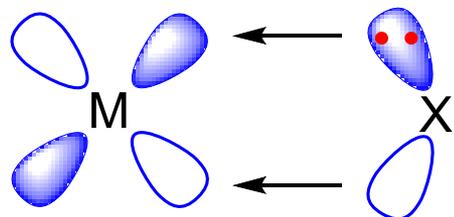
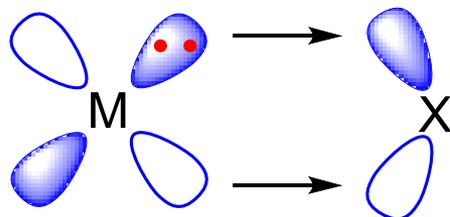


配位子の満たされた軌道から
金属の空のd軌道への供与



前期遷移金属とNR₂, OR



カルボニル、アルケン

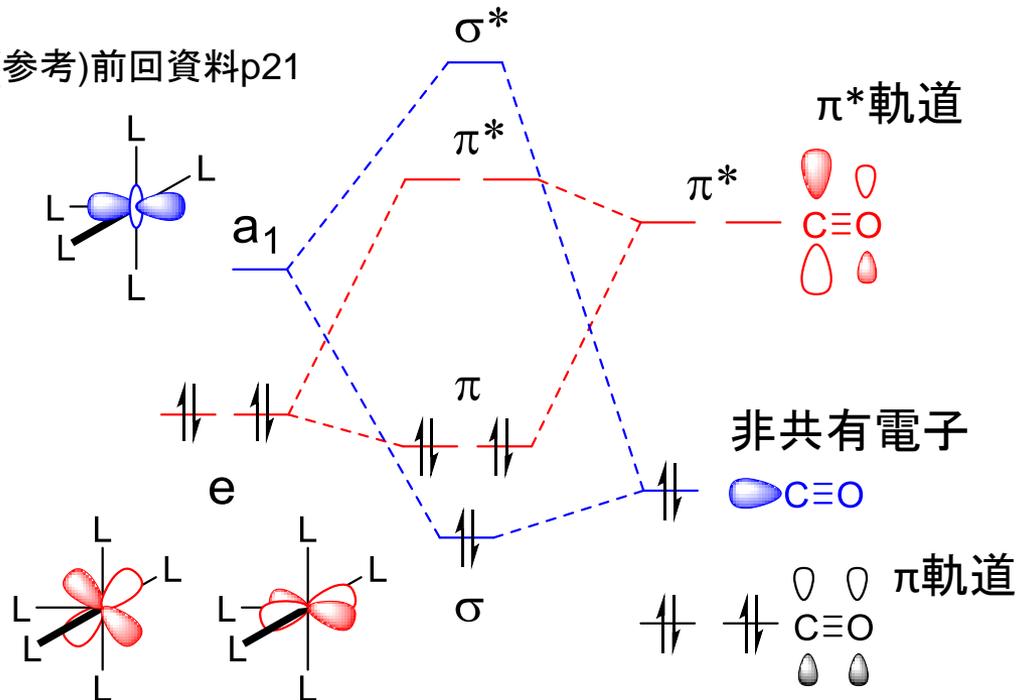
金属の満たされたd軌道から
配位子の空のπ*軌道への供与

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) . . . π -受容性、

ML₅錯体 (d⁶) とCO配位子の軌道相互作用

(参考) 前回資料p21



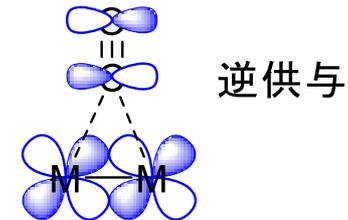
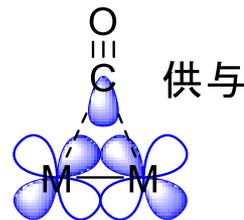
π 結合

σ 結合

配位様式

terminal

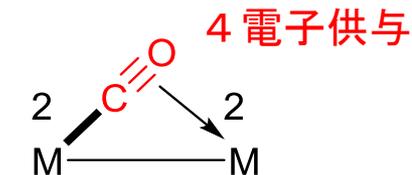
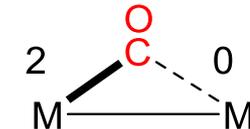
bridging



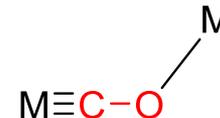
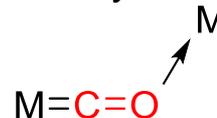
C-O結合長

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



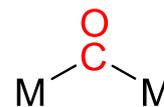
2143

terminal



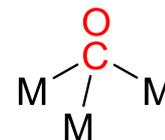
2120-1850

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

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) ₅] 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

高波数シフト

アニオン性錯体

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



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

Cr > Ni (第一段階目のBDE)

カルベン錯体

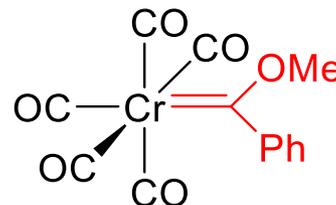
カルベン CH_2 きわめて反応性が高い
遷移金属に配位して安定化される。

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)

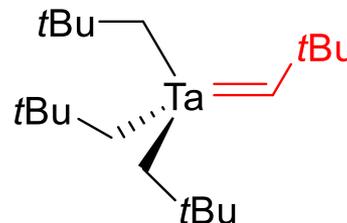
カルベン炭素にアルコキシ基、アミノ基が結合



E. O. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580

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



R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796

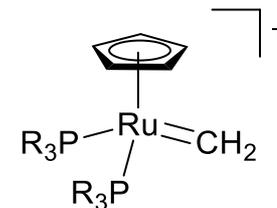
Fischer型とSchrock型の間

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



カルベン錯体

一重項カルベンと遷移金属

σ 供与 :



π 逆供与 :



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

三重項カルベン(メタラアルケン)

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

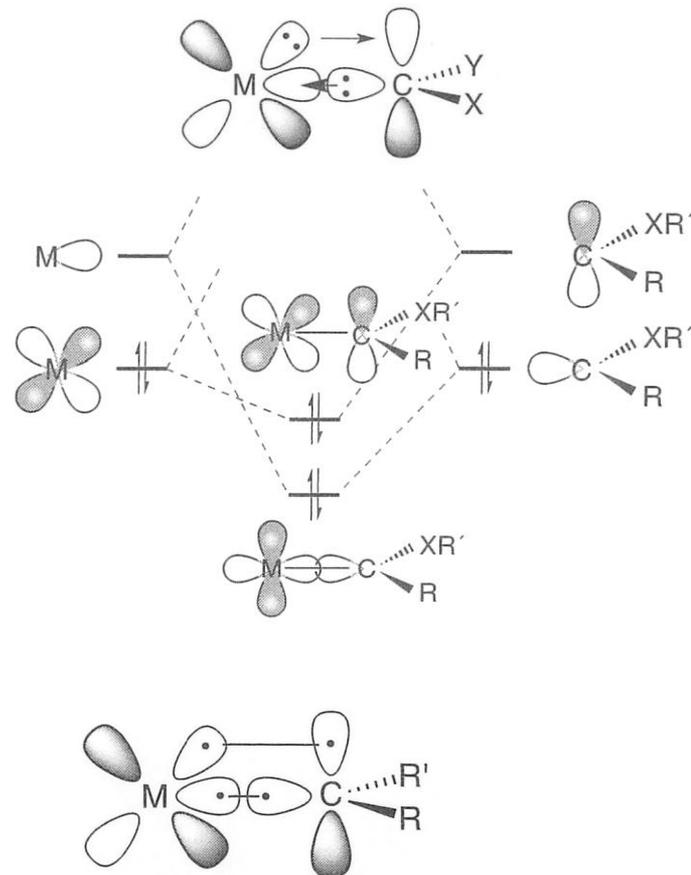
¹H NMR 10~20 ppm

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)

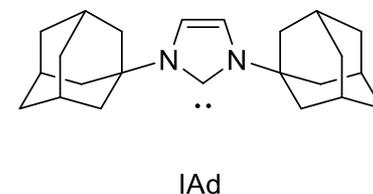
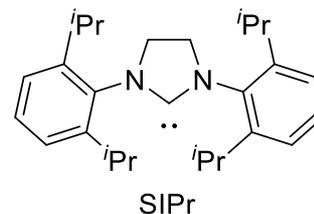
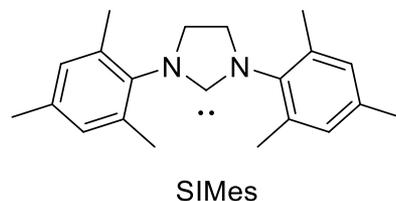
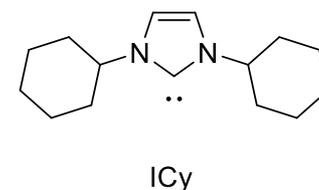
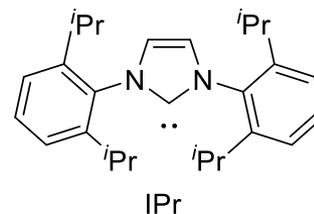
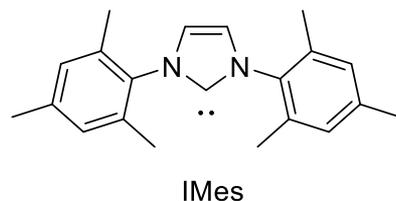
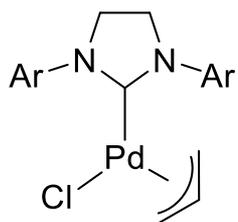
240~330 ppm (Schrock型錯体)

