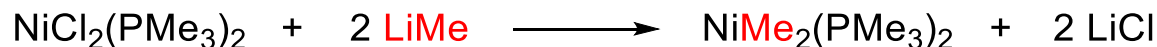
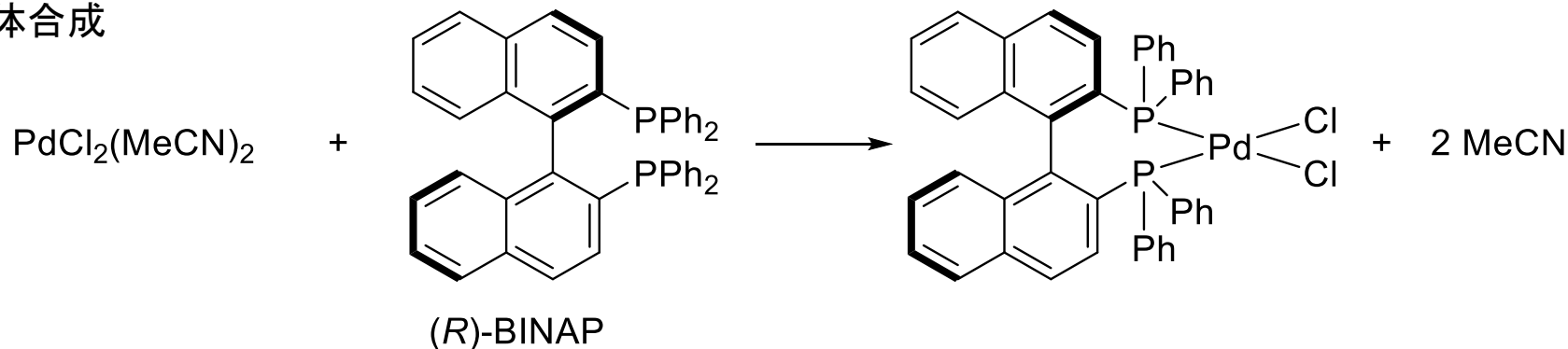
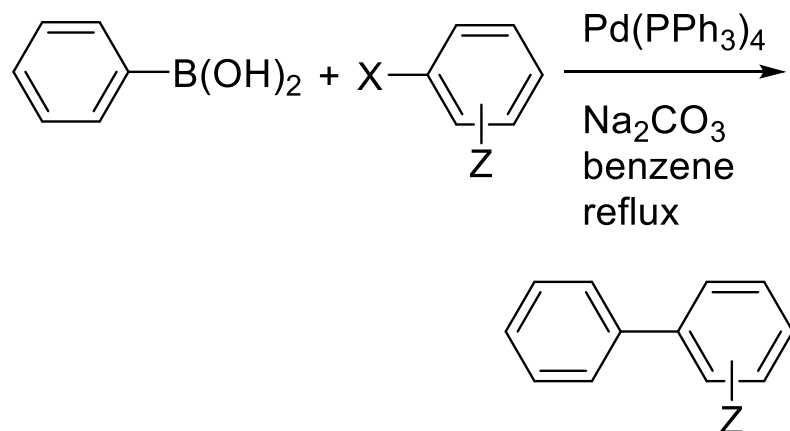


