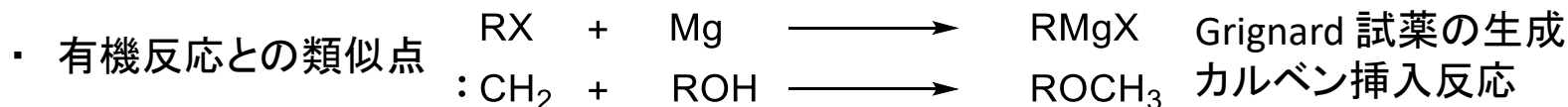
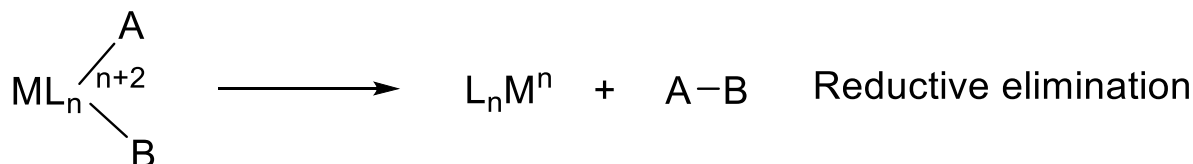
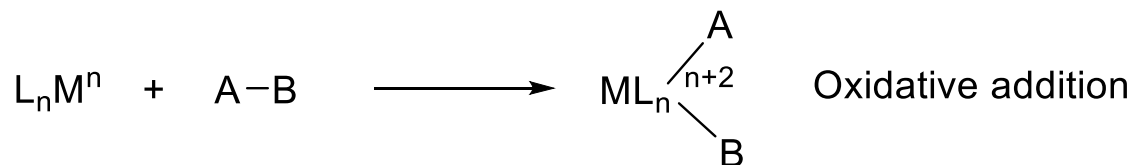
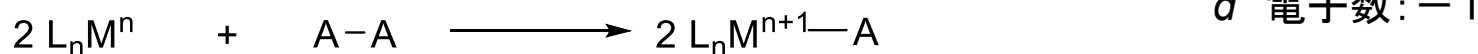
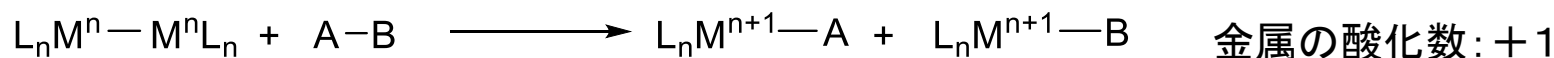


酸化的付加

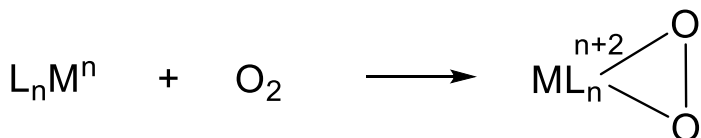
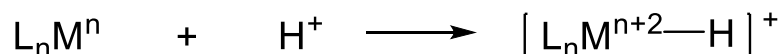
酸化的付加
oxidative addition



二核錯体上での酸化的付加



酸化的配位

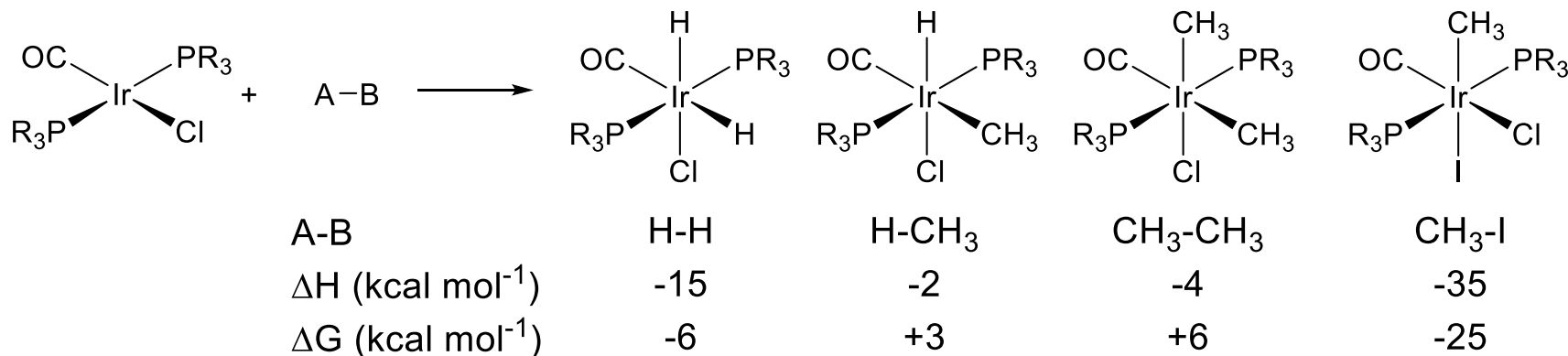


求電子剤の配位により形式的に金属が酸化される。
(結合の切断が進行しない点で、酸化的付加と区別)

傾向

1. 電子豊富な金属中心の方が有利。
2. 立体的に空いている金属中心の方が有利
3. 非極性結合の酸化的付加では、空の配位座が必要。また、酸化的付加では価電子数が2つ増えるので、16電子以下である必要がある。18電子錯体の場合は配位子の脱離が進行する。
4. 酸化的付加は配位子の脱離過程を含むことあり、反応速度に影響を及ぼす。配位子が強固に配位している場合には遅くなることがある。例えば、二座配位子vs単座配位子。

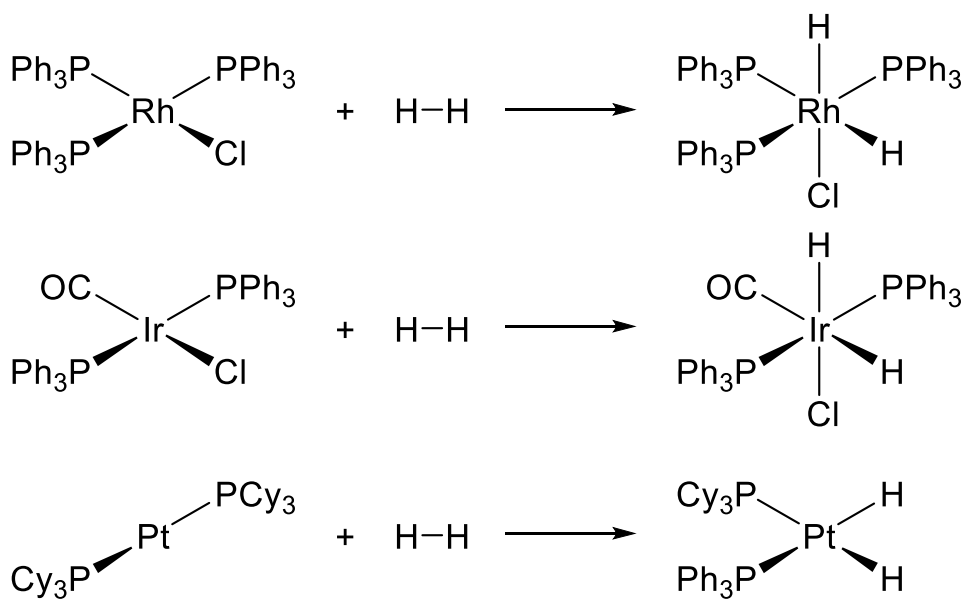
熱力学的パラメーター



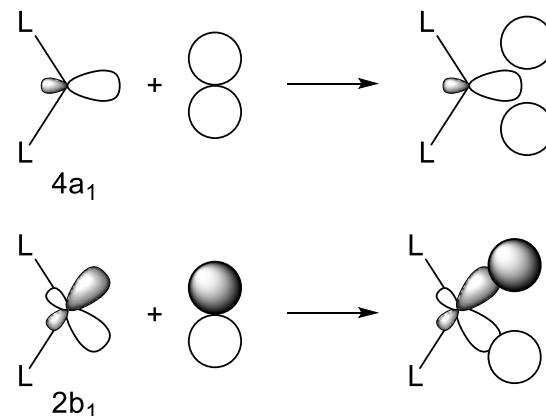
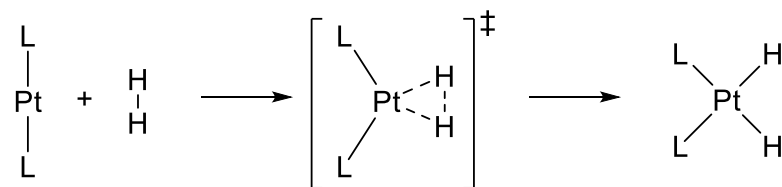
Ir-H (60 kcal/mol), Ir-CH₃ (46 kcal/mol), Ir-I (45 kcal/mol)

H₂, CH₃I 熱力学的に有利
CH₄, CH₃CH₃ 熱力学的に不利

水素の酸化的付加



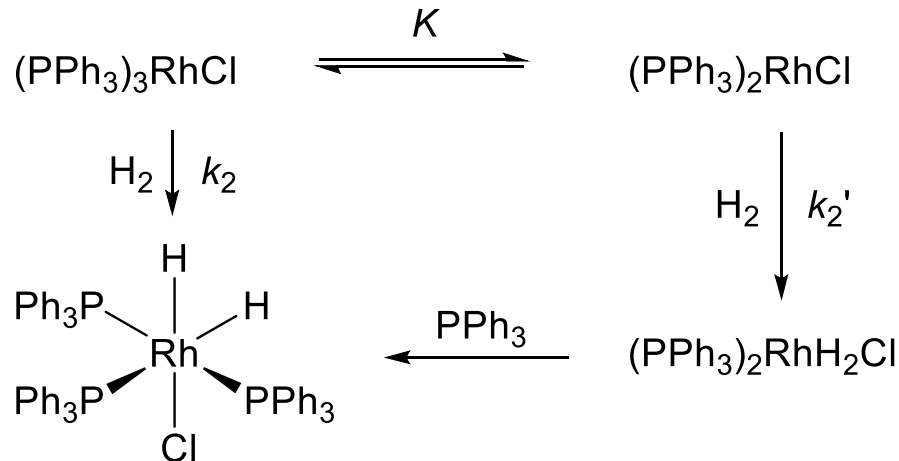
PtL₂とH₂の酸化的付加



- 水素分子の酸化的付加は温和な条件で進行
酸化的付加活性化エネルギー 40 kJmol⁻¹以下
(H-H結合解離エネルギー 432 kJmol⁻¹)
- H₂のside-on配位 (分子水素錯体)
- cis付加で進行
- 遷移状態は始原系に近い
速度論的同位体効果 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.48$

H₂付加

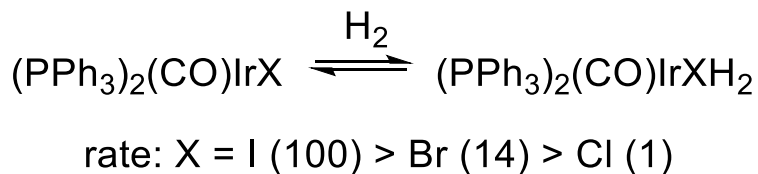
Wilkinson錯体



Wilkinson錯体: $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$
高活性な水素化触媒

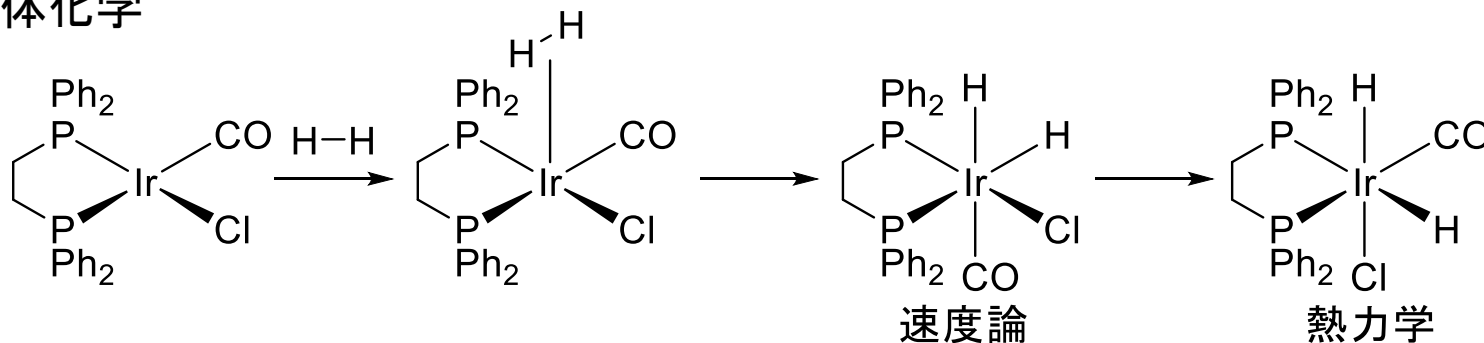
$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ または $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ で進行。
 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ の反応が 10^4 倍速い
 PPh_3 濃度に依存
低濃度では14電子錯体を経由

