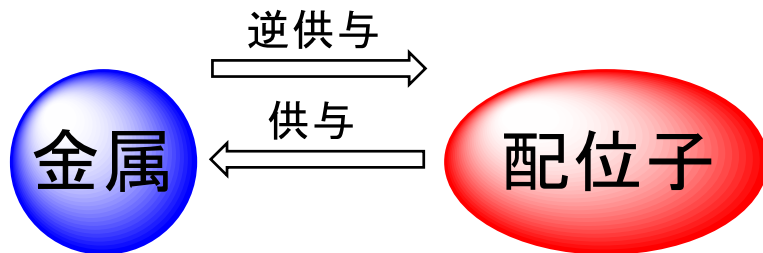
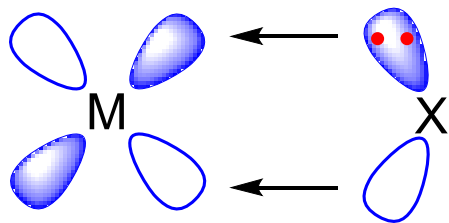


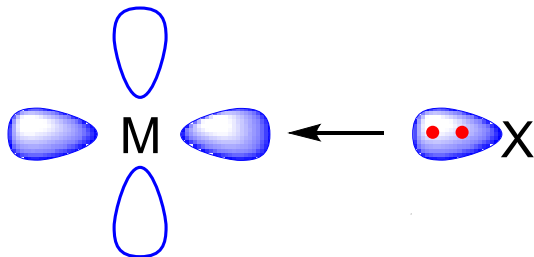
供与と逆供与



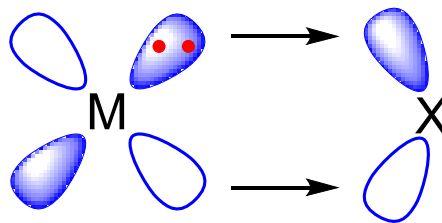
π 供与



前期遷移金属と NR_2 , OR
 σ 供与



π 逆供与

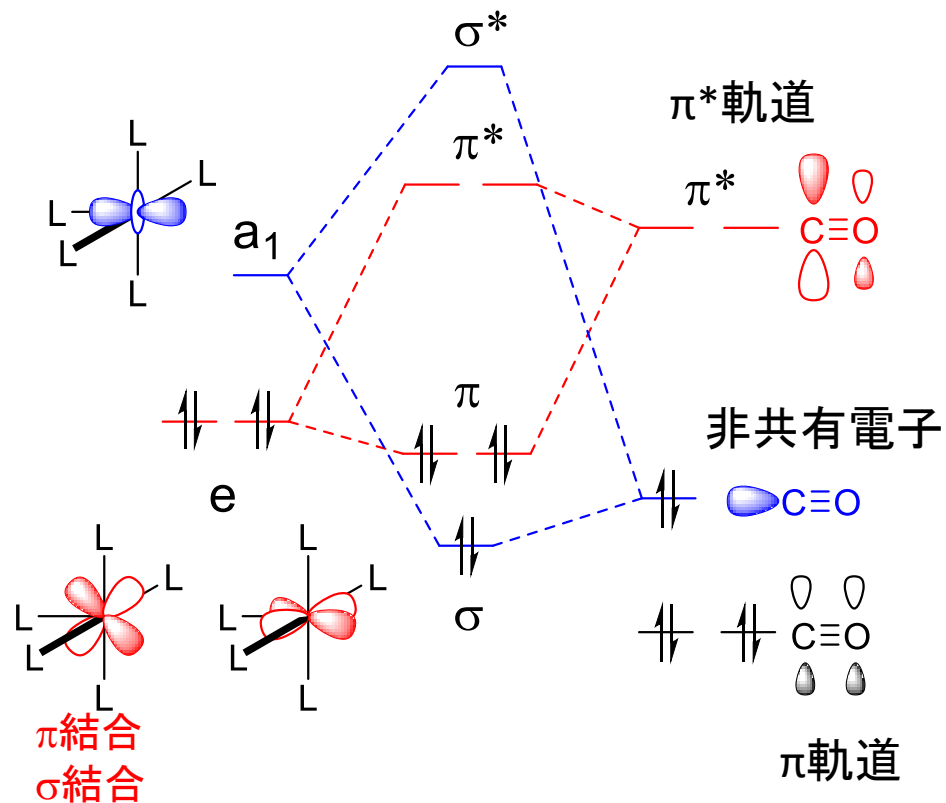


カルボニル、アルケン

一酸化炭素（カルボニル、CO）

- 代表的な π 受容性配位子
塩基性、求核性低い (Lewis acid adducts, $\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$)
- 遷移金属と錯体形成
- 2 電子供与、金属—炭素 σ -結合形成
- 逆供与 (back-bonding) $\cdots \pi$ -受容性、

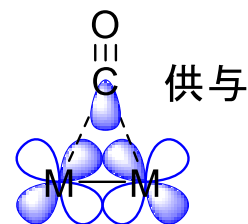
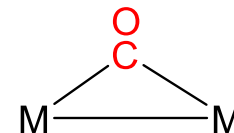
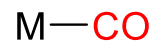
ML_5 錯体 (d^6) と CO 配位子の軌道相互作用



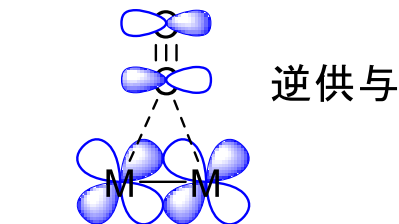
配位様式

terminal

bridging

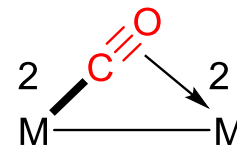
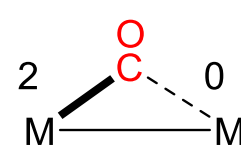


C-O結合長

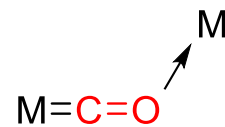


末端 1.12~1.18 Å
架橋 1.17~1.22 Å
遊離 1.128 Å

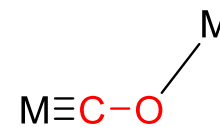
semi-bridging



isocarbonyls



前期遷移金属



カルボニルの赤外吸収

波数・・・ π 逆供与の大きさに依存
低波数シフト

配位様式

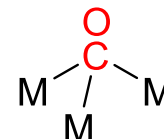
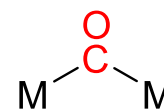
ν_{CO} (cm^{-1})

free

terminal

μ_2 -CO

μ_3 -CO



配位様式、中心金属、価数、電荷

2143

2120-1850

1850-1750

1730-1620

中性錯体

V(CO) ₆	d ⁵	1976
Cr(CO) ₆	d ⁶	2000
Mn ₂ (CO) ₁₀	d ⁷	2013 (av)
Fe(CO) ₅	d ⁸	2043 (av)
Co ₂ (CO) ₈	d ⁹	2044 (av)
Ni(CO) ₄	d ¹⁰	2057

カチオン性錯体

[MnCO] ₆ ⁺	d ⁶	2090
[FeCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2215
[RuCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2214
[OsCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2209
[IrCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2268
[PtCO] ₄ ²⁺	d ⁸	2261

アニオン性錯体

[V(CO) ₆] ⁻	d ⁵	1860
[Cr(CO) ₆] ²⁻	d ⁸	1750
[Cr(CO) ₄] ⁴⁻	d ¹⁰	1462
[Fe(CO) ₄] ²⁻	d ¹⁰	1790

カチオン性錯体
アニオン性錯体

同一周期： 族の番号が大きいほど高波数シフト

カチオン性錯体： 遊離のCOよりも高波数

CO結合の共有結合性の増大。CO結合距離が短くなり、CO伸縮振動の力の定数を増大させる静的な効果

カルボニルの結合解離エネルギー

表 2・3 M-CO 結合解離エネルギー (BDE) の理論計算値と実測値 (単位 kJ mol^{-1})

M-CO	第一段階目の BDE の計算値	第一段階目の BDE の実測値	平均 BDE の 計算値 ⁴⁸⁾	平均 BDE の 実測値
$\text{V}(\text{CO})_6^-$	171 ⁴⁸⁾			
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	147 ⁴⁸⁾	162 ⁵³⁾ , 155 ⁵⁴⁾	107	110 ⁵⁵⁾
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	119 ⁴⁸⁾	126 ⁵³⁾ , 142 ⁵⁴⁾	126	151 ⁵⁵⁾
$\text{W}(\text{CO})_6$	142 ⁴⁸⁾	166 ⁵³⁾ , 159 ⁵⁴⁾	156	179 ⁵⁵⁾
$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	92 ⁴⁸⁾			
$\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$	146 ⁵⁶⁾	151		
$\text{Ir}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$	351 ⁵⁶⁾	>301		
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	106 ⁴⁸⁾	104 ⁵³⁾	179	191 ⁵⁵⁾
$\text{Pd}(\text{CO})_4$	27 ⁴⁸⁾		44	
$\text{Pt}(\text{CO})_4$	38 ⁴⁸⁾		59	

$\text{Pd}(\text{CO})_4$ 安定ではない (低温のマトリック中でしか確認されていない)

$\text{Ir}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$
COの解離は進行しない

$\text{Cr} > \text{Ni}$ (第一段階目のBDE)

カルベン錯体

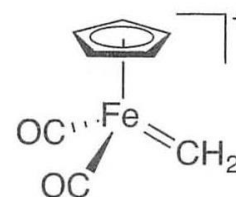
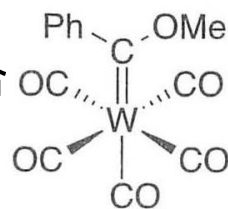
カルベン CH_2 きわめて反応性が高い
遷移金属に配位して安定化される。

カルベン錯体・・・アルケンのシクロプロパン化、オレフィンメタセシスの中間体



求電子性カルベン錯体（Fischer型錯体）

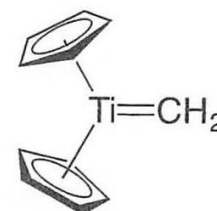
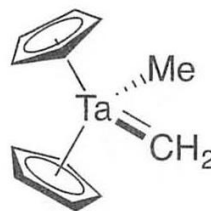
カルベン炭素にアルコキシ基、アミノ基が結合



