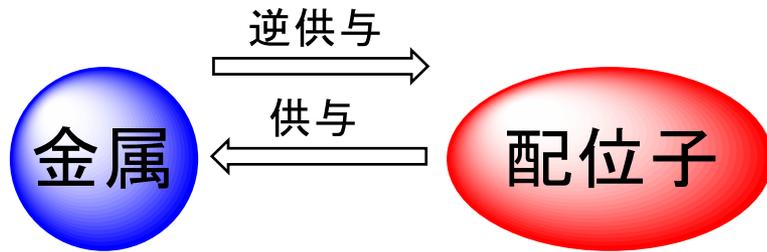
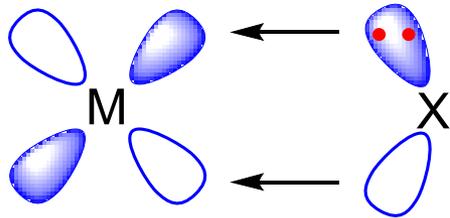


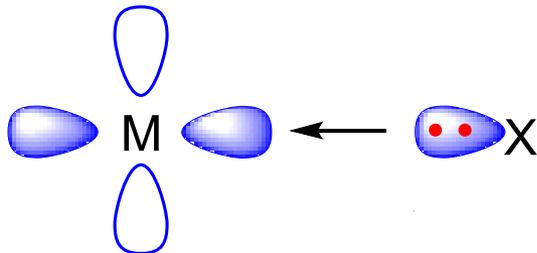
供与と逆供与



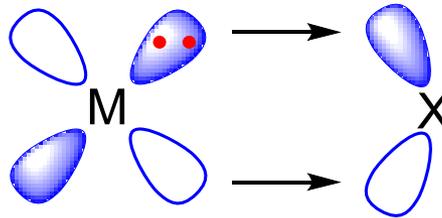
π 供与



前期遷移金属と NR_2 , OR
 σ 供与



π 逆供与

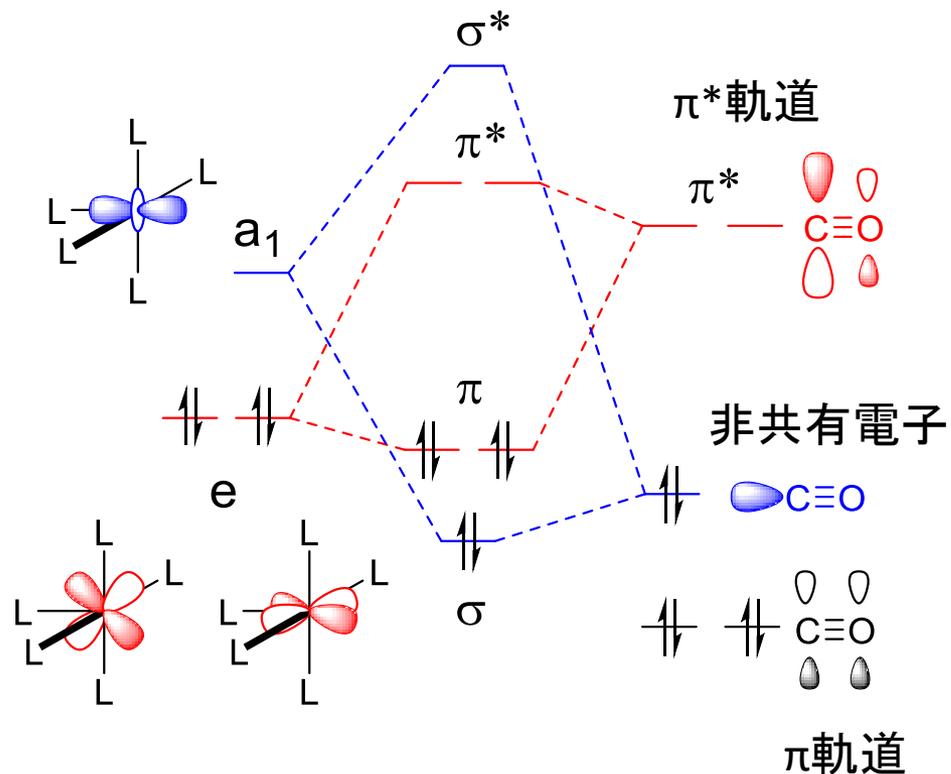


カルボニル、アルケン

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, H_3B-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、

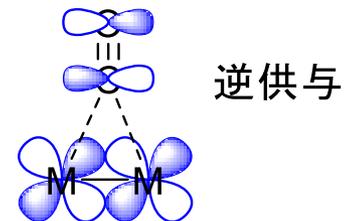
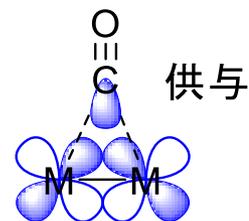
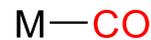
ML₅錯体 (d⁶) とCO配位子の軌道相互作用



配位様式

terminal

bridging



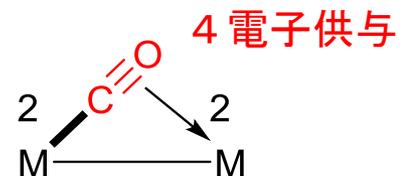
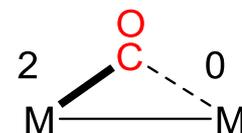
C-O結合長

末端 1.12~1.18 Å

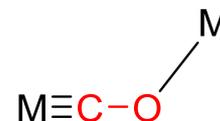
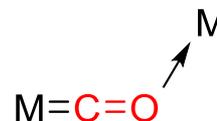
架橋 1.17~1.22 Å

遊離 1.128 Å

semi-bridging



isocarbonyls



前期遷移金属 酸素との親和性が高い
カルボニルの酸素と相互作用できる

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



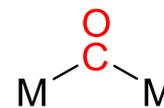
2143

terminal



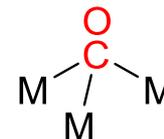
2120-1850

μ_2 -CO



1850-1750

μ_3 -CO



1730-1620

配位様式、中心金属、価数、電荷

中性錯体			カチオン性錯体			アニオン性錯体		
V(CO) ₆	d ⁵	1976	[MnCO] ₆ ⁺	d ⁶	2090	[V(CO) ₆] ⁻	d ⁵	1860
Cr(CO) ₆	d ⁶	2000	[FeCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2215	[Cr(CO) ₆] ²⁻	d ⁸	1750
Mn ₂ (CO) ₁₀	d ⁷	2013 (av)	[RuCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2214	[Cr(CO) ₄] ⁴⁻	d ¹⁰	1462
Fe(CO) ₅	d ⁸	2043 (av)	[OsCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2209	[Fe(CO) ₄] ²⁻	d ¹⁰	1790
Co ₂ (CO) ₈	d ⁹	2044 (av)	[IrCO] ₆ ²⁺	d ⁶	2268			
Ni(CO) ₄	d ¹⁰	2057	[PtCO] ₄ ²⁺	d ⁸	2261			

カチオン性錯体
アニオン性錯体

高波数シフト
低波数シフト

同一周期： 族の番号が大きいほど高波数シフト

d軌道のエネルギー順位の低下による π 逆供与が弱まるため

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

第三遷移周期、アルキルホスフィンの強い電子供与のため

$\text{Cr} > \text{Ni}$ (第一段階目のBDE)

左側の元素の軌道エネルギーがより高いため

カルベン錯体

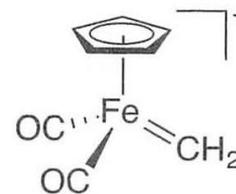
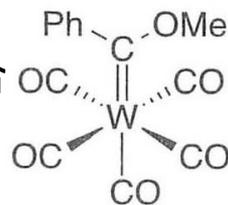
カルベン CH_2 きわめて反応性が高い
遷移金属に配位して安定化される。

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)

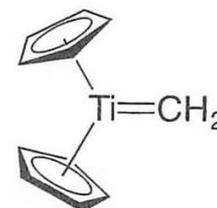
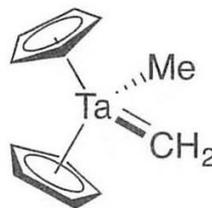
カルベン炭素にアルコキシ基、アミノ基が結合



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



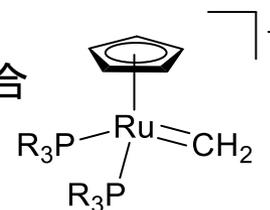
Fischer型とSchrock型の間

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

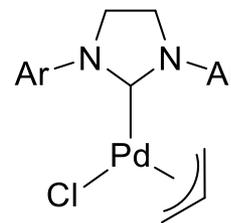
中性配位子

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ため)

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

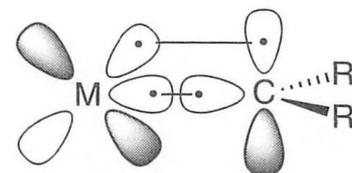
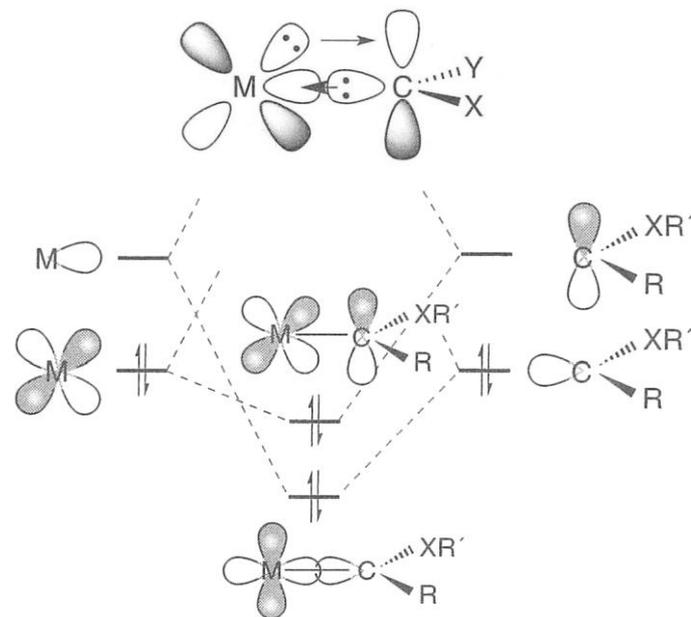
¹H NMR 10~20 ppm