Vaska錯体

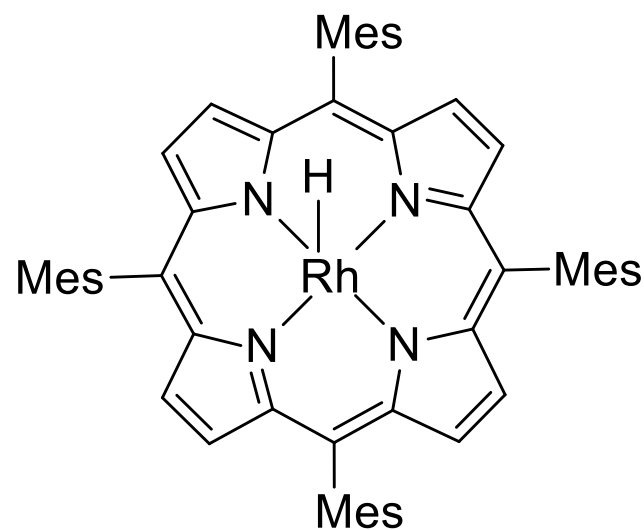
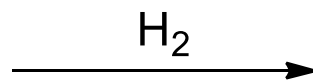
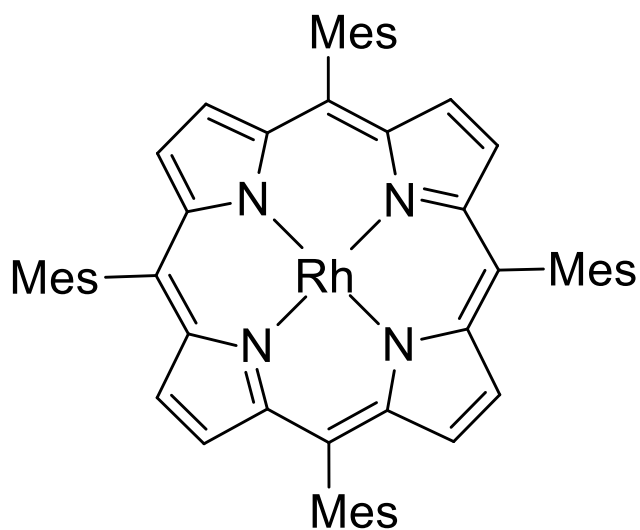
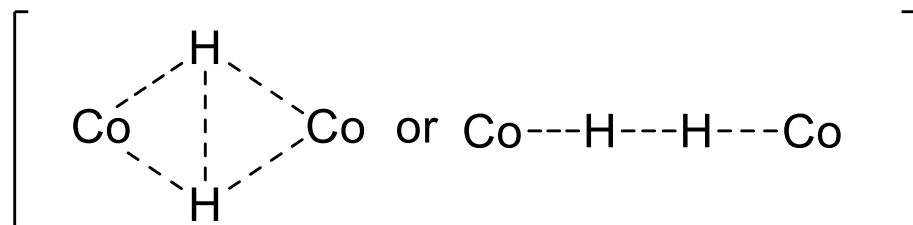
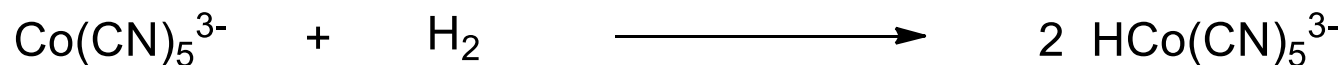


Vaska錯体への水素の酸化的付加は可逆反応。
ヒドリド錯体を減圧下にさらすとIr(I)錯体が再生。
反応速度 ($\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$) は金属の電子密度の高さ
($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) と逆の傾向。
ハライド配位子から金属への π 電子供与性が小さい方が、 H_2 と相互作用しやすくなるため。

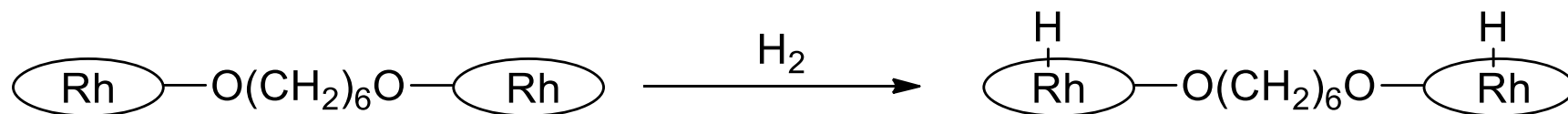
立体化学



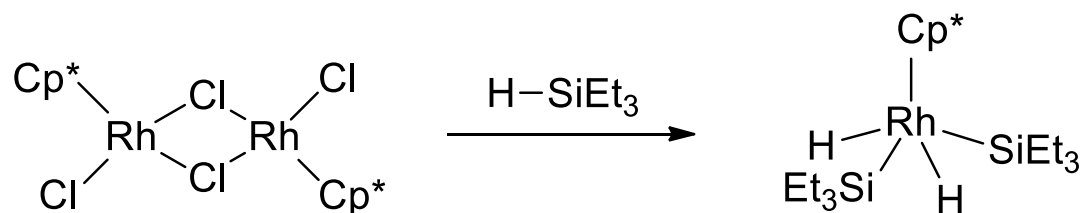
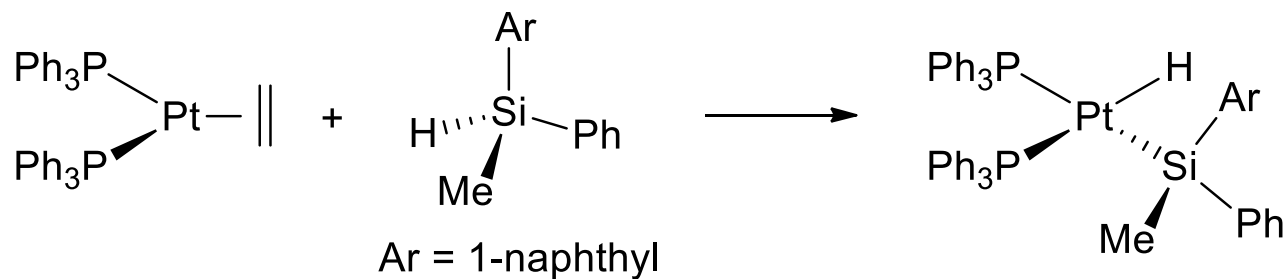
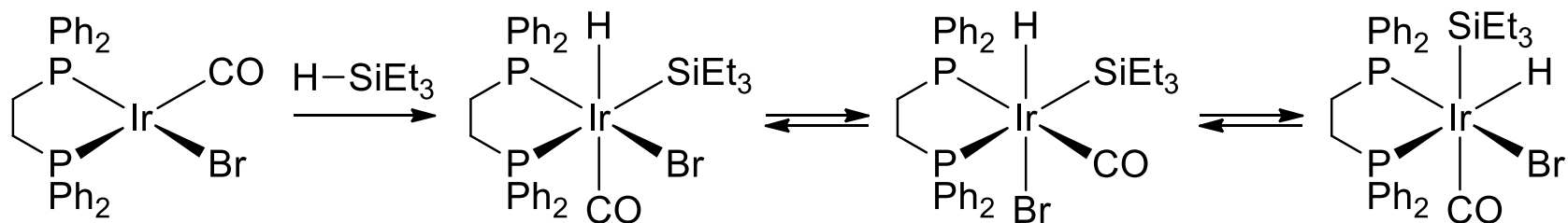
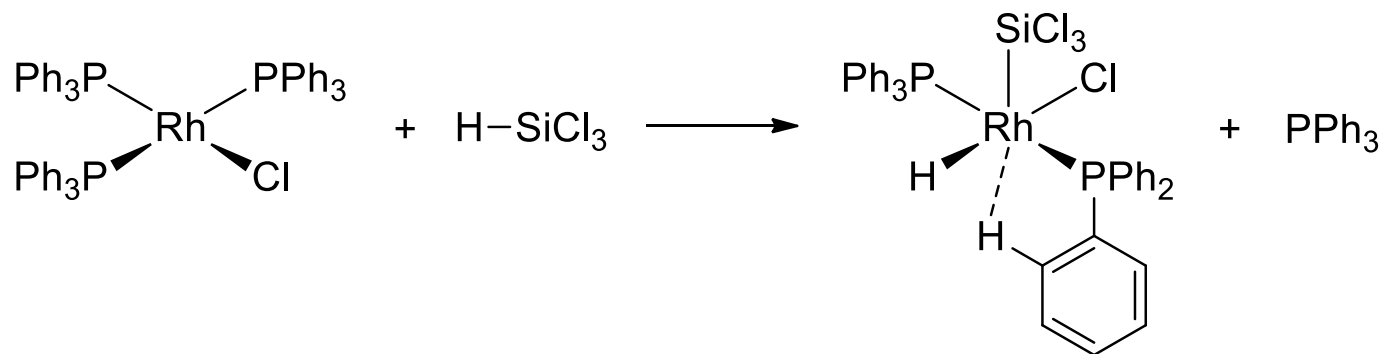
二核錯体上での水素の酸化的付加



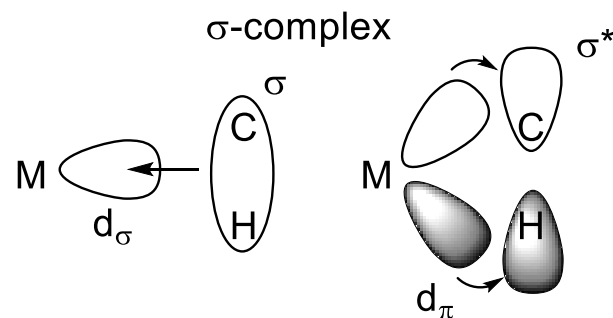
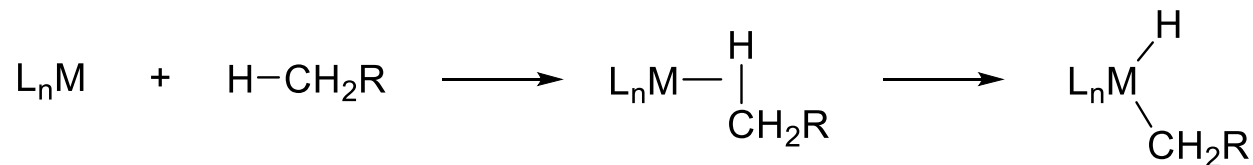
2つのポルフィリンを連結。



シランの酸化付加

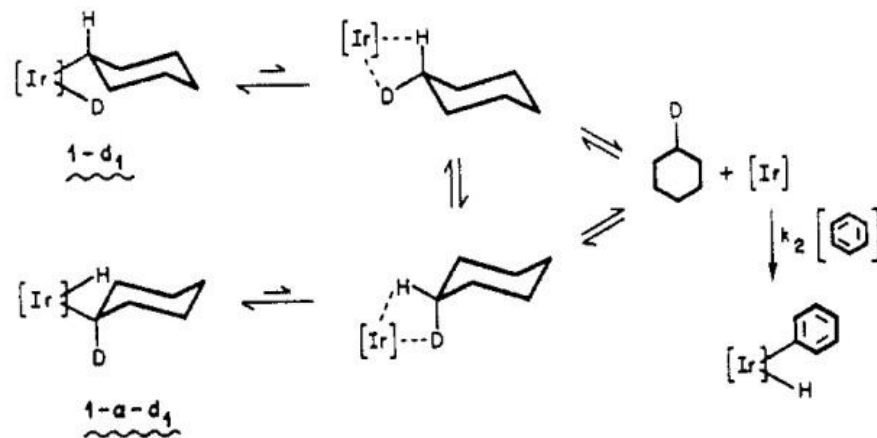


C-H結合の酸化的付加



配位不飽和錯体とアルカンがσ-錯体を形成する。
C-H結合性軌道とd軌道、C-H反結合性軌道とのπ結合との間の相互作用。

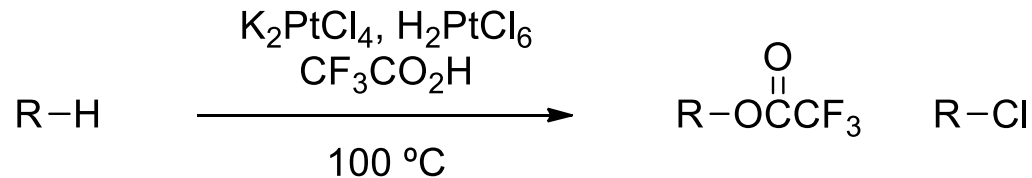
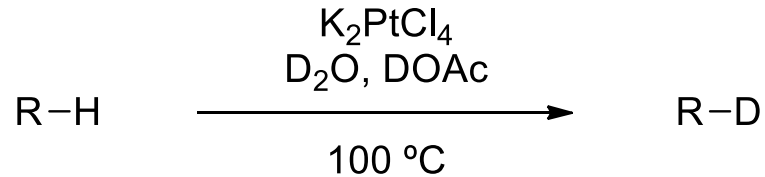
Scheme V



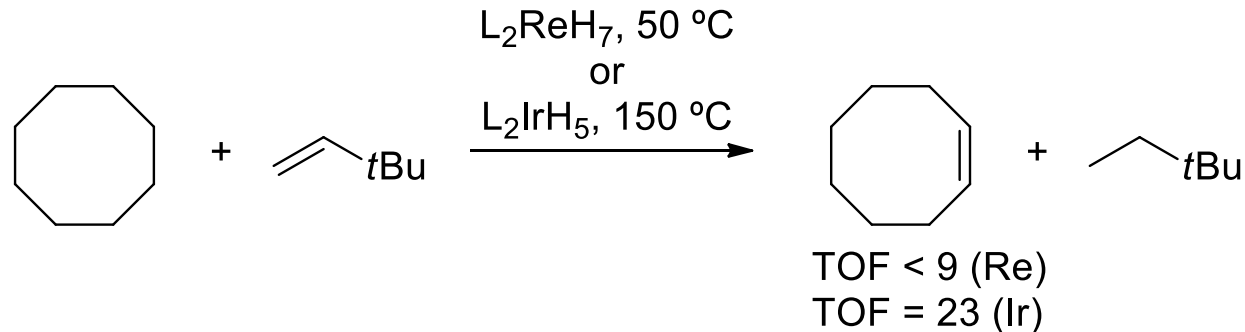
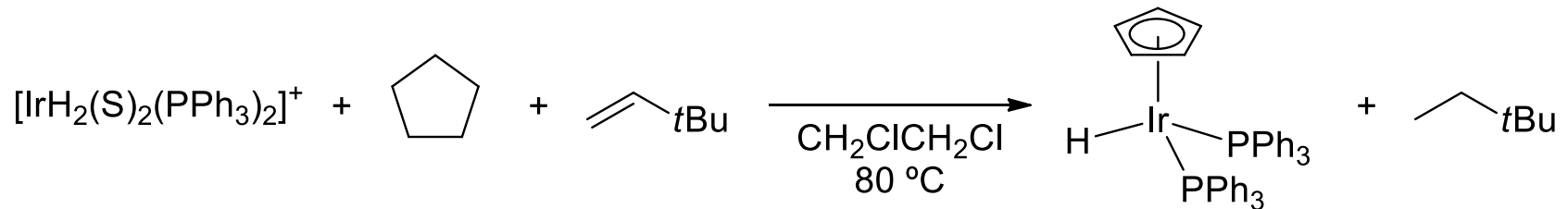
σ錯体の間接的な証拠
H/D交換反応