ヘテロ原子は無いが
求電子的カルベン
カチオン性+CO配位子

求核性カルベン錯体（Schrock型錯体、alkylidene錯体）

カルベン炭素にヘテロ原子を持たない



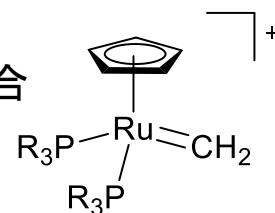
Fischer型とSchrock型の中間

ヘテロ原子を含まないカルベンが、低酸化状態の後期遷移金属に結合

電子供与性のホスフィンが共存

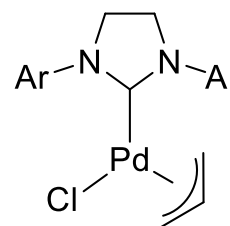
中性配位子

オレフィンメタセシスの前駆体、反応中間体として重要



N-ヘテロ環状カルベン (NHC)

強いσ供与性配位子（中性）として利用



カルベン錯体

軌道相互作用の概念図

一重項カルベンと遷移金属

σ 供与：カルベン炭素上の非共有電子対から

金属の空d軌道

π 逆供与 金属d軌道からカルベン炭素上の空p軌道

M-CR₂の回転障壁は低い (33~42 kcal/mol)

π 結合が弱いため

(d軌道と空のp軌道のエネルギー差が大きい)

金属上に直交した軌道があるので、90度回転しても π 相互作用は残る

メタラアルケン

三重項カルベン

カルベン炭素－遷移金属間に二重結合・・・前期遷移金属

M-CR₂の回転障壁は高い (79 kcal/mol)

Ta=CH₂ (2.026 Å) < Ta-CH₃ (2.246 Å) 10%短縮

スペクトル的特徴

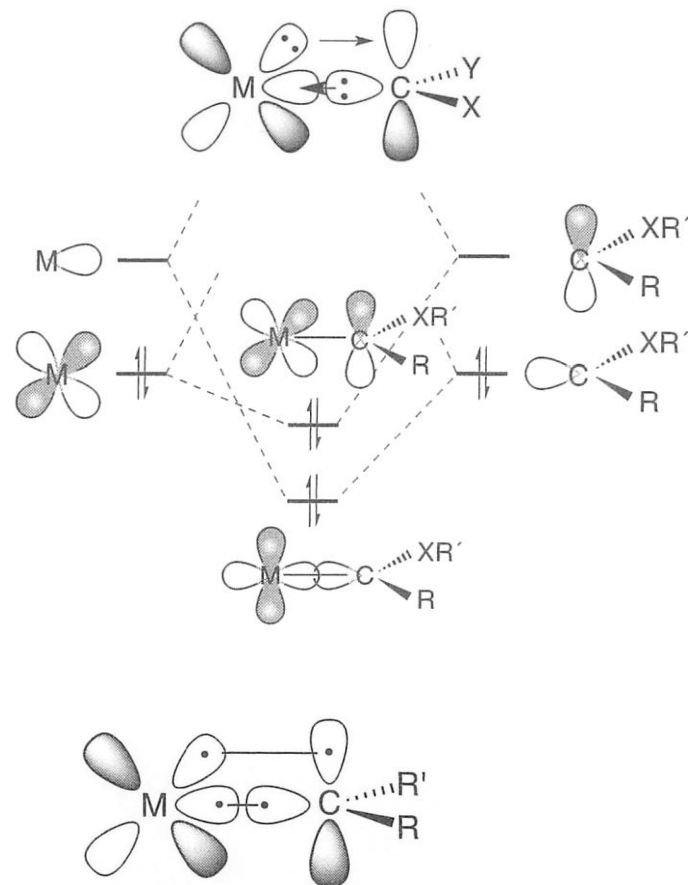
¹H NMR 10~20 ppm

¹³C NMR 290~365 ppm (酸素がカルベン炭素に置換したFischer型錯体)

185~280 ppm (窒素がカルベン炭素に置換したFischer型錯体)

240~330 ppm (Schrock型錯体)

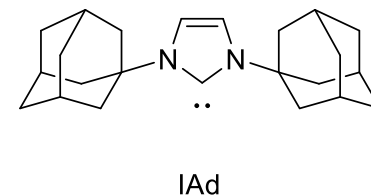
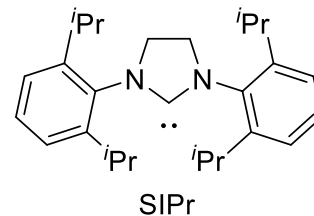
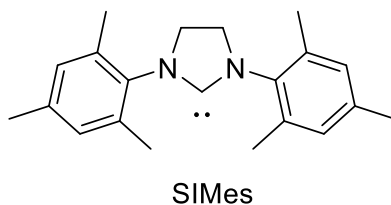
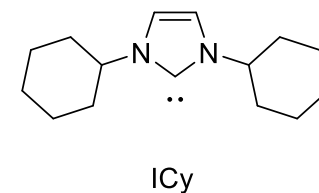
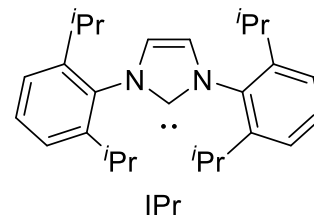
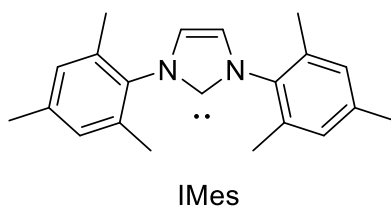
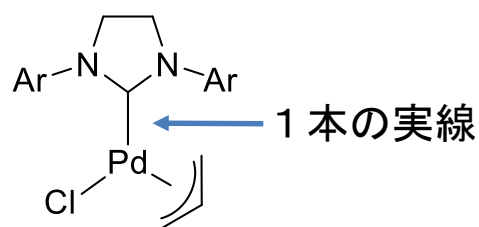
IR M=Cの伸縮振動は観測困難



N-ヘテロ環状カルベン配位子

N-ヘテロ環状カルベン (NHC)

強い σ 供与性配位子 (中性)



	TEP (ν_{CO} , cm^{-1})	% V_{bur}
IMes	2050.7	36.5
IPr	2051.5	44.5
ICy	2049.6	27.4
IAd	2049.5	39.8
SIMes	2051.5	36.9
SIPr	2052.2	47.0
P^tBu_3	2056.1	

TEP (Tolman's electronic parameters)への変換値
% V_{bur} (buried volume) $\text{AuCl}(\text{NHC})$ 錯体に対する値

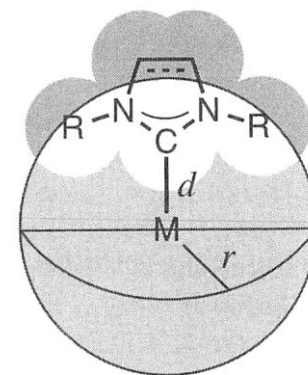
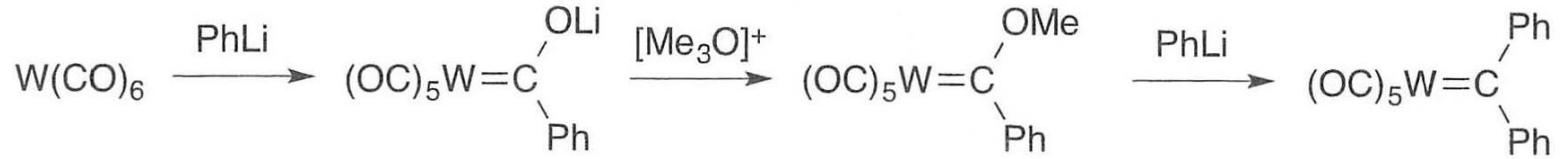


