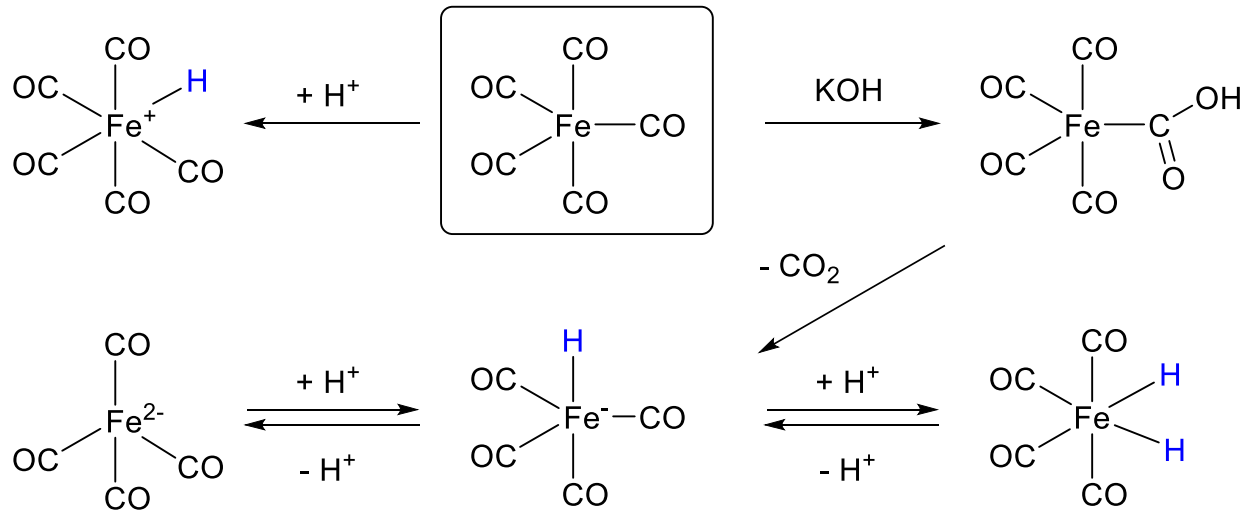


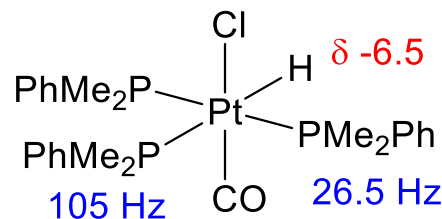
ヒドリド錯体

The first example : cis-FeH₂(CO)₄



Walter Hieber (1931)

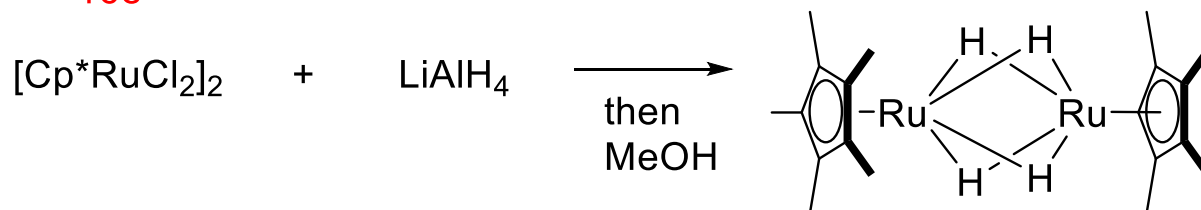
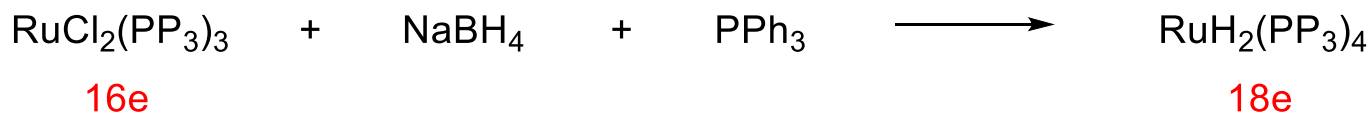
- ・ヒドリド :
- ・M-H結合解離エネルギー 240 – 350 kJ/mol程度
- ・赤外吸収 : 1800 – 2100 cm⁻¹
- ・M-Hの極性;
強度 IrH₅(PMe₃)₂ (強), CoH{P(OPh)₃}₄ (弱)
- ・架橋ヒドリド (M-H-M) : 1000-1550 cm⁻¹
- ・¹H NMR : δ -3 ~ -25 ppm
- ・リンとのカップリング
トランス位 > シス位



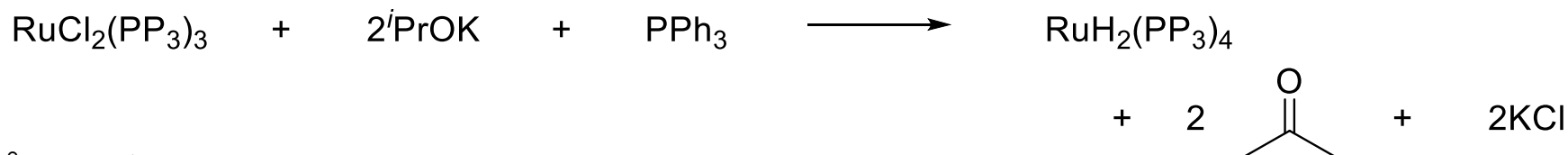
Hydride	δ, ppm	Hydride	δ, ppm
H ₂ ZrCp* ₂	7.46	HReCp ₂	-12.8
H ₃ NbCp ₂	12.6, 13.5	[HFeCp ₂] ⁺	-2.1
H ₃ TaCp ₂	-1.65, -3.02	[HRuCp ₂] ⁺	-7.2
H ₂ MoCp ₂	-8.76	HMn(CO) ₅	-7.5
H ₂ WCp ₂	-12.28	HRe(CO) ₅	-5.66
[H ₃ WCp ₂] ⁺	-6.08, -6.44	H ₂ Fe(CO) ₄	-11.1
		H ₂ Ru(CO) ₄	-7.62
[Ru ₆ (μ ₆ -H)(CO) ₁₈] ⁻	δ +16.4	H ₂ Os(CO) ₄	-8.84

ヒドリド錯体の合成

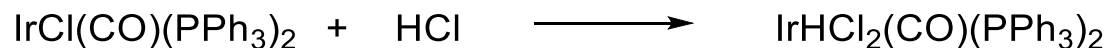
遷移金属ハロゲン化物とヒドリド試薬



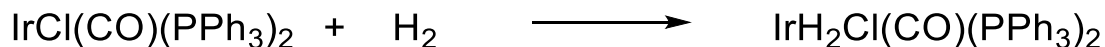
遷移金属ハロゲン化物とアルコキシド



プロトン化



水素分子の酸化的付加



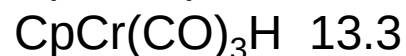
ヒドリド錯体の酸性度

・ pKa プロトン性 : $M^{\delta-} - H^{\delta+}$

pKaが増大するパラメータ
周期表を下に行く

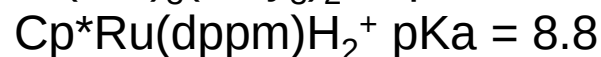
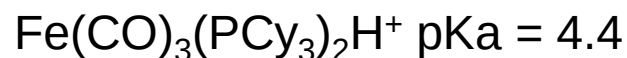
Complex	pKa in acetonitrile (water)
HCr(CO) ₃ Cp	13.3
HMo(CO) ₃ Cp	13.9
HW(CO) ₃ Cp	16.1
HMn(CO) ₅	15.1 (7.1)
HRe(CO) ₅	21.0
H ₂ Fe(CO) ₄	11.4 (4.0)
H ₂ Ru(CO) ₄	18.7
H ₂ Os(CO) ₄	20.8
HCo(CO) ₄	8.4 (strong)
HCo(CO) ₃ (PPh ₃)	15.4 (6.96)

