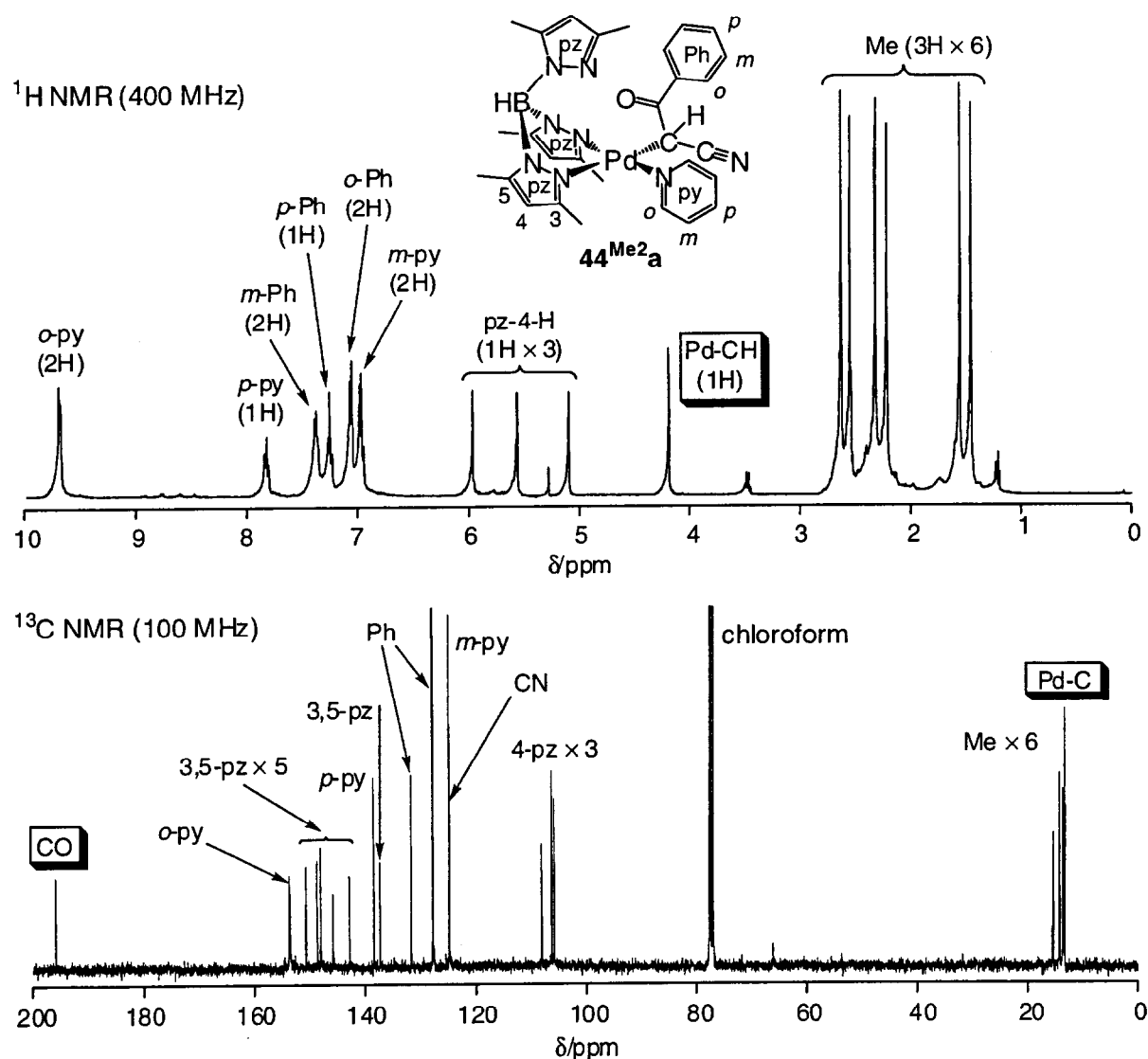
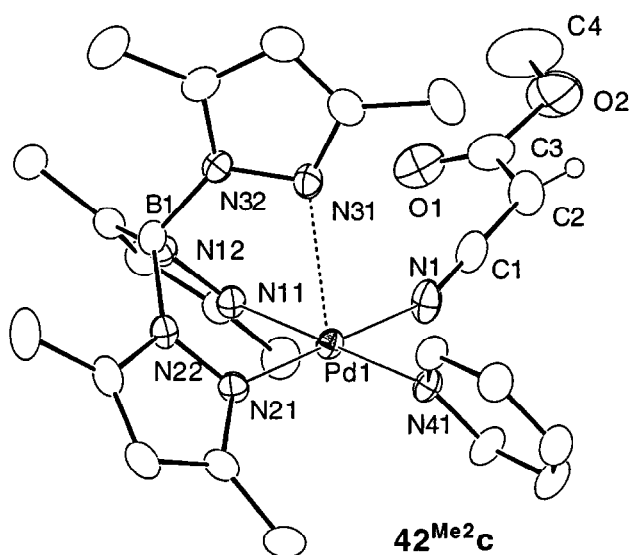
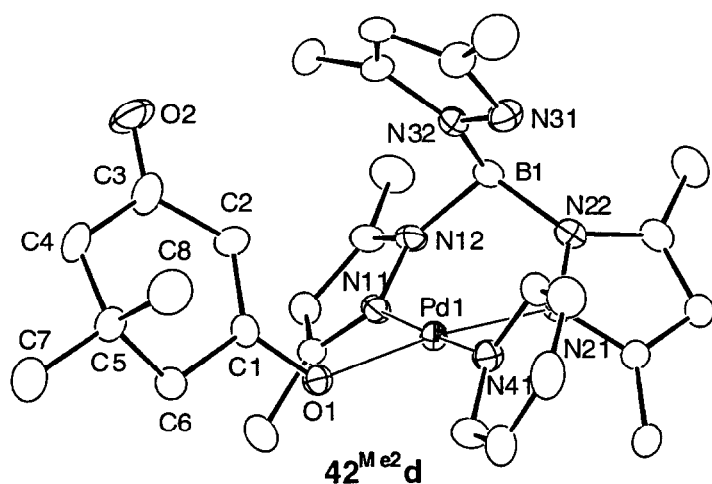


図3-7 $44\text{Me}_2\text{a}$ のNMRスペクトル (CDCl_3 , 室温)



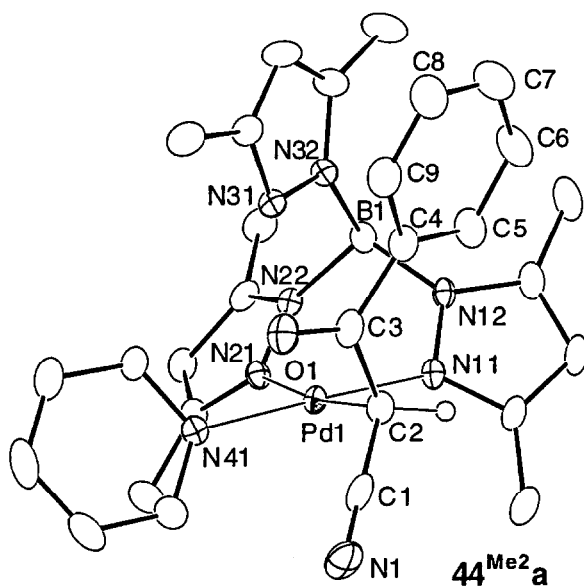
bond lengths (Å)
and angles (deg)

Pd1-N11	2.006(2)
Pd1-N21	2.017(3)
Pd1-N31	2.794(2)
Pd1-N41	2.021(2)
N11-Pd1-N21	86.7(1)
N11-Pd1-N31	86.46(7)
N11-Pd1-N41	178.1(1)
N11-Pd1-N1	93.1(1)
N21-Pd1-N31	82.92(7)
N21-Pd1-N41	91.7(1)
N21-Pd1-N1	179.5(1)
N31-Pd1-N41	92.31(8)
N31-Pd1-N1	97.50(9)
N41-Pd1-N1	88.5(1)



bond lengths (Å)
and angles (deg)

Pd1-N11	2.004(4)
Pd1-N21	2.007(5)
Pd1-N31	3.388(6)
Pd1-N41	2.021(5)
N11-Pd1-N21	88.1(2)
N11-Pd1-N41	176.3(2)
N11-Pd1-O1	94.9(2)
N21-Pd1-N41	93.6(2)
N21-Pd1-O1	172.6(2)
N41-Pd1-O1	83.9(2)



bond lengths (Å)
and angles (deg)

Pd1-N11	2.009(3)
Pd1-N21	2.068(3)
Pd1-N31	3.003(3)
Pd1-N41	2.039(3)
N11-Pd1-N21	86.3(1)
N11-Pd1-N41	177.6(1)
N11-Pd1-C2	89.9(1)
N21-Pd1-N41	92.3(1)
N21-Pd1-C2	172.5(1)
N41-Pd1-C2	91.6(1)

図3-8 42^{Me2}c, 42^{Me2}d, 44^{Me2}aの結晶構造

3-2-2-2 エノラート錯体の異性化

炭素配位エノラート錯体 $44^{\text{Me}2}_{\text{a-c}}$ が窒素配位錯体 $42^{\text{Me}2}_{\text{a-c}}$ を経由して生成している様子が $42^{\text{Me}2}_{\text{a-c}}$ の ^1H NMR スペクトルから観察された。例として $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ のスペクトルを図 3-9 に示す。 $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ を重クロロホルム中で温度を 50°C に保ってスペクトルを測定（測定時は室温）すると、30分後には炭素配位の錯体 $44^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ のピークが出現し始めた。さらに5時間後には $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ がほぼ完全に消失し、 $44^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ へ異性化していることが分かった。それ以外に見られる不純物のピークの大部分はクロロ錯体 $\text{Tp}^{\text{Me}2}(\text{py})\text{PdCl}$ ($24^{\text{Me}2}$)であり、これは温度を 50°C に上げることにより進行した $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ の分解過程でクロロホルムとの反応により生成したと考えられる。 $42^{\text{Me}2}_{\text{b}}$, $42^{\text{Me}2}_{\text{c}}$ についても $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ と同様に 50°C ではそれぞれ炭素配位錯体 $44^{\text{Me}2}_{\text{b}}$, $44^{\text{Me}2}_{\text{c}}$ へと異性化することが分かった。

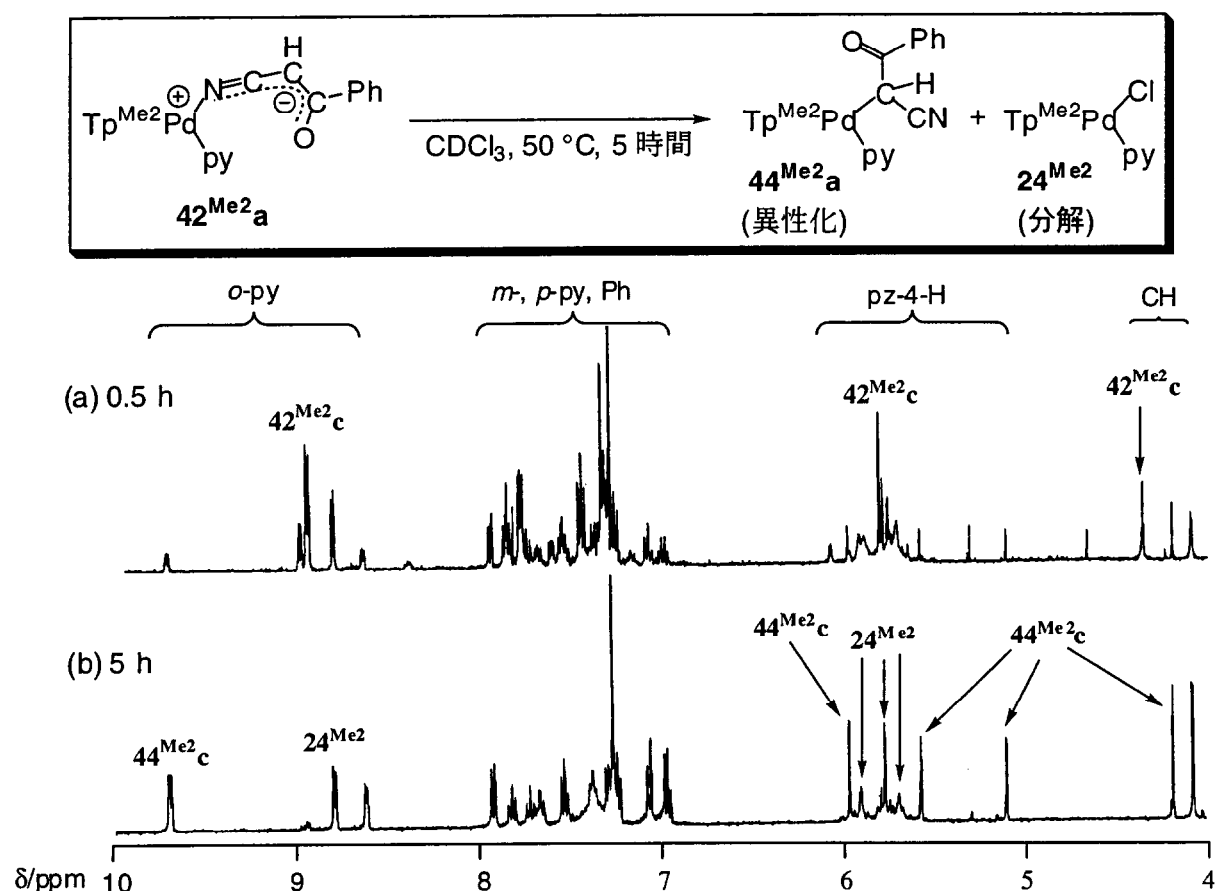
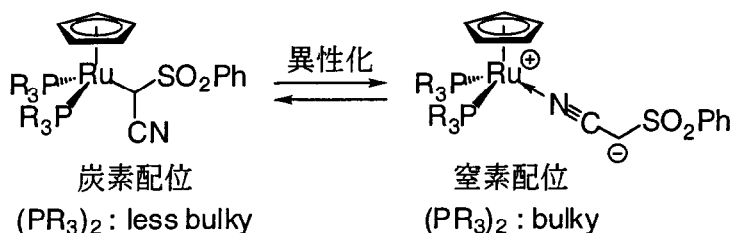


図3-9 $42^{\text{Me}2}_{\text{a}}$ の ^1H -NMRスペクトル(400 MHz, CDCl_3 , 室温)

このようにシアノ基を有するエノラート錯体は、 $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ を配位子とする場合($42^{\text{Me}2}_{\text{a-c}}$)には $\text{Tp}^{\text{iPr}2}$ の場合とは異なり炭素配位錯体 $44^{\text{Me}2}_{\text{a-c}}$ へ異性化することが分かった。同様なエノラート錯体の異性化は既に村橋らにより報告されており、ルテニウムのエノラート錯体は炭素配位を好むが金属周辺の立体障害が大きい場合には末端のシアノ基で配位し、2つの構造間で異性化する(スキーム 3-12)^{3d}。本研究で見られた異性化の有無も以下に詳述する錯体の構造から立体障害が影響していると考えられる。



スキーム3-12 ルテニウムエノラート錯体の異性化

3-2-3 エノラート錯体の構造

X線結晶構造解析により構造決定された窒素配位エノラート錯体(42^{iPr2}a, 42^{Me2}c)と酸素配位錯体(42^{Me2}d)及び炭素配位錯体(44^{Me2}a)におけるエノラート部位のパラメータを図 3-10に示す。

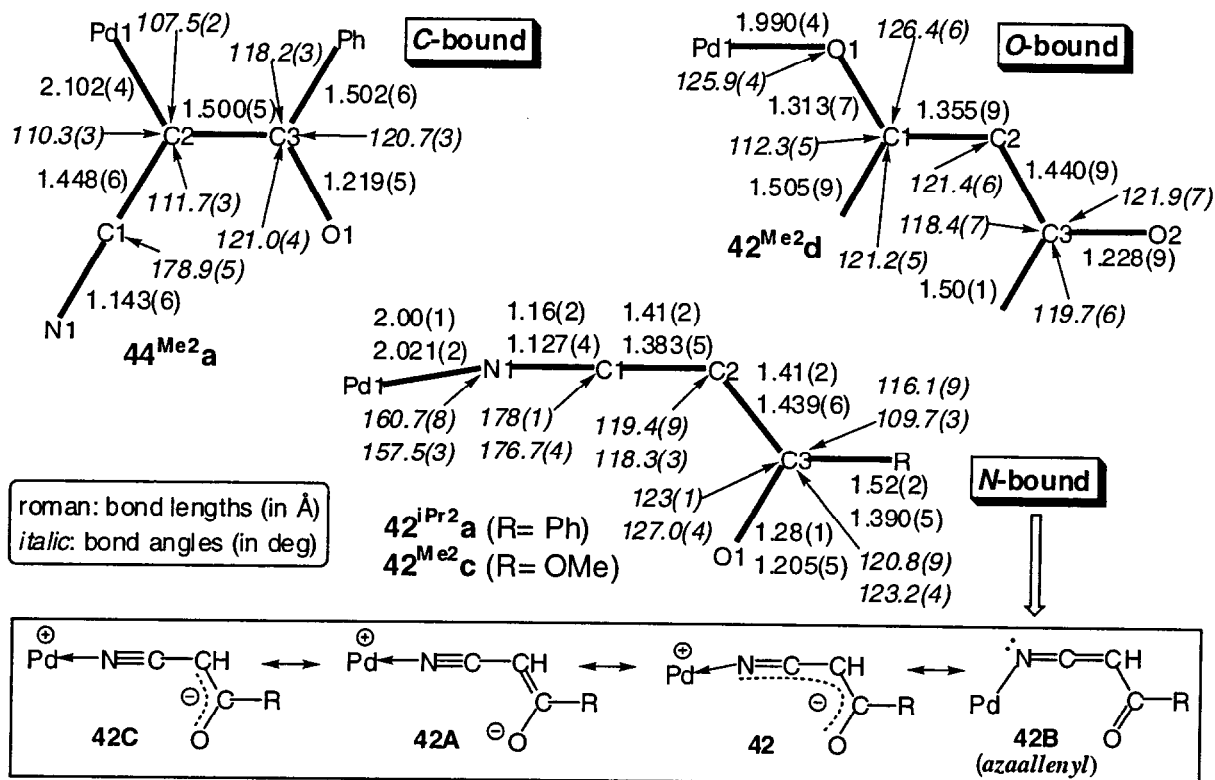


図3-10 エノラート錯体の構造パラメータ

パラジウムと結合したエノラート配位子の構造パラメータは、炭素配位錯体 **44Me2a** については結合距離が典型的な値(Pd-C= 2.071 Å (TpⁱPr²(PPh₃)Pd-Me)¹⁰; C(sp³)-C(sp)= 1.47 Å, C(sp)≡N(sp)= 1.14 Å; C(sp³)-C(sp²)= 1.51 Å; C(sp²)-C(sp²)= 1.48 Å; C(sp²)=O(sp²)= 1.21 Å)^{2c}と比較して差がないことから電子の非局在化は顕著ではなく、また Pd-C(CN)部位は Lópezらにより報告されている錯体[(C₆F₅)₄Pd₂(μ-CH(CN)-CN)₂]のパラメータとほぼ一致している¹¹。さらに C2 周辺の結合角は典型的な sp³ 混成状態を示しており、パラジウムと炭素の結合は通常の共有結合であることが分かった。また **44Me2a** は2つの不斉中心(Pd1, C2)を有しているが、IR, NMR スペクトル及びX線結晶構造解析の結果からは1つのジアステレオマーのみが検出された。これは分子内での立体障害が最小となる片方のジアステレオマーに偏った結果によるものと思われる。

窒素配位錯体 **42iPr2a** 及び **42Me2c** の内ベンゾイルアセトニトリル(**41a**)から得られた錯体 **42iPr2a** は、C1-C2 及び C2-C3 間距離が同じく **41a** から得られた炭素配位の **44Me2a** と比較して短くなっており、逆に C3-O1 間距離が長くなっている。したがって図 3-10 の **42** に示したように N1-C1-C2-C3-O1 上に負電荷が非局在化しており、正電荷を帯びたパラジウム中心との双性イオン構造をとっていることが分かった。同様の非局在化が **42Me2c** においても認められるが、結合距離から見てその程度は **42iPr2a** より弱い。また **42Me2c** の C3-O1 間距離は局在化した C(sp²)=O(sp²)の結合距離(1.21 Å)と比較しても殆ど差がないが、これはおそら

くメトキシ基(R)の π 供与性が原因であると考えられる。この2つの窒素配位錯体の Pd-N-C 結合角は直線構造からは約 20°傾いており、エノラート配位子と $\text{Tp}^{\text{R}}\text{Pd}(\text{py})$ 部分の立体障害は特になことから、**42B** に示したアザアレニル型構造の寄与が分かった。このような双性イオン構造及びアザアレニル型構造の寄与はシアノ酢酸エステルから合成されたルテニウム及びレニウムエノラート錯体においても見られることが既に報告されている **3b,d, 4b,c,d**。

酸素配位錯体 **42Me₂d** においても窒素配位錯体と同様な負電荷の非局在化が見られるが、C2-C3-O2 部位の結合長は比較的局在化した値に近く、Pd1-O1-C1-C2 程は非局在化していないように思われる。しかし IR スペクトルで観測された C=O 伸縮振動 (1611 cm^{-1}) は明らかに非局在化による C3-O2 の結合次数の低下を示している。

このように **42iPr₂a**, **42Me₂c**, **42Me₂d**, **44Me₂a** の結晶構造から、窒素あるいは酸素配位のエノラート錯体(**42**)は π 電子が2つの官能基(X, Y)の間に非局在化しており、Pd-N-C の結合角からアザアレニル構造の寄与があることが分かった。また炭素配位のエノラート錯体(**44**)は局在化した電子構造である。

一方 $\text{Tp}^{\text{R}}(\text{py})\text{Pd}$ フラグメントに注目すると、パラジウムを中心とした対角上の配位子の結合角 N11-Pd1-N41 及び N21-Pd1-X (X= enolate)がほぼ直線であり(172.5-179.6)、さらにパラジウムを中心とした結合角の和(360.0-360.5)から完全な平面配位構造であることが分かった。またエノラート錯体は Tp^{R} 配位子の3つめのピラゾリル基がパラジウム中心へ配位しているもの(**42iPr₂a**, **42Me₂c**)と配位していないもの(**42Me₂d**, **44Me₂a**)の2種類に分けられる。窒素配位錯体 **42iPr₂a**, **42Me₂c** においては Pd1-N31 がおよそ 2.8 Å であり、パラジウムと窒素の原子半径の和(~2.1 Å)よりは長いが窒素上の非共有電子対がパラジウムの方向に向いていることから、何らかの相互作用があると考えられる。実際に窒素配位錯体 **42** の IR スペクトルでは Tp^{R} 配位子の B-H 伸縮振動が三座配位を表す領域(> 2500 cm^{-1})に観察された。これに対して酸素配位及び炭素配位の錯体 **42Me₂d**, **44Me₂a** の Pd1-N31 は 3.0 Å 以上であることから2つの原子間に相互作用はなく、IR スペクトルの B-H 伸縮振動の値(< 2500 cm^{-1})からも二座配位であることが分かった。

この3つめのピラゾリル基の挙動についてはパラジウム中心のルイス酸性度の大小によるものとして理解できる。通常金属中心のルイス酸性度は配位子の電子吸引力(電気陰性度)が増加するほど大きくなる。したがって局在化したカルボアニオンが配位した炭素配位錯体より、負電荷がエノラート配位子全体に非局在化した窒素配位錯体の方がパラジウムのルイス酸性度が高くなり、これによる電子欠損状態を補うために3つめのピラゾリル基が配位して正方錐型の配位構造となる。炭素配位錯体 **44Me₂a** の結晶構造では Tp^{Me_2} が κ^3 -配位しているように見えるが、これはピラゾリル基とエノラートのフェニル基が π - π 相互作用した結果であると思われる。この2つの芳香環の距離は 3.455(5) Å (C4-C31)から 4.282(7) Å (C7-C33) であり、二面角は 18.7(2)°であった。この相互作用により N31 の非共有電子対が Pd1 の方向に向いているが、その原子間距離は 3.003(3) Å であり、配位結合の範囲を超えている。

しかし、窒素よりも電気陰性度の高い酸素で配位した錯体 **42Pr₂d** および **42Me₂d** の IR スペクトルは Tp^{R} 配位子の二座配位を示唆しており(< 2500 cm^{-1})、**42Me₂d** の結晶構造からもそれは明らかである。この結果は上記の電子的な理由では説明できないが、この場合は Tp^{Me_2} 配位子とエノラートの立体反発によるものとして理解できる。すなわち直線構造のニトリルが配位した錯体の場合はエノラートとその他の配位子との立体反発は避けられるが、ジメドン(**41d**)のエノラートは立体障害が大きいため3つめのピラゾリル基の配位を妨げると考えられる。