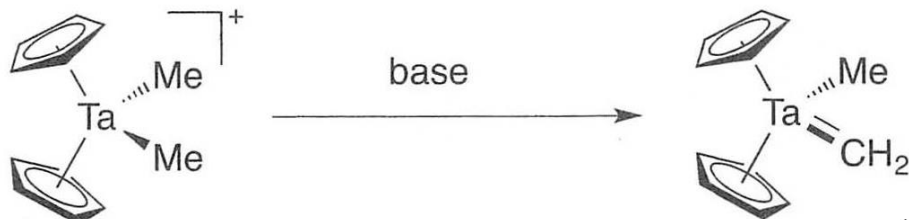
図 2.33 buried volume (% V_{bur})
の概念図

カルベン錯体

Fischer型錯体の合成

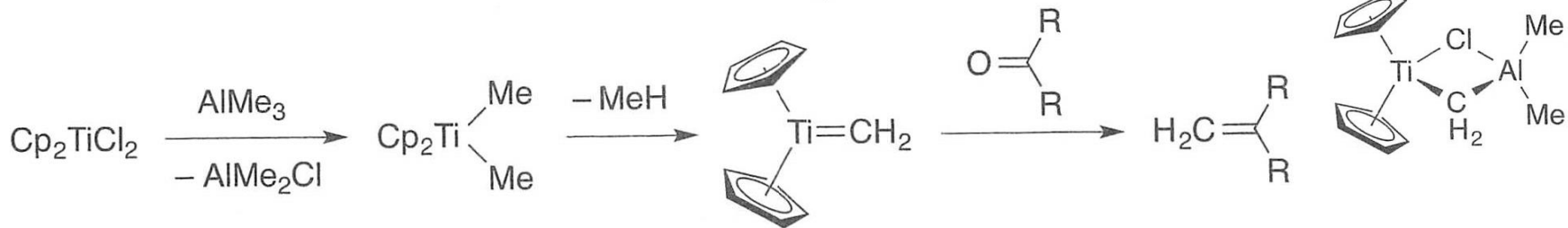


Schrock型錯体の合成

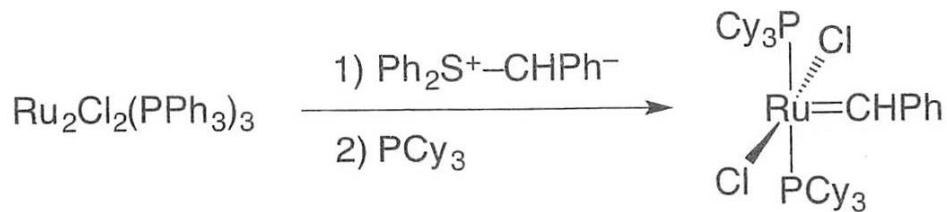


Tebbe錯体

Cp_2TiCH_2 は AlMe_2Cl で捕捉される



Grubbs触媒の合成

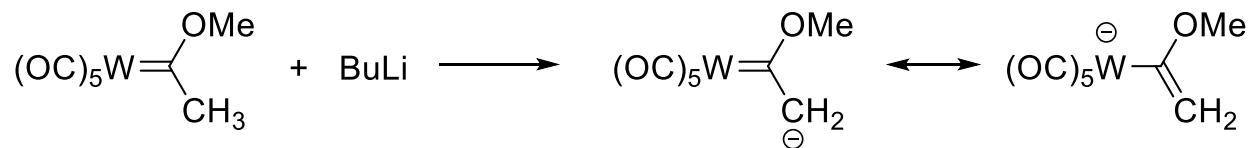


ホスホニウムイリドをカルベン前駆体

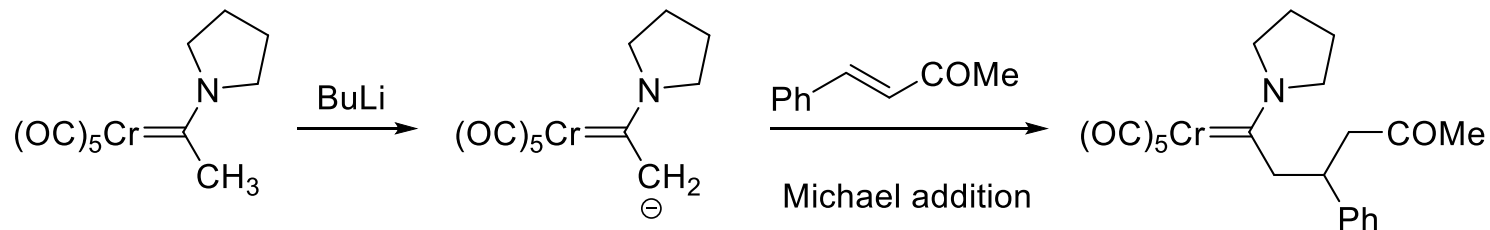
第一世代 Grubbs 触媒

カルベン錯体の反応

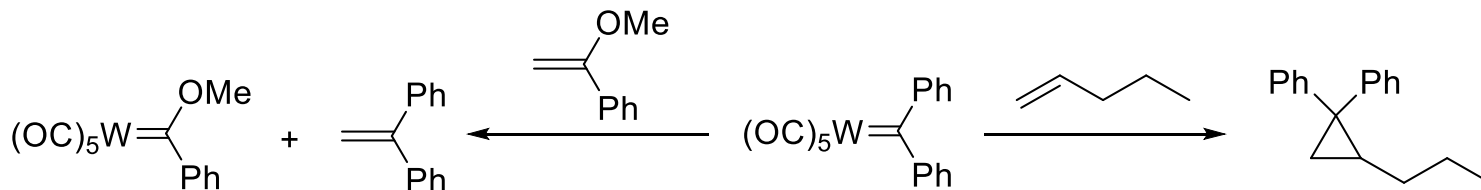
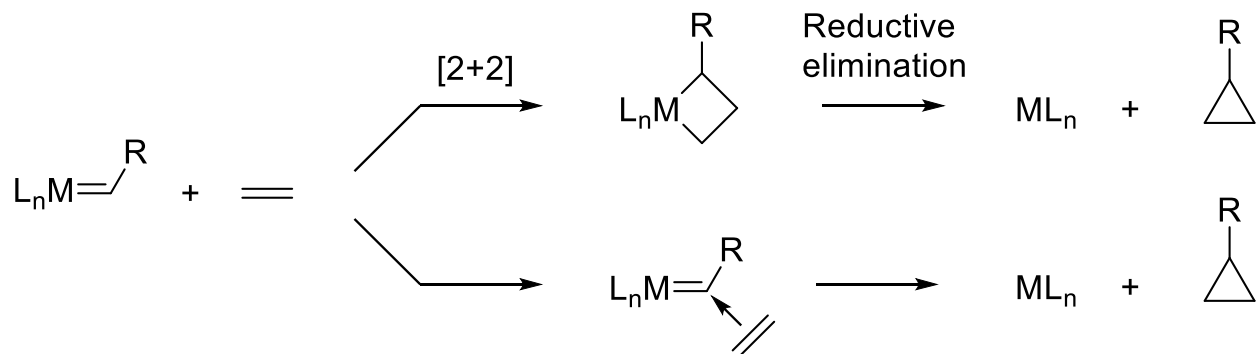
プロトンの引き抜き



Michael付加
アルドール縮合
エポキシの開環



シクロプロパン化

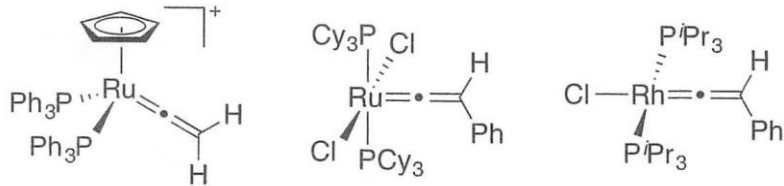


ビニリデン錯体

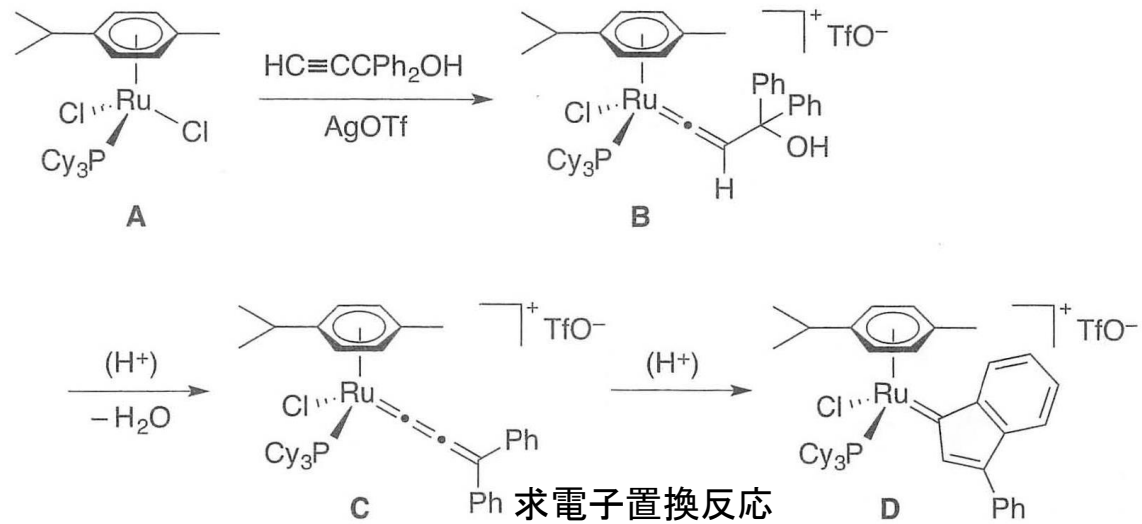
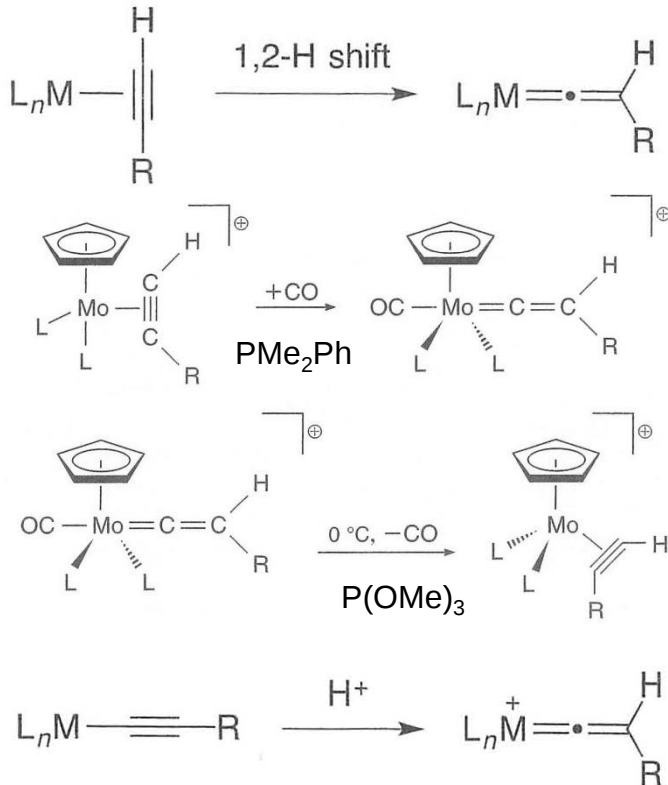
ビニリデン :C=CH₂

一重項状態の方が三重項状態よりも安定(180 kJ/mol)

遷移金属に配位して安定化される。



ビニリデン錯体の生成

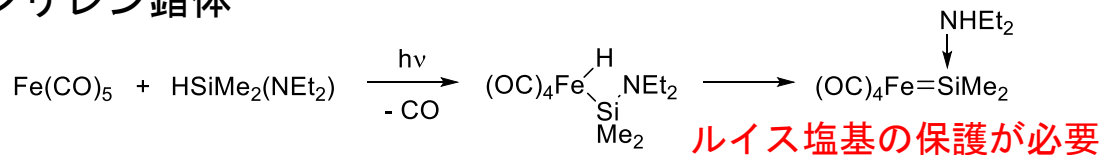


アレニリデン錯体

オレフィンメタセシス触媒

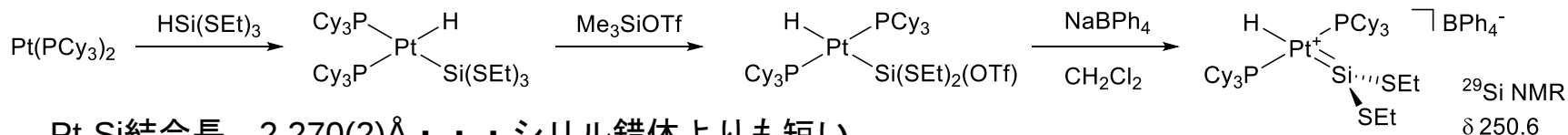
シリレン錯体

シリレン錯体



E. Welz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 785

塩基フリーのシリレン錯体



T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801

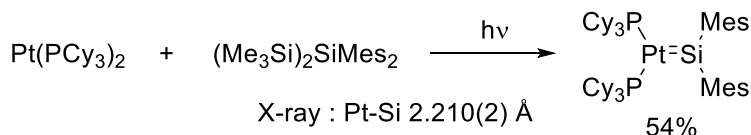
T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884

