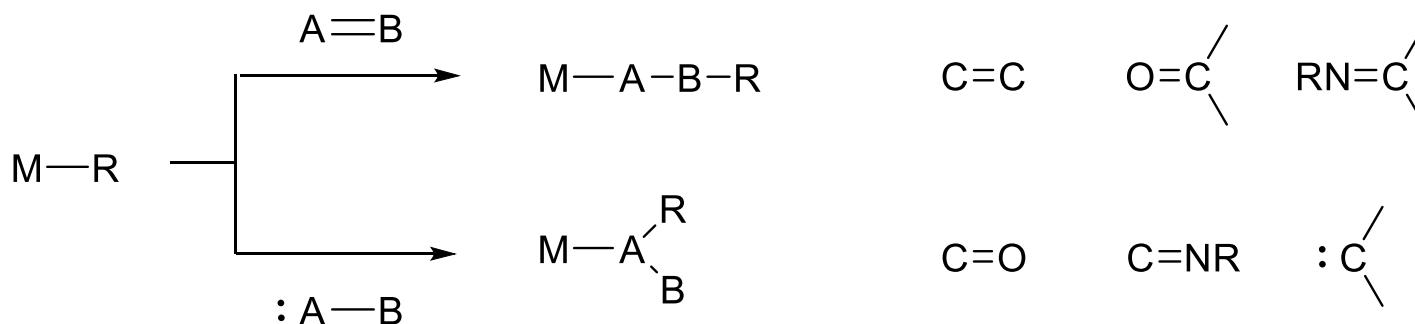


挿入反応

挿入

Migratory Insertion

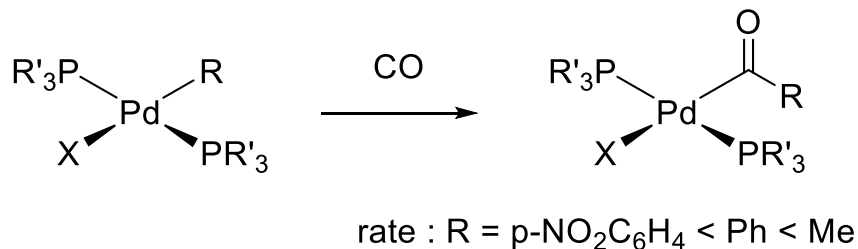


- ・ 酸化的付加、還元的脱離と異なり酸化数の変化は伴わない。
例外: アリキリデン、アルキリジン、金属-配位子多重結合
- ・ cisの立体化学
- ・ 空配位座を生成。
- ・ 協奏的な機構で進行。立体化学は保持される。
- ・ 挿入反応は1電子酸化、ルイス酸の付加、ルイス塩基の攻撃によって加速。

カルボニルの挿入

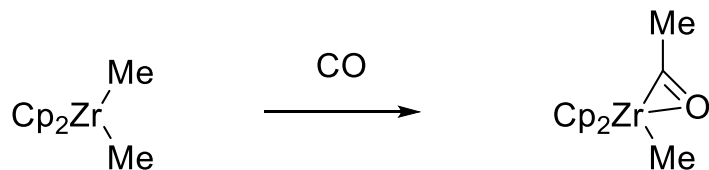
- ・ 立体的に大きなアルキル基の方が速い
- ・ アルキル基の方がアリール基よりも速い
- ・ $3d > 4d > 5d$: (結合力) $CpRu(CO)_2R$ は高温が必要で、 $CpOs(CO)_2R$ は反応しない。

カルボニルの挿入



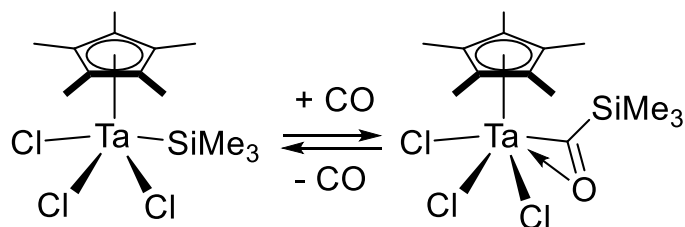
R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4115

反応性: $\text{M-OR} > \text{M-Me} > \text{M-Oar}$
アルキル基の方がアリール基よりも速い

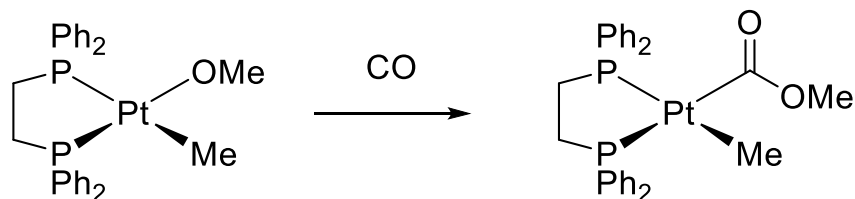


C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 522

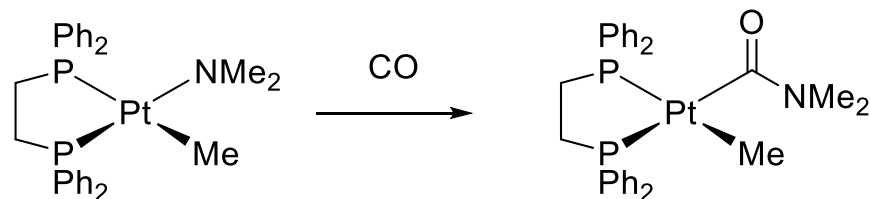
酸素親和性の高いZr-Meの挿入反応では
 η^2 -アシル錯体が生成。



T. D. Tille, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 149

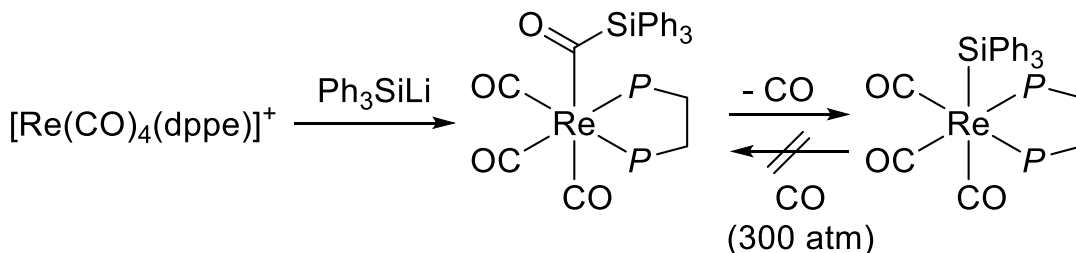


H. E. Bryndza, *Organometallics* **1985**, 4, 1686



H. E. Bryndza, *Organometallics* **1985**, 4, 939

Pt錯体: $\text{M-Me} < \text{M-N結合}$

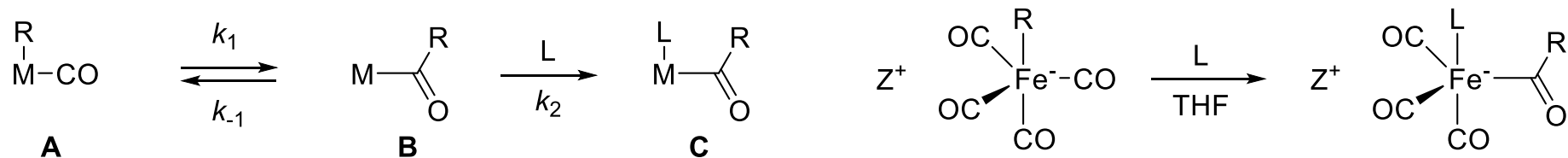


W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2281

熱力学的に安定な κ^2 配位の形成が反応の駆動力。
M-O結合が強い。

反應機構

18電子錯體



$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}][\text{L}]}{k_{-1} + k_2 [\text{L}]} = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_2 [\text{L}]}$$

RMn(CO)₅: 1次
RFe(CO)₄⁻: 2次

Z⁺ = Li⁺ > Na⁺ > [(Ph₃P)₂N]⁺

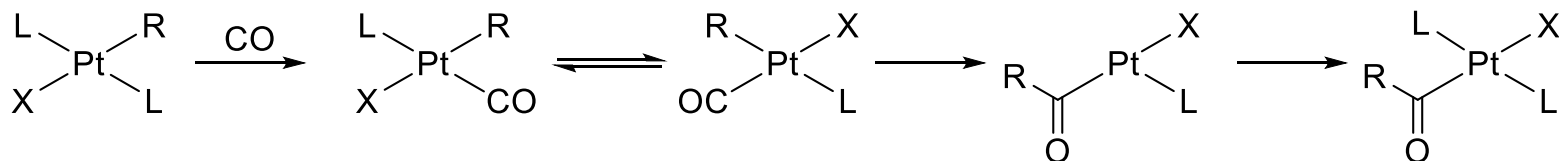
L = PMe₃ > PMe₂Ph > PMePh₂ > CO

R = n-alkyl > PhCH₂

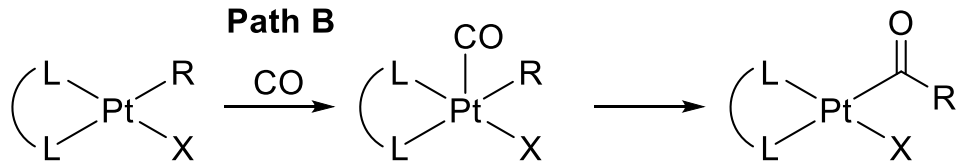
James P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4766

16電子錯體

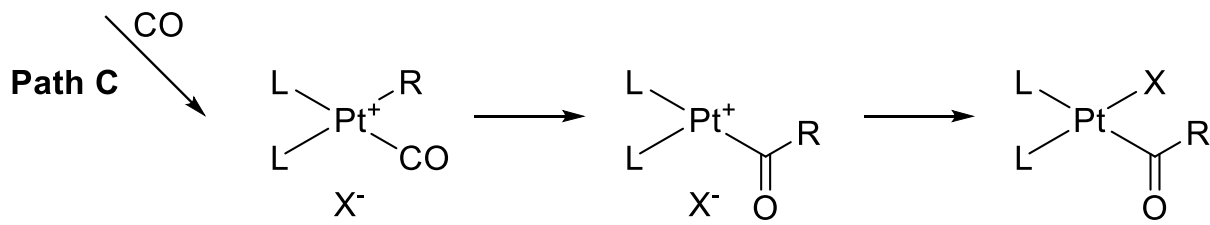
Path A



Path B

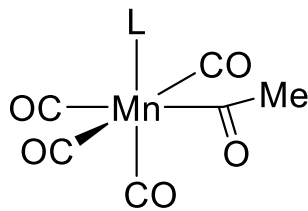
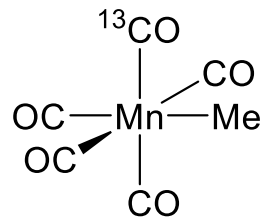


Path C

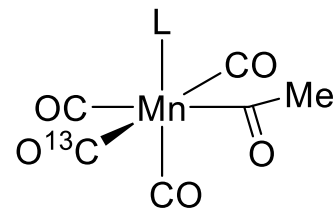


メチル基の移動

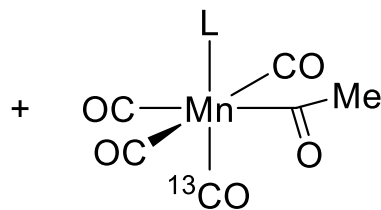
Calderazzoの実験



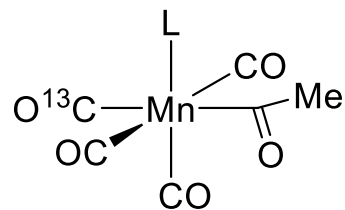
A



B

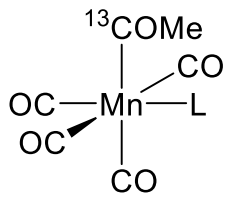
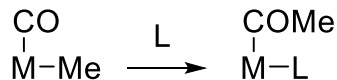


C

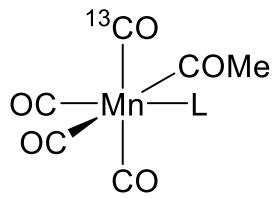


D

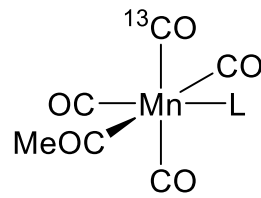
Calderazzo



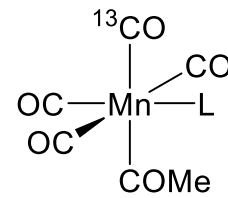
A



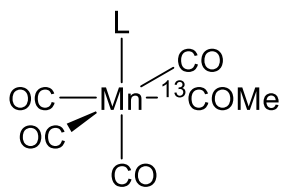
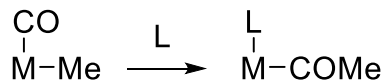
B



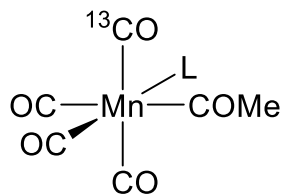
B



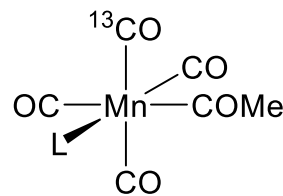
D



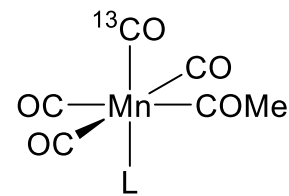
A



B



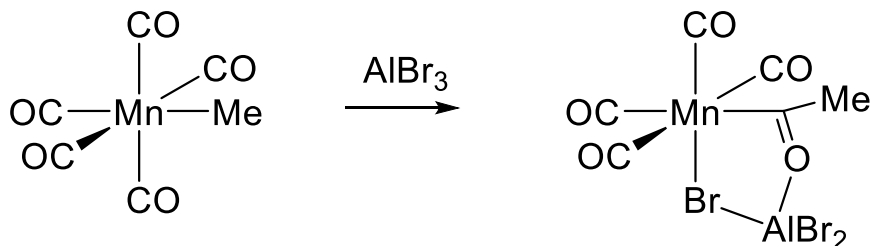
B



C

挿入の速度

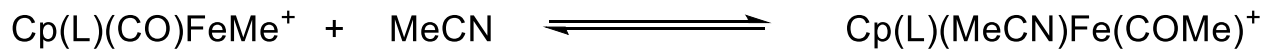
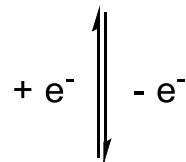
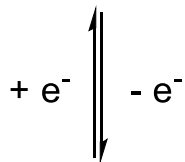
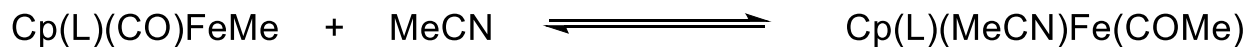
ルイス酸