3-2-4 エノラート錯体の配位構造に関する電子的・立体的効果

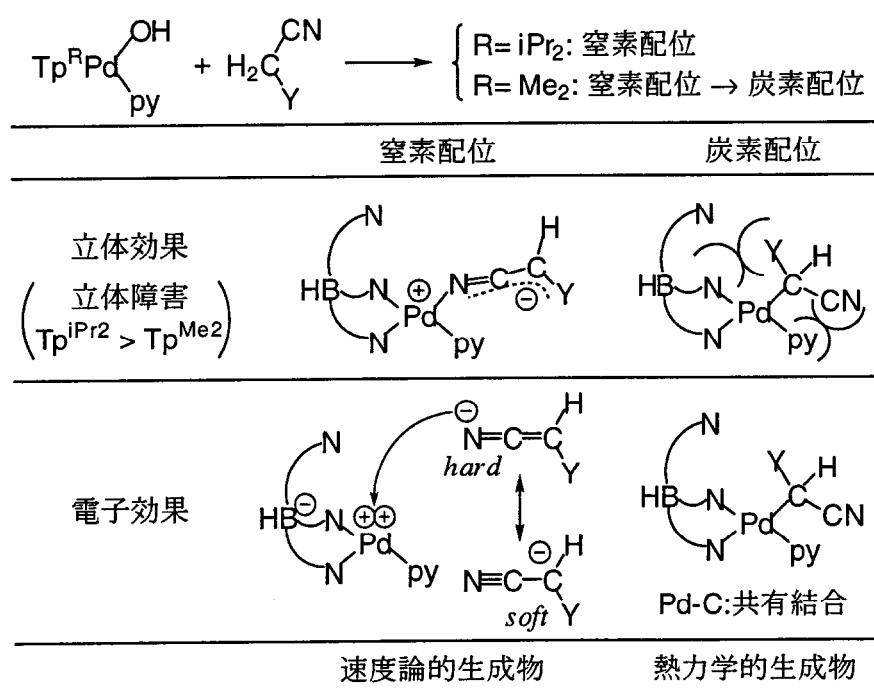
以上の結果をまとめると、本研究で得られたエノラート錯体の配位構造は電子的・立体的効果に支配されることが明らかになった(スキーム 3-13)。

イソプロピル基あるいはメチル基を有する Tp^{R} 配位子を用いてパラジウムヒドロキシ錯体とシアノ基を有する活性メチレン化合物の脱水縮合を行った結果、速度論的生成物として窒素配位のエノラート錯体 **42** が生成し、熱力学的生成物として炭素配位のエノラート錯体 **44** が生成した。

窒素配位のエノラート錯体 **42** の直線的なシアノ基によるパラジウムへの配位は、2級炭素の配位した錯体 **44** と比較すると Tp^{R} 配位子やピリジンとの立体反発が緩和されている。このような金属周辺の立体効果がエノラートの配位構造に与える影響はスキーム 3-12 に示した村橋らにより研究されたルテニウムエノラート錯体の系と同一であると考えられる。すなわちパラジウムエノラート錯体は炭素配位を好むが立体障害が大きい場合には末端のシアノ基で配位する。

電子的効果については、エノラート錯体はエノラートアニオンとカチオン性金属フラグメント $[\text{Tp}^{\text{R}}(\text{py})\text{Pd}]^+$ が結合したものであるが、 Tp^{R} 配位子のアニオンはホウ素原子上に局在化していることからパラジウム中心はハードなジカチオンであると見なことができる。ここでシアノ基を有するエノラートアニオンの負電荷が窒素あるいは炭素原子上に局在化した状態を考えると、ハードなパラジウム中心はよりハードなアニオンとして窒素原子上の負電荷と結合しやすいと思われる。これと関連する錯体として López らによって報告された二核錯体 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}[\mu\text{-CH}(\text{CN})\text{CN}]_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ はマロノニトリル(**41b**)から合成され、炭素配位の単核錯体 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd-CH}(\text{CN})\text{CN}]$ が二量化して生成したと推定されているが、この系ではソフトな配位子 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ がパラジウム中心をソフトにしていると思われる¹¹。

スキーム3-13 エノラート錯体の立体的・電子的効果



以上の考察からシアノ基を有するエノラート錯体については、本研究で用いた $\text{Tp}^{\text{R}}(\text{py})\text{Pd}$ の系では電子効果及び立体効果の両方が窒素配位錯体の生成に有利に作用し、速度論的生成物として **42** が得られたと考えられる。しかしパラジウムと炭素の共有結合は双性イオン構造の窒素配位構造よりも熱力学的に安定であるため、 Tp^{R} 配位子の置換基がメチル基の場合には異性化して **44^{Me2}** が生成する。一方置換基がイソプロピル基の場合には立体障害が大きいため異性化が妨げられ、**42^{iPr2}** が速度論的・熱力学的に安定な生成物として得られたと推定される。

3-2-5 エノラート錯体の反応性：ニトリルの二量化

得られた窒素配位あるいは炭素配位のエノラート錯体 **42**, **44^{Me2}** の反応性を検討するため、求電子剤としてベンズアルデヒドのアldール反応を試みたが、温度を 50 °C 程度まで上げても反応は進行せず錯体が分解した。その他スチレンやフェニルアセチレンの挿入なども進行しなかったが、ニトリルを有する活性メチレン化合物とは反応したので、以下に詳細を述べる。

3-2-5-1 ニトリルの二量化を経る(2-シアノエテニル)アミド錯体生成反応

パラジウムヒドロキシ錯体 **2** と過剰量のマロノニトリル(**41b**)あるいはシアノ酢酸メチル(**41c**)の反応で (2-シアノエテニル)アミド錯体 **45** が得られた(スキーム 3-14)。これらの錯体はエノラート錯体に対してもう一分子の活性メチレン化合物のシアノ基が挿入した二量化生成物である。なおベンゾイルアセトニトリル(**41a**)の場合には二量化は進行せず、1:1 の反応により生成したエノラート錯体 **42a** あるいは **44^{Me2a}** のみが得られた。またメチル置換基のヒドロキシ錯体 **2^{Me2}** と **41c** の反応では粗生成物の IR スペクトルから二量化が進行していることが分かったが、複数の錯体の混合物となり生成物を単離することはできなかった。 Tp^{iPr2} を配位子とする生成物 **45^{iPr2b}**, **45^{iPr2c}** についてはX線結晶構造解析(図 3-12)により構造確認しており、詳細は後述する。なお単離された3つの錯体 **45^{iPr2b}**, **45^{iPr2c}**, **45^{Me2b}** の IR 及び NMR スペクトルのデータを表 3-3 に示す。

スキーム3-14 ニトリルの二量化反応

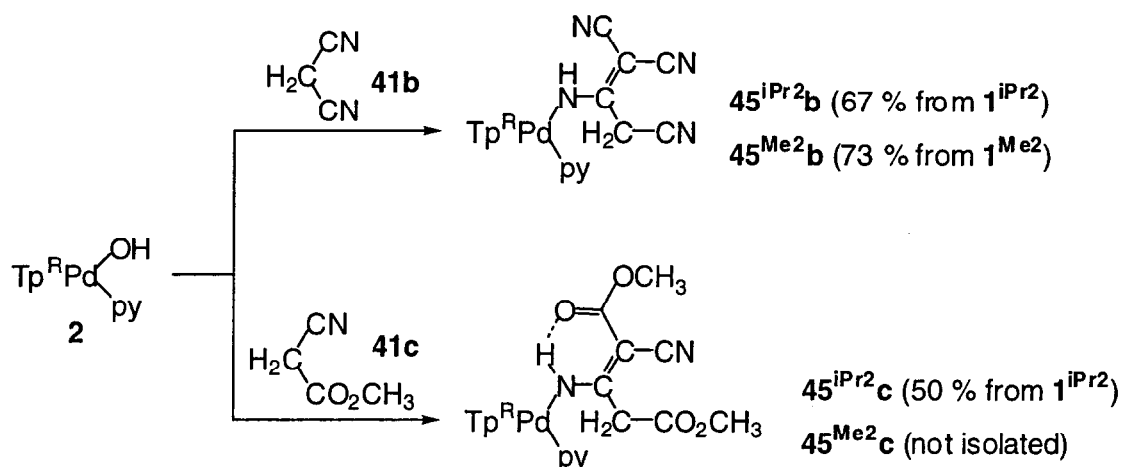


表3-3 ニトリルの二量化生成物のスペクトルデータ

錯体	IR/cm ⁻¹ ^a		¹ H NMR/ δ_{H} ^b		¹³ C NMR/ δ_{C} ^c
	ν_{BH} , ν_{py}	others	4-pz-H	others	
45ⁱPr₂b	2498 (ν_{BH}) 1609 (ν_{py})	3268 (ν_{NH}) 2258 (ν_{CN}) 2201 (ν_{CN}) 2177 (ν_{CN})	5.72 5.91 6.01	2.51, 2.64 (2H, AB q, J = 16, CH ₂) 5.72 (1H, br, NH)	47.9 (s, =C(CN) ₂), 53.4 (t, J = 177, CH ₂), 112.9 (t, J = 15, CH ₂ CN), 117.4, 118.3 (s $\times$ 2, =C(CN) ₂), 170.3 (s, N-C=)
45ⁱPr₂c	2482 (ν_{BH}) 1609 (ν_{py})	3221 (ν_{NH}) 2184 (ν_{CN}) 1743 (ν_{CO}) 1651 (ν_{CO})	5.69 5.82 5.98	2.55, 2.72 (2H, AB q, J = 17, CH ₂) 3.27, 3.65 (3H $\times$ 2, s $\times$ 2, OMe) 8.89 (1H, br, NH)	42.9 (t, J = 132 CH ₂), 50.2, 51.3 (q $\times$ 2, J = 147, OMe) 68.4 (s, =CCN) 168.3 (s, N-C=), 171.1, 173.3 (s $\times$ 2, C=O)
45^{Me}2b	2485 (ν_{BH}) 1610 (ν_{py})	3275 (ν_{NH}) 2257 (ν_{CN}) 2199 (ν_{CN}) 2173 (ν_{CN})	5.70 5.84 5.95	2.89, 2.98 (2H, AB q, J = 16, CH ₂) 5.76 (1H, br, NH)	23.9 (t, J = 177, CH ₂), 47.7 (s, =C(CN) ₂) 113.3 (t, J = 11, CH ₂ CN), 117.6, 118.5 (s $\times$ 2, =C(CN) ₂) 170.3 (s, N-C=)

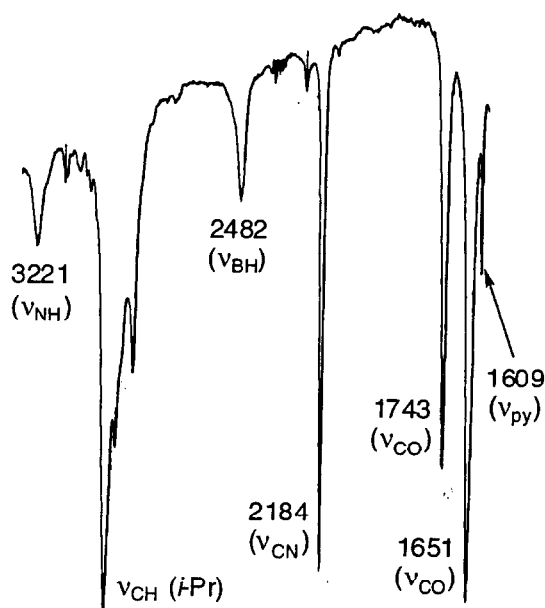
^aObserved as KBr pellets. ^bObserved at 400 MHz in CDCl₃ at room temperature. ^cObserved at 100 MHz in CDCl₃ at room temperature.

3-2-5-2 生成物のスペクトルの特徴

シアノ酢酸メチル(41c)から得られた二量化生成物 **45ⁱPr₂c** の IR スペクトルを図 3-11 に示す。

3221 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動の吸収が観察され、2482 cm⁻¹ の B-H 伸縮振動は **45ⁱPr₂c** の 2 座配位を示している。C=C 二重結合と共役したニトリルの伸縮振動は通常よりも低波数側(2184 cm⁻¹)に強い吸収として見られた。また 2 種類のエステルのカルボニル伸縮振動のうち 1651 cm⁻¹に見られたものについては N-H のプロトンとの水素結合及び二重結合との共役により通常のエステルよりも 90 cm⁻¹ 程度低波数シフトしていると考えられる。またマロノニトリル(41b)の二量化生成物 **45ⁱPr₂b** 及び **45^{Me}2b** の IR スペクトルにおいても 1 本の N-H 結合と 3 本のニトリルの伸縮振動が見られ、このうち C=C 二重結合と共役している 2 本については **42ⁱPr₂b** と同様に低波数シフトしている。前述したように **2^{Me}2** と過剰量のシアノ酢酸メチル(41c)の反応では生成物を単離することができなかったが、粗生成物の IR スペクトルで **45ⁱPr₂c** と同様な N-H の吸収が 3200 cm⁻¹ 付近に観察された。

45ⁱPr₂b, **45^{Me}2b**, **45ⁱPr₂c** の ¹H NMR スペクトルにおける N-H のシグナルはそれぞれ 5.72, 5.76, 8.89 ppm にブロードなピークとして観測され、エステルを有する **45ⁱPr₂c** はそれ以外の 2 つの錯体より約 3 ppm 低磁場側にシフトしている。これは **45ⁱPr₂c** の N-H がエステルのカルボニル基と水素結合を作ることによるものと思われ、IR スペクトルにおいて **45ⁱPr₂c** の N-H 伸縮振動が他の 2 つより約 50 cm⁻¹ 低波数側へシフトしている事実と合致する。

図3-11 **45ⁱPr₂c**のIRスペクトル

3-2-5-3 生成物の構造

45Pr2b 及び **45iPr2c** の結晶構造を図 3-12 に示し、(2-シアノエチル)アミド部位のパラメータを図 3-13 に示した。C-C 二重結合の片方の炭素に 2つの電子吸引基(CN, COOMe)が結合し、もう片方には 2つの電子供与基(NH, alkyl)が結合していることから 2つの sp^2 炭素の ^{13}C NMR スペクトルにおけるケミカルシフトは 100 ppm 以上離れている。この二重結合の分極化は **45A**, **45A'** 及び **45B** のような双性イオン構造の寄与によるものと考えられ、実際の結晶構造で見られた N-C 結合距離が通常のもの(**45**)より 0.07-0.08 Å 短く、また C-C 二重結合距離が 0.08-0.09 Å 長くなっていることから分かる。**45iPr2b** においては C1-C2 間距離が C2-C3 間距離より短く、また C1-N1 間距離が C3-N2 間距離より長くなっていることから、分極により生じる負電荷が N-H に対して cis のシアノ基上に存在していることが分かる(**45A**)。**45iPr2c** の場合には酸素原子(O1)が N-H と水素結合を形成しているが C1-C2 間距離と C2-C3 間距離の差はわずか 0.02 Å であり、**45A'** のようなエステルの分極構造の寄与はあまり認められない。しかし C3-O1 間距離は C7-O3 間距離より 0.07 Å 長くなっており、水素結合の影響が見られる。

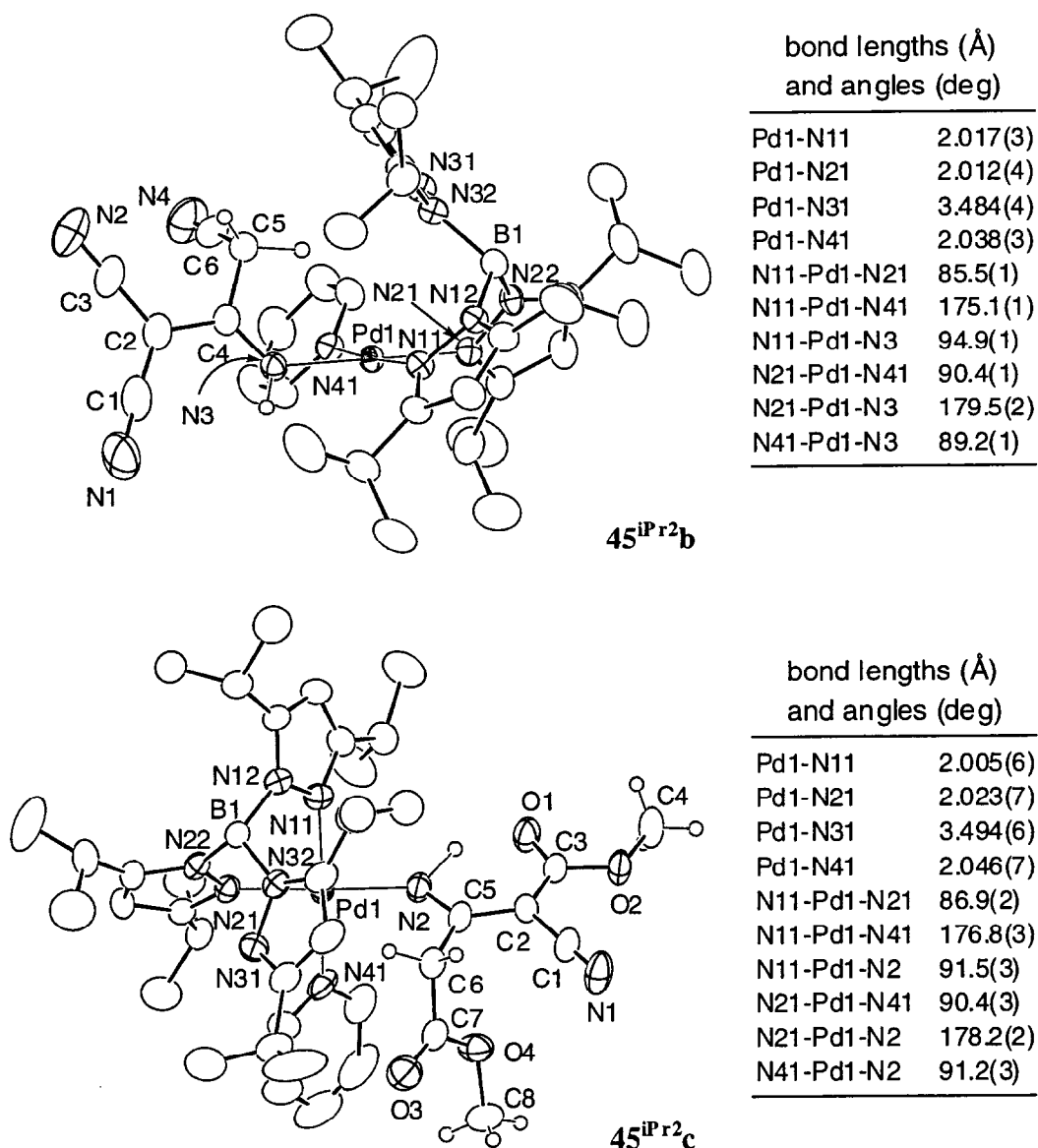
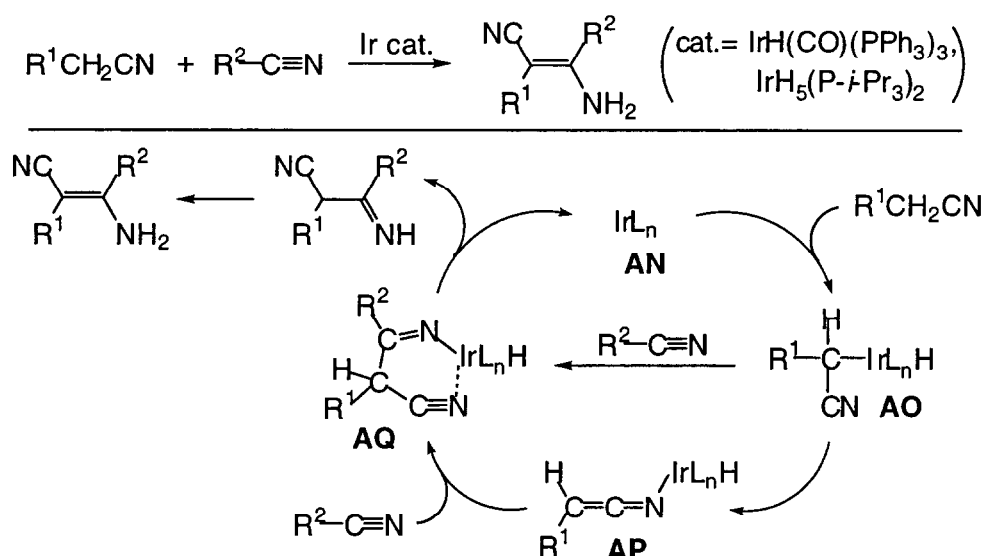


図3-12 **45iPr2b**, **45iPr2c**の結晶構造

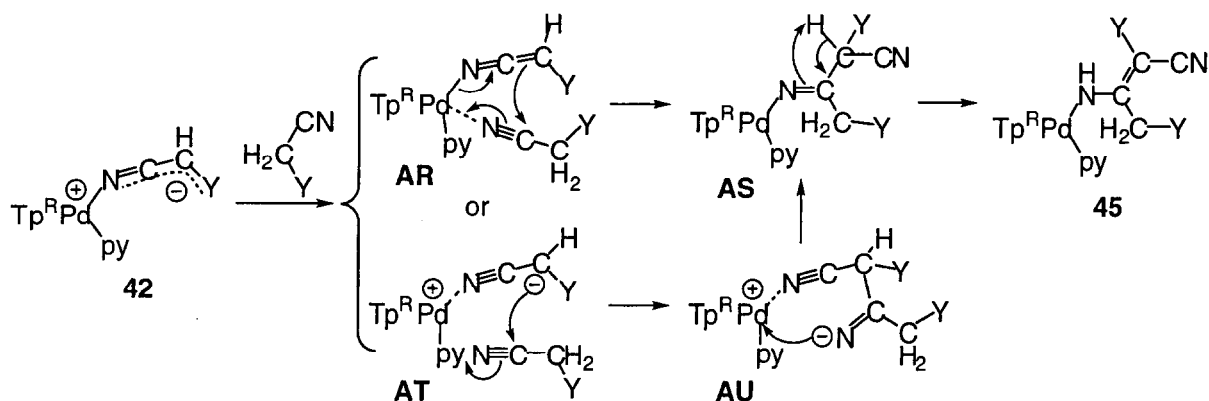
本研究で見られたニトリルの二量化と類似した反応が村橋らにより行われ、イリジウムヒドリド錯体 $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrH}_5(\text{CO})(\text{P-}i\text{Pr}_3)_2$ が触媒的にニトリルを二量化させることが報告されている(スキーム 3-16)^{3c}。反応機構については、当初はニトリルの α 位の C-H 結合が低原子価種 **AN** に酸化的付加した炭素配位の錯体 **AO** へニトリルが挿入するものと考えられていたが、その後村橋らはアザアレニル型錯体 **AP** を合成し、これが触媒活性を示すことを見出した。そして **AP** がニトリルの三重結合に求核付加して **AQ** となり、還元脱離したイミンが互変異してエナミンが生成すると推定している^{3g}。

Tp^R 錯体の系ではスキーム 3-15 に示した結果から、窒素配位の錯体 **42** を経由する反応機構が推定される(スキーム 3-17)。まずニトリルがパラジウムに配位して5配位の中間体 **AR** が生成し、分子内での電子環状反応により生成する **AS** を経てプロトン移動して **45** となる。またもう一つの可能性として **AT** のようにシアノ基の炭素へのカルボアニオンの求核攻撃によりイミドアニオン中間体 **AU** を経由する機構も考えられる。先に述べたようにエノラート錯体 **42** 及び **44** はアルデヒドと反応せず、求核力そのものは弱いと推定されることから **AR** を経由する機構で進行していると予想される。しかしパラジウムに配位することでニトリルの炭素がより求電子的になってエノラートの求核攻撃を受けたとも考えられる。

