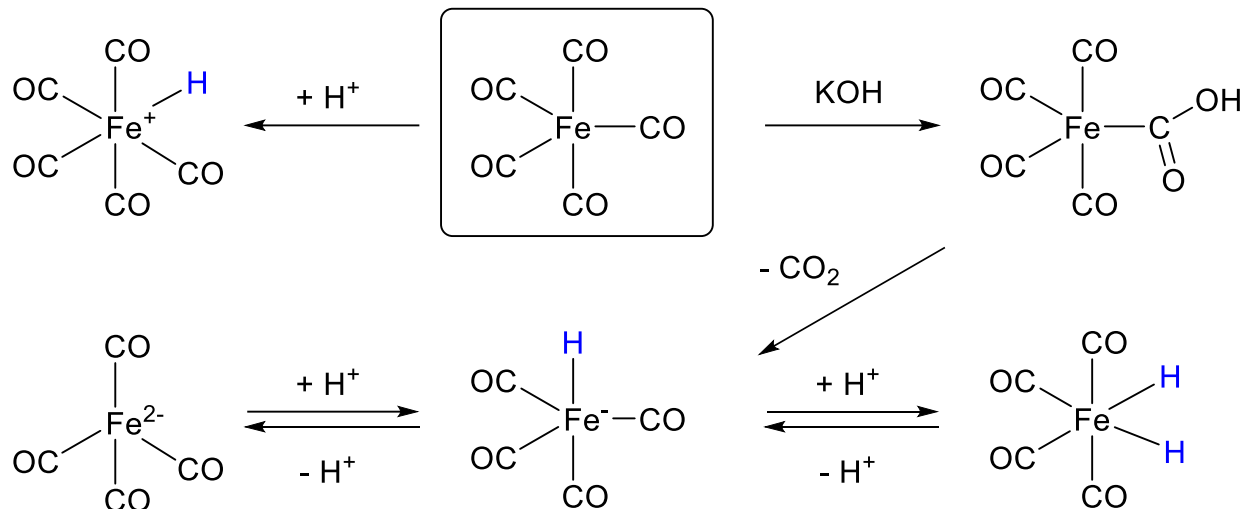


The first example : cis-FeH₂(CO)₄



Walter Hieber (1931)

・ヒドリド :

・M-H結合解離エネルギー 240 – 350 kJ/mol程度

・赤外吸収 : 1800 – 2100 cm⁻¹

M-Hの極性;

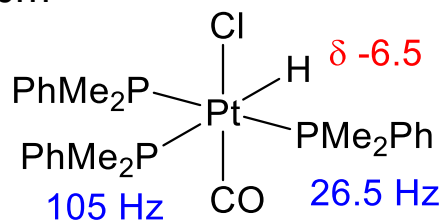
強度 IrH₅(PMe₃)₂ (強), CoH{P(OPh)₃}₄ (弱)

架橋ヒドリド (M-H-M) : 1000-1550 cm⁻¹

・¹H NMR : δ -3 ~ -25 ppm

リンとのカップリング

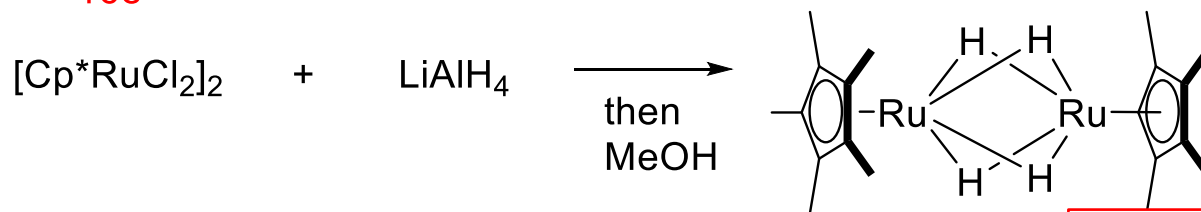
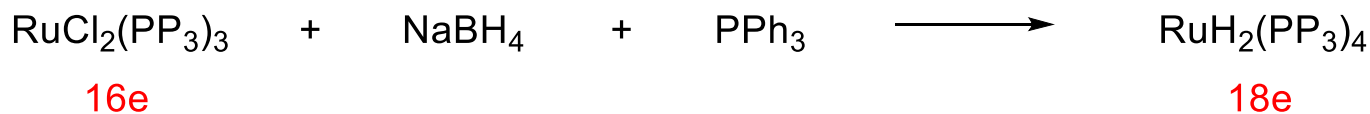
トランス位 > シス位



Hydride	δ, ppm	Hydride	δ, ppm
H ₂ ZrCp* ₂	7.46 ← d ₀	HReCp ₂	-12.8
H ₃ NbCp ₂	12.6, 13.5	[HFeCp ₂] ⁺	-2.1
H ₃ TaCp ₂	-1.65, -3.02	[HRuCp ₂] ⁺	-7.2
H ₂ MoCp ₂	-8.76	HMn(CO) ₅	-7.5
H ₂ WCp ₂	-12.28	HRe(CO) ₅	-5.66
[H ₃ WCp ₂] ⁺	-6.08, -6.44	H ₂ Fe(CO) ₄	-11.1
		H ₂ Ru(CO) ₄	-7.62
[Ru ₆ (μ ₆ -H)(CO) ₁₈] ⁻	δ +16.4	H ₂ Os(CO) ₄	-8.84

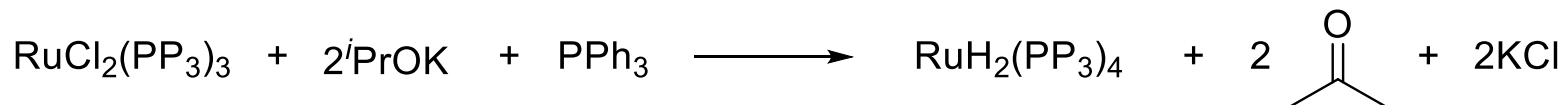
ヒドリド錯体の合成

遷移金属ハロゲン化物とヒドリド試薬

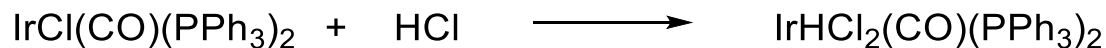


$\mu\text{-H}$

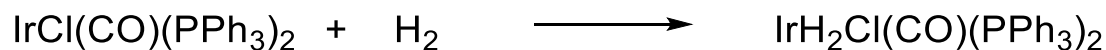
遷移金属ハロゲン化物とアルコキシド



プロトン化



水素分子の酸化的付加



ヒドリド錯体の酸性度

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

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

pKの増大

Cr < Mo < W

Mn < Re

Fe < Ru < Os

電子供与性置換基を導入

CO → PR₃

Cp → Cp*

CpCr(CO)₃H 13.3

CpCr(CO)₂(PPh₃)H 21.8

Cp*Cr(CO)₃H 17.0

カチオン性ヒドリド錯体

強酸性

Fe(CO)₃(PCy₃)₂H⁺ pKa = 4.4

Cp*Ru(dppm)H₂⁺ pKa = 8.8

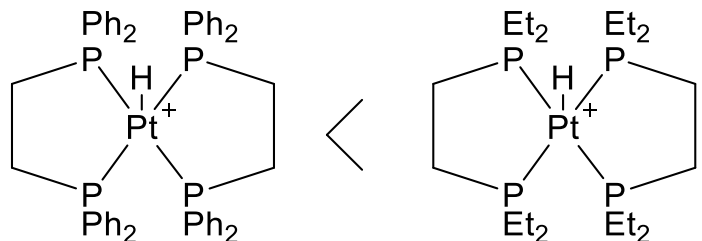
(HClに匹敵)

