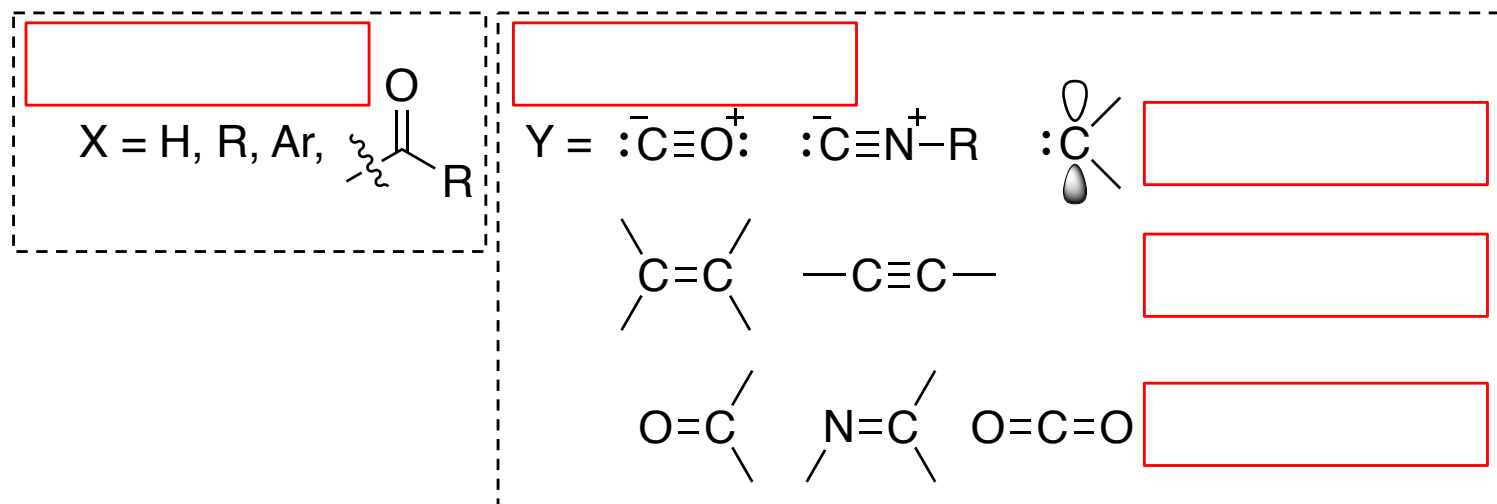
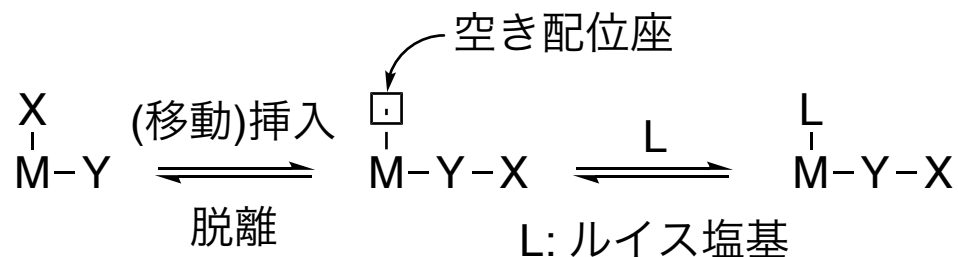


移動挿入反応と脱離反応

移動挿入反応と脱離反応は互いに逆反応

2021年度第6回有機金属化学

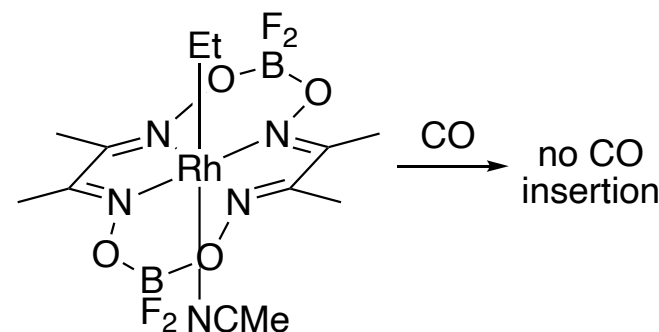
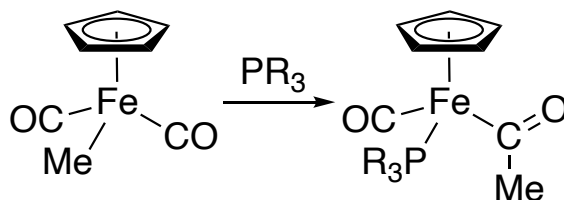
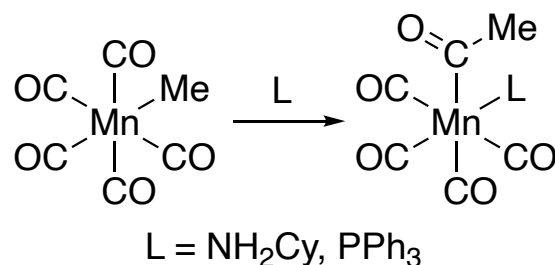
2021.11.9



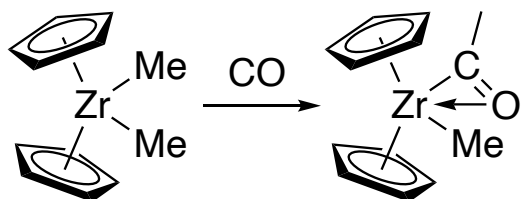
- (例外：Yが金属-配位子多重結合の一部)
- アニオン性配位子Xと挿入する中性配位子Yはcis配置となっている必要がある
- 挿入により空配位座が生成する&脱離には空配位座が必要
- 協奏的な機構で進行し、移動するXの立体化学は保持される
- 挿入反応は1電子酸化、ルイス酸およびルイス塩基の配位によって加速

カルボニル(CO)配位子の移動挿入

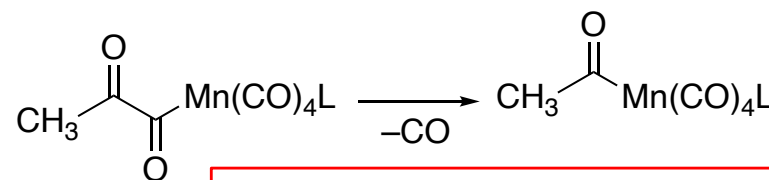
M-C結合への挿入反応



- ・ アルキル基の方がアリール基よりも速い
- ・ 嵩高いアルキル基の方が速い ($i\text{Pr} > \text{Et} > \text{Me}$)
- ・ 軽い金属の方が速い ($3\text{d} > 4\text{d} > 5\text{d}$)

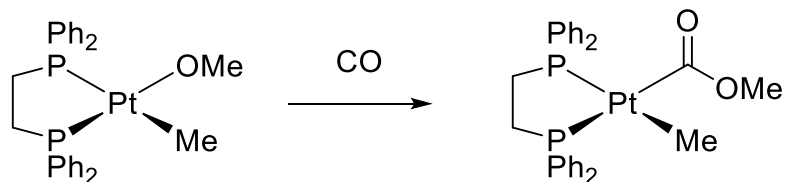


酸素親和性の高い
 前周期金属の場合は
 生成したアシル金属種の
 酸素が金属へ配位 = η^2 型配位

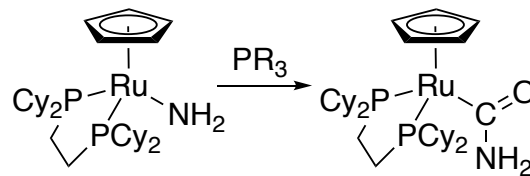


M-N, M-O, M-Si結合への挿入反応

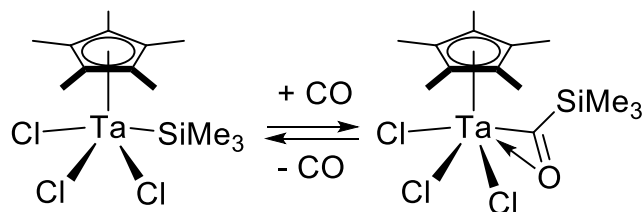
例はそんなに多くない



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



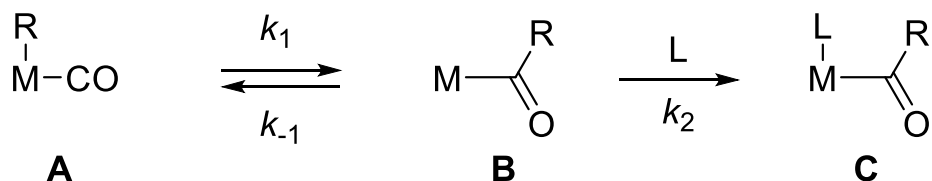
Organometallics **1991**, 10, 2781.