スキーム3-16 イリジウム触媒によるニトリルの二量化反応



スキーム3-17 パラジウム錯体によるニトリルの二量化反応の推定機構



3-2-6-5 二量化生成物の反応性

Tp^Rパラジウムの系でのニトリルの二量化反応が上記のイリジウム錯体による反応と同様に触媒的に進行するかを検討するため、パラジウムヒドロキソ錯体(2)あるいは窒素配位エノラート錯体(42b, 42c)に対して過剰量のニトリル(41b, 41c)を加えたが、45 が生成したのみで41 はそのまま残った。仮に 45 の Pd-N 結合が水や活性メチレン化合物によりプロトン化されれば、生成物であるニトリルの二量体を放出すると同時に錯体はヒドロキソ錯体 2 あるいはエノラート錯体 42 となって触媒サイクルが完成するが、実際には 45 の段階で反応は停止した。すなわち 45 の Pd-N 結合の塩基性が低く、水や活性メチレン化合物程度の酸性度ではプロトン化されず触媒反応にはならなかったと推定される。この 45 の安定性については前述した共鳴効果とパラジウム中心のルイス酸性度の高さによるものと考えられ、これにより Tp^RPd の系ではイリジウム錯体のような触媒活性は示さなかったものと推定される。しかし 45 は上記のイリジウム錯体の触媒反応における中間体 AQ に相当するものであり、触媒反応では単離が不可能な中間体が安定に得られたことは錯体化学的に重要である。

またこの反応が異なるニトリル間で進行するか検討するため、窒素配位錯体 42^{iPr2}b 及び 42^{iPr2}c にそれぞれシアノ酢酸メチル(41c)、マロノニトリル(41b)を反応させた結果、二量化は進行したが、複数の生成物となった。42^{iPr2}c と 41b の反応の ¹H NMR スペクトルにおいて、2本の N-H のピーク(5.27, 5.66 ppm)及び原料錯体 42^{iPr2}c とは異なるエステルのピーク(3.50, 3.26 ppm)が観測された(図 3-14)。これらのピークは既に得られている 45^{Pr2}b, 45^{iPr2}c とはケミカルシフトが異なることからクロスカップリングが進行していることが示唆される。しかし生成物が1種類でないことからスキーム 3-18 に示したようなエノラートの交換が進行し、これにより複数の二量化生成物を与えていると考えられる。

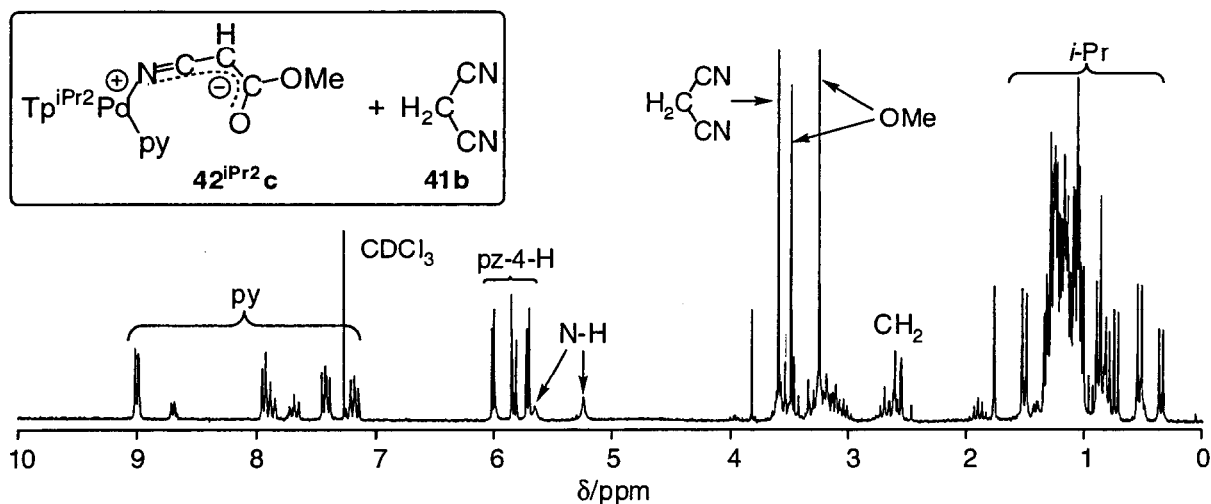
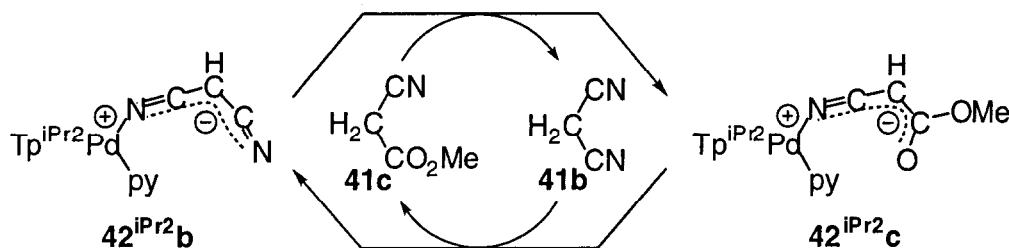


図3-14 42^{iPr2}c + 41bの¹H NMRスペクトル (200 MHz, CDCl₃, r.t.)

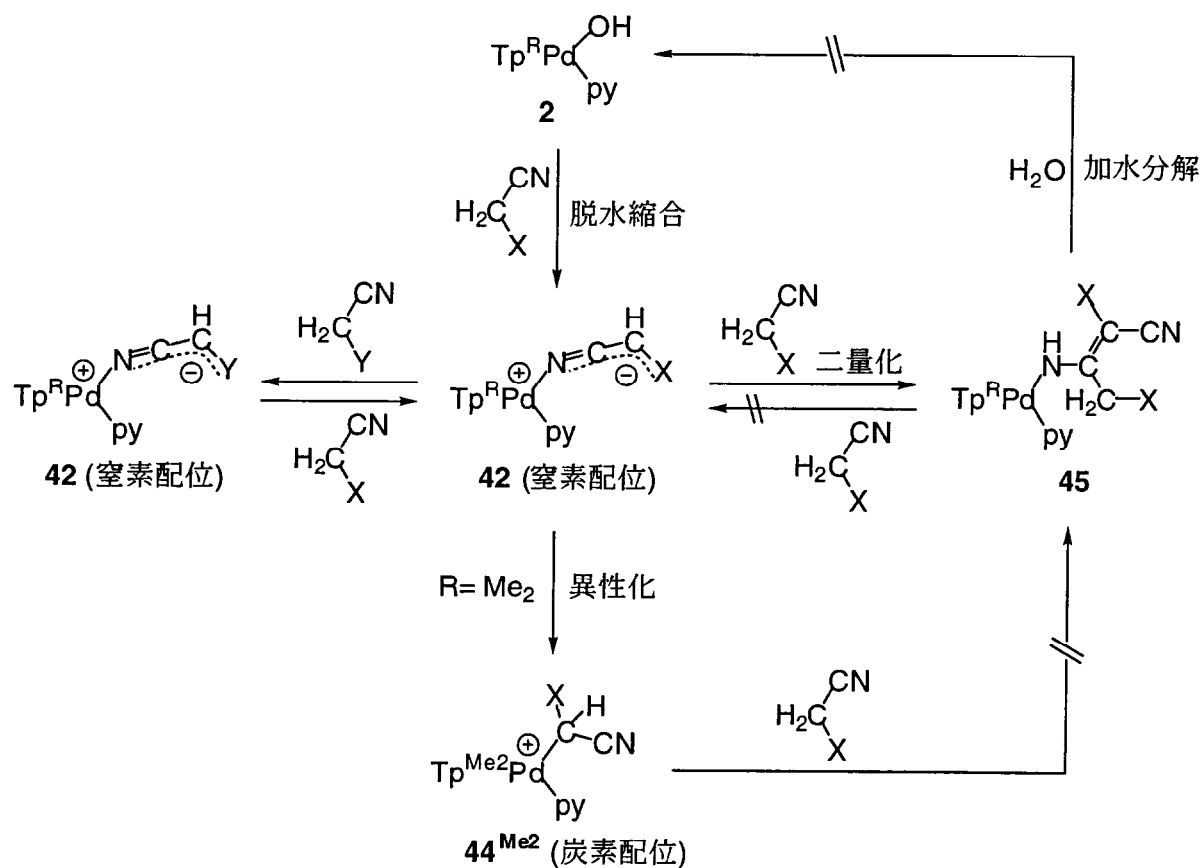
スキーム3-18 エノラートの交換反応



3-2-6 エノラートパラジウム錯体に関する結論

以上述べてきたようにパラジウムヒドロキシ錯体 **2** と活性メチレン化合物の脱水縮合反応により対応する窒素あるいは酸素で配位したエノラート錯体 **42** が得られた(スキーム 3-19)。中でもシアノ基を有する活性メチレン化合物から誘導されたエノラート錯体は興味深い性質を示し、(1)置換基が立体障害の小さいメチル基の場合には炭素配位錯体 **44** へ異性化、(2)もう一分子のニトリルと反応による二量化生成物 **45** の生成、(3)外部の活性メチレン化合物との反応によるエノラート配位子の交換などが観察された。合成したエノラート錯体とアルデヒドやオレフィン、アセチレン等の反応は進行せず、その反応性は低い、**45** が安定に単離された点は、スキーム 3-16 に示した村橋らによる触媒反応との関連から非常に興味深い。また窒素配位及び炭素配位の 2 種類の異性体をそれぞれ単離し、窒素配位錯体を経由して反応していることを明確にすることができた。

スキーム3-19 パラジウムヒドロキシ錯体とシアノ基を有する活性メチレン化合物の反応



3-3 エノラートコバルト及びニッケル錯体の合成と性質

3-3-1 Tp^{iPr_2} を配位子に持つコバルト及びニッケルヒドロキシ錯体と 活性メチレン化合物の脱水縮合反応

3-2 で述べたパラジウムエノラート錯体の合成に引き続き、中心金属を変えることで生成するエノラート錯体の構造や反応性が変化することを期待して、第一周期金属のコバルト及びニッケルを用いてエノラート錯体の合成研究を行った。第1章の 1-3-5 で述べた Tp^{R} を配位子とするコバルト・ニッケルのヒドロカルビル錯体は、配位不飽和な四面体型構造をとることが明らかにされており、官能基性のエノラート配位子を導入した場合の構造や反応性には興味を持たれる。本節で述べるコバルト・ニッケルエノラート錯体の合成は、3-2 のパラジウム錯体の場合と同様にヒドロキシ錯体 **1M** と活性メチレン化合物 **41** との脱水縮合により行い、 Tp^{R} 配位子についても同様に、まずイソプロピル置換の Tp^{iPr_2} を用いた。

ヒドロキシ錯体 **1M^{iPr}2** を室温下で塩化メチレンに溶解させ、硫酸ナトリウムと活性メチレン化合物(**41a-f**)を加えると速やかに反応が進行し、紫色(コバルト)及び緑色(ニッケル)の生成物 **46**, **47** が得られた(スキーム 3-20)。得られた錯体は全て常磁性であることから NMR スペクトルによる構造決定は困難であるが、IR スペクトルからその構造を推定することができる。生成物 **46**, **47** 及び用いた活性メチレン化合物 **41** の IR スペクトルデータを表 3-4 に示す。また得られた錯体の内 **46Co^{iPr}2b-2py**, **47Ni^{iPr}2c**, **46Co^{iPr}2e-MeCN**, **46Ni^{iPr}2f** については後述する X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。なお **46^{iPr}2b** のピリジン付加体 **46^{iPr}2b-2py** はマロノニトリル(**41b**)の脱水縮合反応をピリジン存在下で行うことで合成した。

得られた全ての錯体 **46**, **47** の IR スペクトルでは B-H 伸縮振動が 2500 cm^{-1} 以上の領域に観察されたことから、これらの錯体の Tp^{R} 配位子は三座配位している。また生成物の色が四面体構造の青(Co)、赤(Ni)とは異なり、5 配位の錯体によく見られる紫(Co)、緑(Ni)であることから、エノラート配位子が二座配位子として配位した単核錯体、あるいは2つの金属間に架橋配位した二核錯体である可能性が高い。

ベンゾイルアセトニトリル(**41a**)の反応により得られた錯体 **46Co^{iPr}2a** 及び **46Ni^{iPr}2a** の IR スペクトルではシアノ基の伸縮振動が約 70 cm^{-1} 低波数シフトし、カルボニル基の吸収は観察されなかった。このようなスペクトルは単核窒素配位パラジウム錯体 **42a** のものと極めて似ていることから生成物は窒素配位エノラート錯体であることが分かった。

マロノニトリル(**41b**)の反応により得られた錯体(**46Co^{iPr}2b**, **46Ni^{iPr}2b**)は2種類のニトリル伸縮振動が見られ(Co: 2208, 2130; Ni: 2212, 2152)、これは単核窒素配位パラジウム錯体 **42a**(2189, 2110)のスペクトルと類似していることから窒素配位錯体であると考えられる。またこれらのピリジン付加体 **46Co^{iPr}2b-2py**, **46Ni^{iPr}2b-2py** についても同様な IR スペクトルが得られ、ピリジンが配位して6配位となった以外はエノラート部分に大きな構造的差異はないと推定される。

シアノ酢酸メチル(**41c**)との反応では、生成物の IR スペクトルで見られたニトリルの伸縮振動が原料の **41c** と大差なく、むしろ高波数側へ移動していることから窒素配位のエノラートではないと考えられる。またカルボニル伸縮振動の低波数シフトが約 150 cm^{-1} と異常に大きく、およそ 50 cm^{-1} であった炭素配位パラジウム錯体(**44c**)の場合とも異なる。この錯体の構造についての詳細は 3-3-3 で述べるが、X 線結晶構造解析の結果からエステルが加水分解したカルボキシラト錯体 **47Co^{iPr}2c**, **47Ni^{iPr}2c** であることが分かった。

ジメドン(**41d**)から得られた錯体 **46Co^{iPr}2d**, **46Ni^{iPr}2d** はカルボニル伸縮振動の吸収がプロ

ードになりピークが検出されなかった。またパラジウム錯体 **42d** の構造解析から明らかなように立体的な要因により炭素配位はせず、またアセチルアセトナト型のキレート配位も不可能であることから、エノラート酸素が2つの金属に配位した二核構造であると推定される。

アセト酢酸メチル(**41e**)及びマロン酸ジメチル(**41f**)の反応で得られた錯体はカルボニルの伸縮振動が 100cm^{-1} 以上低波数側に移動していることから、これもパラジウム錯体(**42^{iPr2}e**)と同様にβ-ジカルボニル化合物のエノラートがアセチルアセトナト型のキレート配位した構造であることが予想され、X線結晶構造解析により確認した。

スキーム3-20 コバルト及びニッケルヒドロキソ錯体と活性メチレン化合物の反応

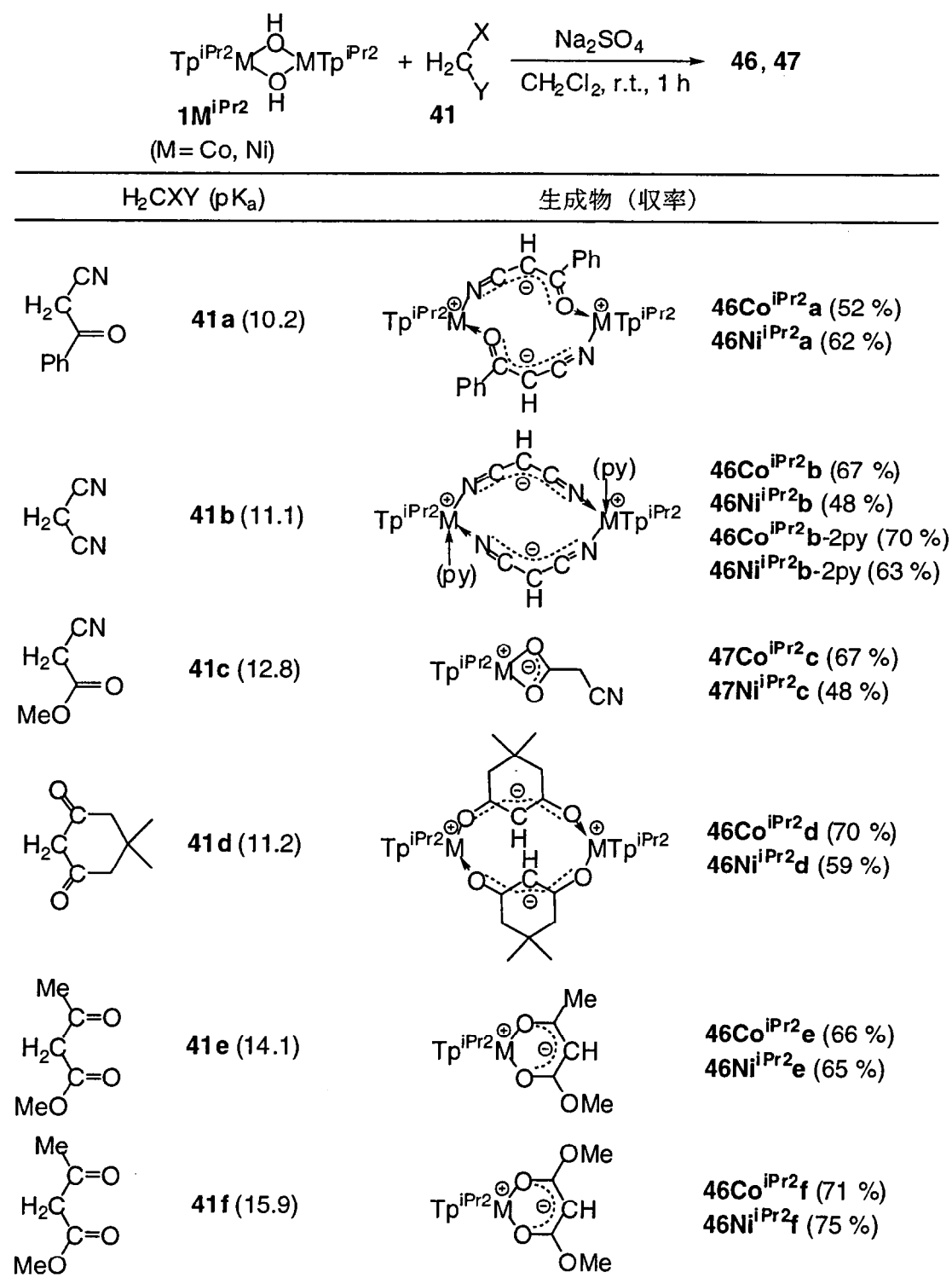
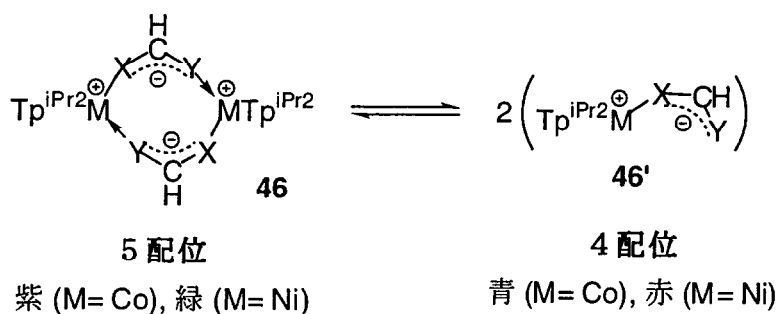


表3-4 活性メチレン化合物(41)とエノラート錯体(46, 47)のIRデータ

CH ₂ XY (5)	IR / cm ⁻¹ (KBr)		Complex	IR / cm ⁻¹ (KBr)		
	ν_{CN}	ν_{CO}		ν_{BH}	ν_{CN}	ν_{CO}^b
41a	2254	1689	46Co^{iPr2}a	2537	2186	n.d.
			46Ni^{iPr2}a	2536	2187	n.d.
41b^a	2272	-	46Co^{iPr2}b	2540	2208, 2130	-
			46Ni^{iPr2}b	2541	2212, 2152	-
			46Co^{iPr2}b-2py	2535	2201, 2147	-
			46Ni^{iPr2}b-2py	2534	2204, 2153	-
41c^a	2260	1751	47Co^{iPr2}c	2538	2282	1599
			47Ni^{iPr2}c	2534	2285	1607, 1578
41d	-	1620	46Co^{iPr2}d	2534	-	n.d.
			46Ni^{iPr2}d	2536	-	n.d.
41e^a	-	1748, 1718	46Co^{iPr2}e	2534	-	1621
			46Ni^{iPr2}e	2534	-	1618
41f^a	-	1740	46Co^{iPr2}f	2534	-	1634
			46Ni^{iPr2}f	2535	-	1635

^a Observed as liquid films. ^b n.d.: not detected.

スキーム3-21 46a, 46dの平衡



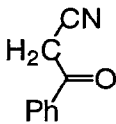
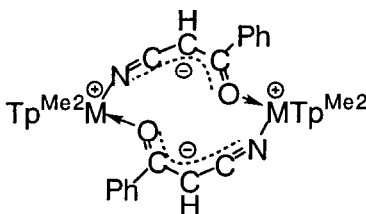
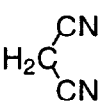
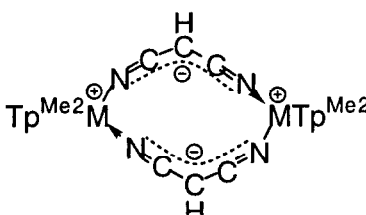
これらの錯体は前述したように色が紫(Co)、緑(Ni)であることから金属中心は 5 配位であり、従って **46a**, **46b**, **46d** については二量化していると考えられる。しかし **46a**, **46d** はヘキサン中では固体状態とよく似た紫色(Co)及び緑色(Ni)であるが、塩化メチレンや THF 溶液では青色(Co)及び赤色(Ni)となり、溶媒によって 4 配位(単核: **46'**)と 5 配位(二核: **46**)の平衡が偏ると推測される(スキーム 3-21)。また塩化メチレン溶液でも低温(-80°C)では 5 配位によく見られる色となることから、これらの錯体は溶媒や温度により単核と二核の構造が容易に変換する solvatochromism 及び thermochromism を示す錯体である。一方マロノニトリル(**41b**)から得られた錯体 **46b** についてはそのような溶液の色の変化は見られないことから二量化した構造の安定性が高いと推測される。

3-3-2 Tp^{Me_2} を配位子に持つコバルト及びニッケルヒドロキシ錯体と

活性メチレン化合物の脱水縮合反応

シアノ基を有する活性メチレン化合物 **41a**, **41b** については置換基がメチル基のヒドロキシ錯体 1M^{Me_2} を用いて同様にエノラート錯体の合成を行い、パラジウム錯体で見られた炭素配位錯体への異性化の有無を検討した(スキーム 3-22)。その結果得られた錯体は、IR スペクトルがイソプロピル基を置換基に持つ場合と極めて類似していることから窒素配位の錯体 46^{Me_2} であり、炭素配位の錯体は生成しないことが分かった。従って金属がコバルト・ニッケルの場合にはパラジウムとは異なり、窒素配位から炭素配位への異性化が進行せず、これは第一周期のコバルト、ニッケルと第二周期のパラジウムではソフトなエノラート炭素との親和性が異なるためと推定される。また Tp^{R} 配位子が二座配位した平面四配位のパラジウムと三座配位のコバルト、ニッケルとは、同じ配位子を用いても金属配位圏の立体障害が増大することも原因として考えられる。

スキーム3-22 Tp^{Me_2} を配位子とするヒドロキシ錯体と活性メチレン化合物の反応

$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}(\text{X})(\text{Y}) \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{ r.t., 1 h}]{\text{Na}_2\text{SO}_4} \mathbf{46}^{\text{Me}_2}$ $\mathbf{1M}^{\text{Me}_2}$ (M= Co, Ni) 41				
CH_2XY (5)	生成物 (収率)	IR / cm^{-1} (KBr)		
		ν_{BH}	ν_{CN}	
 41a		46Co^{Me2}a (57 %) 46Ni^{Me2}a (61 %)	2507 2508	2155 2174
 41b		46Co^{Me2}b (69 %) 46Co^{Me2}b (69 %)	2510 2515	2210, 2150 2213, 2155

3-3-3 コバルト及びニッケルエノラート錯体の構造

得られたエノラート錯体のうち $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{e-MeCN}$, $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{f}$, $47\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{c}$ の結晶構造解析を行った。 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{b}$, $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{b}$ については、精度の高い結果が得られなかったため、ピリジン付加体 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{b-2py}$ の構造解析を行った。分子構造を図 3-15, 3-16 に示しそれらの金属周辺及びエノラート部分のパラメータを表 3-5、図 3-17 に示す。

全ての錯体は IR スペクトルの B-H 伸縮振動($> 2500\text{ cm}^{-1}$)から予想されたように Tp^{iPr_2} が三座配位しており、またアセトニトリルやピリジン等の中性配位子の有無によって 5 配位あるいは 6 配位の配位構造をとっている。