Pt-Si結合長 2.270(2)Å・・・シリル錯体よりも短い

trans-(PCy₃)₂Pt(H)[Si(SEt)₃] (2.379(1) Å)

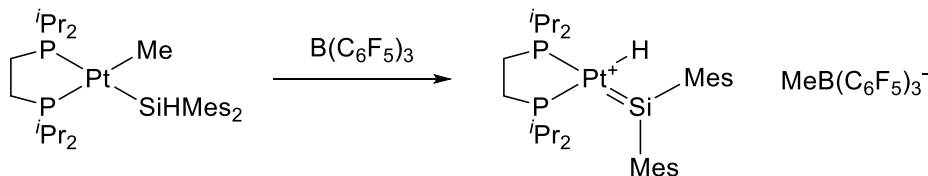
trans-(PCy₃)₂Pt(H)(SiH₃) (2.382(3) Å)

シリレン錯体の合成



光反応によるPt(0)錯体とオリゴシランとの反応。Si-Siが切断され、シリレン錯体が生成。

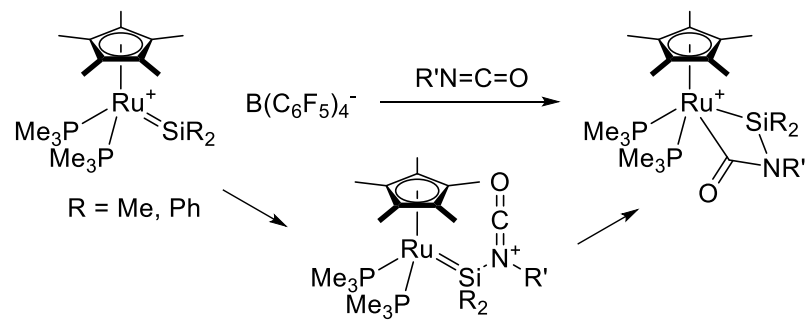
T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11184



T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2524

シリレン錯体の反応

Isocyanateと[2+2]環化



T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11236

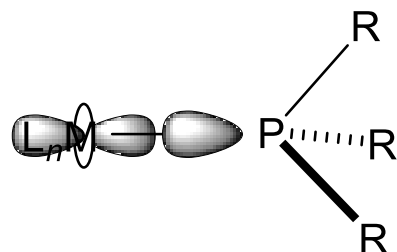
カルベン錯体よりも反応性が乏しい。

ルテニウムシリレン錯体ではアルケンがアルキンと[2+2]環化反応が起こらない。

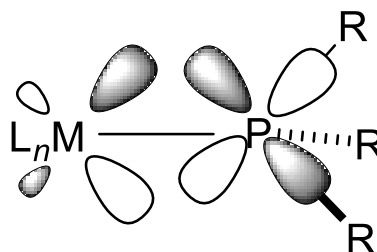
ホスフィン配位子

最も重要な補助配位子(ancillary ligand)の1つ

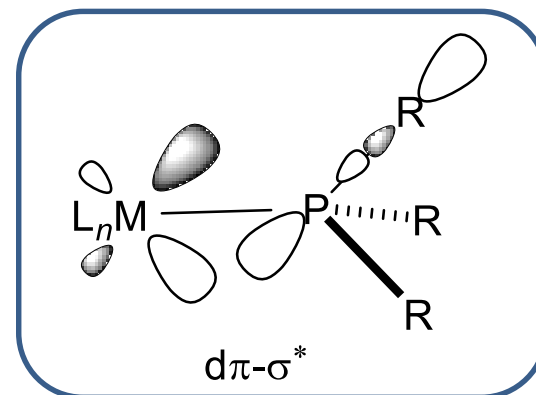
リン配位子（ソフトな塩基）と遷移金属（ソフトな酸）の相互作用は有利



σ -dative

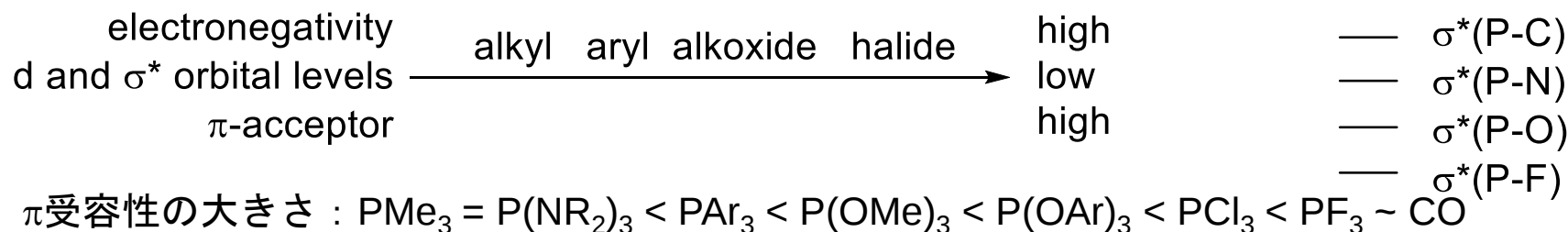


$d\pi-d\pi$



$d\pi-\sigma^*$

π -acceptor



高酸化状態の錯体 . . . M-P結合は長く、P-R結合は短い

アミンとホスフィンでは、アミンの方が塩基性が高く、 π 受容性は小さい。

ホスフィン配位子

中心金属の電子状態と立体環境の評価方法

電子状態：Tolmanによる χ 値

$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ 錯体の対称伸縮振動 (ν_{CO} , cm^{-1})の実測値

χ 値： P^tBu_3 を基準 (2056.1 cm^{-1})

$$\chi_{\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3} = \nu_{\text{CO}} - 2056.1$$

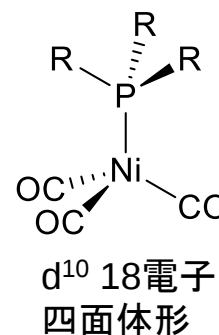
アルキルホスフィン

酸素と反応しやすい

アリールホスフィン

空気に安定

ホスファイト



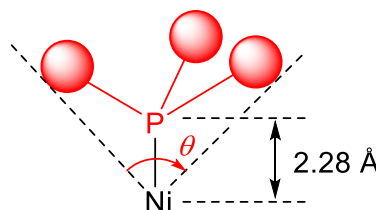
ホスフィン配位子の χ 値と θ 値

PR_3	χ	θ
P^tBu_3	0.0	182
PCy_3	1.4	170
P^iPr_3	3.45	160
PEt_3	6.3	132
PMe_3	8.55	118
PCy_2Ph	5.35	162
PEt_2Ph	9.3	136
PMe_2Ph	10.6	122
P^tBuPh_2	8.95	157
PCyPh_2	9.3	153
PMePh_2	12.1	136
PPh_3	13.25	145
$\text{P}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_3$	10.65	194
$\text{P}(\text{OMe})_3$	24.1	107
$\text{P}(\text{OPh})_3$	30.2	128

立体因子：円錐角を定義 (θ)

置換基の立体障害の範囲を円錐により外挿

円錐角は分子模型により算出



θ 値と ν_{CO}

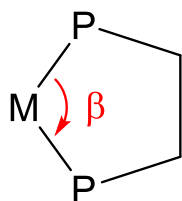
PR_3	θ	ν_{CO}
PPh_2	128	2073
H_2Ph	101	2077
PH_3	87	2083
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	184	2090
PCl_3	124	2097
PF_3	104	2111

ホスフィン配位子

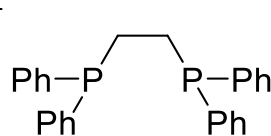
ジホスフィン配位子

キレート効果: 挟み角 (bite angle)

金属の軌道混成に影響

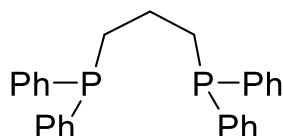


β



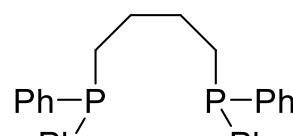
dppe:

83 ± 3



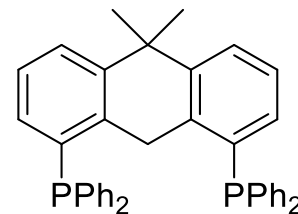
dppp

92 ± 4



dppb

97 ± 3



Xantphos

104.6

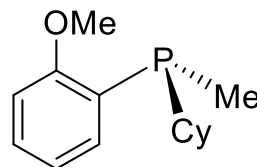
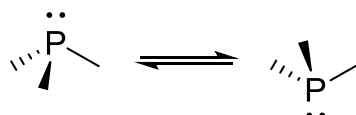
dppe = 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane

リン原子の反転

反転エネルギー

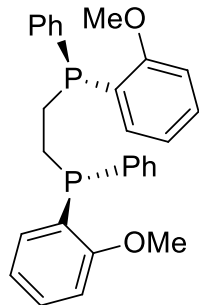
NH_3 : 25 kJ mol^{-1}

PH_3 : 155 kJ mol^{-1}

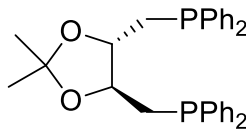


P-キラル(P-chiral)ホスフィンの
最初の例

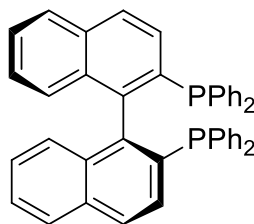
キラルジホスフィン



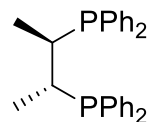
DIPANP



DIOP



BINAP



CHIRAPHOS

アルケン $R_2C=CR_2$

配位様式

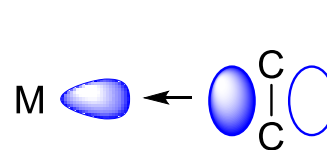
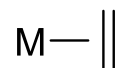
side-on 配位

π -Back donation (π 逆供与)