D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5093

AlBr_3 を添加すると 10^8 倍反応が加速する。

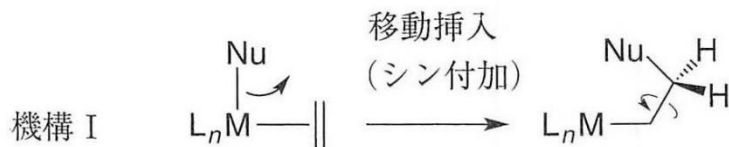
酸化還元



R. H. Magnuson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5790

17電子錯体に酸化すると、平衡定数が 10^{11} 程度大きくなる。

アルケンの挿入



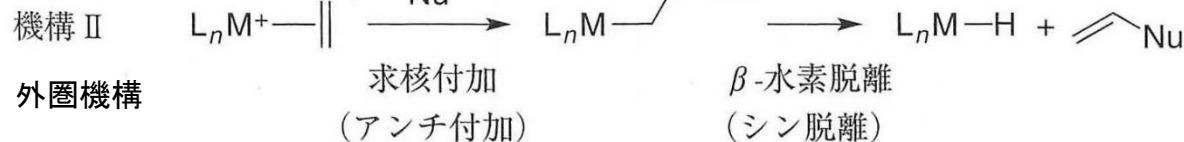
内圏機構

Nu = H, R, NR₂, OR など

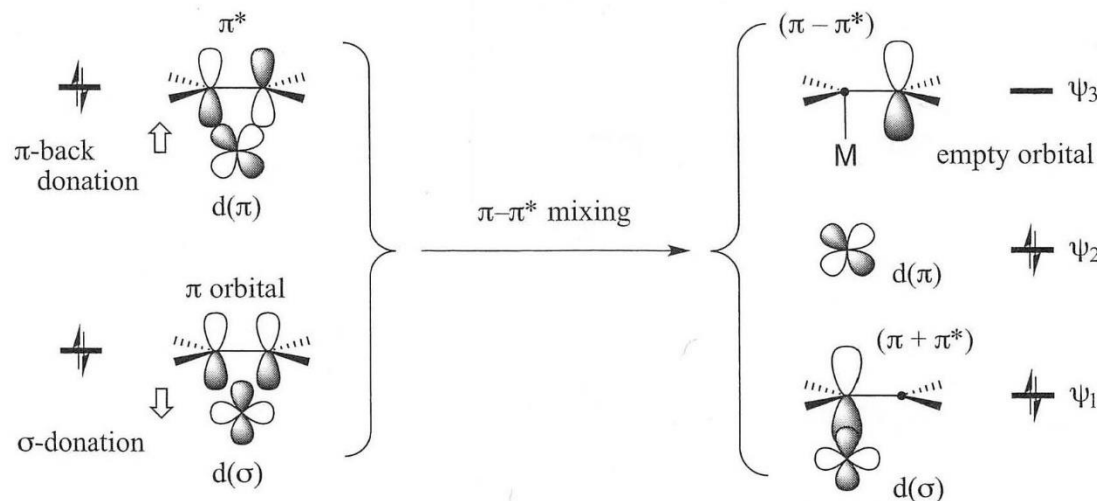
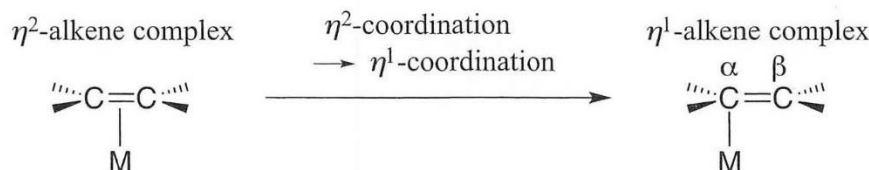
アルケン挿入反応

移動挿入機構で進行

生成物はβ-水素脱離反応を起こす



外圏機構



フロンティア軌道の変化

η^2 -アルケン錯体

σ供与とπ逆供与

↓

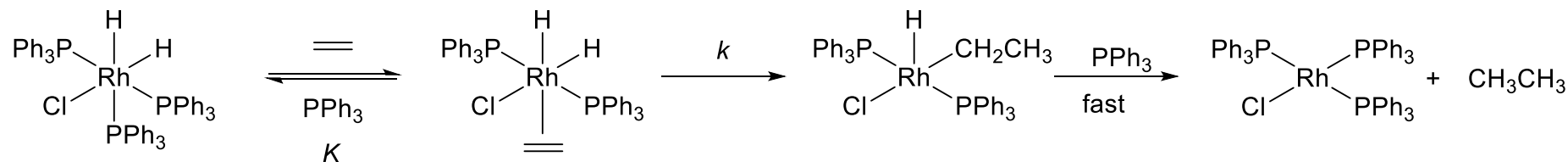
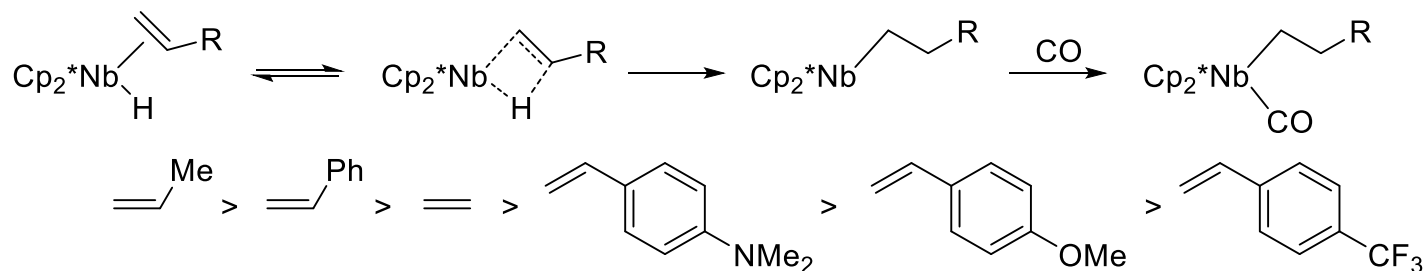
η^1 -アルケン錯体

π^* 軌道と $d\pi$ 軌道の重なりが小さくなる
 α 炭素と金属の相互作用がより効果的
になるように、 $\pi - \pi^*$ 軌道の混合が起こ
る。

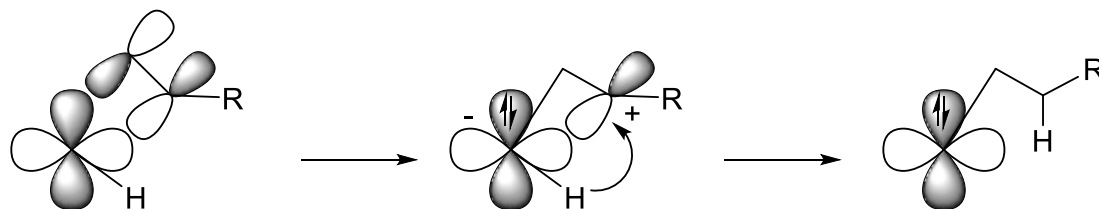
β 炭素上に空軌道が生じる

求核剤の攻撃を受ける。

アルケンの挿入

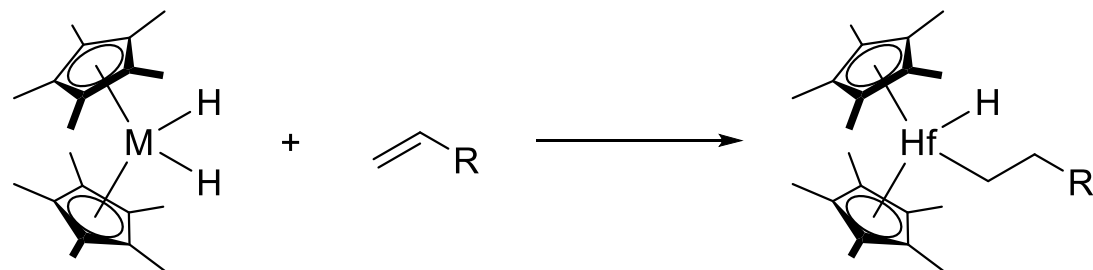


PR ₃	alkene	K, 10 ³	k, s ⁻¹	PR ₃	alkene	K, 10 ³	k, s ⁻¹
PPh ₃	Cyclohexene	0.4	0.20	P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	styrene	0.47	0.053
PPh ₃	<i>p</i> -Cl-styrene	2.53	0.097	P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃	styrene	0.80	0.067
PPh ₃	styrene	1.72	0.11	P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	styrene	0.83	0.50
PPh ₃	<i>p</i> -F-styrene	1.04	0.22	P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	styrene	0.57	0.24
PPh ₃	<i>p</i> -Me-styrene	0.69	0.23				
PPh ₃	<i>p</i> -OMe-styren	0.34	0.50				



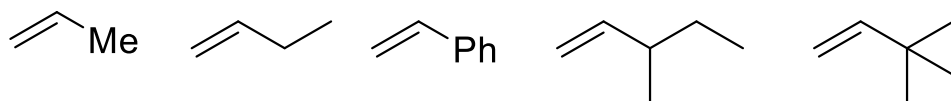
β-位に電子供与性置換基が結合しているとオレフィン挿入反応が加速する。

アルケンの挿入：メタロセン錯体



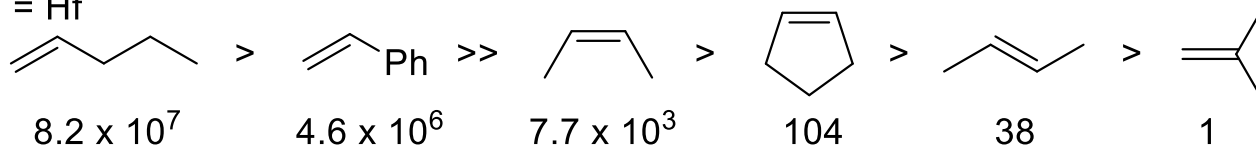
メタロセン錯体・・・重合触媒として重要
 ヒドリドへの挿入ではオレフィンの立体の影響を受ける。
 1,2-二置換オレフィンの方が1,1-二置換オレフィンよりも速い。

M = Zr



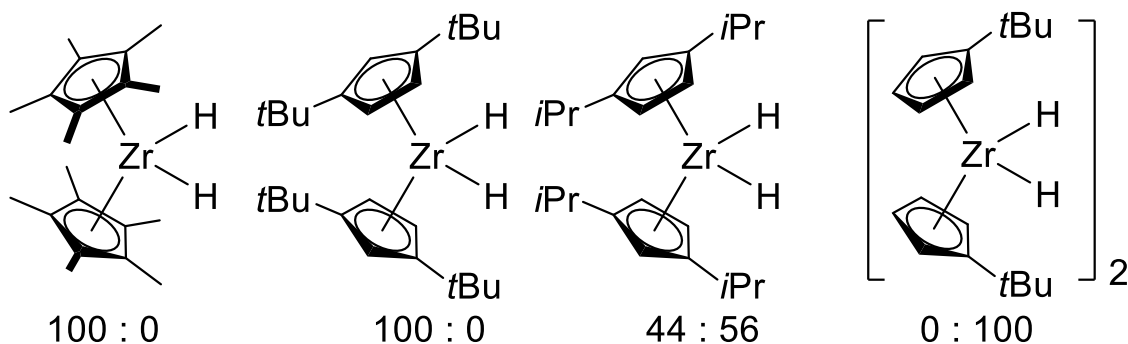
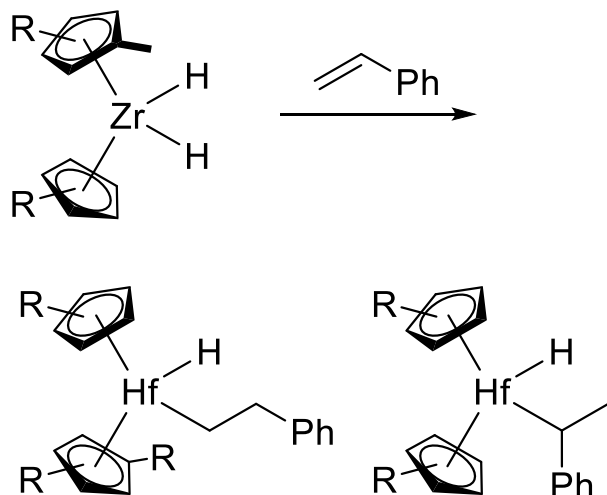
65 24 14 7.3 No insertion $k \times 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$

M = Hf



8.2×10^7 4.6×10^6 7.7×10^3 104 38 1

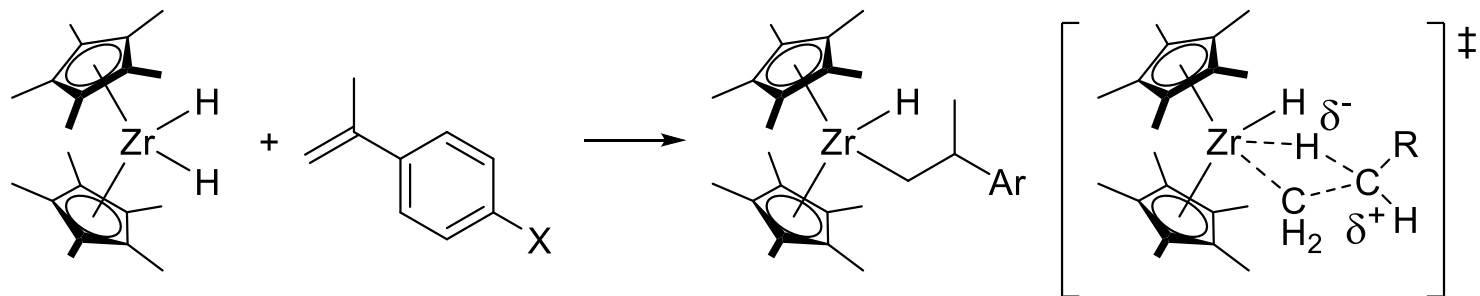
P. J. Chirik, J. F. Bercaw, *Organometallics* **2005**, 24, 5407



P. J. Chirik, J. F. Bercaw, *Organometallics* **2005**, 24, 5407

嵩高い配位子では1,2-挿入、嵩が小さくなると2,1-挿入
 立体障害がない場合、スチレンは電子的には2,1-挿入が有利。
 Zr-Cがフェニル基によって安定化を受けるため。