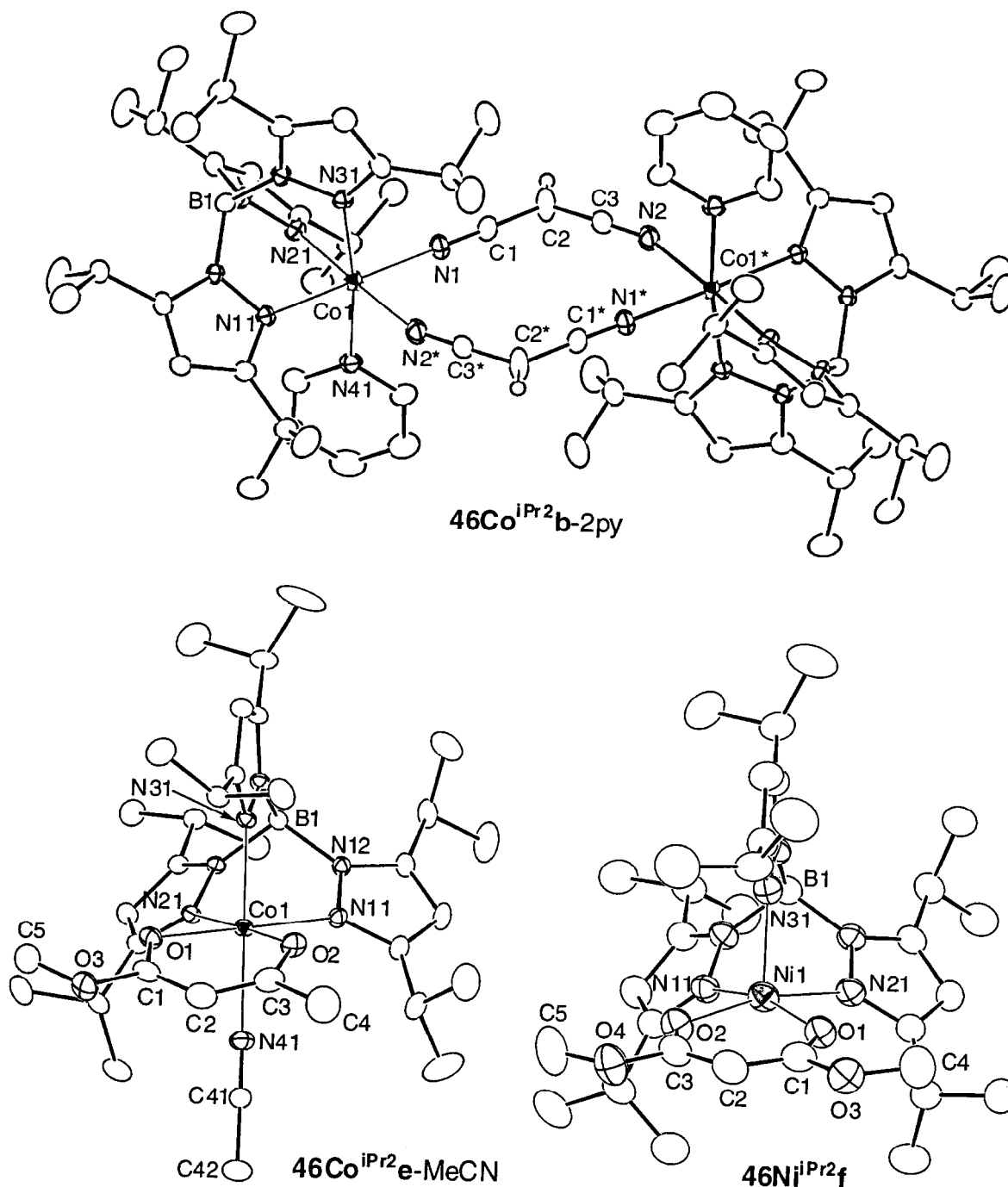


図3-15 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{a-2py}$, $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{e-MeCN}$, $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{f}$ の結晶構造

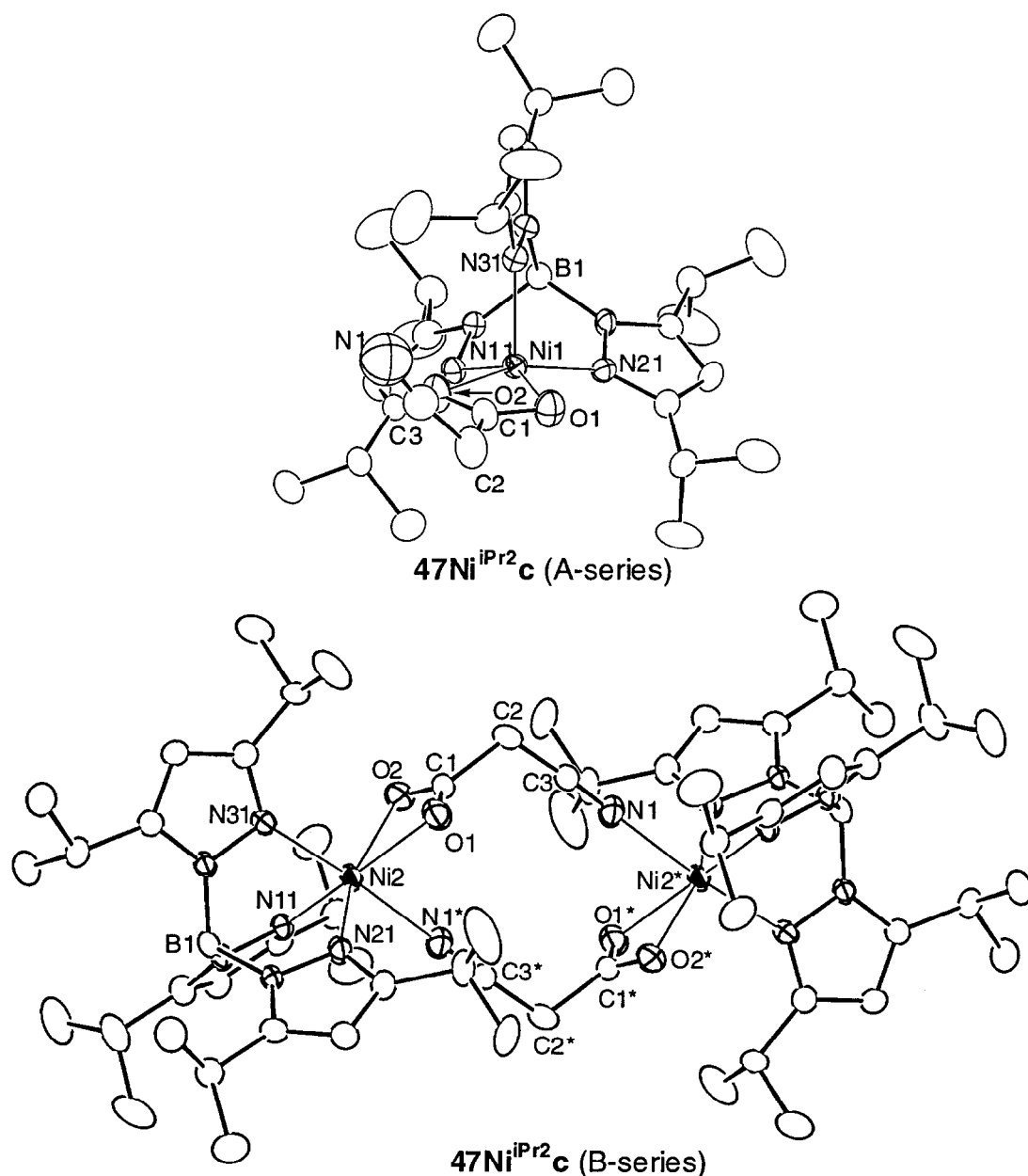


図3-16 47Ni^{iPr2}bの結晶構造

表3-5 46Co^{iPr2}b-2py, 46Co^{iPr2}e-MeCN, 46Ni^{iPr2}f, 47Ni^{iPr2}cの金属中心のパラメータ
[bond lengths (Å) and angles(deg)]

錯体	46Co ^{iPr2} b-2py	46Co ^{iPr2} e-MeCN	46Ni ^{iPr2} f	47Ni ^{iPr2} c (A)	47Ni ^{iPr2} c (B)
(X, Y)	(N1, N2)	(O1, O2)	(O1, O2)	(O1, O2)	(O1, O2)
M-N11	2.154(3)	2.126(1)	2.101(4)	2.004(5)	2.028(4)
M-N21	2.156(3)	2.132(1)	2.112(3)	2.017(4)	2.028(5)
M-N31	2.151(3)	2.138(1)	2.069(3)	2.009(4)	2.088(4)
M-N41 (L)	2.190(3) (py)	2.204(2) (py)	-	-	2.232(5) (N1*)
N-M-N (Tp ^{iPr2})	85.7-88.4(1)	86.12-87.99(5)	85.0-91.3(1)	90.4-92.2(2)	87.8-93.8(2)
X-M-Y	84.5(1)	87.32(5)	87.2(1)	61.2(2)	61.5(2)
X,Y-M-N(pz) <i>cis</i>	89.7-95.7(1)	91.74-94.47(5)	91.3-104.1(1)	99.4-112.1(2)	99.6-103.2(2)
X-M-N(pz) <i>trans</i>	179.4(1)	179.63(5)	164.8(1)	151.3(1)	164.0(2)
Y-M-N(pz) <i>trans</i>	175.7(1)	177.73(5)	166.3(1)	160.7(1)	160.5(1)

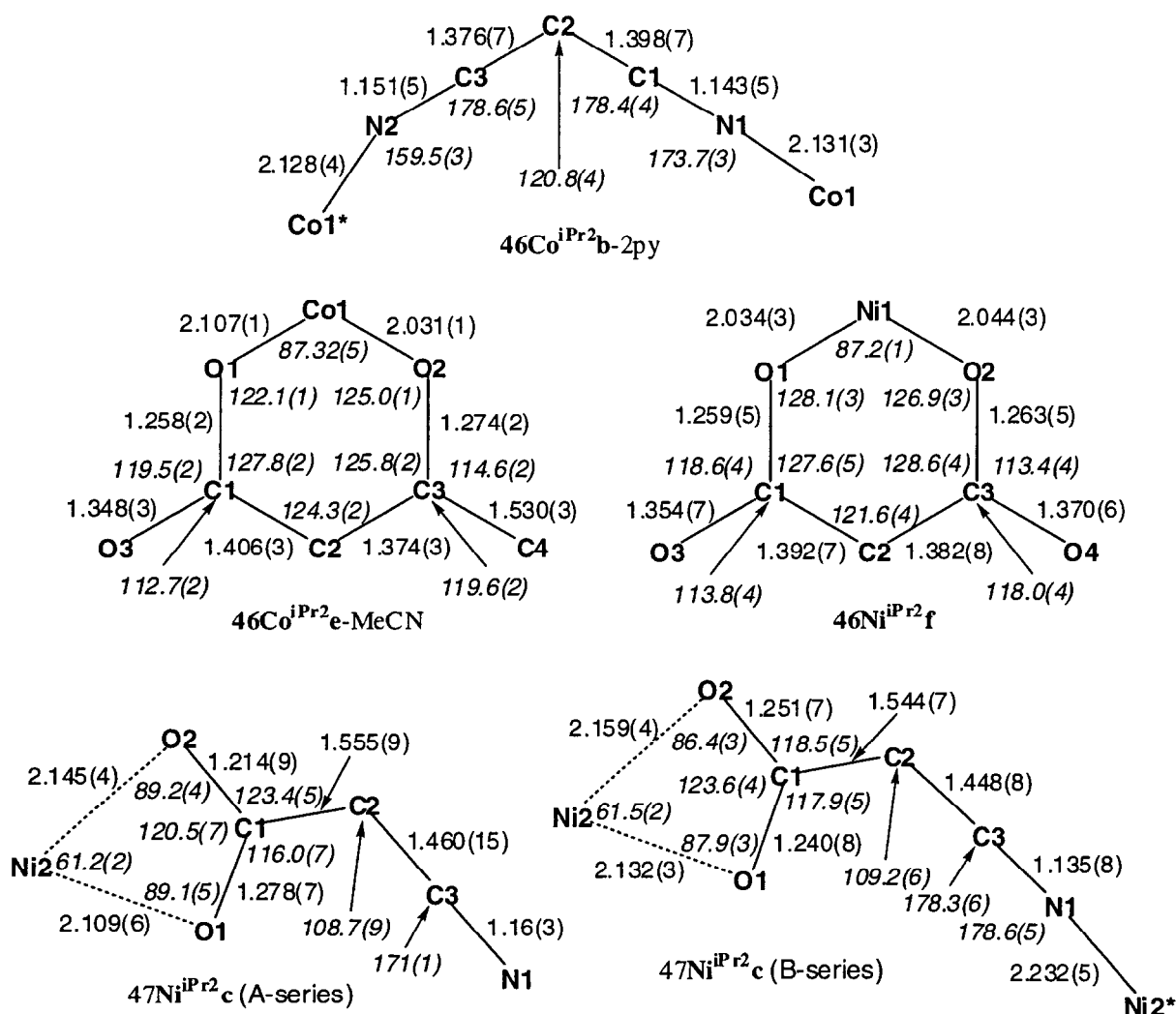


図3-17 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{b-2py}$, $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{e-MeCN}$, $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{f}$, $47\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{c}$ の中心構造のパラメータ

マロノニトリル(41b)から得られた錯体 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{b-2py}$ は、2つのシアノ基がそれぞれ金属に配位することで二量化して1,2員環を形成し、Co-N 結合距離が同一の値(2.128 – 2.190 Å)であり、八面体型の配位構造である。架橋した $\text{CH}(\text{CN})_2$ 部分は C-C 及び C-N 結合長からほぼ対称であり、C-C が単結合と二重結合の間の値であることから非局在化していることが分かる。2つのシアノ基については、C1-N1 が Co1 に直線的に配位している(Co-N-C : $170.7(3)^\circ$)のに対して一方のシアノ基は傾いた配位をしている($159.5(3)^\circ$)。これは sp^2 混成の窒素原子を含むケテンイミン型の共鳴構造(図 3-18)の寄与を示唆しており、2種類のシアノ基の存在は IR スペクトルで2本の CN 伸縮振動が見られたことから明らかである。

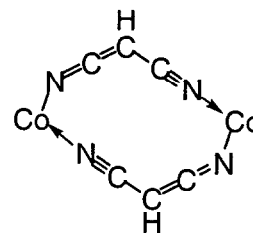


図3-18

エノラートがキレート配位した単核錯体 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{e-MeCN}$ は再結晶溶媒のアセトニトリルが配位した八面体型の6配位錯体であり、 $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{f}$ は5配位の正方錐型構造をとっている。それぞれの C-C 及び C-O 結合距離は、一般的なアセチルアセトナト型錯体と同様に単結合と二重結合の間の値である。マロン酸ジメチル(41f)から得られた $46\text{Ni}^{\text{iPr}_2}\text{f}$ は殆ど面対称であるが、アセト酢酸メチル(41e)から得られた $46\text{Co}^{\text{iPr}_2}\text{e-MeCN}$ はエステル酸素原子からの電子供与に起因する共鳴構造(図3-19)の寄与により対称な構造から若干ずれている。

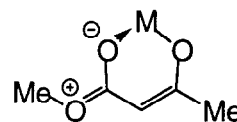


図3-19

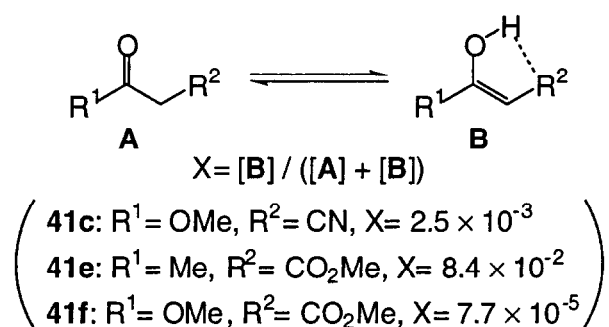
シアノ酢酸メチル(**41c**)から得られたカルボキシラト錯体 **47Ni^{iPr}2c** の結晶は単位格子内に独立な2分子を含んでおり、一つは単核錯体(A-series)であるがもう一つはシアノ基が金属に配位した二核錯体(B-series)であった。この二つの分子のそれぞれの原子間距離や結合角は殆ど同一であり、図 3-17 のパラメータから C2 が sp^3 混成状態であることが分かる。したがってエノラート錯体(**46**)とは異なりメチレン(C2)の水素が引き抜かれずに、エステルが加水分解されてカルボキシラト基が金属に二座配位した構造となっている。この2種類の分子の会合—解離の過程は極めて容易に起こり、それにより異性体の混晶が生成したと推定される。

3-3-4 エステルの加水分解反応

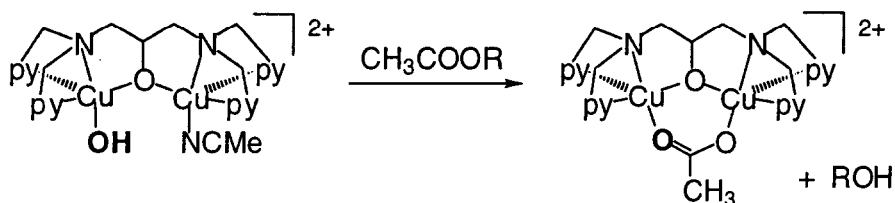
上述のようにシアノ酢酸メチル **41c** を用いた場合には他のエステルを有する活性メチレン化合物 **41e**, **41f** とは異なり、メチレンの水素引き抜きよりもエステルの加水分解が優先した。この3種類の活性メチレン化合物の酸性度(pK_a : $62c=12.8$, $62e=14.1$, $62f=15.9$)¹² からは **41c** が最も脱プロトンされやすくエノラート錯体が生成しやすいと予想され、またケト型よりも酸性度の高いエノール体の割合(**41e** > **41c** > **41f**) (スキーム 3-20) ^{1c} からも、**41c** のみが例外的に加水分解された結果の説明はできない。しかし加水分解生成物 **47c** と **46a**, **46b** のような窒素配位エノラート錯体の構造を比較すると、**47c** は負電荷がカルボキシラトの3つの原子上(O-C-O)に非局在化しているのに対し、エノラートの場合は5つの原子上(N-C-C-C-O)に広く非局在化している。ハードな $Tp^{iPr}2M$ ($M=Co, Ni$)カチオンはより狭い領域に電荷が集中しているカルボキシラト構造を好み、また **47c** はエノラートよりも負電荷が金属カチオンに近いいため、静電的相互作用が効率よく働くと思われる。したがってコバルト・ニッケルのヒドロキソ錯体 (**1M**)と **41c** の反応では他の活性メチレン化合物と同様に脱プロトン化が進行するが、生成物の安定性の差によりカルボキシラト錯体 **47c** が単離されたと推定される。

ヒドロキソ錯体(**1M**)の **41c** のエステル炭素への求核攻撃によりメタノールが脱離するが、このような反応は第一章でも述べたようにヒドロキソ錯体の特徴の一つであり、生体内の加水分解酵素エステラーゼのモデル化合物等で研究が行われている¹³。例としてスキーム 3-24 に Karlin らによって報告された二核二価銅ヒドロキソ錯体錯体による反応を示す。

スキーム3-23 ケト型—エノール型の互変異



スキーム3-24 エステラーゼのモデル錯体によるエステルの加水分解反応

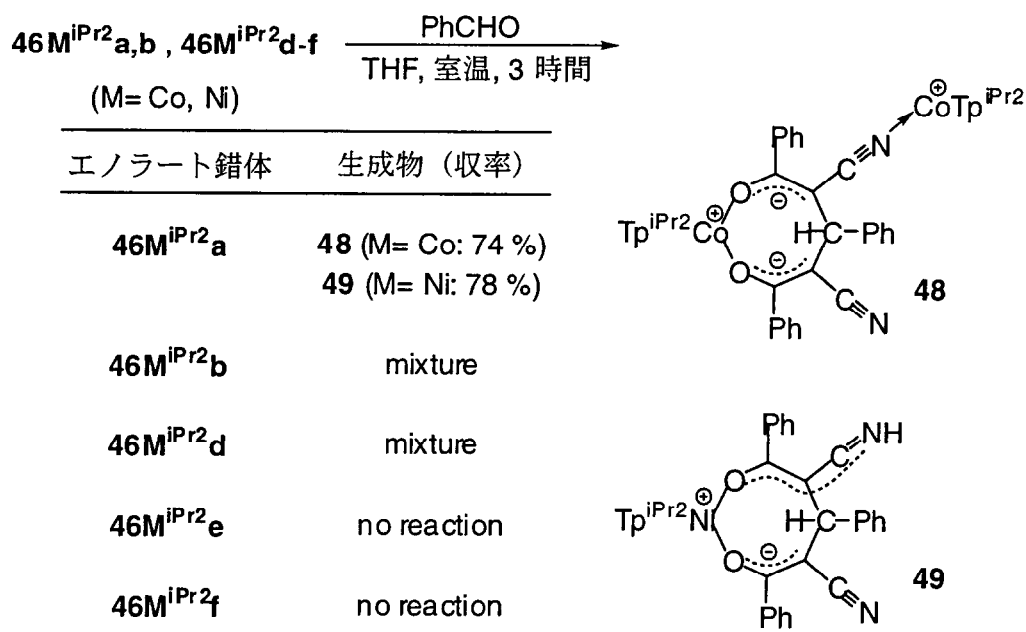


以上述べてきたコバルト及びニッケルヒドロキシ錯体(2)と活性メチレン化合物(41)との反応を 3-2 で述べたパラジウム錯体の場合と比較すると、シアノ酢酸メチル(41c)との反応ではエノラート錯体は生成せずエステル加水分解が進行したことと、マロン酸ジメチル(41f)とも速やかに反応が進行してエノラート錯体が得られたことが異なっている。パラジウムヒドロキシ錯体 **2^{iPr2}** が **41f** と反応しなかった原因については活性メチレン化合物の酸性度(pK_a)の差が考えられ、実際に本研究で用いた活性メチレン化合物の中で **41f** が最も pK_a が大きい(15.9)。しかしアセト酢酸メチル(41e)の pK_a (14.1)と大差はなく、これが反応を妨げた原因と結論するには至っていない。この他にも M-O 結合の性質の差異も考えられ、すなわち第一周期金属のコバルト、ニッケルは第二周期金属のパラジウムと比較して酸素とのイオン結合性が大きく、ヒドロキシの求核性及び塩基性がいずれも高くなっていると推定される。これによりコバルト・ニッケルのヒドロキシ錯体 **1M^{iPr2}** は、パラジウム錯体 **2^{iPr2}** では見られなかった反応、すなわちシアノ酢酸メチル(41c)の加水分解及びマロン酸ジメチル(41f)との脱水縮合が進行したと考えられる。

3-3-5 コバルト及びニッケルエノラート錯体の反応性：ベンズアルデヒドとの反応

合成したコバルト、ニッケルのエノラート錯体の反応性を検討した結果、パラジウム錯体で見られたようなニトリルの二量化は進行しなかったが、ベンズアルデヒドとのアルドール反応が進行することが分かった(スキーム 3-25)。エノラートがキレート配位した単核錯体 **46^{iPr2}e**, **46^{iPr2}f** は反応せず、二核の錯体のうち **46^{iPr2}b**, **46^{iPr2}d** は反応が進行したが混合物となり生成物を単離することができなかった。しかし **46^{iPr2}a** を用いた場合にはコバルトとニッケルで異なる生成物 **48** 及び **49** が単離された。

スキーム3-25 コバルト及びニッケルエノラート錯体とベンズアルデヒドとの反応



3-3-5-1 生成物のスペクトルの特徴

ベンズアルデヒドとの反応生成物のうち、コバルト錯体 **48** の IR スペクトル(図 3-20)から 2 種類のシアノ基とフェニル基が存在していることが分かり、FD マススペクトルから **48** は原料錯体 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2\text{a}}$ に 1 分子のベンズアルデヒドが付加して脱水した二核構造(m/z 1425 = $46\text{Co}^{\text{iPr}_2\text{a}} + \text{PhCHO} - \text{H}_2\text{O}$)であることが明らかになった。この **48** の構造については 3-3-5-2 で述べるアセトニトリル付加体 **48-2MeCN** の X 線結晶構造解析(図 3-21)から、 $46\text{Co}^{\text{iPr}_2\text{a}}$ と 1 分子のベンズアルデヒドが縮合して新たに C-C 結合が形成されたメタラサイクル骨格を有する二核錯体であることが分かった。