電子供与性置換基を導入



カチオン性ヒドリド錯体

強酸性



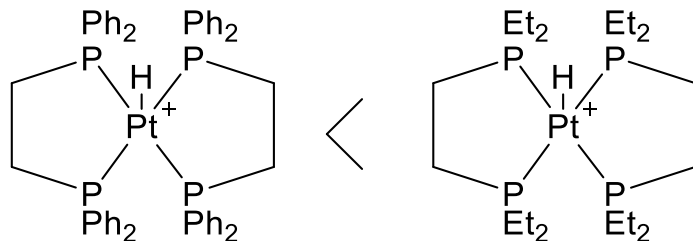
(HClに匹敵)

強塩基との反応・・・脱プロトン化が進行



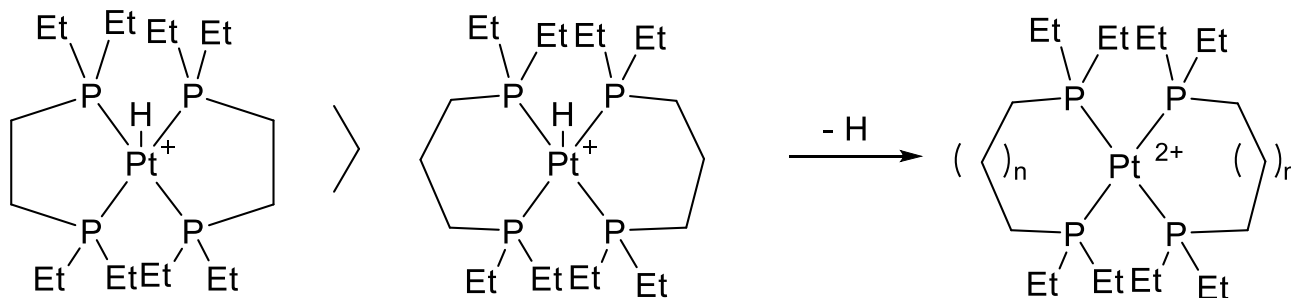
ヒドリド性 : $M^{\delta+} - H^{\delta-}$

配位子の電子供与性が上がると、ヒドリド性増加

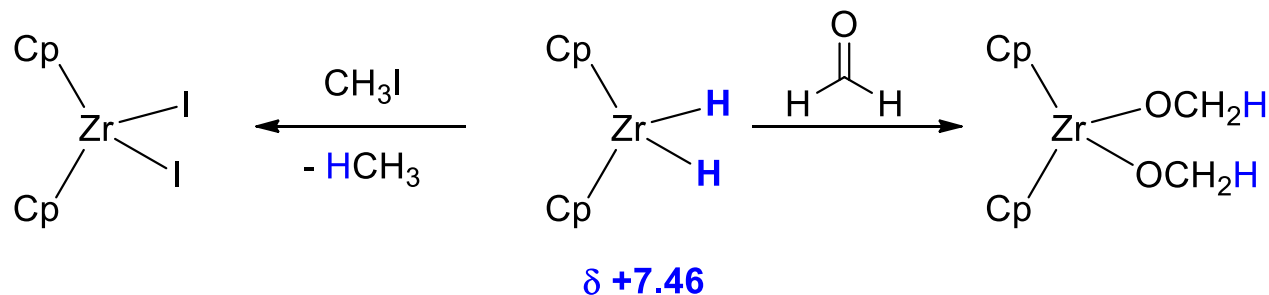


環サイズ

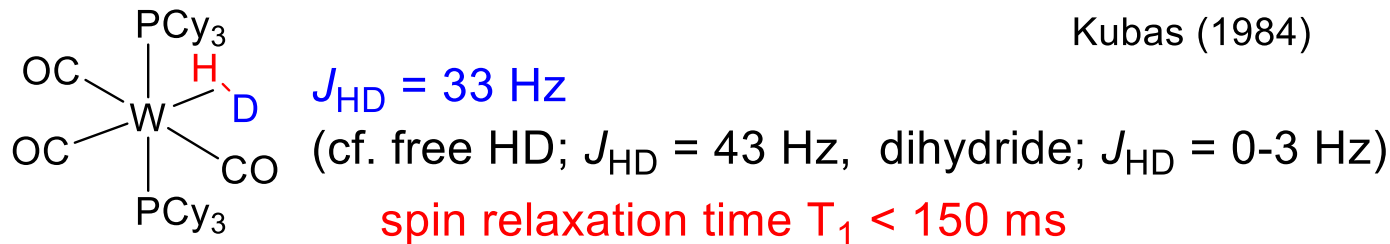
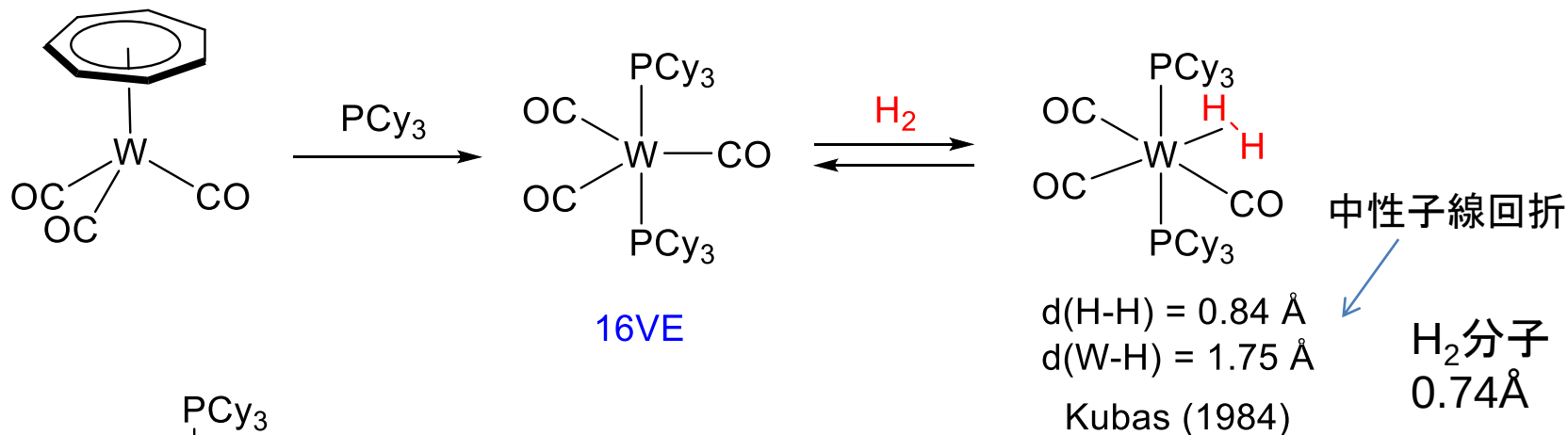
生成物の16電子錯体の安定性に起因
環が大きいと、安定な平面構造から
四面体構造にひずむため