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)

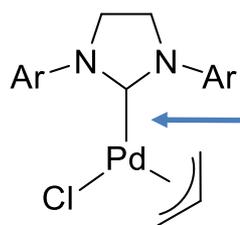
IR M=Cの伸縮振動は観測困難



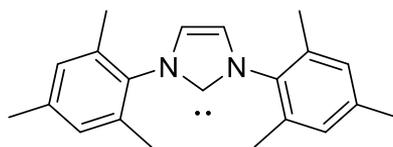
N-ヘテロ環状カルベン配位子

N-ヘテロ環状カルベン (NHC)

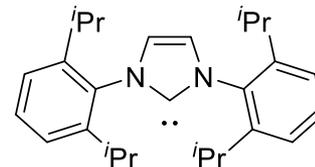
強い σ 供与性配位子 (中性)



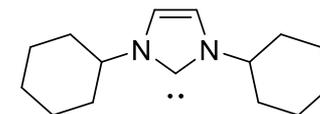
1本の実線



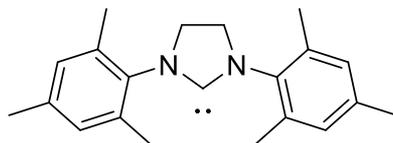
IMes



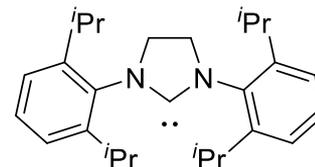
IPr



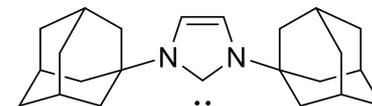
ICy



SIMes



SIPr



IAd

	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	

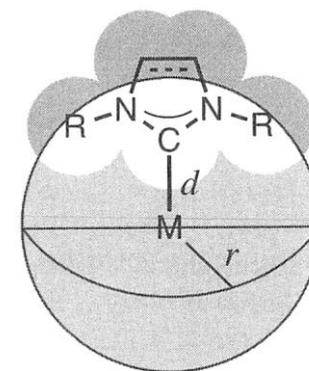
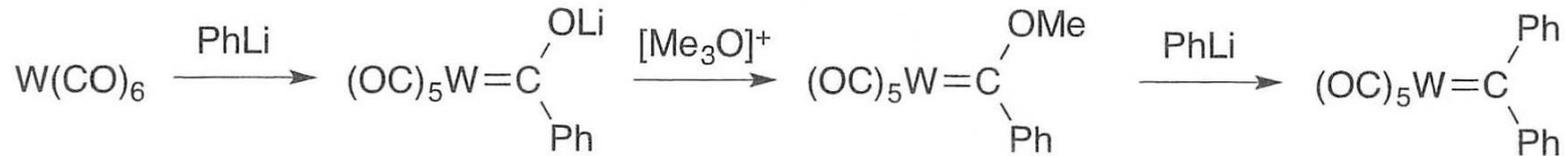


図 2.33 buried volume (% V_{bur}) の概念図

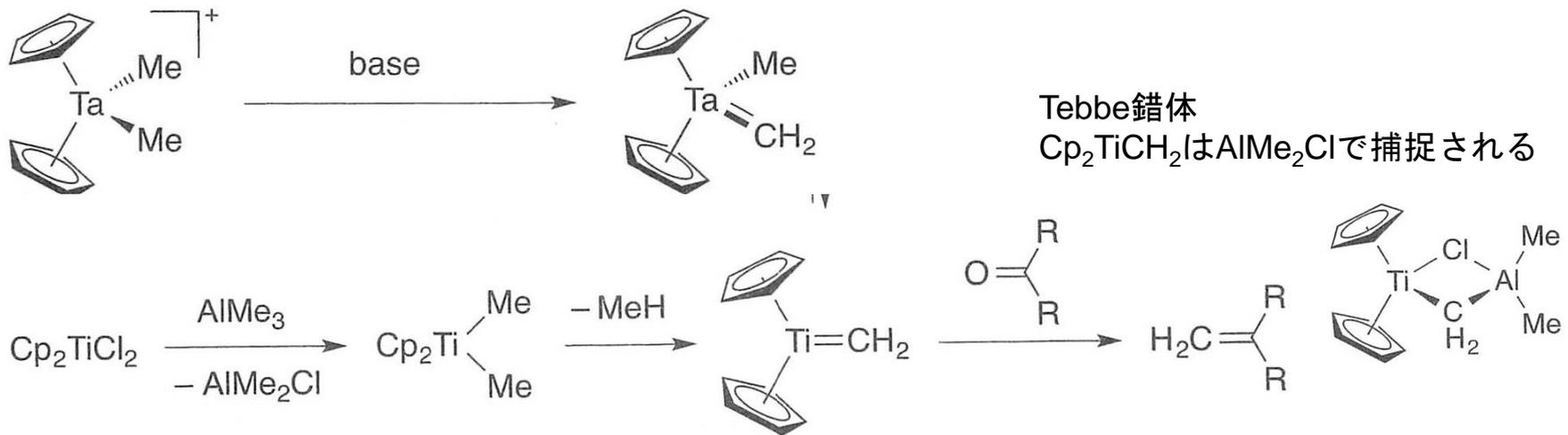
TEP (Tolman's electronic parameters)への変換値
% V_{bur} (buried volume) AuCl(NHC)錯体に対する値

カルベン錯体

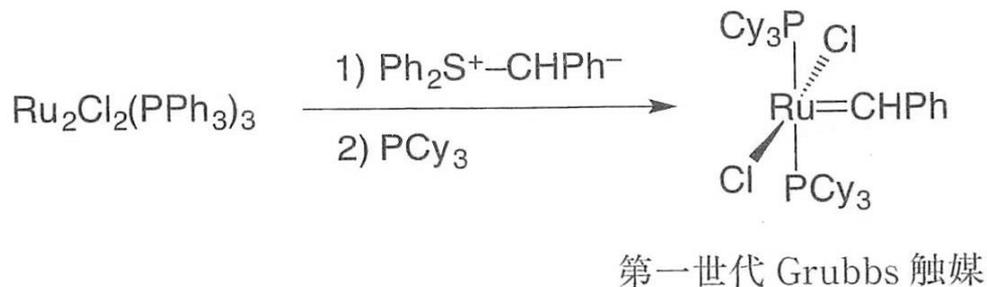
Fischer型錯体の合成



Schrock型錯体の合成



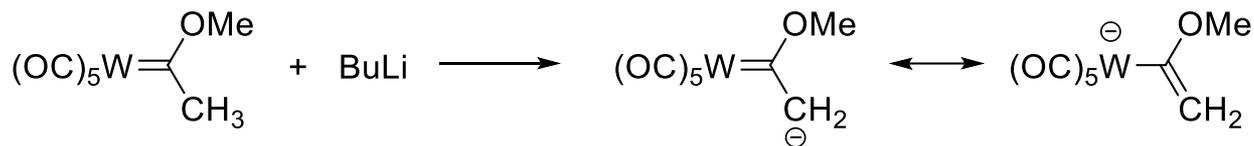
Grubbs触媒の合成



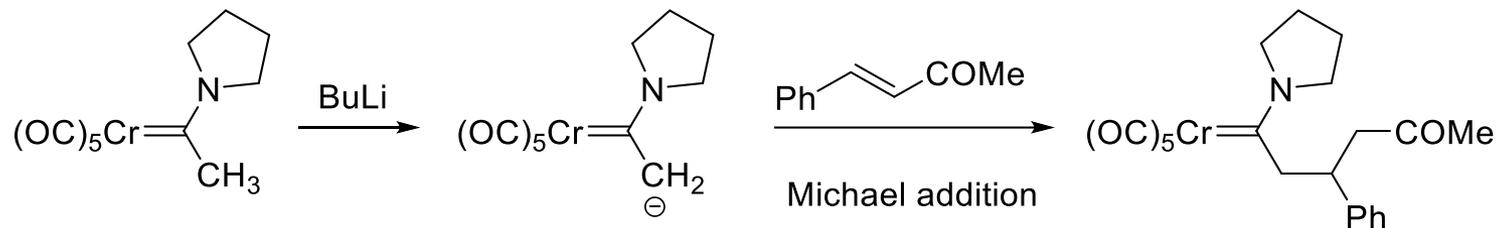
ホスホニウムイリドをカルベン前駆体
 d^6 , 16電子錯体
四角錐形
X 三方両錐形

