

遷移金属錯体触媒反応を理解するための有機金属化学基礎知識

【内容】

有機遷移金属錯体の多様な構造・反応性に関してこれまでに蓄積されてきた膨大な情報を整理し理解するうえで有用な概念としての以下を活用し、錯体触媒反応の反応機構の理解を深めるとともに、新たな反応のデザインに資する基盤形成を行う。

- ・ 18電子則
- ・ 中心金属の形式酸化数
- ・ 有機遷移金属錯体の示す素反応パターン

【到達目標の目安】

- (1) 中心金属の最外殻d電子数と配位子から供与される電子数を数えることができる
- (2) 遷移金属錯体上で進行する分子変換反応を、いくつかの素反応パターンの組み合わせで理解することができる
- (3) (1)、(2)に基づき、様々な錯体触媒反応の妥当な機構を考察することができる

1

有機金属化合物

狭義：金属-炭素結合を有する化合物

広義：配位子としてPやSなど分極しやすいソフトな配位子を有する化合物を含む、配位子として有機分子や有機基を有する金属錯体

表. 元素の電気陰性度 (Allred-Rochowの尺度)

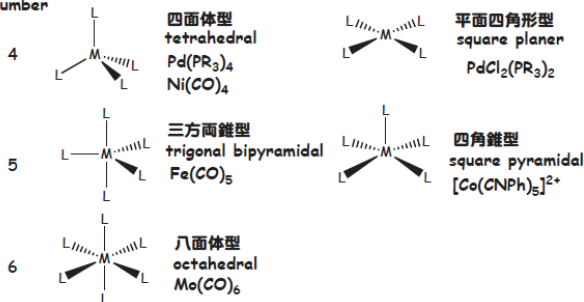
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.5											2.0	2.5	3.1	3.5	4.1	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.0	1.3											1.5	1.8	2.1	2.4	2.9	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.9	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	2.2	2.5	2.8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Pb	Te	I	Xe
0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.7	2.0	2.0	2.2	
Cs	Ba	La ¹⁾	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.9	0.9	1.1	1.2	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.8	1.8	2.0	
Fr	Ra	Ac ²⁾															
0.9	0.9	1.0															

1) ランタノイド 1.0~1.2
2) アクチノイド 1.0~1.2

2

有機金属錯体の構造の例

Coordination Number



3

配位子のタイプ

～ 金属中心とのσ結合形成に配位子のどの電子が用いられているかに基づく分類 ～

タイプ	例
・ 非共有電子対供与型	CO、PR ₃ 、ヒドリド ¹⁾ 、アルキル ¹⁾ 、アリール ¹⁾ 、カルベン ²⁾
・ π結合電子対供与型	アルケン、アルキン、芳香族
・ σ結合電子対供与型 ³⁾	二水素、シラン、アルカン

¹⁾ ここではH⁻、R⁻とみなしている。→「電子対供与法」(No.13 参照)

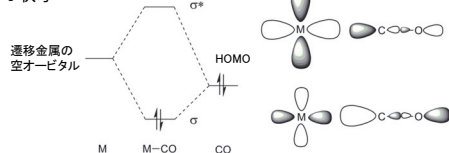
²⁾ Fischer型カルベンとSchrock型カルベンとで状況が異なる

³⁾ 金属中心との相互作用が強まると「酸化的付加」反応が進行

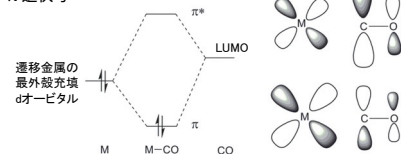
4

遷移金属-CO結合 ～ 金属-配位子間σ結合およびπ結合の形成1～

(1) σ供与



(2) π逆供与

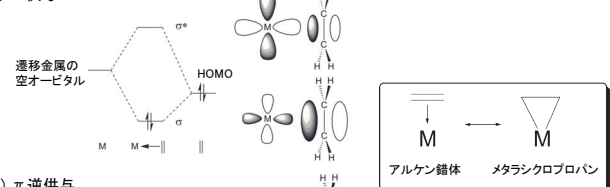


90°向きの異なるもう一組のπ型の重なり合いが存在
中心金属からのπ逆供与が効果的に起こるほど、C-O結合が弱まる ⇨ V(CO)値減少
⇨ V(CO)値が金属中心のπ塩基性の尺度となる