酸素の分子内配位が
 反応の駆動力となっている

CO挿入の反応機構

18電子錯体の場合



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

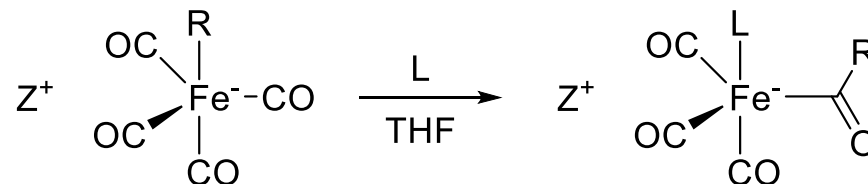
$k_{-1} \gg k_2$ ならば 2次
 $k_{-1} < k_2$ ならば 1次

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

$\text{MnR}(\text{CO})_5$: 1次
 $-\text{FeR}(\text{CO})_4$: 2次

金属と配位子の組み合わせで次数が変わる

Fe錯体の例



$\text{Z}^+ = \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$

$\text{L} = \text{PMe}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{CO}$

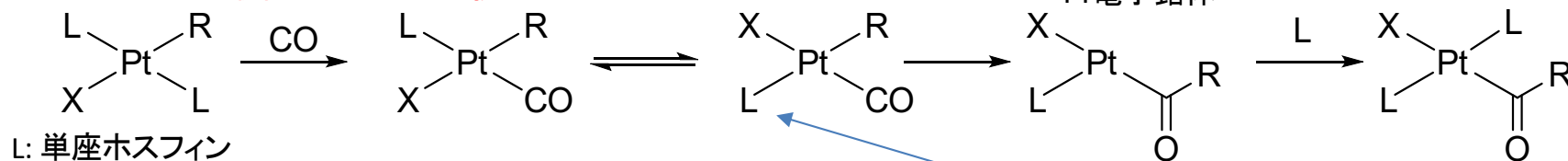
$\text{R} = \text{n-alkyl} > \text{PhCH}_2$

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

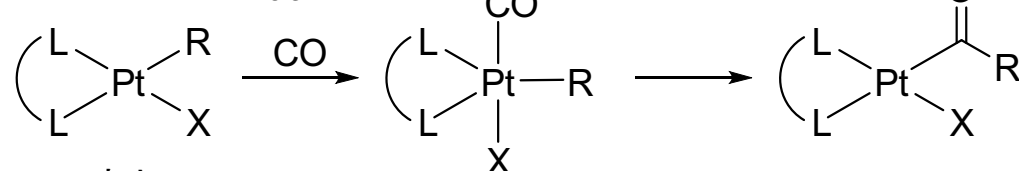
16電子錯体の場合

Path A

最初にCOがLを置換



Path B



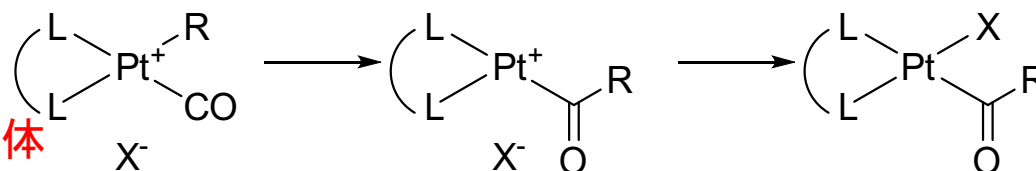
5配位錯体

Lのtrans影響によりRの反応性が向上

二座ホスフィン錯体は単座ホスフィン錯体よりも反応が遅い

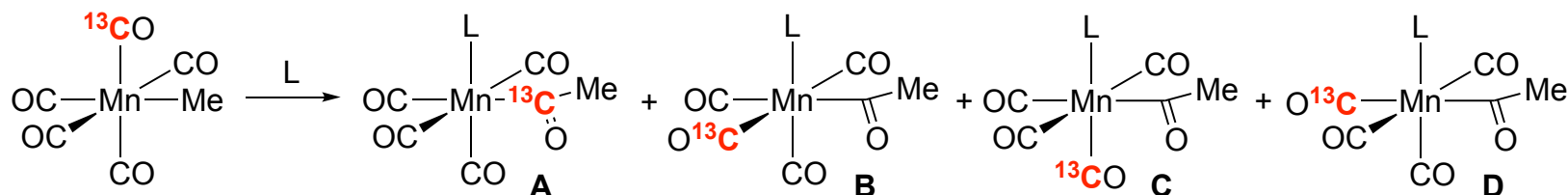
Path C

カチオン性錯体

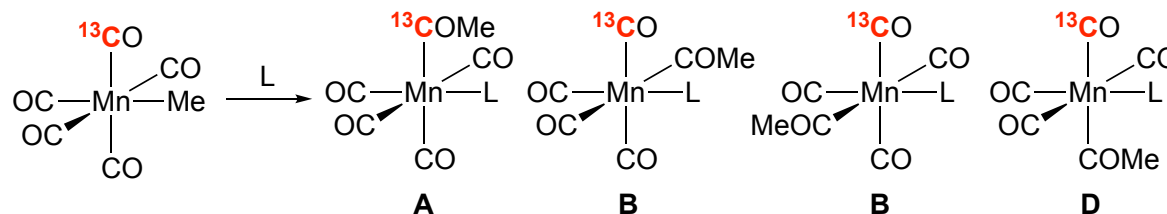
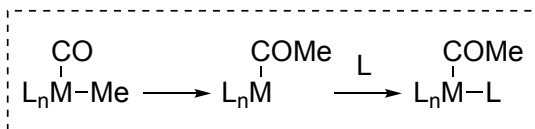


メチル基の移動

Calderazzoの実験：Rの移動？COの移動？

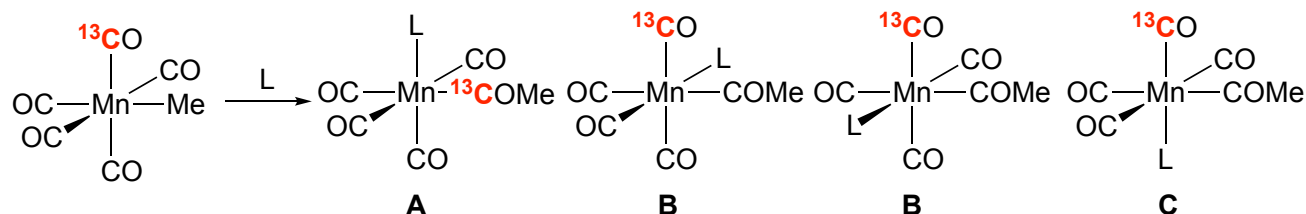
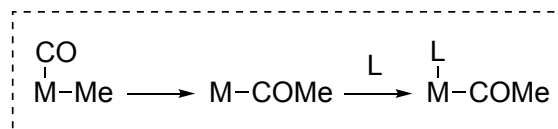


Rが移動して挿入する機構



Meが移動してMeが元いた場所へLが配位するならA,B,Dしか生成しない
＝最初にMeのcisにある ^{13}C はLのtransに来ることはない(Cはできない)

COが移動して挿入する機構



COが移動してCOが元いた場所へLが配位するならA,B,Cしか生成しない
＝最初にMeのcisにある ^{13}C はMeCOのtransに来ることはない(Dはできない)

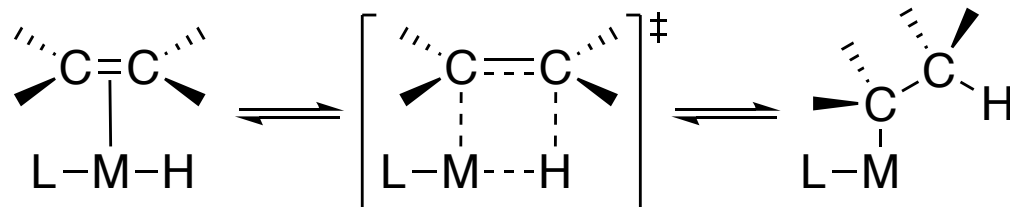
実験結果：A:B:D = 1:2:1で生成 $\Rightarrow$ Meが移動して挿入する機構であることが明らかに

Noack, K.; Calderazzo, F., *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 101.

Flood, T. C.; Jensen, J. E.; Statler, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4410.