強塩基との反応・・・脱プロトン化が進行

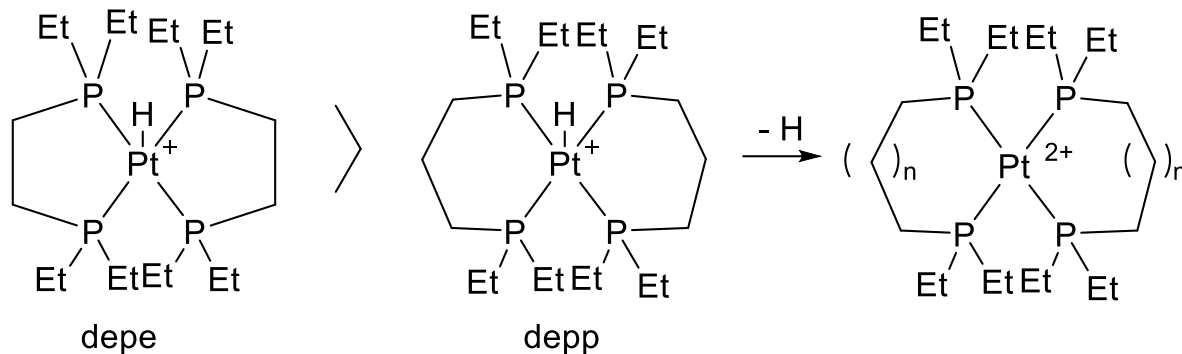


ヒドリド性 : $M^{\delta+} - H^{\delta-}$

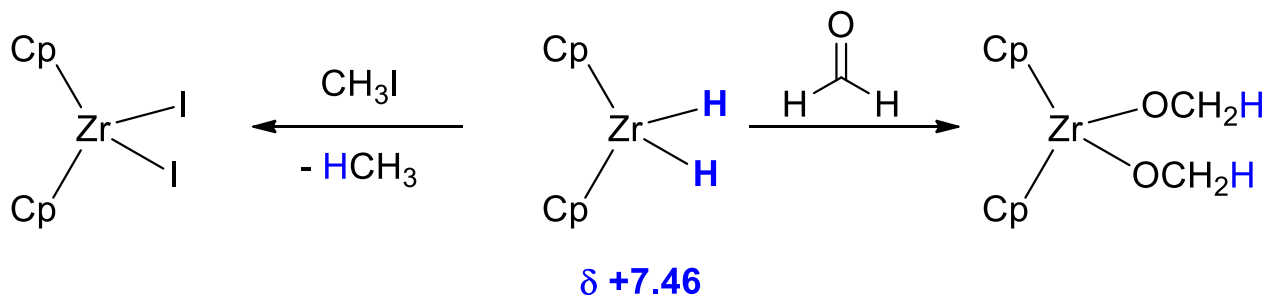
配位子の電子供与性



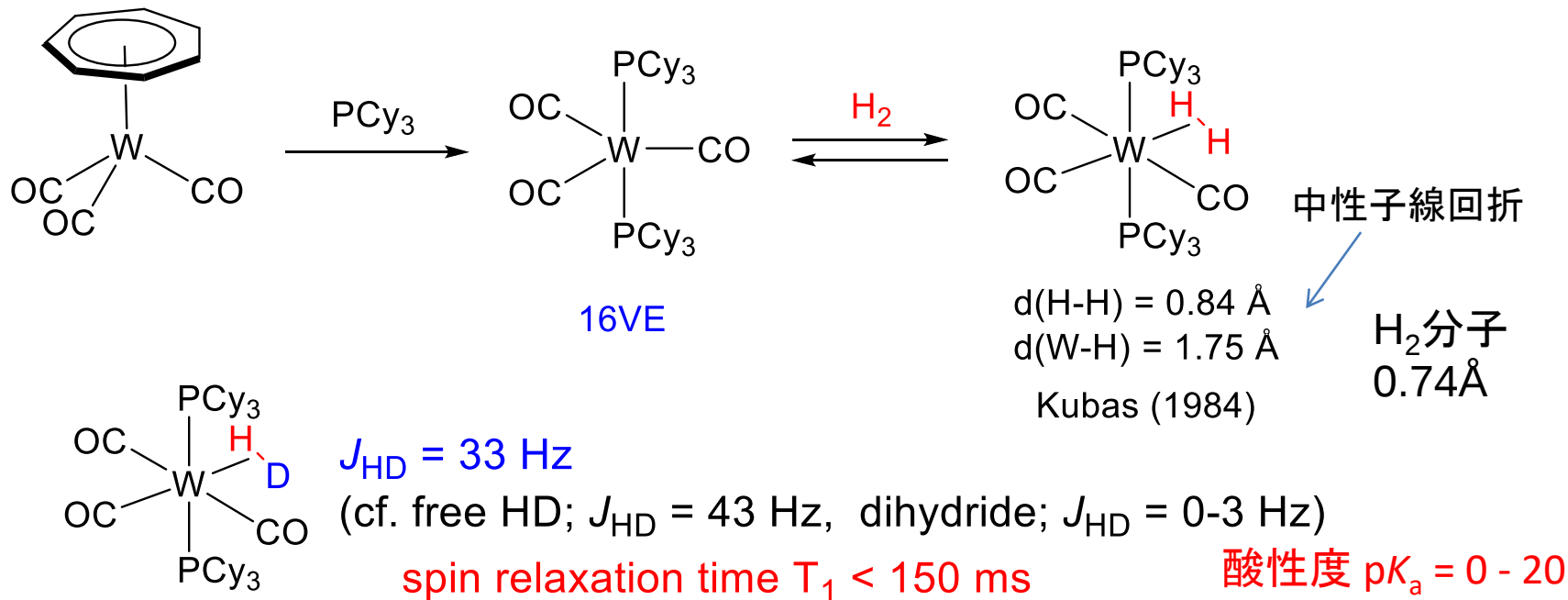
環サイズ



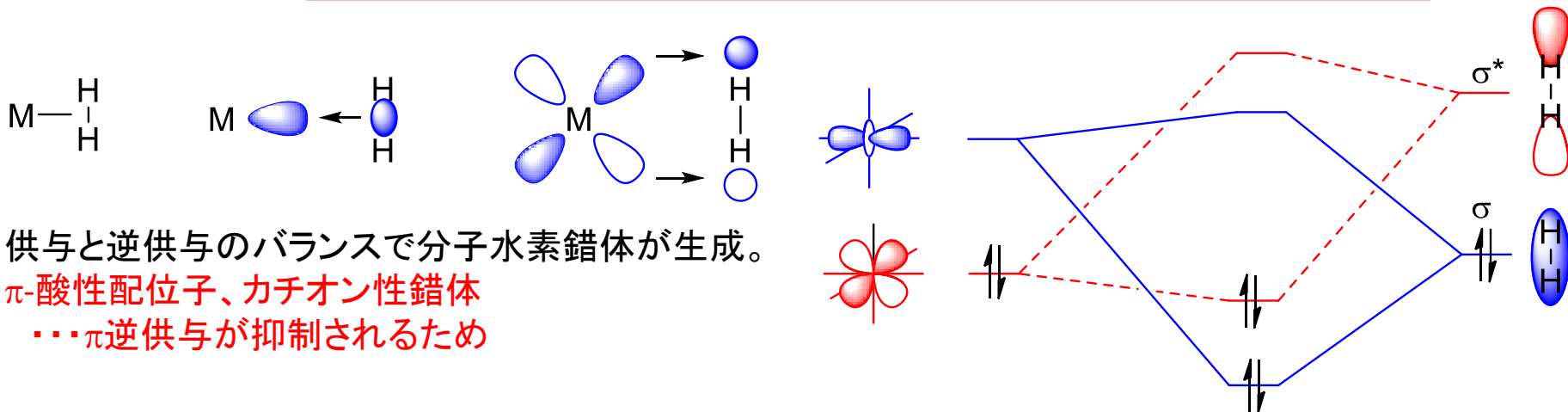
前周期遷移金属(電気陽性)では、ヒドリド性増加



分子水素錯体



NMRの縦緩和時間 T_1 (Crabtree)



アルキル錯体

金属と共有結合形成 (σ 対称性軌道)

結合解離エネルギー 130 ~ 330 kJ/mol^{a)}

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

電子吸引性置換基 (CF_3) ... 金属—炭素結合の分極が増加し、結合が強くなる

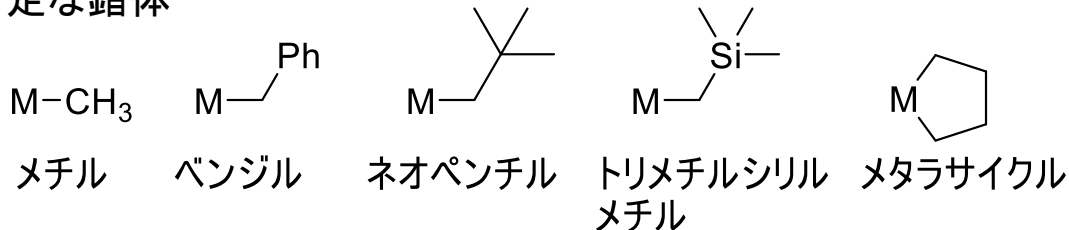
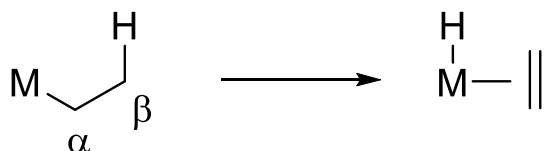
3d金属 < 4d金属 < 5d金属

アルキル、アリール錯体の安定性

結合解離エネルギー + 還元的脱離、 β -水素脱離などの反応にも影響

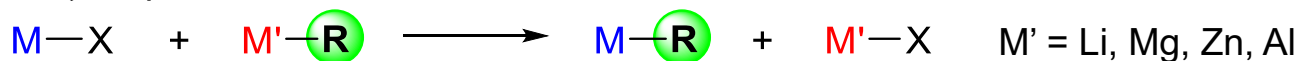
β -水素脱離

安定な錯体

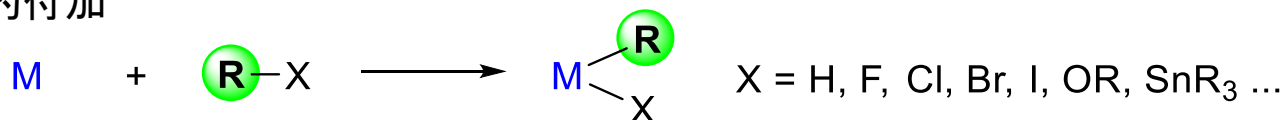


アルキル錯体の合成

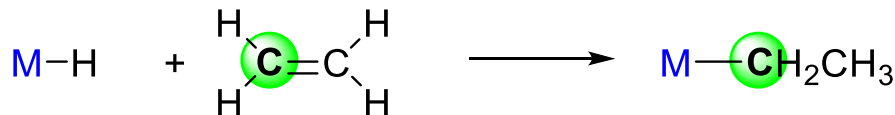
トランスメタル化



酸化的付加



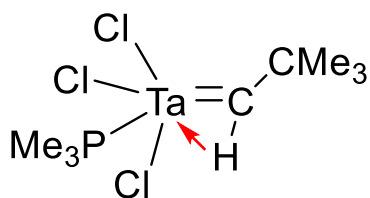
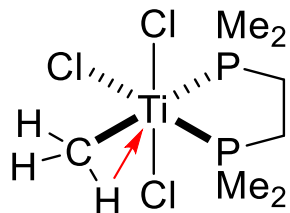
挿入反応



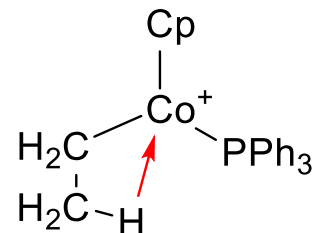
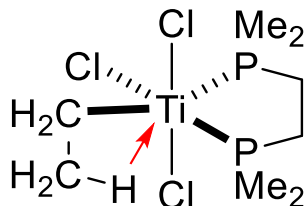
a) Transition metal-hydrogen and metal-carbon bond strengths: the keys to catalysis, J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 629.