カルベン錯体の反応

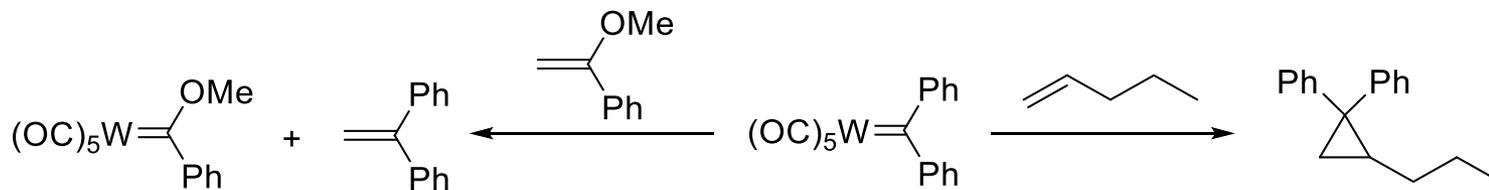
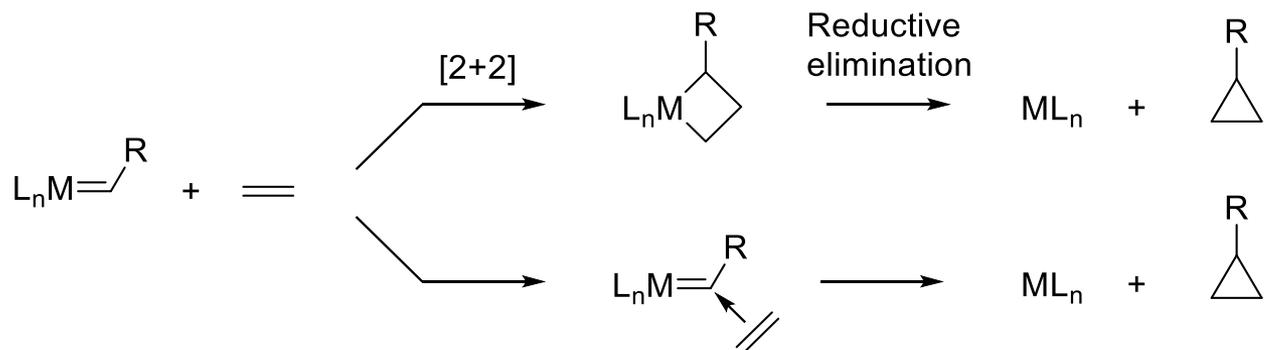
プロトンの引き抜き



Michael付加
アルドール縮合
エポキシの開環



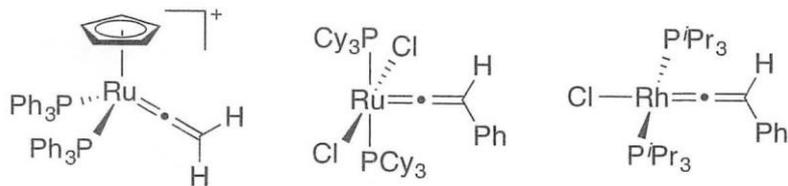
シクロプロパン化



タングステン錯体では、Fischerカルベンとシクロプロパンが生成・・・メタラサイクル機構を支持。

ビニリデン錯体

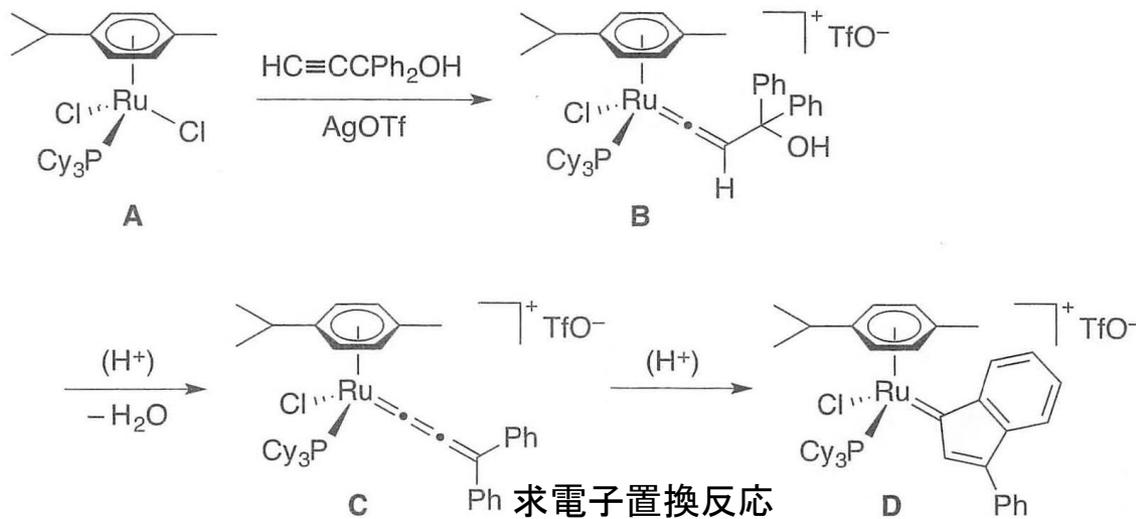
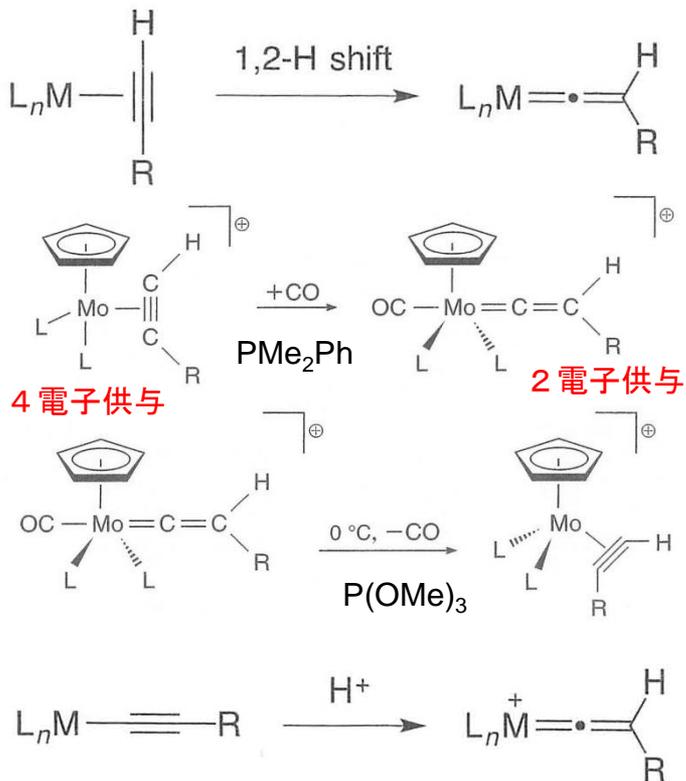
ビニリデン: $C=CH_2$ **アセチレンの互変異性体**
 一重項状態の方が三重項状態よりも安定(180 kJ/mol)
 遷移金属に配位して安定化される。



α炭素

Fischer型カルベン錯体と類似の反応性
 低原子価、電子豊富な金属ではビニリデン
 の方が安定になる傾向

ビニリデン錯体の生成

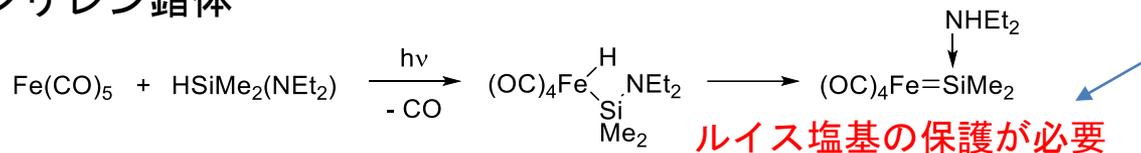


アレニリデン錯体

オレフィンメタセシス触媒

シリレン錯体

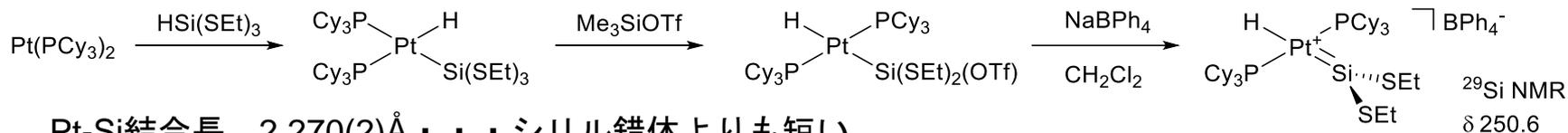
シリレン錯体



金属d軌道からケイ素p軌道への逆供与はカルベン錯体より弱い

塩基フリーのシリレン錯体

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

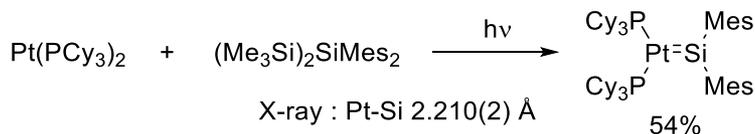


T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801
T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884

Pt-Si結合長 2.270(2)Å . . . シリレン錯体よりも短い
trans-(PCy₃)₂Pt(H)[Si(SEt)₃] (2.379(1) Å)
trans-(PCy₃)₂Pt(H)(SiH₃) (2.382(3) Å)