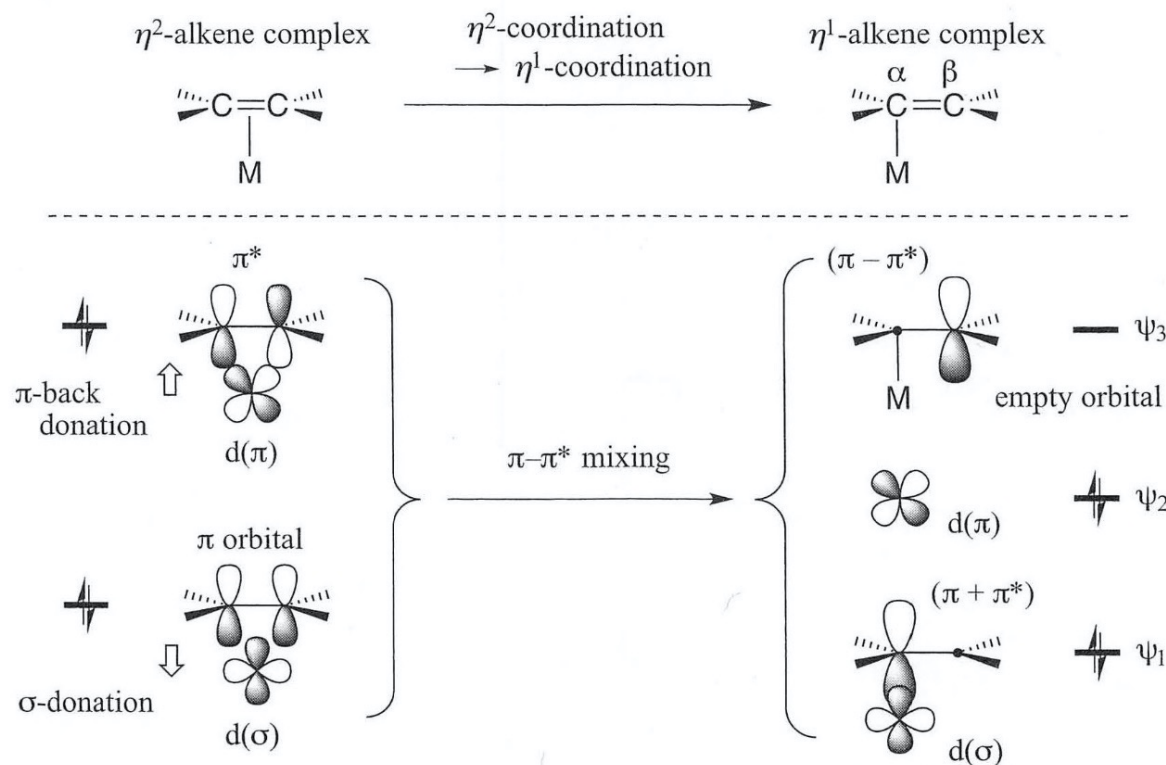
アルケンの挿入：基礎

M-H結合への挿入反応



いったんアルケンが金属に配位した後に
四中心遷移状態を経由する協奏反応
アルケンとアニオン性配位子はcisの関係
金属M、C=C、Hが共平面にあるとき最も速い
逆反応は β 水素脱離
一般に可逆反応であることが多い

フロンティア軌道の変化

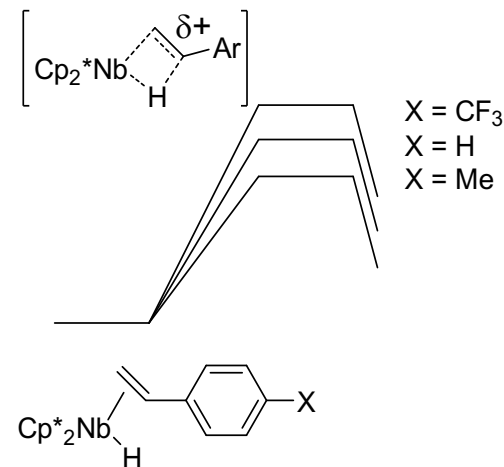
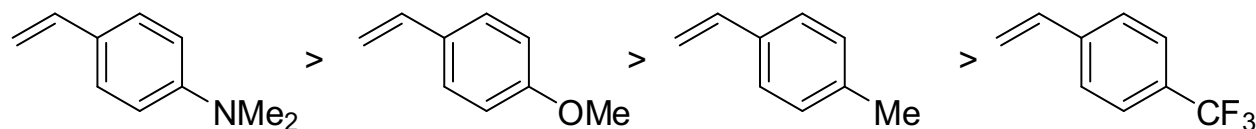
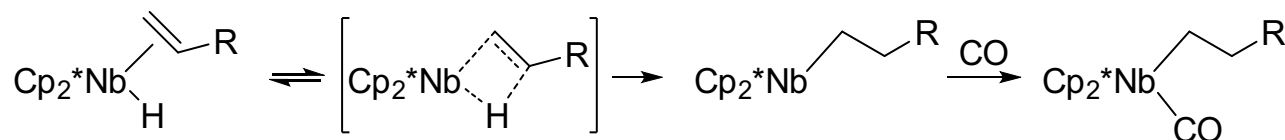


η^2 -アルケン錯体： σ 供与と π 逆供与

↓
 η^1 -アルケン錯体
 α 炭素と金属の $d(\sigma)$ 軌道の相互作用が
より効果的になるように2つのp軌道が分離
 β 炭素上に空軌道が生じる
↓
求核剤の攻撃を受ける

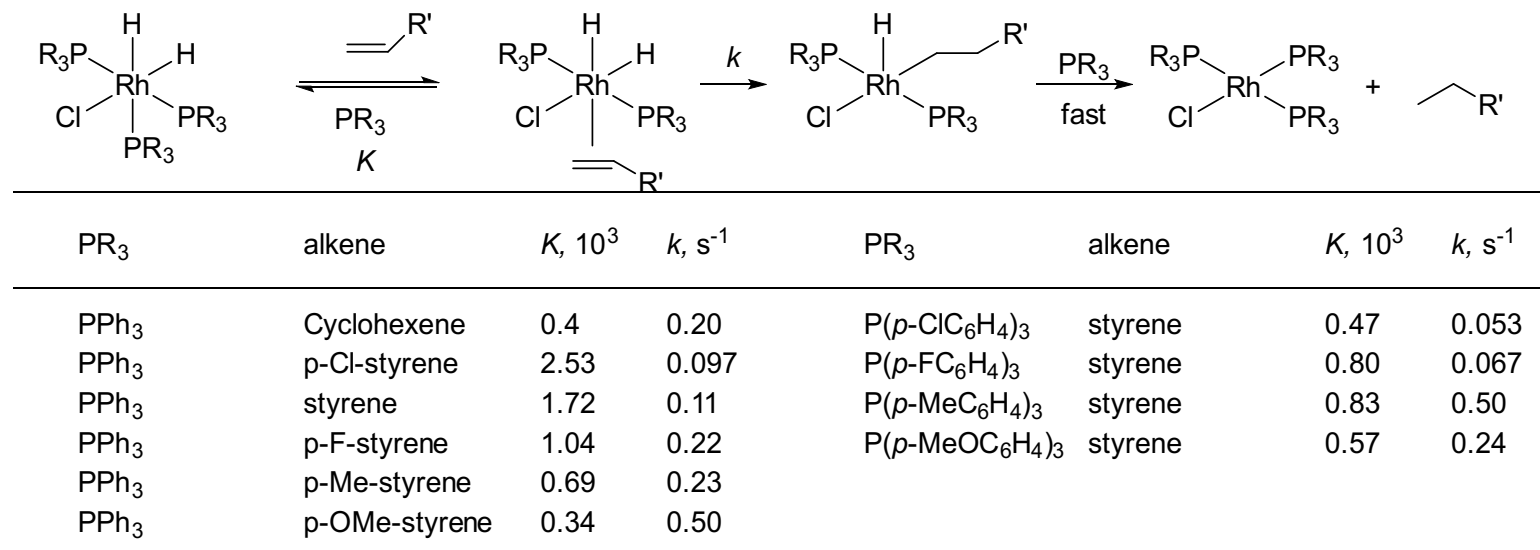
M-H結合へのアルケンの挿入：電子効果

置換基の電子効果による挿入速度の違い



電子供与性置換基による加速:

Doherty, N. M.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2670.