アゴスティック(agnostic)相互作用

αアゴスティック相互作用



βアゴスティック相互作用



C-H結合で金属
にキレート配位

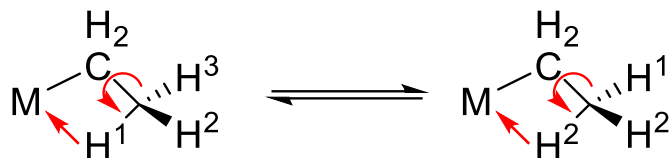
アゴスティック相互作用の結合エネルギーは水素結合と同程度

金属-水素結合: ヒドリド錯体のM-Hよりも15~20%程度長い

金属-炭素結合: 2~3 Å

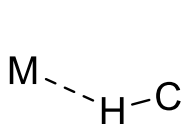
IRスペクトル: C-H伸縮振動 2700 – 2350 cm⁻¹ (低波数シフト)

¹H NMR スペクトル: δ 0 ~ -15 ppm, ¹J_{CH} = 75~100 Hz (sp³: 120-130 Hz)

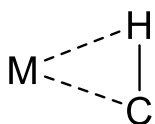


...アルキル基の水素間で交換
→ ¹J_{CH}は平均値となる

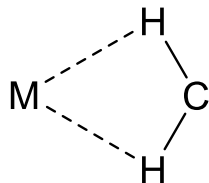
C-H結合の分子内相互作用



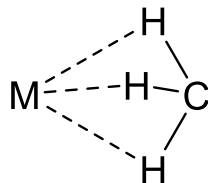
η¹-H



η²-C,H



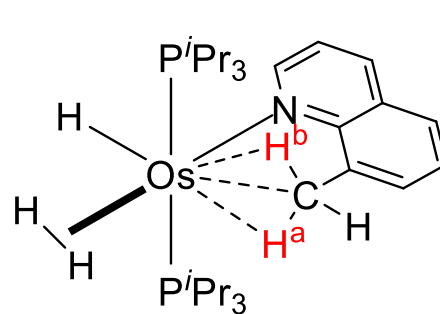
η²-H,H



η³-H,H,H

水素のみ

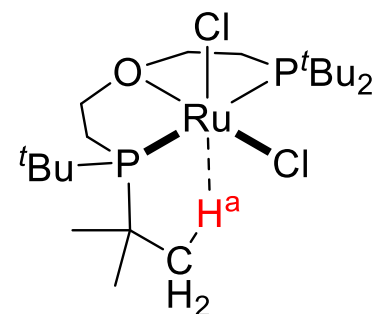
炭素・水素の両方で相互



Os-C 2.673(4)

Os-H^a 2.01(4)

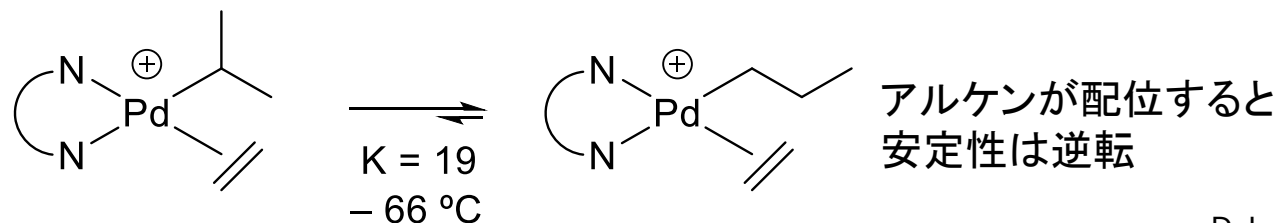
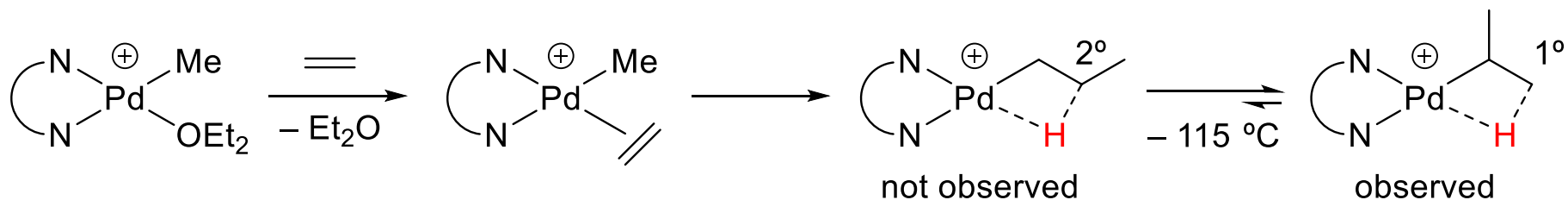
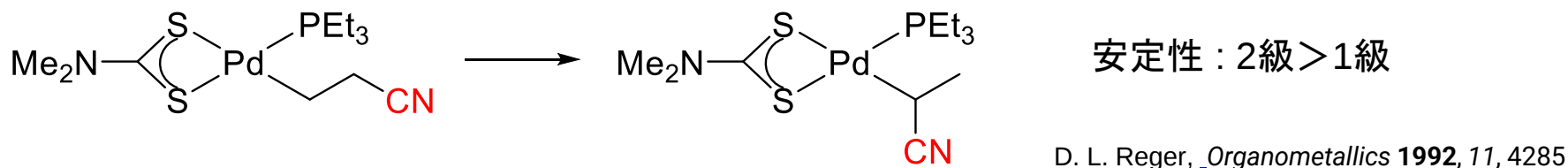
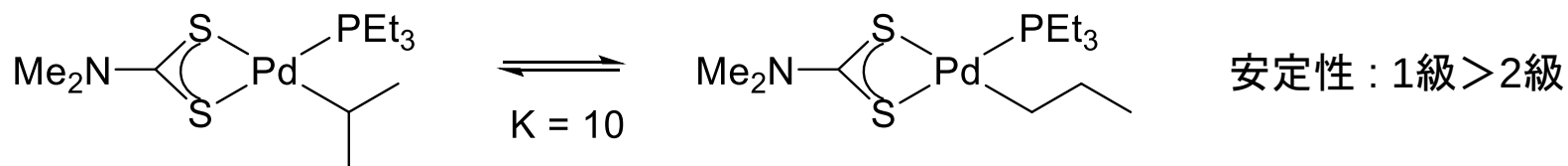
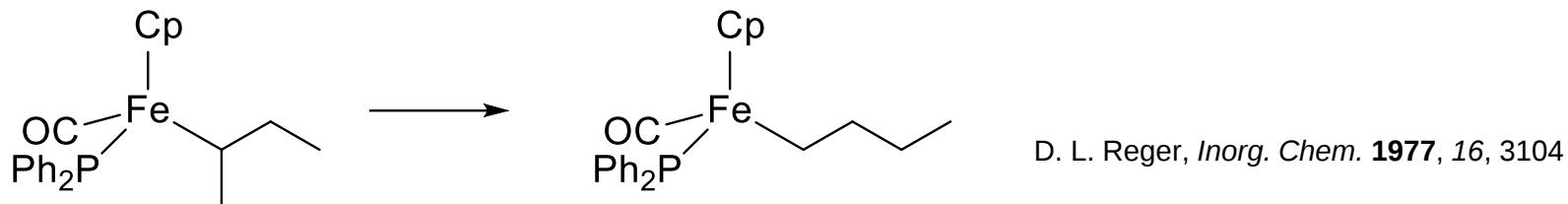
Os-H^b 2.75(4)