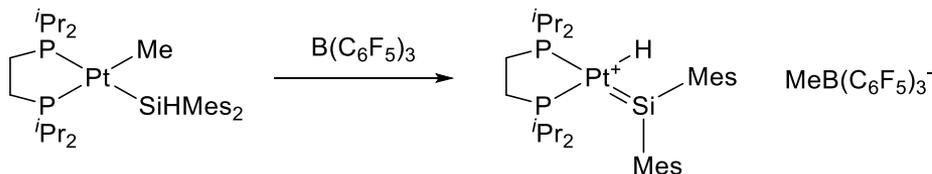
硫黄からのπ-供与による安定化、Ptからのπ-供与は弱い

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。

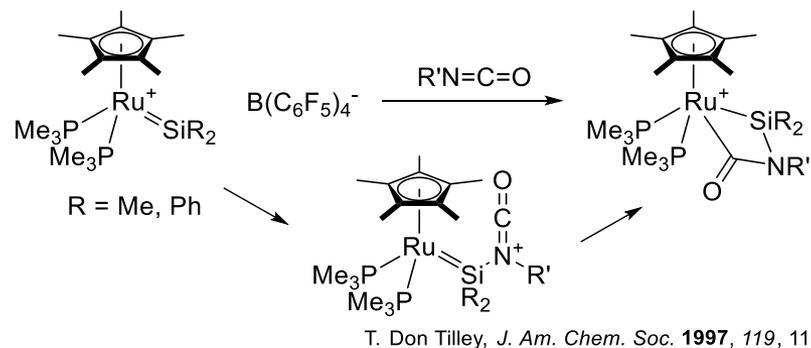
T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11184



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

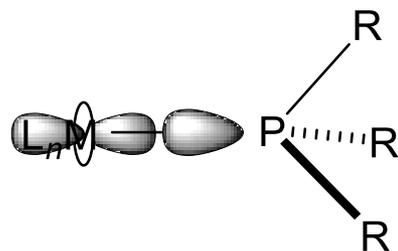


カルベン錯体よりも反応性が乏しい。
ルテニウムシリレン錯体ではアルケン、アルキンとの[2+2]環化反応が起こらない。

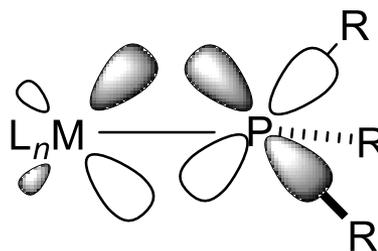
ホスフィン配位子

最も重要な補助配位子(ancillary ligand)の1つ

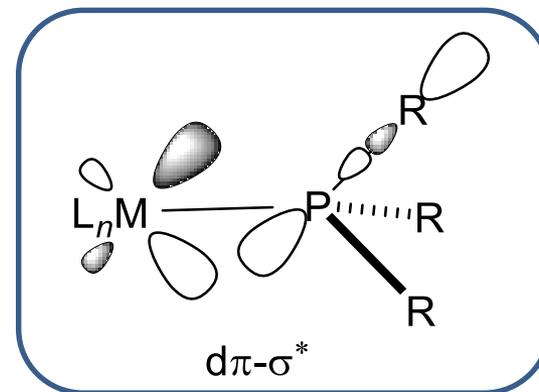
リン配位子（ソフトな塩基）と遷移金属（ソフトな酸）の相互作用は有利



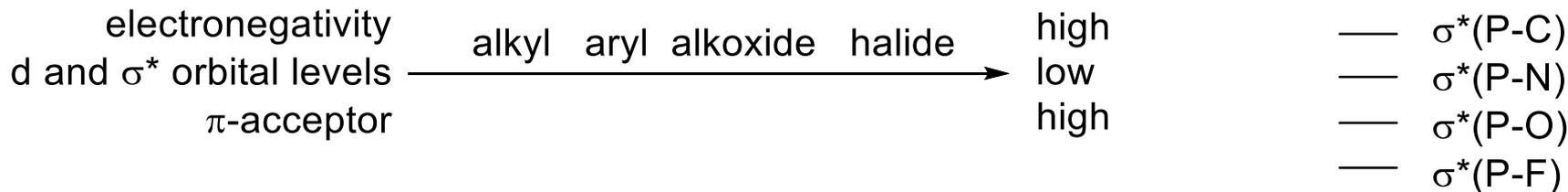
σ -dative



$d\pi-d\pi$



π -acceptor



π 受容性の大きさ : $PMe_3 = P(NR_2)_3 < PAr_3 < P(OMe)_3 < P(OAr)_3 < PCl_3 < PF_3 \sim CO$

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

Ni(CO)₃PR₃錯体の対称伸縮振動 (ν_{CO} , cm⁻¹)の実測値

χ 値：P^tBu₃を基準 (2056.1 cm⁻¹)

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

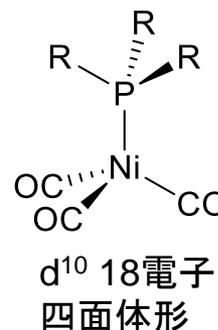
アルキルホスフィン

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

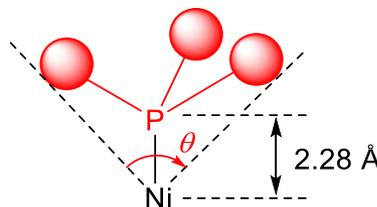
PR ₃	χ	θ
P ^t Bu ₃	0.0	182
PCy ₃	1.4	170
P ⁱ Pr ₃	3.45	160
PEt ₃	6.3	132
PMe ₃	8.55	118
PCy ₂ Ph	5.35	162
PEt ₂ Ph	9.3	136
PMe ₂ Ph	10.6	122
P ^t BuPh ₂	8.95	157
PCyPh ₂	9.3	153
PMePh ₂	12.1	136
PPh ₃	13.25	145
P(o-MeC ₆ H ₄) ₃	10.65	194
P(OMe) ₃	24.1	107
P(OPh) ₃	30.2	128

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}

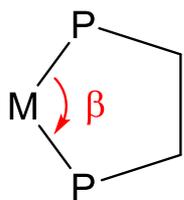
PR ₃	θ	ν_{CO}
PHPh ₂	128	2073
H ₂ Ph	101	2077
PH ₃	87	2083
P(C ₆ F ₅) ₃	184	2090
PCl ₃	124	2097
PF ₃	104	2111

ホスフィン配位子

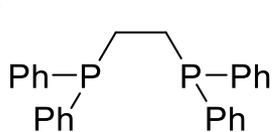
ジホスフィン配位子

キレート効果: 挟み角 (bite angle)

金属の軌道混成に影響

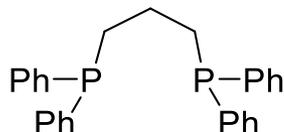


β



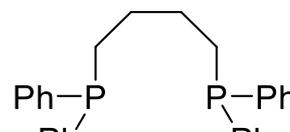
dppe:

83 ± 3



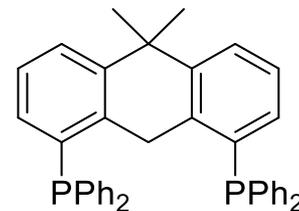
dppp

92 ± 4



dppb

97 ± 3



Xantphos

104.6

dppe = 1,2-bis(diphenylphosphane)ethane

リン原子の反転

反転エネルギー

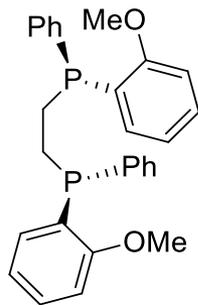
NH_3 : 25 kJ mol^{-1}

PH_3 : 155 kJ mol^{-1}

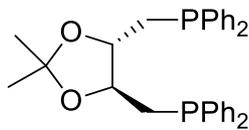


P-キラル(P-chiral)ホスフィンの
最初の例

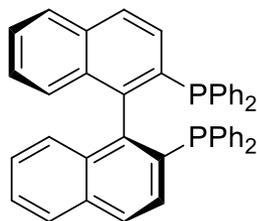
キラルジホスフィン



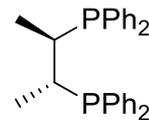
DIPANP



DIOP



BINAP



CHIRAPHOS

アルケン $R_2C=CR_2$

配位様式

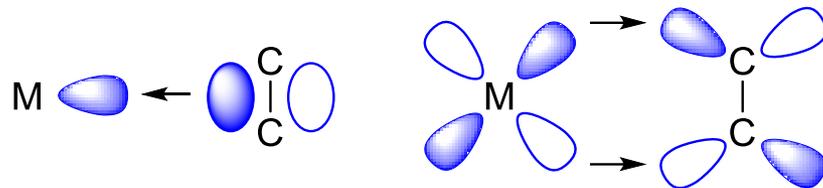
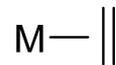
side-on 配位

π -Back donation (π 逆供与)

C=C結合を弱める

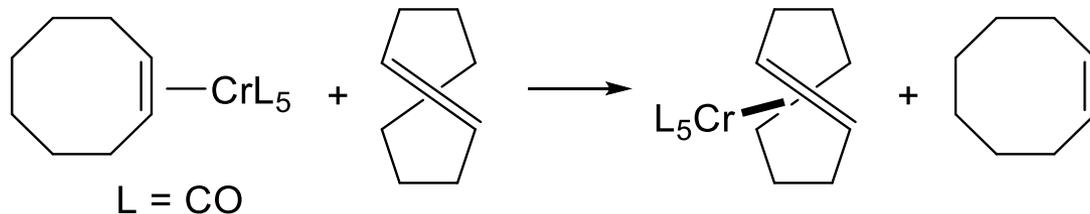
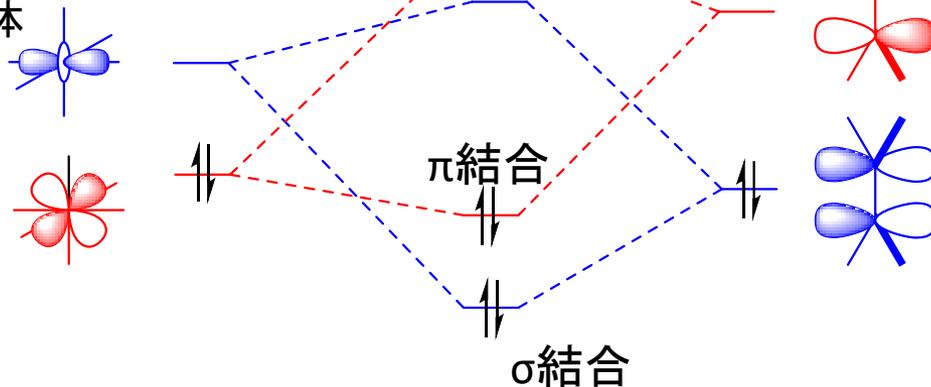
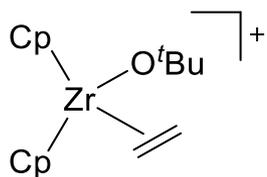
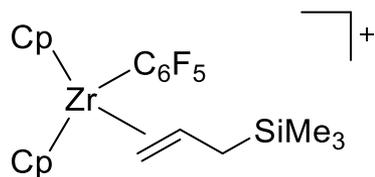
電子求引性置換基 シアノ基、エステル基
低い π 軌道を有する・・・逆供与が強まる