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) :



	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

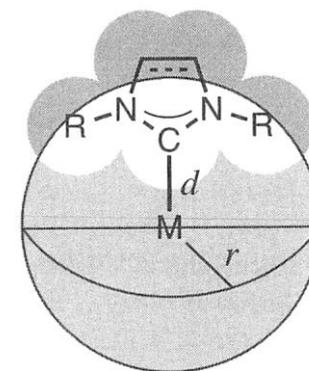
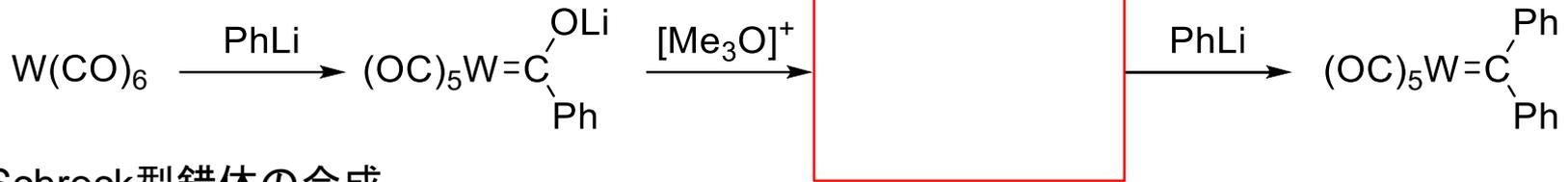


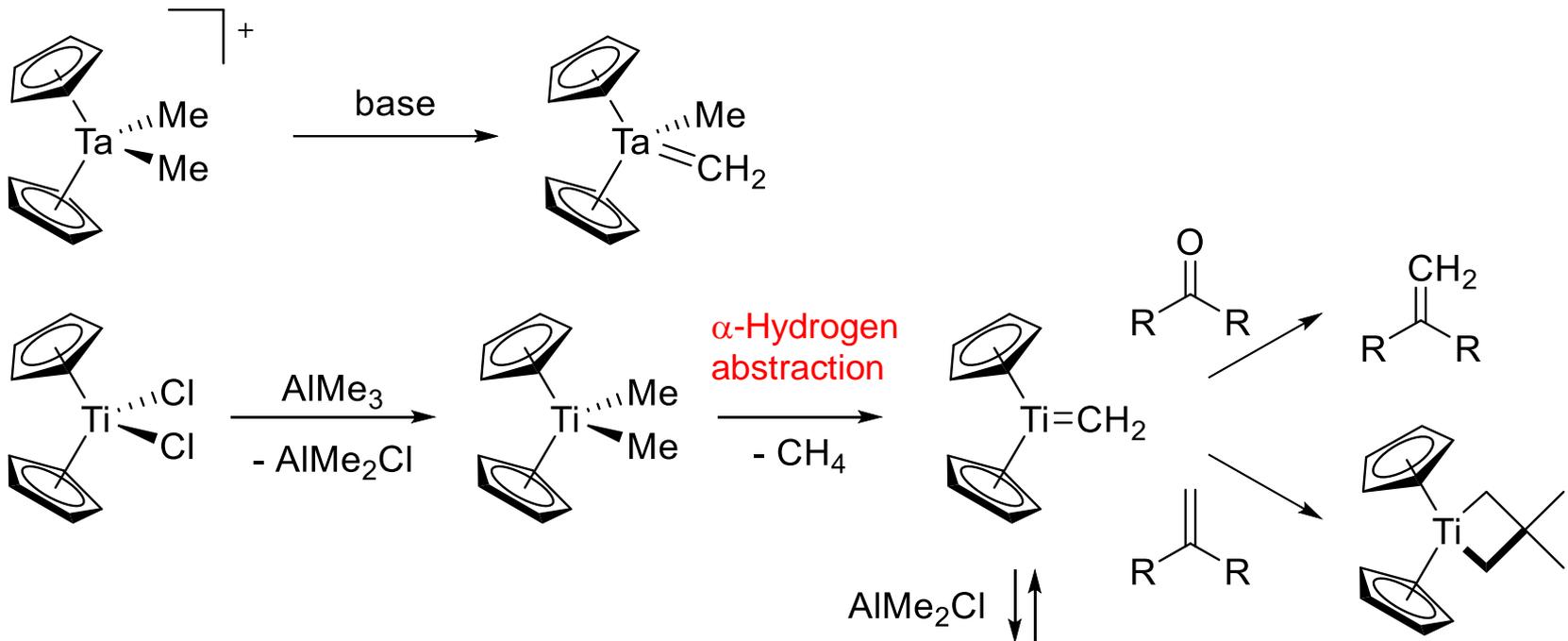
図 2.33 buried volume (% V_{bur})
の概念図

カルベン錯体

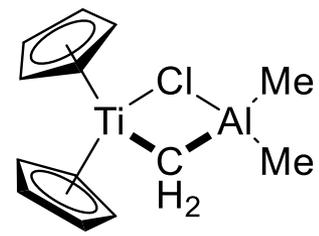
Fischer型錯体の合成



Schrock型錯体の合成

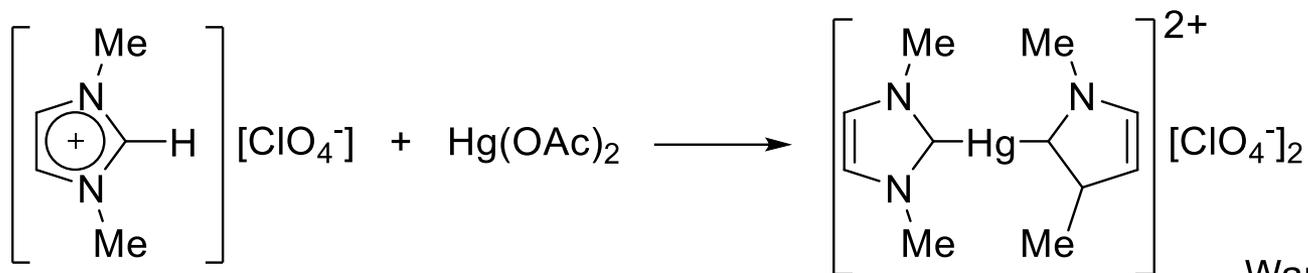
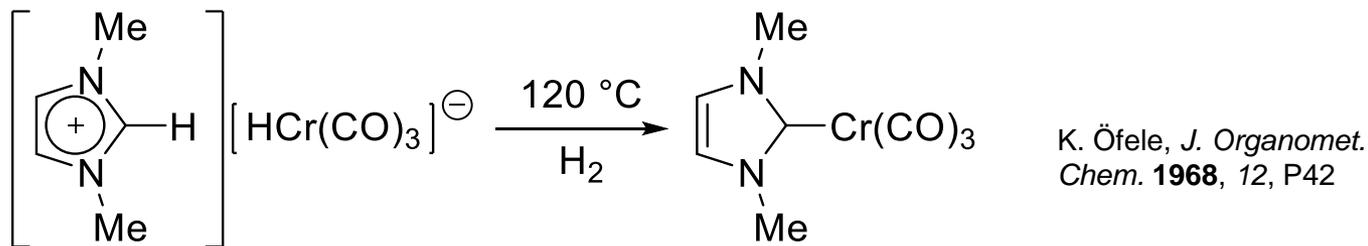