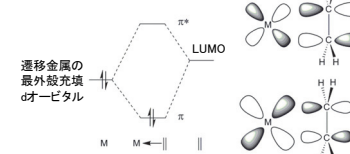
5

遷移金属-アルケン結合 ～ 金属-配位子間σ結合およびπ結合の形成2～

(1) σ供与



(2) π逆供与



中心金属からのπ逆供与が効果的に起こるほど、C-C結合が弱まる
⇨ アルケン炭素のsp²性減少: sp³性増大 ⇨ 結合距離・角度の変化

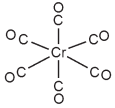
6

18電子則

$$\text{遷移金属の最外殻d電子数} + \text{配位子から供与される電子数} = 18$$

となると熱的に安定な有機遷移金属錯体であることが多い

例)



$$\begin{array}{l} \text{遷移金属の最外殻d電子数} \\ 6 \end{array} + \begin{array}{l} \text{配位子から供与される電子数} \\ 2 \times 6 \end{array} = 18$$

7

18電子則

有機遷移金属錯体

なぜ18電子？

cf)

オクテット則

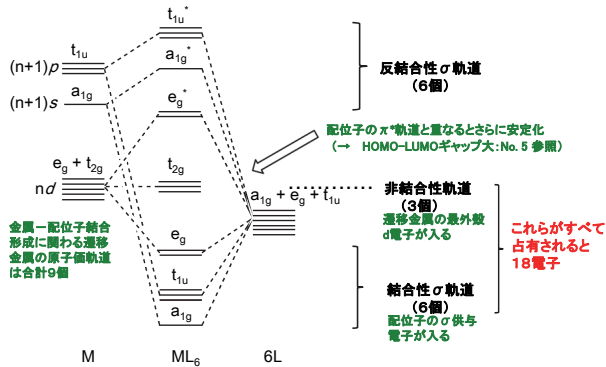
第2周期元素の化合物

なぜ8電子？

8

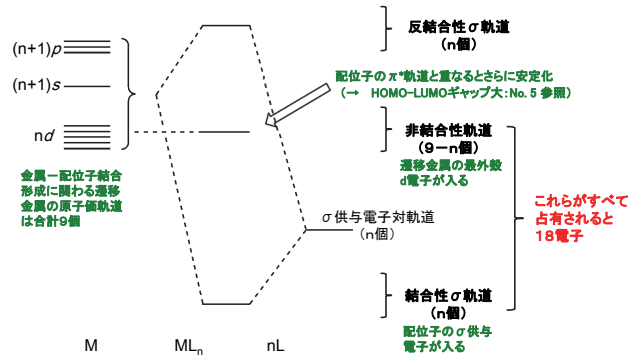
18電子則 (ML₆: 6配位8面体型構造)

~ 金属-配位子間にσ結合のみが形成されている場合 ~



9

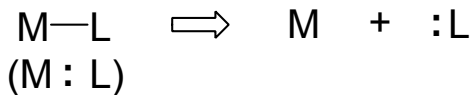
18電子則の概念図 (一般化)



10

電子数の数え方1 (L型配位子)

~ 自身の有する孤立電子対または結合電子対を金属中心に対してσ供与 ~

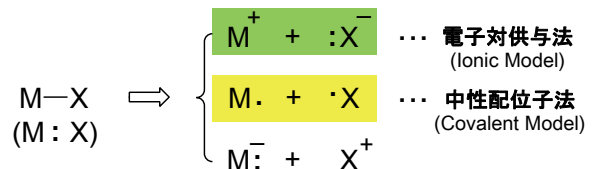


:L = CO, NR₃, PR₃, alkene, alkyne¹⁾, H₂, silane (2電子供与体)
 η⁴-butadiene²⁾ (4電子供与体)
 η⁶-benzene²⁾ (6電子供与体)
 etc.

1) 4電子供与可能
 2) η: ある配位子が同時に何個の炭素原子で一つの金属中心に結合しているかを示す

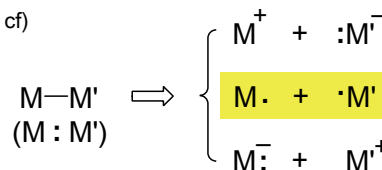
11

電子数の数え方2 (X型配位子)



X = H, alkyl, aryl, halogen (terminal) etc.

cf)