配位段階：電子求引性置換基によりアルケンへのπ-逆供与が強くなり平衡定数Kは大きくなる

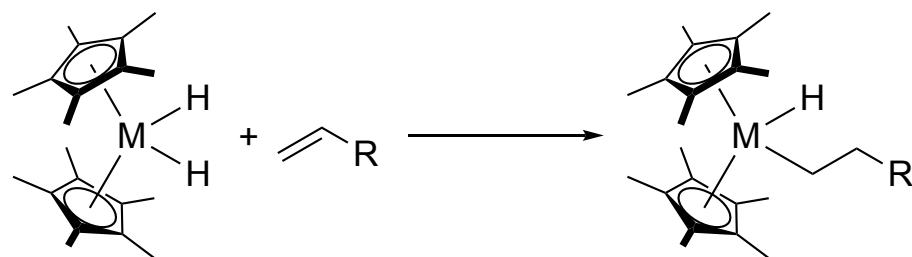
挿入段階：電子供与性置換基を有するオレフィンの方が速い

互いに逆の置換基効果＝反応速度に対する置換基効果は小さい

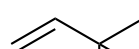
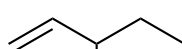
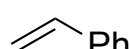
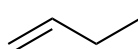
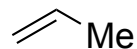
Halpern, J.; Okamoto, T.; Zakhariev, A., *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 65.

M-H結合へのアルケンの挿入：立体効果

置換基の立体による挿入速度の違い

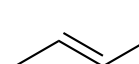
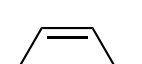
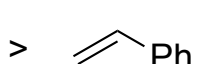
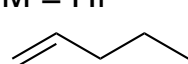


M = Zr



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

M = Hf



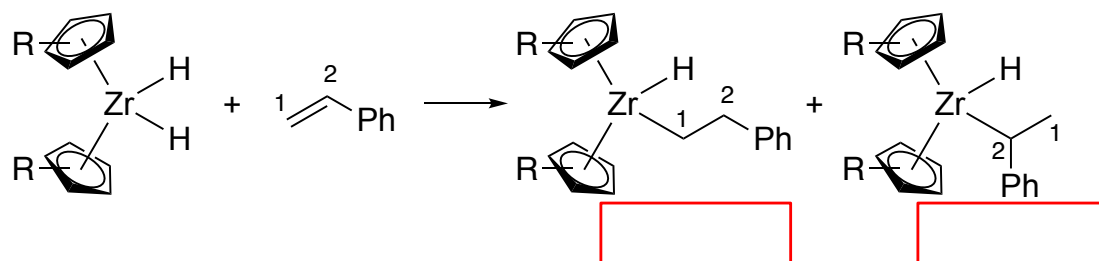
relative rate 8.2×10^7 4.6×10^6 7.7×10^3 104 38 1

メタロセン錯体・・・重合触媒として重要

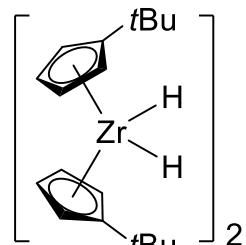
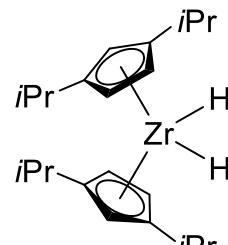
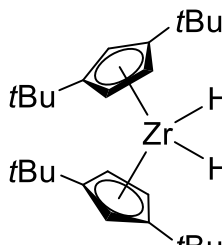
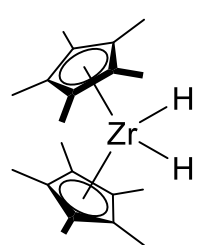
アルケンの立体により反応速度が変化
1,2-二置換アルケンの方が
1,1-二置換アルケンよりも速い

Chirik, P. J.; Bercaw, J. E.,
Organometallics **2005**, 24, 5407.

金属上の配位子の立体による挿入向きの違い



Chirik, P. J.; Bercaw, J. E.,
Organometallics **2005**, 24, 5407.



1,2 : 2,1 = 100 : 0

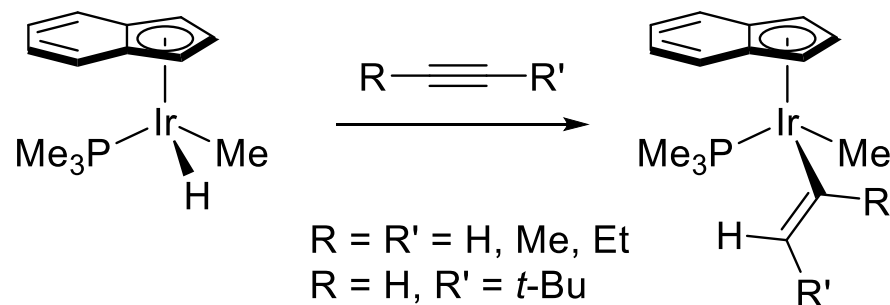
100 : 0

44 : 56

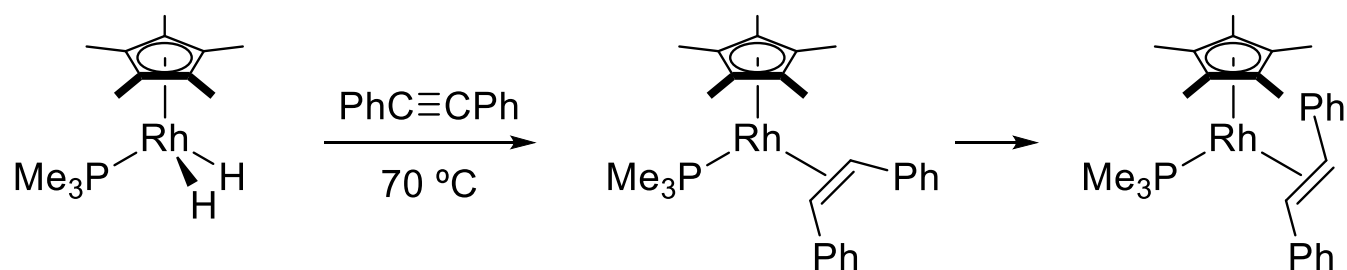
0 : 100

電子的には2,1-挿入が有利だが
(Zr-CがPh基によって安定化を受けるため)
嵩高い配位子を使うと立体反発を避けて
1,2-挿入が支配的になる

M-H結合へのアルキンの挿入

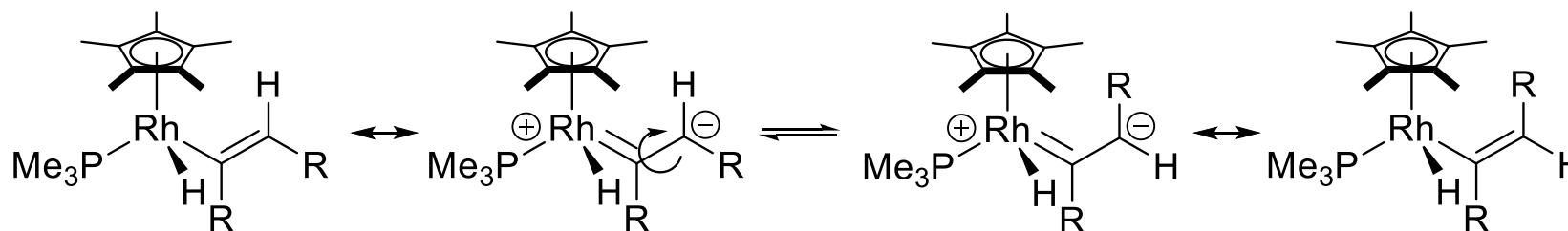


Foo, T.; Bergman, R. G., *Organometallics* **1992**, 11, 1811.



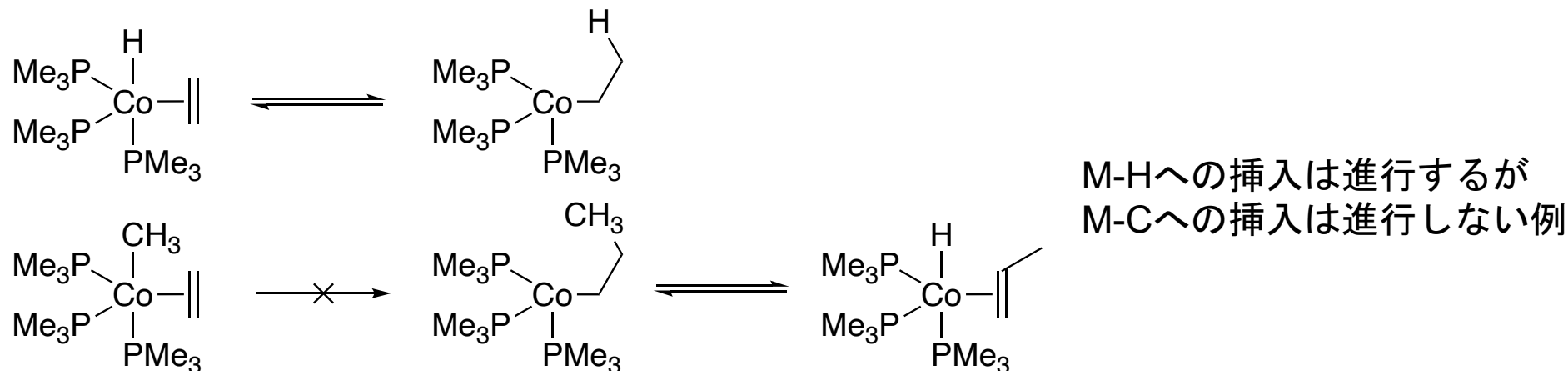
trans体はcis体からの異性化により生成

Zwitterionicカルベンを経由する異性化反応機構が提案されている



Selmecky, A. D.; Jones, W. D., *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 138.