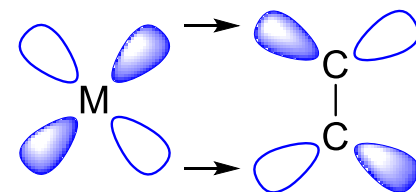
C=C結合を弱める

電子求引性置換基 シアノ基、エステル基
低い π 軌道を有する・・・逆供与が強まる

軌道相互作用の概念図



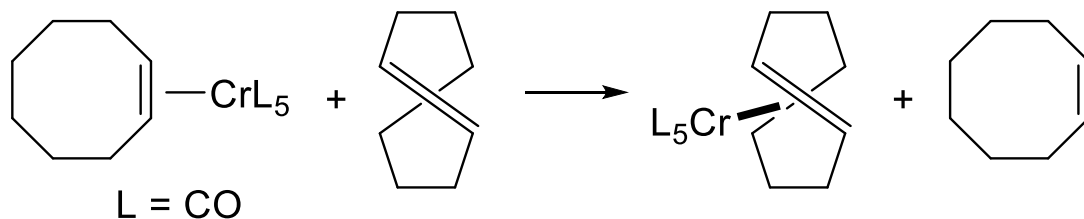
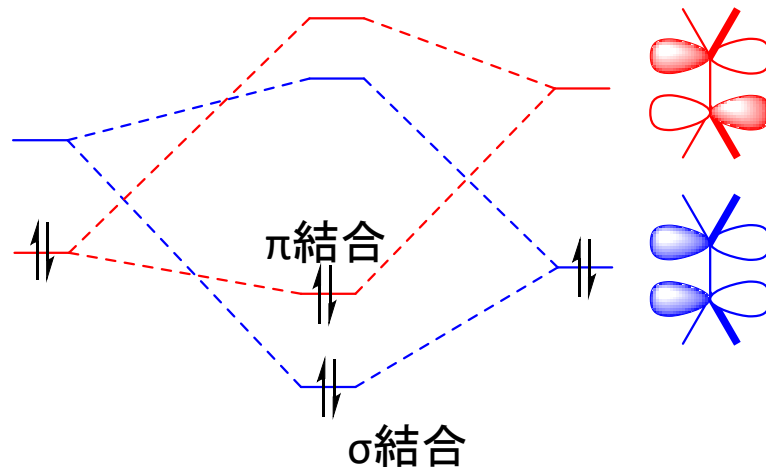
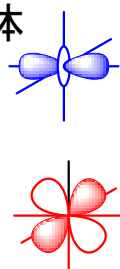
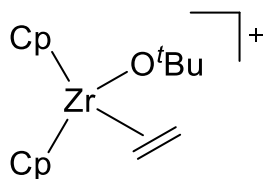
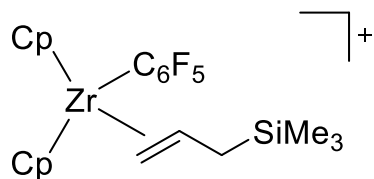
σ 供与



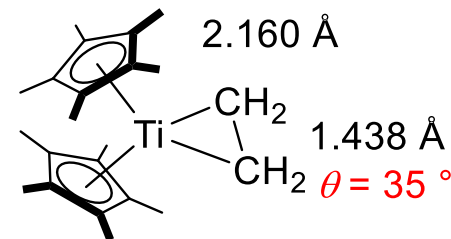
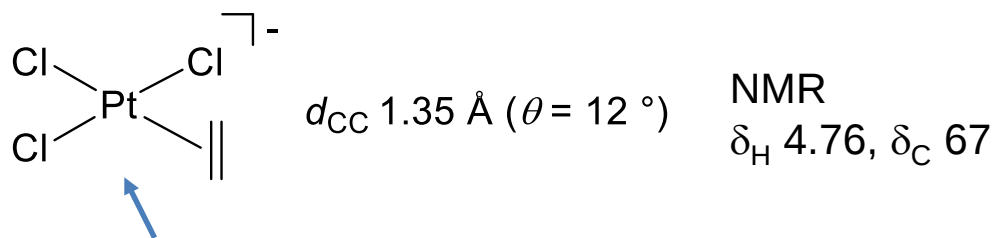
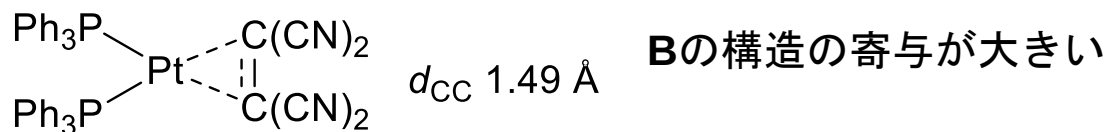
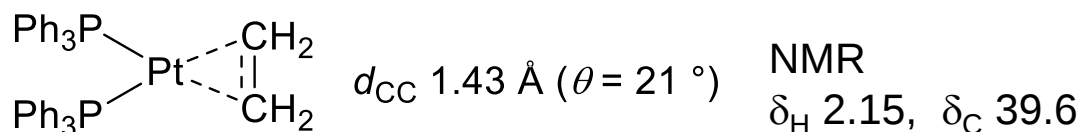
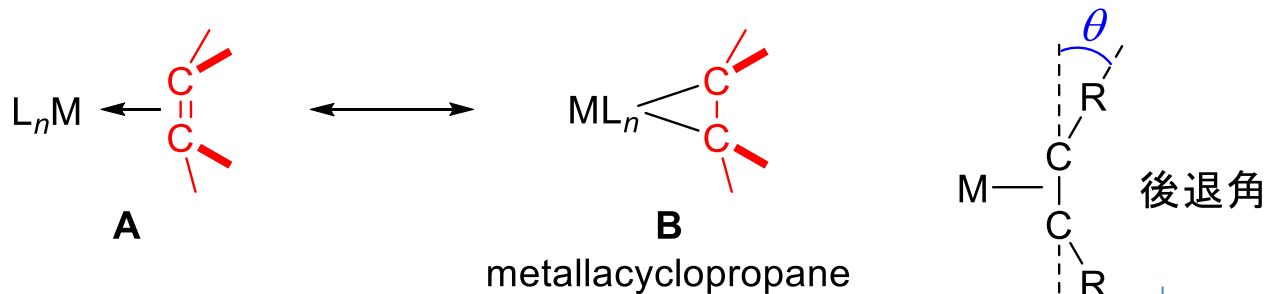
π 逆供与

+ 2 価以上の高原子価オレフィン錯体と
 d^0 のオレフィン錯体の例は少ない

d^0 のオレフィン錯体・・・重合反応の中間体



アルケン錯体の構造



前期遷移金属
 高いd軌道エネルギー準位
 ・ ・ ・ 効果的な π 逆供与
 チタナシクロプロパン

Aの構造の寄与が大きい

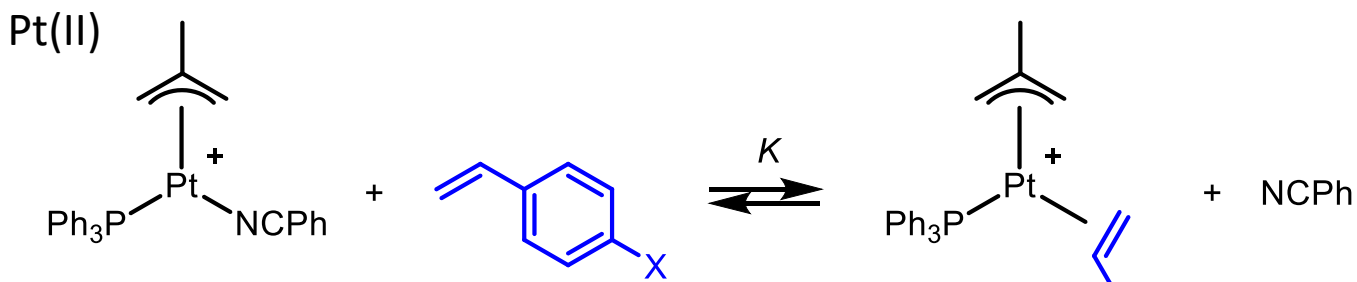
遊離のエチレン ($1.337 \text{ \AA}$) からの伸びは僅か

エチレンの回転のエネルギー障壁 15 kcal/mol

Clとの立体反発を避けるため、配位平面に対して垂直に配位

アルケンの電子密度低下 ・ ・ ・ 求核剤の攻撃を受けやすい

アルケン、平衡定数



X	K
NMe ₂	0.44 (8)
OMe	0.090 (16)
Me	0.057 (9)
H	0.035 (6)
Cl	0.017 (4)
NO ₂	0.0035 (7)

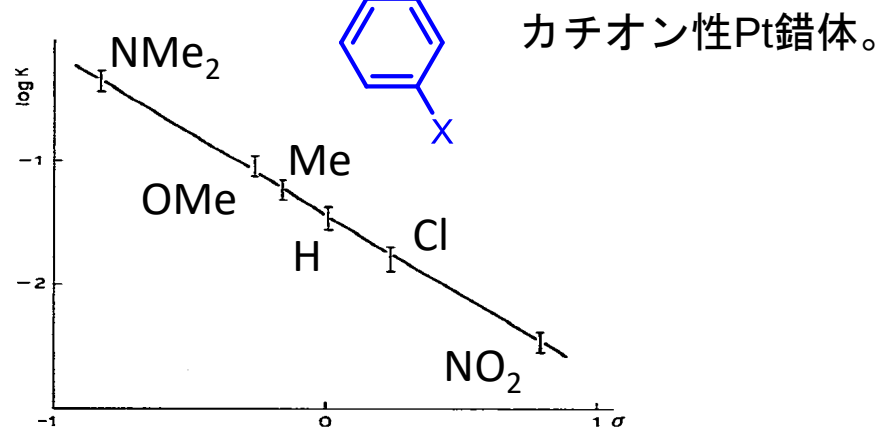
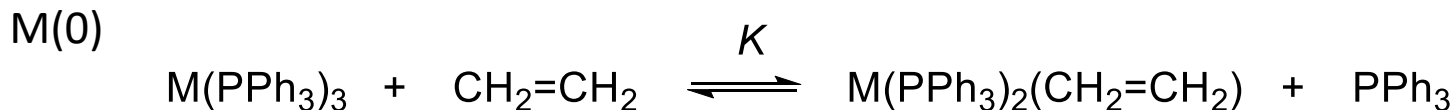


Fig. 1. Hammett plot for eq. 2 ($\rho = -1.32$, $r = 0.999$).