Tebbe錯体
 Cp_2TiCH_2 は AlMe_2Cl で捕捉される

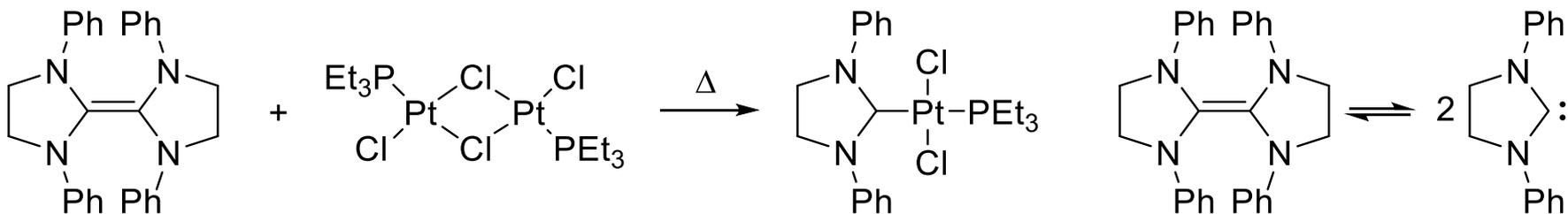


カルベン錯体

NHC錯体の合成



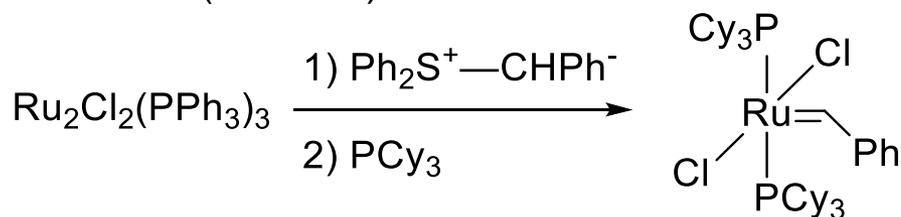
Wanzlick equilibrium



M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1971**, 400

H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494

Grubbs触媒(第1世代)の合成



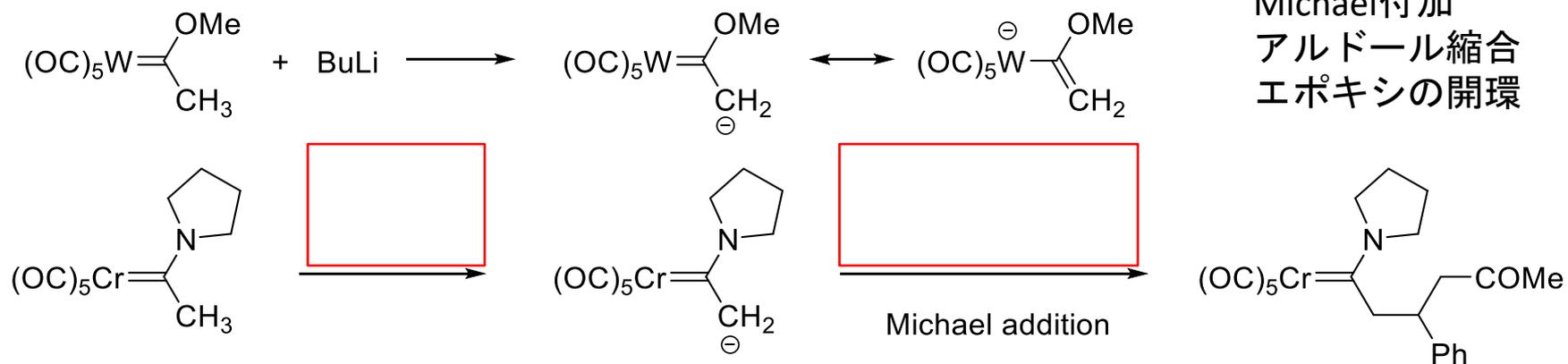
ホスホニウムイリドをカルベン前駆体

d^6 , 16電子錯体 . . . 四角錐形

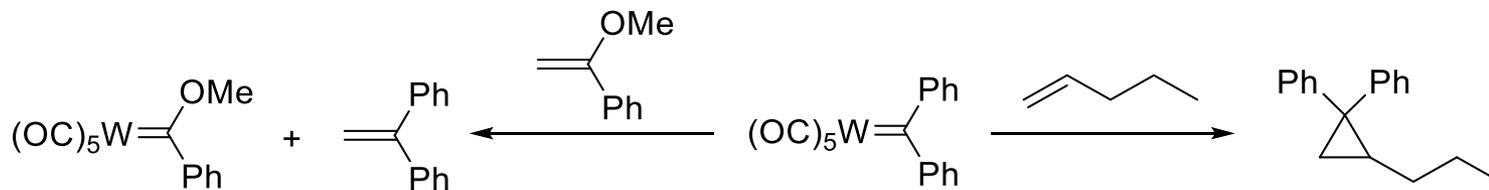
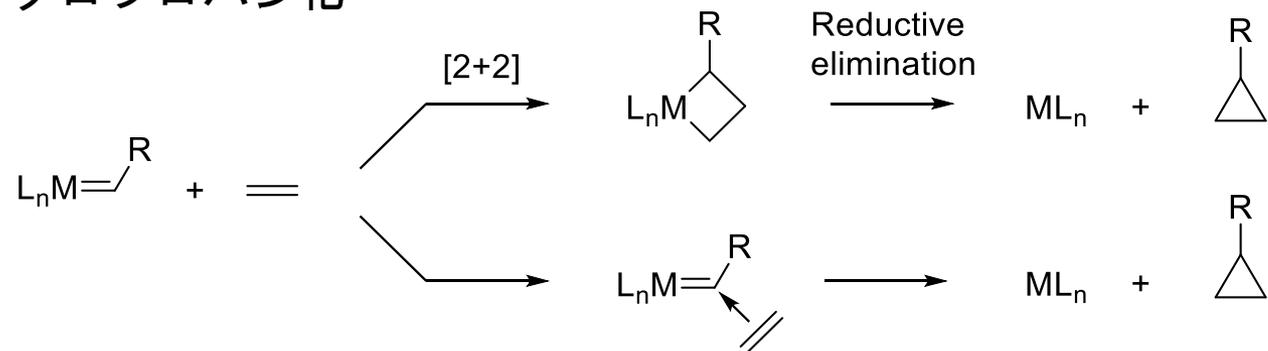
× 三方両錐形

カルベン錯体の反応

プロトンの引き抜き



シクロプロパン化

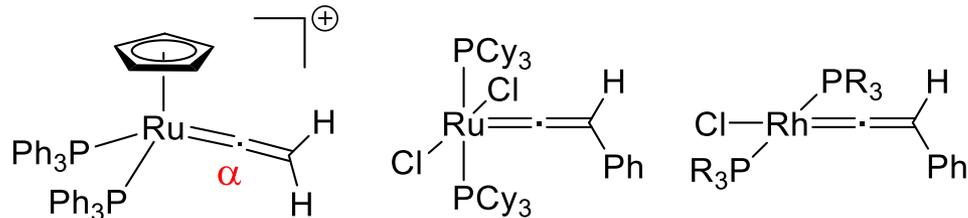


タングステン錯体では、Fischerカルベンとシクロプロパンが生成・・・メタラサイクル機構を支持。

ビニリデン錯体

ビニリデン :C=CH₂

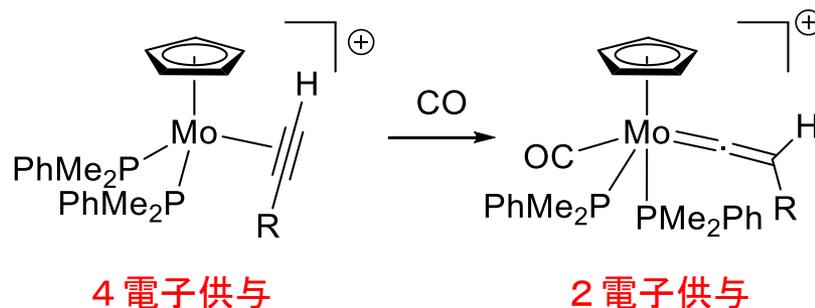
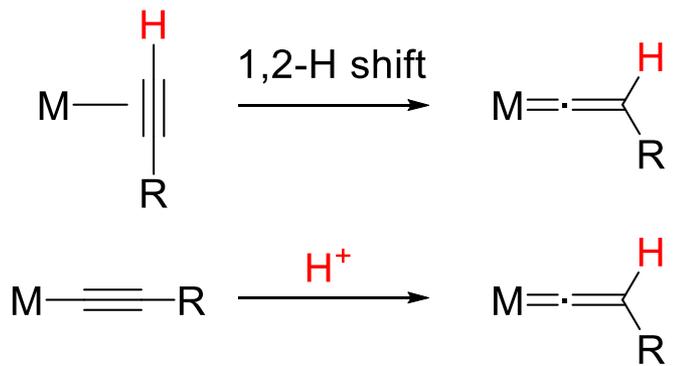
一重項状態の方が三重項状態よりも安定(180 kJ/mol)
遷移金属に配位して安定化される。



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

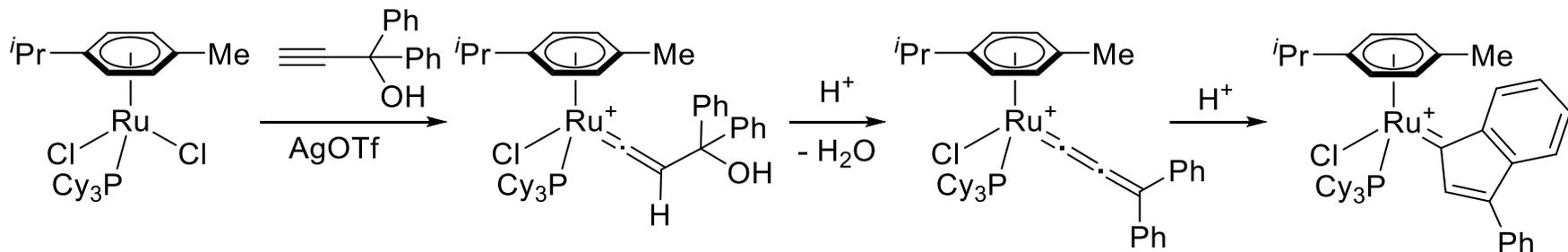
ビニリデン錯体の生成



4 電子供与

2 電子供与

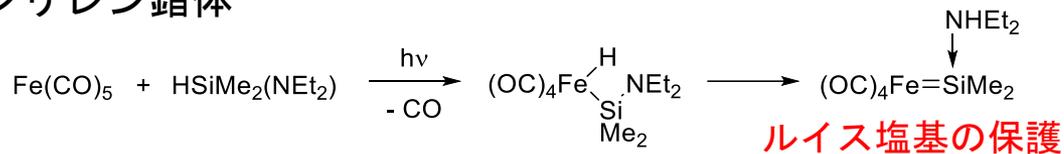
アレニリデン錯体



オレフィンメタセシス触媒

シリレン錯体

シリレン錯体

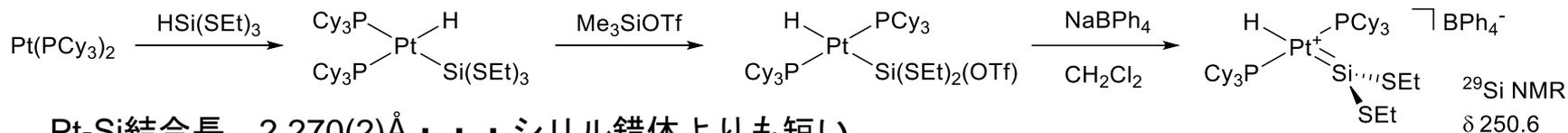


金属d軌道からケイ素p軌道への逆供与はカルベン錯体より弱い

ケイ素:

塩基フリーのシリレン錯体

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

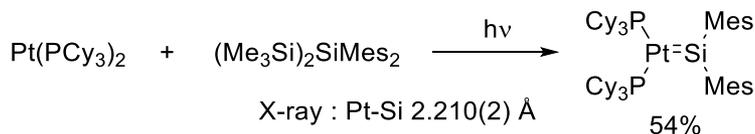


T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801
T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884

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)

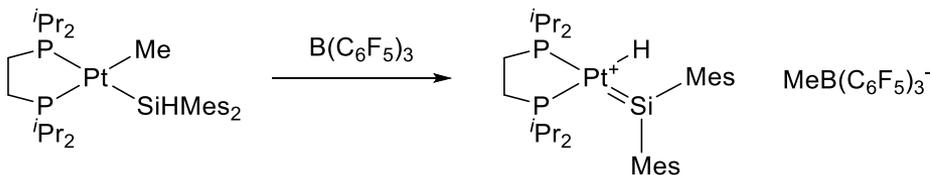
硫黄のπ-供与による安定化、Ptのπ-供与は弱い

シリレン錯体の合成



Pt(0) 錯体とオリゴシランとの光反応。
Si-Siの切断によりシリレン錯体が生成。

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

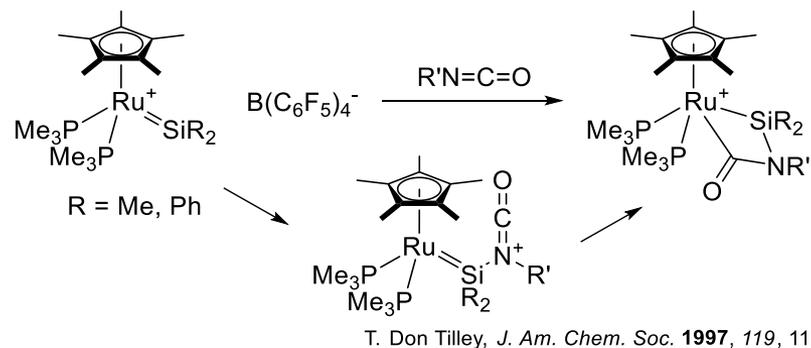


ルイス酸によるMe基の引き抜きと1,2-水素移動

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

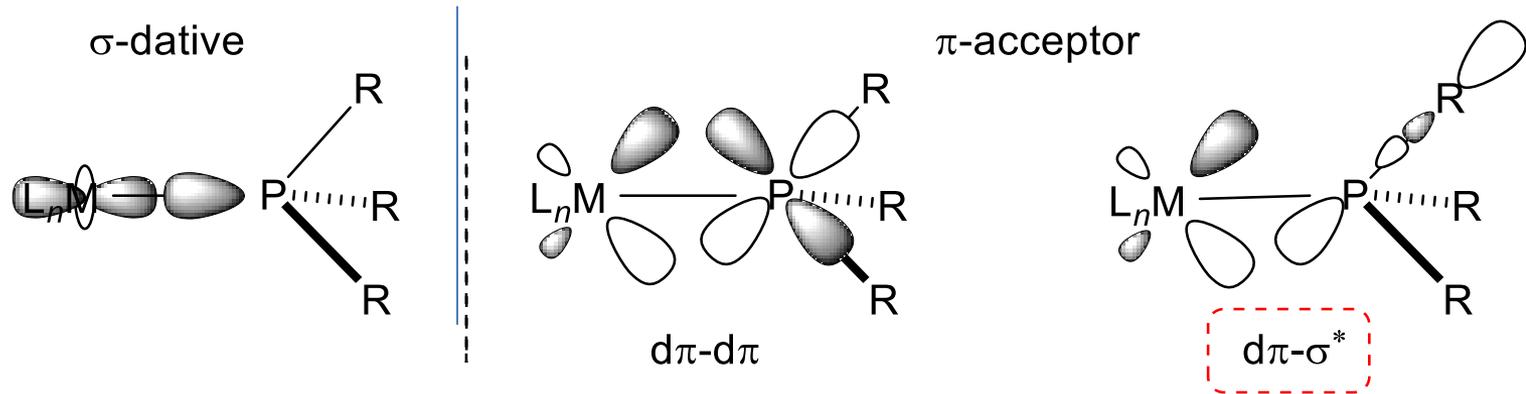


カルベン錯体よりも反応性が乏しい。
ルテニウムシリレン錯体ではアルケン、アルキンとの[2+2]環化反応が起こらない。

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



	alkyl	aryl	alkoxide	halide	
electronegativity	low			high	— σ*(P-C)
d and σ* orbital levels	high			low	— σ*(P-N)
π-acceptor	low			high	— σ*(P-O)
					— σ*(P-F)

π受容性の大きさ : $\text{PMe}_3 = \text{P}(\text{NR}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{P}(\text{OAr})_3 < \text{PCl}_3 < \text{PF}_3 \sim \text{CO}$

$\text{P}(\text{NR}_2)_3$ のπ受容性が低いのは、 NR_2 の不対電子が $\text{d}\pi\text{-}\sigma^*$ の相互作用を阻害

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：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

ホスフィンの電子供与性が強まる

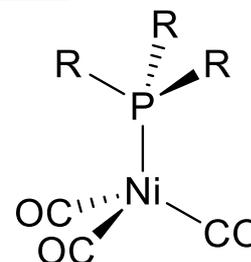
→ NiからCOへの逆供与が強まる

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
アリールホスフィン
ホスファイト

酸素と反応しやすい
空気に安定



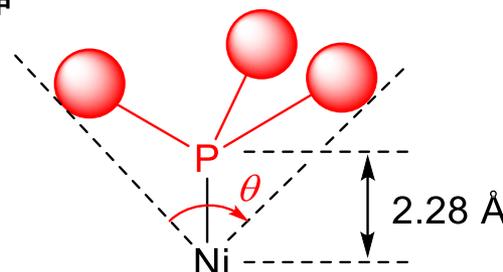
d¹⁰ 18電子
四面体形

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}

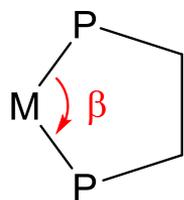
PR ₃	θ	ν_{CO}
PHPh ₂	128	2073
H ₂ Ph	101	2077
PH ₃	87	2083
P(C ₆ F ₅) ₃	184	2090
PCl ₃	124	2097
PF ₃	104	2111

ホスフィン配位子

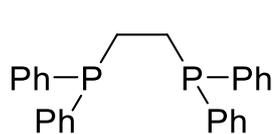
ジホスフィン配位子

キレート効果: 挟み角 (bite angle)

金属の軌道混成に影響

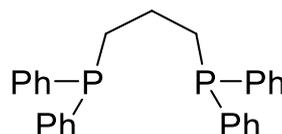


β



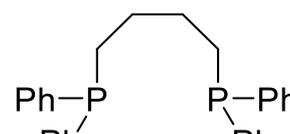
dppe:

83 ± 3



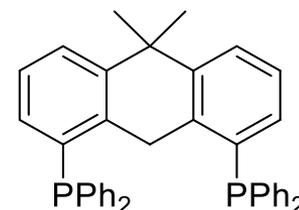
dppp

92 ± 4



dppb

97 ± 3



Xantphos

104.6

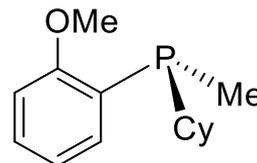
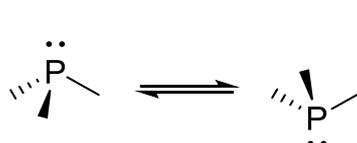
dppe = 1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethane

リン原子の反転

反転エネルギー

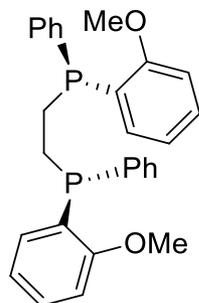
NH_3 : 25 kJ mol^{-1}

PH_3 : 155 kJ mol^{-1}

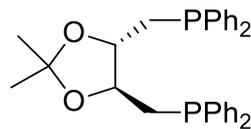


P-キラル(P-chiral)ホスフィンの最初の例

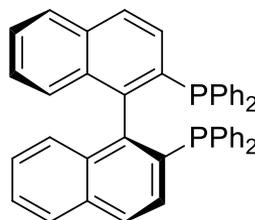
キラルジホスフィン



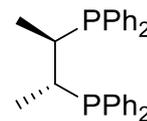
DIPANP



DIOP



BINAP



CHIRAPHOS

アルケン $R_2C=CR_2$

配位様式 Dewar-Chatt-Duncanson モデル

side-on 配位

π -Back donation (π 逆供与)