軌道相互作用の概念図



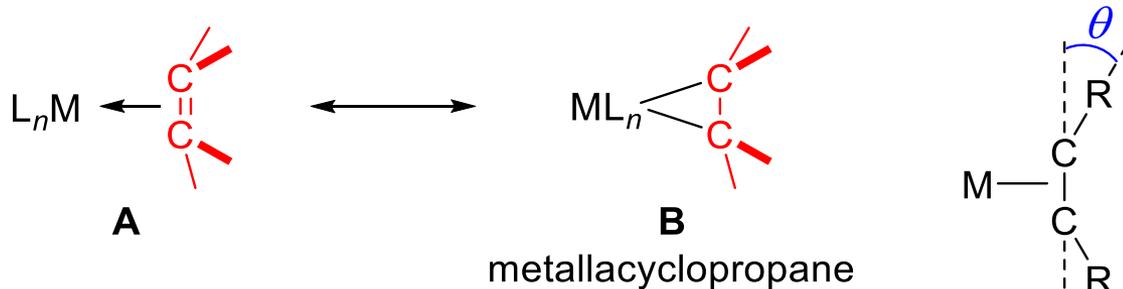
+2価以上の高原子価オレフィン錯体と
 d^0 のオレフィン錯体の例は少ない

d^0 のオレフィン錯体・・・重合反応の中間体

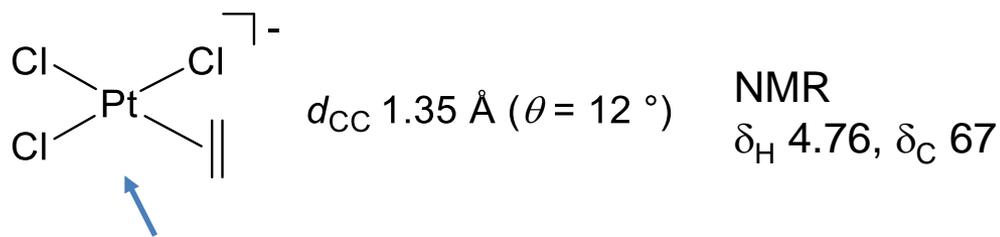
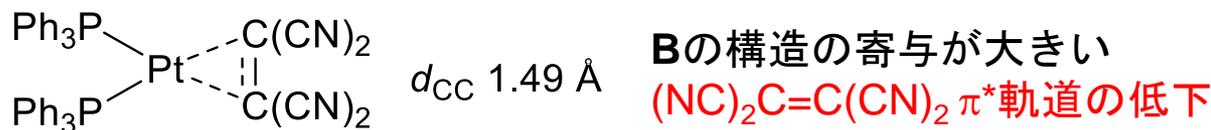
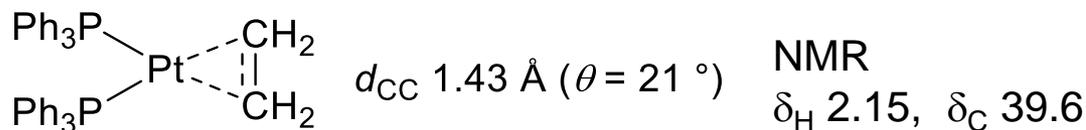


歪が大きいアルケンの方が強く配位

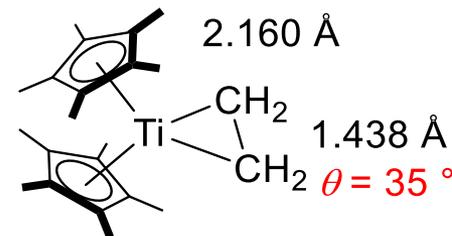
アルケン錯体の構造



後退角 θ π 逆供与の大きさの指標
小さいと π 逆供与は弱い

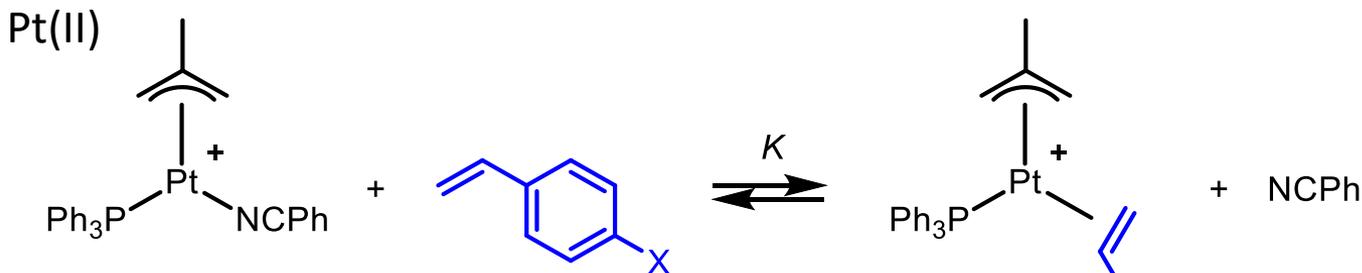


Aの構造の寄与が大きい
遊離のエチレン (1.337 Å) からの伸びは僅か
エチレンの回転のエネルギー障壁 15 kcal/mol
Clとの立体反発を避けるため、配位平面に対して垂直に配位
アルケンの電子密度低下・・・求核剤の攻撃を受けやすい



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

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)

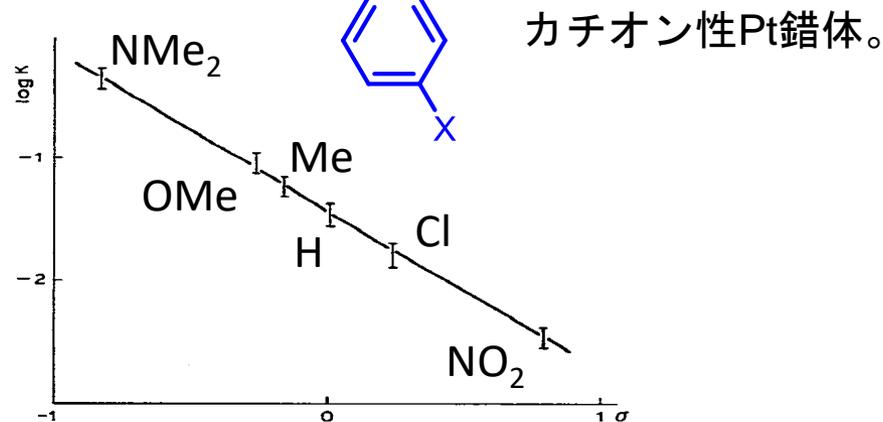
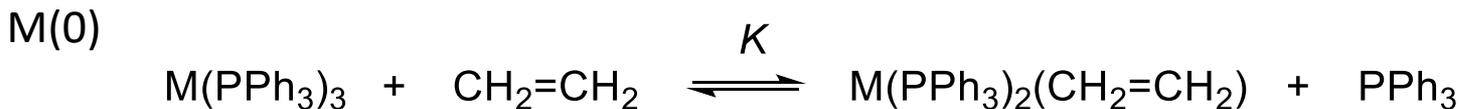


Fig. 1. Hammett plot for eq. 2 ($\rho = -1.32$, $r = 0.999$).