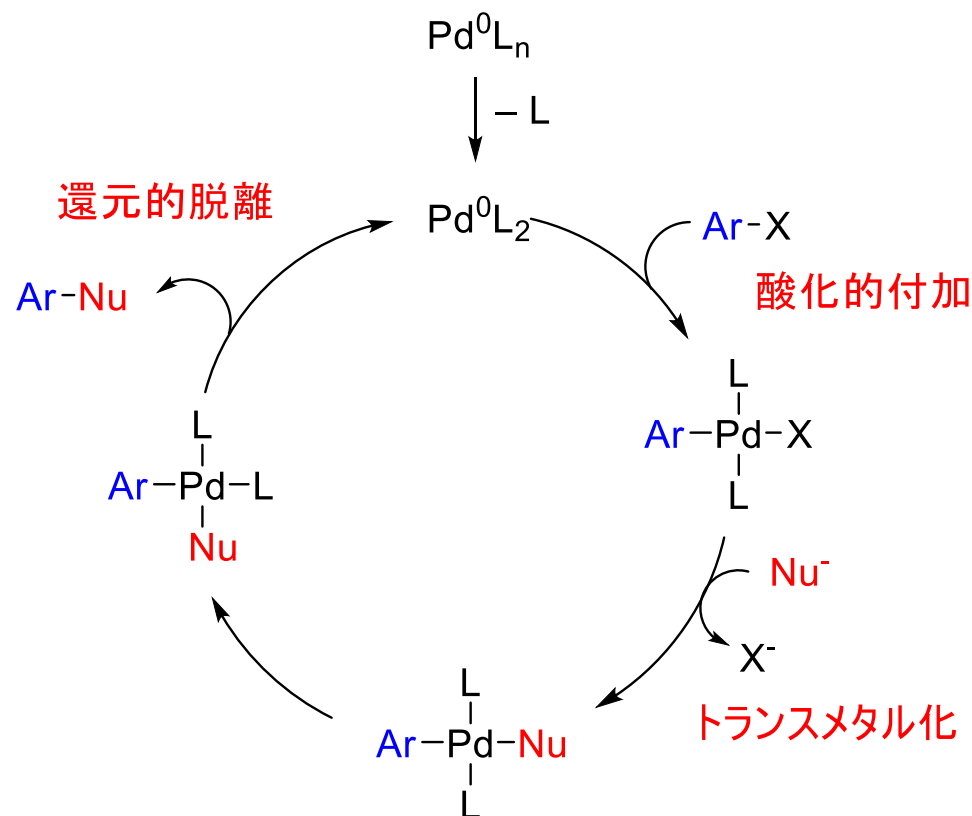
錯体合成



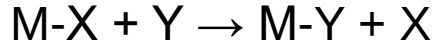
触媒反応の素反応



A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513



分類



- 解離型機構 (D)



S_N1 機構に類似。

例) $Ni(CO)_4$ とホスフィンの交換

- 会合型機構 (A)



S_N2 機構に類似。(有機反応では遷移状態だが、金属では中間体)。

例) 16電子錯体で見られる。例えば $Pt(PEt_3)_2Cl_2$ のClの配位子交換

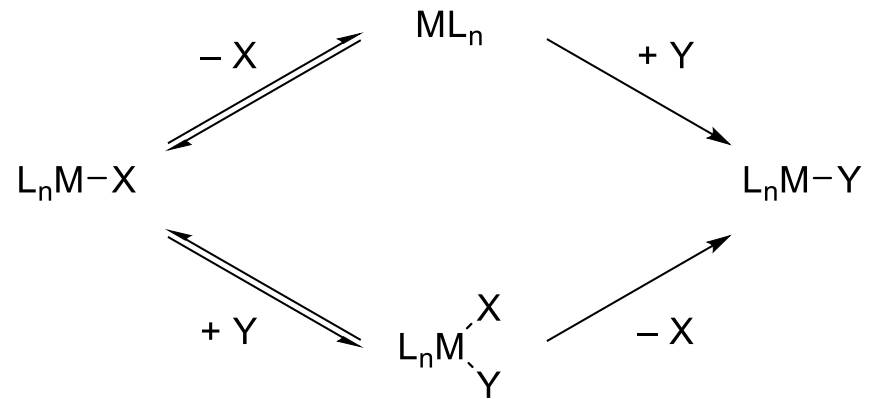
- Interchange機構 (I)

会合型機構と解離型機構の中間

会合的交替反応 I_A : 進入配位子と金属の間に完全な結合を形成した中間体はない

解離的交替反応 I_D : 結合の切断が優勢だが、進入配位子と金属に結合が出来かかっている電荷を有する錯体で観察される。

カチオン性錯体とアニオン性配位子との間でイオン対形成。遭遇錯体(encounter complex) 中性錯体ではほとんど見られない。



- BDE (bond dissociation energy): $M-Y > M-X$ の時に熱力学的有利。
- 基本的に、解離する配位子の安定性に依存する(求核置換反応との類似性)。
- 解離する配位子が高い塩基性を示すときは進行しにくい。
例) ヒドリドやアルキルなど。
- 配位結合している配位子やハライドなどの弱塩基性の配位子は進行しやすい。