電子効果 & 同位体効果

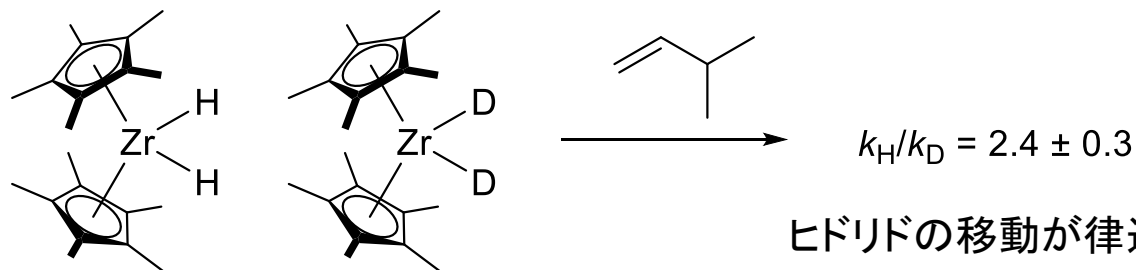


X =	OMe	CH ₃	H	F	CF ₃
$k \times 10^5 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	7.72(1)	7.47(2)	6.92(1)	6.35(2)	5.45(2)
Hammett σ	-0.25	-0.14	0	0.15	0.52

$$\rho = -0.46 \pm 0.01 \text{ (negative)}$$

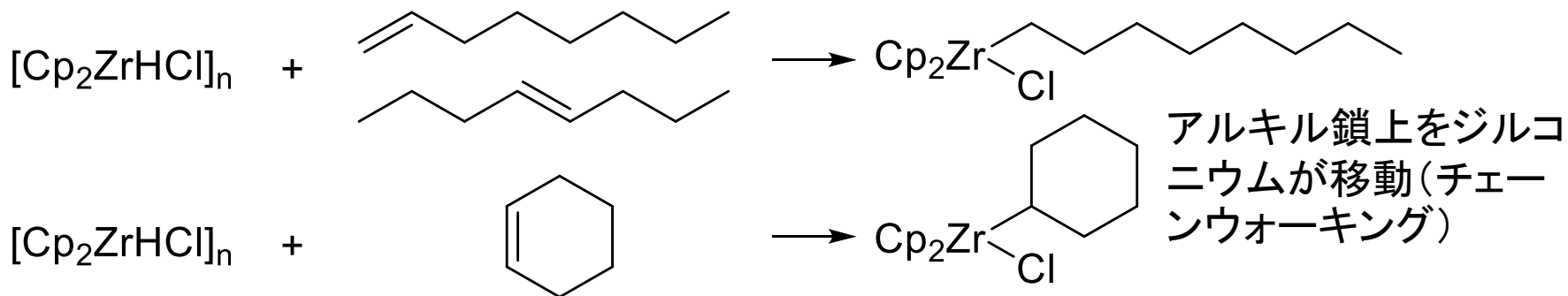
ρ 値が負。遷移状態において、炭素が正電荷をもっている。

Kinetic isotope effect



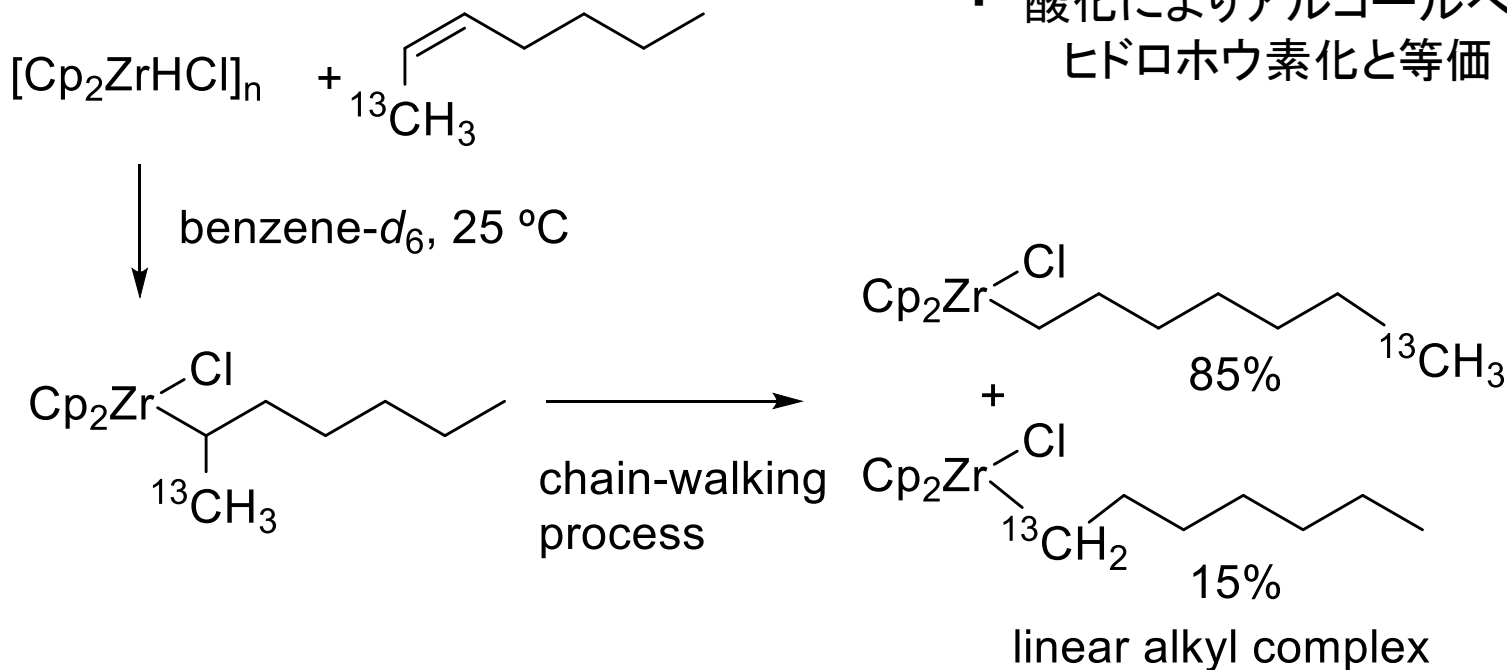
ヒドリドの移動が律速段階。

Schwartz試薬



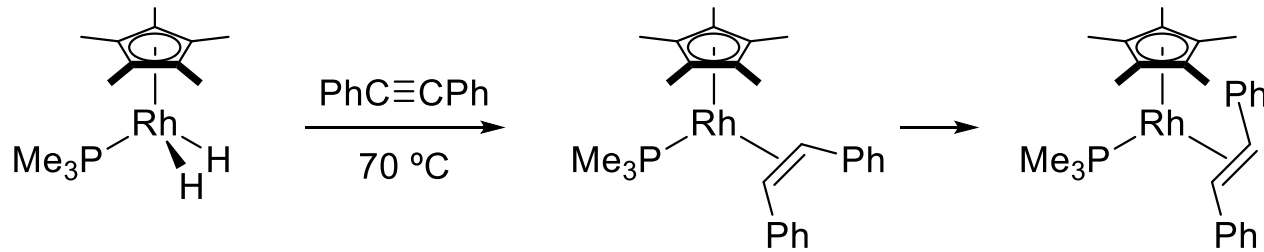
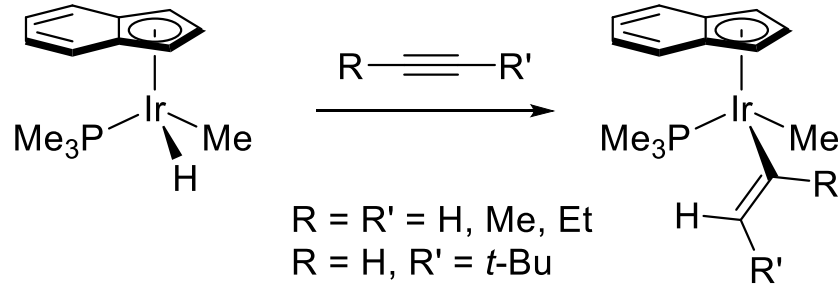
J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 8115

- ・ 酸化によりアルコールへと変換可能
ヒドロホウ素化と等価

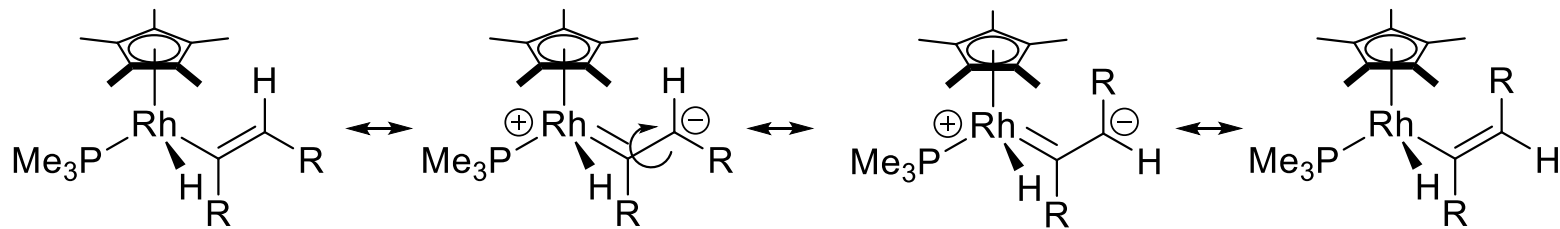


P. J. Chirik, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10308

アルキンの挿入

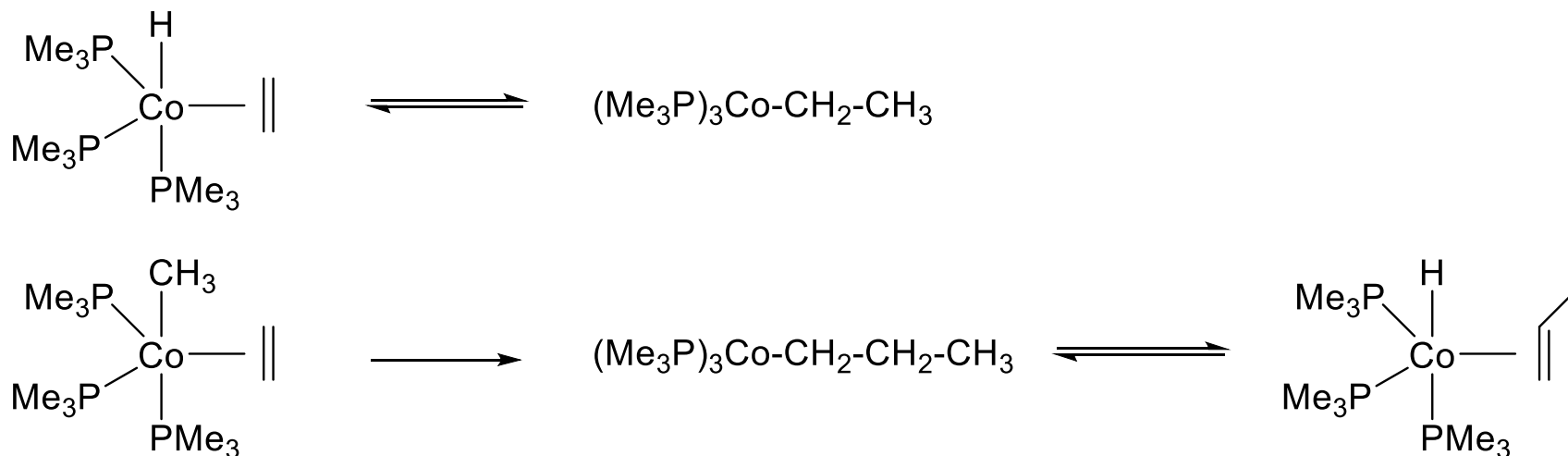


一般的に電子的に中性なアルキンでは、シス付加体が取れる。
 トランス体はシス体からの異性化により生成。



異性化はZwitterionicカルベンを経由する機構が提案されている。

金属-炭素結合への挿入



M-H vs M-C

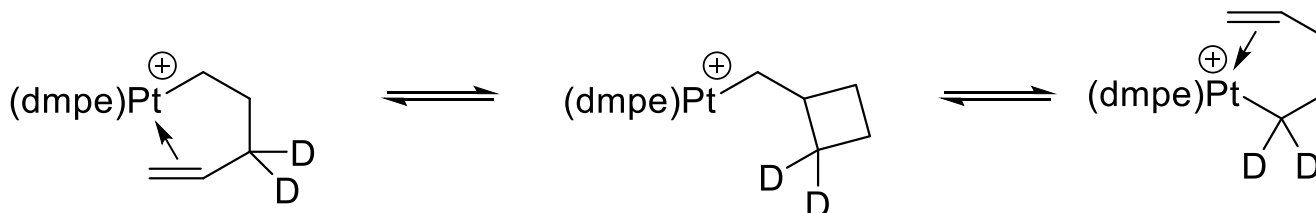
- ・熱力学的にはM-Cの方が有利 (M-Hの方が結合エネルギーが高いため)
- ・速度論的にはM-Hの方が有利

立体的に水素の方が空いている。

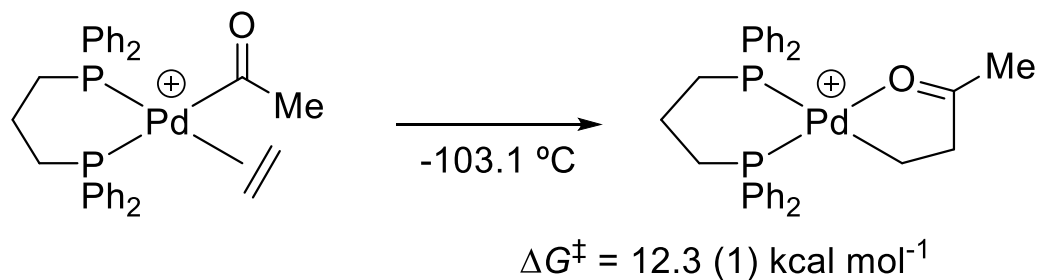
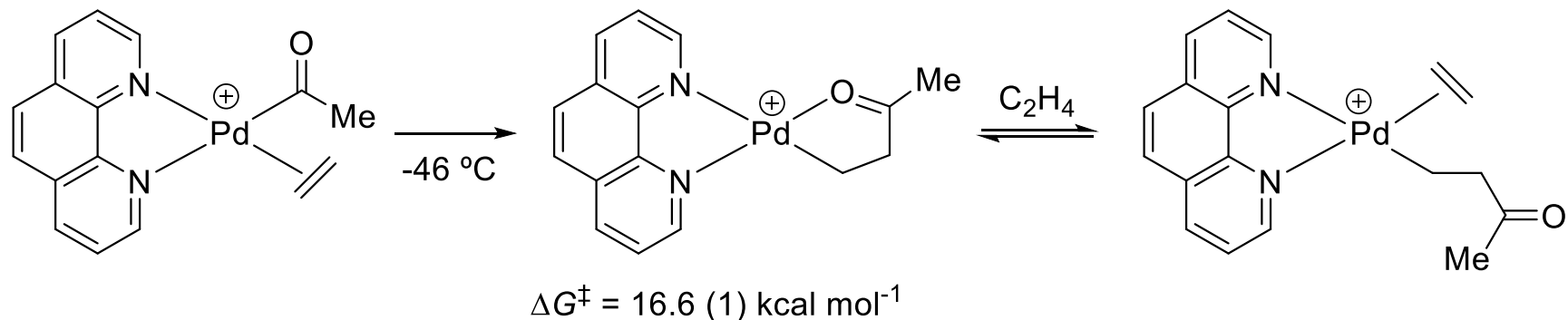
Hの軌道は球形であるので、M-H結合は方向性がなく、相互作用しやすい。一方M-C結合は方向性があるので、相互作用が弱まる。