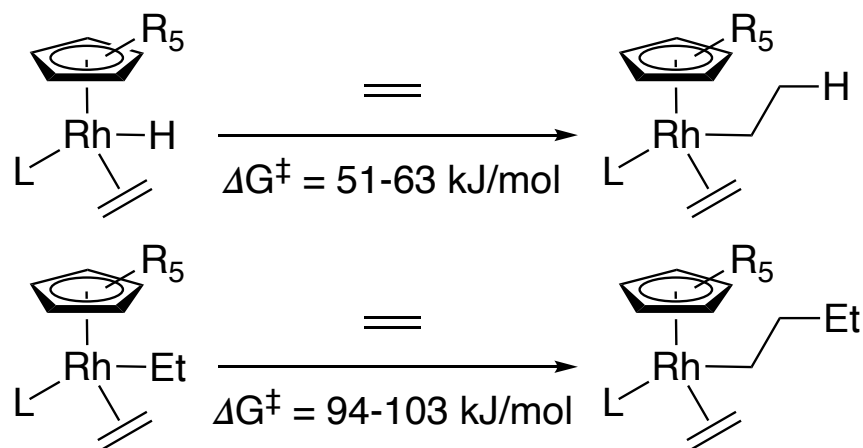
金属-炭素結合へのアルケン挿入



Klein, H.-F.; Hammer, R.; Gross, J.; Schubert, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 809.

M-H vs M-C

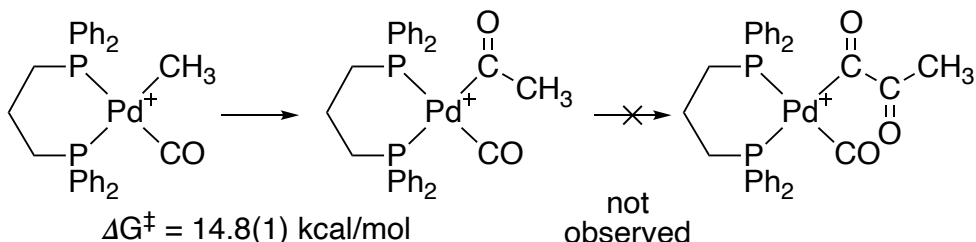
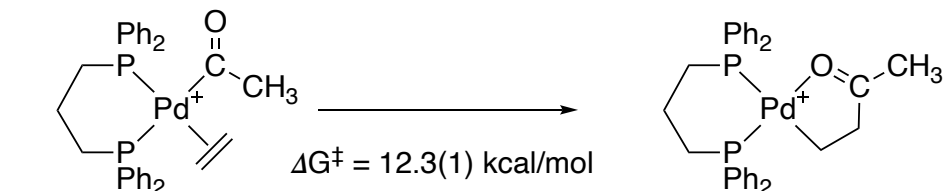
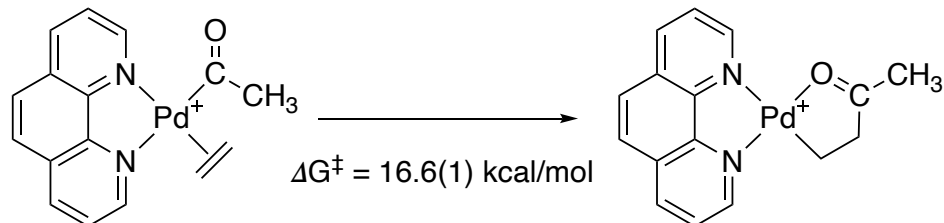
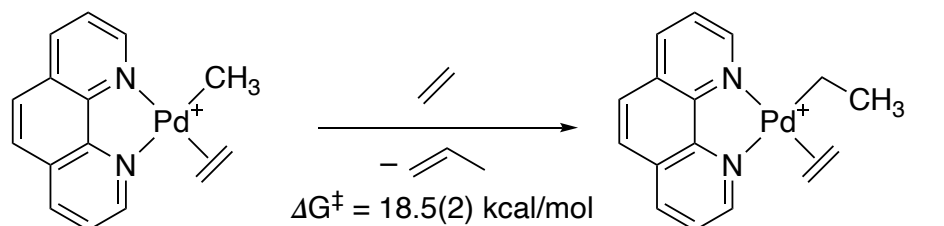
- ・ 熱力学的にはM-Cへの挿入の方が有利（M-Hの方が結合エネルギーが大きいため）
- ・ (立体的に水素の方が空いている)
Hの1s軌道が球形なので、四中心遷移状態において相互作用が強く安定化する
(M-C結合は炭素のsp³混成軌道からなるので指向性があり、相互作用が弱い)



M-H, M-Cへの挿入が両方進行する時も
前者の活性化エネルギーの方が低い

Brookhart, M.; Hauptman, E.; Lincoln, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10394.

金属-アシル結合へのアルケン挿入



二座配位子にジホスフィンを使うとさらに加速

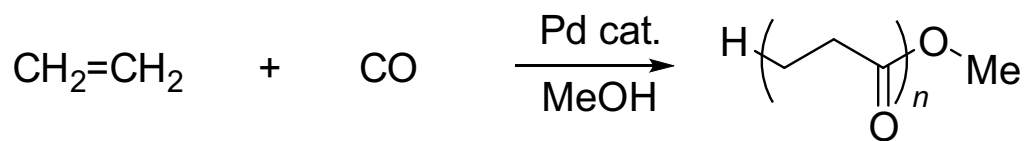
M-アシルへのCO挿入は観測されない

Rix, F. C.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1137.

Rix, F. C.; Brookhart, M.; White, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4746.

Shultz, C. S.; Ledford, J.; DeSimone, J. M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6351.

アルケンとCOの完全交互共重合



dppp錯体の方がphenanthroline錯体よりも重合活性が高い

M-アルキルへの挿入

アルケン < CO

M-アシルへの挿入

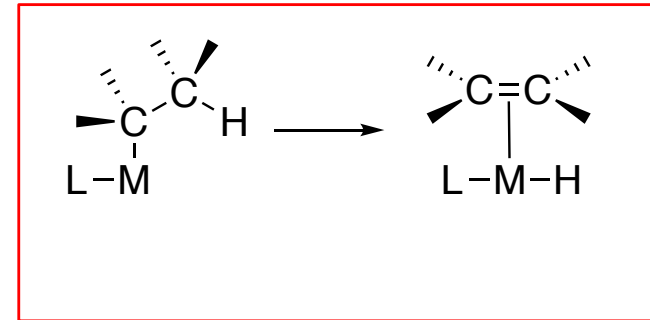
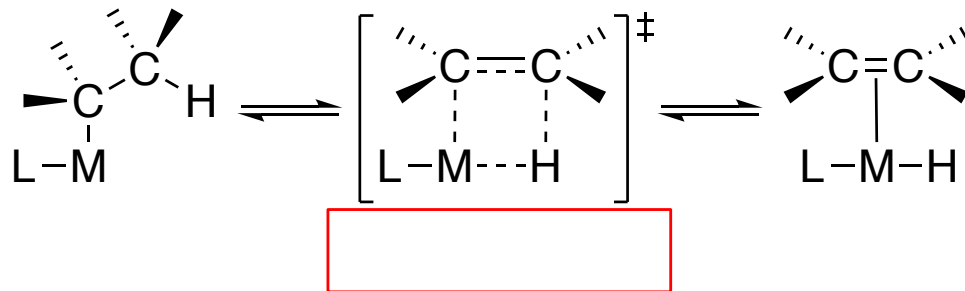
アルケン > CO