C-H結合の酸化的付加

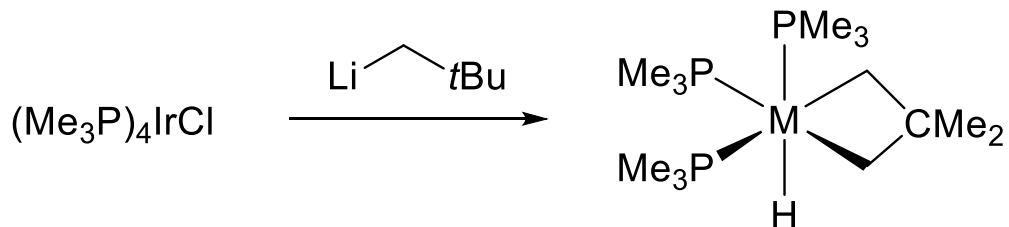
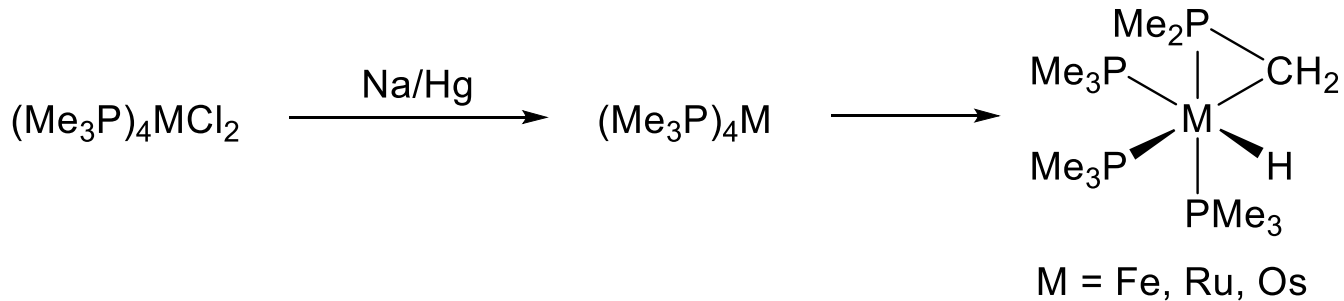
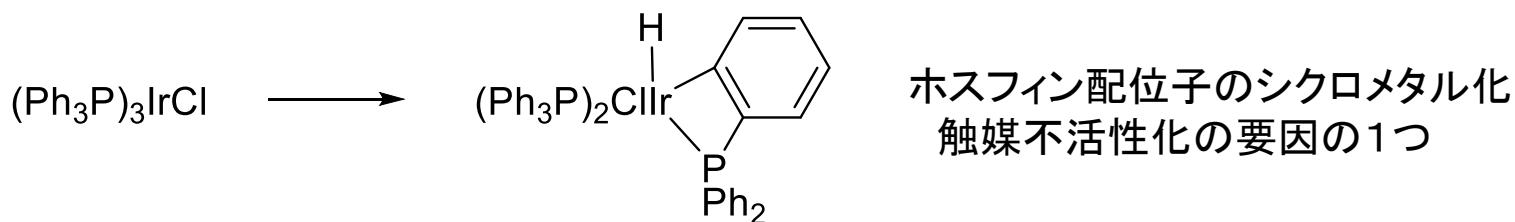
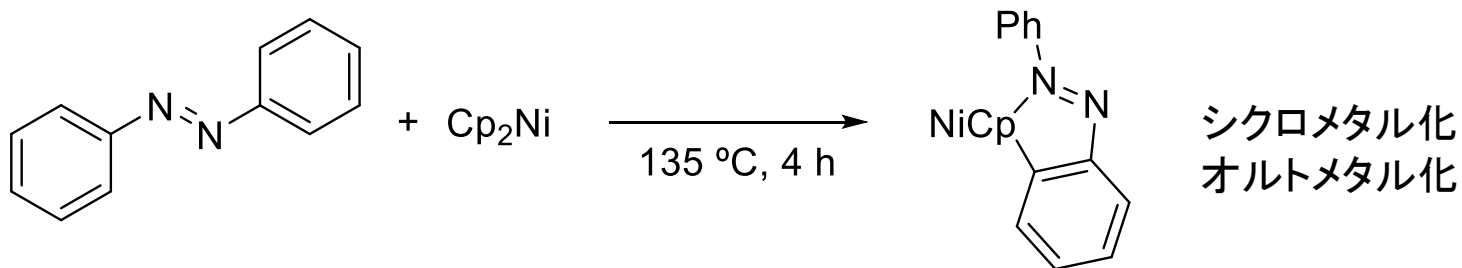
白金錯体によるアルカンのH/D交換反応、酸化、ハロゲン化



アルカンの脱水素反応

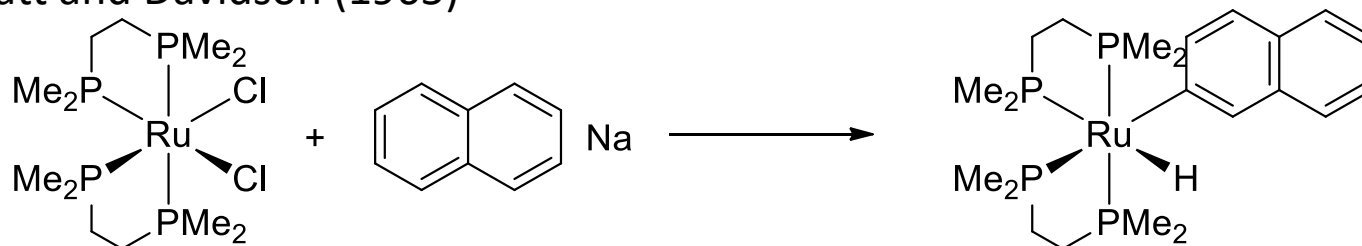


分子内C-H酸化的付加

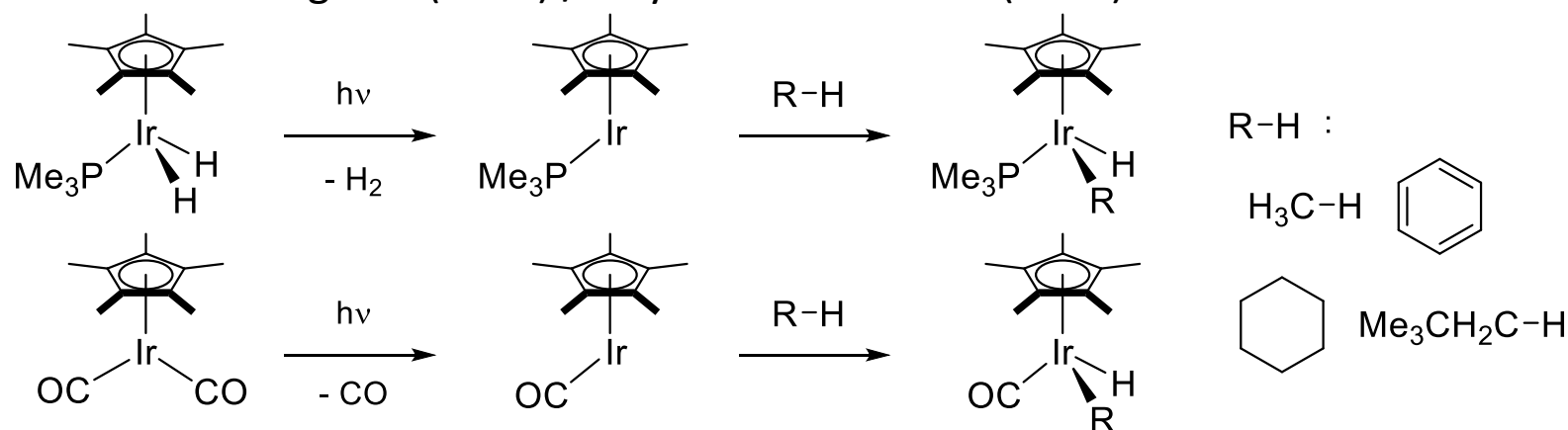


分子間C-H酸化の付加

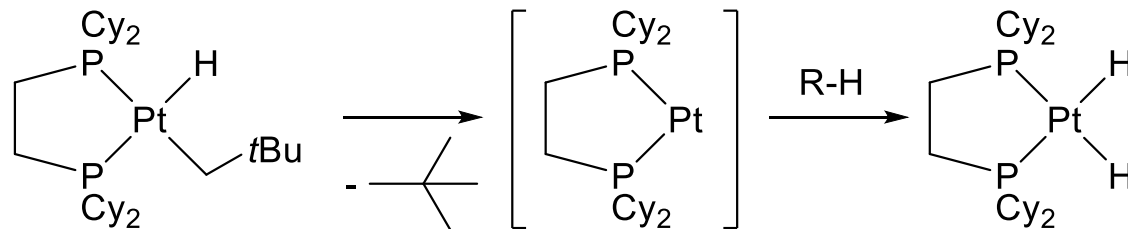
Chatt and Davidson (1965)



Janowicz and Bergman (1982) / Hoyano and Graham (1982)



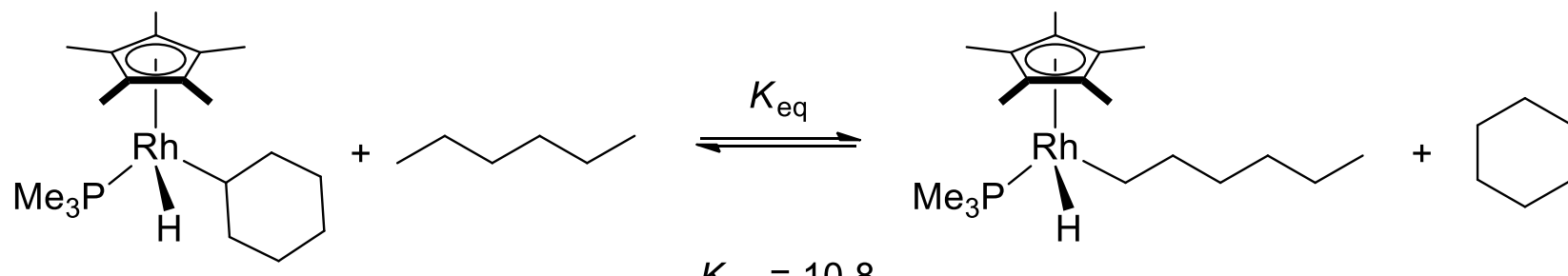
G. M. Whitesides (1988)



J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 1449

アレーンのC-H結合の付加は、アルカンよりも速度論的、熱力学的に有利

アルカンの酸化付加の選択性



Activation/Reductive Elimination of Alkanes at Iridium

J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, No. 7, 1986 1541

Table IV. Equilibrium Constants for Alkane Exchange Reactions ($[Ir] = [Cp^*(PMe_3)Ir]$)

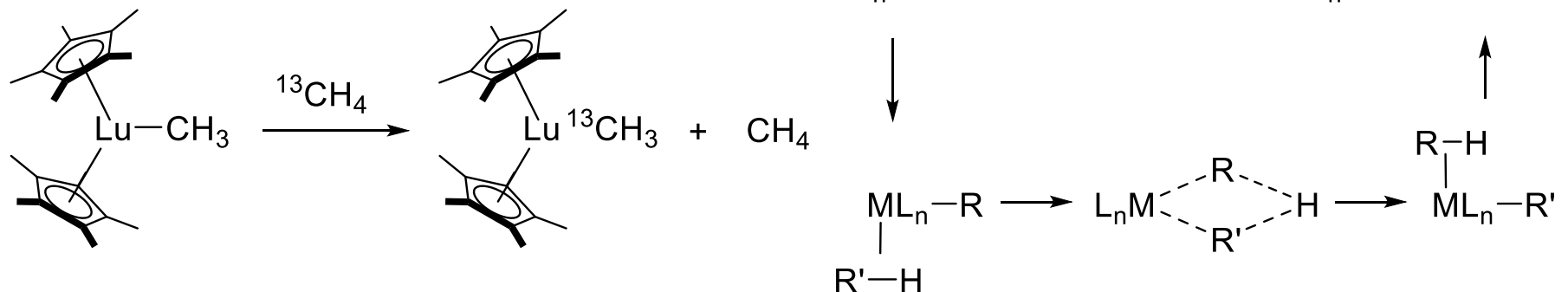
equilibrium	K_{eq} (140 °C)	ΔG° (140 °C), kcal/mol
(1)	3.5	-1.0
(2)	1.5	-0.3
(3)	2.0	-0.6
(4)	10.8 (10.5) ^b	-2.0 (-1.9) ^b
(5)	≥20	≤-2.5

^a Two diastereomers of coincidentally equivalent energies. ^b Values in parentheses calculated from data for first three equilibria.