M-H結合に挿入することによって β -agostic相互作用が可能であり、安定化に寄与する。

異性化反応

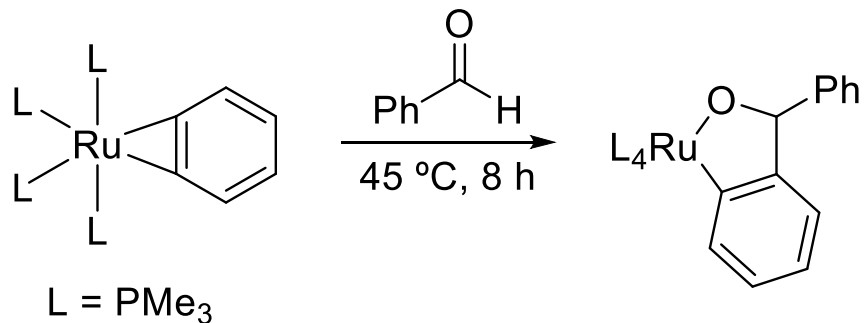


金属-アルシル結合への挿入



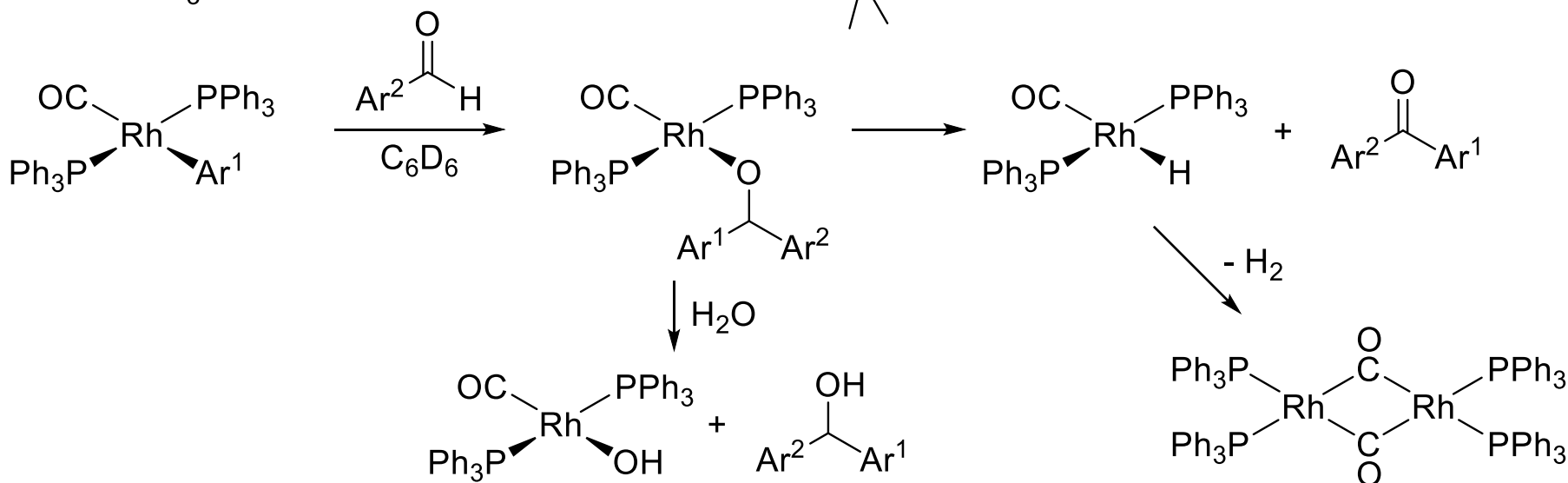
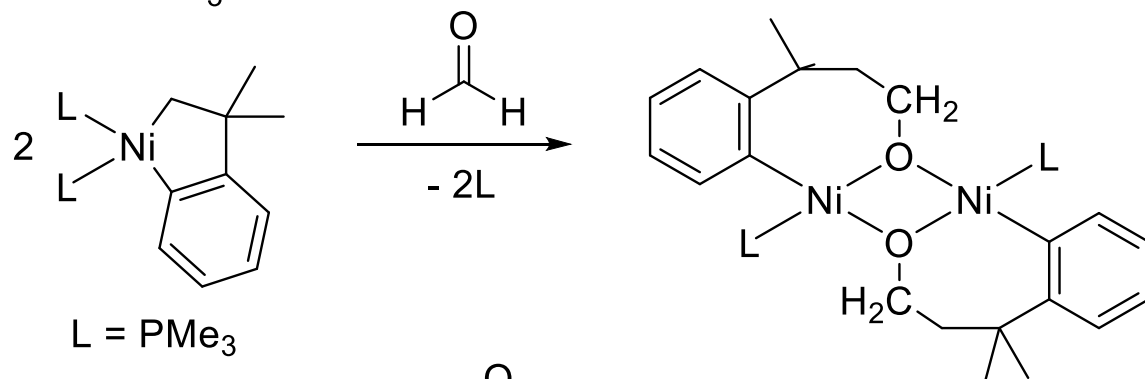
アルケンとCOの共重合に関連
対応するアルキル結合への挿入よりも速い。

金属-炭素結合へのアルデヒドの挿入

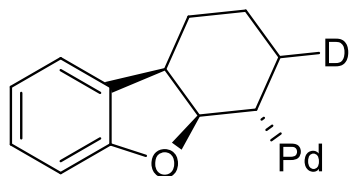
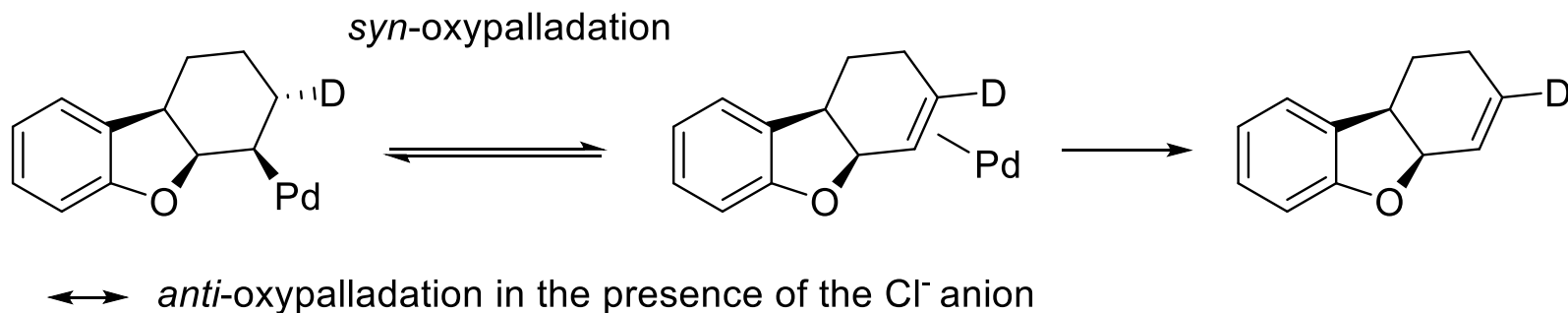
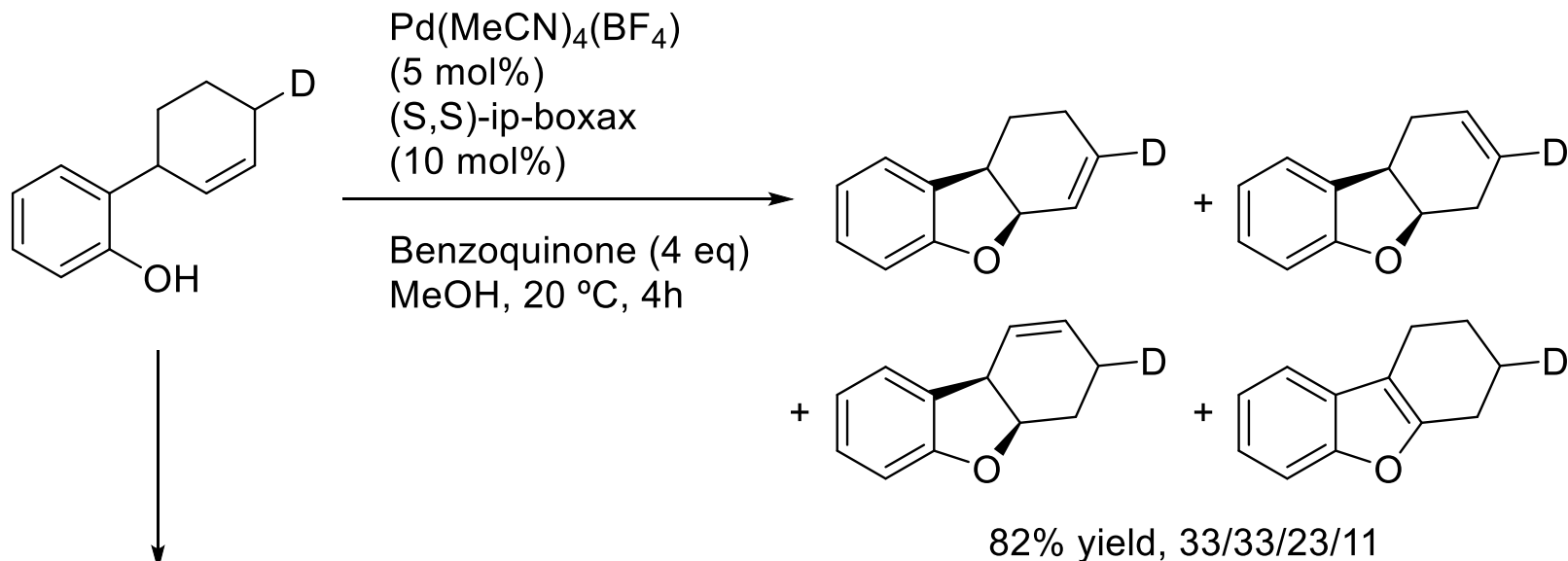


高期遷移金属では、金属-炭素結合へのアルデヒドの挿入例は多くない。

Rh錯体: 水存在下でアルコールが生成し、水がない条件ではケトンが生成。



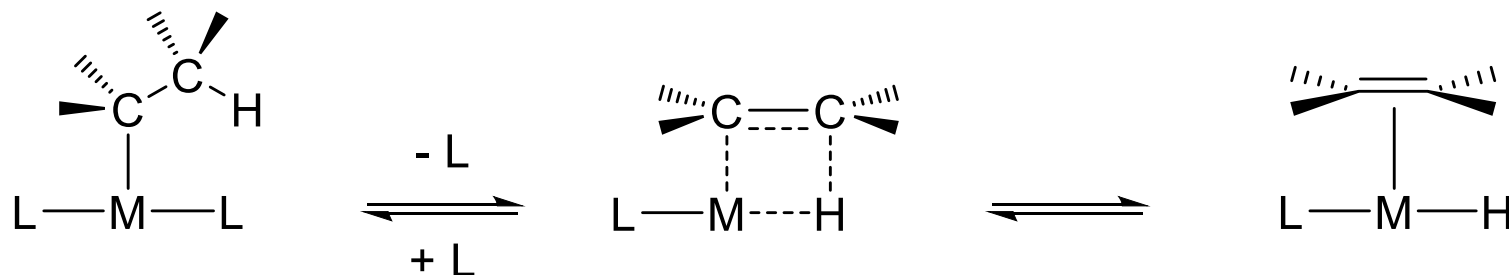
金属-酸素結合への挿入



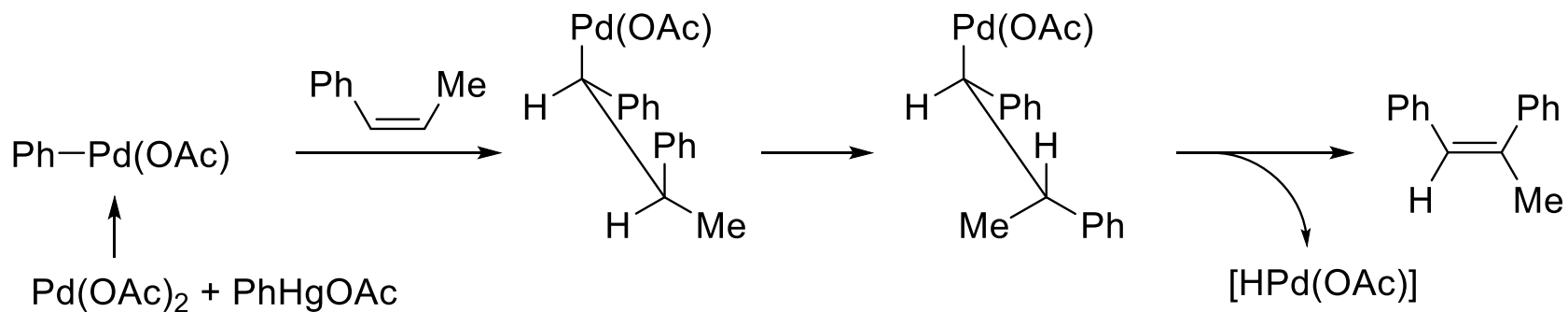
M-O結合へのオレフィンの挿入、配位オレフィンへのヒドロキシドあるいはアルコキシドの求核攻撃によって生成。一般的にこのようなC-O結合生成反応はPdで進行する。

