

遷移金属—不飽和分子錯体における結合特異性と反応特異性



研究ノート

はじめに

酸素分子や窒素分子、一酸化炭素やエチレンなど π 結合を持つ不飽和化合物は、種々の金属原子、特に遷移金属原子との相互作用を通じて化学的には本来比較的不活性であるのがさまざまな変換反応を受け入れやすい状態に変わる。この過程は、現在の工業化学プロセスで中心的役割を果す触媒反応のみならず、自然界における酵素反応を理解するための基本原理の一つである。一口に相互作用といっても、その実態は金属種によってさまざまに変化し得るし、また同じ金属種であっても錯体中の金属の場合、金属を取り巻く場の影響（電子のおよび立体的効果）も強く受ける。これらの相互作用の特徴を最も巧みに利用しているのが、酵素反応でありまた有用な触媒プロセスである。従ってよりすぐれた触媒プロセス、あるいは超酵素プロセスの開発を目指すには、遷移金属—不飽和分子相互作用の本質と反応性に関する新しい知見を見出し、さらにこれらを体系化する研究が益々重要となる。

オレフィン錯体の結合特異性と反応特異性

上に述べた研究の重要性を示す例として、ここではオレフィン錯体の結合性格と反応性について、著者らの研究結果を中心に紹介する。金属原子とオレフィン分子とが配位結合を形成することの重要性が認められだしたのは、通常の配位結合とは違って比較的最近のことである¹⁾。この結合の性格を特徴づけているのは、金属(例えばd軌道)からオレフィン(反結合性 π^* 軌

黒沢英夫*

道)に向かったの電子の流れ込みであろう(図1)。配位子から金属に向かったの電子の流れ込みが、通常の配位結合を支配するので、上記の結合様式を逆結合と呼ぶ。逆結合の度合は、金属上の電子密度の大きい低原子価金属錯体で特に著しい。

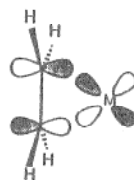
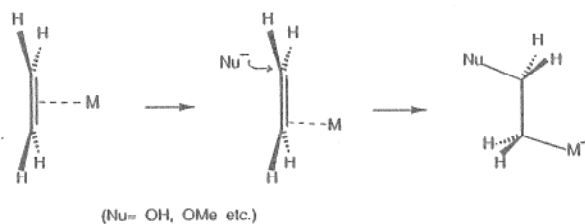


図1

さて逆結合が提唱されて以来、その特異性ゆえか、時にはこの相互作用様式が不必要に強調されるきらいがあった。例えば、Pd(II)やPt(II)など本来電子を出す能力があまり大きくない金属とオレフィンとの結合の性格や反応性の解釈に、かなりの混乱が生じたことがあった。その後、著者らによる系統的な錯体合成と安定性の比較の研究の結果、これらの混乱に終止符が打たれた。すなわち、Pd(II)やPt(II)とオレフィンとの相互作用では、オレフィンから金属への電子の流れ込みが支配的であると判明した。この相互作用の結果、オレフィンは、遊離状態では困難な求核剤(Nu)の攻撃(図2)を受けやすい状態に変化する。求核攻撃の立体化学は、ほとんどがアンチ付加(図参照)であることが確立された。以上の過程は、有用な分子変換に利用されている。



(Nu= OH, OMe etc.)

図2

*黒沢英夫 (Hideo KUROSAWA), 大阪大学工学部, 応用精密化学科, 助教授, 工学博士, 無機精密化学

上記の系統的な研究を進めていた時、ある偶然から、オレフィン錯体の結合性格や反応性に影響をおよぼす配位子場の重要性を例示する興味深い錯体群に出会った。この偶然は、本教室笠井暢民、三木邦夫両先生による一つの結晶構造解析の結果²⁾に端を発する。すなわち両先生は、 π アリル（オレフィン）白金錯体（図3）

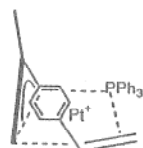


図3

におけるオレフィンのC=C軸が、従来の平面四角形オレフィン錯体で見られたような配位平面の垂直方向に向いて配位するのではなく、図に示した如くほとんど配位平面内におさまるように配位することを明らかにされた。この原因を探るべく、類似の錯体の合成や分子軌道計算を進めたところ、これら π アリル配位子とオレフィン配位子を同時に持つ一連の錯体は、錯体化学的にも、また触媒化学的にも新しい範ちゅうに属する錯体群であることが次第に明らかになってきた。以下にその特異性の二、三を列記する。

- 1) 配位オレフィンの電子的効果を変化させた時に生ずる錯体の安定性の変化の傾向が、従来の低原子価金属オレフィン錯体と、高原子価金属オレフィン錯体とが示す傾向の中間的な性格を示す。すなわち、先に述べた逆結合の寄与が、本錯体系では、従来の二つの錯体群に見られる寄与の中間的な大きさであると推定される。
- 2) π アリル基も一つの不飽和分子配位子であるが、この配位子の活性化過程の中でとりわけ重要な素過程であるアリル基の分子内炭素-炭素結合生成（還元的脱離）が、共存するオレフィン配位子によって著しく加速される（図4）。この加速は、オレフィン配位子に特有のもので、他の配位子ではこの効果は小さい。
- 3) 塩化アリルがアリル配位子に変換される過程（酸化的付加；図5参照）でも、オレフィン配位子の役割は、きわめて特異的である。

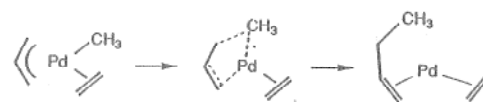


図4

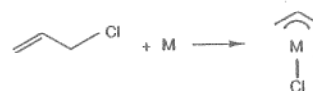


図5

すなわち、オレフィン以外の配位子を持つ金属種が、炭素-塩素結合を切断して新しい金属-炭素結合を生成する際には、炭素上の立体化学は反転して反応が進行するのが通則であった。ところが、オレフィン金属錯体の反応では、炭素上の立体化学は保持であることが判明した。

これらの特異性、ことに2)、3)の特徴を生かした新規立体選択的触媒反応も現在開発中である。

おわりに

上で述べたオレフィン錯体の結合性格と反応性に関する研究の進め方は、均一系触媒反応開発の基本であると信ずる。不飽和分子はオレフィンに限られたわけではなく、一酸化炭素やアセチレンの有用な分子変換も、金属との相互作用の仕組みを分子レベルで詳細に検討することで、益々発展すると期待される。さらに、従来は不活性分子の典型例と考えられていた飽和炭化水素も、金属との相互作用を考える際、結合論的にはオレフィンとまったく同等の取り扱いが可能である（オレフィンの π 軌道、 π^* 軌道の代わりに、飽和炭化水素の炭素-炭素結合または炭素-水素結合の σ 軌道、 σ^* 軌道を考えればよい）。現在世界では、このような分子レベルでの相互作用原理に基づいて、飽和炭化水素の活性化と有効分子変換法の開発に関する研究が活発に進められている。

最後に、酸素分子など生物学的に重要な不飽和小分子の結合と活性化に関する生体模倣的研究も、今後益々盛んになろう。ここでも、分子論的理解に立脚した本稿記載の研究方法が有効

であると信ずる。

なお、有益な助言を頂いた、村井眞二、池田功、笠井暢民、三木邦夫の諸先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr., C71 (1951); J. Chatt and L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., 2939 (1953).
- 2) K. Miki, et. al., J. Am. Chem. Soc., 105, 2482 (1983); 110, 3191 (1988).