完全交互共重合

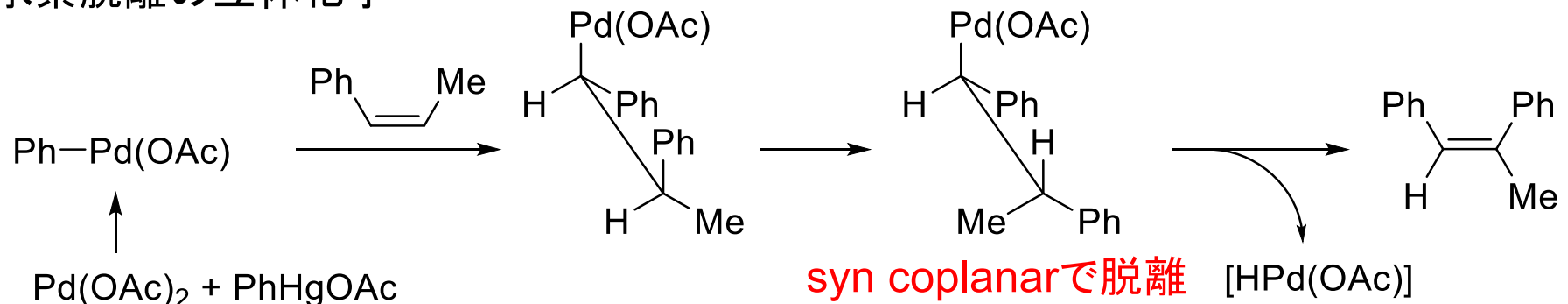
Drent, E.; Budzelaar, P. H. M., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663.

脱離反応：基礎

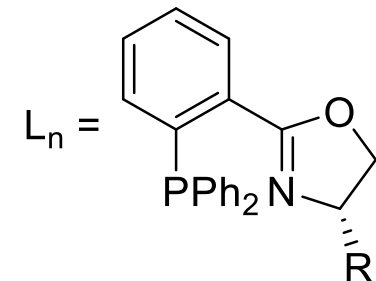
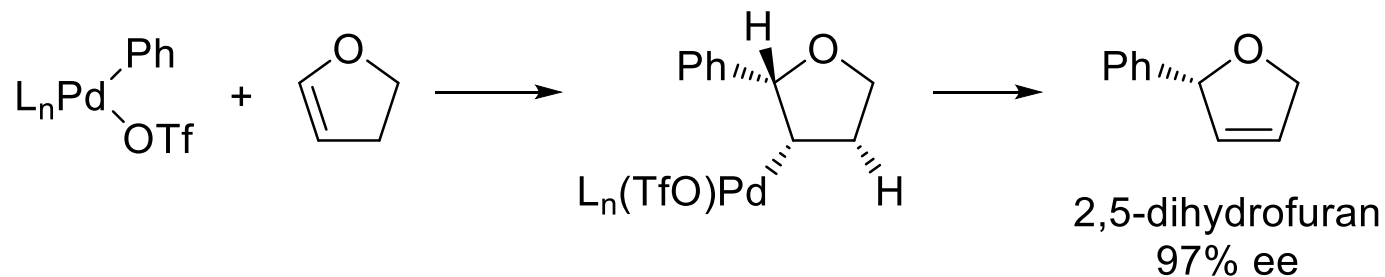
β-水素脱離反応



β-水素脱離の立体化学

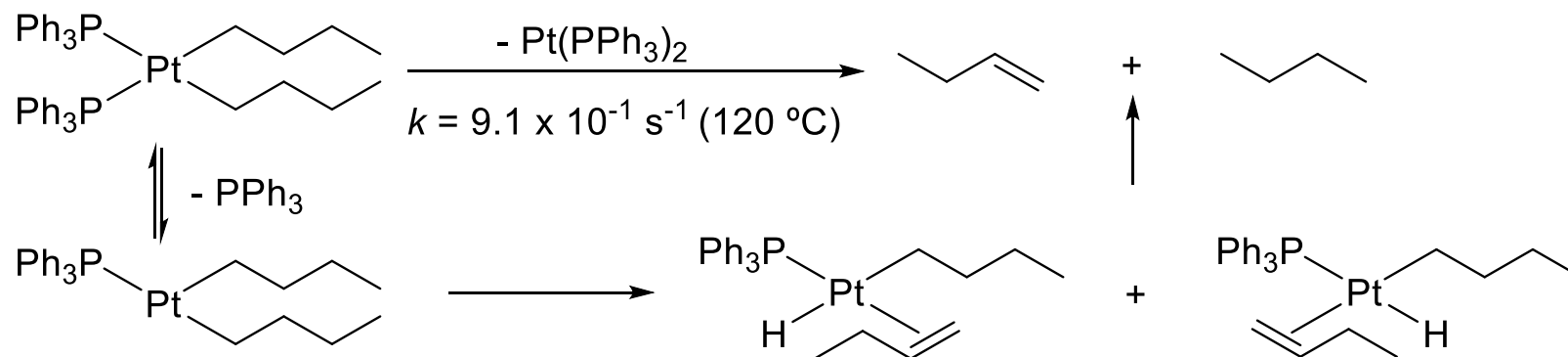


R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6707.



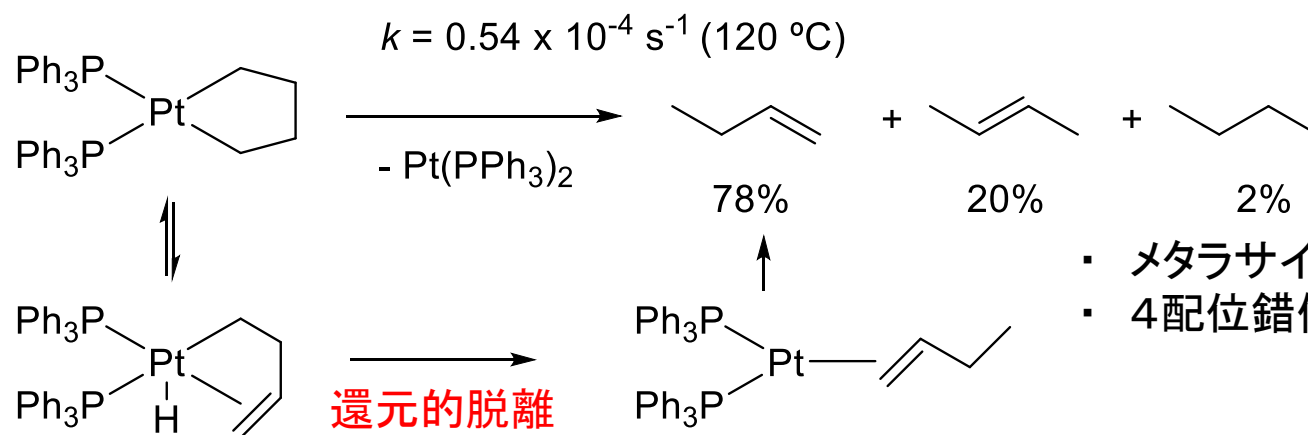
A. Pfaltz, *Synthesis* **1997**, 1338.

ジアルキル錯体からの β -水素脱離反応



- ホスフィンの脱離によりcis-位に空き配位座が生成し、 β -水素脱離が進行(解離的機構)。
- 3配位錯体の形成が律速段階。

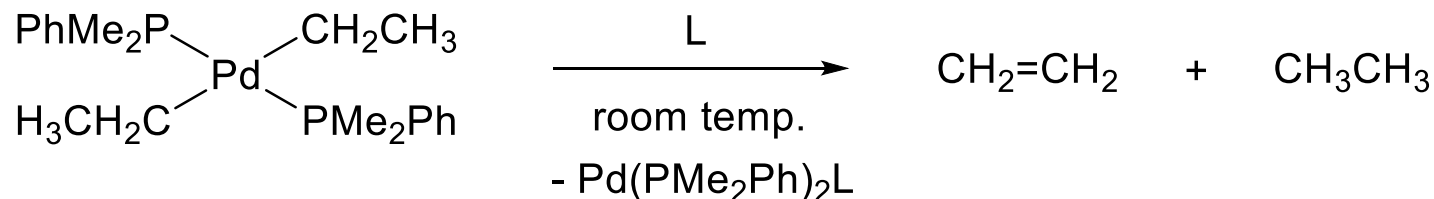
Whitesides, G. M.; Gaasch, J. F.; Stedronsky, E. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5258.