ニッケルエノラート錯体($46\text{Ni}^{\text{iPr}_2\text{a}}$)もベンズアルデヒドと反応したが、生成物 **49** の IR スペクトルは **48** とは異なっており、主な吸収として N-H (3347 cm^{-1}), $\text{C}\equiv\text{N}$ (2210 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ あるいは $\text{C}=\text{N}$ ($1641, 1610\text{ cm}^{-1}$)の伸縮振動が観察された。また FD マススペクトルでは、**48** に対応するニッケル二核メタラサイクル 48Ni がプロトン化されて $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni}$ フラグメントが脱離した値 [m/z 901 = $48\text{Ni} - \text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni} + 1(\text{H})$]のピークが見られ、元素分析の結果もこの予想と一致している。また 2 つの金属の内シアノ基が配位した方(**48** では Co_2)が脱離したと考えればスキーム 3-25 に示した構造となり、IR スペクトルにおいて N-H 伸縮振動が観察された事実と矛盾しない。

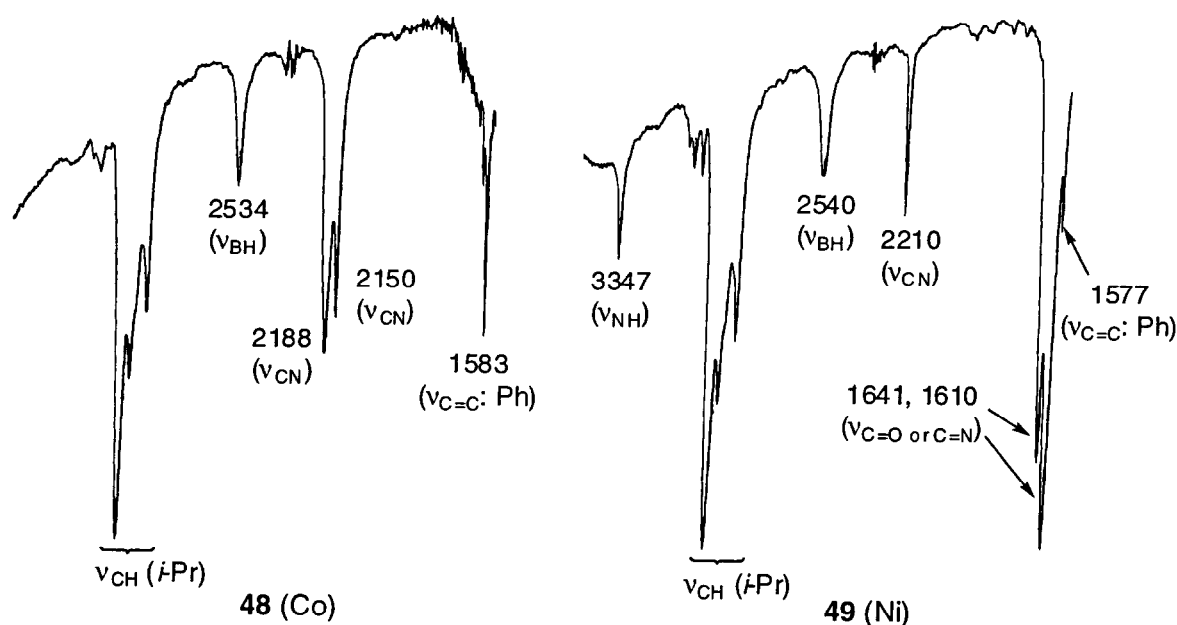
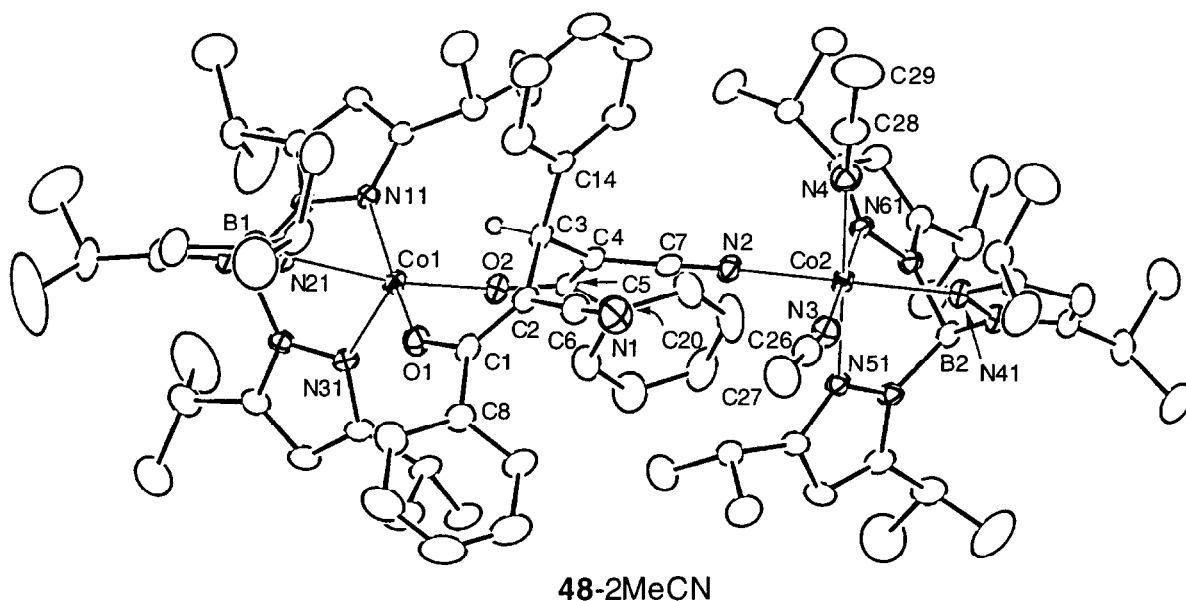


図3-20 **48**及び**49**のIRスペクトル (KBr)

48 と **49** はいずれも原料錯体 $46^{\text{iPr}_2\text{a}}$ と同様にエノラート錯体であるが、さらにベンズアルデヒドと反応することではなく、**48** と **49** のメタラサイクル構造が安定であると推定される。このことから他のエノラート錯体 $46^{\text{iPr}_2\text{b}}$ 及び $46^{\text{iPr}_2\text{d}}$ とベンズアルデヒドとの反応生成物が単離されなかった理由は、メタラサイクル骨格が形成できずに副反応が併発したためであると思われる。

3-3-5-2 メタラサイクル骨格を有するコバルト錯体の構造

X線結晶構造解析の結果、**48-2MeCN** は8員環メタラサイクル骨格を有する二核錯体であり、金属の1つ(Co1)が2つの酸素原子と結合して環状骨格を形成し、もう1つの金属(Co2)には末端のシアノ基が配位していることが分かった。2つの金属がいずれも酸素配位(Co1)及び窒素配位(Co2)エノラート錯体となっており、アニオンがメタラサイクル上に非局在化した双性イオン構造であることが明らかになった。また Co1 は5配位であり、Co2 は再結晶溶媒のアセトニトリルが二分子付加することで6配位の八面体構造となっている。



bond lengths (Å) and angles (deg)

Co1-N11	2.084(3)
Co1-N21	2.201(2)
Co1-N31	2.064(3)
Co2-N3	2.159(3)
Co2-N4	2.200(3)
Co2-N41	2.131(3)
Co2-N51	2.142(3)
Co2-N61	2.135(3)
N3-C26	1.133(5)
N4-C28	1.133(5)
O-Co1-N *	89.7-102.6(1)
O1-Co1-N11	162.6(1)
O2-Co1-N21	171.0(1)
N-Co1-N(Tp ^{iPr2}) *	81.7-92.3(1)
N-Co2-N *	83.7-94.1(1)
N-Co2-N(Tp ^{iPr2}) *	86.6-88.4(1)
Co2-N2-C7	167.0(2)
Co2-N3-C26	168.8(3)
Co2-N4-C28	169.0(3)

* values for cis-arranged ligands.

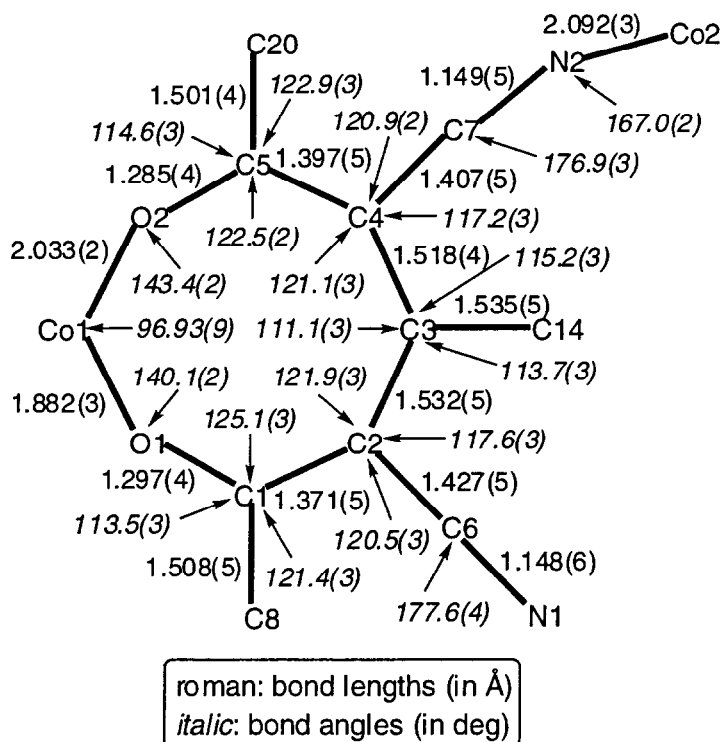
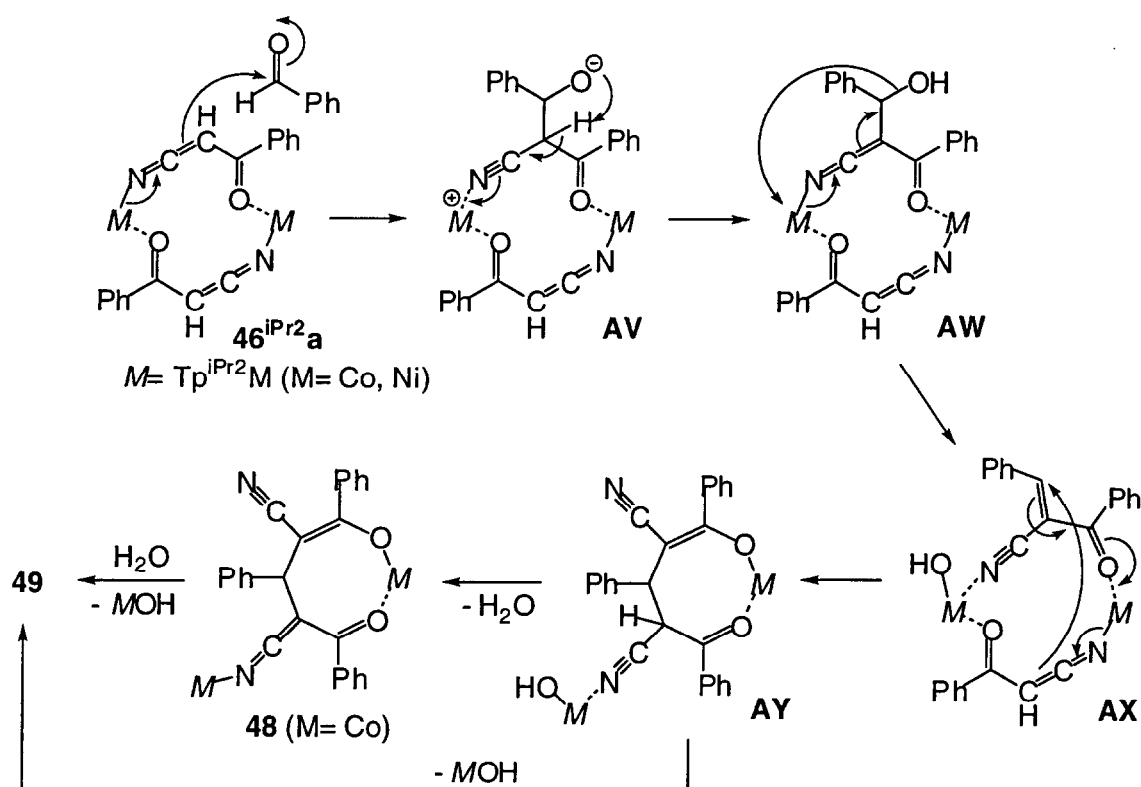


図3-20 **48-2MeCN**の結晶構造

3-3-5-3 コバルト・ニッケルエノラート錯体とベンズアルデヒドの推定反応機構

48 と 49 は同一の基本骨格（メタラサイクル）を有しているので、類似した反応機構により生成していると考えられる(スキーム 3-26)。まず原料となるエノラート錯体 $46^{\text{iPr}_2\text{a}}$ のエノラート配位子が一般的なアルドール反応と同様にベンズアルデヒドに求核付加して AV が生成し、プロトン移動により二核エノラート錯体 AW となる。AW の水酸基が金属上へ移動してヒドロキシ種とマイケルアクセプターを含む中間体 AX が生成し、これは塩基性条件下でのアルドール体の脱水反応と等価である。さらに AX が分子内でマイケル付加反応を起こしてメタラサイクル中間体 AY となり、ヒドロキシ種がプロトンを引き抜いて脱水縮合することでコバルト錯体 48 が生成する。金属がニッケルの場合には生成物 48 が水によりプロトン化されて金属ヒドロキシ種が脱離するか、あるいは AY の段階でヒドロキシ種が解離して最終生成物 49 となる。

スキーム3-26 48及び49の生成機構

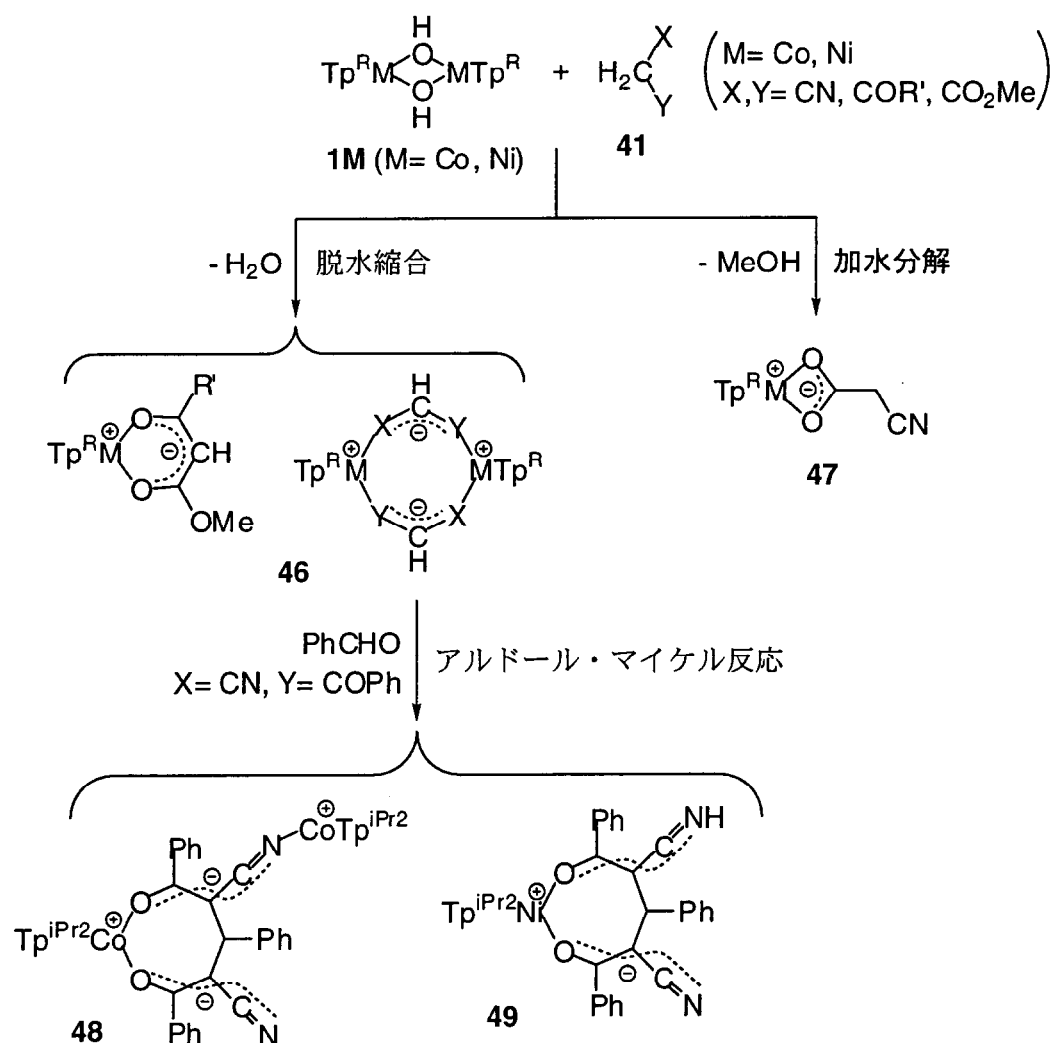


このようにコバルト、ニッケルのエノラート錯体($46^{\text{iPr}_2\text{a}}$)とベンズアルデヒドとの反応では、アルドール反応・マイケル反応が連続的に進行することが分かった。 $46^{\text{iPr}_2\text{b}}$ と $46^{\text{iPr}_2\text{d}}$ の反応では生成物の単離・構造決定ができなかったが、 $46^{\text{iPr}_2\text{a}}$ の場合には2つの反応が 1:1 で選択的に進行し、2分子のエノラートと1分子のベンズアルデヒドが縮合した生成物が得られた。これはコバルト・ニッケルエノラート錯体の二量化しやすい性質により分子内での反応が優先することに起因していると考えられる。また単核のアセチルアセトナト型錯体 $46^{\text{iPr}_2\text{e}}$ 及び 46^{iPr_2} については、キレート配位に基づくエノラートの高い安定性がアルドール反応を妨げているものと推定される。

3-3-6 コバルト・ニッケルエノラート錯体に関する結論

以上の結果から、コバルト・ニッケルヒドロキシ錯体 **1** と活性メチレン化合物 **41** の反応では、パラジウムヒドロキシ錯体 **2** と同様に脱水縮合反応が進行してエノラート錯体 **46** が得られた(スキーム 3-27)。しかしシアノ酢酸メチル **41c** の反応ではエノラート錯体は得られずにエステルの加水分解を経由してカルボキシラート錯体 **47** が生成した。またパラジウム錯体の場合には反応しなかったマロン酸ジメチル **41f** が速やかに反応してエノラート錯体 **46f** が生成した。この差異についてはヒドロキシ錯体 **1M** の塩基性・求核性が第二周期金属のパラジウム錯体 **2** とは異なることに起因していると推定した。またエノラート錯体 **46** の反応性についても明確な差が見られ、パラジウムエノラート錯体において見られた炭素配位錯体への異性化及び窒素配位錯体によるニトリルの二量化反応は進行しなかった。しかしベンズアルデヒドとの反応ではアルドール・マイケル反応を経由したメタラサイクル骨格を有する錯体 **48** 及び **49** が得られた。

スキーム3-27 コバルト・ニッケルヒドロキシ錯体と活性メチレン化合物の反応



3-4 結論

本章では Tp^{R} を配位子とするパラジウム、コバルト及びニッケルのヒドロキシ錯体と活性メチレン化合物との脱水縮合によりエノラート錯体を合成研究の結果について述べた。

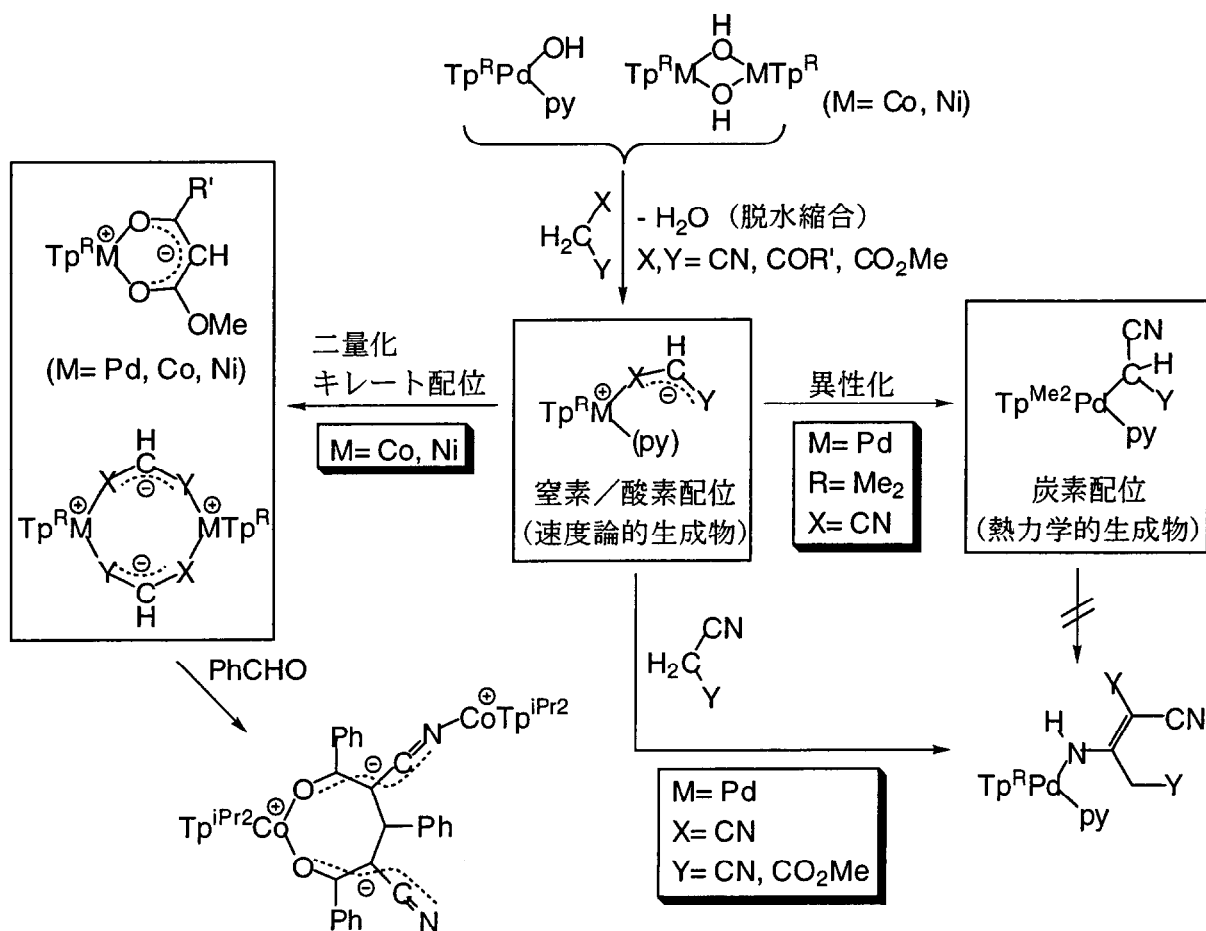
エノラート錯体の合成法として採用したヒドロキシ錯体 **1**, **2** と活性メチレン化合物との脱水縮合反応はパラジウム、コバルト、ニッケルいずれの金属を用いた場合においても進行し、対応するエノラート錯体が得られた(スキーム 3-28)。

第一周期金属のコバルト・ニッケルの場合にはヒドロキシ錯体 **1** の高い求核性・塩基性に起因すると思われるシアノ酢酸メチルの加水分解及びパラジウムでは反応しなかったマロン酸ジメチルとの脱水縮合が進行した。

合成したエノラート錯体の構造はいずれの金属についても窒素あるいは酸素で配位したものが優先的であり、パラジウムの場合には立体障害の小さい Tp^{Me_2} を配位子に用いることで熱力学的に安定な炭素配位錯体へと異性化した。

これらのエノラート錯体の反応性を検討した結果、窒素配位のパラジウムエノラート錯体はニトリルと反応して二量化生成物を与えた。コバルト・ニッケル錯体の場合はベンズアルデヒドとのアルドール・マイケル反応によりメタラサイクル骨格を有するエノラート錯体が生成した。

スキーム3-28 Tp^{R} を配位子とするヒドロキシ錯体と活性メチレン化合物の反応



本研究で得られた Tp^{R} を配位子とするコバルト・ニッケルのエノラート錯体はスキーム 1-22 に示した白沢、吉満らによって合成された四面体型ヒドロカルビル錯体と比較すると、まず配位原子が炭素原子ではなくより電気陰性度の大きい酸素原子あるいは窒素原子となっている点が最も大きく異なっており、更にエノラート部分に複数の電気陰性度の大きいヘテロ原子が存在するためにそれらが配位して 5 配位以上の配位構造となっている。