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

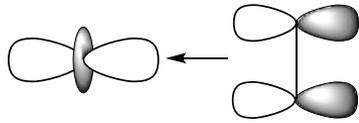


	K	D (kcal/mol)
Ni	300	38.0
Pt	0.22	22.8
Pd	0.013	19.8

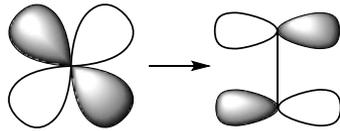
結合解離エネルギーと一致
 相対論効果によりPtのd軌道エネルギー準位がPd
 よりも高いため、 π 逆供与が強まる

D: M-C₂H₄の結合解離エネルギー

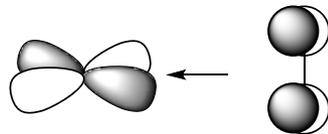
アルキン



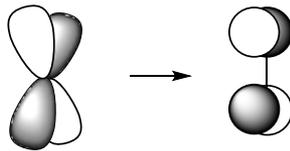
MC₂配位平面に平行なin-plane π軌道からの供与
2電子供与



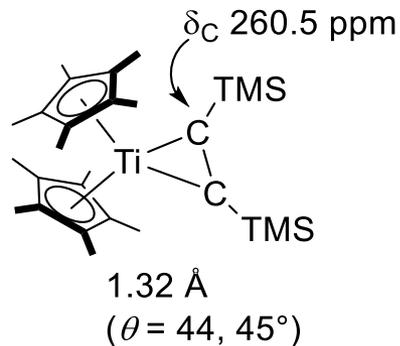
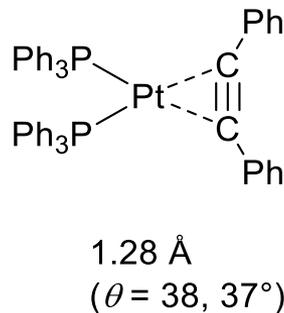
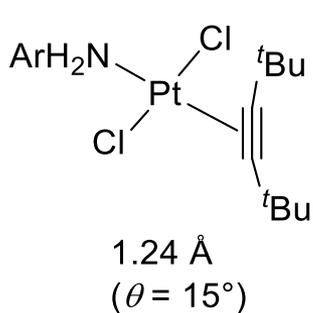
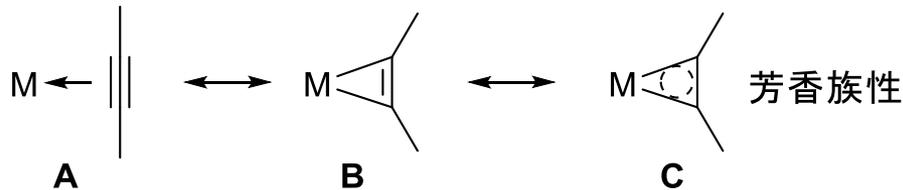
in-plane π*軌道からの逆供与



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



PhCCPh (1.198 Å)

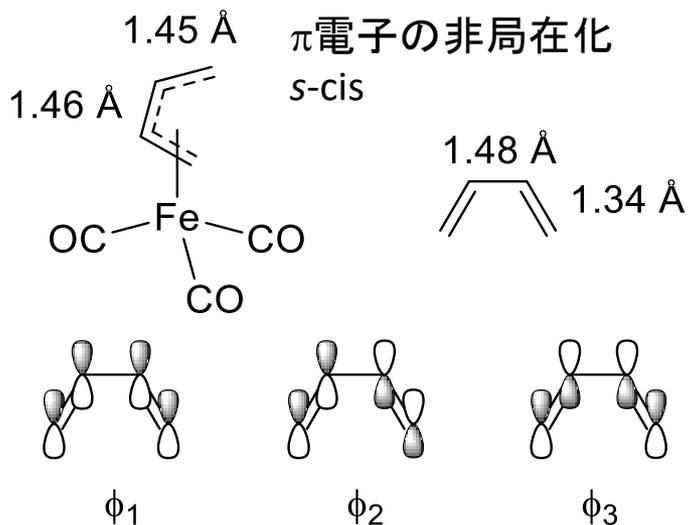
PhHC=CPhH (1.341 Å)

¹³C NMR

2電子供与 100-150 ppm

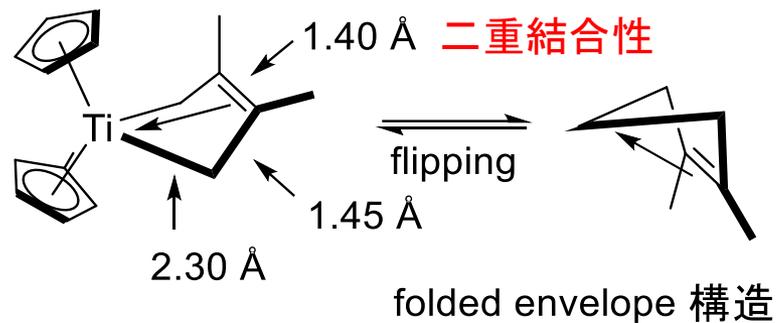
4電子供与 190-250 ppm

ジエン

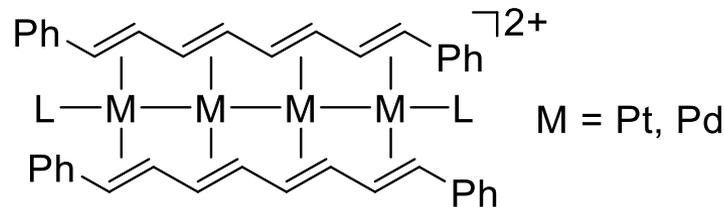
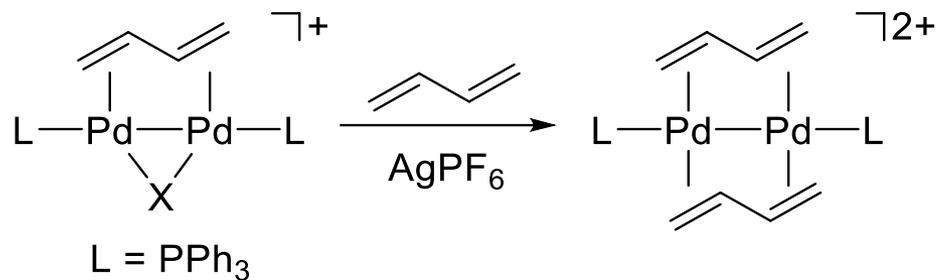


前期遷移金属

メタラシクロペンテン構造

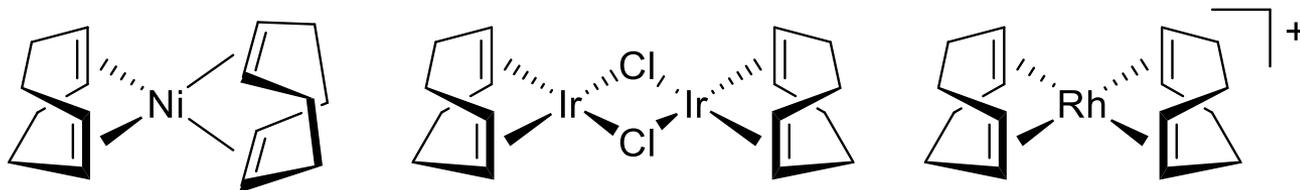


架橋ジエン配位子



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

二座キレート配位子

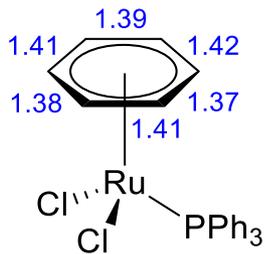
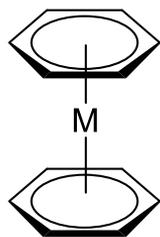


触媒前駆体として有用
キレート効果のため
安定な錯体を形成

アレーン錯体

η^6 -アレーン錯体

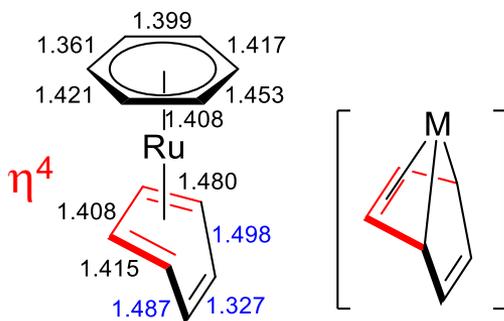
6 電子供与配位子



M = Cr, Mo, W

Polyhderon, **1995**, 14, 3147

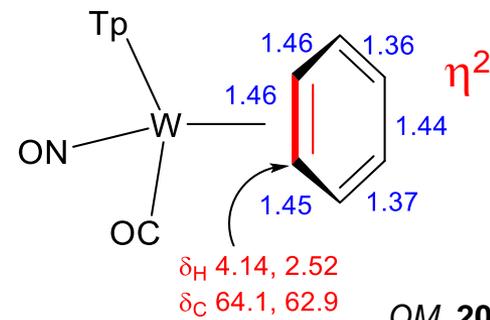
4 電子供与



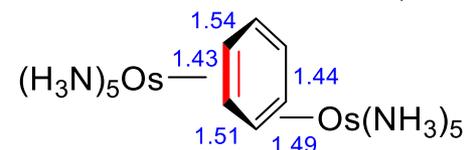
d^8 , 18 e

ACIE, **1971**, 10, 556

2 電子供与

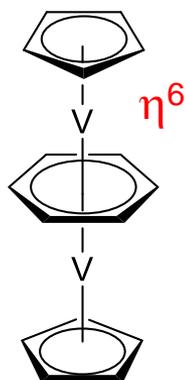


OM, **2003**, 22, 4364



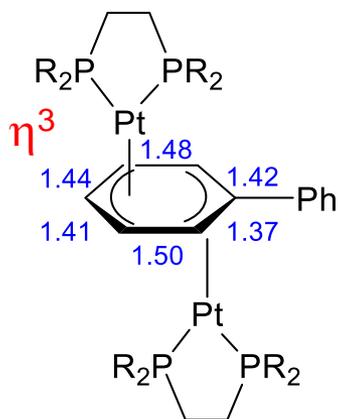
IC, **1990**, 29, 567

Bridging benzene



C-C(av) 1.44 Å

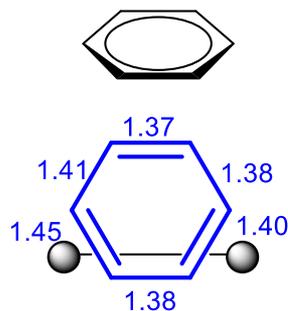
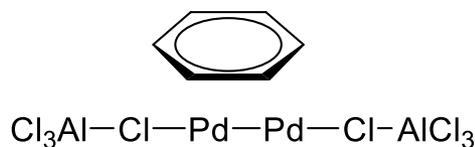
JACS, **1983**, 105, 5479



pseudo-chair conformation

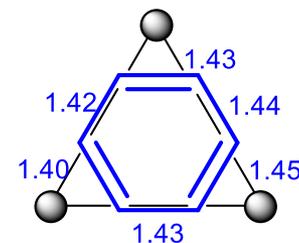
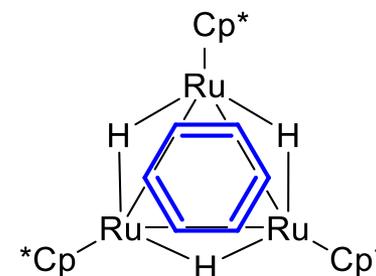
JACS, **2002**, 105, 5479