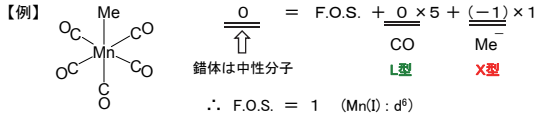
12

中心金属の形式酸化数 ~ X型配位子の数に注目 ~

電子対供与法で電子数を数えたときに金属中心に残る電荷

⇨ 金属中心の電子密度を見積もる尺度

中心金属の形式酸化数 (Formal Oxidation State) を求める

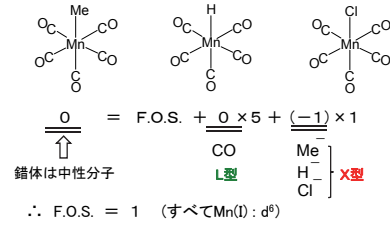


中心金属の最外殻d電子数と配位子から供与される電子数を数える

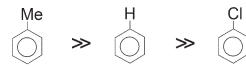
Covalent Model		Ionic Model	
Mn : d ⁷	中心金属の最外殻d電子数	Mn(I) : d ⁶	
5CO 2 × 5 = 10	配位子から供与される電子数	5CO 2 × 5 = 10	
•Me 1		:Me ⁻ 2	
18		18	

中心金属の形式酸化数 ~ X型配位子の数に注目 ~

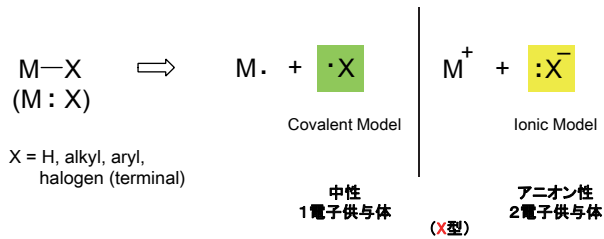
【注】 中心金属の形式酸化数は同じであっても、結合している配位子の種類が異なれば、金属中心の正味の電子密度は同じではない



求電子芳香族置換反応における反応性



典型的な配位子の電子数の数え方(1)

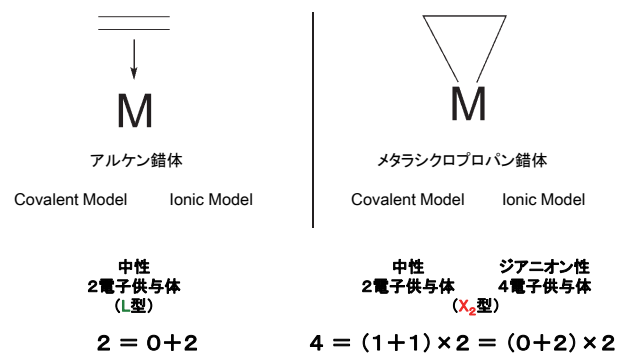


$$(2 = 1 + 1 = 0 + 2)$$

15

典型的な配位子の電子数の数え方(2)

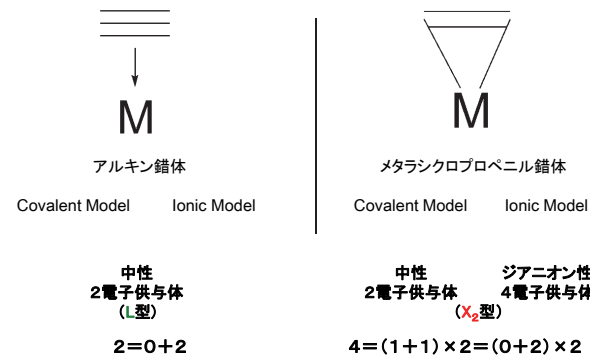
~ アルケン錯体とメタラシクロプロパン錯体 ~



16

典型的な配位子の電子数の数え方(3)

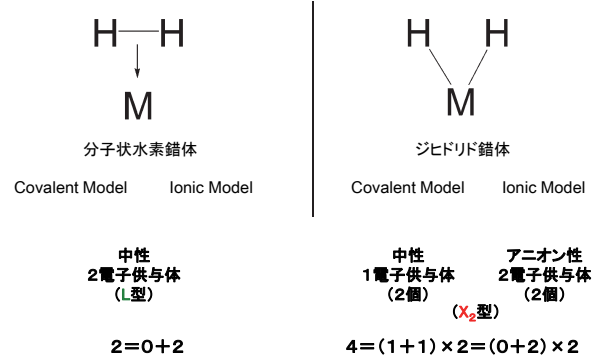
~ アルキン錯体とメタラシクロプロペニル錯体 ~



17

典型的な配位子の電子数の数え方(4)

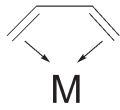
~ 分子状水素錯体とジヒドリド錯体 ~



18

典型的な配位子の電子数の数え方(5)