$Cp^*_2ZrH_2$ の反応性

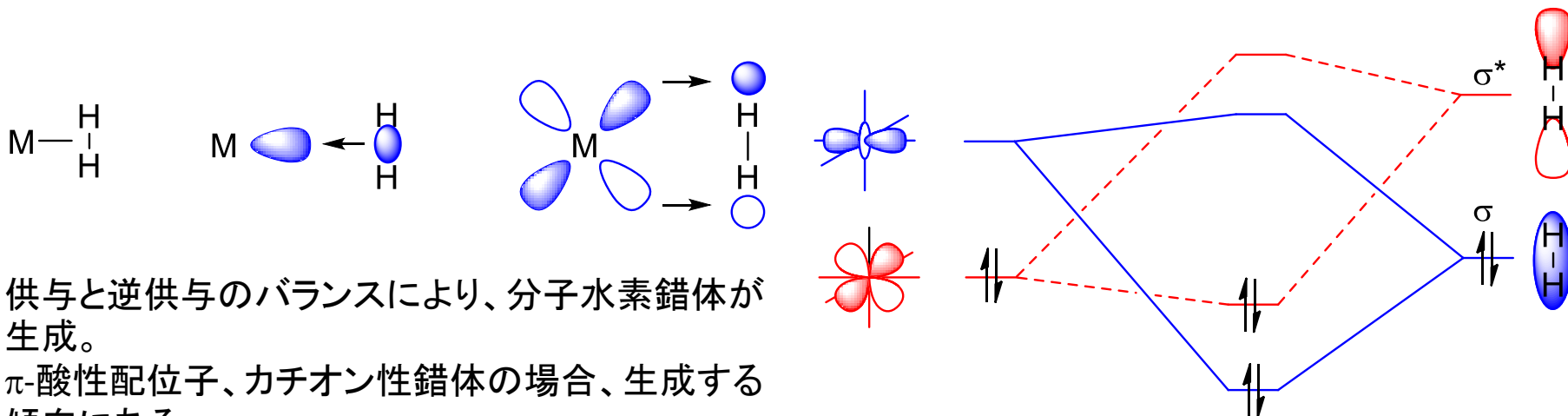


分子水素錯体



NMRの縦緩和時間 T_1 (Crabtree)

T_1 はH-H間距離と相関。HH距離の6乗に比例



供与と逆供与のバランスにより、分子水素錯体が生成。

π -酸性配位子、カチオン性錯体の場合、生成する傾向にある。

アルキル

金属と共有結合形成(σ 対称性軌道)

結合解離エネルギー 130 ~ 330 kJ/mol^{a)}

$M-C(sp^3) < M-C(sp^2) < M-C(sp)$

電子吸引性置換基 (CF_3) ...

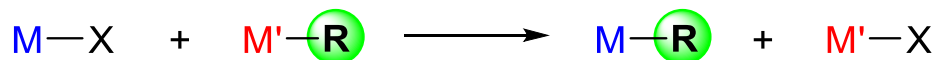
3d金属 < 4d金属 < 5d金属

アルキル、アリール錯体の安定性

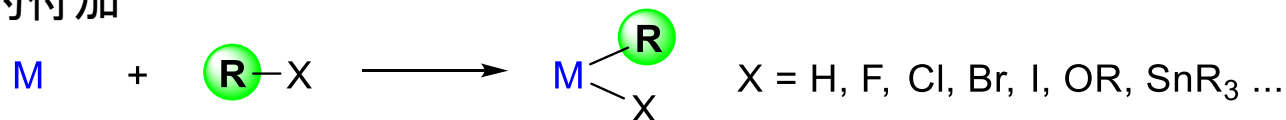
結合解離エネルギー + 還元的脱離、 β -水素脱離などの反応にも影響

アルキル錯体の合成

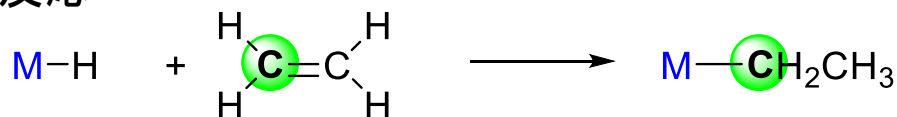
トランスメタル化



酸化的付加

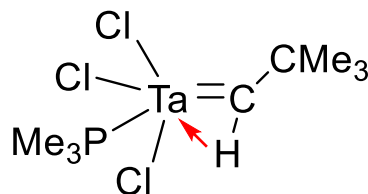
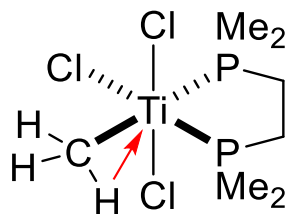


挿入反応



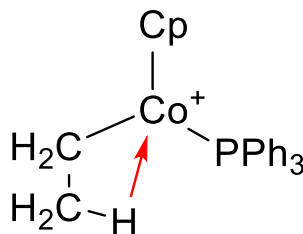
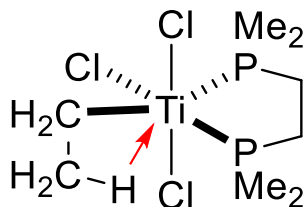
アゴスティック(agnostic)相互作用

α アゴスティック相互作用



Brookhart, Green
“to hold or clasp to oneself”

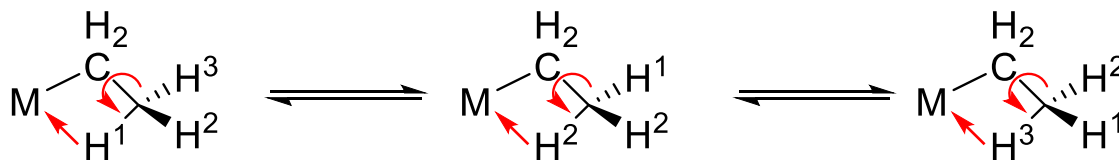
β アゴスティック相互作用



金属-水素結合：
ヒドリド錯体のM-Hよりも15~20%程度長い
金属-炭素結合： 2~3 Å

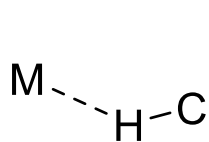
IRスペクトル： C-H伸縮振動 2700 – 2350 cm^{-1} (低波数シフト)

^1H NMR スペクトル： δ 0 ~ -15 ppm, $^1J_{\text{CH}} = 75\sim 100$ Hz (sp^3 : 120-130 Hz)

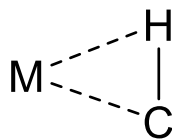


アゴスティック相互作用の結合エネルギーは水素結合と同程度
…アルキル基の水素間で交換 $\rightarrow$ $^1J_{\text{CH}}$ は平均値となる