β-水素脱離

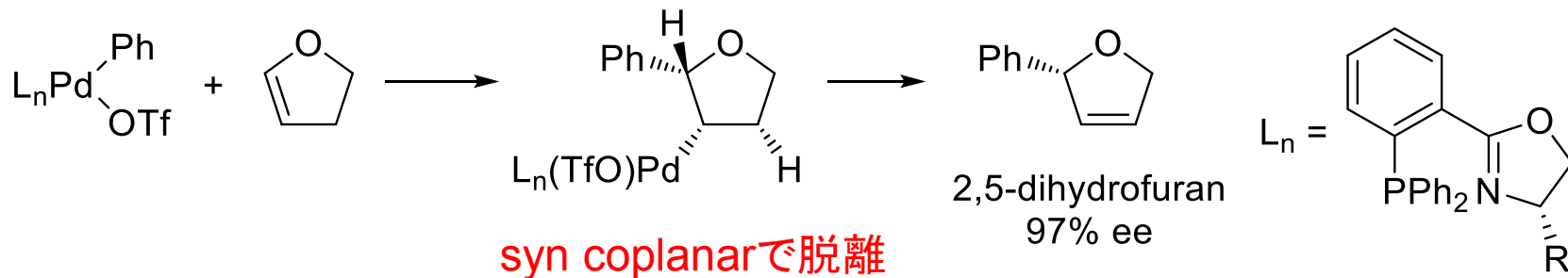
脱離反応
β-脱離とα-脱離



β-水素脱離の立体化学

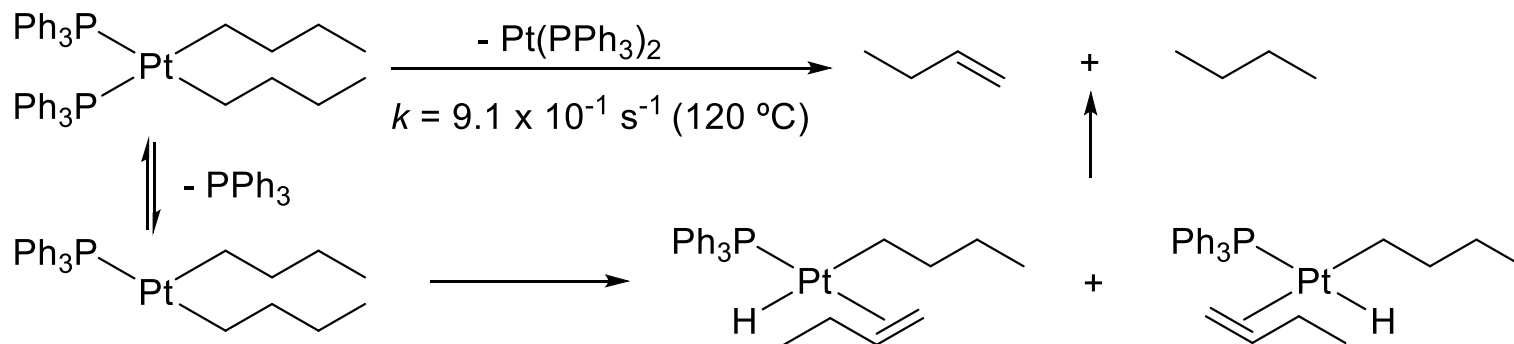


R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6707



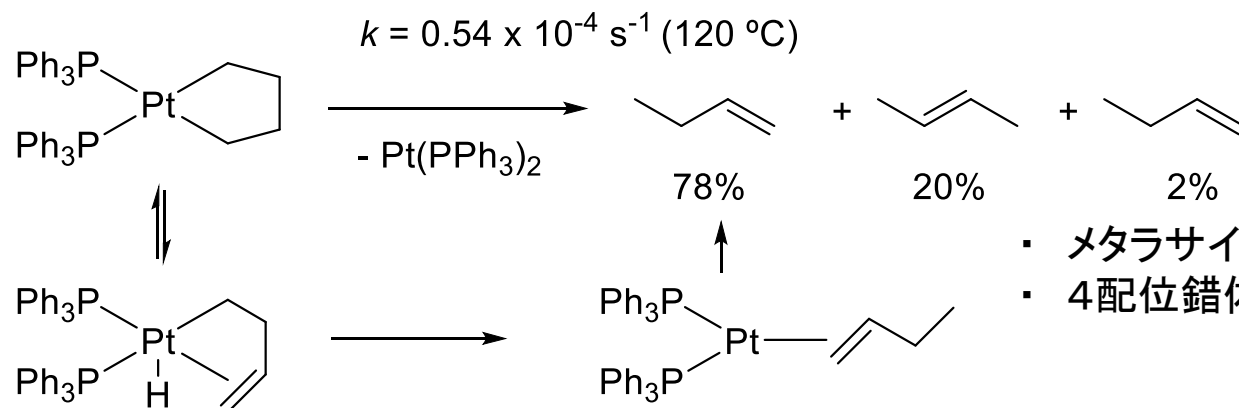
A. Pfaltz, *Synthesis* **1997**, 1338

ジアルキル錯体

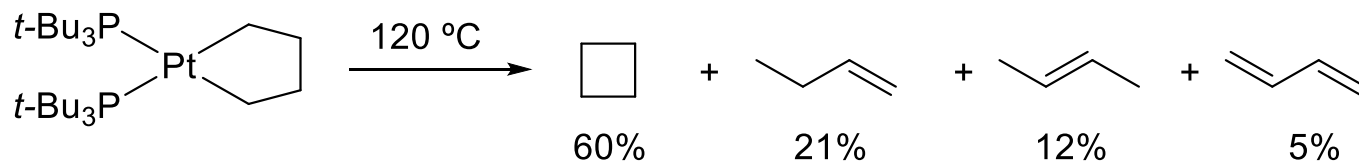


- ・ホスフィンの脱離によりcis-位に空き配位座が生成し、β-水素脱離が進行。
- ・3配位錯体の形成が律速段階（ホスフィン添加なし）。
- ・ホスフィンを添加すると速度低下・・・ヒドリド-アルキルの還元的脱離が律速

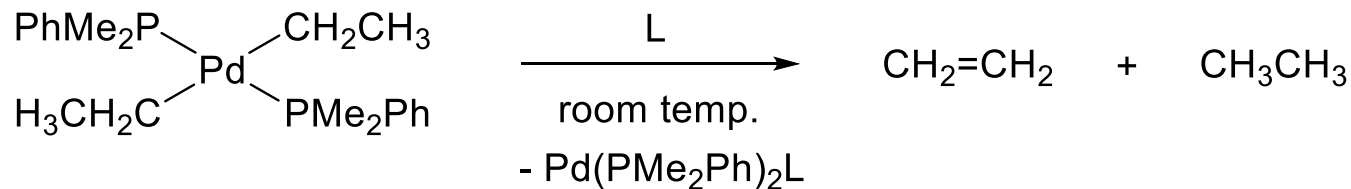
George M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5258; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521



- ・メタラサイクルからのβ水素脱離は遅い。
- ・4配位錯体でβ水素脱離が進行。

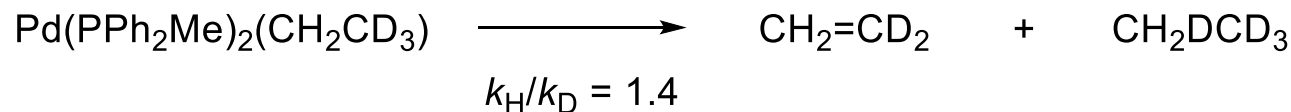


trans-ジアルキル錯体

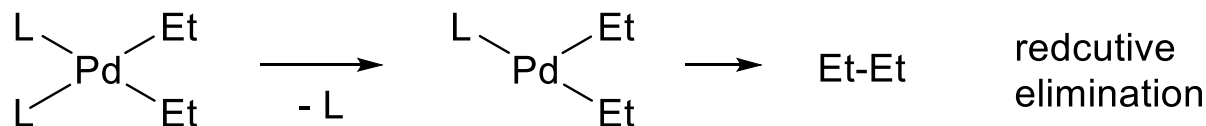
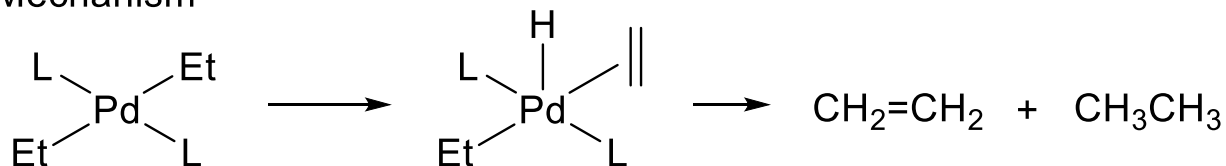


$$k = 0.21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (with 0.43 M of PMe}_2\text{Ph)}$$

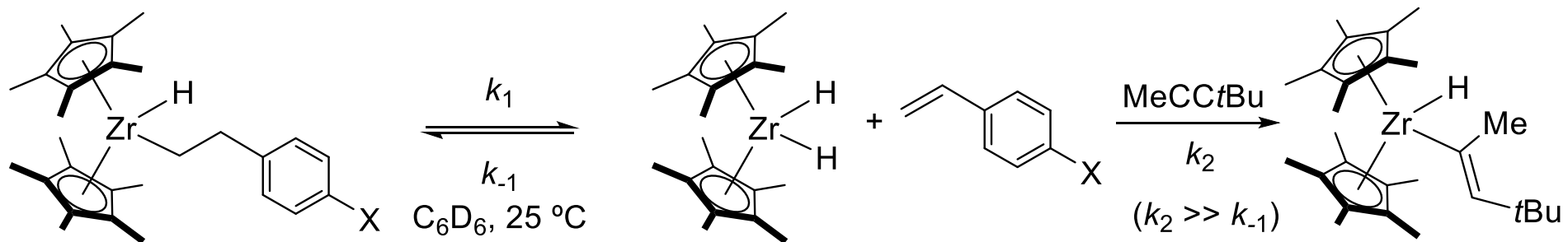
$$k = 0.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (without PMe}_2\text{Ph)}$$



Mechanism



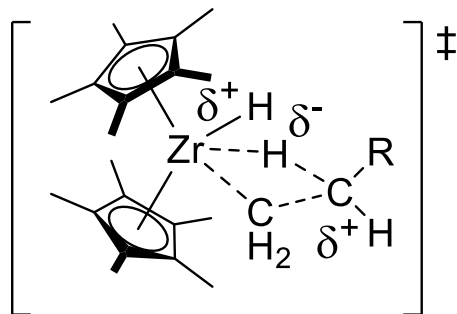
メタロセン錯体



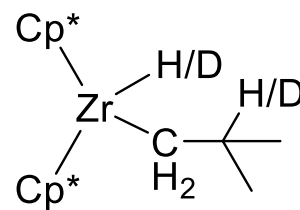
k_1 : X = OMe > CH₃ > H > CF₃

$k_1 \times 10^4$ (s⁻¹) σ

CF ₃	2.04	0.53
H	4.87	0
CH ₃	6.94	-0.14
OCH ₃	8.53	-0.25



Kinetic isotope effect



$$\frac{k_H}{k_D} = 4.1 \pm 0.3$$

メタロセン錯体： α -オレフィンの立体規則重合触媒 (Kaminsky 触媒)

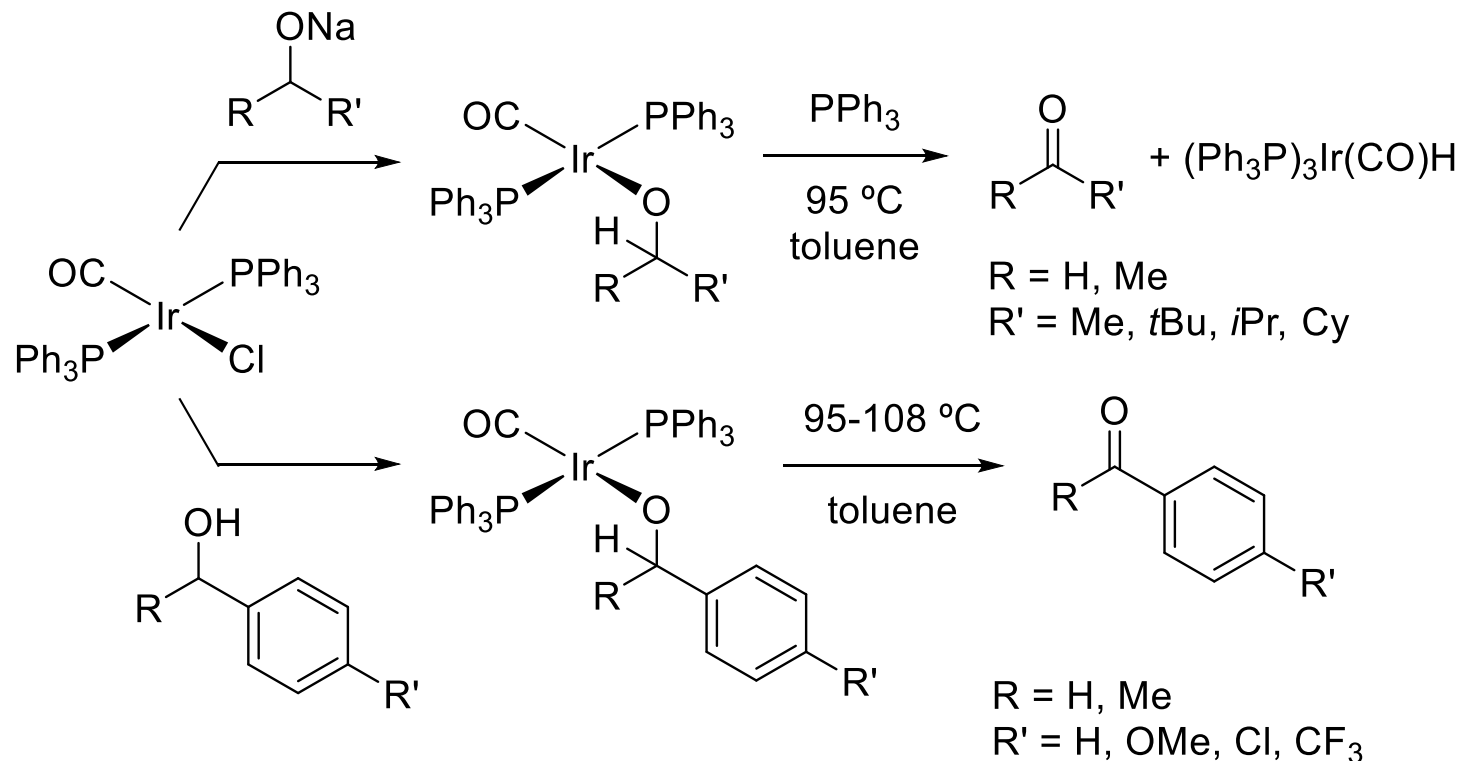
パラ位の電子的効果：Hammett値と良い相関

$\rho = -1.80 \pm 0.05$ アリール基上の電子吸引性基によって阻害を受ける

late遷移状態を取り、炭素上に正電荷が偏る

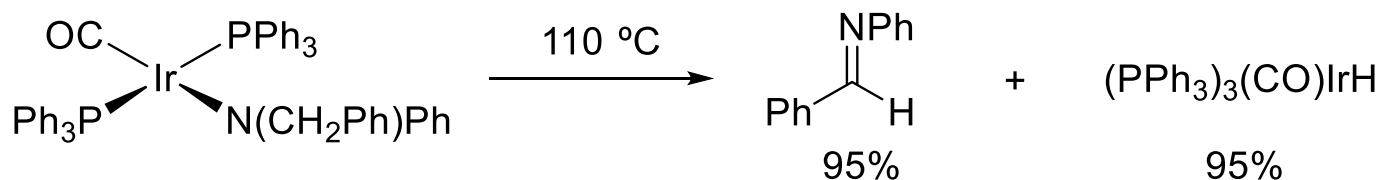
アルコキシド錯体、アミド錯体のβ-水素脱離

アルコキシド錯体



(a) J. D. Atwood, *Organometallics* **1986**, 5, 391; (b) J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7220