～ ジエン錯体とメタラシクロペンテニル錯体 ～

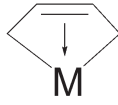


ジエン錯体

Covalent Model Ionic Model

中性
4電子供与体
(L₂型)

$$4 = (0+2) \times 2$$



メタラシクロペンテニル錯体

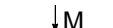
Covalent Model Ionic Model

中性 ジアニオン性
4電子供与体 6電子供与体
(LX₂型)

$$6 = 2 + (1+1) \times 2 = 2 + (0+2) \times 2$$

19

典型的な配位子の電子数の数え方(6) ～ アリル錯体 ～

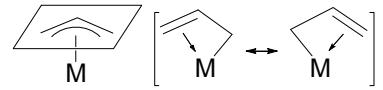


σ-アリル錯体

Covalent Model Ionic Model

中性 アニオン性
1電子供与体 2電子供与体
(X型)

$$2 = 1 + 1 = 0 + 2$$



π-アリル錯体

Covalent Model Ionic Model

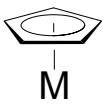
中性 アニオン性
3電子供与体 4電子供与体
(LX型)

$$4 = 2 + (1+1) = 2 + (0+2)$$

20

典型的な配位子の電子数の数え方(7)

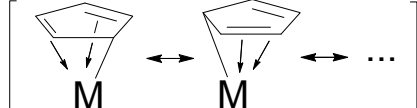
～ シクロペンタジエニル錯体 ～



Covalent Model

中性
5電子供与体

$$6 = 2 \times 2 + (1+1) = 2 \times 2 + (0+2)$$



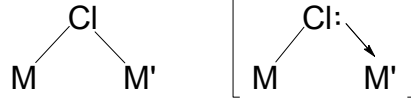
Ionic Model

アニオン性
6電子供与体
(L₂X型)

21

典型的な配位子の電子数の数え方(8)

～ 架橋ハロゲン錯体 ～



Covalent Model

中性
3電子供与体

$$4 = 2 + (1+1) = 2 + (0+2)$$

Ionic Model

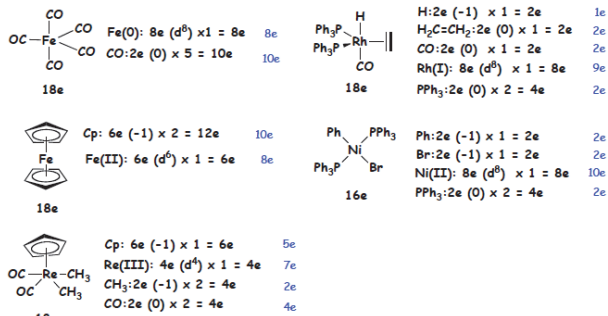
アニオン性
4電子供与体
(LX型)

μ: ある配位子が同時に何個の金属中心に結合しているのかを示す

(例). μ-Cl, μ₃-Cl

22

電子数を数えてみる (Ionic Model)



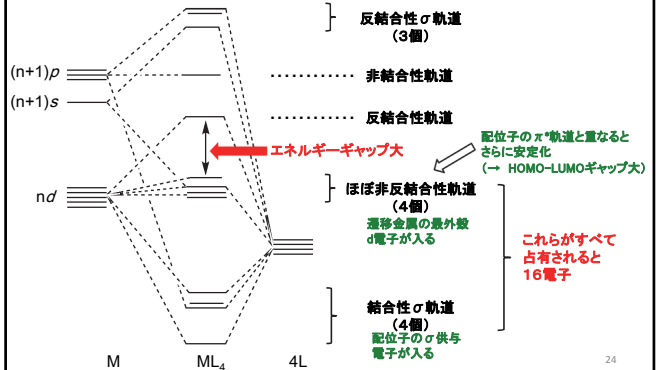
⇒ Covalent Model でも数えてみて、総電子数が同じになることを確認してください

23

18電子則が成り立たない場合(1)

～ ML₄: 平面4配位型構造: d⁸系 ～

・ 電子的要因

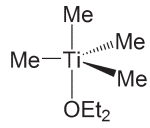
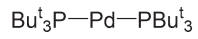


24

18電子則が成り立たない場合(2)

・ 立体的要因

(例)



・ 嵩高い配位子の存在

・ 前周期金属錯体

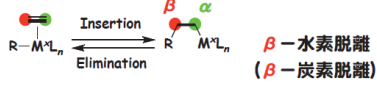
元々有するd電子数が少なく、18電子則を満たすために必要な数の金属-配位子結合を形成することが、立体的に困難