分類

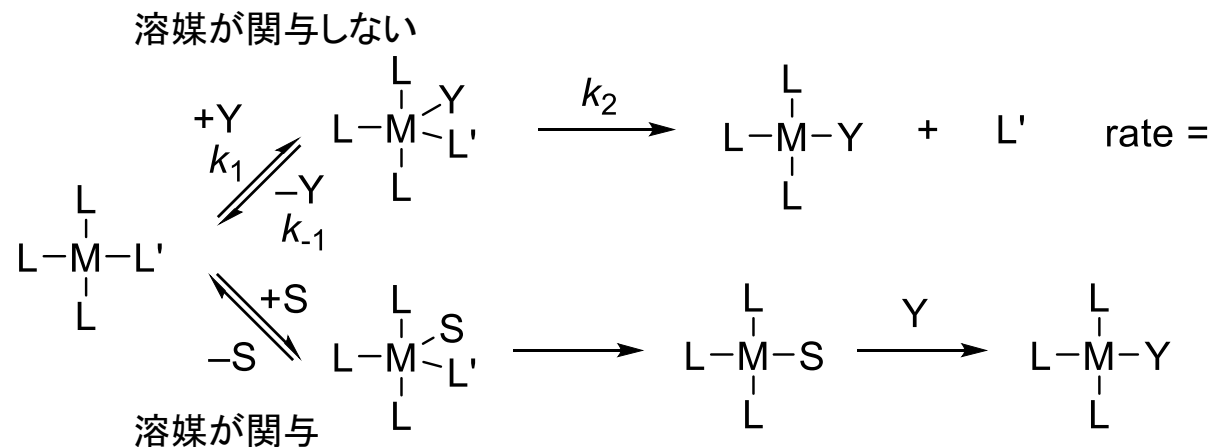
	会合型機構	解離型機構
錯体		
速度論	進入配位子に1次	進入配位子に0次
活性化パラメーター		
電子効果	配位子:より塩基性の高い進入配位子で起こりやすい 金属:より求電子的な金属で起こりやすい	金属:電子豊富でも電子不足でも起こりうる
(脱離)配位子の影響	影響は小さい	配位子の結合エネルギーに大きく依存
立体効果		

- ・ 17電子錯体は19電子錯体を形成するが、実験的データは会合型機構を支持している。
- ・ 一般的に会合型機構は2次、解離型機構は1次速度論に従う。
- ・ 会合型機構:2分子の会合であるので大きな負の活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ 。
- ・ 解離型機構:遷移状態は金属-配位子の結合長の変化であるので小さな正の $\Delta S^\ddagger$ 。

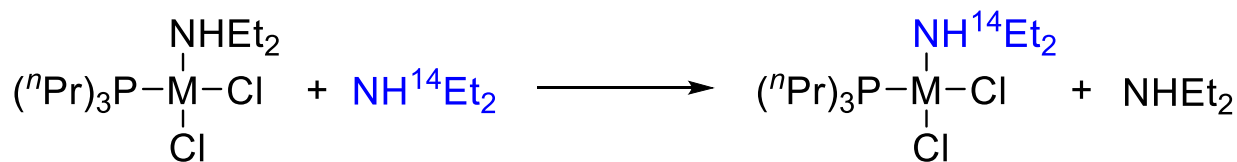
16電子、17電子錯体

平面四角型16電子Pt(II)錯体・・・典型的な会合型機構の例

溶媒が関与しない場合と溶媒の配位後に配位子交換が起こる場合の2通り。

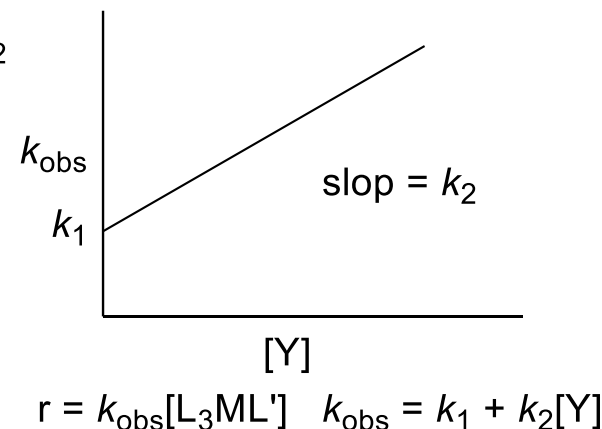


溶媒が関与したときの速度式



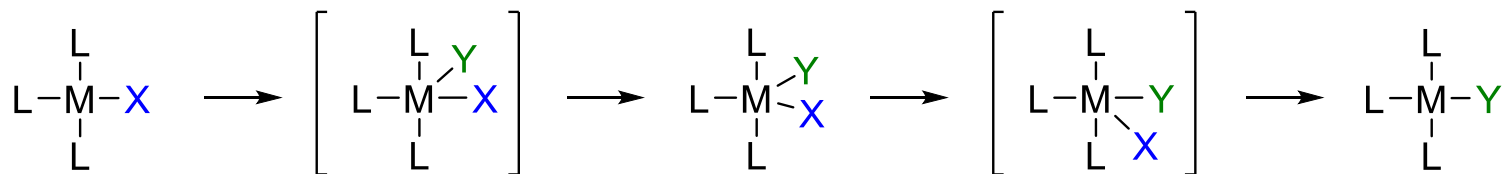
$$\text{rate} = \frac{-d[\text{Pt}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Pt}] \quad k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{NH}^14\text{Et}_2]$$