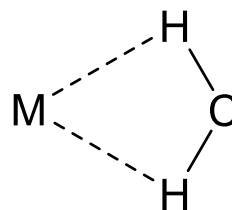
アゴスティック相互作用



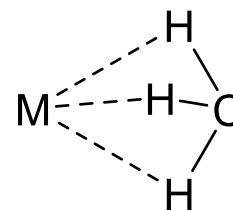
$\eta^1\text{-H}$



$\eta^2\text{-C,H}$



$\eta^2\text{-H,H}$



$\eta^3\text{-H,H,H}$

C-H結合の分子内相互作用

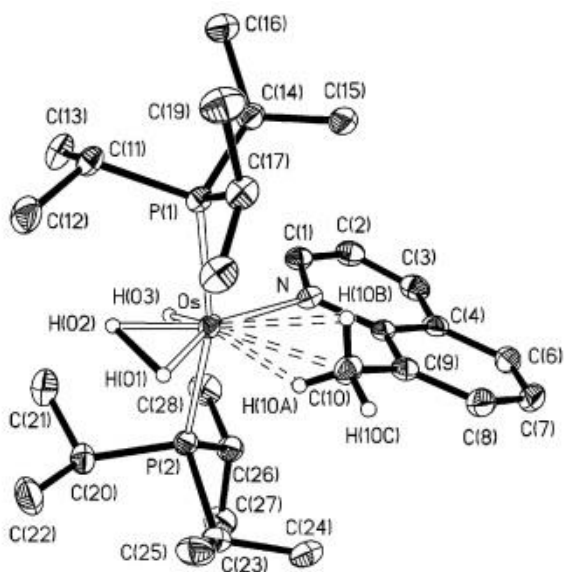


Figure 7. Molecular structure of the cation of **6** (ellipsoids are drawn at 50% probability). Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Os–P(1) 2.3711(10), Os–P(2) 2.3562(10), Os–N 2.175-(3), Os···C(10) 2.673(4), Os···H(10A) 2.01(4), Os···H(10B), 2.75-(4), H(01)–H(02) 1.39(4), H(02)–H(03) 1.89(4); P(1)–Os–P(2) 165.63(3), P(1)–Os–N 98.12(8), P(2)–Os–N 93.64(8).

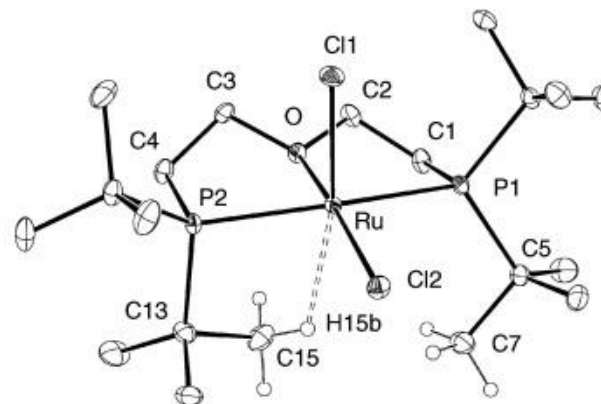
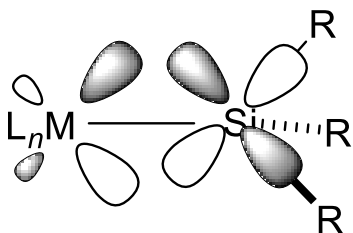


Figure 1. ORTEP and atom-labeling scheme for **1** with the ellipsoids at 30%. Most of the hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Ru–Cl1 2.3505(8), Ru–Cl2 2.3901(7), Ru–O 2.123-(2), Ru···H15b 2.23, P1–Ru–P2 161.1(1), P1–Ru–O 82.0-(1), P2–Ru–O 80.7(1), Cl1–Ru–Cl2 93.0(1), Cl1–Ru–P1 95.2(1), Cl1–Ru–P2 93.7(1), Cl1–Ru–O 93.6(1), Cl2–Ru–P2 98.7(1), Cl2–Ru–P1 97.5(1), Cl2–Ru–O 173.5(1).

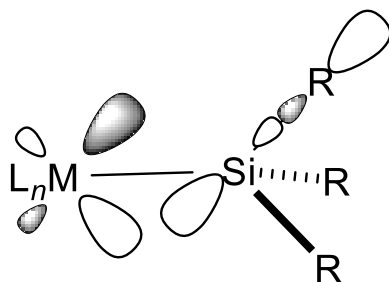
シリル錯体

シリル錯体 $M-SiR_3$

結合様式



$d\pi-d\pi$



$d\pi-\sigma^*$

後期遷移金属錯体

実測値は、計算値(共有結合半径)よりも短い
Si-R反結合性軌道への金属からの逆供与

前期遷移金属

実測値は計算値よりも長い傾向
 d^0 の場合、 π 型の相互作用は存在しない
配位子とシリル基の立体反発

シリル基が遷移金属に及ぼす影響

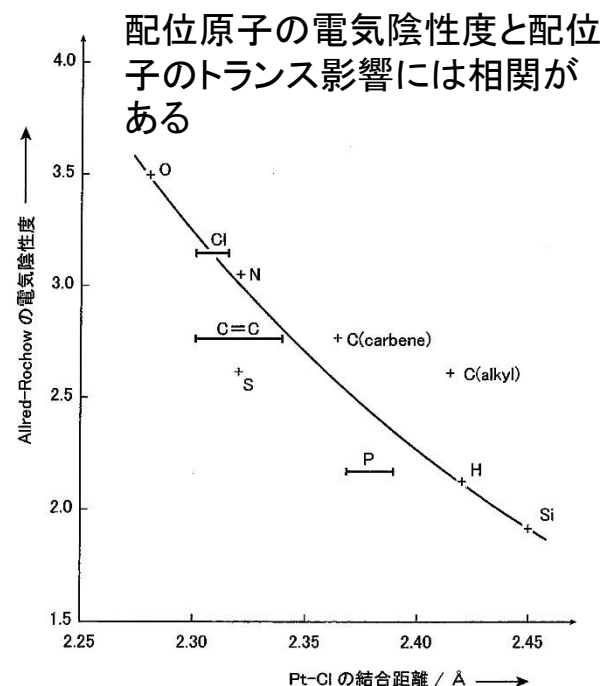
トランス影響 (トランス位の金属—配位子結合長に及ぼす影響)

シリル配位子 > アルキル、ヒドリド配位子

σ 電子供与性とトランス影響には高い相関がある。

シリル配位子は高い電子供与性配位子として作用。

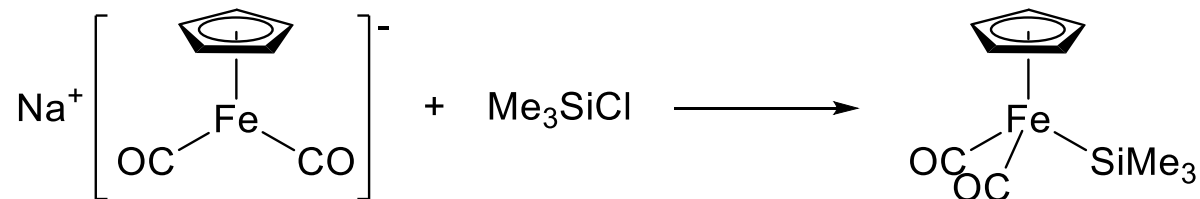
	M-Si (Å)	
	実測値	計算値
$Mn(SiMe_3)CO)_5$	2.497(5)	2.63
$CpFe(SiCl_3)(CO)_2$	2.252(3)	2.51
$Co(SiF_3)(CO)_4$	2.226(5)	2.51
$Co(SiCl_3)(CO)_4$	2.254(3)	2.51
$Co(SiH_3)(CO)_4$	2.381(4)	2.51
$RhHCl(SiCl_3)(PPh_3)_2$	2.203(4)	2.48
$Cp_2Zr(SiPh_3)Cl$	2.813(2)	2.63
$Cp_2Nb(SiMe_3)(\eta^2-C_2H_4)$	2.669(1)	2.67
$Cp^*Ta(SiMe_3)Cl_3$	2.669(4)	2.47