Ru-H^a 2.23

アルキル錯体の性質

アルキル錯体の性質



NN: ジイミン配位子

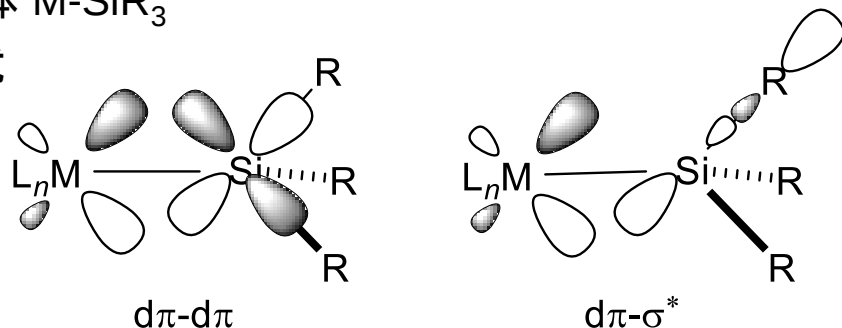
Pd: 電子不足

D. L. Reger, *Organometallics* **1992**, 11, 4285

シリル錯体

シリル錯体 $M-SiR_3$

結合様式



後期遷移金属錯体

実測値は、計算値(共有結合半径)よりも短い

	M-Si (Å)	
	実測値	計算値
$Mn(SiMe_3)CO_5$	2.497(5)	2.63
$CpFe(SiCl_3)(CO)_2$	2.252(3)	2.51
$Co(SiF_3)(CO)_4$	2.226(5)	2.51
$Co(SiCl_3)(CO)_4$	2.254(3)	2.51
$Co(SiH_3)(CO)_4$	2.381(4)	2.51
$RhHCl(SiCl_3)(PPh_3)_2$	2.203(4)	2.48
$Cp_2Zr(SiPh_3)Cl$	2.813(2)	2.63
$Cp_2Nb(SiMe_3)(\eta^2-C_2H_4)$	2.669(1)	2.67
$Cp^*Ta(SiMe_3)Cl_3$	2.669(4)	2.47

$d\pi-d\pi$ 相互作用は不利: Siの高いd軌道エネルギーレベルのため

前期遷移金属

実測値は計算値よりも長い傾向

d^0 の場合、 π 型の相互作用は存在しない

配位子とシリル基の立体反発

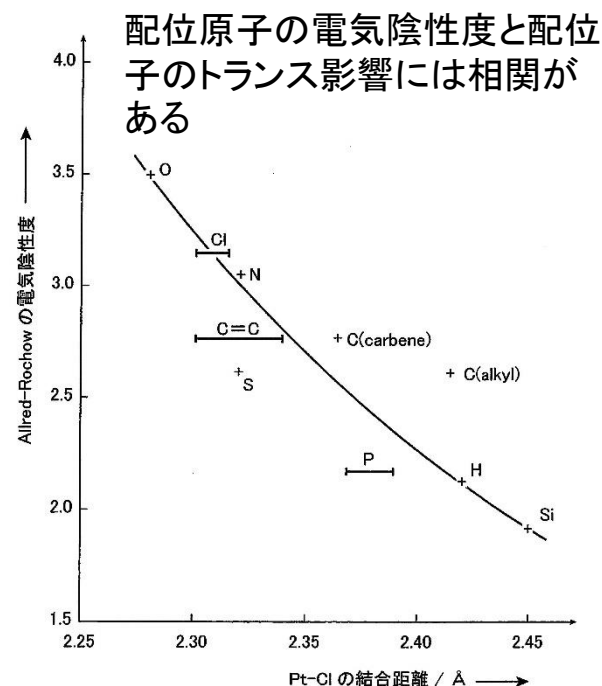
シリル基が遷移金属に及ぼす影響

トランス影響 (トランス位の金属—配位子結合長に及ぼす影響)

シリル配位子 > アルキル、ヒドリド配位子

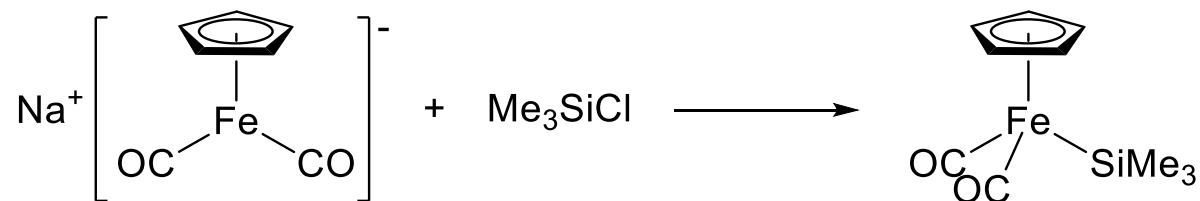
σ 電子供与性とトランス影響には相関あり。

シリル配位子は高い電子供与性配位子として作用。

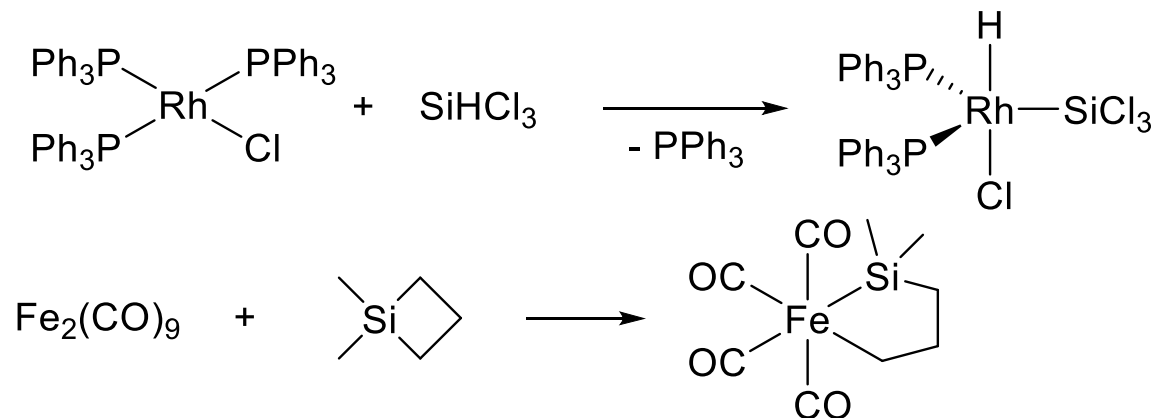


シリル錯体の合成

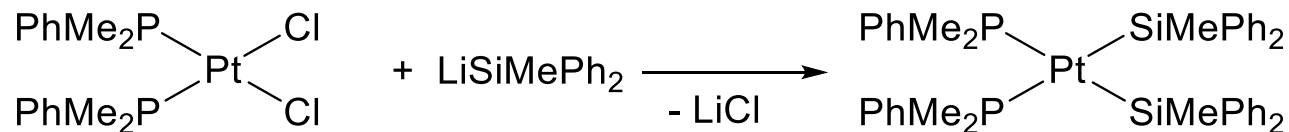
アニオン性錯体とクロロシラン



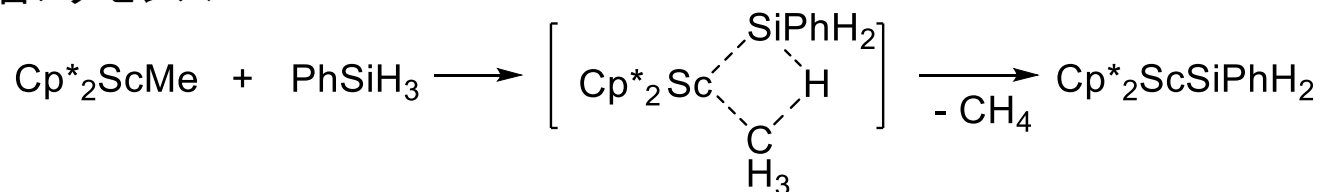
Si-H, Si-C結合の酸化的付加



シリルリチウムと金属ハライド

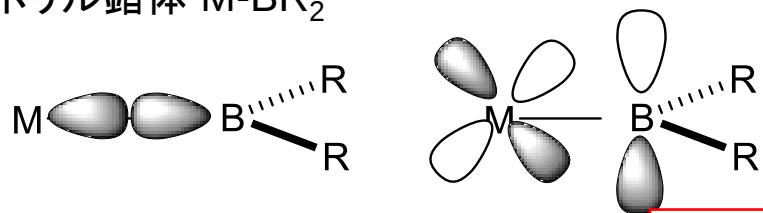


σ -結合メタセシス



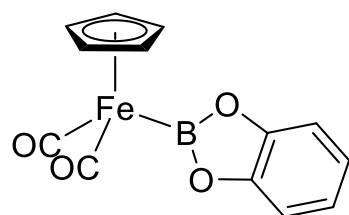
ボリル錯体

ボリル錯体 $M-BR_2$

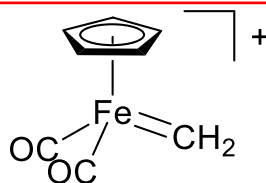


- ・金属－ホウ素 σ 結合
- ・ホウ素上の空のp軌道と金属のd軌道との間の π 結合
(金属－ホウ素間の多重結合性)