- ・ C-H結合の酸化付加では一級C-H結合が選択的に切断される。
- ・ 末端のアルキル錯体は、分岐アルキル錯体よりも熱力学的に安定。
- ・ アリール錯体はアルキル錯体よりも安定。

その他のC-H結合切断の反応機構

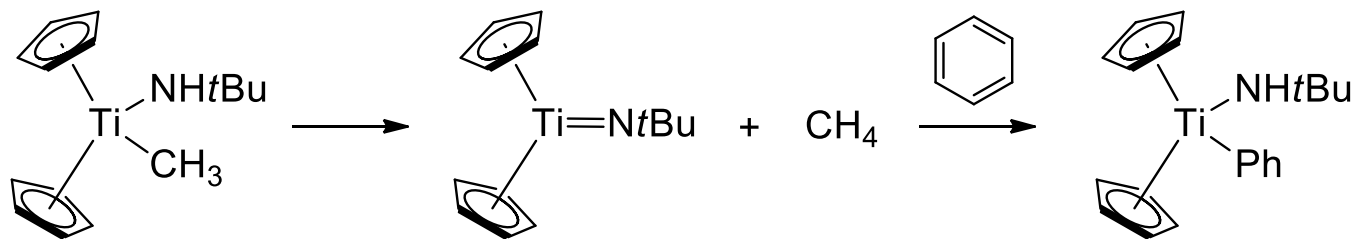
σ-bond metathesis



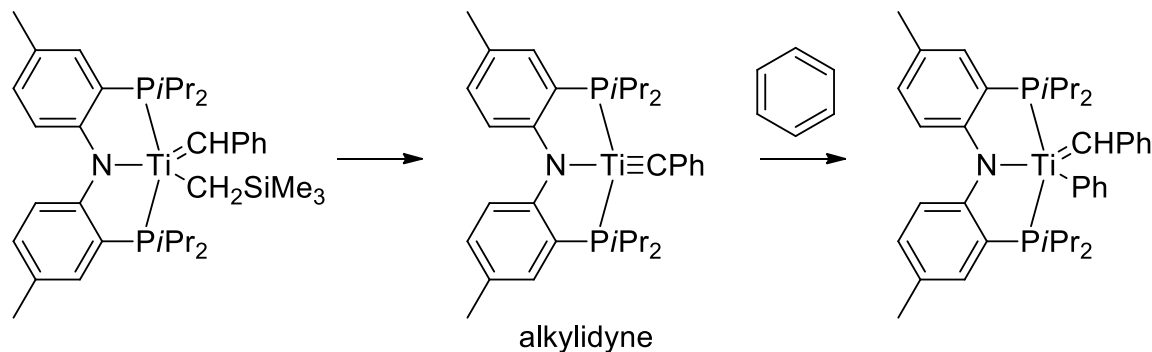
σ結合メタセシスは d^0 金属、ランタニド、アクチニド-アルキル錯体で進行する。配位不飽和種に水素、炭化水素などが配位してσ-錯体を形成する。四中心遷移状態を形成し、結合の組み換えが起こる。

金属-配位子多重結合への[2+2]付加 (イミド $\text{M}=\text{N}$ 、カルベン $\text{M}=\text{C}$)

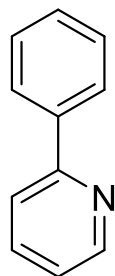
$\text{M}=\text{N}$ 結合



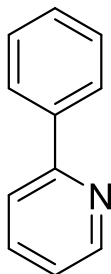
$\text{M} \equiv \text{C}$ 結合



Pd(OAc)₂によるC-H 結合活性化

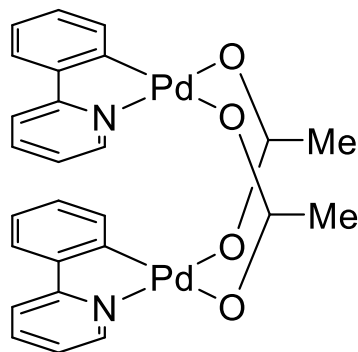
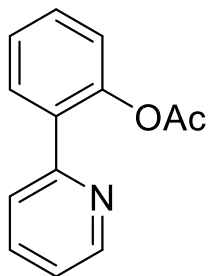


CH₂Cl₂
23 °C, 3 h, 99%
CH₂Cl₂/AcOH
40 °C, 12 h, 97%
AcOH
80 °C, 6 h, 96%

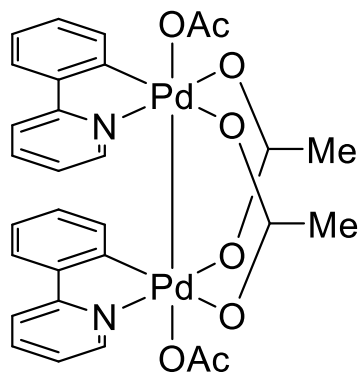


20 equiv

40 °C, 12 h
92%



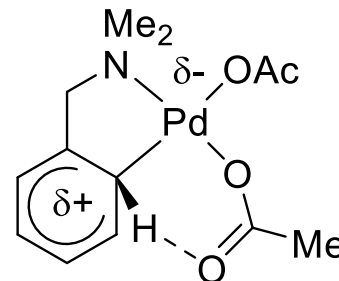
PhI(OAc)₂
CH₂Cl₂,
-35 °C, 5 days
88%



Pd(III) - Pd(III)

Concerted **M**etallation **D**eprotonation機構

DFT



アセテート
配位子

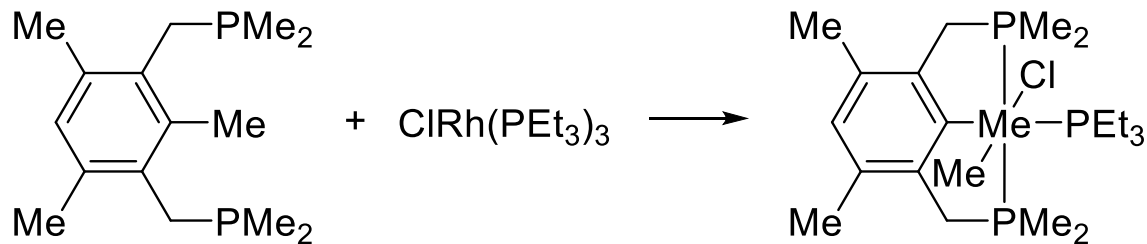
An agostic C-H complex

D. L. Davies, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*
2005, 127, 13754

T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17050

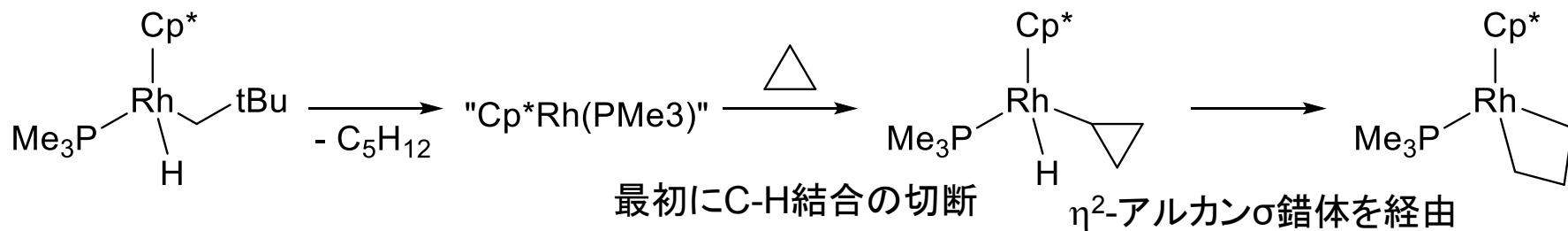
C-C, C-Si結合の酸化的付加

C-C結合

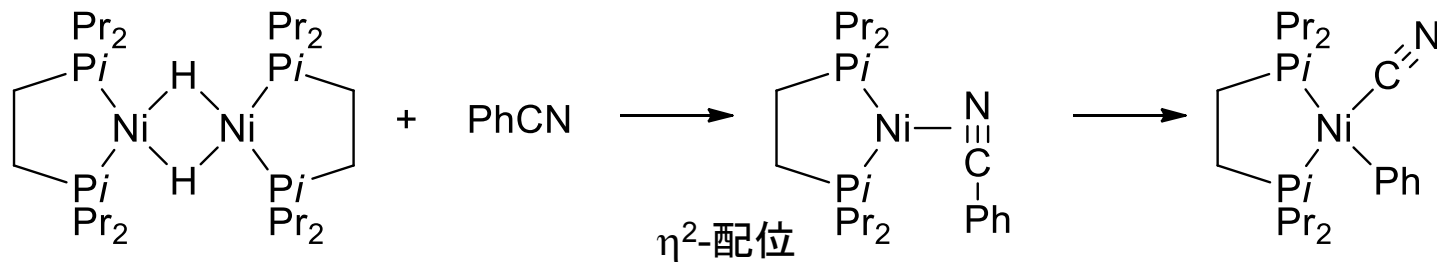


C-H、C-C結合の切断は同時に進行
M-C(sp²)結合の高い安定性

D. Milstein, *Nature*. **1963**, 364, 699

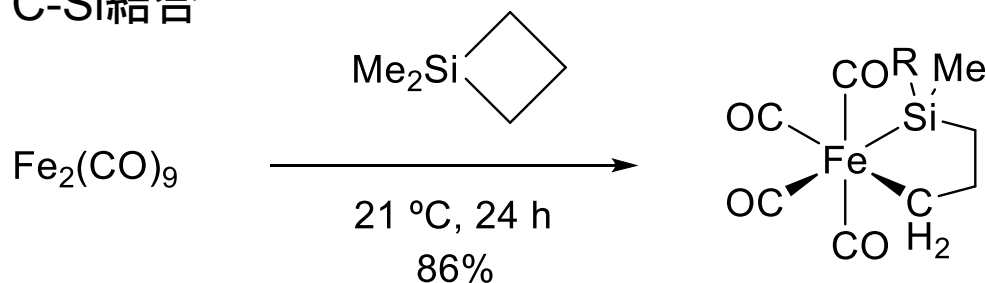


R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1346



W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547

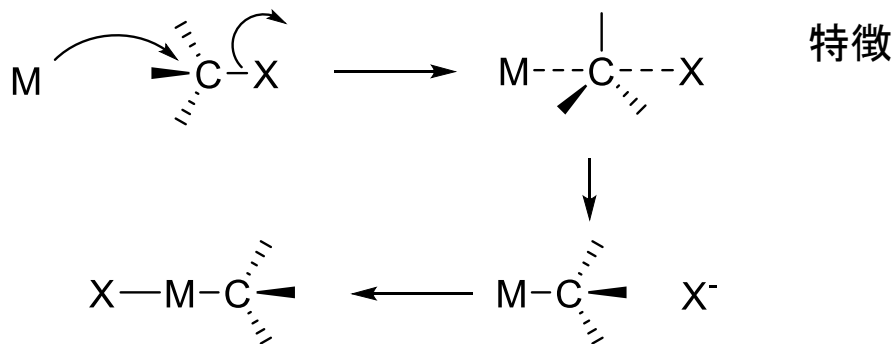
C-Si結合



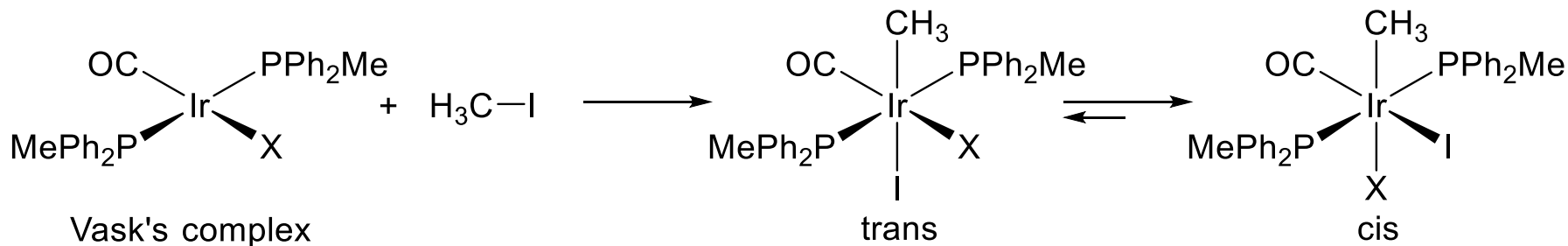
Michael F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, 291

S_N2 機構

遷移金属によるアルキルハライドの酸化的付加



Vask's錯体の例

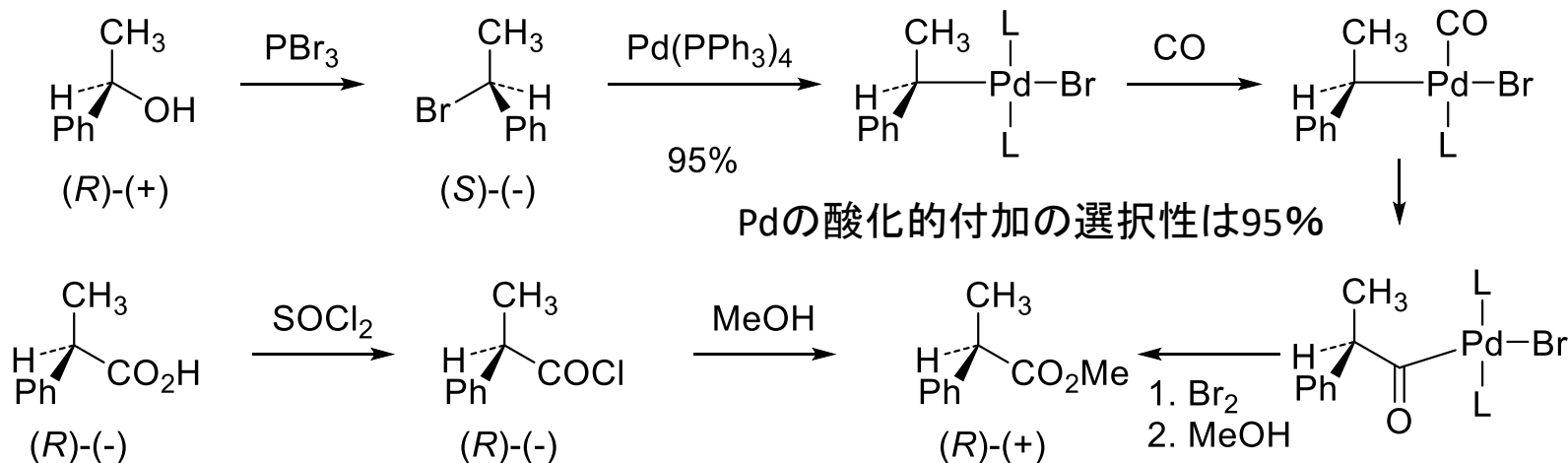


X	solvent	$k, M^{-1}s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
Cl	benzene	2.6×10^{-3}	5.6	-51
Cl	DMSO	2.8×10^{-2}	16.4	-10
Br	benzene	1.2×10^{-3}	7.6	-46
I	benzene	0.64×10^{-3}	8.8	-43