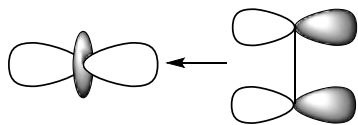
Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 259



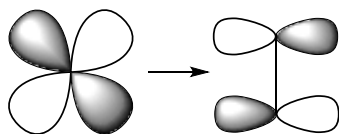
	K	D (kcal/mol)	
Ni	300	38.0	結合解離エネルギーと一致
Pt	0.22	22.8	
Pd	0.013	19.8	

D: M-C₂H₄の結合解離エネルギー

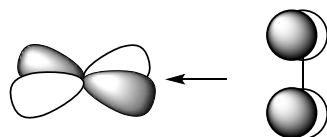
アルキン



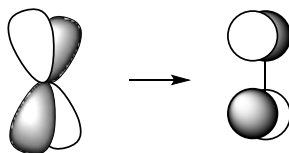
MC_2 配位平面に平行なin-plane π 軌道からの供与
2 電子供与



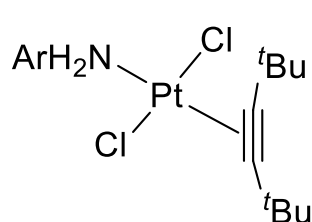
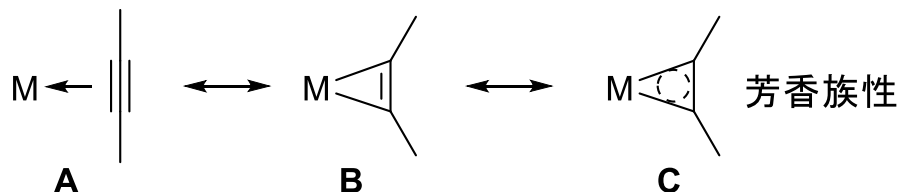
in-plane π^* 軌道からの逆供与



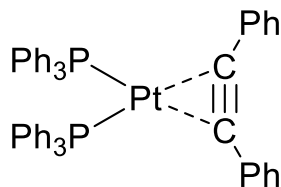
配位平面から垂直な out-of-plane π 軌道からの供与
d電子豊富な後期遷移金属では通常起こらない
空のd軌道を持つ前期遷移金属で重要 **4 電子供与**



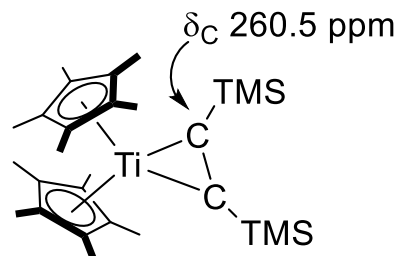
δ 対称性
軌道の重なりは小さい



1.24 Å
($\theta = 15^\circ$)



1.28 Å
($\theta = 38, 37^\circ$)



1.32 Å
($\theta = 44, 45^\circ$)

PhCCPh (1.198 Å)

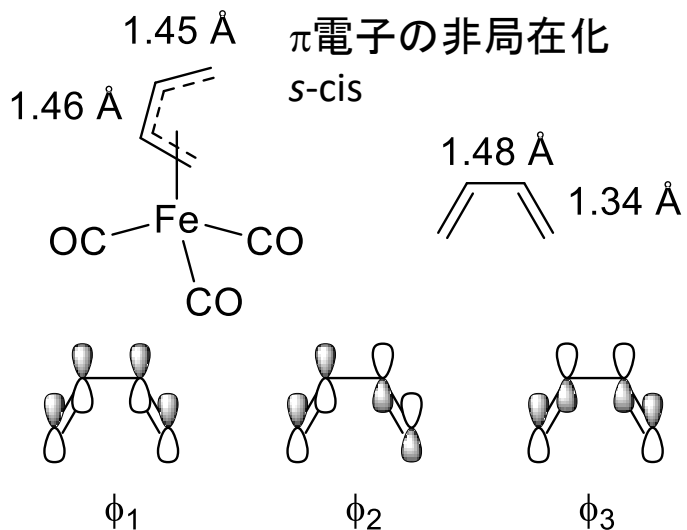
PhHC=CPhH (1.341 Å)

^{13}C NMR

2 電子供与 100-150 ppm

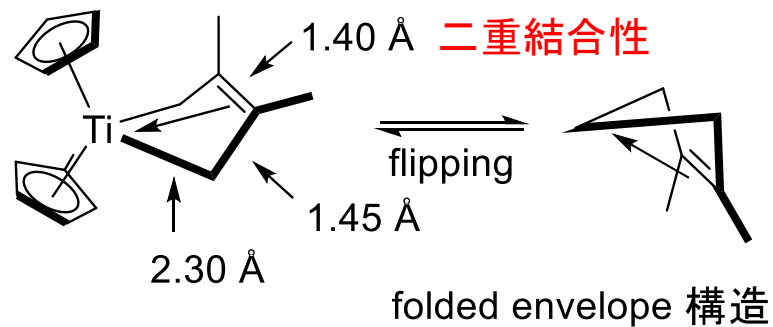
4 電子供与 190-250 ppm

ジエン

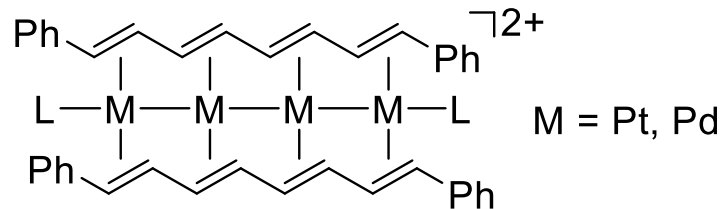
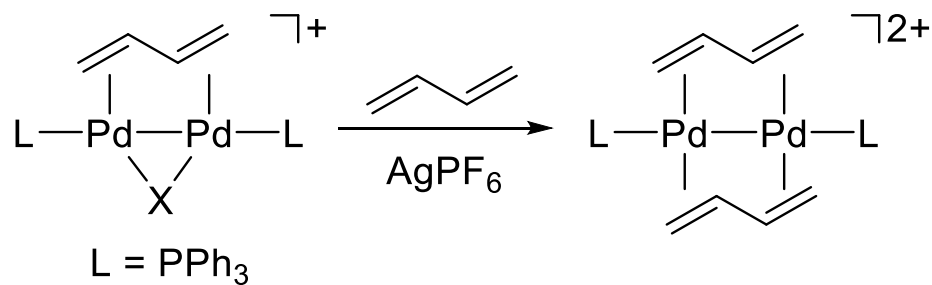


前期遷移金属

メタラシクロペンテン構造

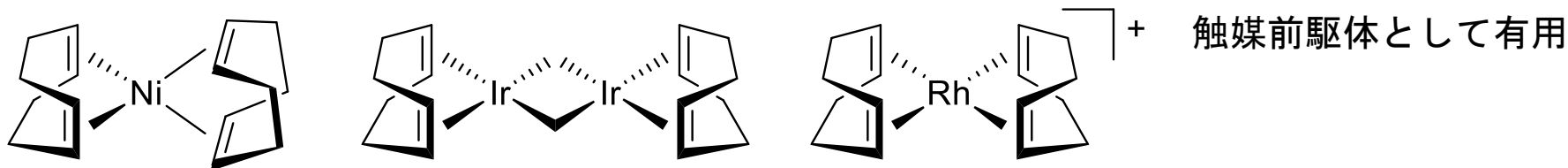


架橋ジエン配位子



J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 4536, *Chem. Rec.* **2003**, 3, 101

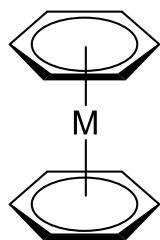
二座キレート配位子



アレーン錯体

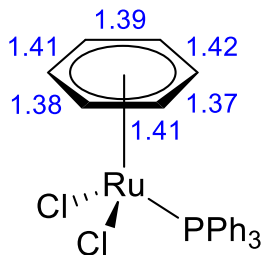
η^6 -アレーン錯体

6 電子供与配位子

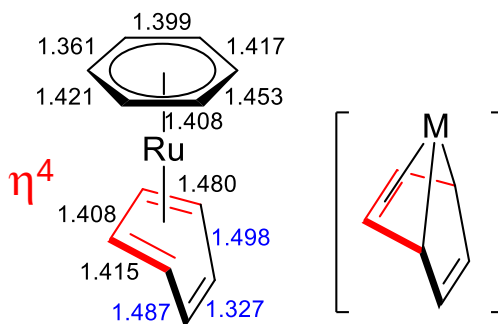


M = Cr, Mo, W

Polyhderon, **1995**, 14, 3147



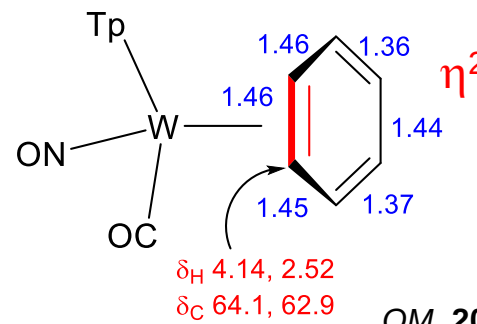
4 電子供与



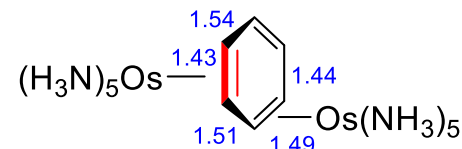
d^8 , 18 e

ACIE, **1971**, 10, 556

2 電子供与

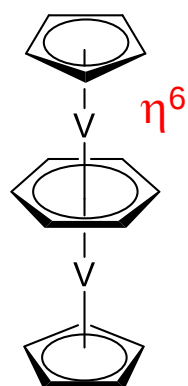


OM, **2003**, 22, 4364



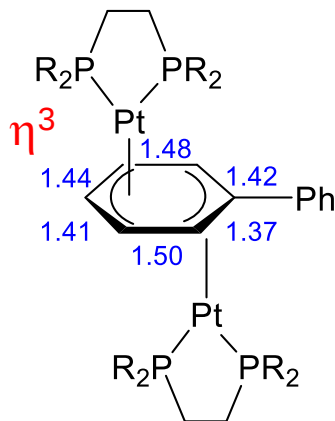
IC, **1990**, 29, 567

Bridging benzene



C-C(av) 1.44 Å

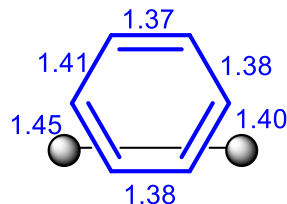
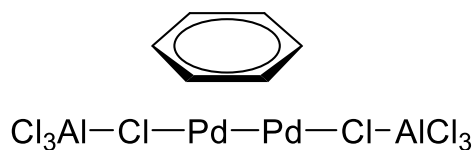
JACS, **1983**, 105, 5479



pseudo-chair
conformation

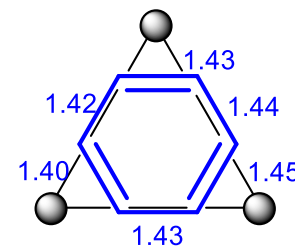
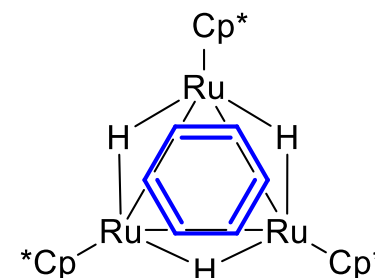
JACS, **2002**, 105, 5479