Binuclear Sandwich



JACS, **1970**, 92, 289

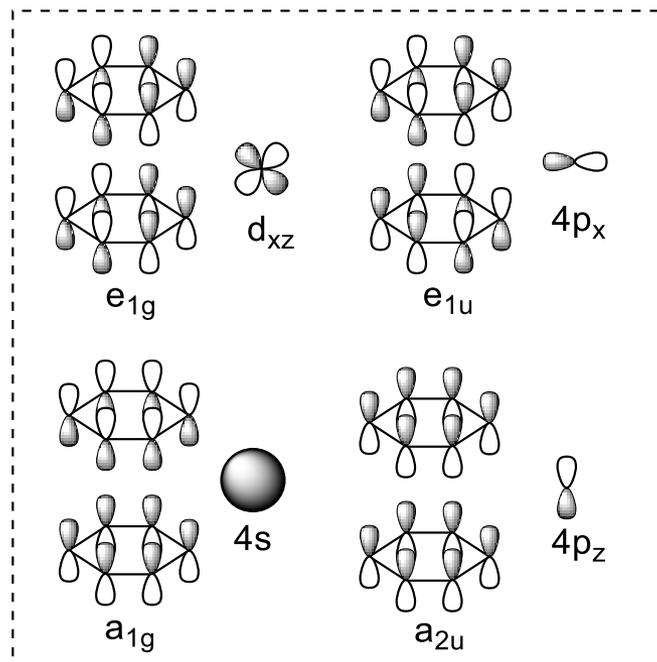
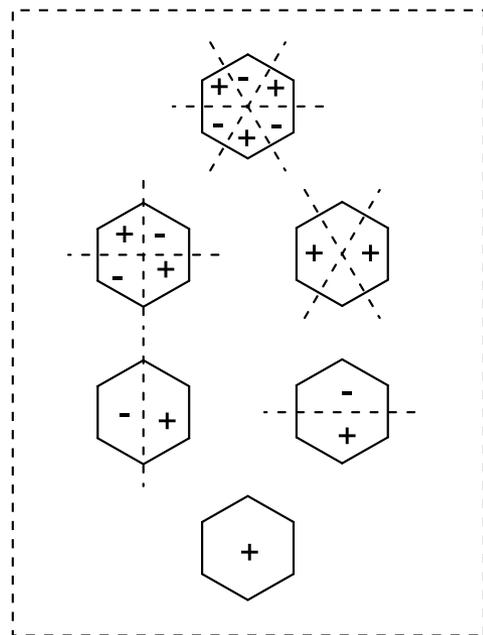
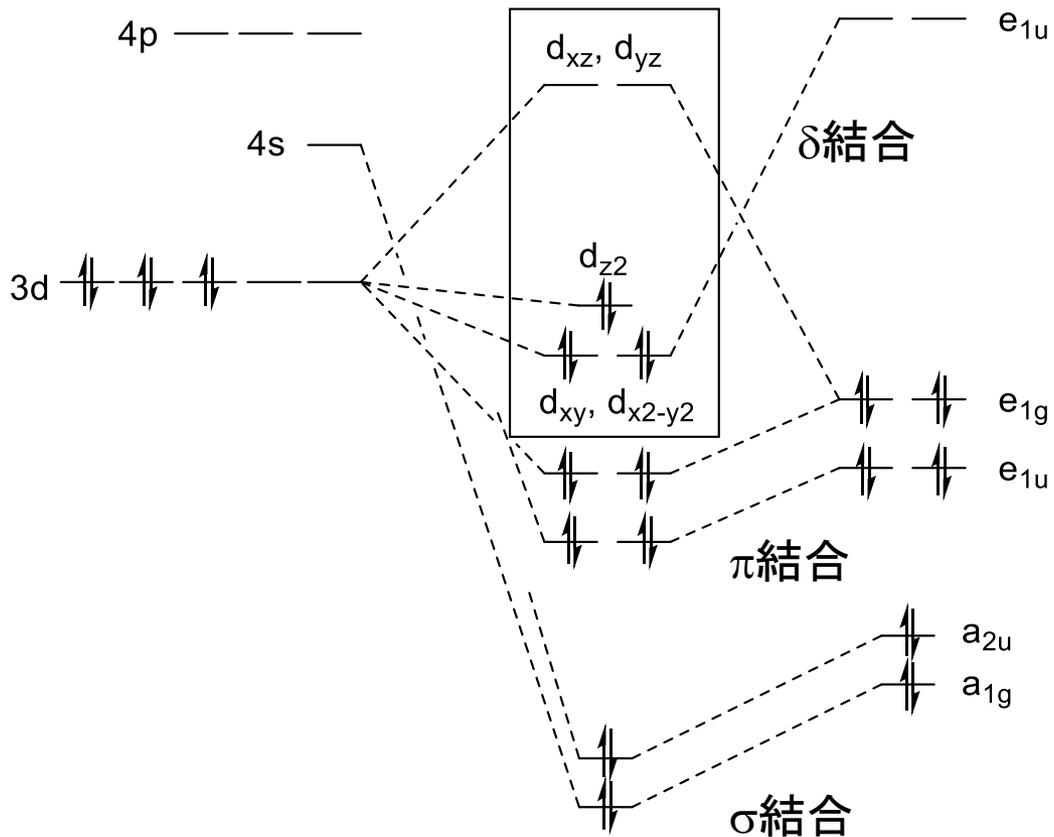
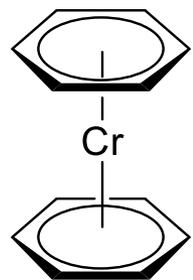
Face-Capping Benzene



JACS, **1997**, 119, 625

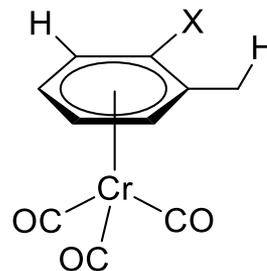
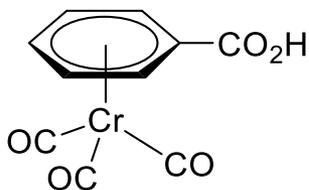
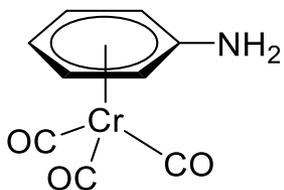
アレーン錯体