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

McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521.

trans-ジアルキル錯体からの β -水素脱離反応



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

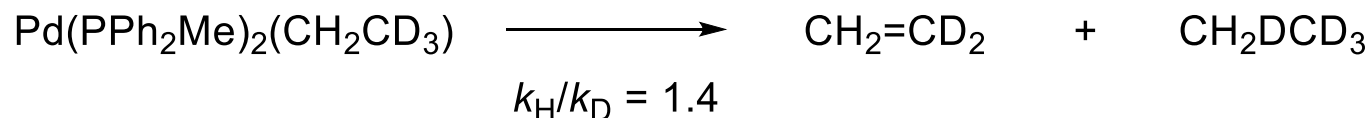
$$k = 0.23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (without PMe}_2\text{Ph)}$$

反応速度に対する

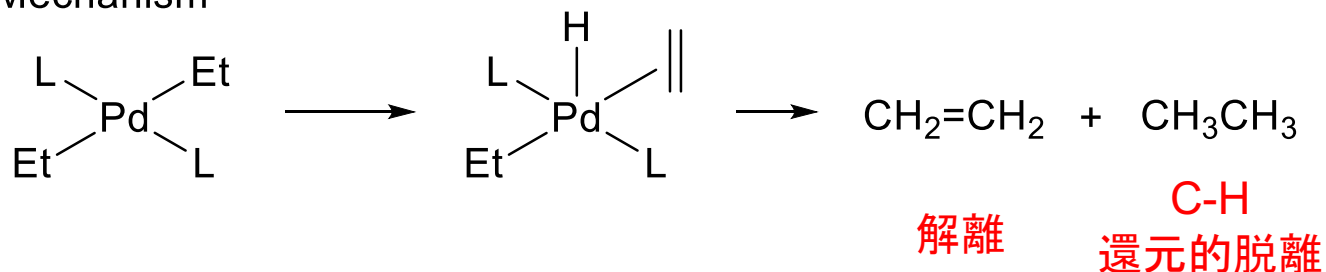
ホスフィンの添加効果が小さい

→ホスフィンの解離は律速ではない

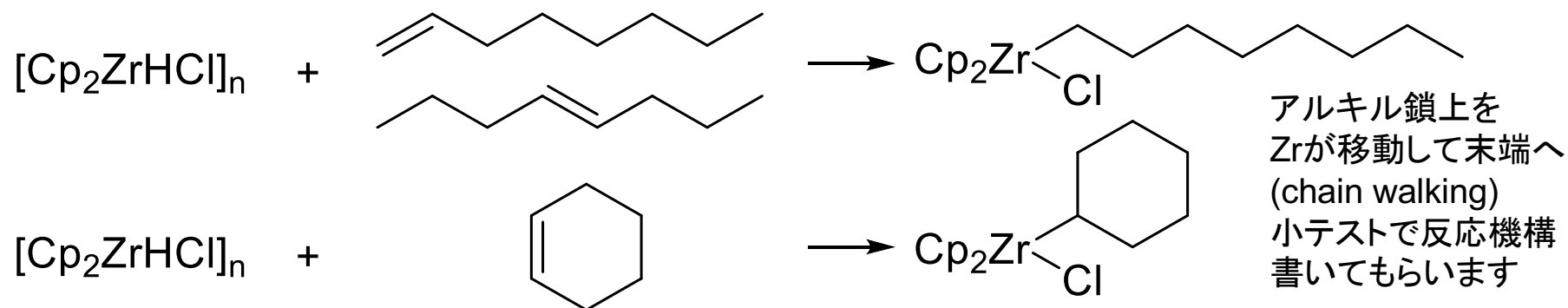
→5配位錯体を經由



Mechanism

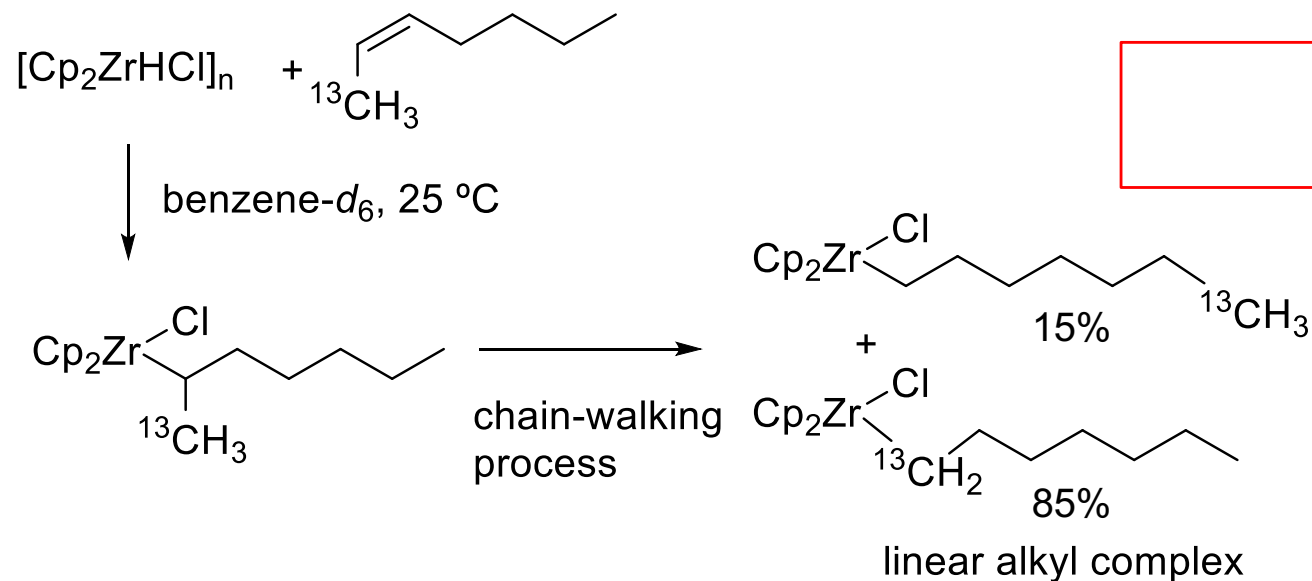


Schwartz試薬



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

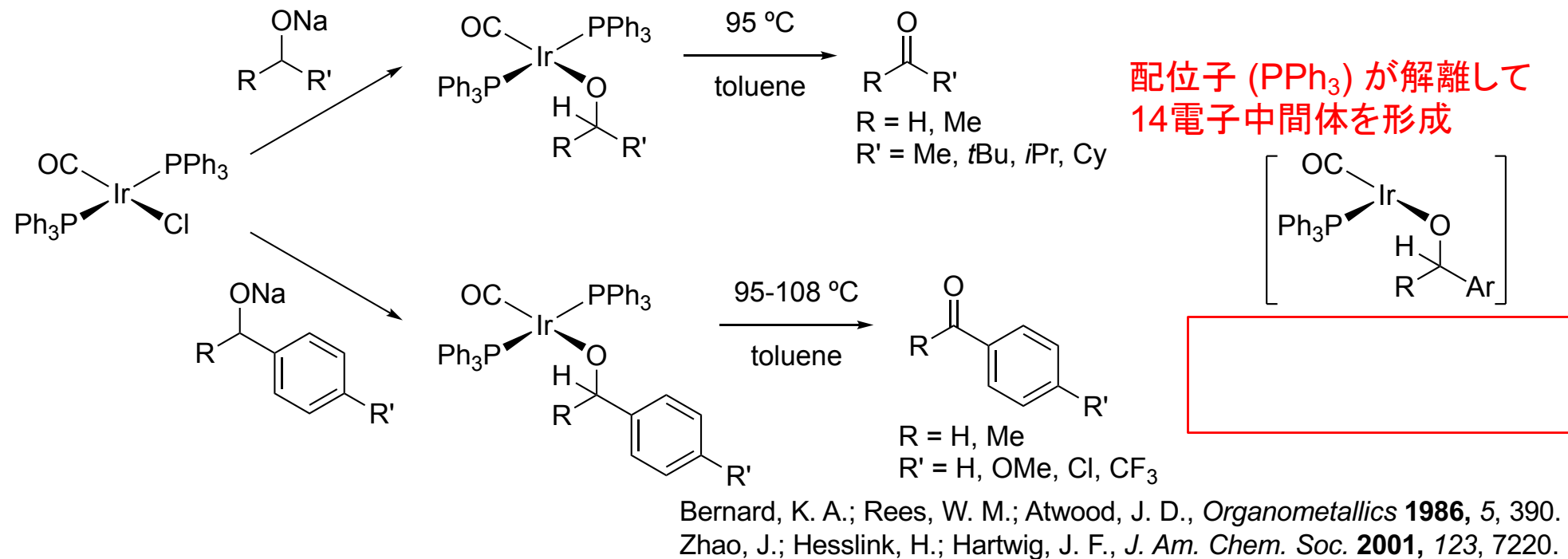
- ・ 酸化によりZrをOHへと変換可能
ヒドロホウ素化と等価



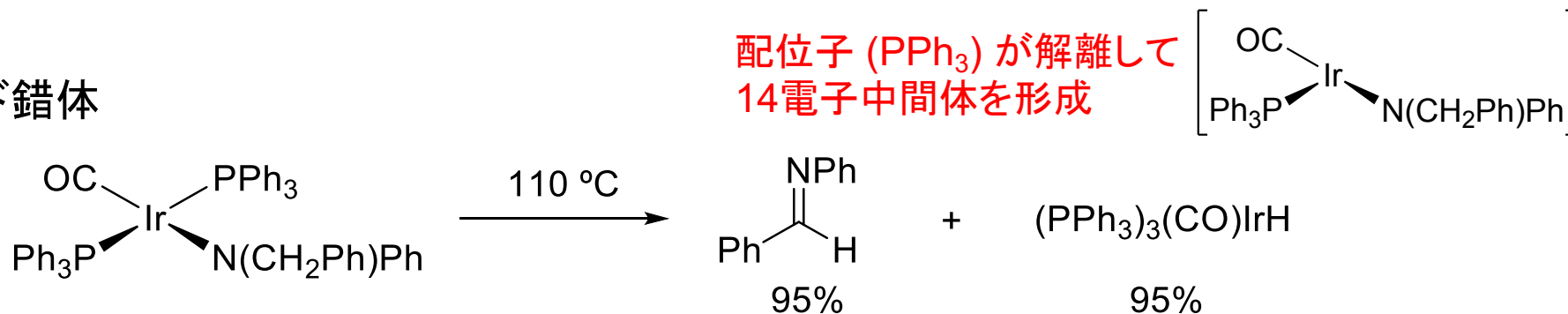
P. J. Chirik, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10308

アルコキシド錯体、アミド錯体の β -水素脱離

アルコキシド錯体