- ・ 速度論的にはtrans付加体が生成
- ・ ラジカル捕捉剤の影響を受けない。
- ・ 反応速度は極性溶媒中で加速。
- ・ ハロゲン配位子の影響を受ける。

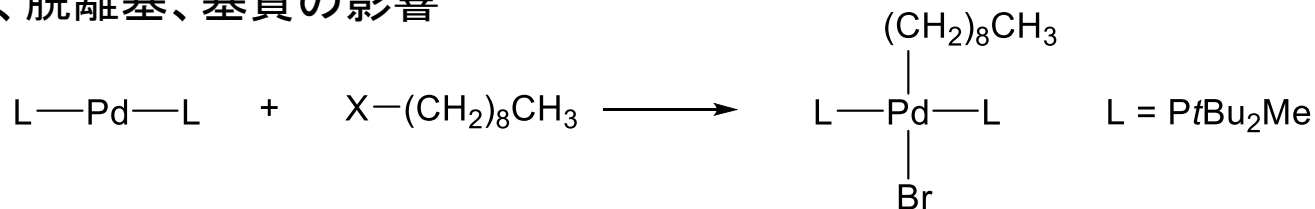
S_N2 機構

立体反転



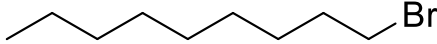
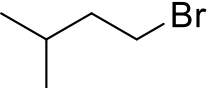
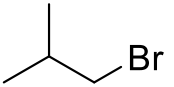
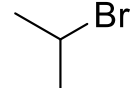
J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5832

溶媒、脱離基、基質の影響

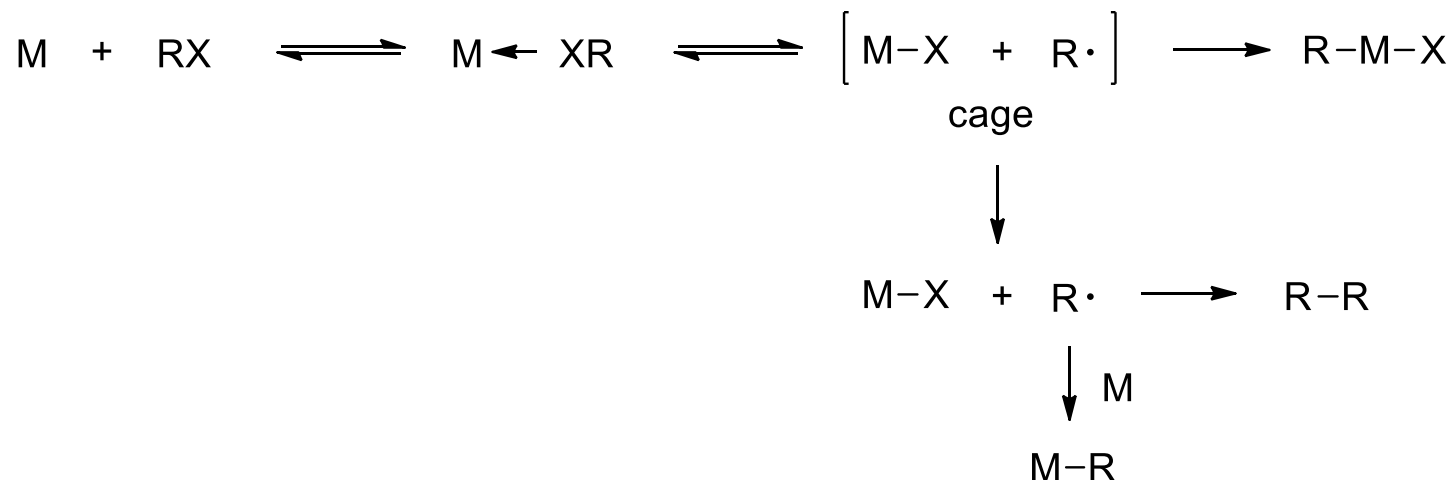


effect of solvent (X = Br)	
solvent (polarity)	$\Delta G^\ddagger$, kcal/mol
hexane (0.68)	>23.0
toluene (1.66)	20.0
THF (2.08)	19.5
DMF (2.80)	17.8

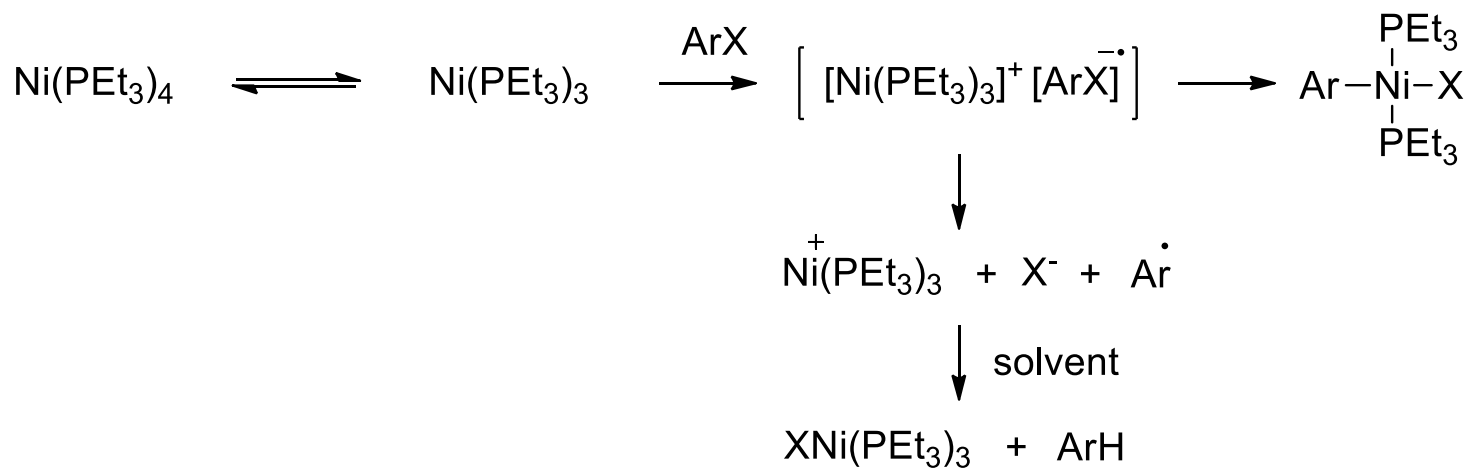
effect of leaving group (X = Br)	
X	$t_{1/2}$
I	2.2 h at -60 °C
Br	2.3 at 0 °C
Cl	2 d at 60 °C
OTs	10.4 h at 40 °C

effect of substrates		
	1	
	0.19	
	0.054	
	<0.0001	

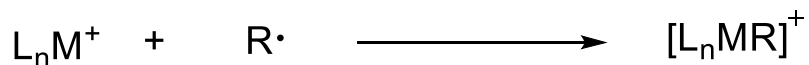
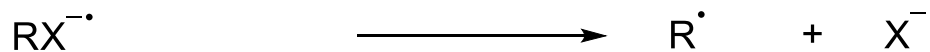
1電子機構



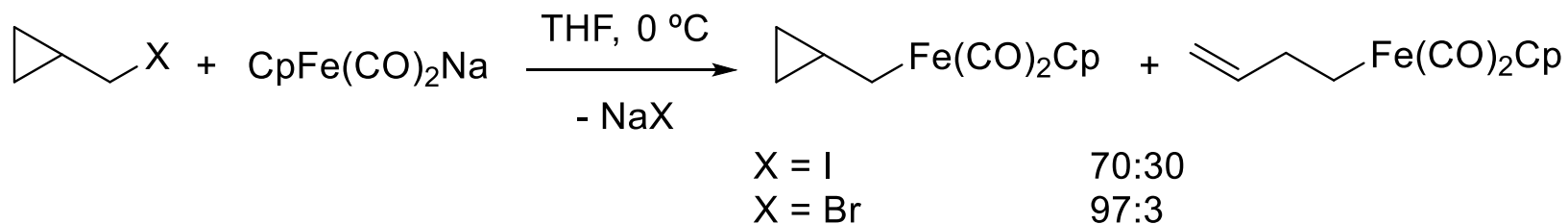
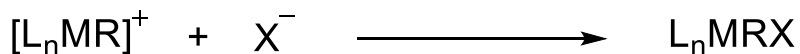
電子移動が起こり、ラジカルが溶媒にかこまれたケージ(かご)の中で短時間生成。酸化的付加生成物R-M-XはS_N2機構の生成物と同じであるが、ラセミ化が進行。フリーラジカルが生じるとラジカルカップリング、金属への結合が起こる。



Outer-sphere electron-transfer 機構

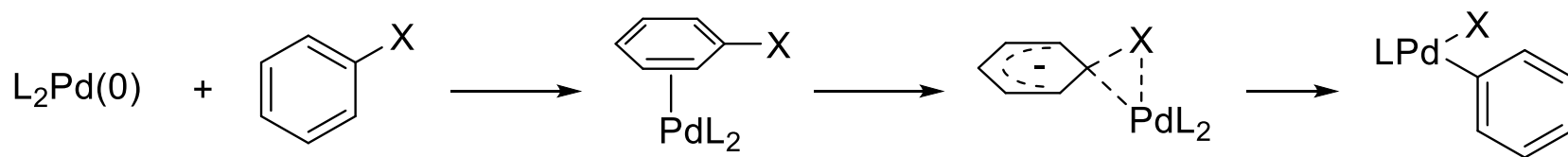


金属:配位飽和

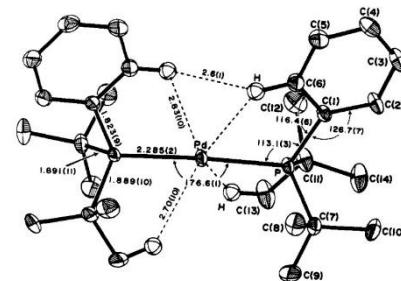
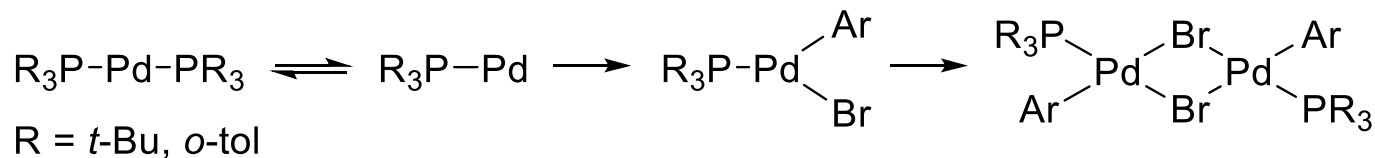


Paul J. Krusic, Joseph San Filippo, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 250

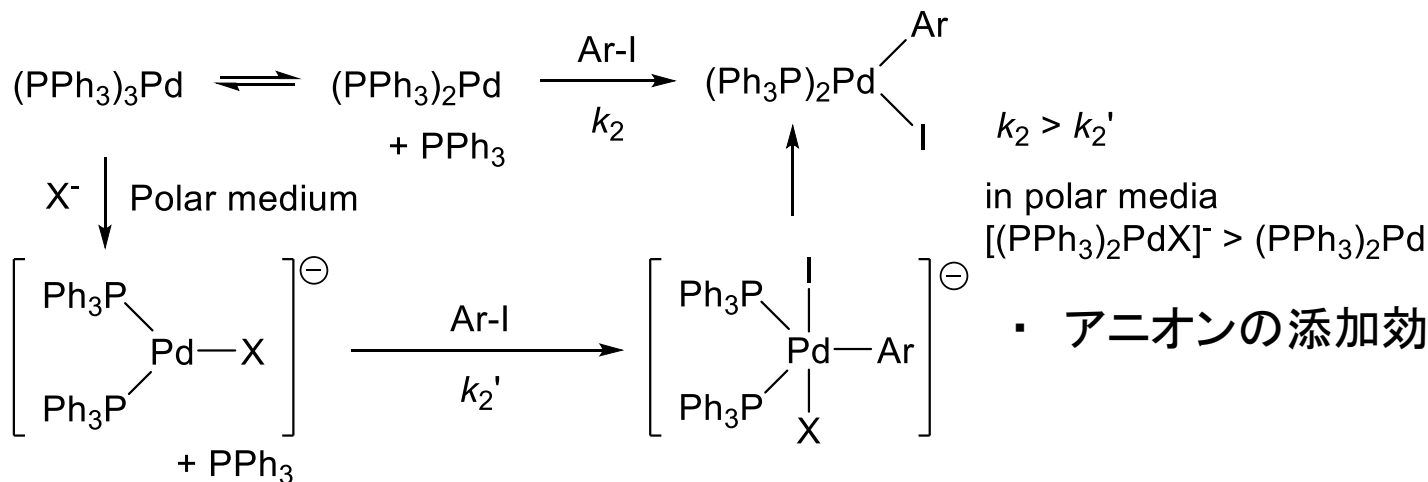
ハロゲン化アリール



- ベンゼン環がPdに η^2 -配位、C-X結合に金属が挿入する。
- Ar-Xでは2電子酸化を含む3中心の遷移状態(Meisenheimer錯体)を経由。
Hammettの ρ 値 (+5.2) : 芳香族求核置換反応 (S_NAr) 反応と類似。
反応性 $X = I > Br > Cl$ (S_NAr とは逆の傾向)
- 配位不飽和錯体 12電子錯体(LPd)、14電子錯体(L_2Pd)が高活性