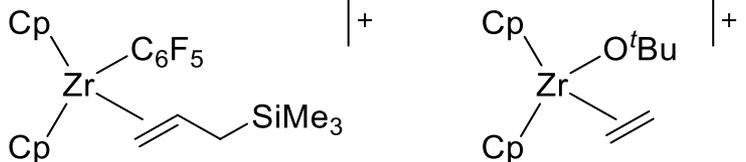
C=C結合を弱める

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

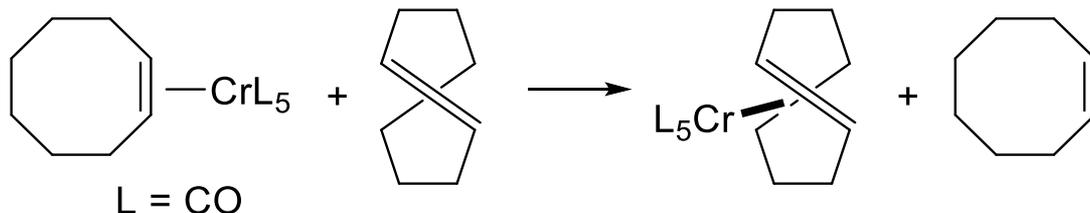
⇔Pd(II) との相互作用は弱い

+ 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

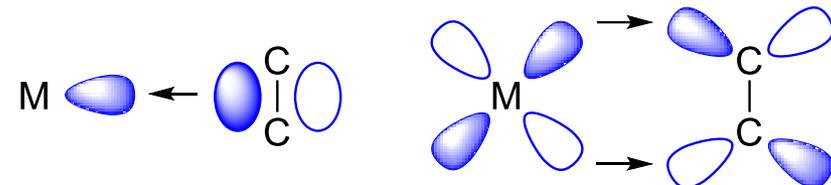
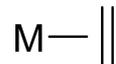
d^0 のオレフィン錯体・・・重合反応の中間体



歪が大きいアルケンの方が強く配位

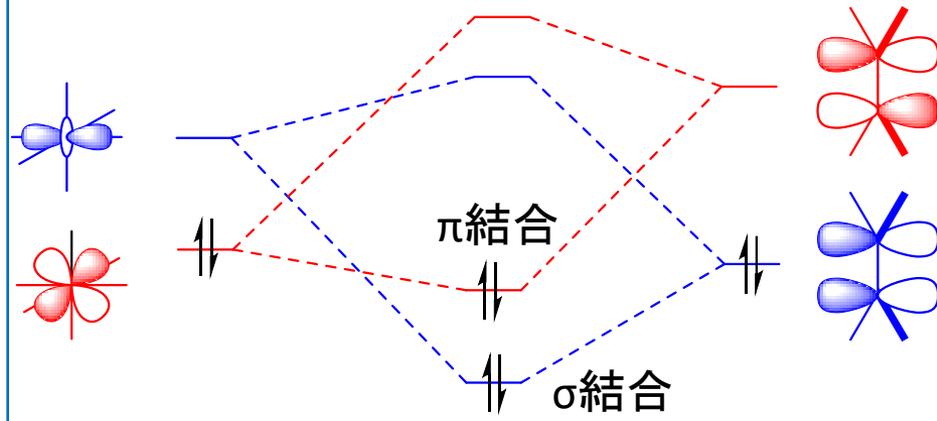


軌道相互作用

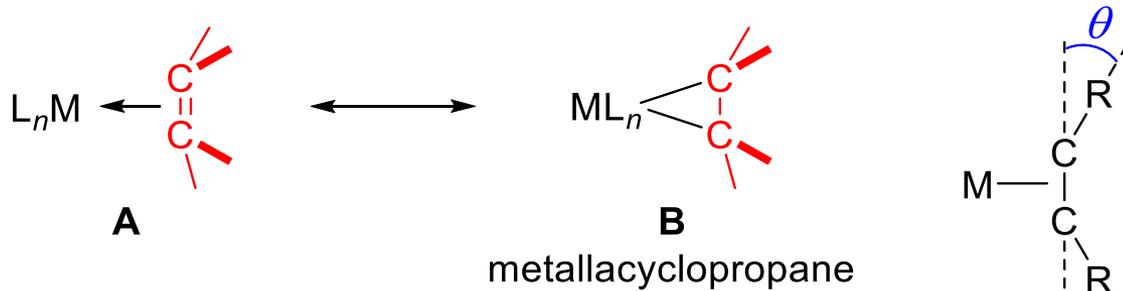


σ 供与

π 逆供与



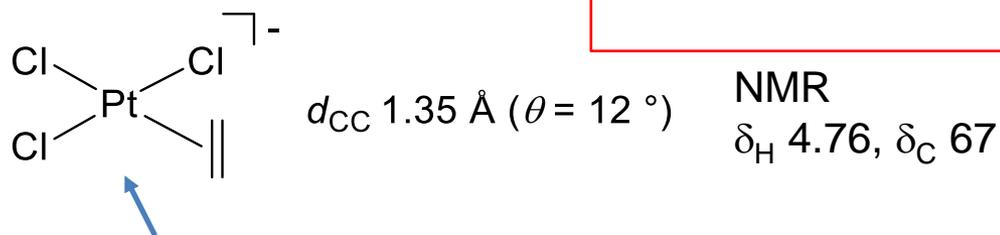
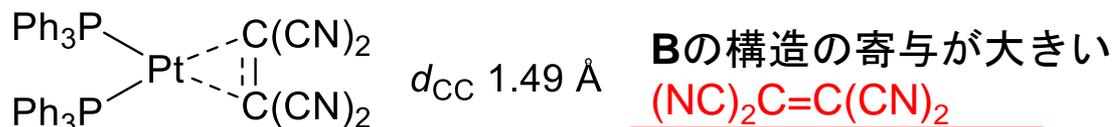
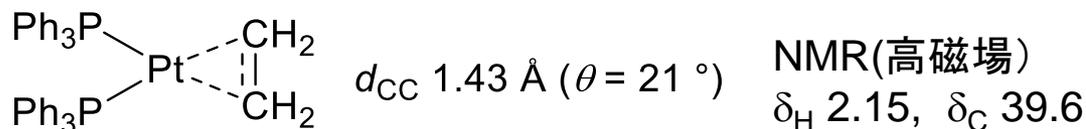
アルケン錯体の構造



π 逆供与の大きさの指標
後退角が小さい

後退角

→



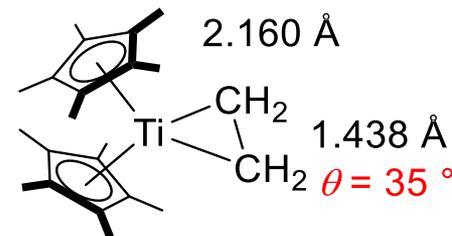
Aの構造の寄与が大きい

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



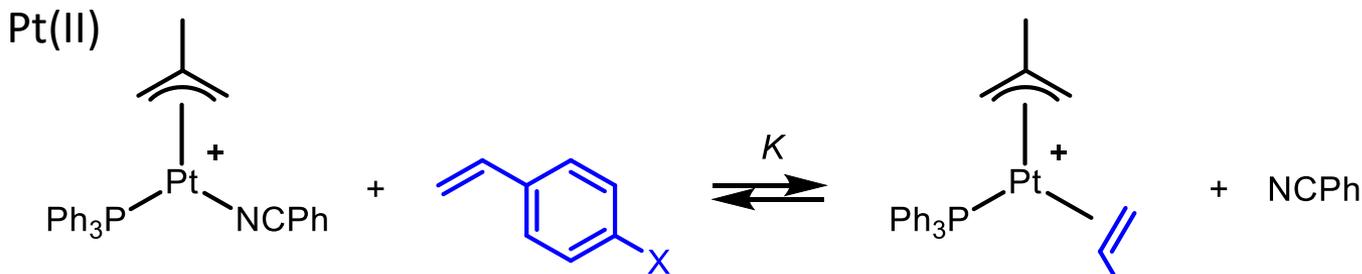
前期遷移金属

高いd軌道エネルギー準位

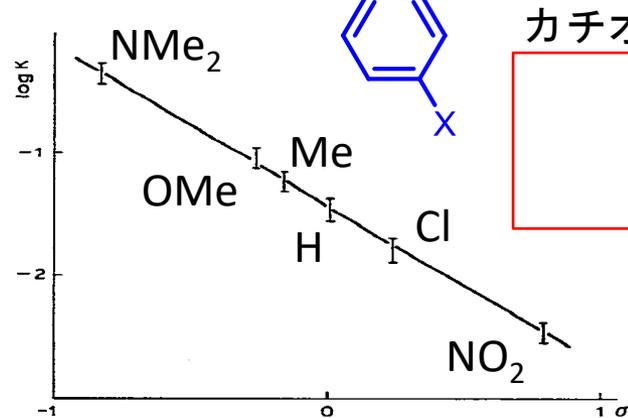
・・・効果的な π 逆供与

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)



カチオン性Pt錯体。

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

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



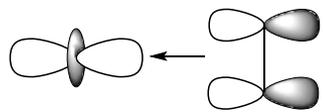
	K	D (kcal/mol)
Ni	300	38.0
Pt	0.22	22.8
Pd	0.013	19.8