アミド錯体



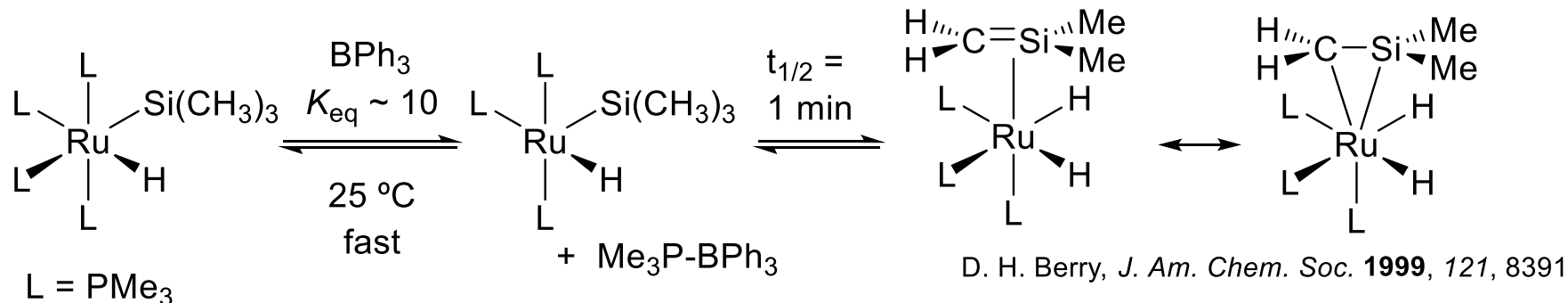
アミド錯体の場合C-H結合切断が律速段階

金属-ケイ素結合のβ-水素脱離

シリル錯体からのβ-水素脱離は一般的ではない

β-水素脱離により遊離のシレン $R_2C=SiR_2$ と金属ヒドリドの生成はない

シレン錯体の生成

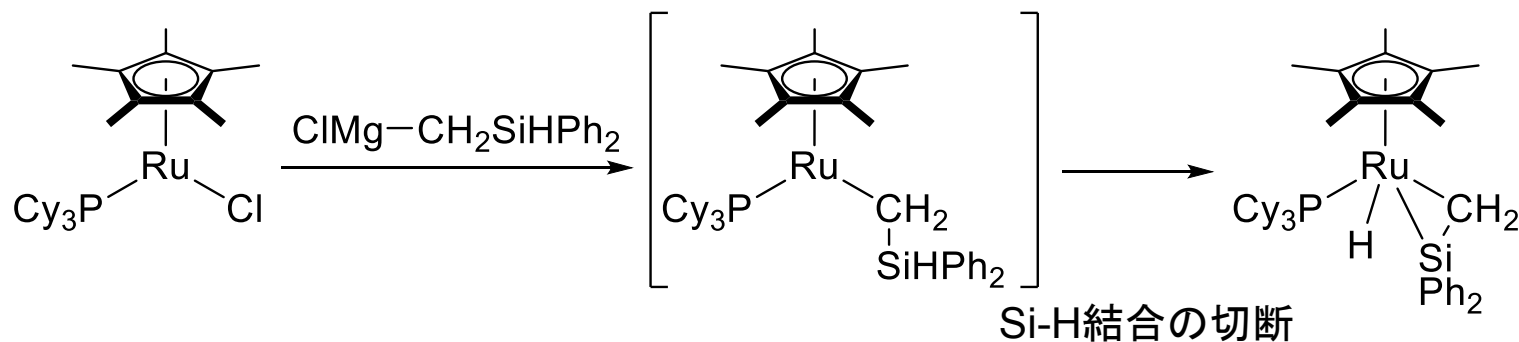


PMe_3 がボラン BPh_3 によって引き抜かれ、配位不飽和中間体を生成

β-水素脱離が進行してシレン錯体が生成

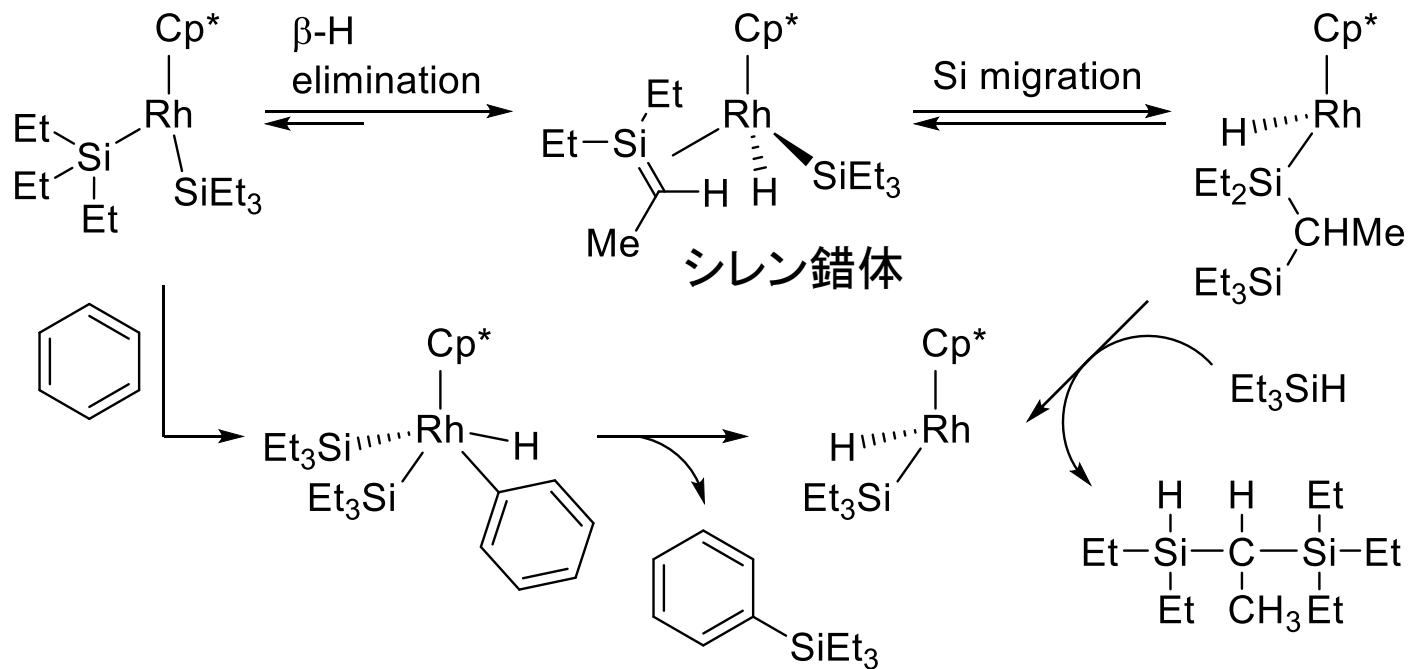
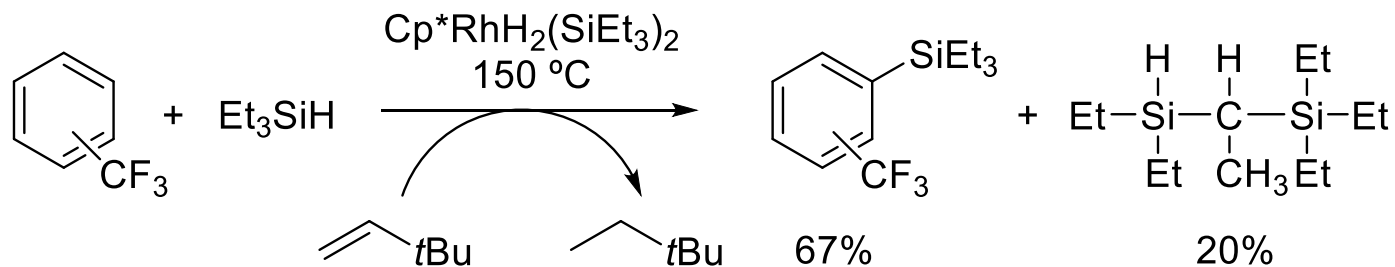
生成物はシレン - ヒドリド錯体、シリル錯体の平行混合物

α-シリルアルキル錯体の反応



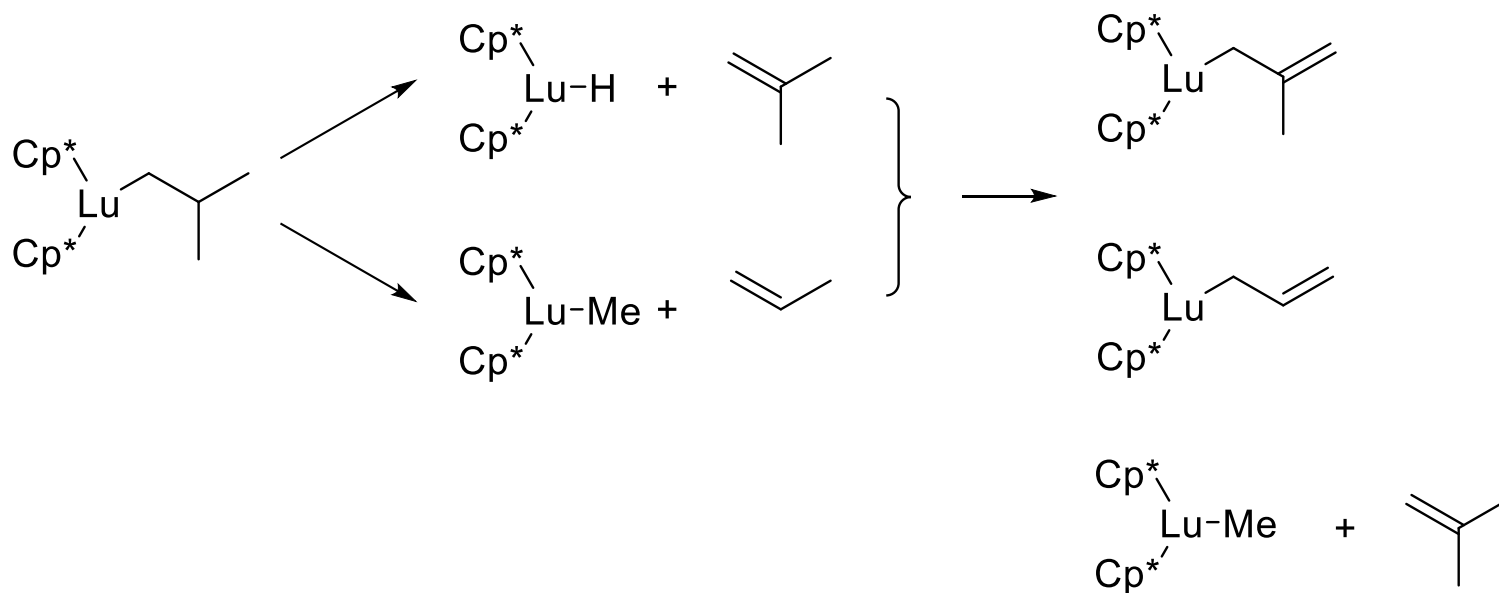
T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5527

触媒反応(脱水素カップリング)



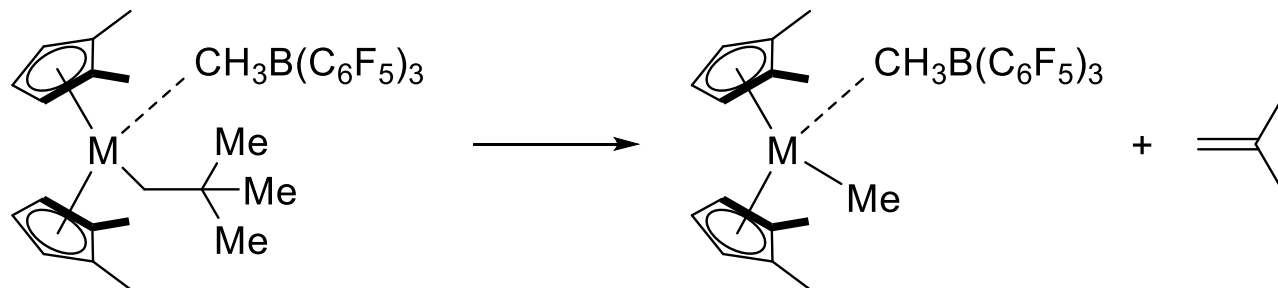
Donald H. Berry, *Organometallics* **1998**, 17, 1455

β-アルキル脱離



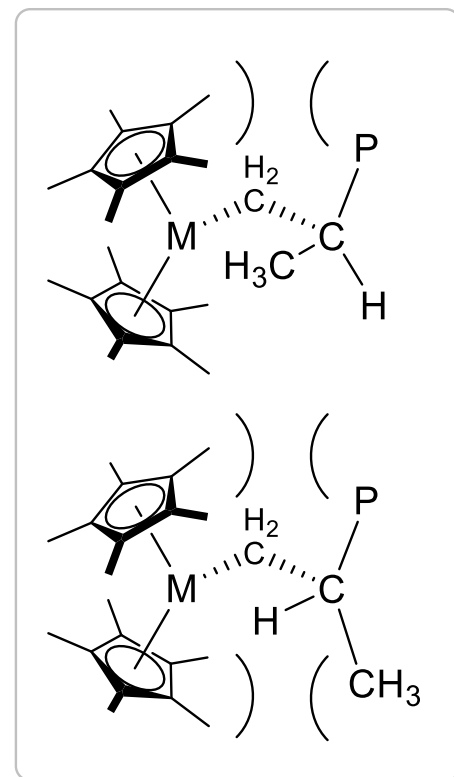
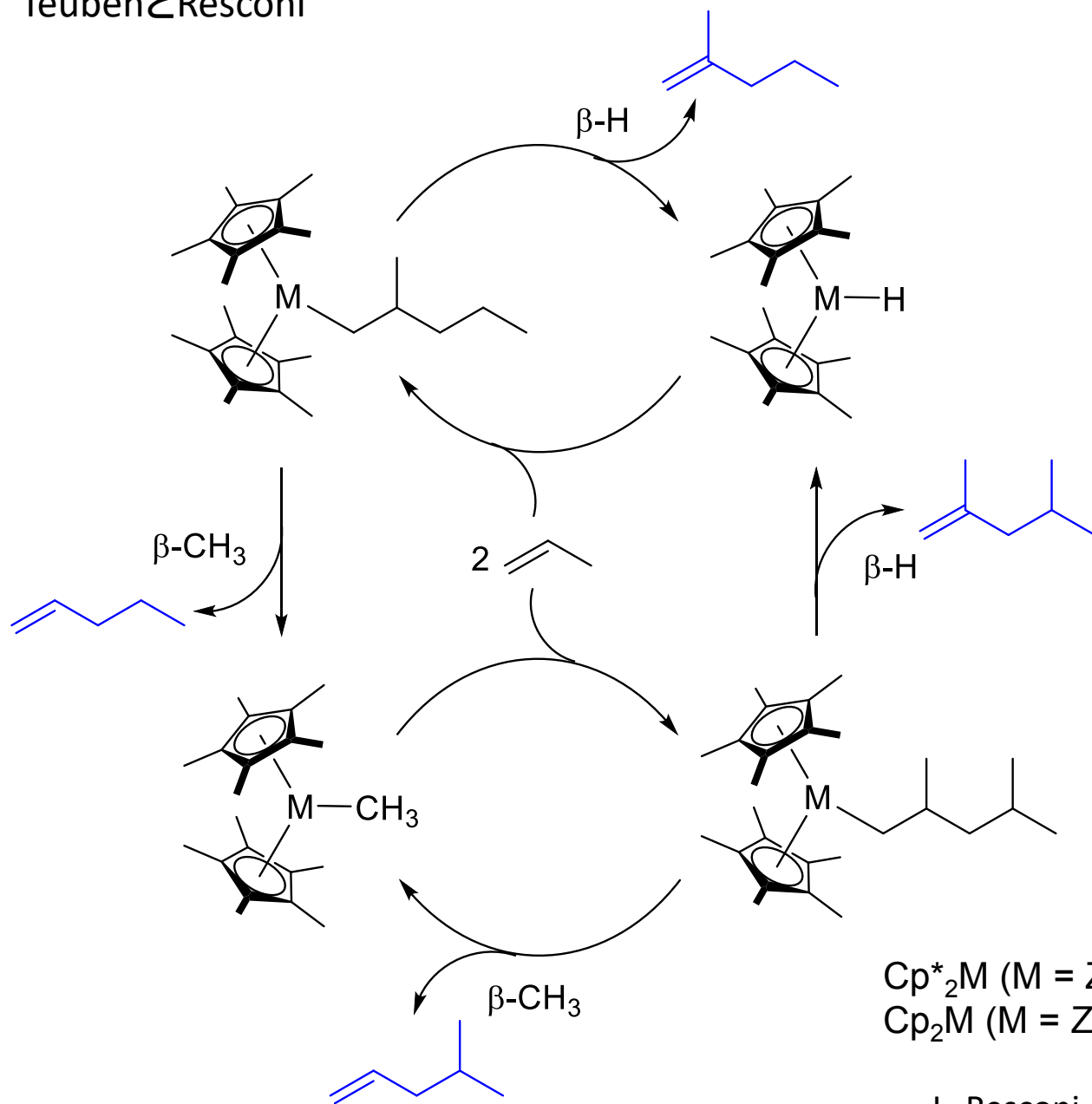
Patricia L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471