・ π 結合はカルベン錯体よりも弱い

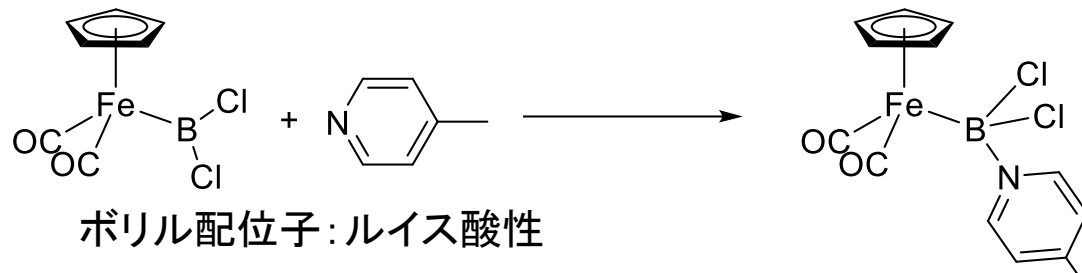


σ bond: 89%
 π bond: 11%



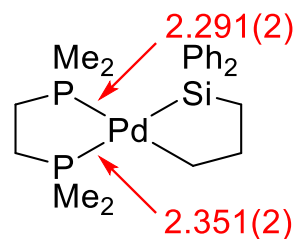
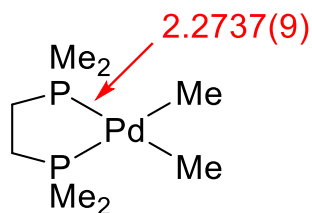
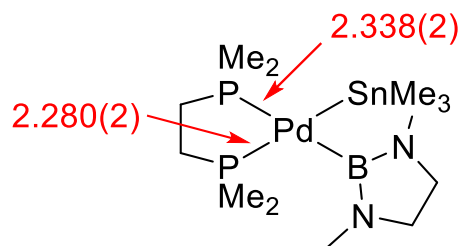
σ bond: 64%
 π bond: 36%

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



ボリル配位子: ルイス酸性

・強い σ 供与性配位子(カルベン、アルキルよりも強い):



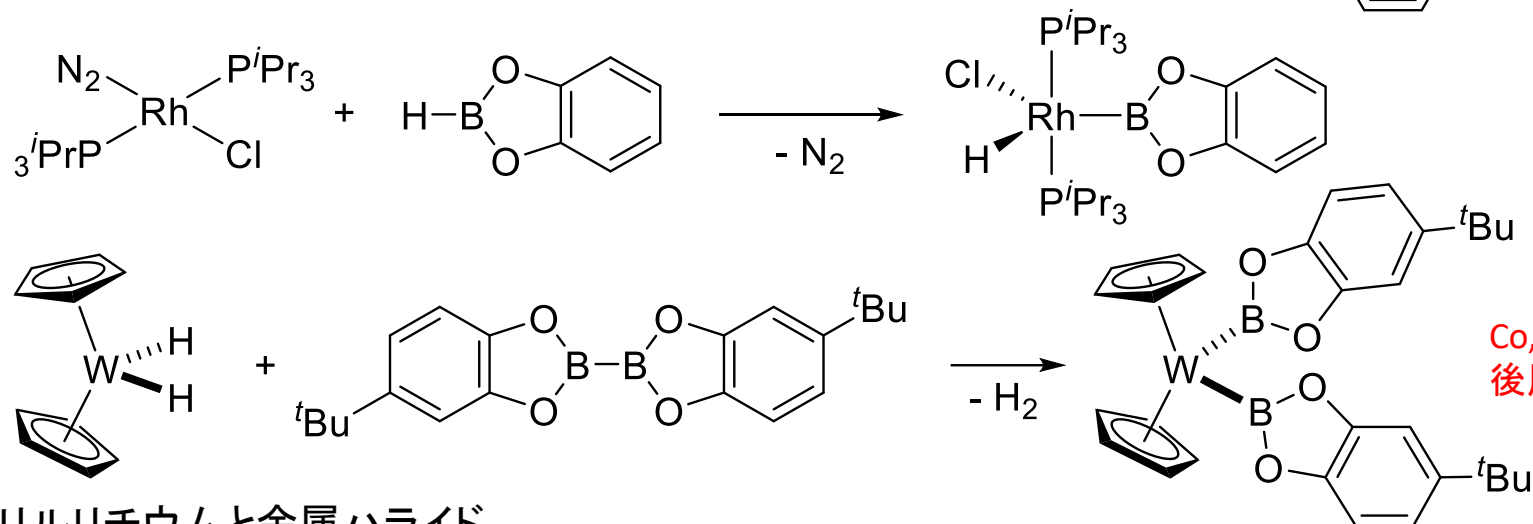
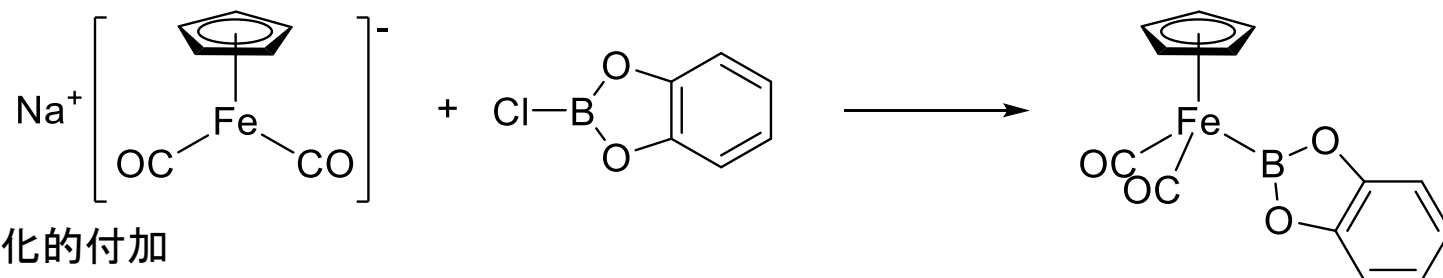
$BCy_2 > Bpin > Bcat$

COの伸縮振動

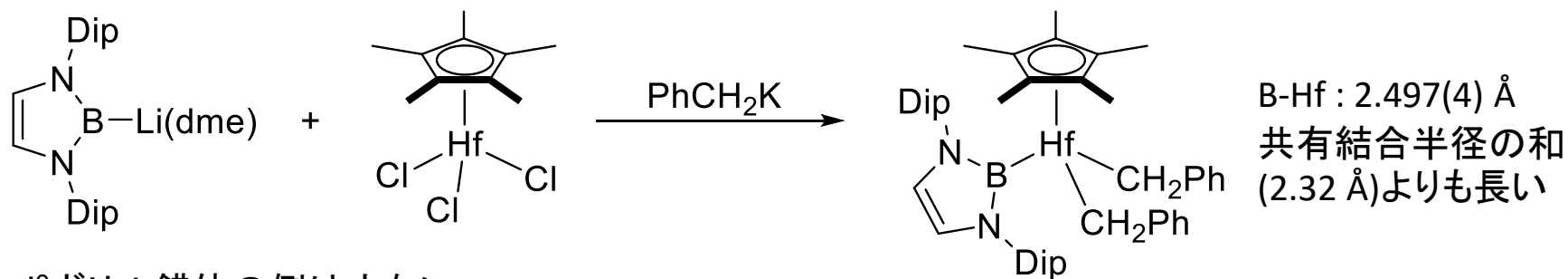
$Cp^*Ru(CO)_2B$

ボリル錯体の合成

アニオン性錯体とハロボラン



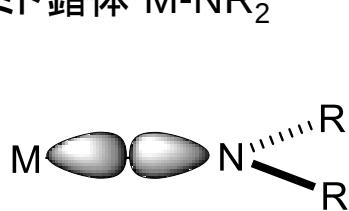
ボリルリチウムと金属ハライド



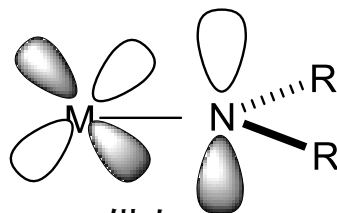
・d⁰ボリル錯体の例は少ない

アミド錯体

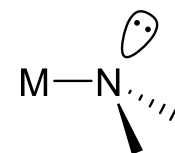
アミド錯体 $M-NR_2$



σ 供与

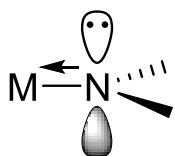


π 供与



三角錐

2電子供与 (イオン結合モデル)



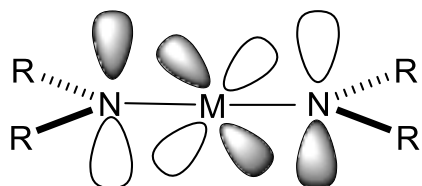
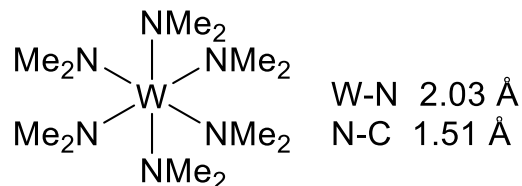
平面三角形

4電子供与 (イオン結合モデル)