極性溶媒中

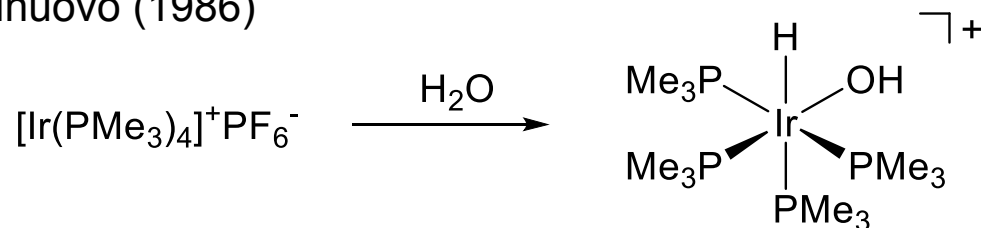


- アニオンの添加効果

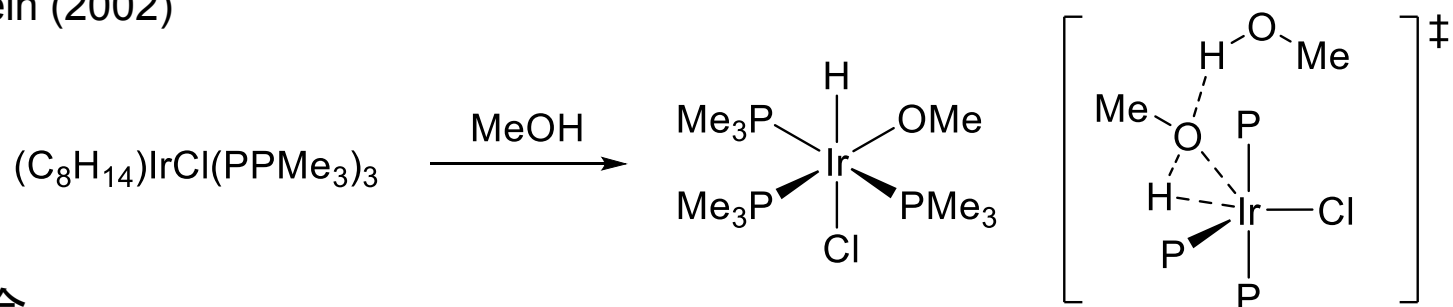
水素-ヘテロ原子結合の酸化的付加

H-O結合

Casalnuovo (1986)

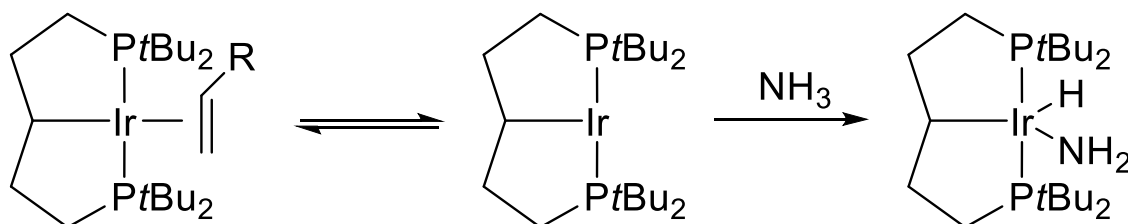


Milstein (2002)

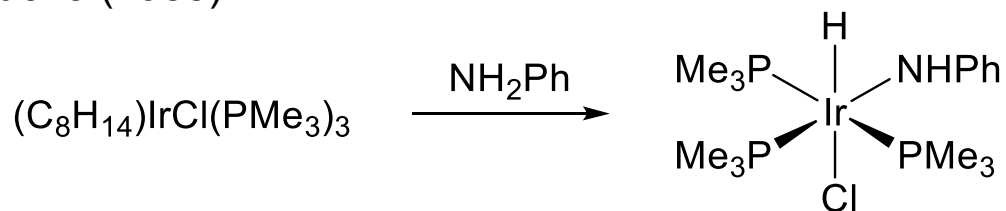


H-N結合

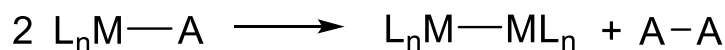
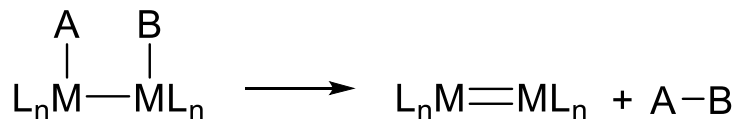
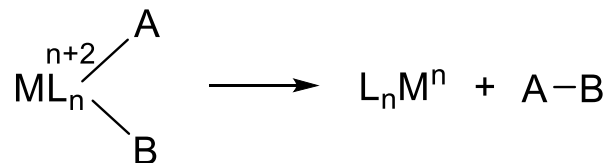
Hartwig (2005)



Casalnuovo (1988)



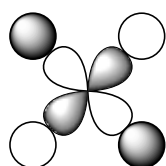
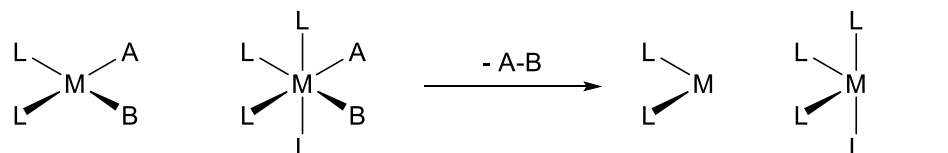
還元的脱離



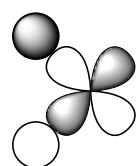
- ・ 第1周期 > 第2周期 > 第3周期
- ・ 電子欠損性錯体の方が速い(配位子が電子求引性)
d⁰からd²への還元的脱離はd⁶からd⁸への還元的脱離
進行よりも進行しにくい。

Zr(IV)からの還元的脱離はほとんど観察されない。

- ・ 立体的に嵩高い配位子を有する錯体の方が速い
- ・ 水素 (C-H) > アルキル (C-C)
- ・ cisの立体化学が必要

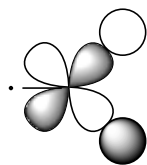
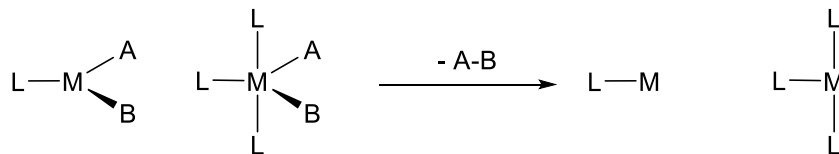


$d_{x^2-y^2}$

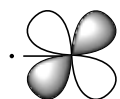


$d_{x^2-y^2}$

3配位、5配位錯体からの還元脱離の方が、4配位、6配位錯体よりも速い。



$d_{x^2-y^2}$

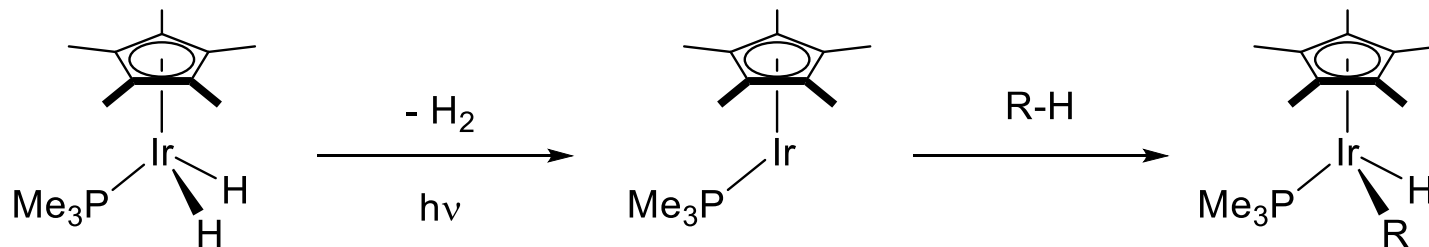


$d_{x^2-y^2}$

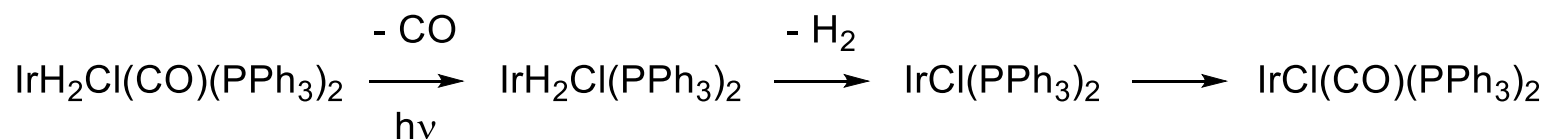
4配位、6配位錯体では、還元的脱離によって2電子がM-L反結合性軌道に入る。一方、3配位三角平面型、5配位三角両錐型錯体では、2電子が非結合性軌道に收容される。

還元の脱離 反応例

水素分子



Andrew H. Janowicz and Robert G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3929

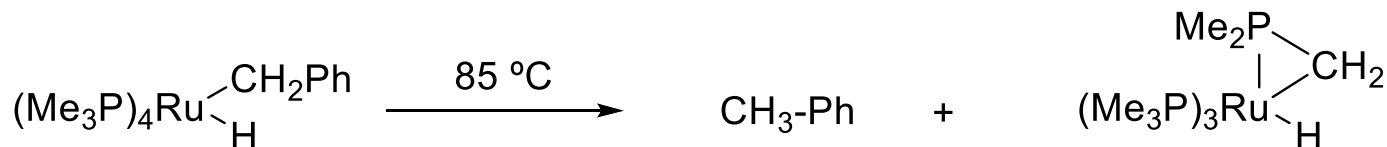


David A. Wink and Peter C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4838

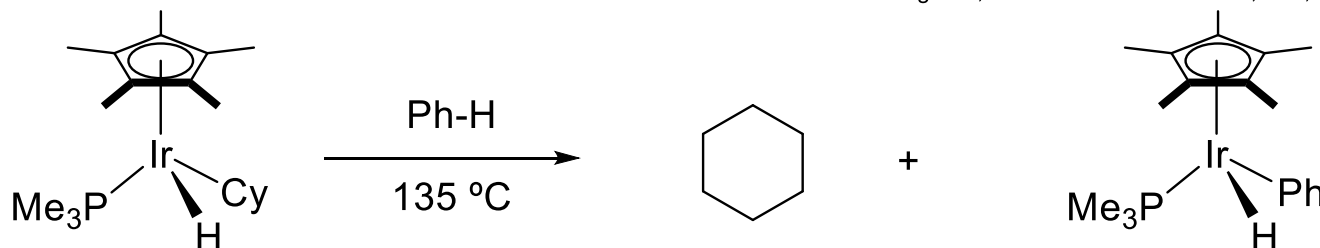
炭化水素



J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2915

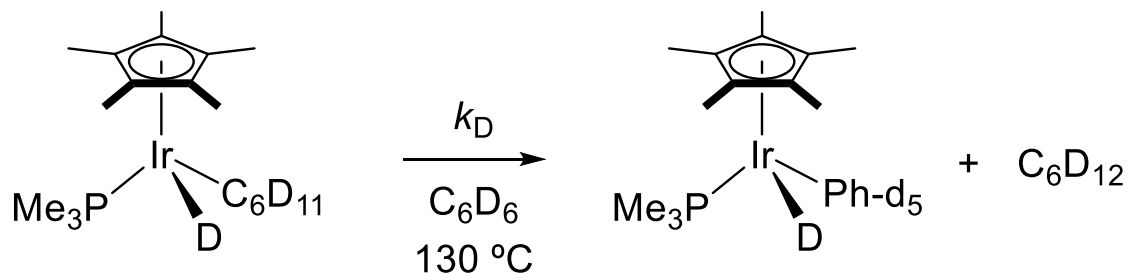
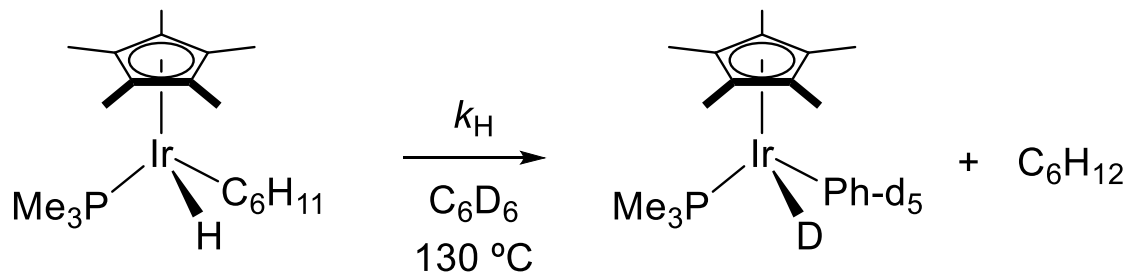


R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6492



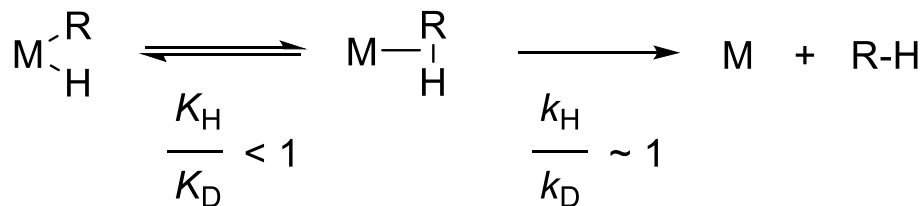
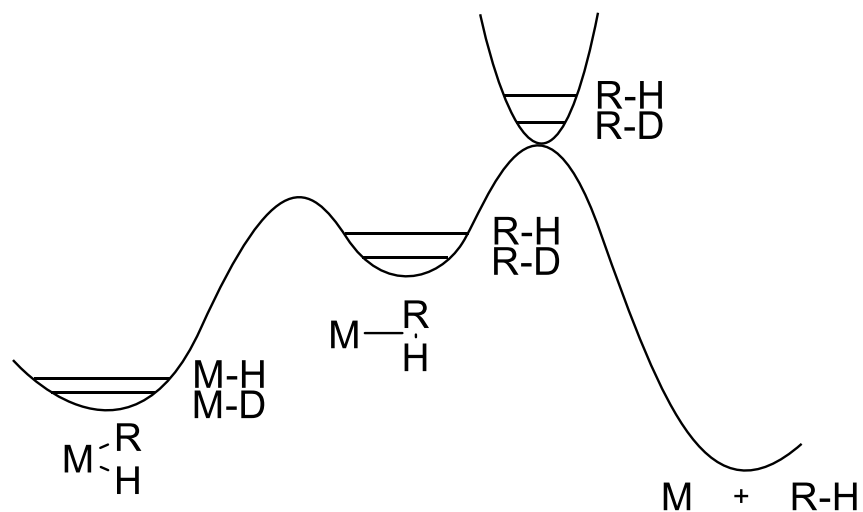
R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1537