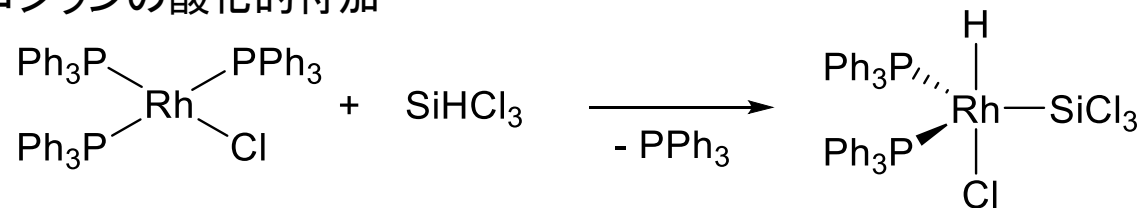
シリル錯体

合成

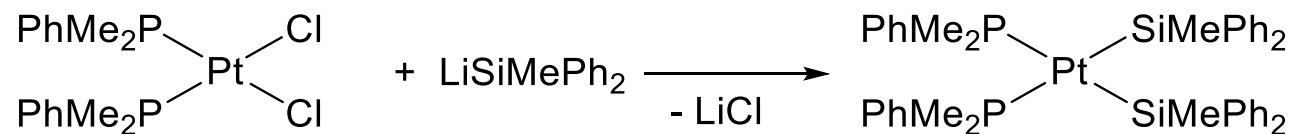
アニオン性錯体とクロロシラン



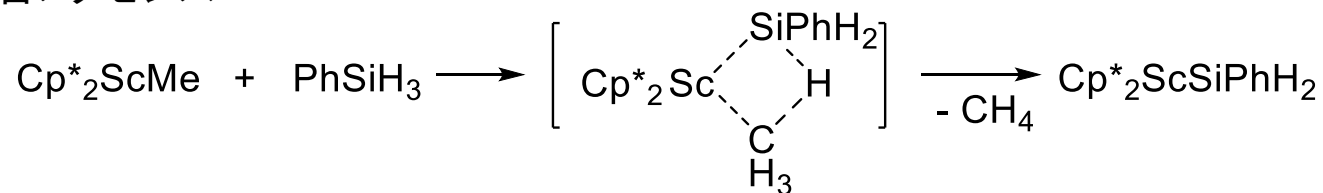
ヒドロシランの酸化的付加



シリルリチウムと金属ハライド

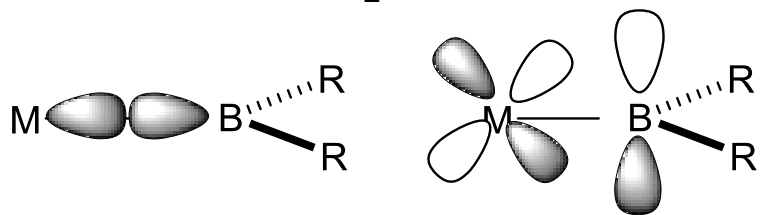


σ -結合メタセシス



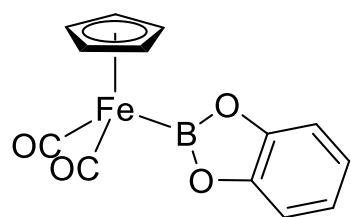
ボリル錯体

ボリル錯体 $M-BR_2$

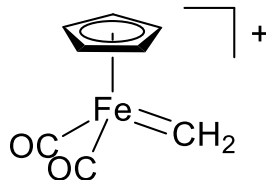


- ・金属－ホウ素 σ 結合
- ・ホウ素上の空のp軌道と金属のd軌道との間の π 結合
(金属－ホウ素間の多重結合性)

- ・ π 結合はカルベン錯体よりも弱い

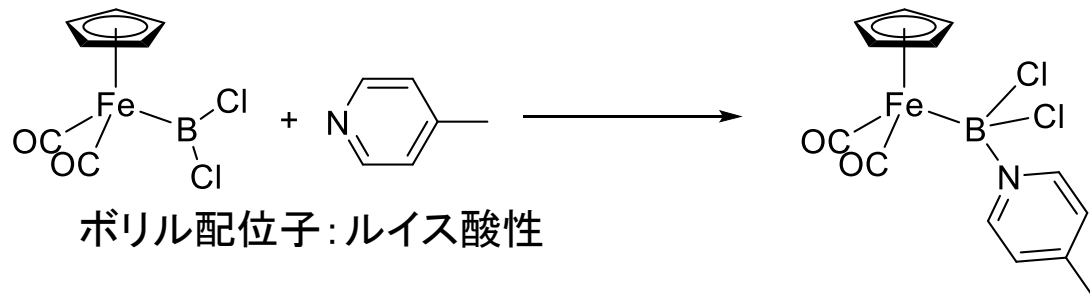


σ bond: 89%
 π bond: 11%

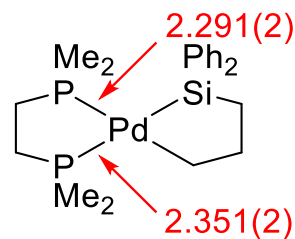
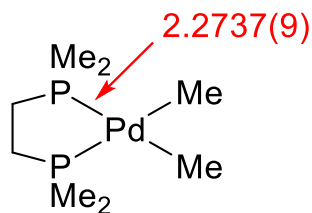
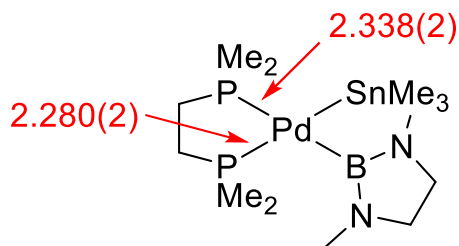


σ bond: 64%
 π bond: 36%

カテコラートボリル基の回転障壁 約 1 kcal/mol : 弱い π 結合に由来



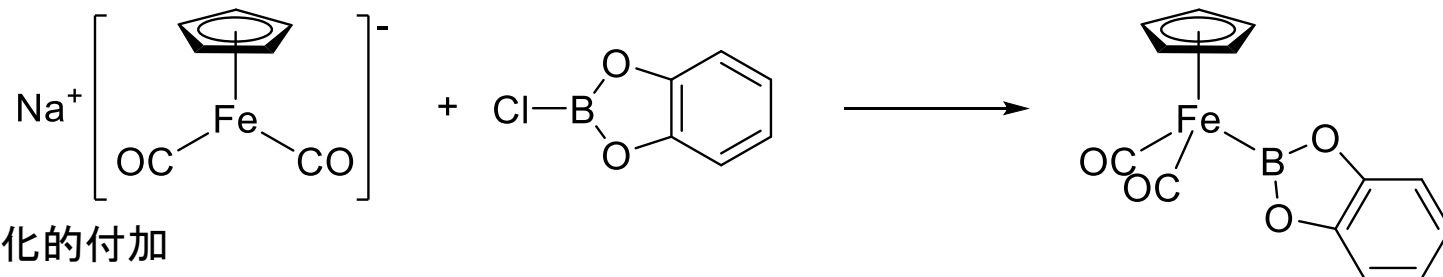
- ・強い σ 供与性配位子(カルベン、アルキルよりも強い)