結合解離エネルギーと一致

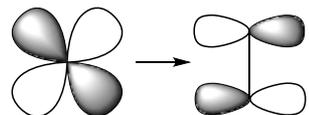
Ptのd軌道エネルギー準位がPdよりも高いため
(相対論効果)、 π 逆供与が強まる

D: M-C₂H₄の結合解離エネルギー

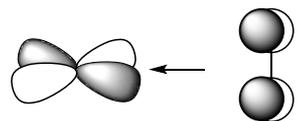
アルキン



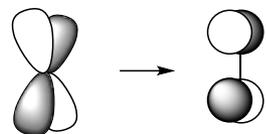
MC₂配位平面に平行なin-plane π軌道からの供与
2電子供与



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

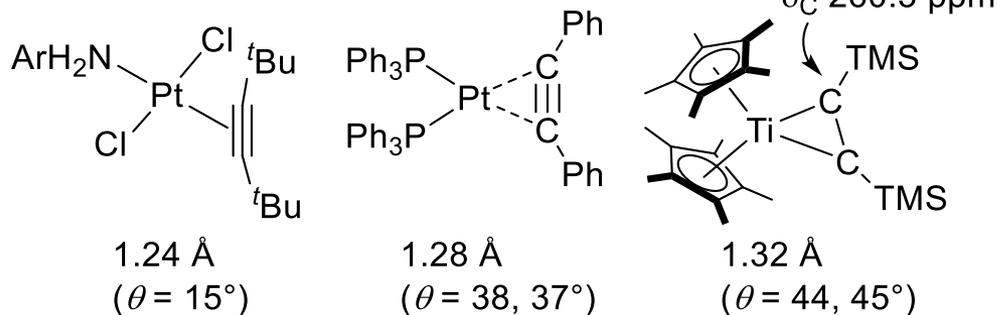
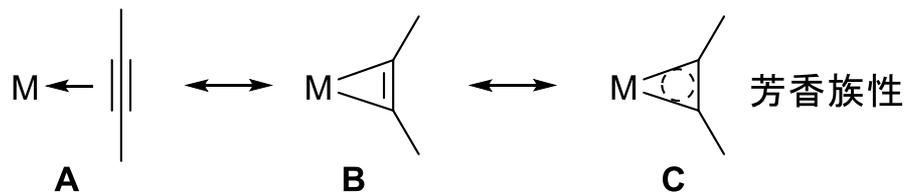


δ対称性
軌道の重なりは小さい

¹³C NMR

2電子供与 100-150 ppm

4電子供与 190-250 ppm

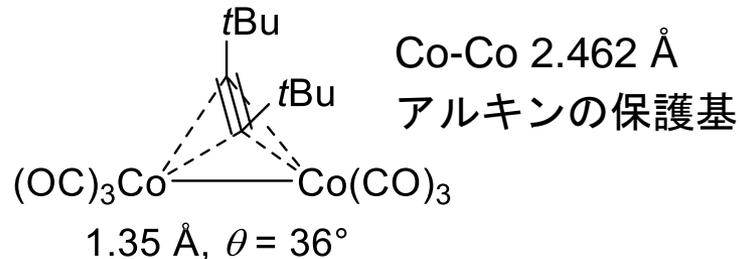


Organometallics **2010**, 29, 76

ベンザイン



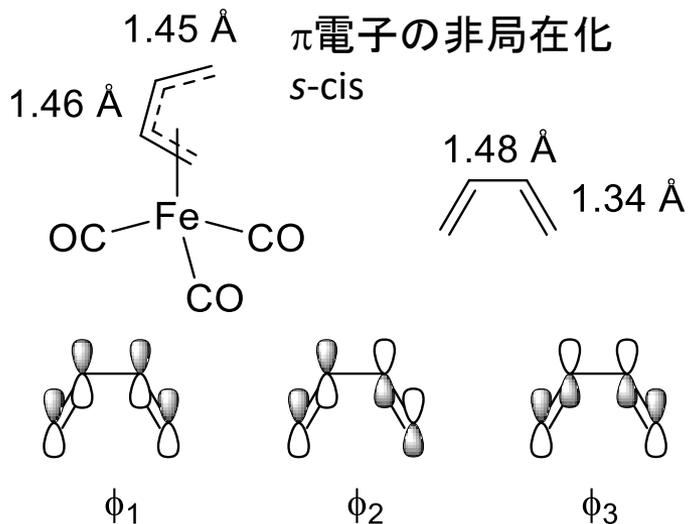
2核コバルト錯体



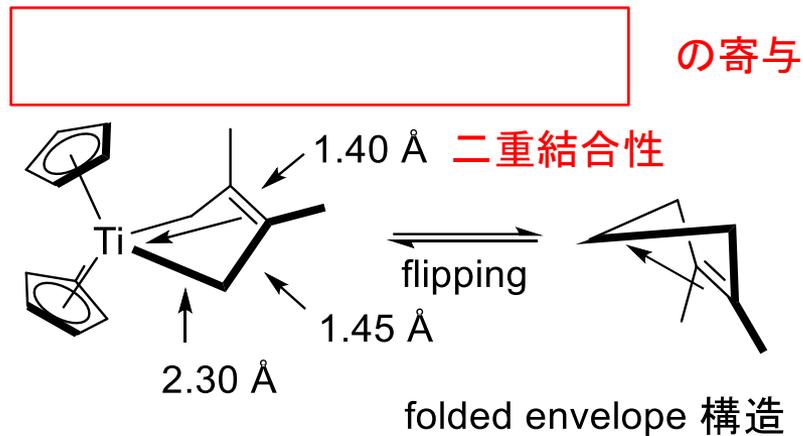
JACS. **1976**, 98, 1774, *IC* **1986**, 25, 1830

(参考) PhC≡CPh (1.198Å)、PhHC=CPhH (1.341 Å)

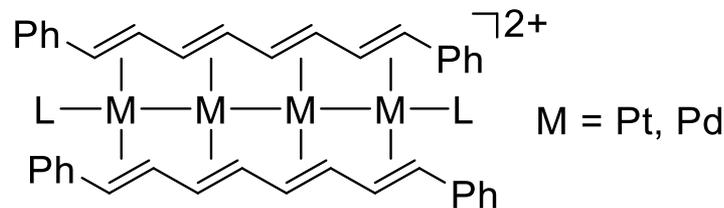
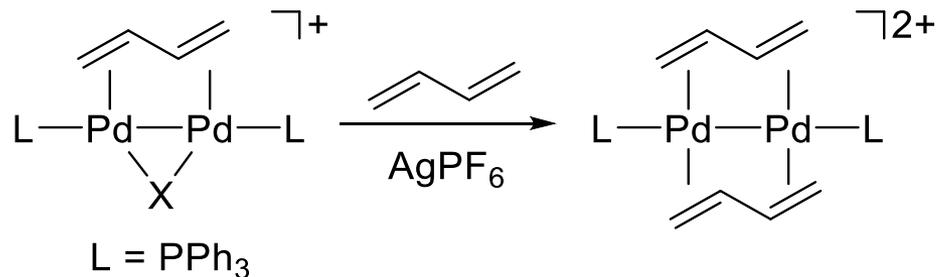
ジエン