4族遷移金属メタロセン錯体によるオレフィンの付加重合反応の連鎖移動に関係。
 このタイプのβ-脱離は電子不足な前周期遷移金属で進行しやすい。
 後周期遷移金属によるβ-アルキル脱離は歪みのかかった環で進行する。



プロペンの二量化

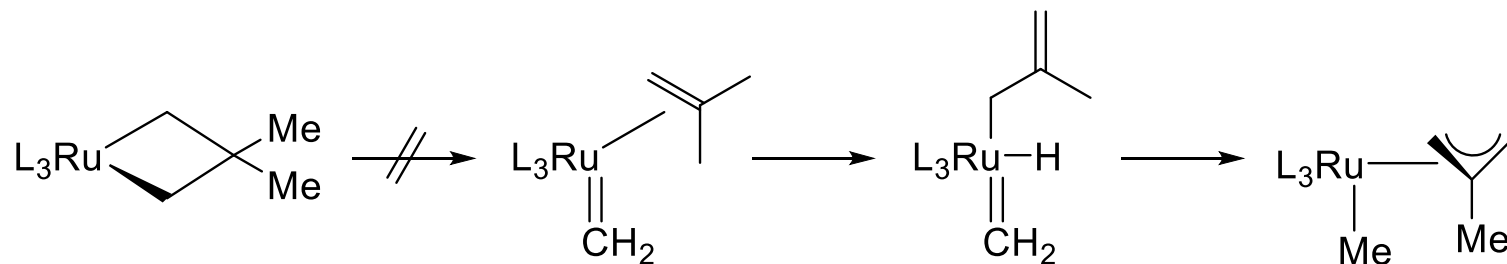
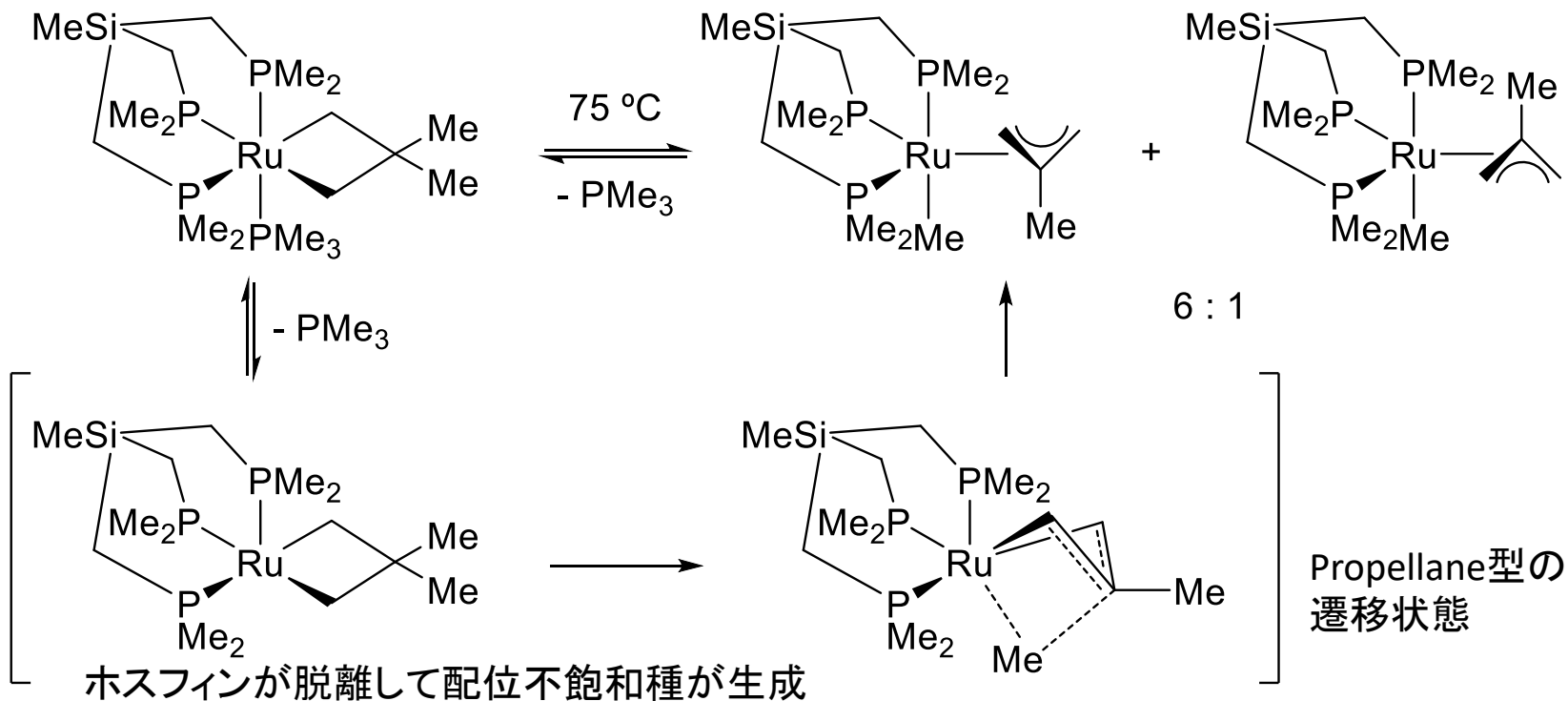
TeubenとResconi



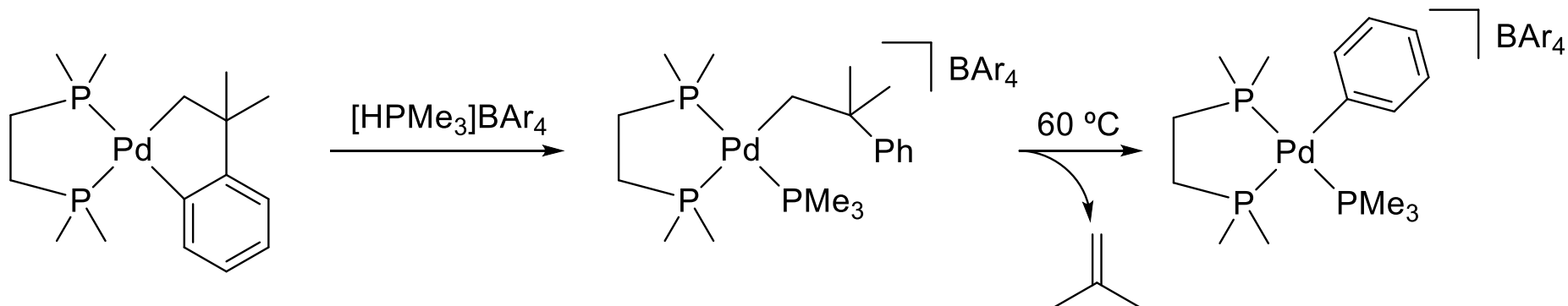
Cp^*_2M ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) : $\beta\text{-CH}_3$ 脱離 > $\beta\text{-H}$ 脱離

Cp_2M ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) : $\beta\text{-CH}_3$ 脱離 < $\beta\text{-H}$ 脱離

β-アルキル脱離：ルテニウム錯体

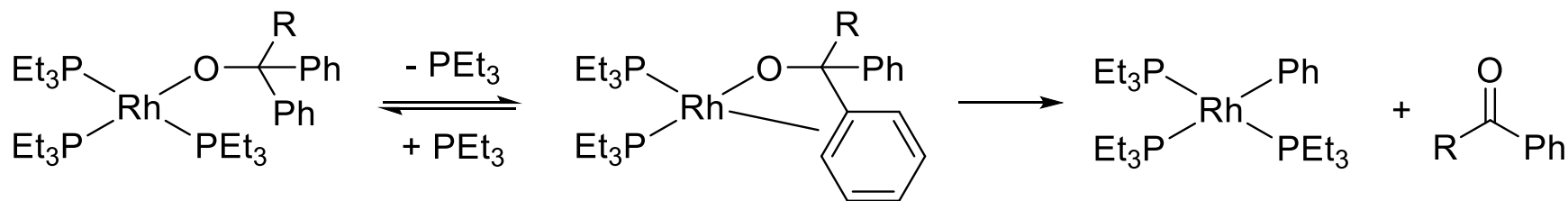


β-フェニル脱離



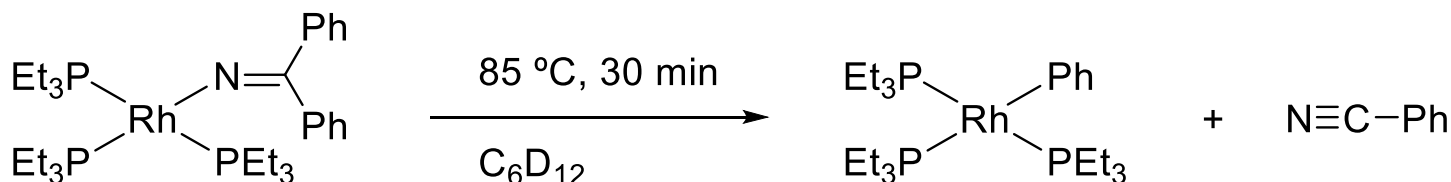
J. Cámpora, P. Palma, E. Carmona, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 3641

アルコキシド錯体



R = Me, Ph

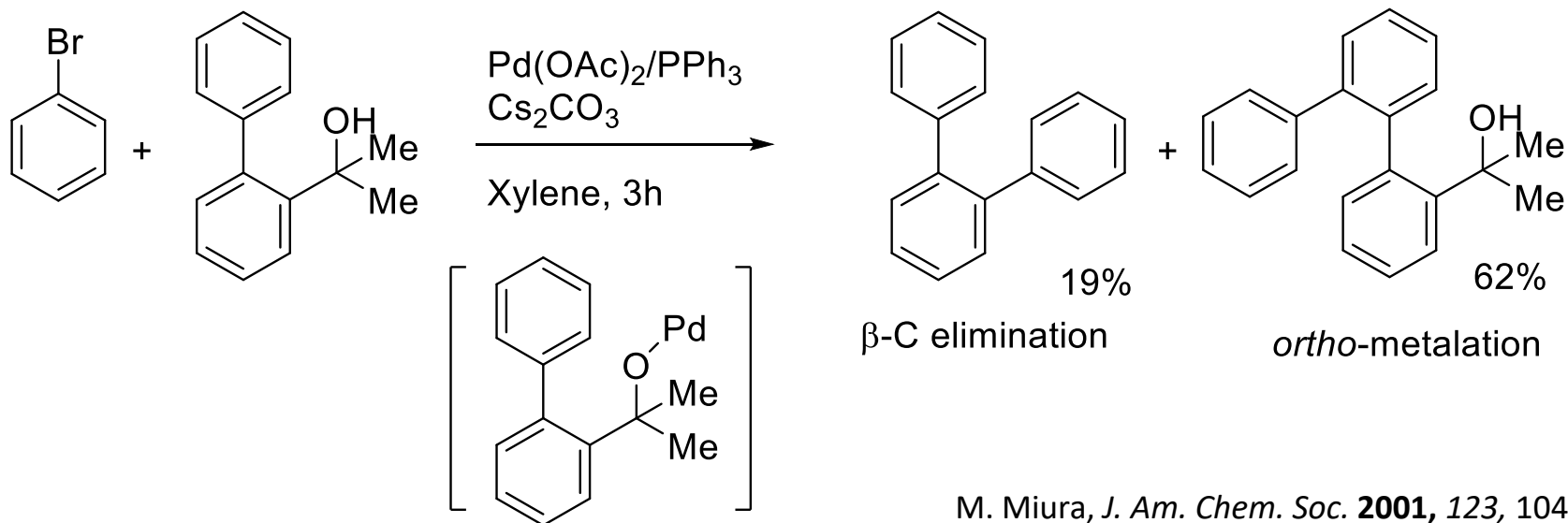
アリールイミニル錯体



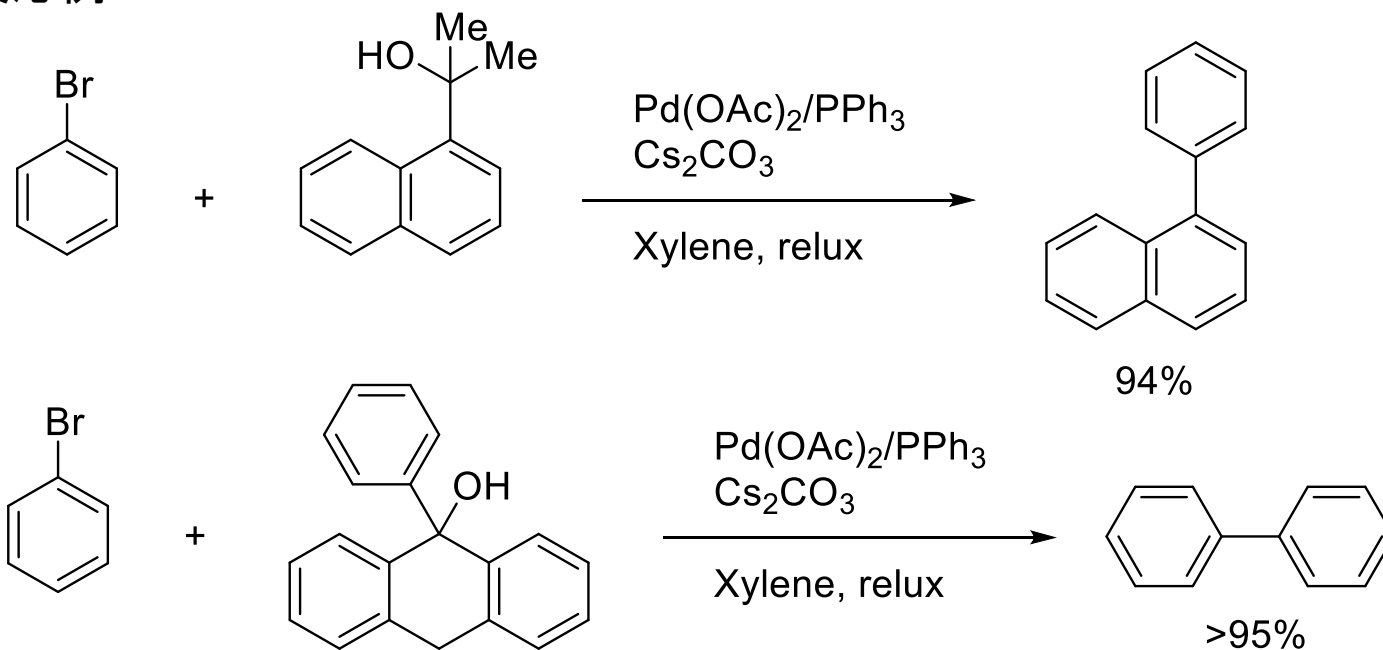
J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11618