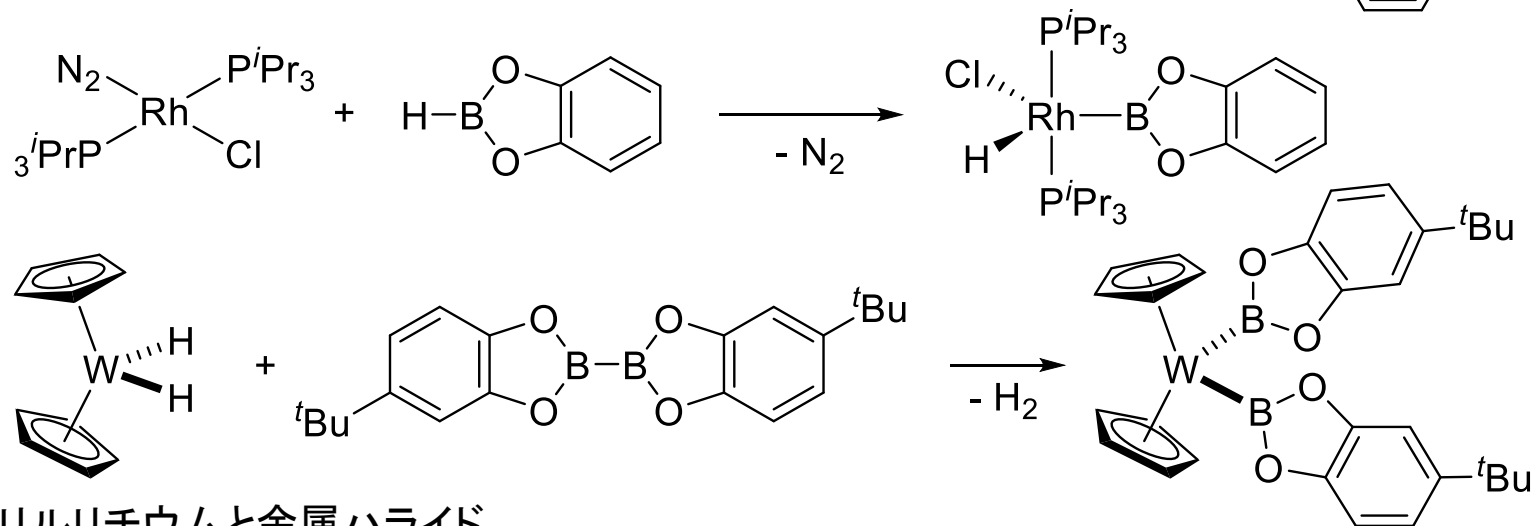
ボリル錯体

合成

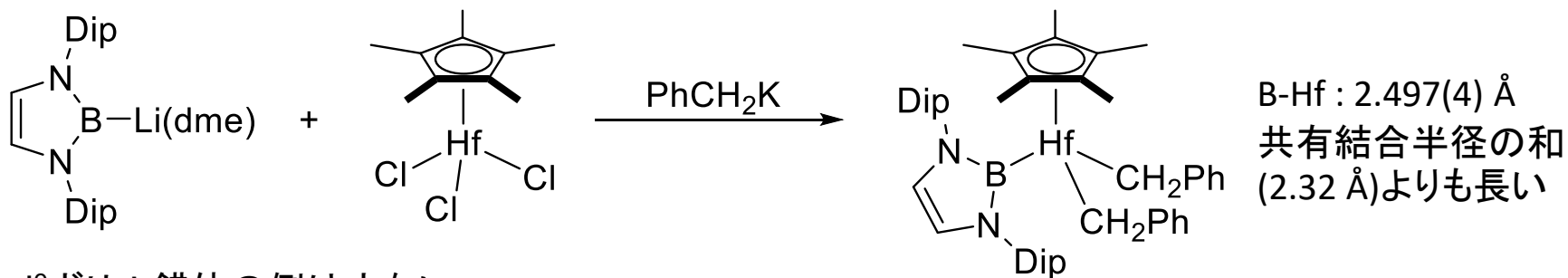
アニオン性錯体とハロボラン



酸化的付加



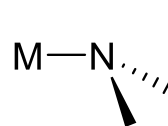
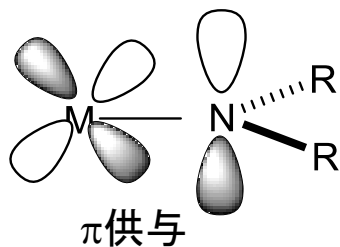
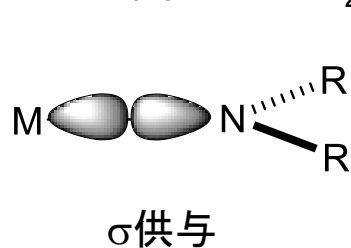
ボリルリチウムと金属ハライド



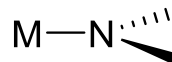
・ d^0 ボリル錯体の例は少ない

アミド錯体

アミド錯体 $M-NR_2$



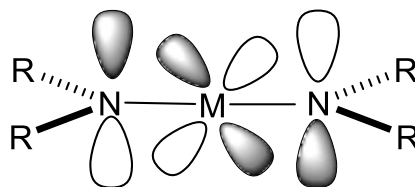
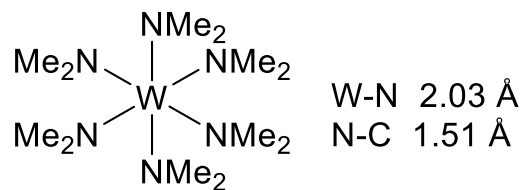
三角錐
2電子供与(イオン結合モデル)



平面三角形
4電子供与(イオン結合モデル)

前期遷移金属

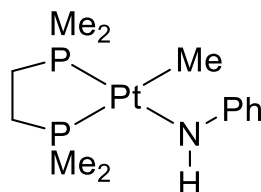
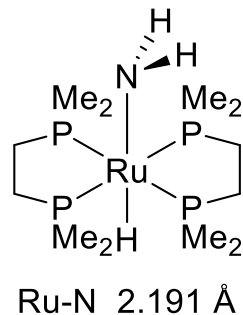
ハードな配位子とハードな金属の組み合わせ



窒素は平面三角形構造

後期遷移金属

ハードな配位子とソフトな金属の組み合わせ



Pt-N 2.080 Å
N-C(sp²) 1.361 Å
N-C(sp³) 1.455 Å

18電子錯体...2電子供与配位子

16電子の平面四角形錯体
3つのdπ軌道がすべて満たされている
金属-窒素環にπ結合は形成しない
...2電子供与配位子
窒素は平面三角形 Ph基と共鳴を形成

ホスフィド錯体

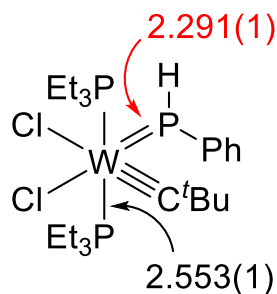
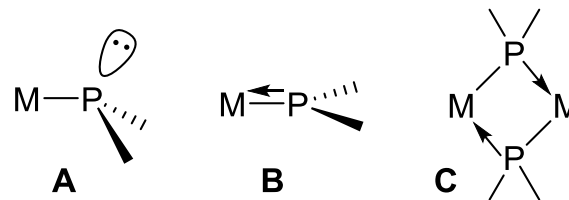
ホスフィド錯体 $M-PR_2$