逆同位体効果

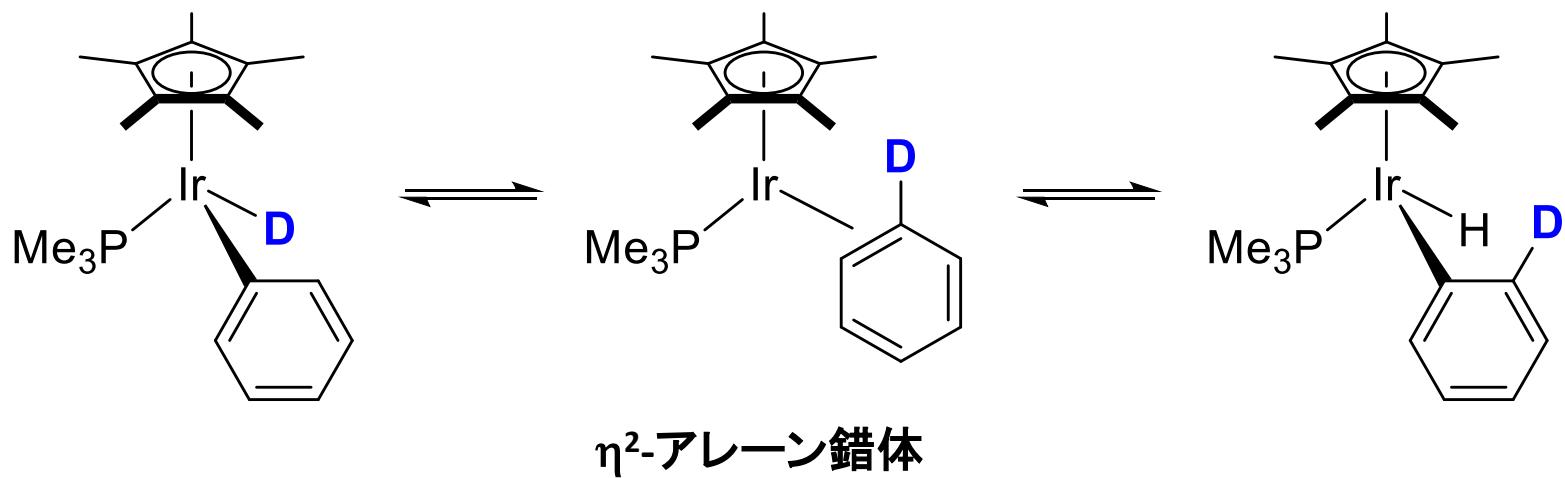


$$\frac{k_H}{k_D} = 0.7$$

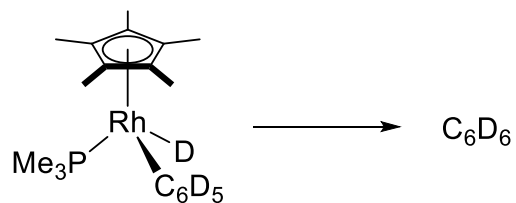
逆同位体効果はアルカン中間体によって説明される



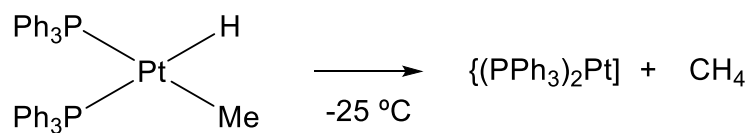
アレーン-ヒドリド錯体



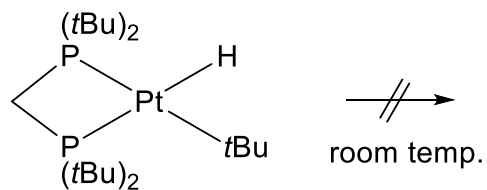
ホスフィンの効果



PR_3	cone angle	T, $^\circ\text{C}$	k , s^{-1}	$\Delta G^\ddagger$, kcal mol^{-1}
PMe_3	118	23	3.35×10^{-7}	26.1
PMe_2Ph	122	23	1.05×10^{-6}	25.4
PMePh_2	136	24.5	1.11×10^{-5}	24.2
PPh_3	145	23	3.85×10^{-4}	21.9
$\text{PMe}_2(t\text{Bu})$	139	24.5	6.6×10^{-6}	24.5
$\text{PMe}_2(n\text{Bu})$	123	24.5	1.25×10^{-5}	24.1
$\text{P}(n\text{Bu})_3$	132	24.5	2.4×10^{-6}	25.1



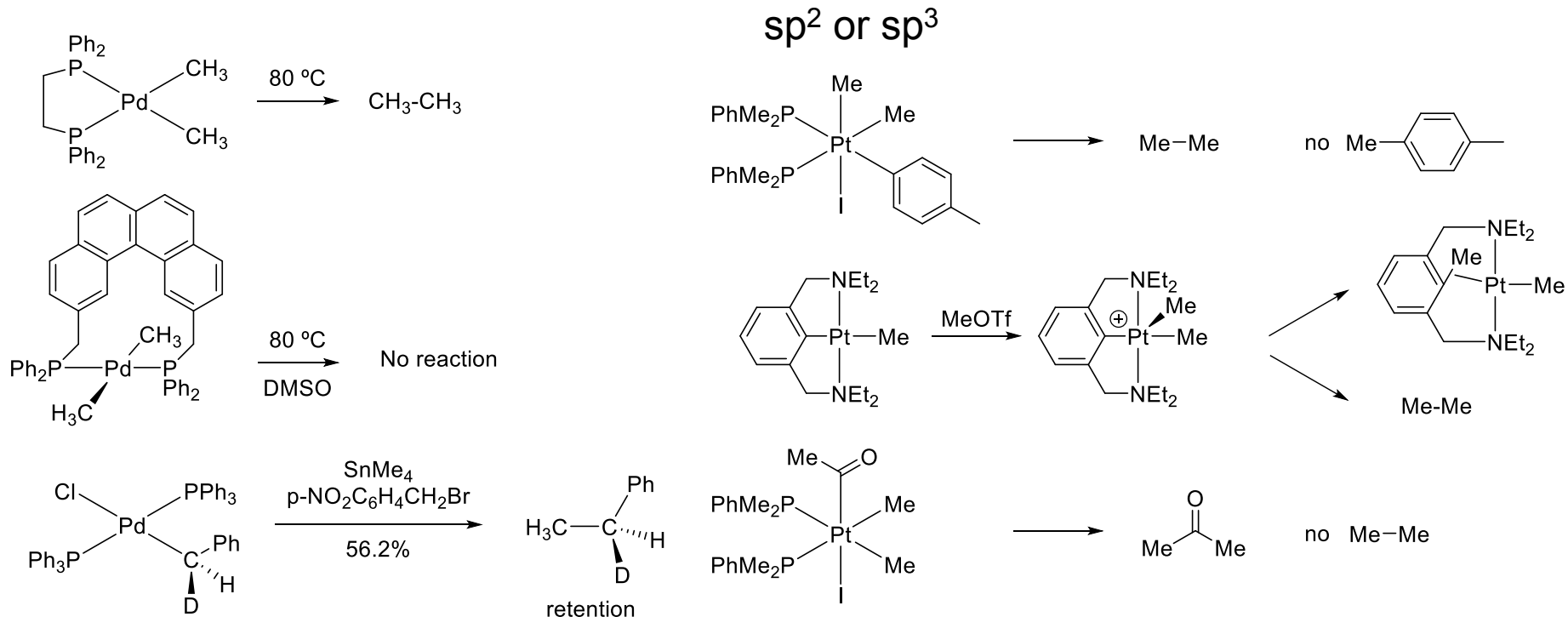
J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2915



2座ホスフィンの効果

Peter Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880

C-C 結合の還元的脱離



$C(sp^3)\text{-}C(sp^3)$ の還元的脱離は遅いが、 $C(sp^2)\text{-}C(sp^2)$ 結合は速やかに進行する。

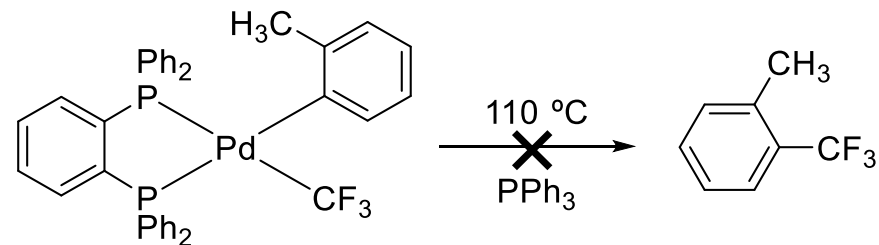
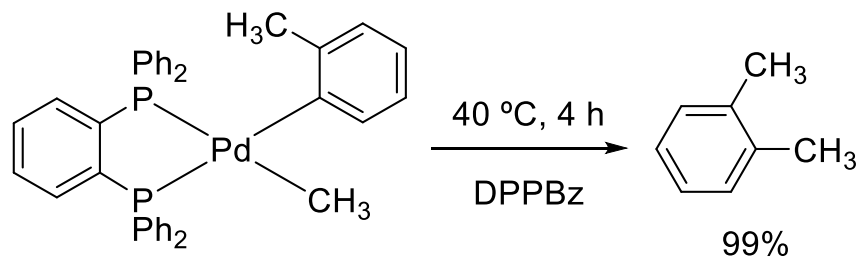
アリール錯体はアルキル錯体よりも熱力学的に安定。反応速度の差は遷移状態の違いに由来する。

1) アリール-ビニルカップリングはアルキル-アルキルよりも立体的に有利。

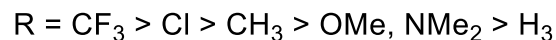
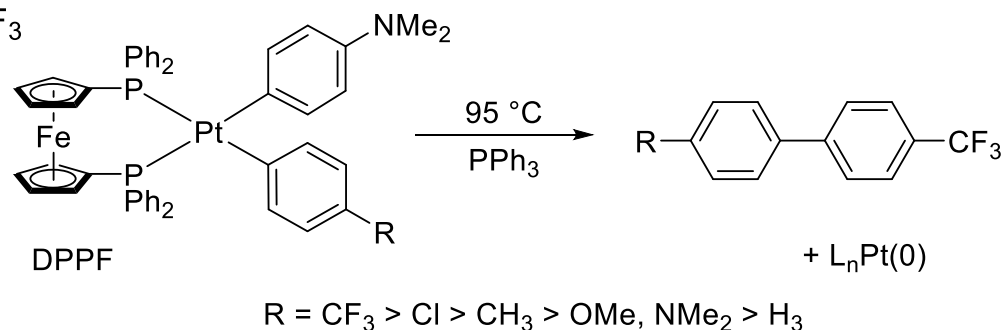
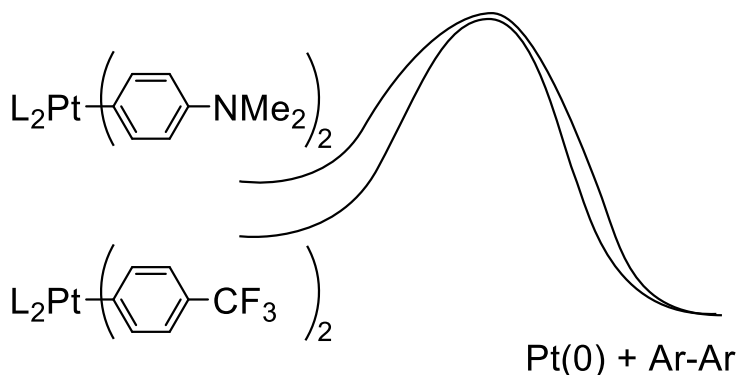
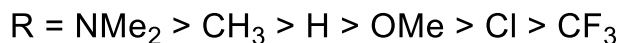
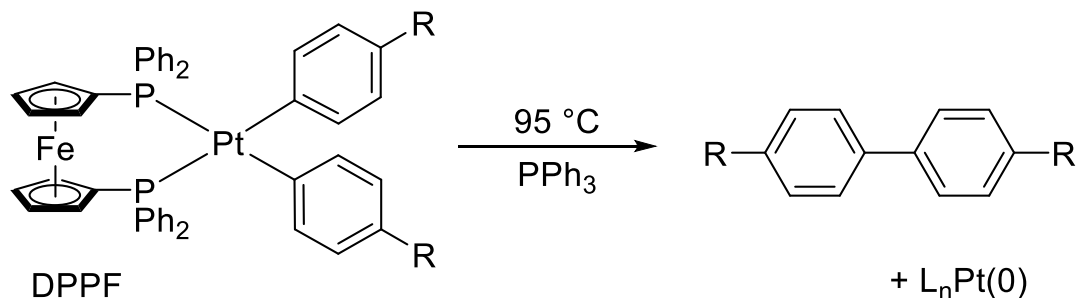
2) s 性が増加するのでアルキルよりもアリールの方が、結合の方向性の寄与が小さく、三中心の遷移状態で軌道が重なりやすい。

3) 生成物が金属に配位できる

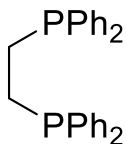
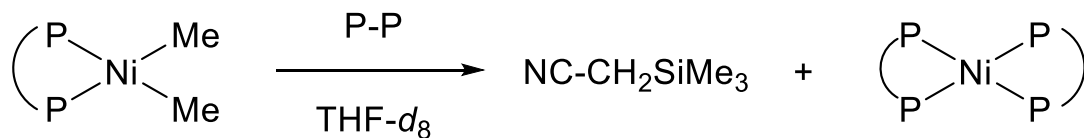
電子的効果