J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 3124

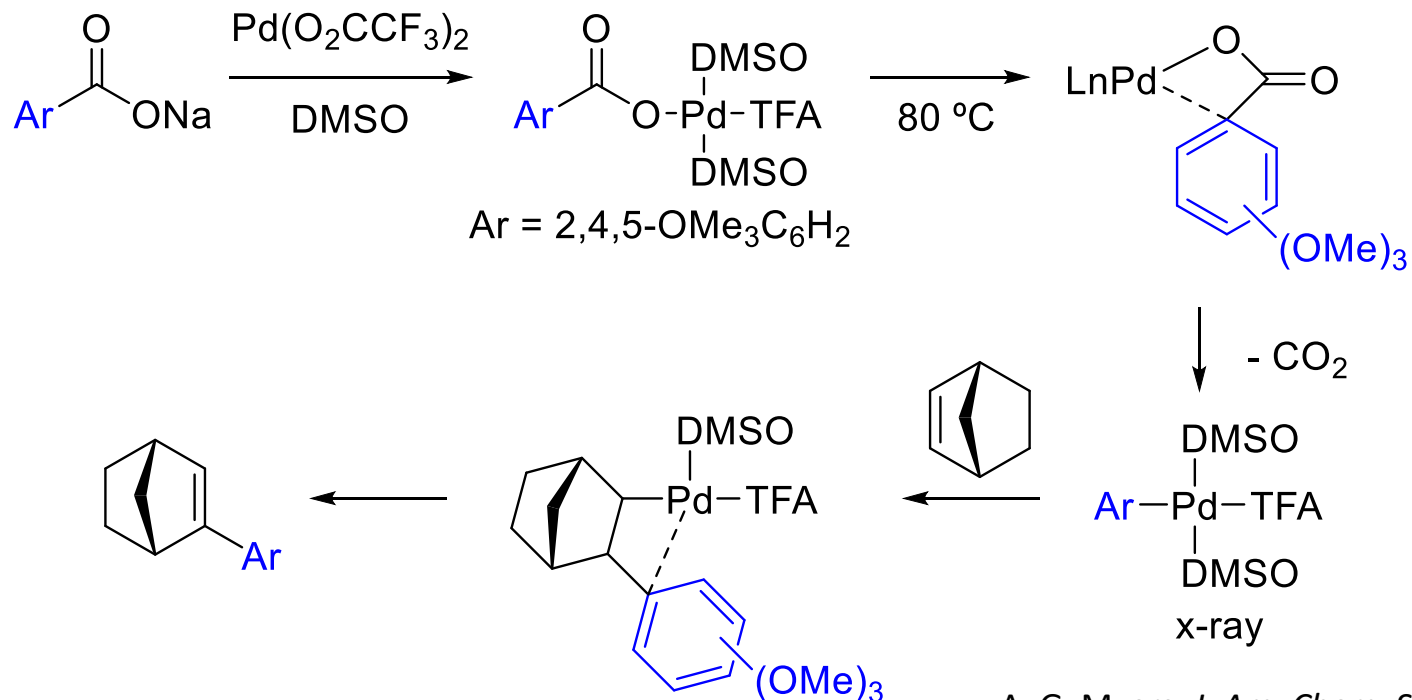
β-フェニル脱離



反応例



脱カルボキシル化



A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10323

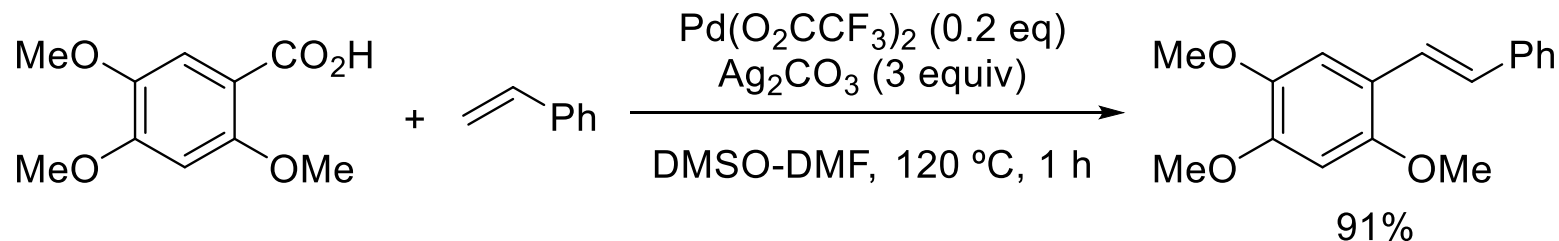
脱カルボキシル化

環状遷移状態を形成し、二酸化炭素が脱離(反応全体の律速段階)。

Brを添加すると反応が停止。

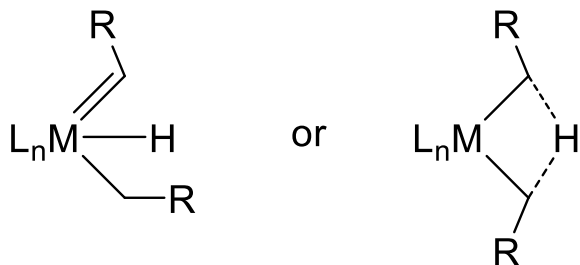
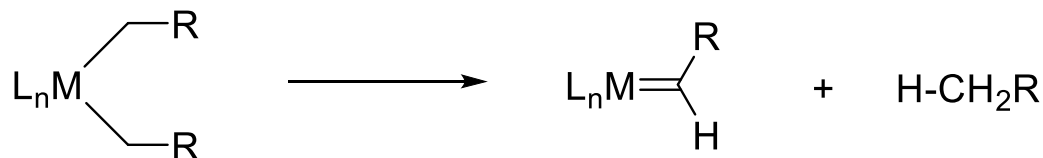
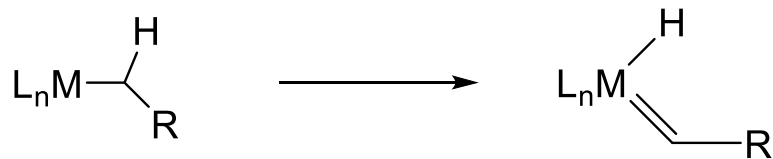
電子欠損的なパラジウムが脱カルボキシル化で重要。

電子豊富な芳香環で進行しやすく、電子供与性ホスフィン配位子、アミンで阻害される。



A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11250

α -水素脱離



アルキル錯体よりカルベン(アルキリデン)とヒドリドが生成。

Schrockタイプのアリキリジン錯体の一般的な合成法

β -水素脱離よりも遅い

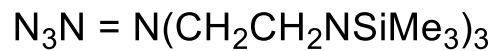
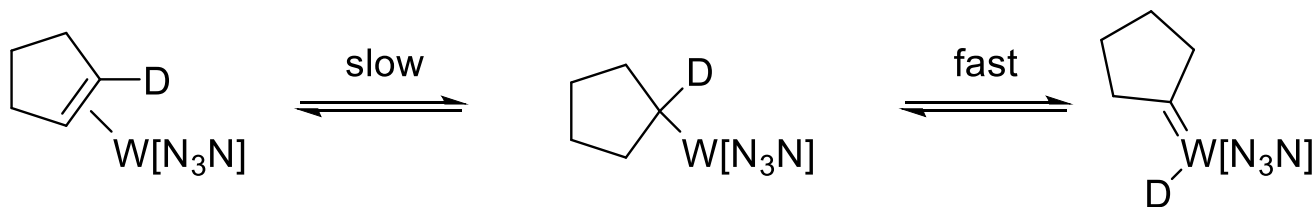
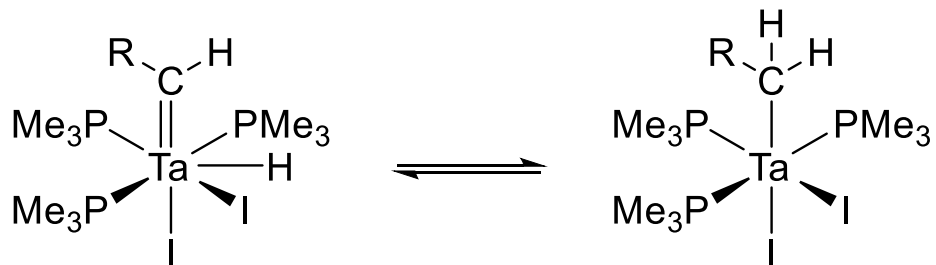
ベンジル、ネオペンチル、メチル錯体など β -水素が無い場合に進行する。

d^0 の前期遷移金属で進行しやすい

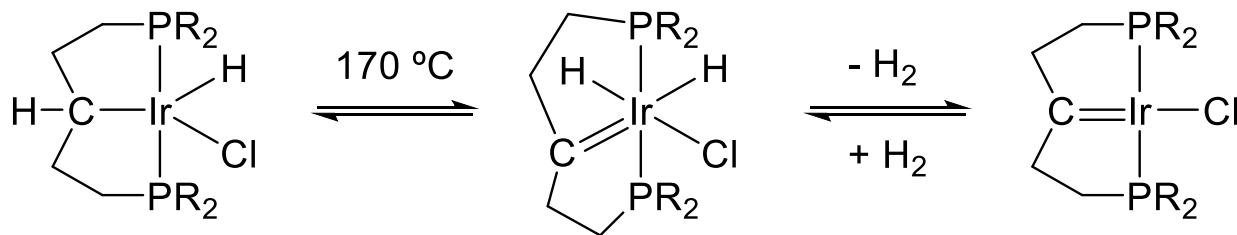
アルキリデン-ヒドリド中間体の形成に有利

α-水素脱離

前期遷移金属

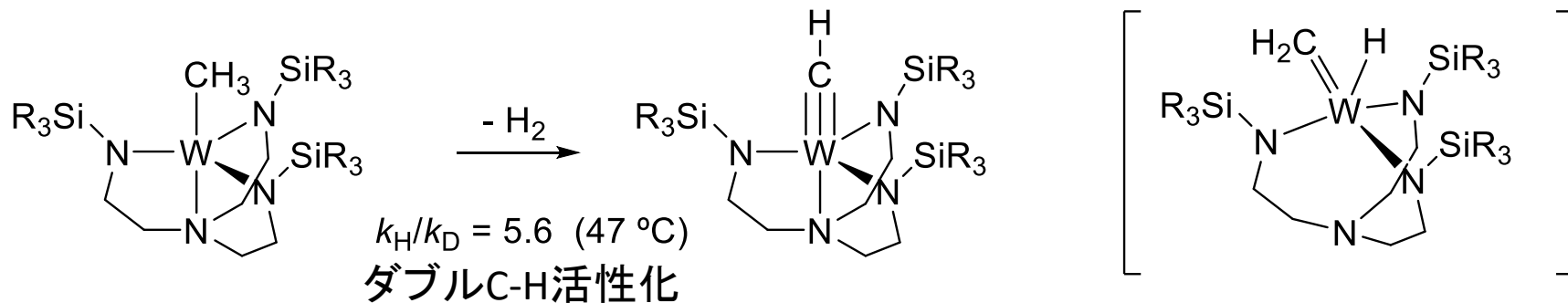
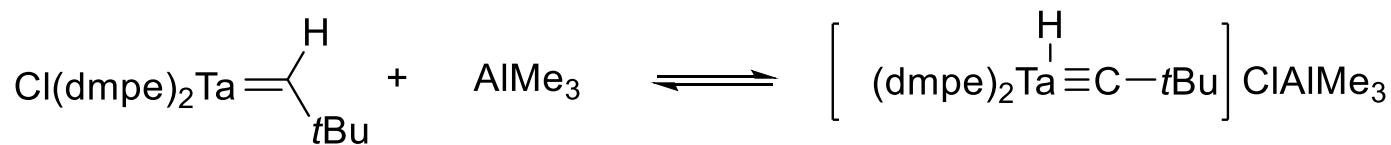


後周期遷移金属



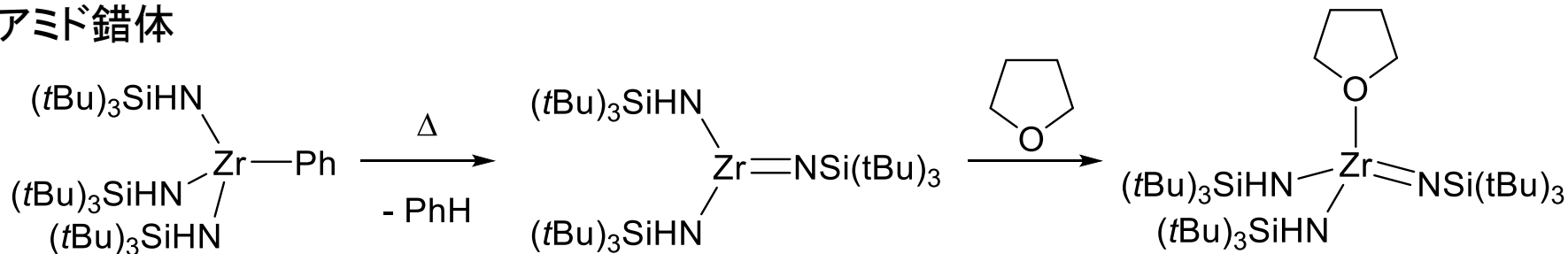
α-水素脱離

カルベン錯体のα-水素脱離によるアルキリジンの生成

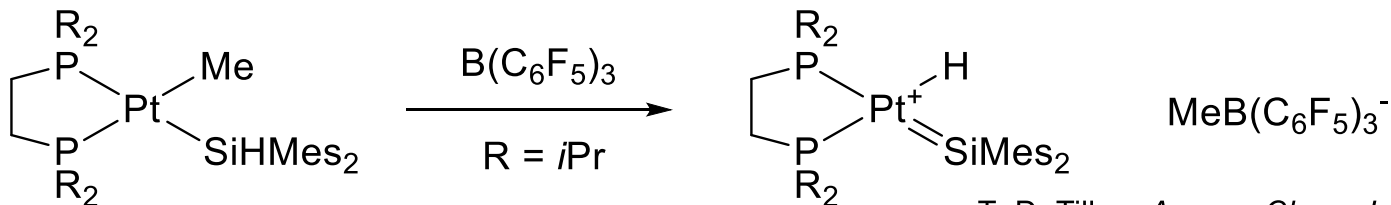


R. R. Shock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12103

アミド錯体



シリル錯体のα-水素脱離によるシリレン錯体の生成



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