パラジウム錯体で見られた窒素配位から炭素配位への異性化については、既に村橋らによって報告されているルテニウムの系と同様に金属周辺の立体障害により支配されていると結論される。またニトリルの二量化反応についてもイリジウム錯体による触媒反応が知られているが、本研究では窒素配位及び炭素配位の両方のエノラートを単離して反応を行い、窒素配位錯体のみがニトリルと反応することを明らかにした。さらに触媒反応では単離が不可能なエテニルアミド錯体の単離・構造決定にも成功した。

一連のエノラート錯体の反応性はあまり高くなく、コバルト・ニッケル錯体のアルドール、マイケル反応とパラジウム錯体のニトリルとの反応以外に目立った反応は進行しなかったが、パラジウムエノラート錯体とニトリルの反応では 2 種類の異性体をそれぞれ単離し、どちらが中間体であるかを明確にすることができた。

3-5 参考文献

- (1) (a) *Comprehensive Organic Synthesis*: Fleming, I.; Trost, B. M. Eds.; Pergamon: Oxford. U. K., 1991; Vols. 2 and 3. (b) Seebach, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624. (c) Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- (2) (a) Heathcock, C. H. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Ed.; Pergamon: Oxford, U. K., 1991; Vol. 2, Chapter 1.9. (b) Burkhardt, E. R.; Doney, J. J.; Slough, G. A.; Stack, J. M.; Heathcock, C. H.; Bergman, R. G. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1. (c) Davies, S. G. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 13. (d) Brunner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194. (e) Slough, G. A.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 938. (f) Burkhardt, E. R.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. *Organometallics* **1990**, *9*, 30. (g) Stack, J. G.; Doney, J. J.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. *Organometallics* **1990**, *9*, 453. (h) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3326. (i) Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 3344. (j) Balegroune, F.; Grand-jean, D.; Lakkis, D.; Matt, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1084. (k) Veya, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzori, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4892. (l) Veya, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzori, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899. (m) Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12382. (n) Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450. (o) Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5816.
- (3) (a) Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Murahashi, S.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5954. (b) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Takaya, H.; Komiya, S.; Mizuho, Y.; Oyasato, N.; Hiraoka, M.; Hirano, M.; Fukuoka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436. (c) Takaya, H.; Naota, T.; Murahashi, S.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244. (d) Naota, T.; Tannna, A.; Murahashi, S.-I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2960. (e) Murahashi, S.-I.; Take, K.; Naota, T.; Takaya, H. *Synlett* **2000**, 1016. (f) Murahashi, S.-I.; Naota, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1805. (g) Murahashi, S.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225.
- (4) (a) Mizuho, Y.; Kasuga, N.; Komiya, S. *Chem. Lett.* **1991**, 2127. (b) Hirano, M.; Ito, Y.; Hirai, M.; Fukuoka, A.; Komiya, S. *Chem. Lett.* **1993**, 2057. (c) Hirano, M.; Hirai, M.; Ito, Y.; Tsurumaki, T.; Baba, A.; Fukuoka, A.; Komiya, S. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 3. (d) Hirano, M.; Takenaka, A.; Mizuho, Y.; Hiraoka, M.; Komiya, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3209.
- (5) (a) Paganelli, S.; Schionato, A.; Botteghi, C. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2807. (b) Sawamura, M.; Hamashima, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295. (c) Sawamura, M.; Sudoh, M.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3309.
- (6) Gómez-Bengoá, W.; Cuerva, J. M.; Mateo, C.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8553.
- (7) (a) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1473. (b) Fox, J. M.; Huang, X.; Chieffi, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1360.
- (8) Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450.
- (9) (a) Albéniz, A. C.; Catalina, M.; Espinet, P.; Redón, R. *Organometallics* **1999**, *18*, 5571. (b) Ruiz, J.; Rodríguez, V.; Cutillas, N.; Pardo, M.; Pérez, J.; López, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1973. (c) Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Bautista, D.; *Organometallics* **2001**, *20*, 2767.
- (10) Tanaka, M.; Akita, M. 未発表

- (11) Ruiz, J.; Rodoriguez, V.; López, G.; Casabó, J.; Molins, E.; Miravittles, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 1177.
- (12) (a) Olmstead, W. N.; Bordwell, F. G. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3299. (b) Bordwell, F. G.; Branca, J. C.; Hughes, D. L.; Olmstead, W. N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3305. (c) Bordwell, F. G.; Fried, H. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327. (d) Arnett, E. M.; Harrelson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 809. (e) Arnett, E. M.; Maroldo, S. G.; Schilling, J.A.; Harrelson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6759.
- (13) (a) Vahrenkamp, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589. (b) Ito, M.; Sakai, K.; Tsubomura, t.; Takita, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 239. (c) Frey, S. T.; Murthy, N. N.; Weintraub, S. F.; Thompson, L. K.; Karlin, K. D. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 956. (d) Ruf, M.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1025.

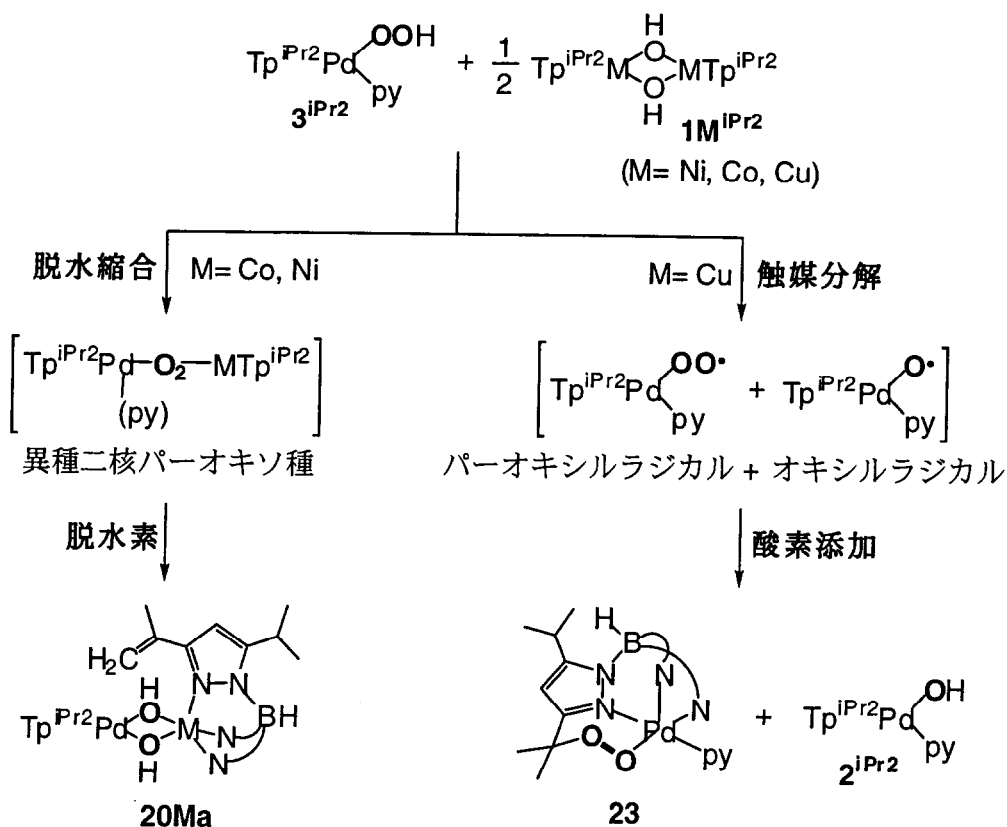
第4章 総括

金属酵素による生化学反応や大規模な工業的触媒反応等、遷移金属錯体を活性種とする様々な反応機構の錯体化学的な解明、及びこれに関連した新規な錯体合成法の開発は化学における重要なテーマである。

そのような観点から本研究では、特異な配位環境を提供する窒素三座配位子であるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp^{R})を配位子とする異種二核パーオキシ錯体及びエノラート錯体の合成研究を行った。当研究室ではこれまで Tp^{R} を配位子とする様々な酸素錯体の合成研究を行ってきており、最近では有機金属錯体の合成も手がけている。これをさらに展開して酸素錯体及び有機金属錯体の性質のさらなる理解を得る目的で、異なる金属間に酸素が架橋した異種二核パーオキシ錯体、及び官能性の有機基であるエノラートを配位子とする錯体の合成研究を行った。またこれらの錯体の合成法として当研究室がこれまで頻繁に用いてきたヒドロキシ錯体とプロトン性基質との脱水縮合反応を用い、この反応の各種錯体合成における有用性の確認及び適用範囲の拡張も目的とした。

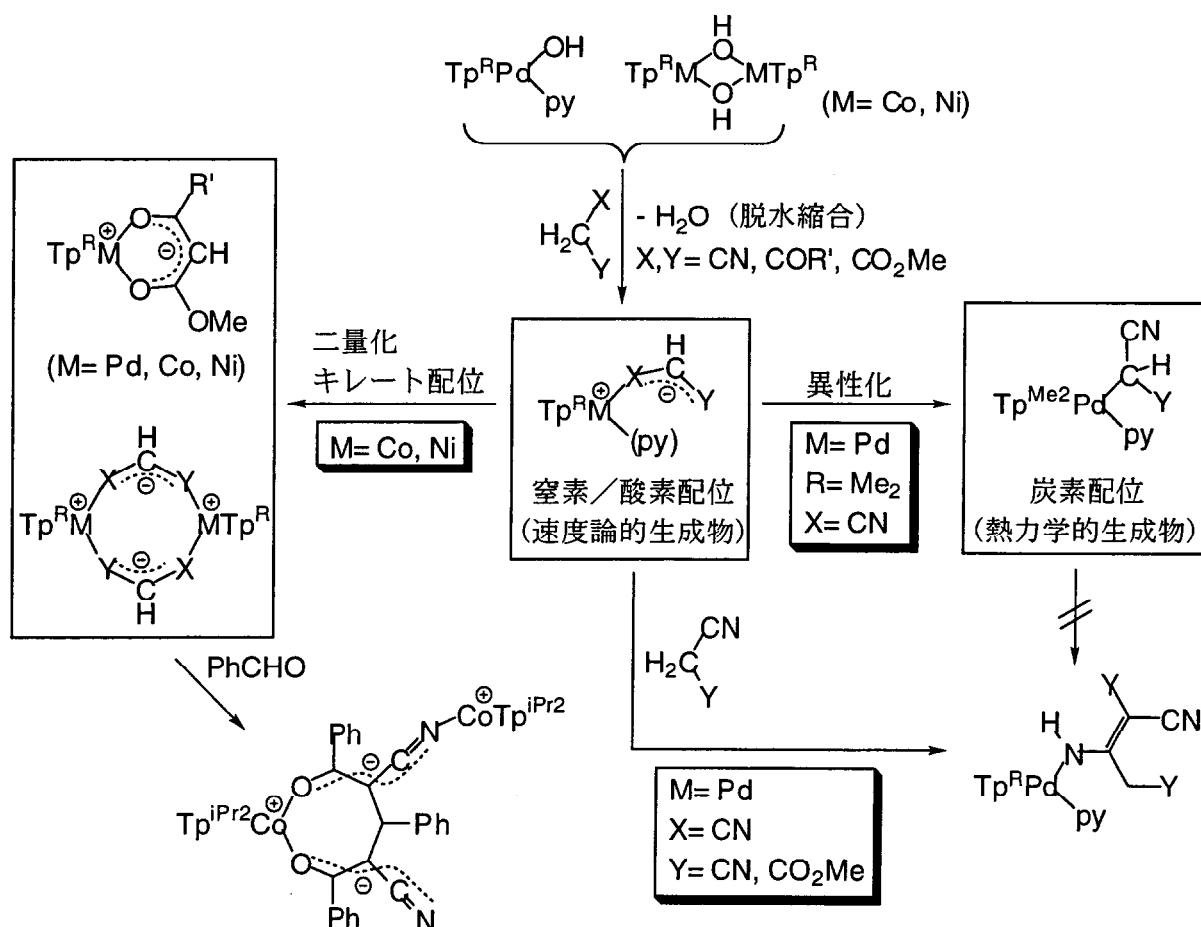
第1章では、本研究で行った錯体合成における共通の前駆体となる遷移金属ヒドロキシ種と支持配位子である Tp^{R} の特徴について、さらにこれまで当研究室が行ってきた Tp^{R} を配位子とする酸素錯体及び有機金属錯体の合成研究について述べ、本研究の目的を記した。

第2章ではヒドロパーオキシパラジウム錯体 **3** を用いてニッケル、コバルト、及び銅のヒドロキシ錯体 **1** との反応による異種二核パーオキシ種の合成を試みた結果について記し、ニッケル・コバルトと銅では反応性が全く異なることを明らかにした。ニッケル、コバルト錯体の反応では生成物として配位子の置換基が酸化的脱水素された異種二核ヒドロキシ錯体 **20** が得られ、X線結晶構造解析及び各種スペクトル測定によりその構造を明らかにした。また



これまでの Tp^{R} 配位子を持つ酸素錯体の反応性との比較から、**20** の置換基で見られた脱水素反応は異種金属パーオキシ中間体を経由し、ラジカル種の水素引き抜きにより進行していると推定され、したがって期待通り **3** と **1** の脱水縮合反応が進行していることが分かった。中間体であると予想される異種二核パーオキシ錯体の存在を確認するには至っていないが、これについては中間体の熱的な不安定性に起因していると結論した。一方 **3** と銅ヒドロキシ錯体 **1** の反応では脱水縮合反応は進行せず、**3** の置換基が酸化された環状パーオキシ錯体 **23** が得られ、その構造を明らかとした。さらに詳細に検討した結果、この反応では銅錯体はその酸化還元特性に基づいた外圏機構によりヒドロパーオキシ錯体 **3** を触媒的に分解していることが分かり、実際に2核構造を有する中間体が質量分析で検出された。このように生成物 **20** あるいは **23** の置換基で見られた酸化反応はいずれもメタロキシルラジカル種による水素引き抜きが鍵段階であることが予想され、その様式は金属の種類によって異なることが明らかとなった。

第3章ではパラジウム、コバルト、ニッケルのヒドロキシ錯体 **2**, **1Co**, **1Ni** と活性メチレン化合物の反応によるエノラート錯体の合成及びその反応性について述べた。いずれの金属についても脱水縮合反応が進行してエノラート錯体 that 得られ、第一周期金属のコバルト・ニッケル及び第二周期金属のパラジウムでは、その構造と反応性に差が見られた。パラジウム錯体についてはシアノ基を有するエノラート錯体が Tp^{R} 配位子の種類によって窒素配位 **42** あるいは炭素配位 **44** の2種類の異性体として得られ、これらの選択性が配位子の置換基とエノラートとの立体反発の大小に起因することを明らかにした。さらに **42** についてはニトリルの二量化により(2-シアノエチニル)アミド錯体 **45** が生成し、単離・構造決定に成功した。



一方コバルト・ニッケルのエノラート錯体 **46** ではパラジウム錯体のような炭素配位錯体への異性化は観察されず、5配位以上の配位構造を好むことが分かった。これは以前当研究室で合成した四面体型ヒドロカルビル錯体とは異なり、官能基性配位子であるエノラートの性質が反映している。また **46** はパラジウム錯体 **42**, **44** とは異なり、アルデヒドとのアルドール反応が進行し、8員環メタラサイクル骨格を有する錯体 **48**, **49** が得られ、コバルト・ニッケルエノラート錯体の二量化しやすい性質により、分子内でアルドール反応及びマイケル反応が 1:1 で選択的に進行したことを示している。

以上の合成研究の結果、 Tp^{R} 配位子を有する遷移金属ヒドロキシ錯体の脱水縮合反応により、新規な構造・反応性を示す錯体を合成することに成功した。第2章で示した配位子酸化生成物 **20**, **23** や第3章で示したニトリルの二量化生成物 **45** 及びアルドール・マイケル反応生成物 **48** 等ユニークな構造の錯体が単離・構造決定された。特に第3章の研究では、中間体となるエノラート錯体及びそれらの反応生成物がいずれも単離・構造決定され、反応経路を明確にすることができた。これらの錯体は触媒となるような高活性な錯体系では単離することは困難であると予想され、 Tp^{R} 配位子がもたらす特異な配位環境が不安定種を安定化する効果を発揮したものと考えられる。

この結果は、酸素錯体及び有機金属錯体の性質を錯体化学的に解明する上で重要な手がかりとなると期待される。

第 5 章 実験項

実験操作はシュレンク管を用いてアルゴン雰囲気下で行った。

各種溶媒は文献記載の方法に従い 1、ヘキサン・THF・トルエンはベンゾフェノンとナトリウムあるいはナトリウム-カリウム合金存在下で還流することで脱水し、ベンゾフェノンケチルの生成を確認した後アルゴン雰囲気下で蒸留・保存した。塩化メチレンは五酸化二リン存在下で還流・脱水し、アルゴン雰囲気下で蒸留・保存した。アセトニトリルは水素化カルシウム存在下で還流・脱水し、アルゴン雰囲気下で蒸留・保存した。NMR 測定用の溶媒はモレキュラーシーブス 4A を用いて乾燥し、減圧下で蒸留したものをアルゴン雰囲気下で保存したものを用了。

試薬は特に記載のないものは市販品をそのまま用いた。

$(\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2$ (M= Co: $1\text{Co}^{\text{iPr}_2}$, M= Ni: $1\text{Ni}^{\text{iPr}_2}$, M= Cu: $1\text{Cu}^{\text{iPr}_2}$) ², $(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2$ (M= Co: 1Co^{Me_2} , M= Ni: 1Ni^{Me_2} , M= Cu: 1Cu^{Me_2}), $(\text{Tp}^{\text{Me}_3}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2$ (M= Co: 1Co^{Me_3} , M= Ni: 1Ni^{Me_3}) ³, $(\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Pd})_2(\mu\text{-OH})_2$ ($1\text{Pd}^{\text{iPr}_2}$), $(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Pd})_2(\mu\text{-OH})_2$ (1Pd^{Me_2}), $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOH}$ (2^{iPr_2}), $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{py})\text{PdOH}$ (2^{Me_2}), $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (2^{iPr_2}) ⁴ は文献に従い合成した。

分析機器

NMR スペクトル	Bruker AC-200
	日本電子 EX-400
IR スペクトル	日本分光 FT/IR 5300
UV-vis スペクトル	相馬光学 S-2400
X線結晶構造解析	理学電気 RAXIS-4
FD マススペクトル	日本電子 JMS-700
元素分析	東京工業大学資源化学研究所元素分析室 (依頼)
Raman スペクトル	日本分光 NRS-2100 (514.5 nm)

第 2 章 実験項

・ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (3^{Me_2}) の合成

$\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{py})\text{PdOH}$ (2^{Me_2}) (1.13 g, 2.26 mmol) を塩化メチレン (40 ml) に溶解させ、30 % 過酸化水素水 (0.35 ml, 3.1 mmol) を加えて 0 °C で 1 時間攪拌した。反応溶液に水 (10 ml) を加えて 0 °C で 1 分間攪拌した後シリンジで水を除去し、この操作をさらに 2 回繰り返した。硫酸ナトリウム (約 2 g) を加えて脱水し、セライト濾過して溶液を減圧下で濃縮した。残留物を塩化メチレン-ヘキサンで再結晶 (-30 °C) すると黄色固体 3^{Me_2} (378 mg, 0.733 mmol, 32 % yield) が得られた。

¹H-NMR (200 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_{H} : 8.58 (2H, d, J = 6 Hz, *o*-py), 7.77 (1H, t, J = 8 Hz, *p*-py), 7.29 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 5.86, 5.78, 5.68 (1H $\times$ 3, s, 4-*pz*-H), 2.46, 2.42, 2.39, 2.12, 2.08, 1.56 (3H $\times$ 3, s, Me).

IR (KBr)

2513 (ν_{BH}), 1605 (ν_{py}).

・ $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-O}_2)\text{PdTp}^{\text{iPr}_2}$ (**5**)の合成

$[\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{Pd}]_2(\mu\text{-OH})_2$ (**1Pd^{iPr}2**) (141 mg, 0.120 mmol)と $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3iPr2**) (164 mg, 0.24 mmol)を塩化メチレンーヘキサン (1:3)に溶解させて硫酸マグネシウム (約 200 mg)を加えて 0 °C で8時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶するとオレンジ色結晶 (119 mg, 0.095 mmol, 40 % yield)が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, r.t., C_6D_6)

δ_{H} : 8.74 (2H, br, *o*-py), 6.72 (3H, m, *m*, *p*-py), 6.24, 5.95, 5.71 (2H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 4.25, 3.79, 3.57, 3.05, 2.92, 2.15 (2H $\times$ 6, sep, J = 7 Hz, CHMe_2), 1.65 ~ 0.46 (3H $\times$ 24, CHMe_2).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, r.t., CD_2Cl_2)

δ_{H} : 8.55 (2H, br, *o*-py), 7.36 (1H, t, J = 8 Hz, *p*-py), 6.89 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 6.02, 5.86, 5.61 (2H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 3.79 ~ 2.00 (2H $\times$ 6, sep, J = 7 Hz, CHMe_2), 1.31 ~ 0.33 (3H $\times$ 24, CHMe_2).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, -80 °C, CD_2Cl_2)

δ_{H} : 9.04, 7.84 (1H $\times$ 2, br, *o*-py), 7.36 (1H, br, *p*-py), 6.88, 6.71 (1H $\times$ 2, br, *m*-py), 6.10, 6.00, 5.89, 5.84, 5.60, 5.44 (1H $\times$ 6, s, 4-pz-H), 3.7 ~ 1.45 (2H $\times$ 6, br, CHMe_2), 1.38 ~ 0.0 (3H $\times$ 24, CHMe_2).

IR (KBr)

2476 (ν_{BH}), 1605 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{97}\text{N}_{13}\text{B}_2\text{O}_2\text{Pd}_2$: C, 56.47; H, 7.79; N, 14.51. Found: C, 56.22; H, 7.76; N, 14.29.

・ 錯体 **18** の合成

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3iPr2**) (69 mg, 0.10 mmol)をアセトニトリル (10 ml)に溶解させて3時間攪拌した後、約 3 ml まで減圧下で濃縮して-30 °C に放置するとオレンジ色結晶 **18** (52 mg, 0.040 mmol, 80 % yield)が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, r.t., C_6D_6)

δ_{H} : 9.75 (2H, d, J = 5 Hz, *o*-py), 6.83 (1H, t, J = 7 Hz, *p*-py), 6.68 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 6.09, 6.04, 6.03, 6.02, 5.86, 5.79 (1H $\times$ 6, s, 4-pz-H), 4.10 ~ 2.89 (1H $\times$ 12, sep, J = 7 Hz, CHMe_2), 1.87 ~ 0.62 (3H $\times$ 24, d, J = 7 Hz, CHMe_2), 1.34 (3H, s, Me).

IR (KBr)

2476 (ν_{BH}), 1588 ($\nu_{\text{C=N}}$).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{102}\text{N}_{14}\text{B}_2\text{O}_3\text{Pd}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$: C, 55.76; H, 7.82; N, 14.92. Found: C, 55.99; H, 7.92; N, 14.81.

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2)\text{Pd}(\text{py})\text{Tp}^{\text{iPr}_2}$ (**4**), $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-O}_2)\text{PdTp}^{\text{iPr}_2}$ (**5**)からの合成は NMR 実験で行い、収率は重ベンゼン中の残留プロトンを用いて計算した(4: quant.; 5: quant.).

・ $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOAc}$ (**19**)の合成

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3iPr2**) (193 mg, 0.282 mmol)を THF (10 ml)に溶解させてアセトアルデヒド(0.5 ml, 8.9mmol)を加えて室温で5時間攪拌した。反応液を減圧下で濃縮して THF—ヘキサンで再結晶すると黄色結晶 (110 mg, 0.154 mmol, 55 % yield)が得られた。生成した **19** の同定は既に報告されているデータ⁴と比較することで行った。

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2)\text{Pd}(\text{py})\text{Tp}^{\text{iPr}_2}$ (**4**), $\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOBu}^t$ (**17**)からの合成はNMR実験で行い、収率は重ベンゼン中の残留プロトンを内部標準として計算した(**4**: quant.; **17**: quant.)。

・ **20Nia** の合成

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3iPr2**) (99 mg, 0.145 mmol)を塩化メチレン (10 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、 $(\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2$ (**1Ni^{iPr2}**) (78 mg, 0.072 mmol)の塩化メチレン (5 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると緑色結晶 **20Nia** (87 mg, 0.077 mmol, 53 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3599 (ν_{OH}), 2535, 2484 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{O}_2\text{PdNi}$: C, 57.49; H, 8.22; N, 14.90. Found: C, 57.13; H, 7.86; N, 14.98.