π 結合性が弱い・・・三角錐構造をとる傾向にある

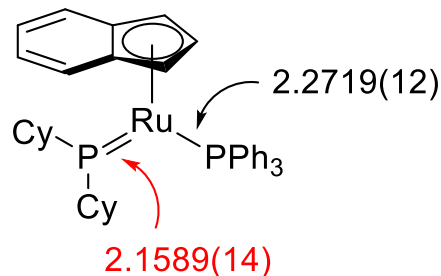
リンは窒素よりも π 軌道同士の重なりが悪いため

Aの寄与 M-P結合は長く、M-P-R結合角は小さい

Bの寄与 M-P結合は短く、M-P-R結合角は大きい

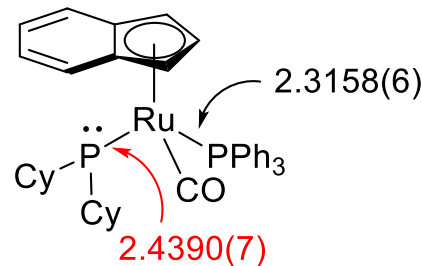


W-P-C 140°



Ru-P-C 129.54(17)
Ru-P-C 125.44(17)
C-P-C 103.2(2)
358.2

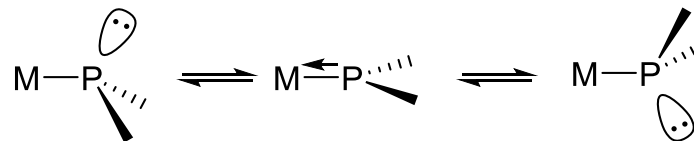
organometallics **1982**, 1, 1332



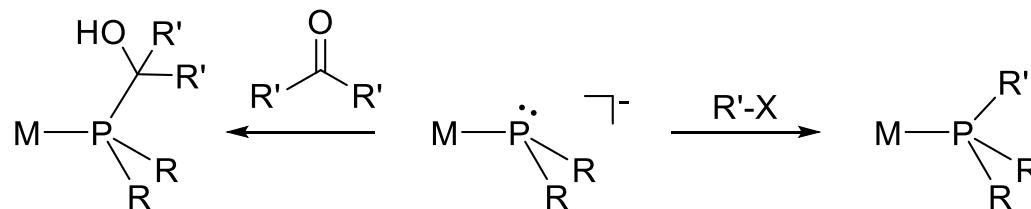
Ru-P-C 107.36(8)
Ru-P-C 107.88(8)
C-P-C 102.47(10)
317.7

organometallics **2007**, 26, 1473

反転障壁が低い 6~15 kcal/mol

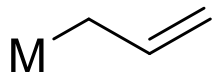


孤立電子対の求核性は高い

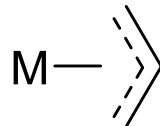


アリル配位子

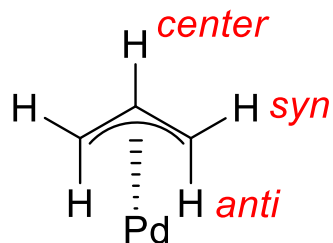
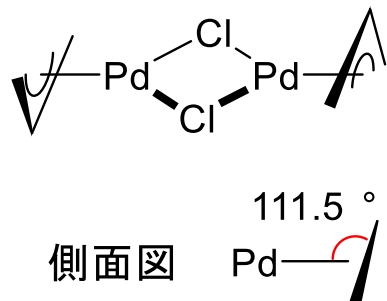
η^1 -allyl, σ -allyl



η^3 -allyl, π -allyl

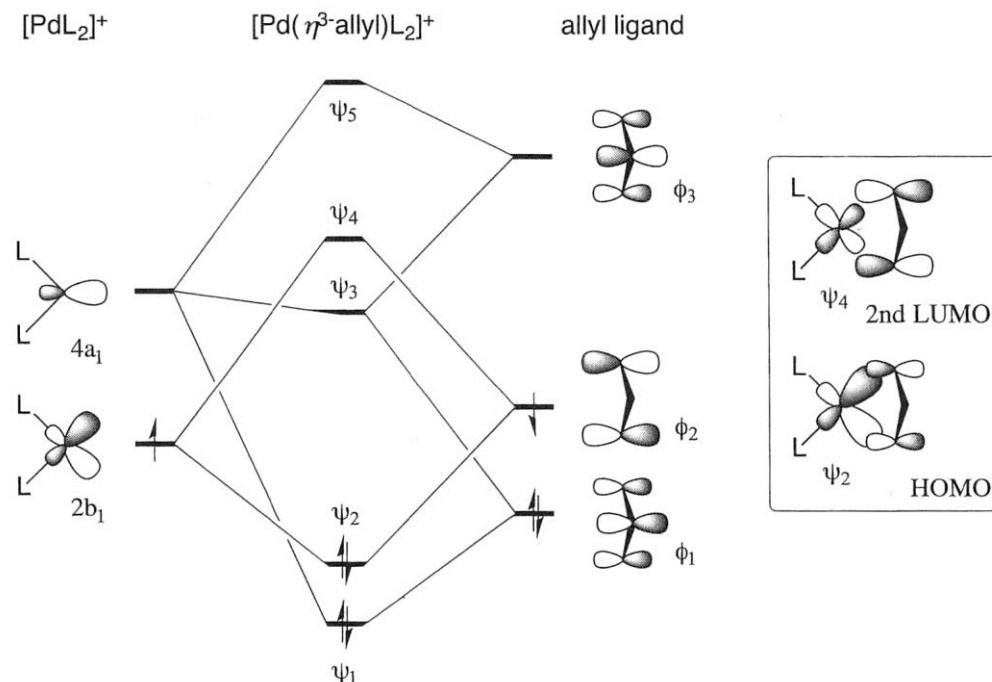


$[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\mu\text{-Cl})_2]$

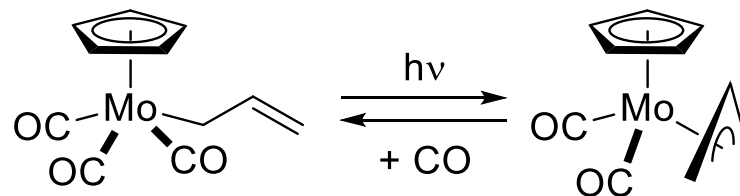
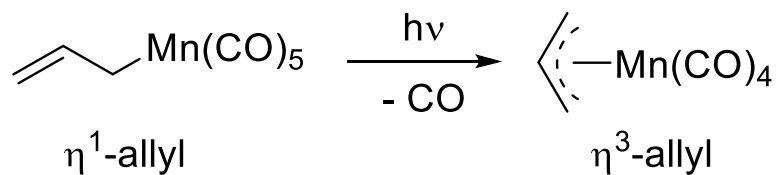