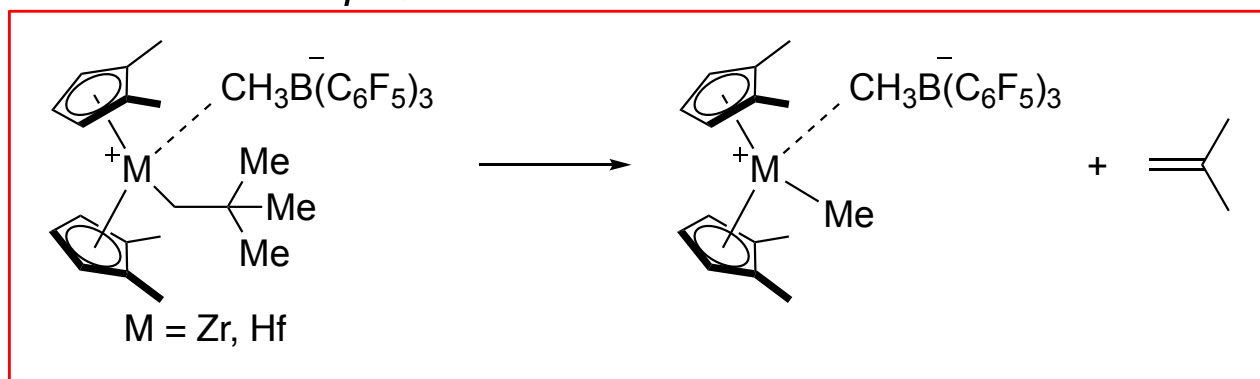


アミド錯体



β-炭素(アルキル・アリール)脱離

アルキル錯体からのβ-炭素脱離

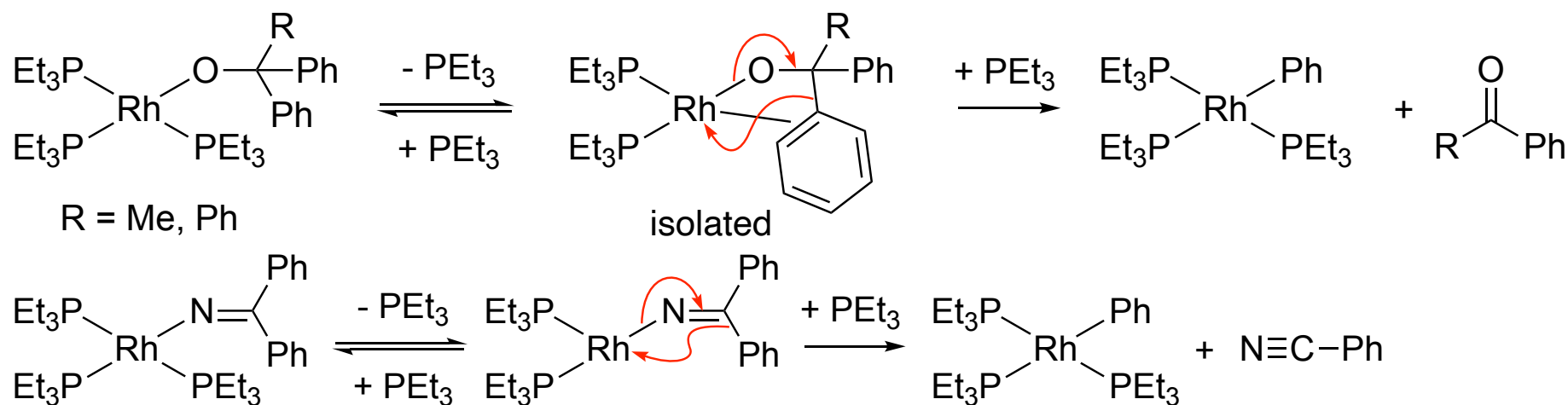


4族遷移金属メタロセン錯体によるオレフィンの付加重合反応の連鎖移動に関係
このタイプのβ-脱離は電子不足な前周期遷移金属で進行しやすい

Beswick, C. L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10358.

Yang, P.; Baird, M. C., *Organometallics* **2005**, 24, 6005.

アルコキシド錯体・イミニル錯体からのβ-炭素脱離

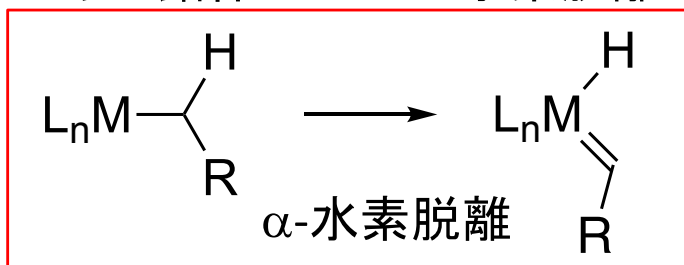


Zhao, P.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11618.

Zhao, P.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3124.

ジアルキル錯体からの α -水素脱離反応

アルキル錯体からの α -水素脱離



アルキリデン(カルベン)錯体



Richard R. Schrock
(2005 Nobel Prize in Chemistry)

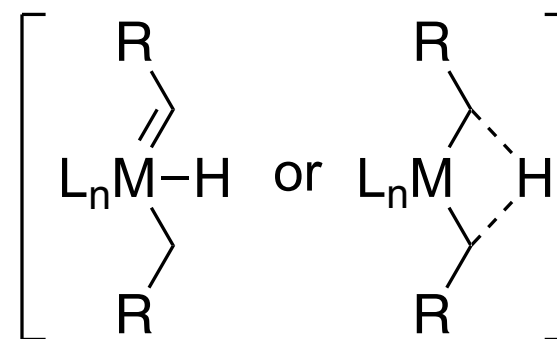
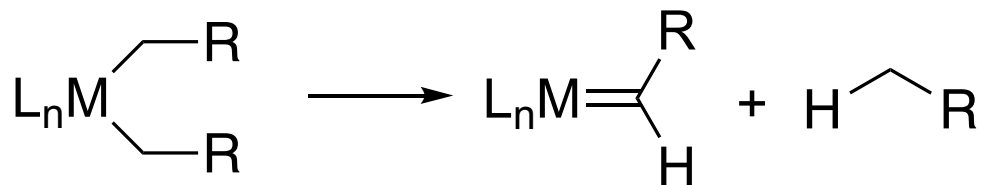
Schrockカルベン錯体の一般的な合成法

β -水素脱離よりも遅い

ベンジル、ネオペンチル、メチル錯体など

d^0 の前期遷移金属で進行しやすい

ジアルキル錯体からの α -水素脱離



α -水素脱離 α -水素引抜