FD-MS

1127 (M^+)

・ **20Nib** の合成

$\text{Tp}^{\text{iPr}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3iPr2**) (112 mg, 0.164 mmol)を塩化メチレン (10 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、 $(\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2$ (**1Ni^{Me2}**) (61 mg, 0.082 mmol)の塩化メチレン (10 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると緑色結晶 **20Nib** (91 mg, 0.095 mmol, 58 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3651 (ν_{OH}), 2518, 2479 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{O}_2\text{PdNi}$: C, 52.56; H, 7.14; N, 17.51. Found: C, 51.73; H, 6.92; N, 17.20.

FD-MS

958 (M^+)

・ **20Nic** の合成

$\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{py})\text{PdOOH}$ (**3^{Me2}**) (97 mg, 0.188 mmol)を塩化メチレン (5 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、 $(\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2$ (**1Ni^{iPr2}**) (102 mg, 0.094 mmol)の塩化メチレン (10 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると緑色結晶 **20Nic** (83 mg, 0.086 mmol, 46 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3656, 3586 (ν_{OH}), 2537, 2470 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{O}_2\text{PdNi}$: C, 52.56; H, 7.14; N, 17.51. Found: C, 54.48; H, 7.37; N, 16.30.

FD-MS

960 (M^+)

・ **20Coa** の合成

Tp^{iPr}2(py)PdOOH (**3iPr2**) (110 mg, 0.161 mmol)を塩化メチレン (5 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、(Tp^{iPr}2Co)₂(μ-OH)₂ (**1Co^{iPr}2**) (87 mg, 0.080 mmol)の塩化メチレン (5 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると赤紫結晶 **20Coa** (97 mg, 0.086 mmol, 53 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3601 (ν_{OH}), 2534, 2483 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for C₅₄H₉₂N₁₂B₂O₂PdCo: C, 57.48; H, 8.22; N, 14.90. Found: C, 57.04; H, 8.04; N, 14.67.

FD-MS

1128 (M⁺)

・ **21Cob** の合成

Tp^{iPr}2(py)PdOOH (**3iPr2**) (112 mg, 0.164 mmol)を塩化メチレン (5 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、(Tp^{Me}2Co)₂(μ-OH)₂ (**1Co^{Me}2**) (61 mg, 0.082 mmol)の塩化メチレン (10 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると赤紫色結晶 **21Cob** (71 mg, 0.074 mmol, 45 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3649 (ν_{OH}), 2516, 2476 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for C₄₂H₇₀N₁₂B₂O₂PdCo: C, 52.43; H, 7.33; N, 17.47. Found: C, 51.84; H, 7.07; N, 17.27.

FD-MS

961 (M⁺)

・ **21Coc** の合成

Tp^{Me}2(py)PdOOH (**3Me2**) (90 mg, 0.18 mmol)を塩化メチレン (5 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、(Tp^{iPr}2Co)₂(μ-OH)₂ (**1Co^{iPr}2**) (97 mg, 0.090 mmol)の塩化メチレン (10 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、アセトニトリルから再結晶 (-30 °C)すると赤紫色結晶 **21Coc** (77 mg, 0.080 mmol, 44 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3652 (ν_{OH}), 2535, 2475 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for C₄₂H₇₀N₁₂B₂O₂PdCo: C, 52.43; H, 7.33; N, 17.47. Found: C, 52.16; H, 7.05; N, 17.25.

FD-MS

961 (M⁺)

・ 錯体 **23** の合成

Tp^{iPr}2(py)PdOOH (**3iPr2**) (113 mg, 0.165 mmol)を塩化メチレン (5 ml)に溶解させて硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えて-40 °C で攪拌し、(Tp^{iPr}2Cu)₂(μ-OH)₂ (**1Cu^{iPr}2**) (90 mg, 0.082

mmol)の塩化メチレン (5 ml)溶液を滴下して-40 °C から室温まで昇温させた。反応液をセライト濾過して-80 °C で放置すると **1CuⁱPr²** が沈殿し、これを濾過で取り除いた後ろ液を減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンから再結晶 (-30 °C)すると黄色結晶 **23** (49 mg, 0.072 mmol, 44 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., C₆D₆)

δ_H: 8.81 (2H, d, *J* = 5 Hz, *o*-py), 6.63 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 6.32 (2H, t, *J* = 7 Hz, *m*-py), 6.06 (2H, s, 4-pz-H), 5.79 (1H, s, 4-pz-H), 3.63 (1H, sept, *J* = 7 Hz, CHMe₂), 3.44 (2H, sept, *J* = 7 Hz, CHMe₂), 2.72 (2H, sept, *J* = 7 Hz, CHMe₂), 1.6 (3H, s, Me × 2), 1.30 ~ 0.99 (36H, d, *J* = 7 Hz, CHMe₂).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., C₆D₆).

δ_C: 159.3 (m, 3,5-pz), 158.5 (m, 3,5-pz), 156.0 (m, 3,5-pz), 152.2 (d, *J* = 187 Hz, *o*-py), 150.1 (m, 3,5-pz), 137.4 (dt, *J* = 163, 6 Hz, *p*-py), 124.1 (dt, *J* = 173, 6 Hz, *m*-py), 98.43 (d, *J* = 169 Hz, 4-Pz × 2), 98.39 (d, *J* = 169 Hz, 4-pz), 79.2 (m, C-OOPd), 28.4, 27.9, 26.8, 26.6, 24.3, 24.2, 24.0, 23.2, 22.6 (*i*-Pr).

IR (KBr)

2539 (ν_{BH}), 1605 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₃₂H₅₀N₇BO₂Pd: C, 56.35; H, 7.39; N, 14.38. Found: C, 56.15; H, 7.44; N, 13.75.

FD-MS

681 (M⁺)

1Cu^{Me}2 との反応でも得られた(41 %).

1Cu を触媒量にしても同様に得られた。

・ TpⁱPr²(py)PdOOH (**3ⁱPr²**)と触媒量の TpⁱPr²CuNO₃ (**25**)の反応

NMR チューブに TpⁱPr²(py)PdOOH (**3ⁱPr²**) (18.7 mg, 0.027 mmol)を重トルエン(0.6 ml)に溶解させ、-78 °C で TpⁱPr²CuNO₃ (**25**) (3.0 mg, 0.005mmol)を加えて溶解させた。これを-20 °C から徐々に温度を上げながら ¹H-NMR を測定した。

・ Tp^{Me}2(py)PdOOH (**3^{Me}2**)と触媒量の TpⁱPr²CuNO₃ (**25**)の反応

Tp^{Me}2(py)PdOOH (**3^{Me}2**) (17 mg, 0.033 mmol)を THF (5 ml)に溶解させ、TpⁱPr²CuNO₃ (**25**) (4.0 mg, 0.007mmol)を加えて 0 °C から室温まで温度を上げながら攪拌した。反応液を減圧下で濃縮し、重クロロホルム(0.6 ml)に溶解させて ¹H-NMR を測定した。

第 3 章実験項

・ **42ⁱPr²_a** の合成

TpⁱPr²(py)PdOH (**2ⁱPr²**) (215 mg, 0.322 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (47 mg, 0.324 mmol)を加えて室温で 1 時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 **42ⁱPr²_a** (173 mg, 0.218 mmol, 68 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 8.81 (2H, d, *J* = 6 Hz, *o*-py), 7.78 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.74 (2H, dd, *J* = 6, 3 Hz, Ph), 7.39 (2H,

t, $J = 7$ Hz, *m*-py), 7.30 (2H, d, $J = 2$ Hz, Ph), 7.29 (1H, s, Ph), 5.95, 5.85, 5.74 (1H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 4.29 (1H, s, CH), 3.66, 3.50, 3.48, 2.87, 2.69, 2.11 (1H $\times$ 3, sept, $J = 7$ Hz, CHMe₂), 1.38 ~ 0.59 (36H, m, CHMe₂).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_c : 188.7 (s, C=O), 161.4, 159.3, 158.8, 158.0, 157.9, 155.3 (s $\times$ 6, 3,5-pz), 153.6 (d, $J = 191$ Hz, *o*-py), 141.7 (s, *i*-Ph), 138.9 (dt, $J = 162$, 7 Hz, *p*-py), 136.2 (s, CN), 129.2 (dt, $J = 162$, 7 Hz, *p*-Ph), 127.6 (dd, $J = 161$, 4 Hz, *o*-Ph), 126.3 (dt, $J = 158$, 5 Hz, *m*-Ph), 125.2 (dt, $J = 167$, 6 Hz, *m*-py), 99.1 (d, $J = 173$ Hz, 4-pz), 98.9 (d, $J = 173$ Hz, 4-pz), 98.2 (d, $J = 169$ Hz, 4-pz), 51.0 (d, $J = 169$ Hz, NC-CH), 31.5 ~ 14.1 (*i*-Pr).

IR (KBr)

2545, 2486 (ν_{BH}), 2176 (ν_{CN}), 1606 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₄₁H₅₇N₈BOPd: C, 61.93; H, 7.23; N, 14.09. Found: C, 62.25; H, 7.96; N, 13.77.

・ 42iPr2b の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (2iPr₂) (264 mg, 0.395 mmol)を塩化メチレン(5 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えてマロノニトリル(41b) (26 mg, 0.394 mmol)の塩化メチレン(15 ml)溶液を滴下して室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 42iPr₂b (156 mg, 0.218 mmol, 55 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H : 8.61 (2H, d, $J = 6$ Hz, *o*-py), 7.83 (1H, t, $J = 8$ Hz, *p*-py), 7.35 (2H, t, $J = 7$ Hz, *m*-py), 5.96, 5.83, 5.72 (1H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 3.50 (1H, sept, $J = 7$ Hz, CHMe₂), 3.43 (2H, sept, $J = 7$ Hz, CHMe₂), 2.92, 2.69, 2.05 (1H $\times$ 3, sept $\times$ 3, $J = 7$ Hz, CHMe₂), 1.42 ~ 0.55 (36H, m, CHMe₂).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_c : 160.8, 159.3, 158.8, 157.8, 155.3 (s $\times$ 5, 3,5-pz), 153.1 (d, $J = 186$ Hz, *o*-py), 143.5 (s, Pd-NC), 139.0 (d, $J = 165$ Hz, *p*-py), 125.2 (s, CN), 125.2 (d, $J = 167$ Hz, *m*-py), 99.2 (d, $J = 173$ Hz, 4-pz), 98.8 (d, $J = 175$ Hz, 4-pz), 98.1 (d, $J = 167$ Hz, 4-pz), 28.6 ~ 20.2 (*i*-Pr), 6.3 (d, $J = 180$ Hz, NC-CH).

IR (KBr)

2545, 2485 (ν_{BH}), 2189, 2105 (ν_{CN}), 1607 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₃₅H₅₂N₉BPd: C, 58.71; H, 7.32; N, 17.60. Found: C, 58.51; H, 7.22; N, 17.56.

・ 42iPr2c の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (2iPr₂) (249 mg, 0.373 mmol)を塩化メチレン(5 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)を加えてシアノ酢酸メチル(41c) (0.033 ml, 0.374 mmol)の塩化メチレン(15 ml)溶液を滴下して室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 42iPr₂c (178 mg, 0.238 mmol, 64 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, -50 °C, CD₂Cl₂)

δ_H : 8.48 (2H, d, $J = 6$ Hz, *o*-py), 7.81 (1H, t, $J = 7$ Hz, *p*-py), 7.31 (2H, t, $J = 7$ Hz, *m*-py), 5.97, 5.84,

5.72 (1H × 3, s, 4-pz-H), 3.37, 3.32 (3H, s × 2, OMe), 2.92, 2.68 (1H, s × 2, CH), 3.6 ~ 2.0 (6H, m, CHMe₂), 1.36 ~ 0.38 (36H, m, CHMe₂).

¹³C-NMR (100 MHz, -50 °C, CD₂Cl₂).

δ_C: 173.9, 173.2 (s × 2, CO), 160.5, 159.2, 158.9, 158.8, 157.7, 157.5, 157.3, 155.1 (s × 7, 3,5-pz), 152.9, 152.8 (d, J = 191 Hz, *o*-py), 140.5, 139.9 (s × 2, CN), 139.3, 139.1 (d × 2, J = 166 Hz, *p*-py), 125.3, 125.1 (d × 2, J = 164 Hz, *m*-py), 99.2, 99.1, 99.0, 97.6 (d, J = 169 Hz, 4-pz), 49.8, 49.5 (q × 2, J = 144 Hz, OMe), 34.4, 34.3 (d × 2, J = 173 Hz, CH), 27.9 ~ 20.8 (*i*-Pr).

IR (KBr)

2533, 2482 (ν_{BH}), 2139 (ν_{CN}), 1646 (ν_{CO}), 1606 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₃₆H₅₅N₈BO₂Pd: C, 57.72; H, 7.40; N, 14.96. Found: C, 57.79; H, 7.62; N, 14.72.

・ 42iPr2d の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (2iPr₂) (328 mg, 0.491 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とジメドン(41d) (70 mg, 0.499 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 42iPr₂d (257 mg, 0.325 mmol, 66 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 8.84 (2H, d, J = 6 Hz, *o*-py), 7.76 (1H, t, J = 8 Hz, *p*-py), 7.29 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 6.02, 5.82, 5.72 (1H × 3, s, 4-pz-H), 4.85 (1H, s, CH), 3.58 (2H, m, CHMe₂), 3.30, 3.00, 2.68, 2.09 (1H × 4, sept × 6, J = 7 Hz, CHMe₂), 1.81 (2H, s, CH₂), 1.62 (2H, d, J = 7 Hz, CH₂), 1.40 ~ 0.87 (36H, m, CHMe₂), 0.65, 0.62 (3H × 2, s × 2, Me).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 197.4, 188.5 (t × 2, J = 5 Hz, CO), 161.5, 159.1, 157.8 (× 2), 157.4, 154.7 (s × 6, 3,5-pz), 152.4 (dd, J = 187, 4 Hz, *o*-py), 138.4 (dt, J = 165, 6 Hz, *p*-py), 124.4 (dt, J = 167, 6 Hz, *m*-py), 104.0 (d, J = 158 Hz, CH), 99.1, 99.0, 98.7 (d × 3, J = 173 Hz, 4-pz), 50.3, 47.5 (t × 2, J = 126 Hz, CH₂), 32.2 (s, CMe₂), 28.5 ~ 20.8 (*i*-Pr).

IR (KBr)

2479 (ν_{BH}), 1617 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for C₄₀H₆₂N₇BO₂Pd: C, 60.80; H, 7.91; N, 12.41. Found: C, 60.68; H, 7.95; N, 12.00.

・ 42iPr2e の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (2iPr₂) (136 mg, 0.204 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とアセト酢酸メチル(41e) (0.022 ml, 0.204 mmol)を加えて室温で12時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 42iPr₂e (89 mg, 0.13 mmol, 64 %)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 5.82 (2H, br, 4-pz-H), 5.75 (1H, br, 4-pz-H), 4.79 (1H, s, CH), 3.56 (3H, s, OMe), 3.5 (6H, br, CHMe₂), 1.83 (3H, s, Me), 1.5 ~ 1.0 (36H, m, CHMe₂), 0.65, 0.62 (3H × 2, s × 2, Me).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 186.6 (t, J = 5 Hz, COMe), 171.0 (d, J = 4 Hz, CO₂Me), 157.0, 159.9 (s × 2, 3,5-pz), 98.1 (d, J =

171 Hz, 4-pz), 84.7 (d, $J = 162$ Hz, CH), 52.2 (q, $J = 146$ Hz, OMe), 25.0 (q, $J = 127$ Hz, COMe), 27.7 ~ 22.9 (*i*-Pr).

IR (KBr)

2545 (ν_{BH}), 1599 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{BO}_3\text{Pd}$: C, 55.94; H, 7.78; N, 12.23. Found: C, 55.60; H, 7.64; N, 12.56.

・ **42Me2a** の合成

$\text{Tp}^{\text{Me2}}(\text{py})\text{PdOH}$ (**2Me2**) (178 mg, 0.356 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (52 mg, 0.358 mmol)を加えて 0 °C で 1 時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 **42Me2a** (153 mg, 0.244 mmol, 69 % yield)が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, -80 °C, CD_2Cl_2)

δ_{H} : 8.74 (2H, br, *o*-py), 7.86 (1H, t, $J = 7$ Hz, *p*-py), 7.60 (2H, d, $J = 7$ Hz, *o*-Ph), 7.40 (2H, br, *m*-py), 7.26 (3H, m, *m,p*-Ph), 5.86, 5.81, 5.69 (1H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 4.30 (1H, s, CH), 2.50, 2.31, 2.28, 2.20, 2.03, 1.41 (3H $\times$ 6, s, pz-Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, -80 °C, CD_2Cl_2).

δ_{C} : 186.7 (s, CO), 152.6 (d, $J = 186$ Hz, *o*-py), 150.5, 148.8, 148.4, 147.0, 146.3, 144.1 (s $\times$ 6, 3,5-pz), 140.3 (d, $J = 7$ Hz, Pd-NC), 139.5 (d, $J = 165$ Hz, *p*-py), 135.1 (s, *i*-Ph), 129.5, 127.6, 125.8 (d, $J = 160$ Hz, *o,m,p*-Ph), 125.7 (d, $J = 169$ Hz, *m*-py), 106.8, 106.5, 105.0 (d, $J = 170$ Hz, 4-pz), 50.0 (d, $J = 169$ Hz, CH), 14.6, 13.3, 12.1 (q $\times$ 3, $J = 125$ Hz, pz-Me).

IR (KBr)

2512 (ν_{BH}), 2191 (ν_{CN}), 1608 (ν_{py}), 1588 (ν_{Ph}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{BOPd}$: C, 55.56; H, 5.31; N, 17.88. Found: C, 55.20; H, 5.60; N, 17.90.

・ **42Me2b** の合成

$\text{Tp}^{\text{Me2}}(\text{py})\text{PdOH}$ (**2Me2**) (139 mg, 0.278 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (18 mg, 0.272 mmol)を加えて 0 °C で 1 時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 **42Me2b** (110 mg, 0.207 mmol, 72 % yield)が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, -50 °C, CD_2Cl_2)

δ_{H} : 8.57 (2H, d, $J = 5$ Hz, *o*-py), 7.85 (1H, t, $J = 7$ Hz, *p*-py), 7.36 (2H, t, $J = 7$ Hz, *m*-py), 5.85, 5.81, 5.69 (1H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 2.02 (1H, s, CH), 2.35, 2.33, 2.30, 2.09, 2.06, 1.41 (3H $\times$ 6, s, pz-Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, -50 °C, CD_2Cl_2).

δ_{C} : 152.4 (d, $J = 186$ Hz, *o*-py), 150.3, 148.9, 148.2, 146.9, 146.5, 144.1 (s $\times$ 6, 3,5-pz), 144.0 (s, Pd-NC), 139.4 (dt, $J = 173, 6$ Hz, *p*-py), 125.6 (d, $J = 169$ Hz, *m*-py), 124.2 (s, CN), 106.9, 106.5, 105.4 (d, $J = 169 \sim 178$ Hz, 4-pz), 14.3, 13.3, 13.3, 13.2, 13.1, 11.9 (q $\times$ 6, $J = 129$ Hz, pz-Me), 6.4 (d, $J = 182$ Hz, CH).

IR (KBr)

2522, 2484 (ν_{BH}), 2188, 2138, 2110 (ν_{CN}), 1608 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for $C_{23.2}H_{28.4}N_9BCl_{0.4}Pd \cdot (0.2CH_2Cl_2)$: C, 49.34; H, 5.07; N, 22.32. Found: C, 49.32; H, 5.13; N, 22.31.

・ **42Me2c** の合成

$Tp^{Me2}(py)PdOH$ (**2Me2**) (156 mg, 0.312 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とシアノ酢酸メチル(**41c**) (0.028 ml, 0.317 mmol)を加えて 0 °C で 1 時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色結晶 **42Me2c** (107 mg, 0.184 mmol, 59 % yield)が得られた。

^1H -NMR (400 MHz, -50 °C, CD_2Cl_2)

δ_H : 8.60 (2H, d, J = 5 Hz, *o*-py), 7.83 (1H, t, J = 7 Hz, *p*-py), 7.33 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 5.84, 5.79, 5.69 (1H $\times$ 3, s, 4-pz-H), 3.35, 3.32 (3H, s $\times$ 2, OMe), 2.94, 2.71 (1H, s $\times$ 2, CH), 2.9 ~ 1.4 (18H, m, pz-Me).

^{13}C -NMR (100 MHz, -50 °C, CD_2Cl_2).

δ_C : 178.3, 177.7 (s $\times$ 2, CO), 157.1 (d, J = 190 Hz, *o*-py), 155.1, 153.4, 152.8, 151.4, 150.9, 148.6 (s $\times$ 6, 3,5-pz), 146.5, 145.4 (s $\times$ 2, Pd-NC), 143.8, 143.7 (d $\times$ 2, J = 160 Hz, *p*-py), 130.0, 129.9 (d, J = 170 Hz, *m*-py), 111.3, 111.0, 109.9 (d $\times$ 3, J = 167 Hz, 4-pz), 54.4, 54.0 (q $\times$ 2, J = 145 Hz, OMe), 39.3, 38.7 (d $\times$ 2, J = 172 Hz, CH) 18.9, 18.7, 17.8, 17.7, 17.6, 16.4, 16.3 (q $\times$ 6, J = 129 Hz, pz-Me).

IR (KBr)

2516 (ν_{BH}), 2170 (ν_{CN}), 1639 (ν_{CO}), 1607 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for $C_{24}H_{31}N_8BO_2Pd$: C, 49.63; H, 5.38; N, 19.29. Found: C, 49.38; H, 5.49; N, 19.35.

・ **42Me2d** の合成

$Tp^{Me2}(py)PdOH$ (**2Me2**) (224 mg, 0.448 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とジメドン(**41d**) (63 mg, 0.45 mmol)を加えて 0 °C で 1 時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **42Me2d** (187 mg, 0.301 mmol, 67 % yield)が得られた。

^1H -NMR (400 MHz, r.t., $CDCl_3$)

δ_H : 8.91 (2H, d, J = 5 Hz, *o*-py), 7.82 (1H, t, J = 8 Hz, *p*-py), 7.34 (2H, t, J = 7 Hz, *m*-py), 5.94 (1H, br, 4-pz-H), 5.72 (2H, br, 4-pz-H), 5.19 (1H, s, CH), 2.56 (3H, s, pz-Me), 2.44 (6H, s, pz-Me), 2.21 (3H, br, pz-Me), 2.11 (3H, br, pz-Me), 1.87 (2H, s, CH_2), 1.61 (5H, br, pz-Me, CH_2), 0.68 (6H, s, Me $\times$ 2).

^{13}C -NMR (100 MHz, r.t., $CDCl_3$).

δ_C : 197.6, 188.9 (s $\times$ 2, CO), 152.2 (d, J = 186 Hz, *o*-py), 150.8 (s, 3,5-pz), 148.6, 147.6 (br $\times$ 2, 3,5-pz), 146.4 (s, 3,5-pz), 143.5 (br, 3,5-pz), 138.6 (dt, J = 165, 6 Hz, *p*-py), 124.6 (dt, J = 167, 7 Hz, *m*-py), 107.2, 106.9 (d $\times$ 3, J = 167 Hz, 4-pz), 103.8 (d, J = 156 Hz, CH), 50.2 (t, J = 123 Hz, CH_2), 47.6 (t, J = 130 Hz, CH_2), 28.3, 28.1 (q, J = 125 Hz, Me).

IR (KBr)

2474 (ν_{BH}), 1611 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $C_{28}H_{38}N_7BO_2Pd$: C, 54.08; H, 6.16; N, 15.77. Found: C, 54.17; H, 6.15; N, 15.65.

・ **44Me2a** の合成

Tp^{Me2}(py)PdOH (**2Me2**) (186 mg, 0.372 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (54 mg, 0.37 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **44Me2a** (136 mg, 0.217 mmol, 59 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 9.70 (2H, d, *J* = 8 Hz, *o*-py), 7.83 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.38 (2H, t, *J* = 6 Hz, *m*-py), 7.26 (1H, t, *J* = 7 Hz, *p*-Ph), 7.007 (2H, d, *J* = 8 Hz, *o*-Ph), 6.97 (2H, t, *J* = 8 Hz, *m*-Ph), 5.97, 5.58, 5.11 (1H × 3, s, 4-pz-H), 4.19 (1H, s, Pd-CH), 2.63, 2.54, 2.32, 2.22, 1.55, 1.45 (3H × 6, s, pz-Me).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 195.8 (s, CO), 153.3 (d, *J* = 191 Hz, *o*-py), 150.3, 148.3, 147.7, 145.5, 142.6, 137.0 (s × 6, 3,5-pz), 138.2 (dt, *J* = 165, 6 Hz, *p*-py), 131.4 (dt, *J* = 165, 7 Hz, Ph), 127.45, 127.49 (d × 2, *J* = 160 Hz, Ph), 124.5 (d, *J* = 167 Hz, *m*-py), 124.6 (d, *J* = 6 Hz, CN), 107.9, 106.1, 105.6 (d × 3, *J* = 170 Hz, 4-pz), 15.1, 13.9, 13.3, 13.1, 12.9 (q × 5, *J* = 125 Hz, pz-Me), 14.1 (d, *J* = 143 Hz, Pd-CH).