前期遷移金属

ハードな配位子とハードな金属の組み合わせ

強い π 結合性 ($p\pi-d\pi$)、高いイオン結合性

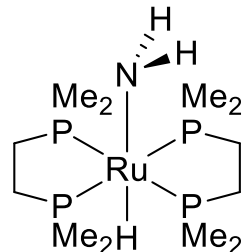


窒素は平面三角形構造

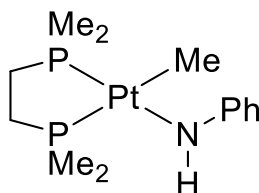
後期遷移金属

ハードな配位子とソフトな金属の組み合わせ

窒素上の電子対と金属のd電子の間の π 電子反発



Ru-N 2.191 Å



Pt-N 2.080 Å
N-C(sp^2) 1.361 Å
N-C(sp^3) 1.455 Å

18電子錯体...2電子供与配位子

16電子の平面四角形錯体

3つの $d\pi$ 軌道がすべて満たされている
金属-窒素環に π 結合は形成しない

...2電子供与配位子

窒素は平面三角形 Ph基と共鳴を形成

ホスフィド錯体

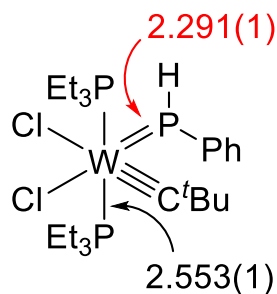
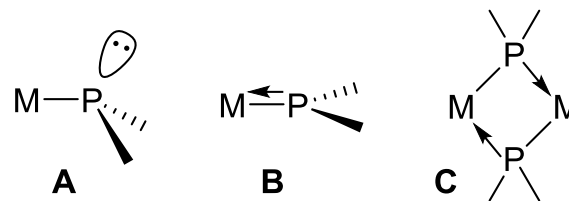
ホスフィド錯体 $M-PR_2$

π 結合性が弱い・・・三角錐構造をとる傾向にある

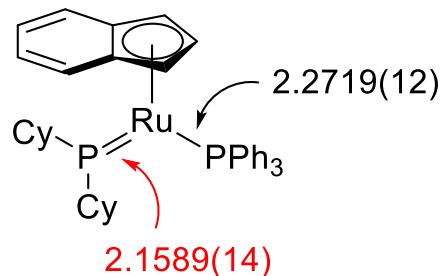
リンは窒素よりも π 軌道同士の重なりが悪いため

Aの寄与 $M-P$ 結合は長く、 $M-P-R$ 結合角は小さい

Bの寄与 $M-P$ 結合は短く、 $M-P-R$ 結合角は大きい

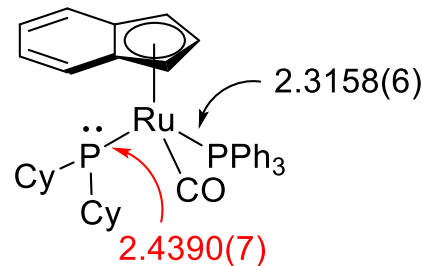


W-P-C 140°



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

organometallics **2007**, 26, 1473

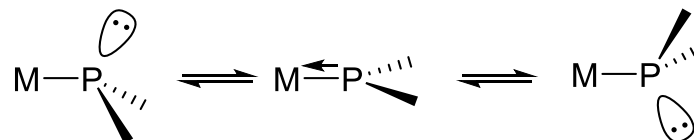


Ru-P-C 107.36(8)
Ru-P-C 107.88(8)
C-P-C 102.47(10)

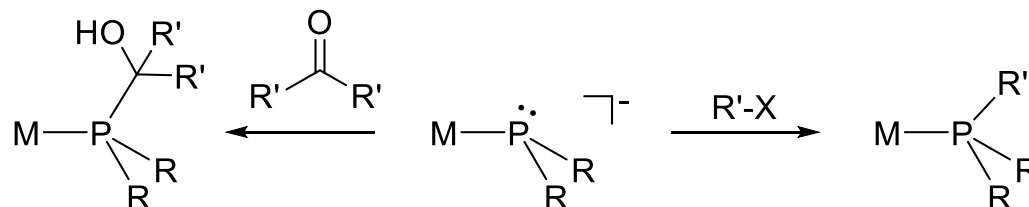
organometallics **1982**, 1, 1332

反転障壁が低い 6~15 kcal/mol

平面型の π 結合性相互作用が可能であるため。

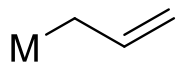


孤立電子対の求核性は高い

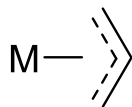


アリル配位子

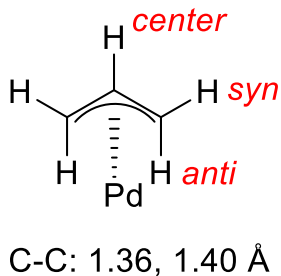
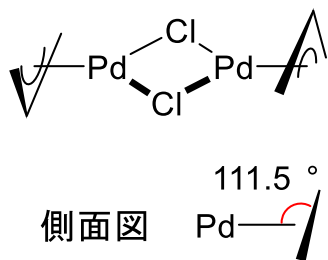
η^1 -allyl, σ -allyl



η^3 -allyl, π -allyl



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

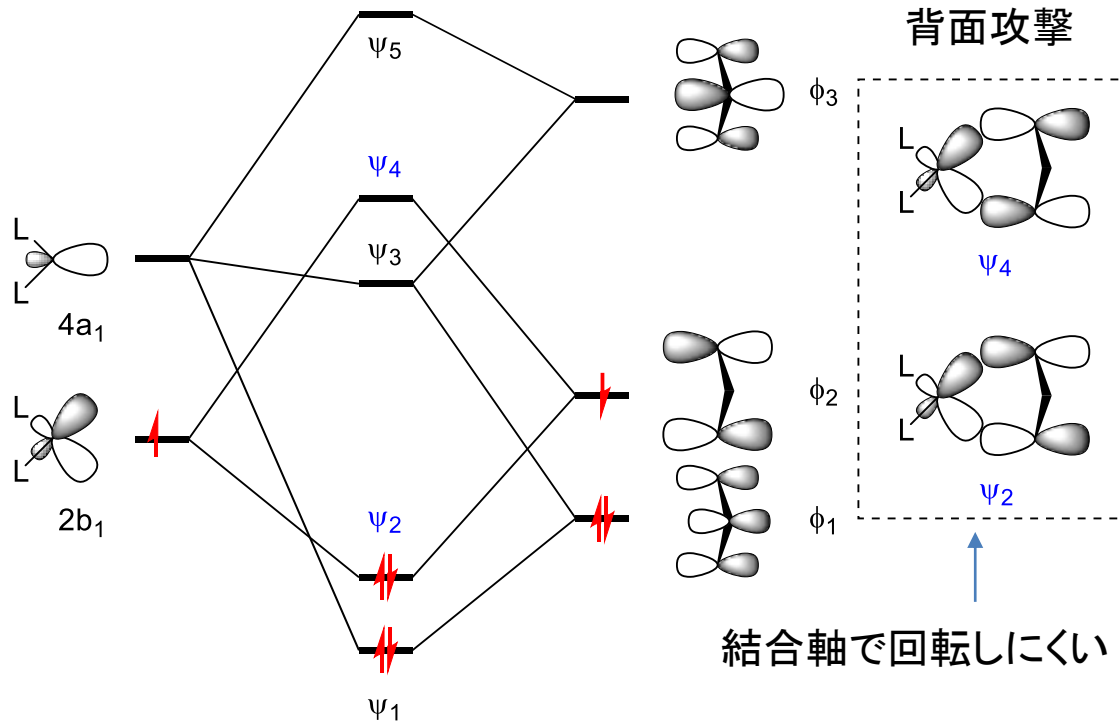


軌道相互作用

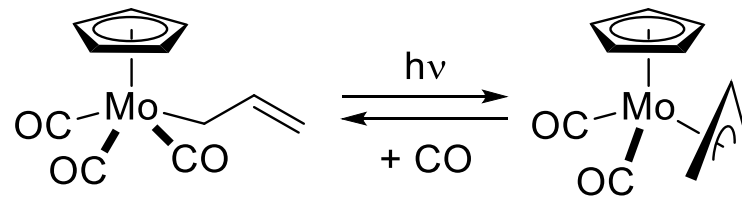
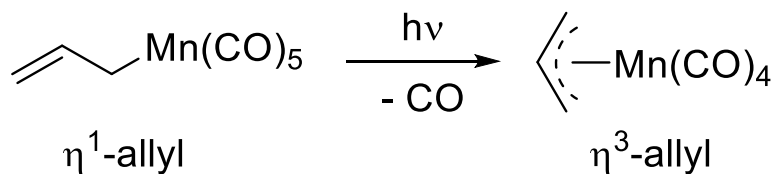
$[\text{PdL}_2]^+$

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

allyl ligand

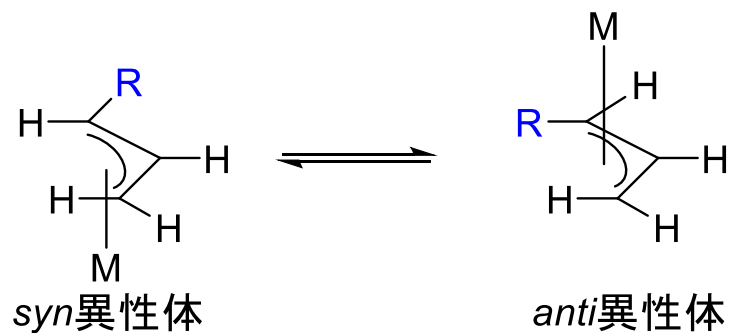
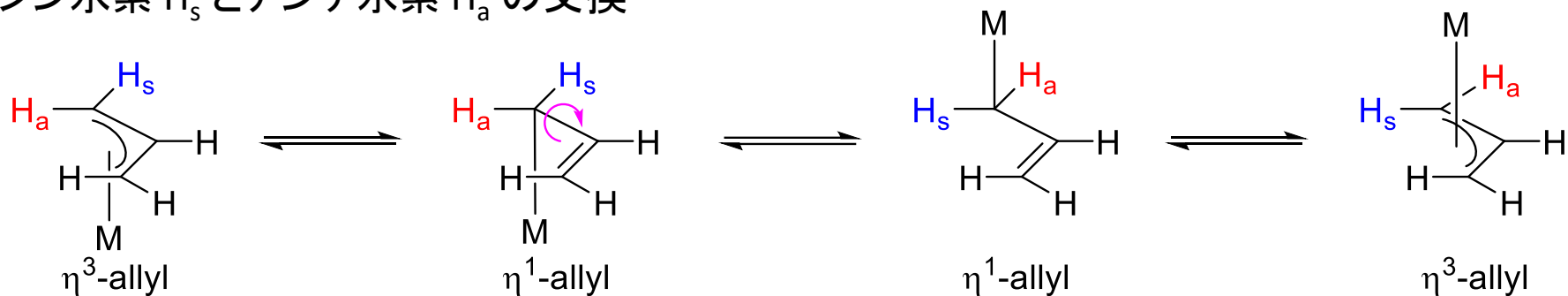