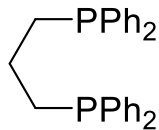
Pdアリール - アルキル錯体からの還元的脱離は錯体の濃度に1次、DPPBzには0次。ホスフィンが配位した5配位錯体からの還元的脱離は除外できる。DPPBzは強固に結合しているので、4配位錯体からの還元的脱離



立体的效果



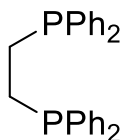
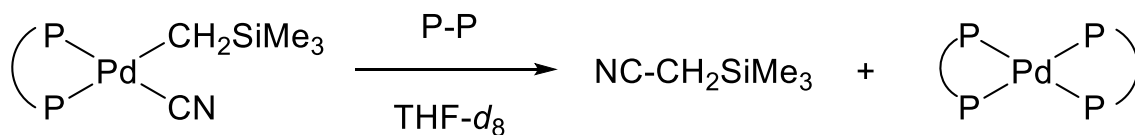
dppe



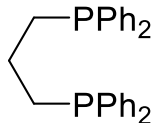
dppp

k (64.3 °C), s ⁻¹	0.0053	0.245
$\Delta H^\ddagger$, kcal mol ⁻¹	26.8	25.1
$\Delta S^\ddagger$, eu	1.9	4.8

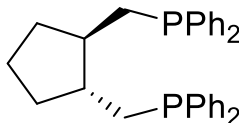
A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 265



dppe



dppp

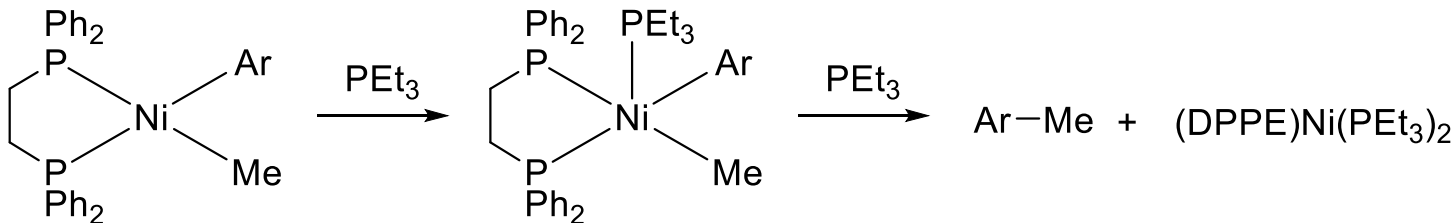
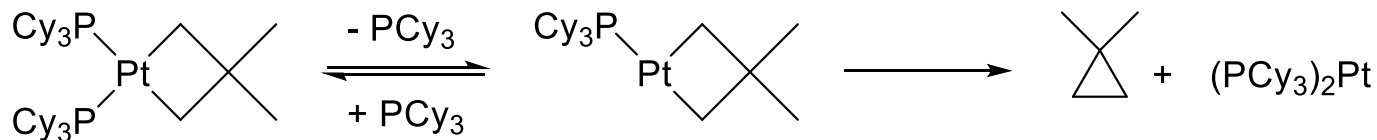
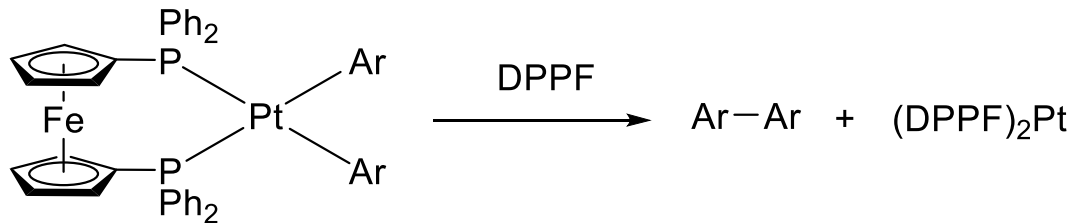


DIOP

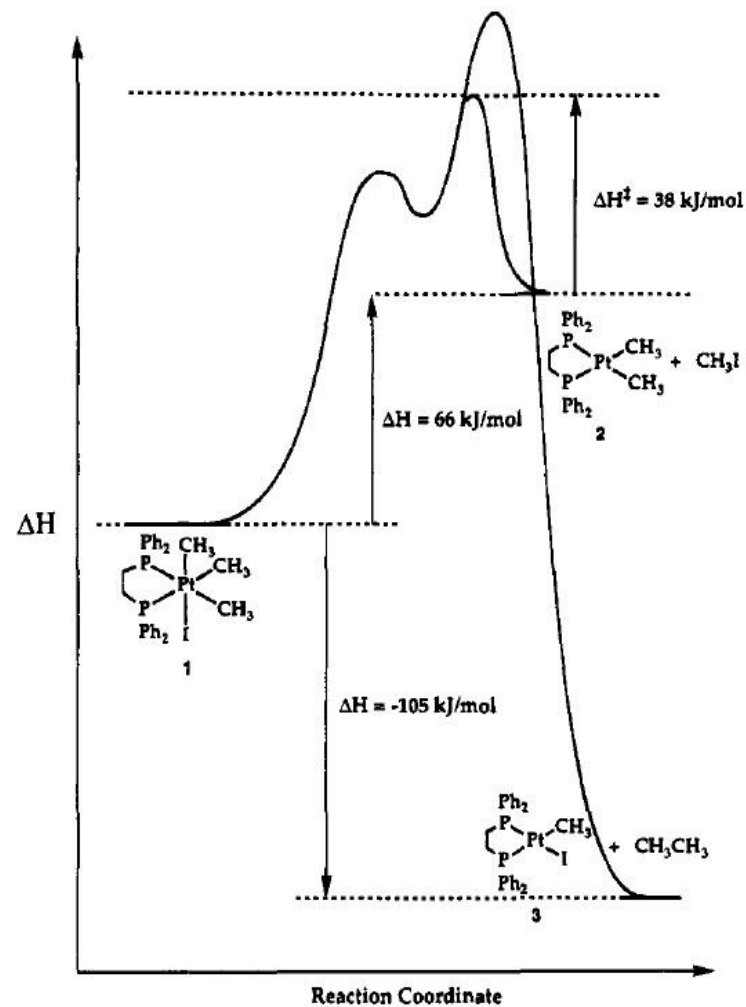
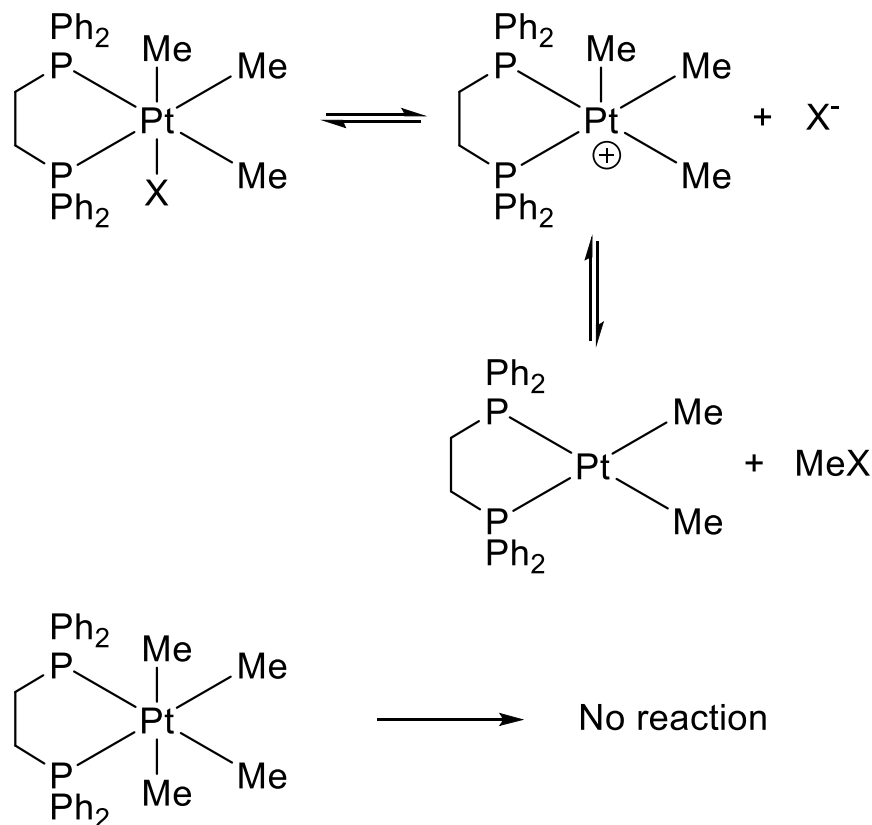
bite angle	85	90	100
k (80 °C), s ⁻¹	2.1×10^{-6}	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-2}
$\Delta H^\ddagger$, kcal mol ⁻¹	30.8	27.3	28.2
$\Delta S^\ddagger$, eu	2.3	-1	12

K. G. Moloy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8527

4配位or3配位、5配位



ハロゲン化アルキルの還元的脱離

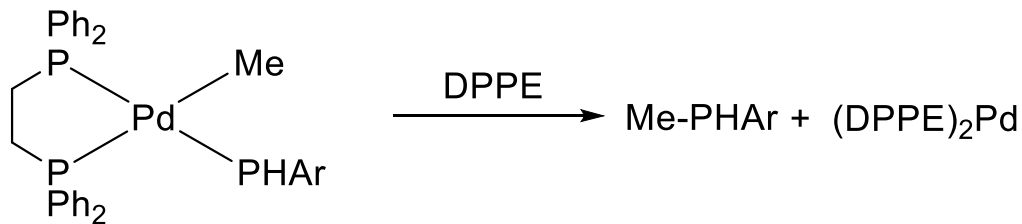
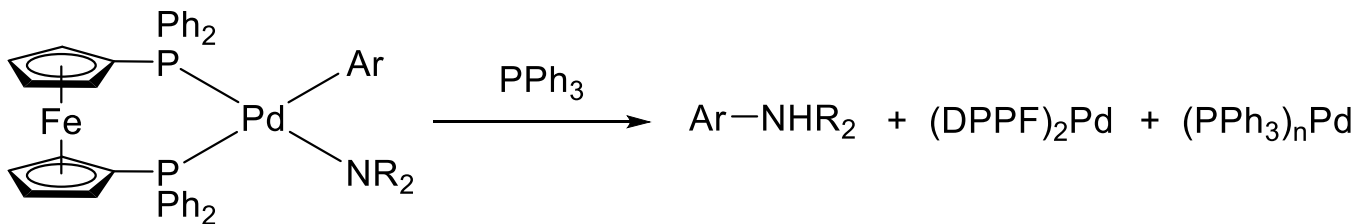
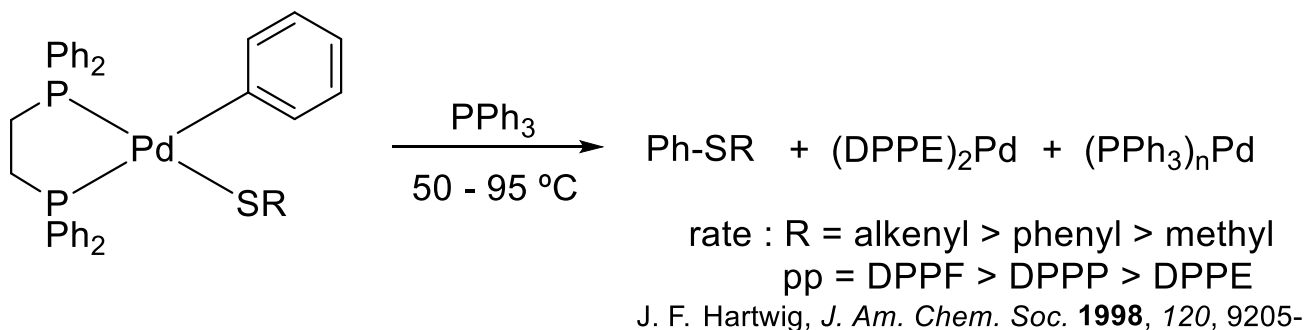
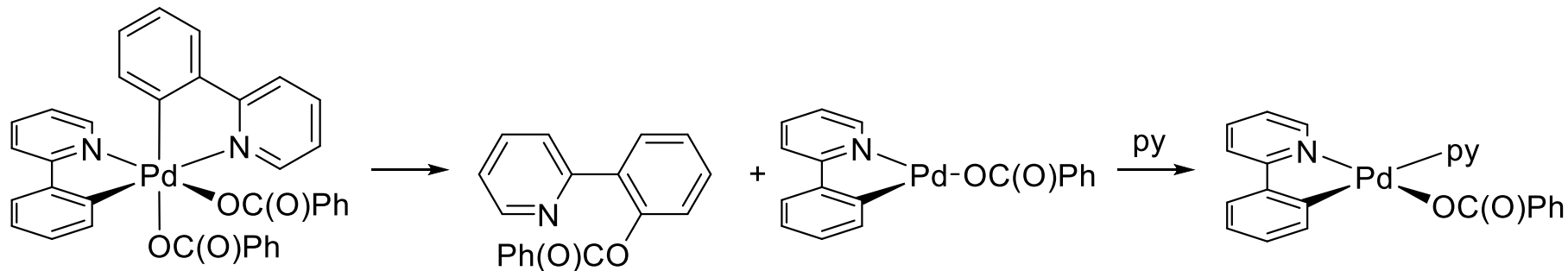


MeIは速度論的、MeMeは熱力学的生成物。

- ・過剰のヨウ素を添加するとMeIが生成
- ・Ag塩でヨウ素を除くと、MeMeが生成

Figure 9. Reaction energy profile for the conversion of 1 to 2/MeI and 3/CH₃CH₃.

炭素-ヘテロ原子の還元的脱離



Ar = Mes

John M. Brown, *Chem. Commun.* **1999**, 63

トリフルオロメチル基の還元的脱離