IR (KBr)

2511 (ν_{BH}), 2205 (ν_{CN}), 1646 (ν_{CO}), 1609 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₂₉H₃₃N₈BOPd: C, 55.56; H, 5.31; N, 17.88. Found: C, 55.20; H, 5.66; N, 17.79.

・ **44Me2b** の合成

Tp^{Me2}(py)PdOH (**2Me2**) (162 mg, 0.324 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (21 mg, 0.32 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **44Me2b** (117 mg, 0.214 mmol, 66 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 9.23 (2H, d, *J* = 5 Hz, *o*-py), 7.86 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.44 (2H, t, *J* = 7 Hz, *m*-py), 5.93, 5.86, 5.65 (1H × 3, s, 4-pz-H), 2.72 (1H, s, Pd-CH), 2.45, 2.42, 2.36, 2.30, 2.08, 1.47 (3H × 6, s, pz-Me).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 152.7 (d, *J* = 185 Hz, *o*-py), 150.1, 148.8, 148.4, 147.3, 146.2, 143.3 (s × 6, 3,5-pz), 138.8 (dt, *J* = 167, 6 Hz, *p*-py), 125.6 (dt, *J* = 169, 6 Hz, *m*-py), 120.5, 118.6 (d × 2, *J* = 8 Hz, CN), 107.6, 106.6, 106.3 (d × 3, *J* = 171 ~ 176 Hz, 4-pz), 14.6, 14.2, 13.6, 13.3, 13.1, 12.3 (q × 6, *J* = 128 Hz, pz-Me), -15.9 (d, *J* = 151 Hz, Pd-CH).

IR (KBr)

2468 (ν_{BH}), 2230, 2215 (ν_{CN}), 1609 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C_{23.1}H_{28.2}N₉BCl_{0.2}Pd (**44Me2b**•0.1CH₂Cl₂): C, 49.88; H, 5.11; N, 22.66. Found: C, 49.80; H, 5.19; N, 22.53.

・ **44Me2c** の合成

Tp^{Me2}(py)PdOH (**2Me2**) (178 mg, 0.356 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とシアノ酢酸メチル(**41c**) (0.031 ml, 0.35 mmol)を加えて室温で1時間攪

拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **44Me2c** (111 mg, 0.191 mmol, 54 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 9.25 (2H, d, *J* = 5 Hz, *o*-py), 7.79 (1H, t, *J* = 4 Hz, *p*-py), 7.35 (2H, t, *J* = 7 Hz, *m*-py), 5.89, 5.87, 5.64 (1H × 3, s, 4-pz-H), 3.17 (1H, s, Pd-CH), 3.11 (3H, s, OMe), 2.47, 2.44, 2.32, 2.26, 1.97, 1.47 (3H × 6, s, pz-Me).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 172.5 (d, *J* = 7 Hz, CO), 152.9 (d, *J* = 185 Hz, *o*-py), 150.3, 148.2, 147.4, 147.3, 145.9, 144.2 (s × 6, 3,5-pz), 138.2 (dt, *J* = 163, 6 Hz, *p*-py), 124.8 (dt, *J* = 165, 6 Hz, *m*-py), 123.9 (s, CN), 107.7, 107.6, 106.2 (d × 3, *J* = 167 ~ 176 Hz, 4-pz), 51.5 (q, *J* = 146 Hz, OMe), 14.8, 14.1, 13.8, 13.2, 13.1, 12.3 (q × 6, *J* = 125 ~ 129 Hz, pz-Me), 5.2 (d, *J* = 147 Hz, Pd-CH).

IR (KBr)

2473 (ν_{BH}), 2206 (ν_{CN}), 1699 (ν_{CO}), 1608 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₂₄H₃₁N₈BO₂Pd: C, 49.63; H, 5.38; N, 19.29. Found: C, 49.36; H, 5.59; N, 19.25.

・ **45iPr2b** の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (**2iPr2**) (97 mg, 0.145 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (20 mg, 0.30 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **45iPr2b** (76 mg, 0.97 mmol, 67 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 9.03 (2H, d, *J* = 5 Hz, *o*-py), 7.90 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.45 (2H, t, *J* = 7 Hz, *m*-py), 6.01, 5.91, 5.72 (1H × 3, s, 4-pz-H), 5.56 (1H, br, NH), 3.58, 3.27, 3.20, 3.12, 2.77, 1.83 (1H × 6, sept, *J* = 7 Hz, CHMe₂), 2.51, 2.64 (2H, AB q, *J* = 16 Hz, CH₂), 1.42 ~ 0.61 (36H, m, CHMe₂)

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 170.3 (s, N-C=), 161.3, 159.3, 159.0, 158.9, 157.8, 155.9 (s × 6, 3,5-pz), 152.9 (d, *J* = 184 Hz, *o*-py), 139.4 (dt, *J* = 165, 6 Hz, *p*-py), 125.7 (dt, *J* = 167, 6 Hz, *m*-py), 118.3, 117.4 (s × 2, =C(CN)₂), 112.9 (t, *J* = 15 Hz, CH₂CN), 100.0, 99.2 (d × 2, *J* = 172 Hz, 4-pz), 53.4 (t, *J* = 177 Hz, CH₂), 47.9 (s, =C(CN)₂), 20 ~ 28 (CHMe₂).

IR (KBr)

3268 (ν_{NH}), 2498 (ν_{BH}), 2258, 2201, 2177 (ν_{CN}), 1609 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C₃₈H₅₄N₁₁BOPd: C, 58.35; H, 6.96; N, 19.70. Found: C, 58.10; H, 6.83; N, 19.64.

・ **45iPr2c** の合成

TpⁱPr₂(py)PdOH (**2iPr2**) (89 mg, 0.133 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とシアノ酢酸メチル(**41c**) (0.024 ml, 0.27 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **45iPr2c** (56 mg, 0.66 mmol, 50 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r.t., CDCl₃)

δ_H: 9.01 (2H, d, *J* = 5 Hz, *o*-py), 8.89 (1H, br, NH), 7.82 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.36 (2H, t, *J* = 7 Hz,

m-py), 5.98, 5.82, 5.69 (1H × 3, s, 4-pz-H), 3.65, 3.27 (3H × 2, s, OMe), 3.59, 3.29, 3.20, 3.03, 2.60, 1.89 (1H × 6, sept, *J* = 7 Hz, CHMe₂), 2.72, 2.55 (2H, AB q, *J* = 17 Hz, CH₂), 1.52 ~ 0.57 (36H, m, CHMe₂).

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 173.3, 171.1 (s × 2, CO), 168.3 (s, N-C=), 161.1, 159.0, 158.2, 158.1, 157.3, 155.2 (s × 6, 3,5-pz) 153.2 (d, *J* = 180 Hz, *o*-py), 138.6 (dt, *J* = 165, 6 Hz, *p*-py), 125.0 (dt, *J* = 167, 7 Hz, *m*-py), 122.0 (s, CN), 99.3, 98.9, 98.6 (d × 3, *J* = 169 ~ 173 Hz, 4-pz), 68.4 (s, =CCN), 51.3, 50.2 (q, *J* = 147 Hz, OMe), 42.9 (t, *J* = 132 Hz, CH₂), 28.0 ~ 20.7 (CHMe₂).

IR (KBr)

3221 (ν_{NH}), 2482 (ν_{BH}), 2184 (ν_{CN}), 1743, 1651 (ν_{CO}), 1609 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C_{40.6}H_{61.4}N₉BO₄Pd (**45ⁱPr₂c** • 0.1 hexane): C, 55.91; H, 7.22; N, 14.71. Found: C, 56.06; H, 7.40; N, 14.81.

• **45Me₂b** の合成

42Me₂b (90 mg, 0.164 mmol)を塩化メチレン(10 ml)に溶解させ、マロノニトリル(**41b**) (11 mg, 0.17 mmol)を加えて室温で6時間攪拌した。反応液を減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると黄色結晶 **45Me₂b** (73 mg, 0.12 mmol, 73 % yield)が得られた。

¹H-NMR (400 MHz, r. t., CDCl₃)

δ_H: 9.13 (2H, d, *J* = 6 Hz, *o*-py), 7.93 (1H, t, *J* = 8 Hz, *p*-py), 7.47 (2H, t, *J* = 7 Hz, *m*-py), 5.95, 5.84, 5.70 (1H × 3, s, 4-pz-H), 5.76 (1H, br, NH), 2.98, 2.89 (2H, AB q, *J* = 16 Hz, CH₂), 2.46, 2.34, 2.33, 2.31, 2.16, 1.50 (3H × 6, s, pz-Me)

¹³C-NMR (100 MHz, r.t., CDCl₃).

δ_C: 170.3 (s, N-C=), 152.9 (d, *J* = 185 Hz, *o*-py), 150.6, 148.9, 148.4, 147.4, 146.9, 144.6 (s × 6, 3,5-pz), 139.4 (d, *J* = 165 Hz, *p*-py), 125.8 (dt, *J* = 167, 6 Hz, *m*-py), 118.5, 117.6 (s × 6, =C(CN)₂), 113.3 (t, *J* = 11 Hz, CH₂CN), 108.1, 107.0, 106.7 (d × 3, *J* = 171 ~ 176 Hz, 4-pz), 47.7 (s, =C(CN)₂), 23.9 (t, *J* = 137 Hz, CH₂), 14.1, 13.8, 13.6, 13.3, 12.6 (q × 5, *J* = 126 ~ 129 Hz, pz-Me).

IR (KBr)

3275 (ν_{NH}), 2485 (ν_{BH}), 2257, 2199, 2173 (ν_{CN}), 1610 (ν_{py}).

Anal.

Calcd for C_{26.2}H_{30.4}N₁₁BCl_{0.4}Pd (**45Me₂b** • 0.2 CH₂Cl₂): C, 49.89; H, 4.86; N, 24.42. Found: C, 49.70; H, 4.91; N, 24.26.

• **46CoⁱPr₂a** の合成

(TpⁱPr₂Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoⁱPr₂**) (300 mg, 0.277 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (86 mg, 0.59 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoⁱPr₂a** (192 mg, 0.144 mmol, 52 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2537 (ν_{BH}), 2186 (ν_{CN}), 1600, 1585 (ν_{Ph}).

Anal.

Calcd for $C_{72}H_{104}N_{14}B_2O_2Co_2$: C, 64.67; H, 7.84; N, 14.66. Found: C, 64.57; H, 7.94; N, 14.37.

・ **46NiⁱPr₂a** の合成

(TpⁱPr₂Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiⁱPr₂**) (220 mg, 0.203 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (63 mg, 0.43 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiⁱPr₂a** (169 mg, 0.126 mmol, 62 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2536 (ν_{BH}), 2187 (ν_{CN}), 1602, 1585 (ν_{ph}).

Anal.

Calcd for $C_{72}H_{104}N_{14}B_2O_2Ni_2$: C, 64.69; H, 7.84; N, 14.67. Found: C, 64.77; H, 7.95; N, 14.52.

・ **46CoⁱPr₂b** の合成

(TpⁱPr₂Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoⁱPr₂**) (250 mg, 0.231 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (31 mg, 0.47 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoⁱPr₂b** (117 mg, 0.099 mmol, 43 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2540 (ν_{BH}), 2208, 2130 (ν_{CN}).

Anal.

Calcd for $C_{60.2}H_{94.4}N_{16}B_2Cl_{0.4}Co_2$ (**46CoⁱPr₂b** • 0.2CH₂Cl₂): C, 60.46; H, 7.96; N, 18.74. Found: C, 60.37; H, 8.10; N, 18.83.

・ **46NiⁱPr₂b** の合成

(TpⁱPr₂Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiⁱPr₂**) (130 mg, 0.120 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (16 mg, 0.24 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiⁱPr₂b** (79 mg, 0.067 mmol, 56 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2541 (ν_{BH}), 2212, 2152 (ν_{CN}).

Anal.

Calcd for $C_{60}H_{94}N_{16}B_2Ni_2$: C, 61.15; H, 8.04; N, 19.02. Found: C, 60.90; H, 8.17; N, 19.20.

・ **46CoⁱPr₂b-2py** の合成

(TpⁱPr₂Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoⁱPr₂**) (176 mg, 0.163 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)、ピリジン (0.030 ml, 0.38 mmol)、及びマロノニトリル(**41b**) (22 mg, 0.33 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン-ヘキサンで再結晶(-30 °C)するとオレンジ色固体 **46CoⁱPr₂b-2py** (153 mg, 0.114 mmol, 70 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2535 (ν_{BH}), 2201, 2147 (ν_{CN}), 1600, 1576 (ν_{py}).

・ **46NiⁱPr₂b-2py** の合成

(TpⁱPr₂Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiⁱPr₂**) (139 mg, 0.128 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約100 mg)、ピリジン (0.025 ml, 0.31 mmol)、及びマロノニトリル(**41b**) (17 mg, 0.26 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると水色固体 **46NiⁱPr₂b-2py** (108 mg, 0.081 mmol, 63 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 2204, 2153 (ν_{CN}), 1602, 1577 (ν_{py}).

・ **46CoⁱPr₂d** の合成

(TpⁱPr₂Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoⁱPr₂**) (300 mg, 0.277 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とジメドン(**41d**) (80 mg, 0.57 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoⁱPr₂d** (256 mg, 0.193 mmol, 70 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for C₇₀H₁₁₄N₁₂B₂O₂Co₂: C, 63.35; H, 8.66; N, 12.66. Found: C, 63.56; H, 8.90; N, 12.40.

・ **46NiⁱPr₂d** の合成

(TpⁱPr₂Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiⁱPr₂**) (274 mg, 0.253 mmol)を塩化メチレン(20 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とジメドン(**41d**) (76 mg, 0.54 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiⁱPr₂d** (212 mg, 0.160 mmol, 59 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2536 (ν_{BH}).

Anal.

Calcd for C₇₀H₁₁₄N₁₂B₂O₂Ni₂: C, 63.37; H, 8.66; N, 12.67. Found: C, 62.82; H, 8.31; N, 12.38.

・ **46CoⁱPr₂e** の合成

(TpⁱPr₂Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoⁱPr₂**) (116 mg, 0.107 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とアセト酢酸メチル(**41e**) (0.023 ml, 0.21 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoⁱPr₂e** (90 mg, 0.14 mmol, 66 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2536 (ν_{BH}), 1618 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for C₃₂H₅₃N₆BO₃Co: C, 60.10; H, 8.35; N, 13.14. Found: C, 60.29; H, 8.54; N, 13.25.

・ **46NiⁱPr₂e** の合成

(TpⁱPr₂Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiⁱPr₂**) (113 mg, 0.104 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とアセト酢酸メチル(**41e**) (0.023 ml, 0.21 mmol)を加えて室温で1時

間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiⁱPr²e** (87 mg, 0.14 mmol, 65 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 1621 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{BO}_3\text{Ni}$: C, 60.12; H, 8.36; N, 13.15. Found: C, 59.91; H, 8.45; N, 12.98.

・ **46CoⁱPr²f** の合成

($\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Co}$)₂($\mu\text{-OH}$)₂ (**1CoⁱPr²**) (97 mg, 0.090 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロン酸ジメチル(**41f**) (0.020 ml, 0.18 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoⁱPr²f** (83 mg, 0.13 mmol, 71 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 1655 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{BO}_4\text{Co}$: C, 58.63; H, 8.15; N, 12.82. Found: C, 58.20; H, 8.24; N, 13.05.

・ **46NiⁱPr²f** の合成

($\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni}$)₂($\mu\text{-OH}$)₂ (**1NiⁱPr²**) (108 mg, 0.100 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロン酸ジメチル(**41f**) (0.023 ml, 0.20 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiⁱPr²f** (91 mg, 0.15 mmol, 75 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2535 (ν_{BH}), 1634 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{32.1}\text{H}_{53.2}\text{N}_6\text{BCl}_{0.2}\text{O}_4\text{Ni}$ (**46NiⁱPr²f**•0.1CH₂Cl₂): C, 58.08; H, 8.08; N, 12.66. Found: C, 57.78; H, 7.95; N, 12.76.

・ **47CoⁱPr²c** の合成

($\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Co}$)₂($\mu\text{-OH}$)₂ (**1CoⁱPr²**) (87 mg, 0.080 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とシアノ酢酸メチル(**41c**) (0.015 ml, 0.17 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレンーヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **47CoⁱPr²c** (65 mg, 0.11 mmol, 67 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 2282 (ν_{CN}), 1599 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{30.6}\text{H}_{49.4}\text{N}_7\text{BO}_2\text{Co}$ (**47CoⁱPr²c**•0.1hexane): C, 59.56; H, 8.07; N, 15.89. Found: C, 59.89; H, 7.83; N, 15.76.

・ **47NiⁱPr²c** の合成

($\text{Tp}^{\text{iPr}_2}\text{Ni}$)₂($\mu\text{-OH}$)₂ (**1NiⁱPr²**) (95 mg, 0.088 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とシアノ酢酸メチル(**41c**) (0.016 ml, 0.18 mmol)を加えて室温で1時間

攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **47NiⁱPr²c** (51 mg, 0.084 mmol, 48 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 2285 (ν_{CN}), 1607 (ν_{CO}).

Anal.

Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_7\text{BO}_2\text{Ni}$: C, 59.24; H, 7.95; N, 16.12. Found: C, 59.44; H, 8.44; N, 15.70.

・ **46CoMe₂a** の合成

(Tp^{Me₂}Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoMe₂**) (62 mg, 0.083 mmol)を塩化メチレン(10 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (25 mg, 0.17 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoMe₂a** (47 mg, 0.047 mmol, 57 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2507 (ν_{BH}), 2155 (ν_{CN}), 1584 (ν_{Ph}).

・ **46NiMe₂a** の合成

(Tp^{Me₂}Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiMe₂**) (87 mg, 0.12 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とベンゾイルアセトニトリル(**41a**) (34 mg, 0.23 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiMe₂a** (71 mg, 0.071 mmol, 61 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2508 (ν_{BH}), 2174 (ν_{CN}), 1584 (ν_{Ph}).

・ **46CoMe₂b** の合成

(Tp^{Me₂}Co)₂(μ-OH)₂ (**1CoMe₂**) (88 mg, 0.12 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (16 mg, 0.24 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **46CoMe₂b** (68 mg, 0.081 mmol, 69 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2510 (ν_{BH}), 2210, 2150 (ν_{CN}).

・ **46NiMe₂b** の合成

(Tp^{Me₂}Ni)₂(μ-OH)₂ (**1NiMe₂**) (87 mg, 0.120 mmol)を塩化メチレン(15 ml)に溶解させ、硫酸ナトリウム(約 100 mg)とマロノニトリル(**41b**) (16 mg, 0.24 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過して減圧下で濃縮し、塩化メチレン—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **46NiMe₂b** (68 mg, 0.081 mmol, 69 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2515 (ν_{BH}), 2213, 2155 (ν_{CN}).

・ **48** の合成

46CoⁱPr²a (146 mg, 0.109 mmol)を THF (10 ml)に溶解させ、ベンズアルデヒド (0.045 ml, 0.44 mmol)を加えて室温で3時間攪拌した。反応液を減圧下で濃縮し、THF—ヘキサンで

再結晶(-30 °C)すると紫色固体 **48** (115 mg, 0.081 mmol, 74 % yield)が得られた。

IR (KBr)

2534 (ν_{BH}), 2188, 2150 (ν_{CN}), 1583 (ν_{Ph}).

FD-MS

$m/z = 1425$ (M^+)

Anal.

Calcd for $\text{C}_{79}\text{H}_{108}\text{N}_{14}\text{B}_2\text{O}_2\text{Co}_2$: C, 66.57; H, 7.64; N, 13.76. Found: C, 66.62; H, 7.63; N, 13.19.

・ **49** の合成

46NiPr2a (69 mg, 0.052 mmol)を THF (10 ml)に溶解させ、ベンズアルデヒド (0.021 ml, 0.21 mmol)を加えて室温で3時間攪拌した。反応液を減圧下で濃縮し、THF—ヘキサンで再結晶(-30 °C)すると緑色固体 **49** (37 mg, 0.041 mmol, 39 % yield)が得られた。

IR (KBr)

3347 (ν_{NH}), 2540 (ν_{BH}), 2210 (ν_{CN}), 1640, 1610 (ν_{CO}), 1577 (ν_{Ph}).

FD-MS

$m/z = 901$ (M^+)

Anal.

Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{N}_8\text{BO}_2\text{Ni}$: C, 69.27; H, 7.04; N, 12.43. Found: C, 69.23; H, 7.29; N, 12.27.

参考文献

- (1) Perrin, D. D.; Armarego, W. L.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed.; Pergamon. Oxford 1980.
- (2) Kitajima, N.; Hikichi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496.
- (3) 吉沢道人 修士論文 東京工業大学 平成10年度
- (4) (a) Akita, M.; Miyaji, T.; Muroga, N.; Mock-Knoblauch, C.; Adam, W.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2096. (b) 宮地太一 修士論文 東京工業大学 平成10年度 (c) 後藤伸幸 修士論文 東京工業大学 平成11年度

発表論文リスト

本研究に関するもの

1. "N/O- and C-Bound (Enolate)palladium Complexes with Hydrotris(pyrazolyl)borato Ligands (Tp^R : $R = i\text{Pr}_2, \text{Me}_2$) Obtained via Dehydrative Condensation between the Hydroxo Complexes $\text{Tp}^R\text{Pd}(\text{py})\text{OH}$ and Active Methylene Compounds: Factors Determining the Isomer Distribution and Dimerization of Cyano Compounds", Masato Kujime, Shiro Hikichi, and Munetaka Akita, *Organometallics* **2001**, 20, 4049-4060.
2. "Synthesis and Characterization of a Series of (Hydroperoxo)-, (Alkylperoxo)-, and (μ -Peroxo)palladium Complexes Containing the Hydrotris(3,5-diisopropylpyrazolyl)borato Ligand (Tp^{iPr_2}): (Tp^{iPr_2})(py)Pd-OO-X [$X = \text{H}, t\text{-Bu}, \text{Pd}(\text{Tp}^{i\text{Pr}_2})(\text{py})$] and (Tp^{iPr_2})(py)Pd-(μ - κ^1 : κ^2 -OO)-Pd Tp^{iPr_2} ", Taichi Miyaji, Masato Kujime, Shiro Hikichi, Yoshihiko Moro-oka, and Munetaka Akita, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5286-5295.
3. "Synthesis and characterization of enolato-cobalt and -nickel complexes bearing Tp^{iPr_2} ligand, [$\text{Tp}^{i\text{Pr}_2}\text{M}(\text{XCHY})$] $_n$ [$\text{Tp}^{i\text{Pr}_2} = \text{hydrotris}(3,5\text{-diisopropylpyrazolyl})\text{borato}$; $n = 1, 2$], obtained from hydroxometal complexes, ($\mu\text{-OH}$) $_2(\text{MTp}^{i\text{Pr}_2})_2$, and active methylene compounds, CH_2XY ", Masato Kujime, Shiro Hikichi, and Munetaka Akita, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, in press.

その他

4. "A novel method for introduction of carbon substituents into pteridine", Shizuaki Murata, Masato Kujime, Takashi Sugimoto, Katsuhiko Murakami, and Chihiro Seo, *Heterocycles* **1999**, 50, 117-124.
5. "A facile method for regioselective 6,7-disubstitution of pteridine", Shizuaki Murata, Chihiro Seo, Masato Kujime, and Takashi Sugimoto, *Heterocycles* **2000**, 53, 1259-1262.
6. "Regioselective preparation of pterin 6-triflate and its application to 6-substituted pterin synthesis", Masato Kujime, Kazunari Kudoh, and Shizuaki Murata, *Heterocycles* **2002**, 57, 1841-1850.

謝辞

本論文は東京工業大学資源化学研究所穂田研究室における3年間の研究成果を記したものであり、研究を遂行するに当たってお世話になった方々に感謝いたします。

指導教官として様々な御指導をいただきました東京工業大学資源化学研究所穂田宗隆教授には3年間大変お世話になり、心から感謝いたします。東京大学大学院工学系研究科引地史郎講師には熱心な御指導をいただき、深く感謝いたします。様々な助言をいただいた東京工業大学資源化学研究所稲垣昭子助手に感謝いたします。また研究を進める上でお世話になった穂田研究室の皆様にお礼申し上げます。

平成14年12月 關目理人