ホスフィン類 (PR₃)

Rを選ぶことで、化学反応の舞台である金属錯体上の

【 電子的環境
立体的環境

Insertion & Elimination



Insertion (挿入)

中心金属の形式酸化数は変化なし
配位数(-1)と電子数(-2)が減少する素反応

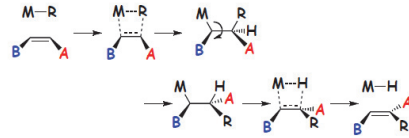
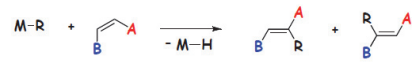
Elimination (脱離)

中心金属の形式酸化数は変化なし
配位数(+1)と電子数(+2)が増加する素反応

31

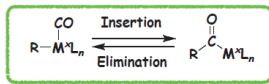
Insertion & Elimination

Disubstituted Z-Alkene



32

Insertion & Elimination



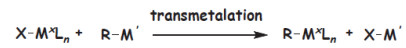
Migratory Insertion (移動挿入反応)

移動するのはどちらの置換基か？

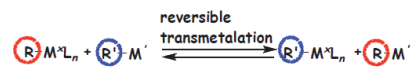
R vs. CO

33

Transmetalation



(X = halogen, pseudohalogen, R = alkyl, aryl, vinyl, allyl)



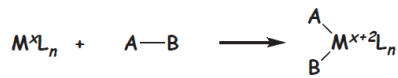
(R, R' = halogen, pseudohalogen, alkyl, aryl, vinyl, allyl)

中心金属の形式酸化数、電子数並びに配位数に変化ない。

可逆反応になっていることも多いので注意が必要。

34

Oxidative Addition



(A-B = R-X, H₂, RCO-X, X-X, R₃Si-H)

中心金属の形式酸化数(+2)、

配位数(+2)と電子数(+2)が増加する素反応

金属上の電子密度を上げると有利

配位子の効果

強い配位子 → 促進効果
弱い配位子 → 抑制効果
アルキルホスフィン等の供与能の強い配位子 (π受容性配位子)
配位不飽和種の発生 → 促進効果

35

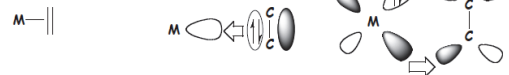
Oxidative Addition vs Activation of Alkene

Key roles of d_π-orbital

donation

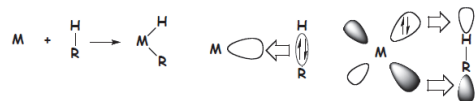
back-donation

1. Soft base coordination



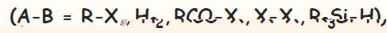
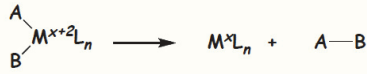
2. Oxidative addition

Filled higher-level d_π-orbital preferable



36

Reductive Elimination



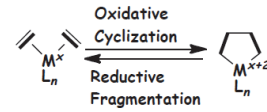
中心金属の形式酸化数(-2)、
配位数(-2)並びに電子数(-2)が同時に減少する素反応。
金属上の電子密度を下げる と有利

配位子の効果：

アリールホスフィン等σ供与能の低い配位子
π-CO, オレフィン (π受容性配位子)
高い配位子

37

Oxidative Cyclization vs Reductive Fragmentation



Oxidative Cyclization
酸化環化反応

Reductive Fragmentation
還元開裂反応

中心金属の形式酸化数(+2)が増加
配位数並びに電子数は変化しない

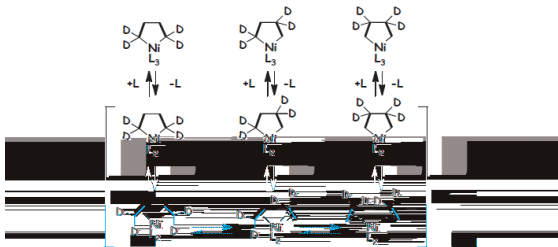
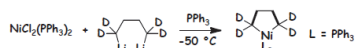
中心金属の形式酸化数(-2)が減少
配位数並びに電子数は変化しない

酸化環化を促進：

アルキルホスフィン等σ供与能の高い配位子
電子不足オレフィン (π受容性配位子)
金属上の電子密度を上げる

38

Oxidative Cyclization vs Reductive Fragmentation



Grubbs, R. H. *JACS*, 1978, 100, 1300.