前期遷移金属

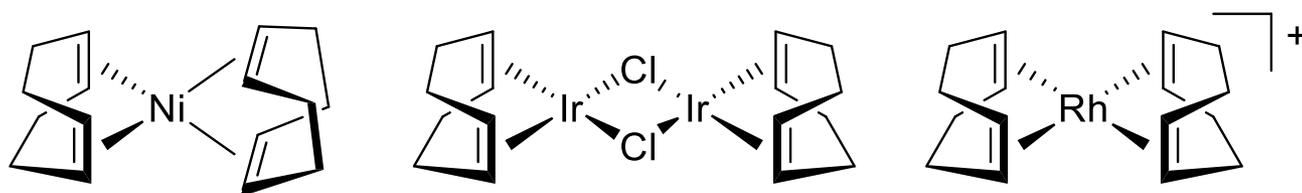


架橋ジエン配位子



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

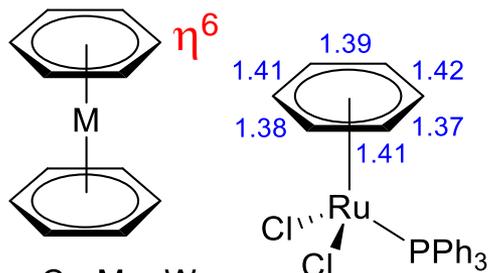
二座キレート配位子



触媒前駆体として有用
安定な錯体を形成

アレーン錯体

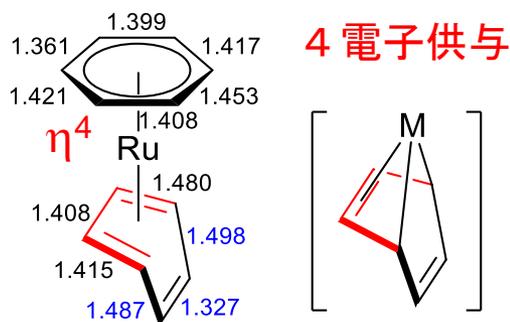
η^6 -アレーン錯体



M = Cr, Mo, W

Polyhderon, **1995**, 14, 3147

η^4 -アレーン錯体

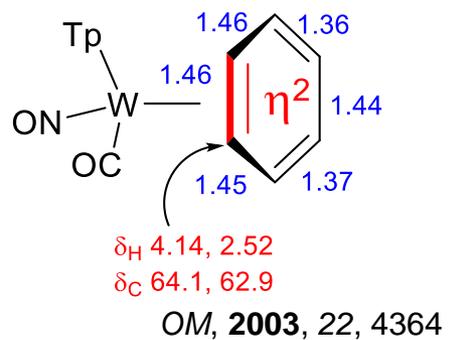


4 電子供与

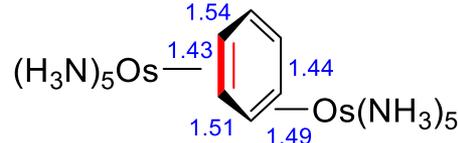
d^8 , 18電子錯体

ACIE, **1971**, 10, 556

η^2 -アレーン錯体

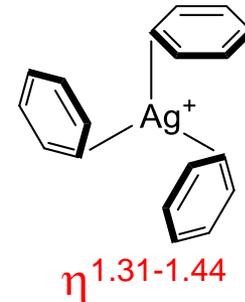


OM, **2003**, 22, 4364



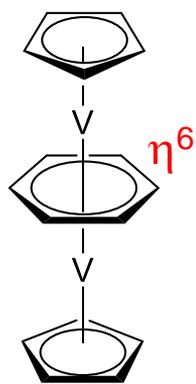
IC, **1990**, 29, 567

η^1 -アレーン錯体



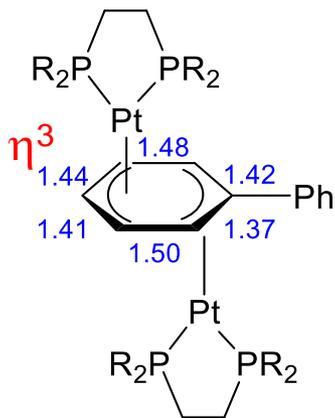
OM, **2005**, 24, 4842

Bridging benzene



C-C(av) 1.44 Å

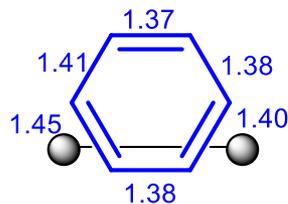
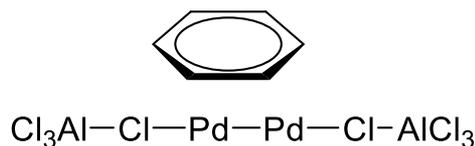
JACS, **1983**, 105, 5479



pseudo-chair conformation

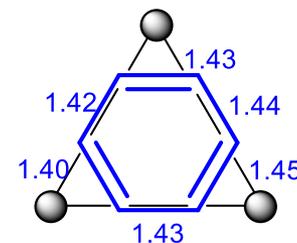
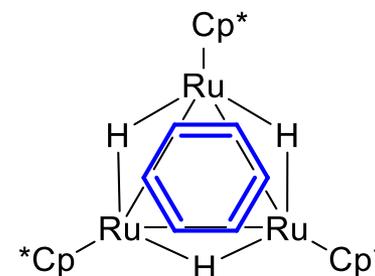
JACS, **2002**, 105, 5479

Binuclear Sandwich



JACS, **1970**, 92, 289

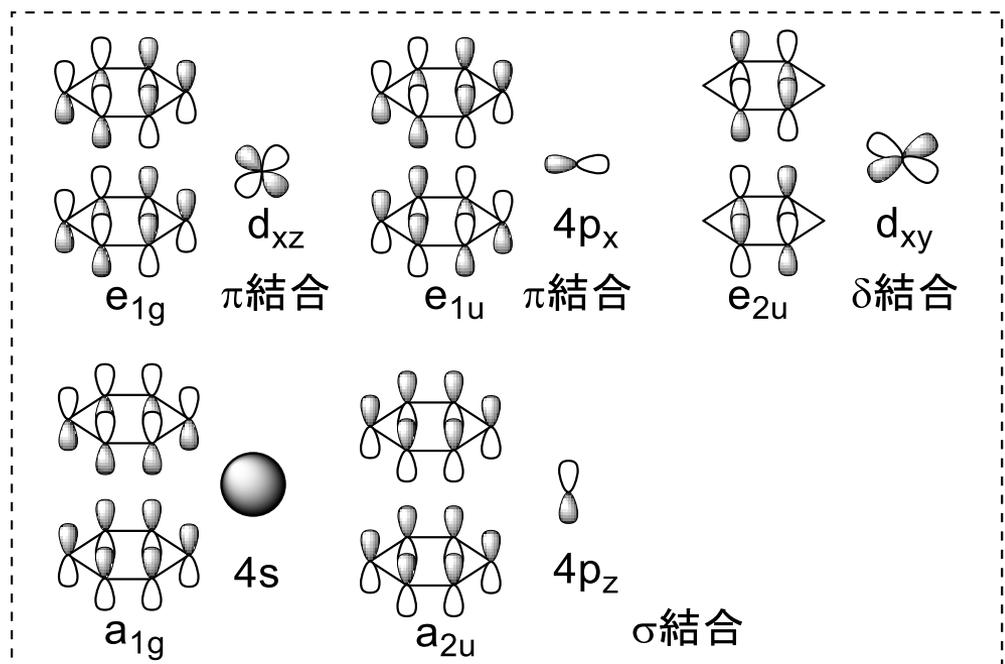
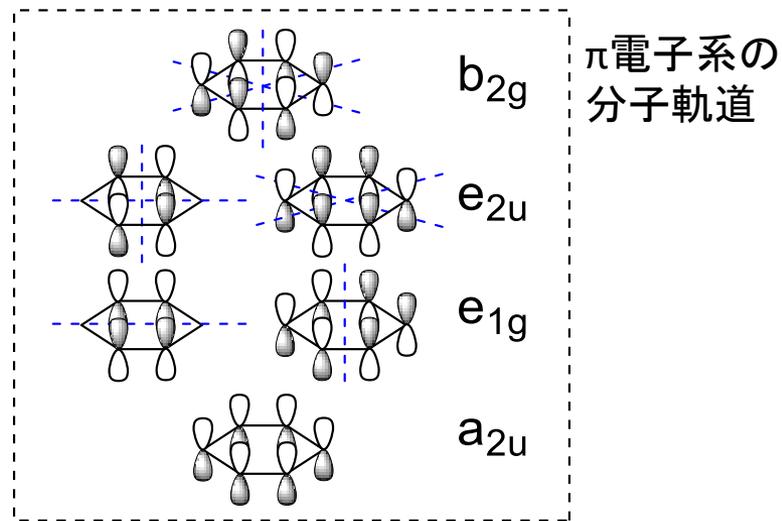
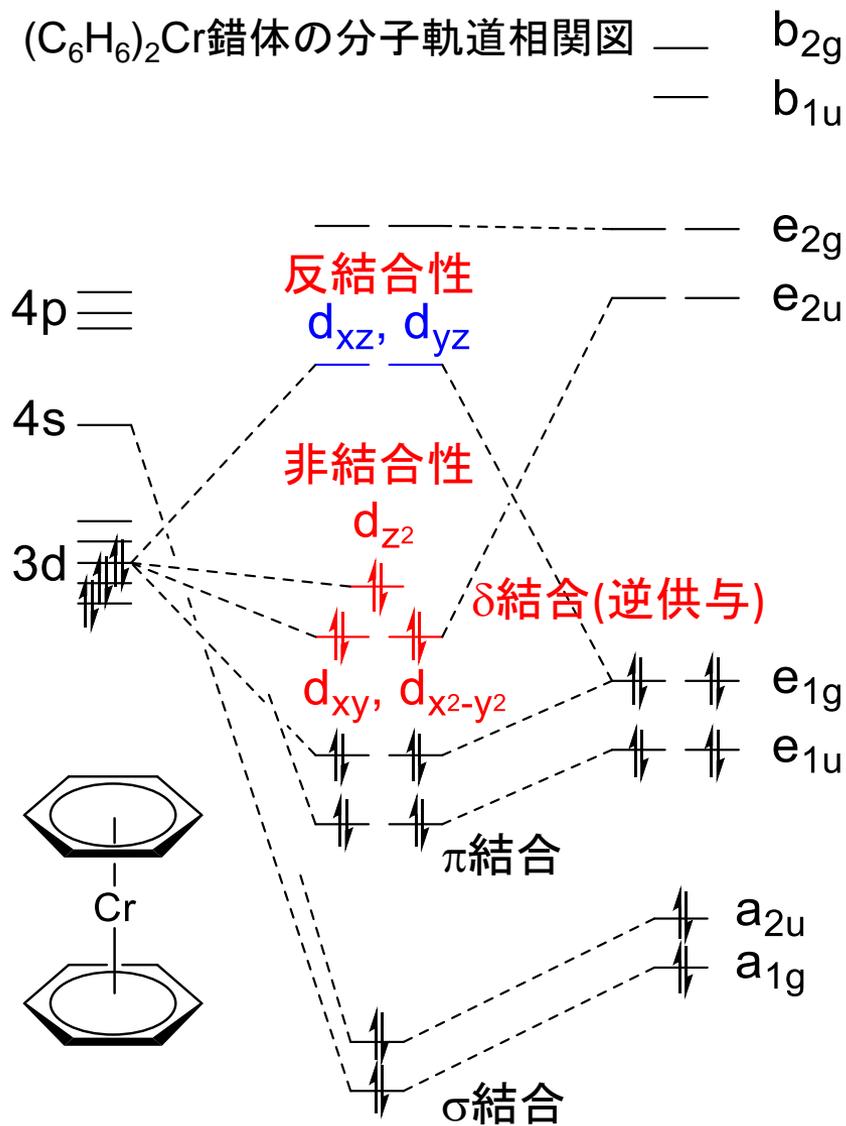
Face-Capping Benzene