Binuclear Sandwich



JACS, **1970**, 92, 289

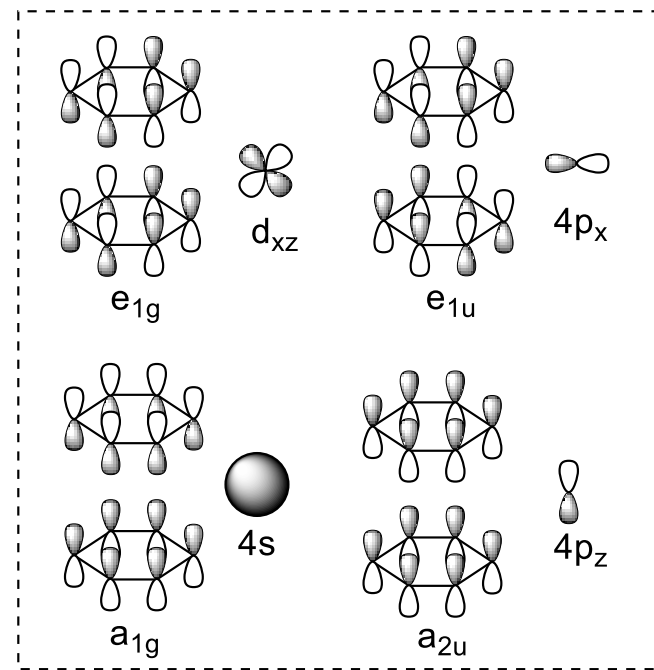
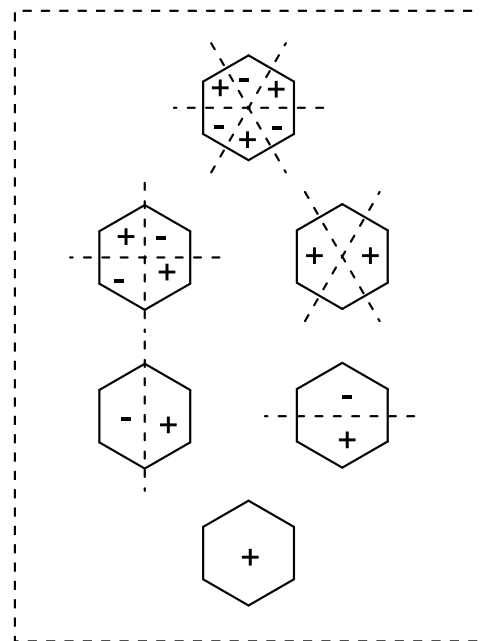
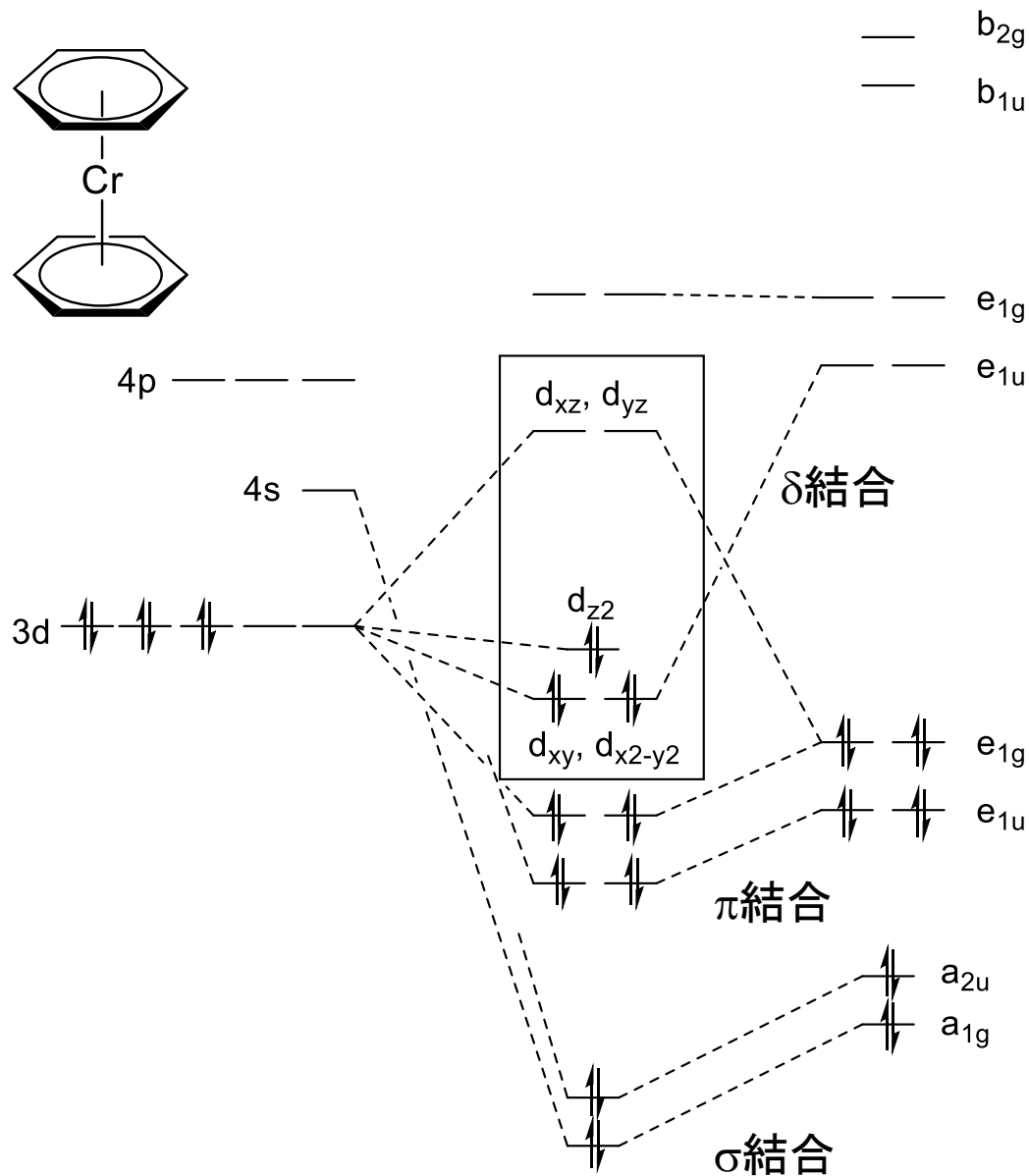
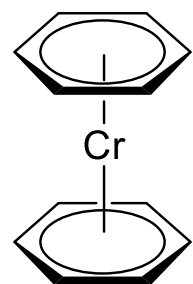
Face-Capping Benzene



JACS, **1997**, 119, 625

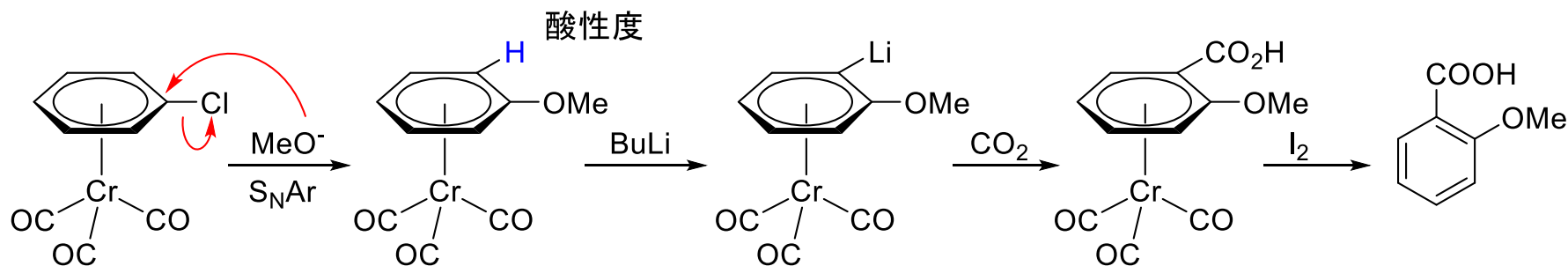
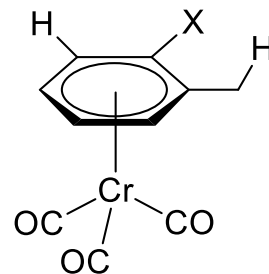
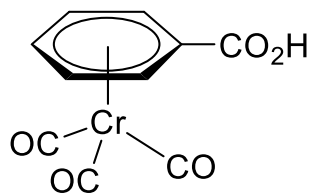
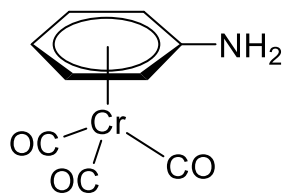
アレーン錯体