η^1 -allyl 錯体



アリル配位子

シン水素 H_s とアンチ水素 H_a の交換



*syn*異性体

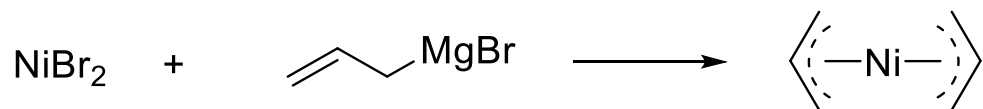
*anti*異性体

不利

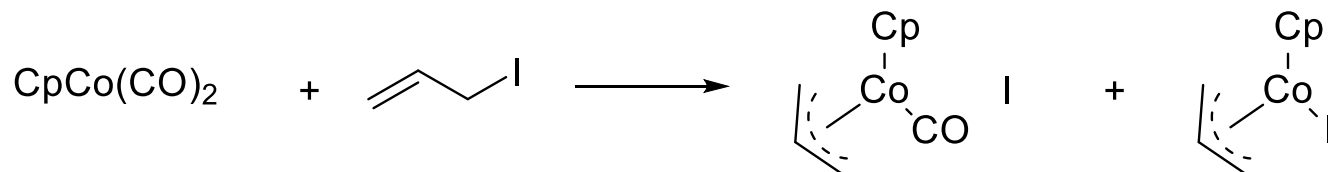
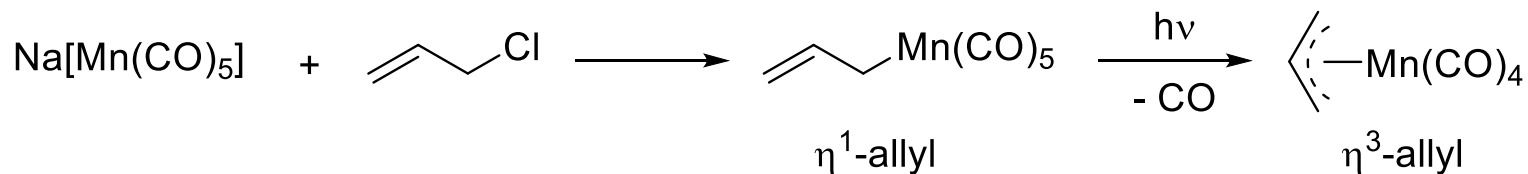
有利