JACS, **1997**, 119, 625

アレーン錯体

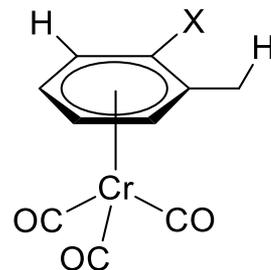
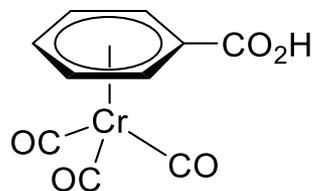
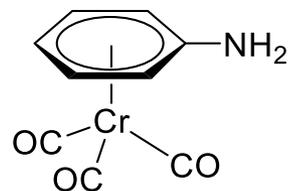
(C₆H₆)₂Cr錯体の分子軌道相関図



2つのベンゼンの a_{2u} から、 a_{1g}, a_{2u} の配位子軌道を形成。 e_{1g}, e_{1u} も同様。

アレーン錯体の反応

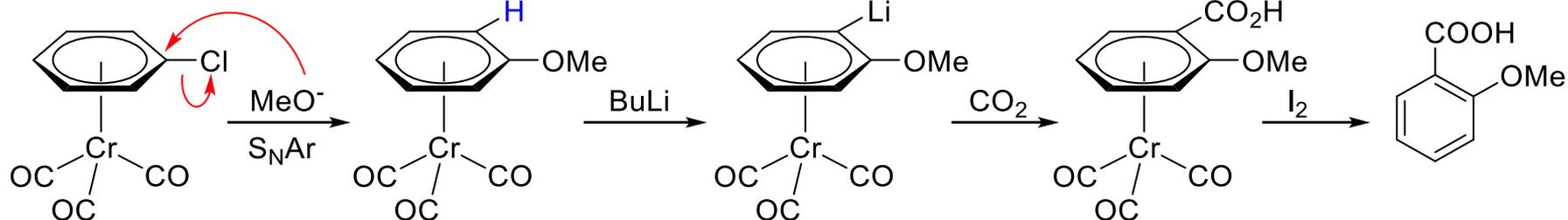
配位により、ベンゼン環の電子密度は低下



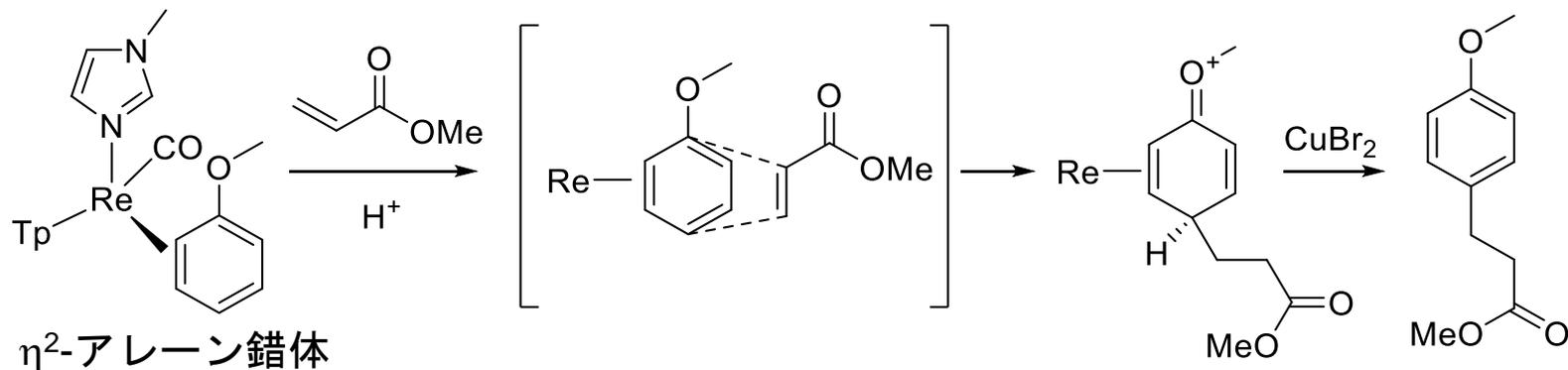
H : 酸性度向上
X : 置換活性向上



酸性度



ジエンとしての反応

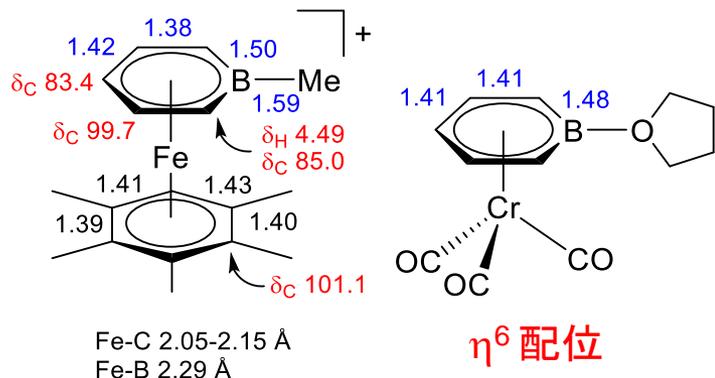


η^2 -アレーン錯体

ヘテロアレーン錯体

1 3 族元素

Boratabenzene

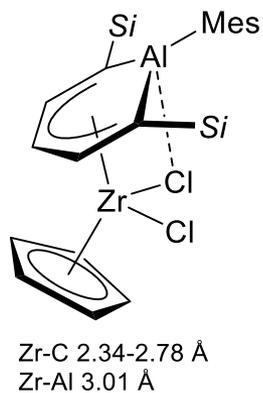


$C_5H_5BR^-$: アニオン性
 η^6 配位平面構造

OM, 1993, 12, 2660

ACIE, 1997, 36, 267

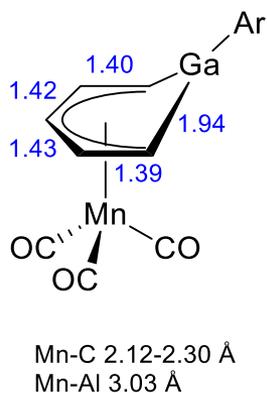
Aluminabenzene



η^5 配位

OM, 2015, 34, 813

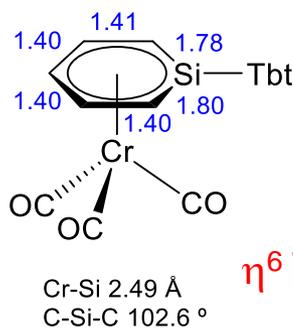
Gallatabenzene



η^5 配位

1 4 族元素

Silabenzene

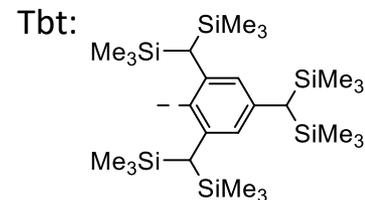
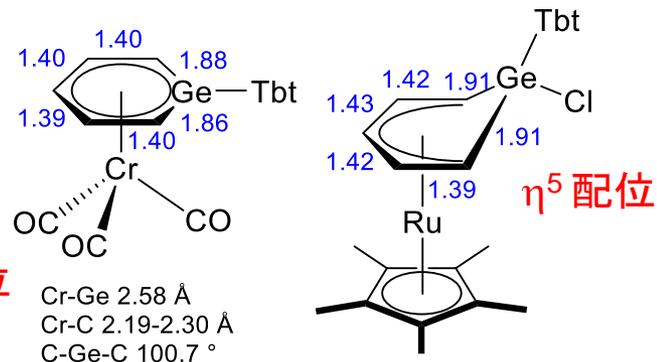


カルボニルへの π -逆供与
ベンゼン錯体 $(C_6H_6)Co(CO)_3$ よりも強い

OM, 2005, 24, 6141

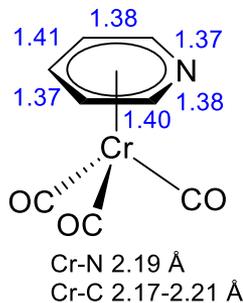
ACIE, 2003, 42, 115

Germabenzene



1 5 族元素 η^6 配位

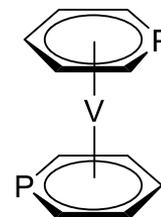
Pyridine



一般的にはNの単座配位

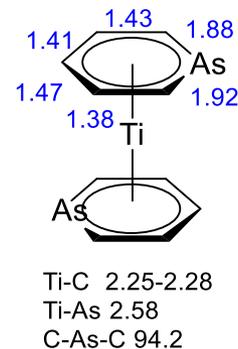
Acta Cryst. Sec. C
1994, 1669

Phosphabenzene



ACIE, 1991, 30, 547

Arsenine



OM, 1999, 18, 1495