(C₆H₆)₂Cr錯体の分子軌道相関図



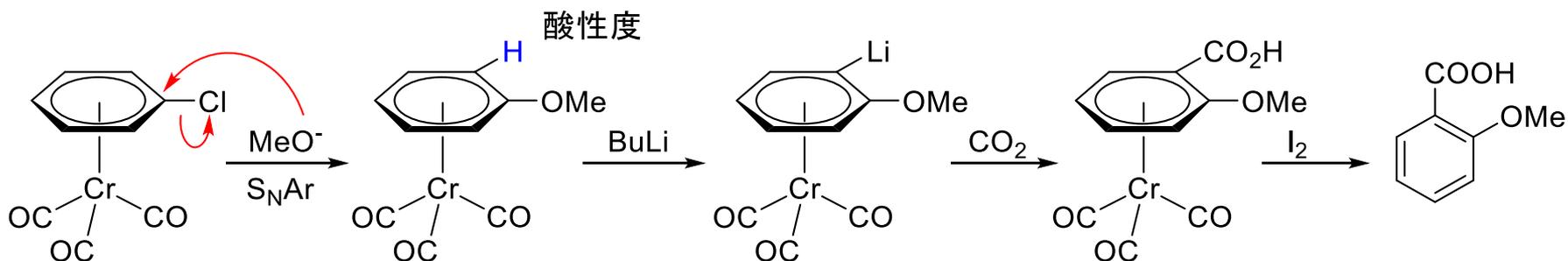
アレーン錯体の反応

配位により、ベンゼン環の電子密度は低下

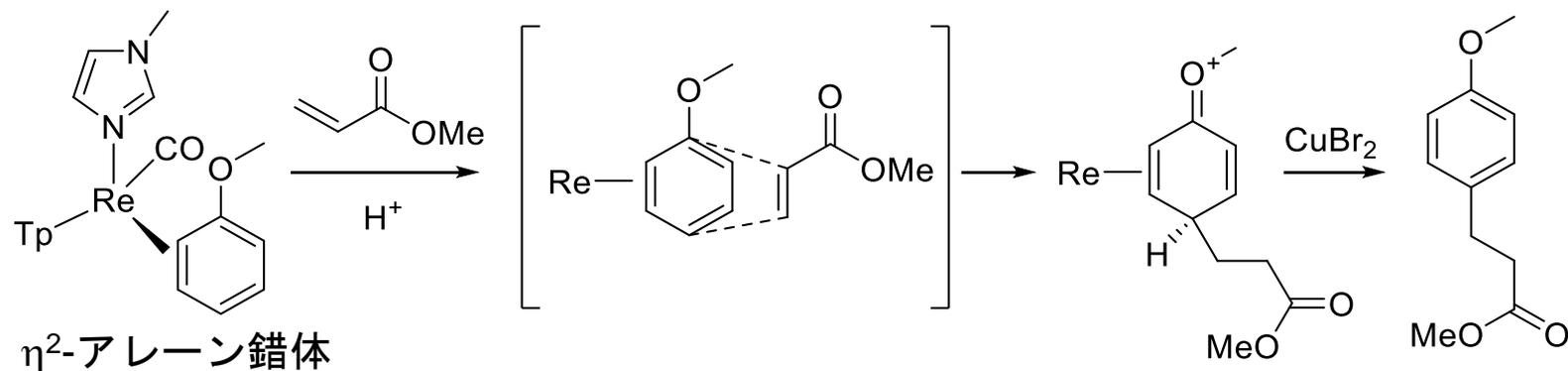


H : 酸性度向上
X : 置換活性向上

PhNH₂より塩基性低下 PhCOOHより酸性



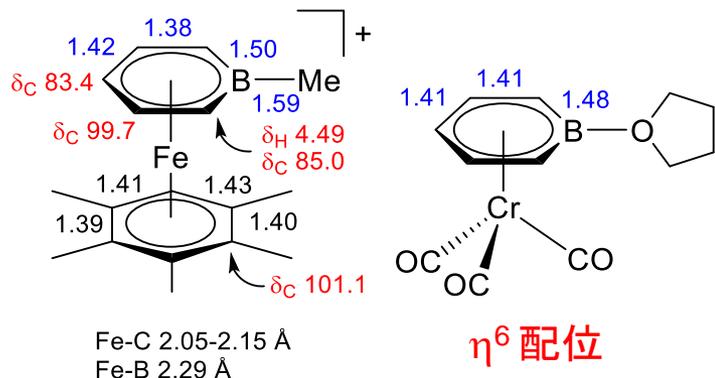
ジエンとしての反応



η^2 -アレーン錯体

ヘテロアレーン錯体

1 3 族元素 Boratabenzene

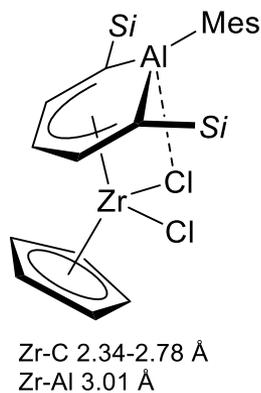


$C_5H_5BR^-$: アニオン性
 η^6 配位平面構造

OM, 1993, 12, 2660

ACIE, 1997, 36, 267

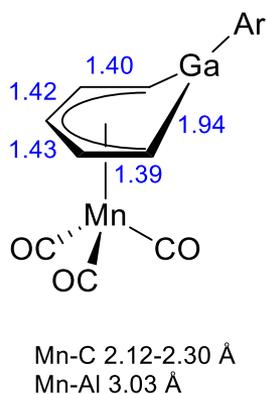
Aluminabenzene



η^5 配位

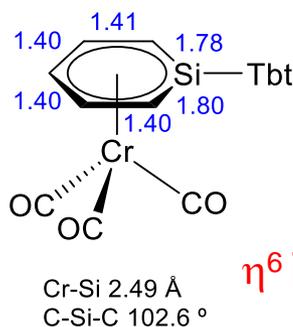
OM, 2015, 34, 813

Gallatabenzene



η^5 配位

1 4 族元素 Silabenzene

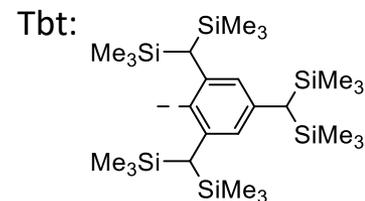
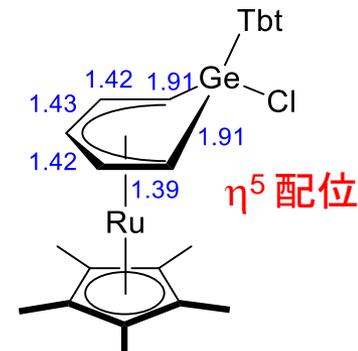
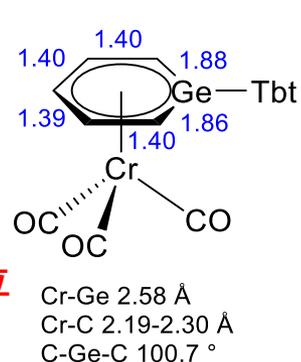


カルボニルへの π -逆供与
ベンゼン錯体 $(C_6H_6)Co(CO)_3$ よりも強い

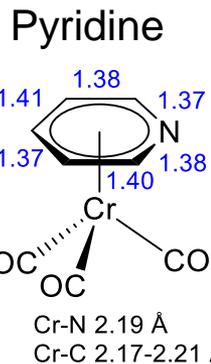
OM, 2005, 24, 6141

ACIE, 2003, 42, 115

Germabenzene



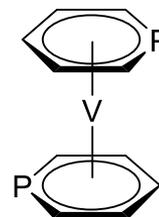
1 5 族元素 η^6 配位



一般的にはNの単座配位

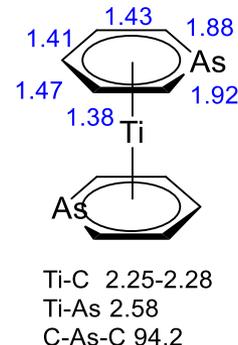
Acta Cryst. Sec. C
1994, 1669

Phosphabenzene



ACIE, 1991, 30, 547

Arsenine

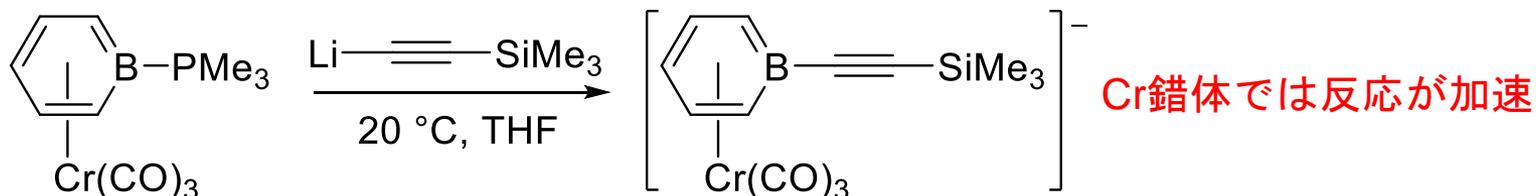
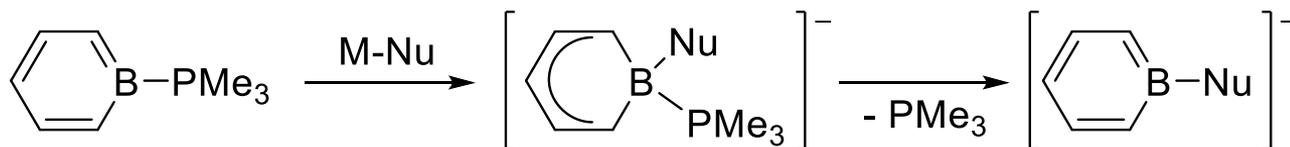


OM, 1999, 18, 1495

ヘテロアレーン錯体の反応

Boratabenzene

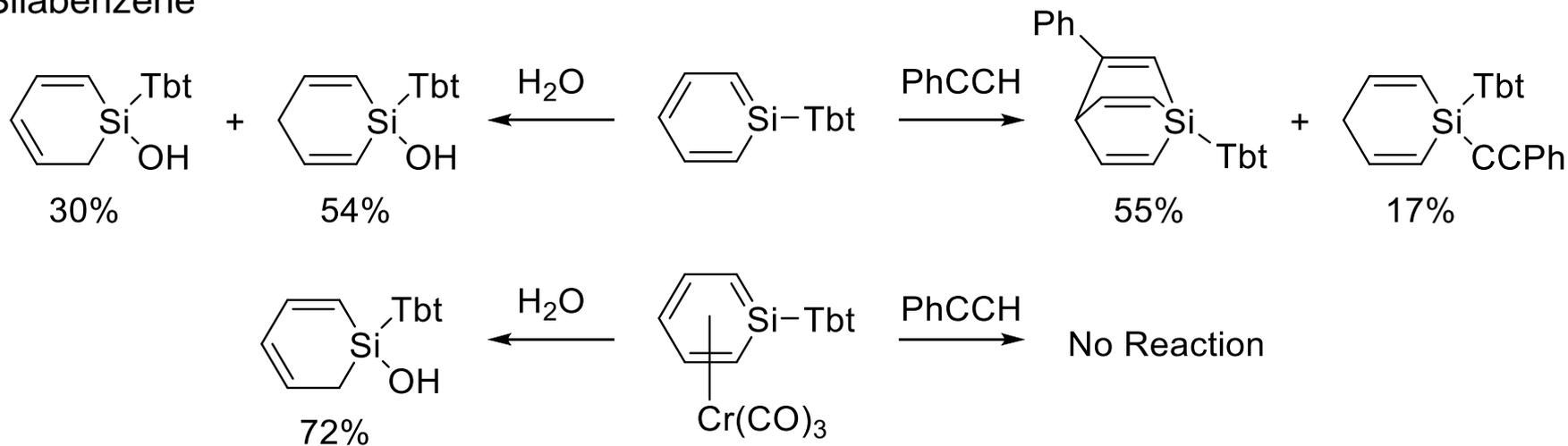
求核置換反応



Cr錯体では反応が加速

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