(C₆H₆)₂Cr錯体の分子軌道相関図

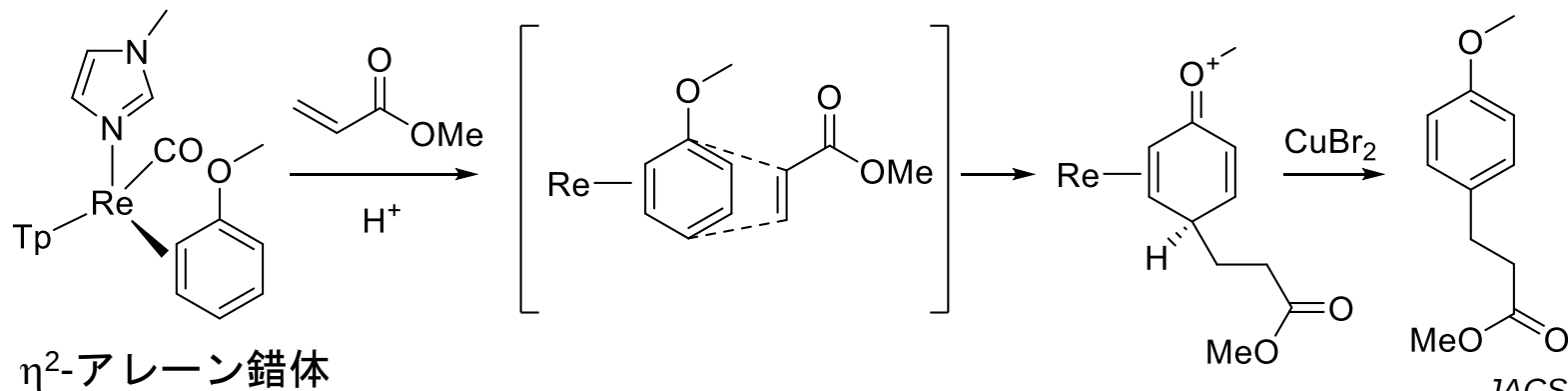


アレーン錯体の反応

配位により、ベンゼン環の電子密度は低下



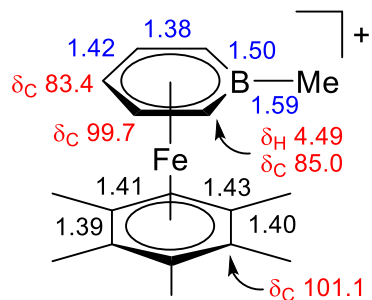
ジエンとしての反応



ヘテロアレーン錯体

1 3 族元素

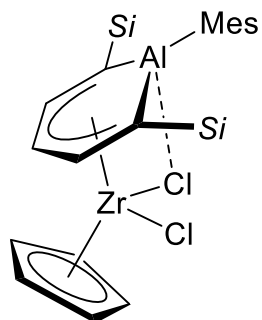
Boratabenzene



Fe-C 2.05-2.15 Å
Fe-B 2.29 Å

OM, **1993**, 12, 2660

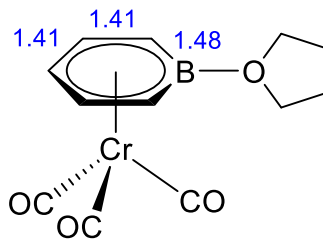
Aluminabenzene



Zr-C 2.34-2.78 Å
Zr-Al 3.01 Å

η^5 配位

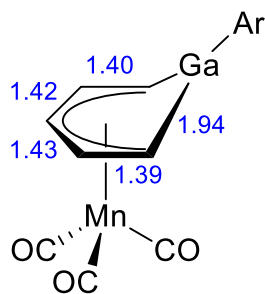
OM, **2015**, 34, 813



η^6 配位

ACIE, **1997**, 36, 267

Gallatabenzene

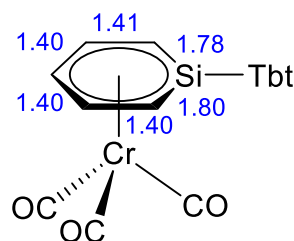


Mn-C 2.12-2.30 Å
Mn-Al 3.03 Å

η^5 配位

1 4 族元素

Silabenzene

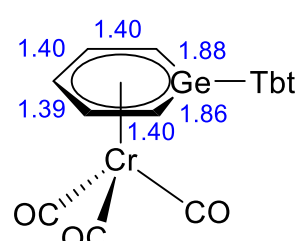


Cr-Si 2.49 Å
C-Si-C 102.6°

η^6 配位

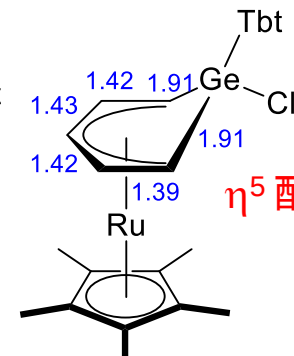
OM, **2005**, 24, 6141

Germabenzene

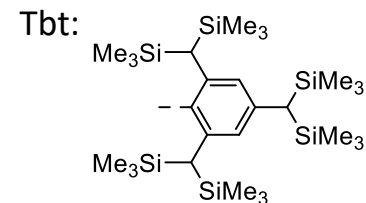


Cr-Ge 2.58 Å
Cr-C 2.19-2.30 Å
C-Ge-C 100.7°

ACIE, **2003**, 42, 115

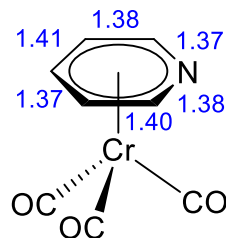


η^5 配位



1 5 族元素 η^6 配位

Pyridine

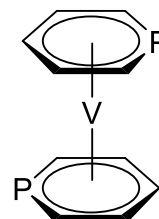


Cr-N 2.19 Å
Cr-C 2.17-2.21 Å

一般的にはNの単座配位

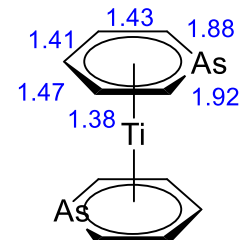
Acta Cryst. Sec. C
1994, 1669

Phosphabenzene



ACIE, **1991**, 30, 547

Arsenine



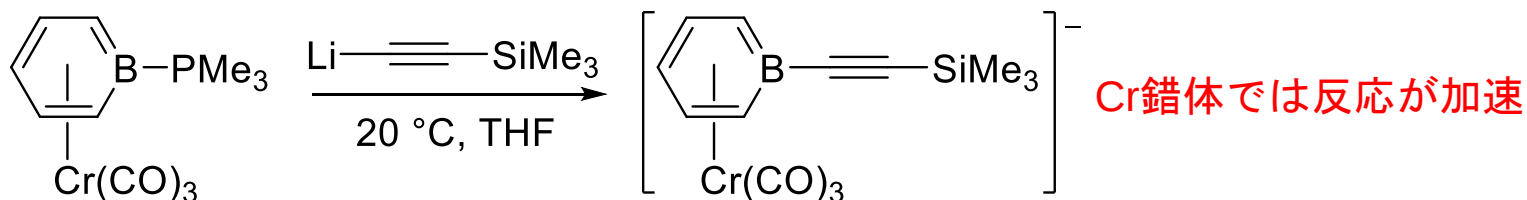
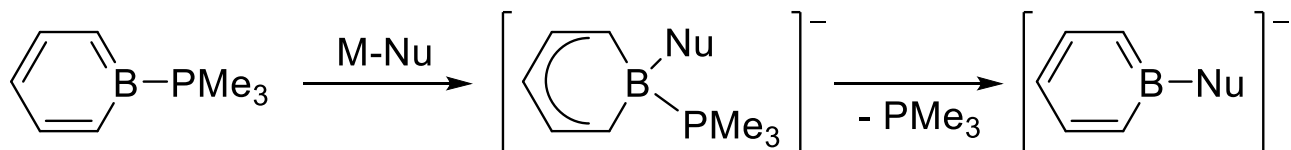
Ti-C 2.25-2.28 Å
Ti-As 2.58 Å
C-As-C 94.2°

OM, **1999**, 18, 1495

ヘテロアレーン錯体の反応

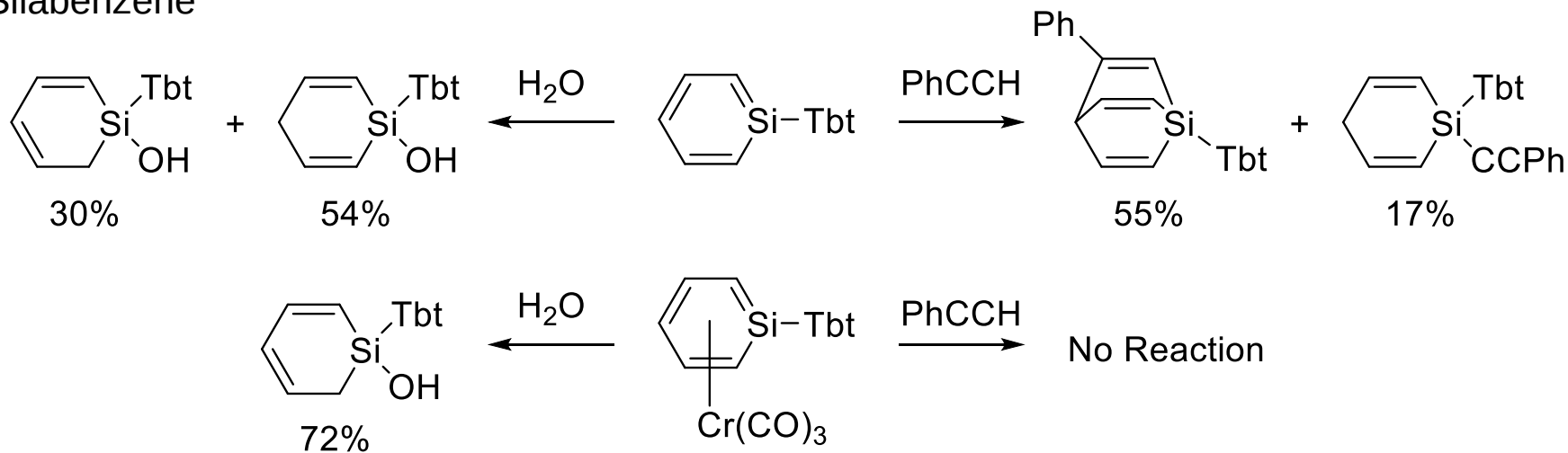
Boratabenzene

求核置換反応



J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 6329

Silabenzene



Cr錯体では1,2選択性が向上

Organometallics **2005**, *24*, 6141