39

遷移金属錯体の基本的な素反応

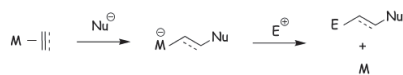
	Coordination Number	Oxidation State	Electrons (18e Rule)	
Coordination	+1	same	+2	○
Dissociation	-1	same	-2	△
Insertion	-1	same	-2	□
β-Elimination	+1	same	+2	□
Transmetalation	same	same	same	○ △
Oxidative Addition	+2	+2	+2	○
Reductive Elimination	-2	-2	-2	△
Oxidative Cyclization	same	+2	-2	□
Reductive Fragmentation	same	-2	+2	□

○基質の取り込み △生成物放出 □骨格・官能基変換

40

錯体触媒反応における素反応

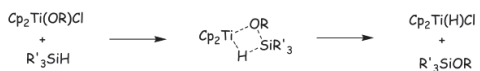
求核付加型 (nucleophilic attack)



[2+2]付加環化 ([2+2]cycloaddition)



σ結合メタセシス (σ-bond metathesis)



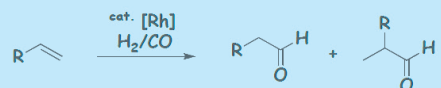
41

Industrial Reactions Catalyzed by Transition metal Complexes

• Hydroformylation (Oxo Process)

(Discovered by Abelson in 1938)

✓The oldest and largest volume catalytic reaction of alkene



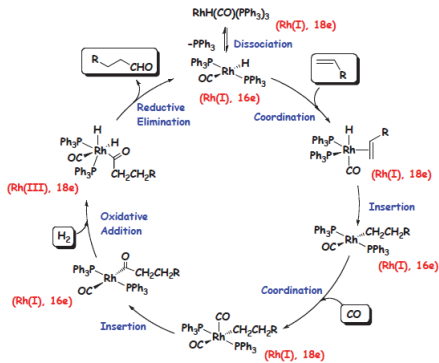
[Rh]: RhH(CO)(PPh₃)₃

HCo(CO)₄
HCo(CO)₄(PBu₃)₃

反応温度が高い
選択性が低い

42

Hydroformylation (Oxo Process)

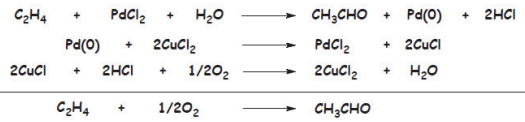


43

Industrial Reactions Catalyzed by Transition metal Complexes

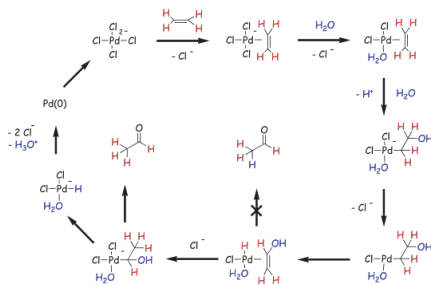
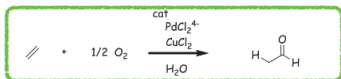
Wacker Process

- ✓ Developed in Germany
- ✓ Foretold the importance of alkenes following World War II
- ✓ A triumph of common sense



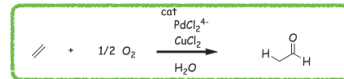
44

The Wacker Process

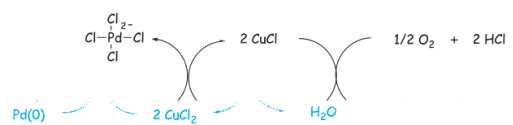


45

The Wacker Process



Redox Process

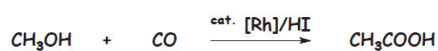


46

Industrial Reactions Catalyzed by Transition metal Complexes

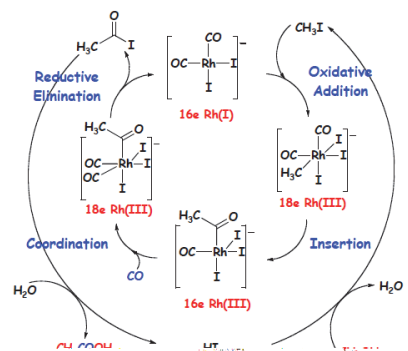
Monsanto Acetic Acid Process

- ✓ Reaction will proceed at atmospheric CO pressure.



47

Monsanto Acetic Acid Process



48