アリル錯体の合成

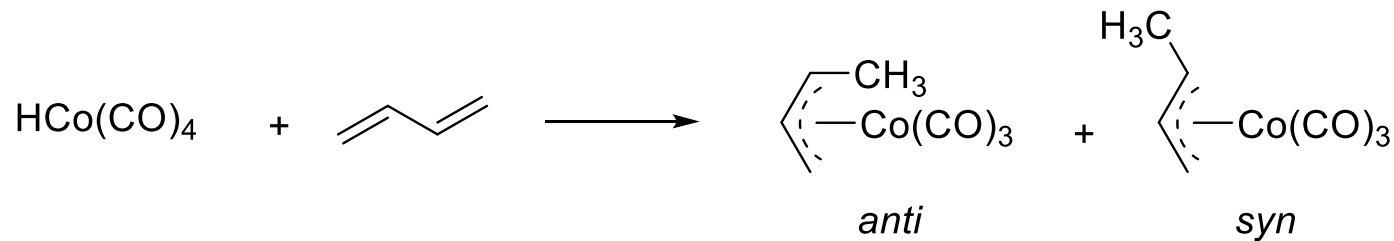
トランスメタル化



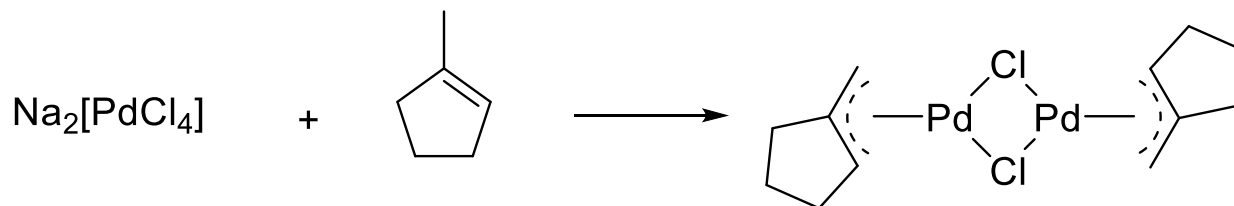
酸化付加



挿入

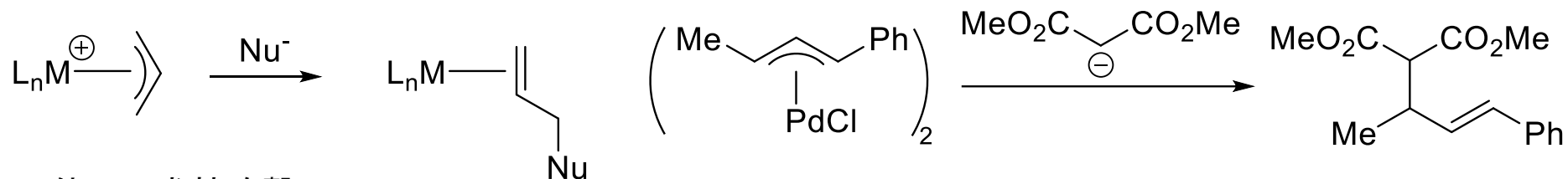


C-H結合切断

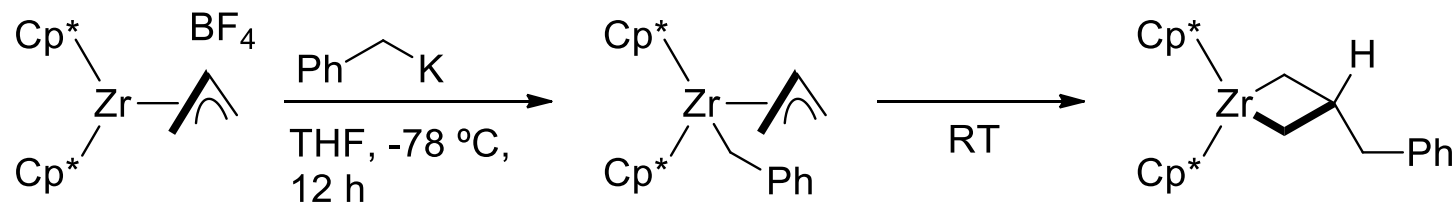


アリル錯体の反応

求核剤との反応

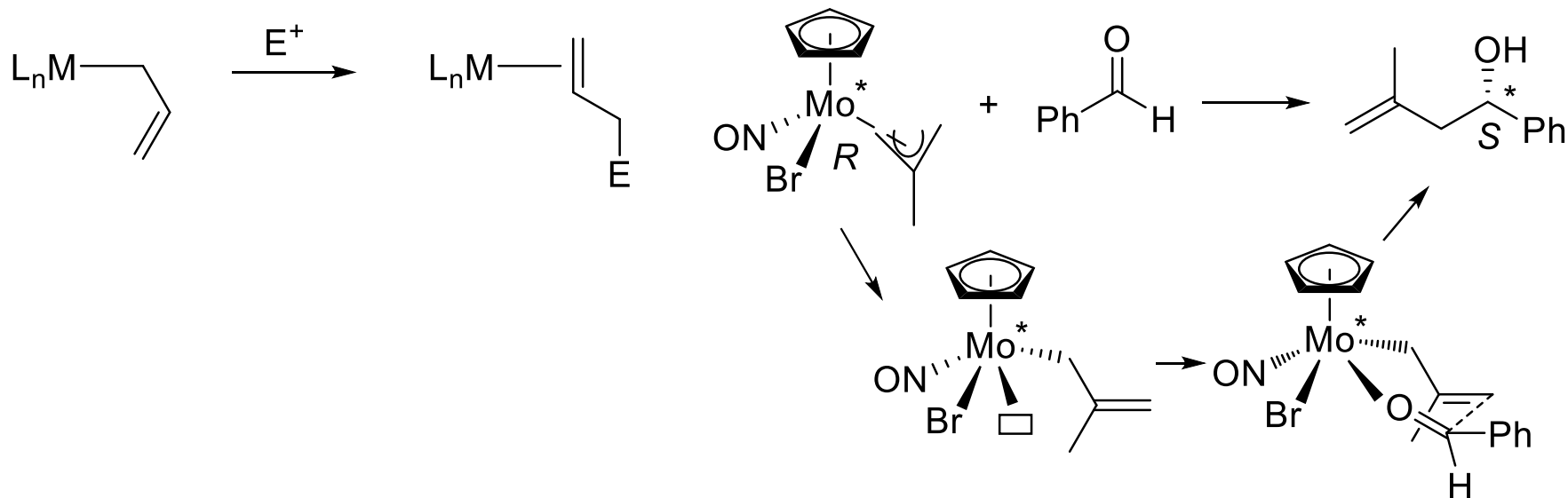


β -位での求核攻撃



M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9814

求電子剤との反応

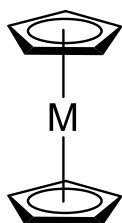


シクロペンタジエニル

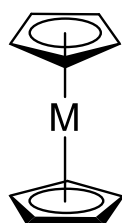
metallocene

bent metallocene

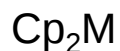
ansa-metallocene



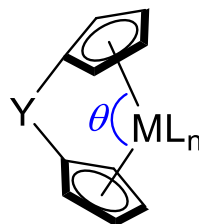
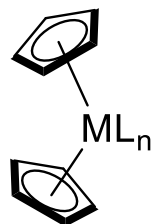
eclipsed
重なり型



staggered
ねじれ型



重なり形の方がわずかに安定
メタロセンの回転障壁は低い



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

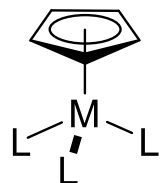
Cp_2Fe 18電子 (反磁性, diamagnetic)

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

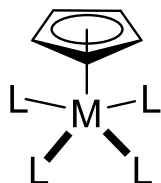
Cp_2Co 19電子 (還元剤, 常磁性)

$[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ 18電子

half-metallocene (half-sandwich)

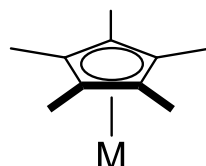


three-legged
piano stool



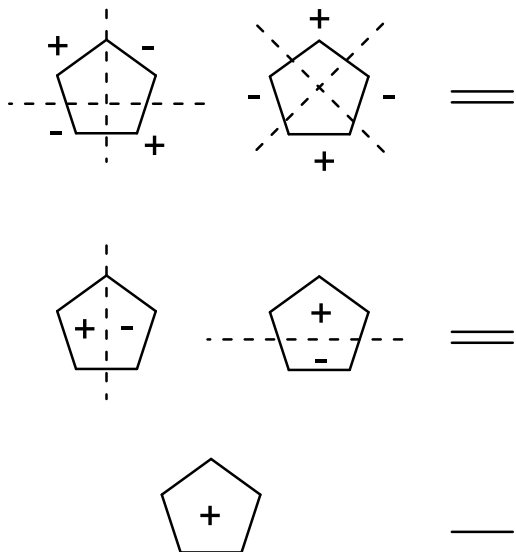
four-legged
piano stool

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

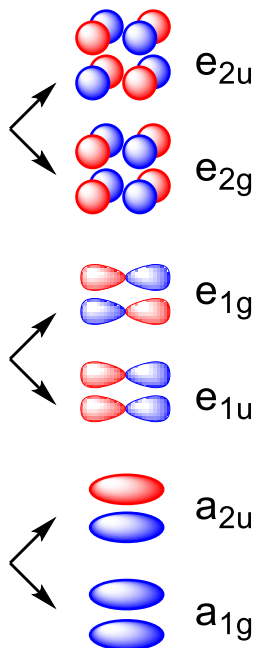


メタロセンの軌道

1つのCp

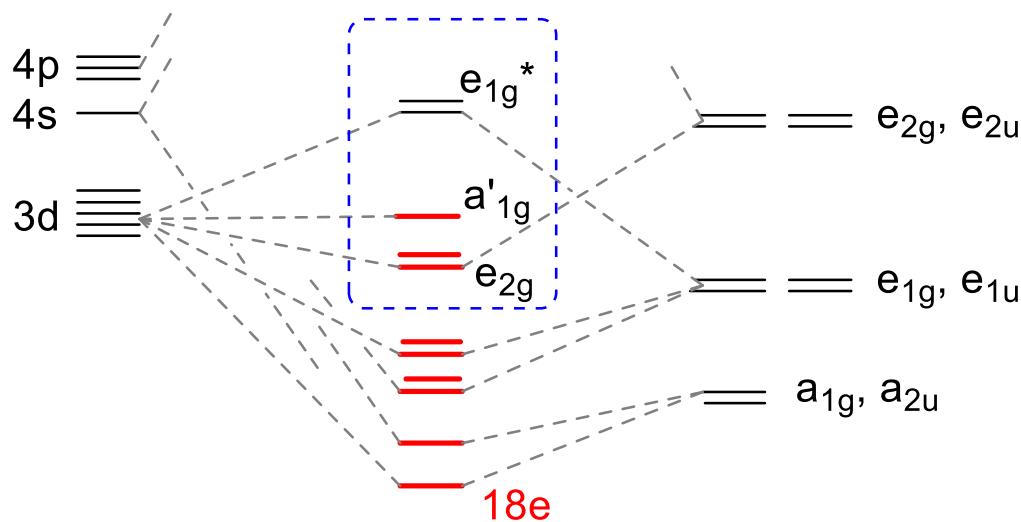
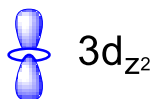
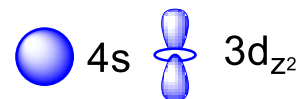
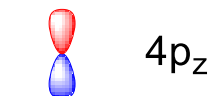
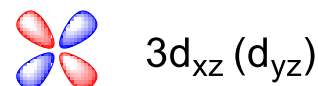
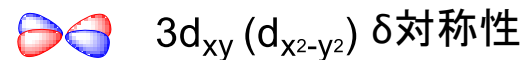


2つのCpの群軌道



対応するFeの原子軌道

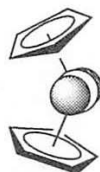
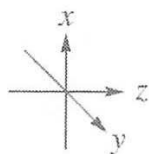
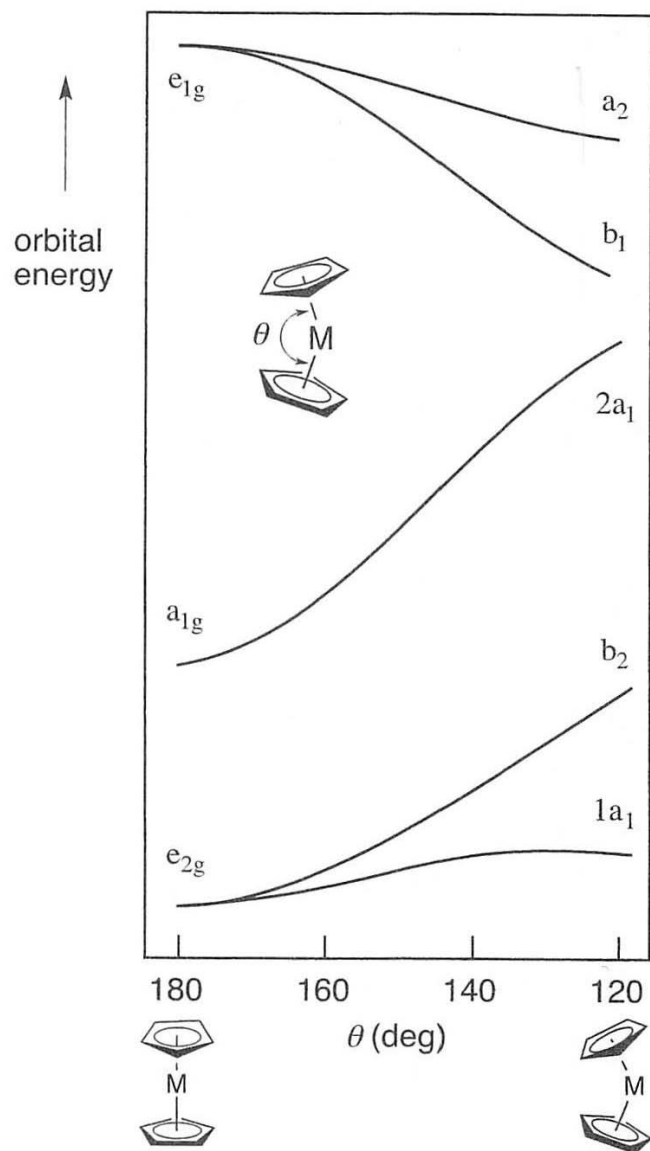
なし



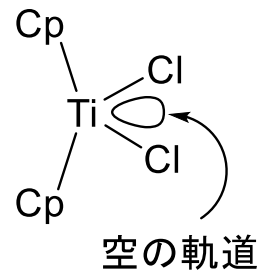
e_{2g} とd軌道の相互作用は小さい

折れ曲がったメタロセン

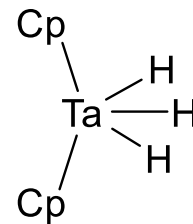
前周期遷移金属 (4~7族)



4族



5族



6族