C-C: 1.36, 1.40 Å

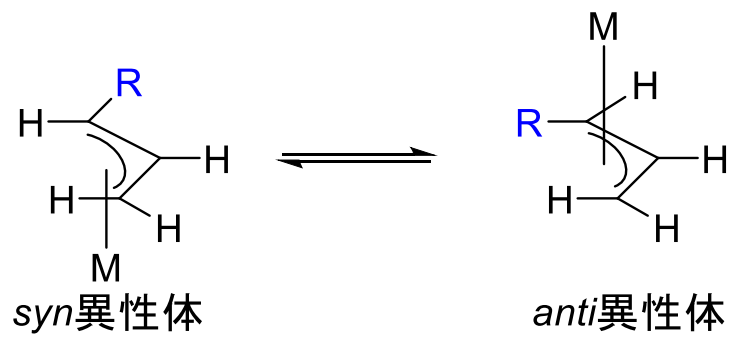
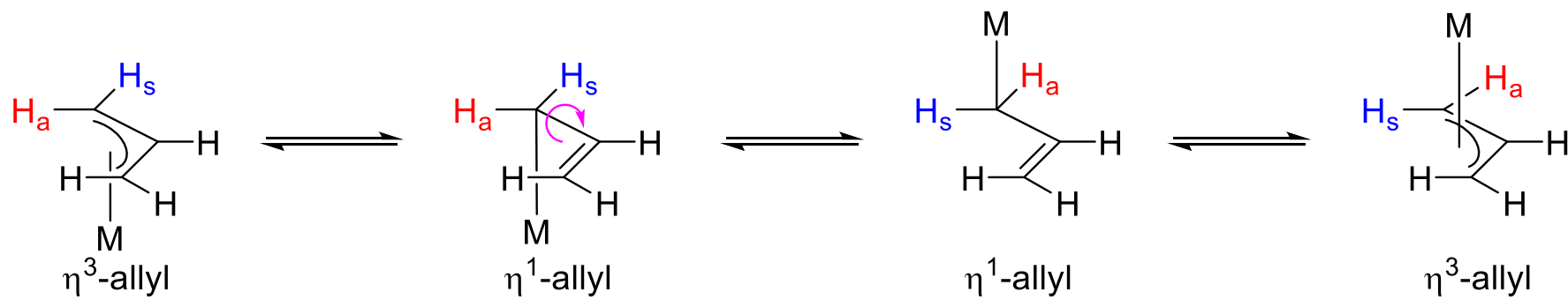
軌道相互作用



η^1 -allyl 錯体

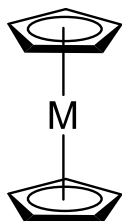


シン水素 H_s とアンチ水素 H_a の交換

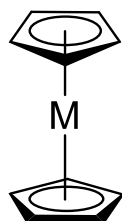


シクロペンタジエニル

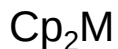
metallocene



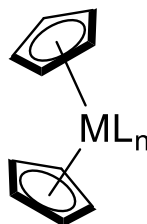
eclipsed
重なり型



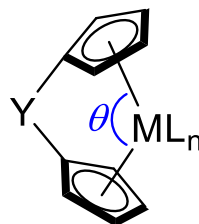
staggered
ねじれ型



bent metallocene



ansa-metallocene



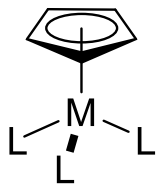
Y	θ
-	129.2
$(\text{CH}_2)_3$	129.6
CH_2	116.4
SiMe_2	125.4

重なり形の方がわずかに安定
メタロセンの回転障壁は低い

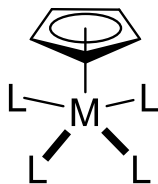
Cp_2Fe 18電子 (反磁性, diamagnetic)
 $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ 17電子 酸化剤, 常磁性,
 paramagnetic)

Cp_2Co 19電子 (還元剤, 常磁性)
 $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ 18電子

half-metallocene (half-sandwich)

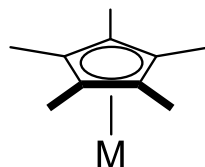


three-legged
piano stool



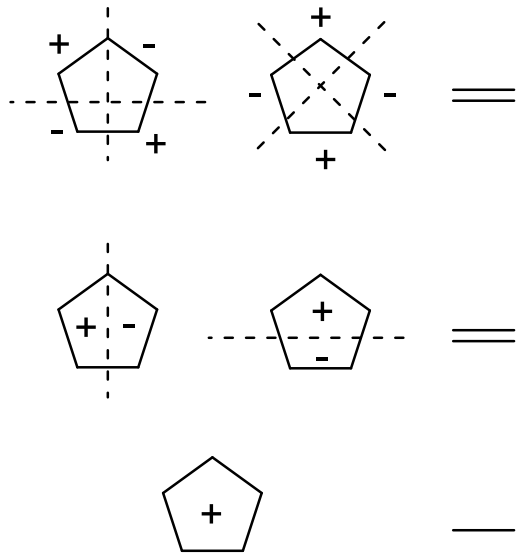
four-legged
piano stool

Cp^* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)

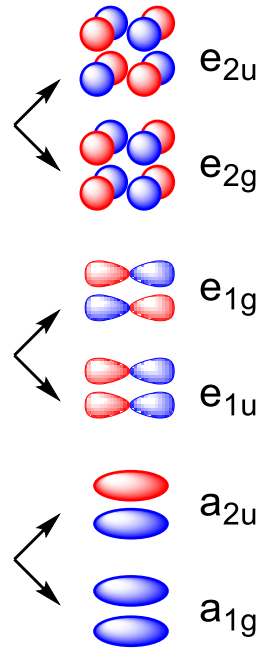


メタロセン

1つのCp

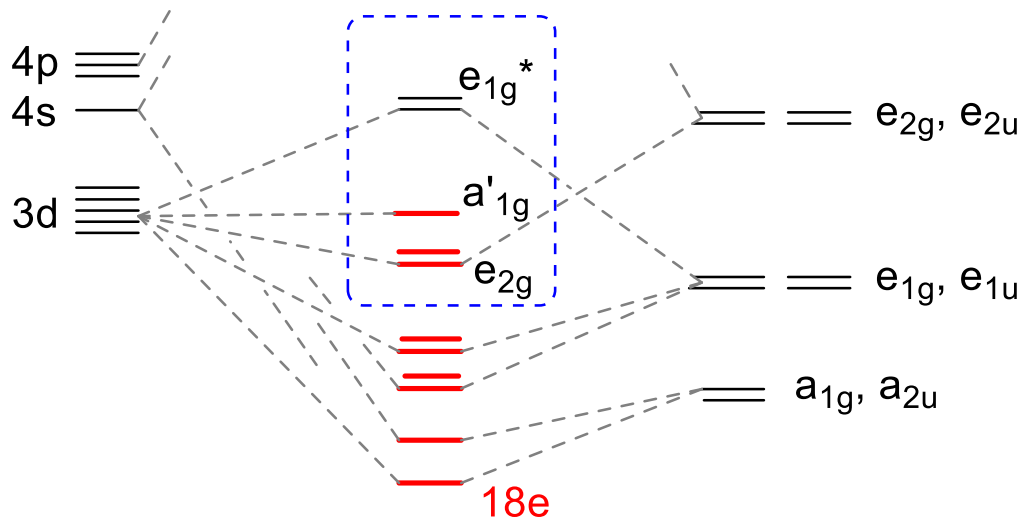
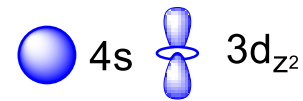
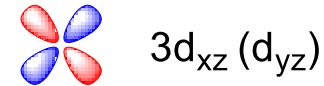
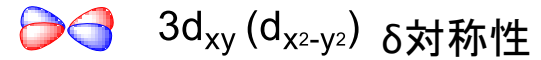


2つのCpの群軌道



対応するFeの原子軌道

なし



折れ曲がったメタロセン

前周期遷移金属 (4~7族)