k_1 は溶媒の関与する項、 k_2 は溶媒が関与しない項
溶媒の配位が律速・・・アミンの濃度に依存しない



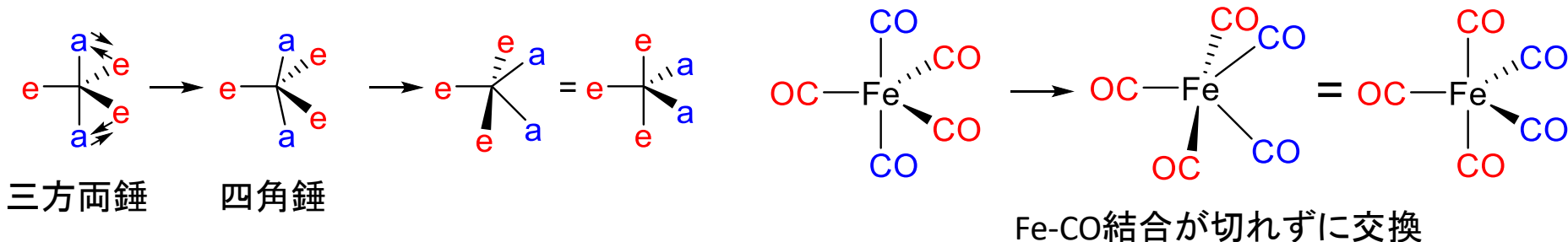
会合型機構の立体化学

会合型機構:

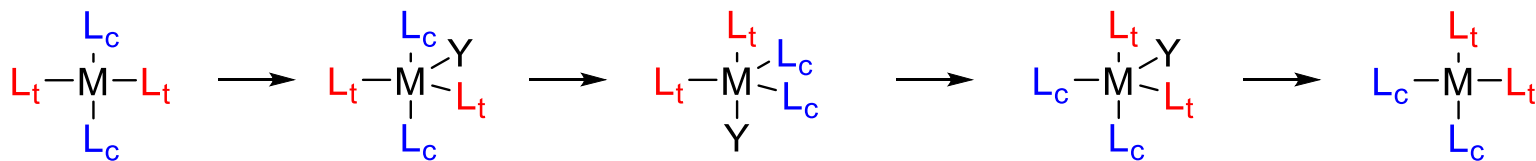


TBP中間体の寿命が長い場合:

5 配位 d^8 錯体で進行しやすい (例: $\text{Fe}(\text{CO})_5$)。

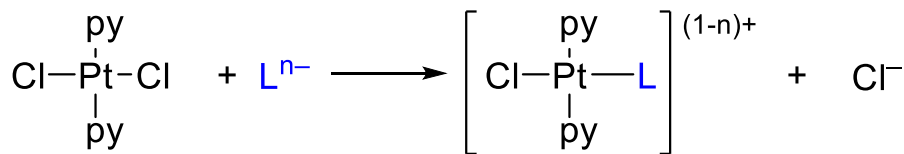


5 配位中間体 (TBP) は平面四角型 d^8 錯体のシス-トランスの異性化反応を促進する。



会合型機構：配位子、金属の影響

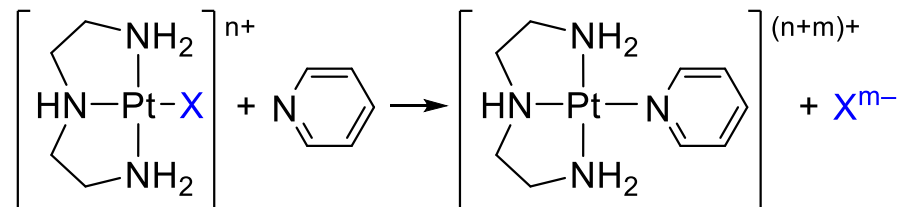
配位子の影響



L	k (M ⁻¹ s ⁻¹)x10 ³	L	k (M ⁻¹ s ⁻¹)x10 ³
Cl ⁻	0.45	Br ⁻	3.7
NH ₃	0.47	I ⁻	10.7
NO ₂ ⁻	0.68	SCN ⁻	180
N ₃ ⁻	1.55	PPh ₃	249000

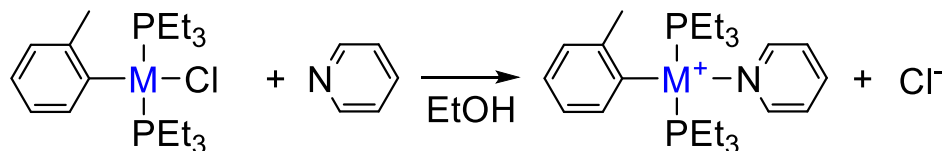
白金:

解離する配位子の影響



X	k _{ds} x 10 ⁶ s ⁻¹	X	k _{ds} x 10 ⁶ s ⁻¹
NO ₃ ⁻	fast	N ₃ ⁻	0.83
H ₂ O	1900	SCN ⁻	0.3
Cl ⁻	35	NO ₂ ⁻	0.05
Br ⁻	23	CN ⁻	0.017
I ⁻	10		

中心金属の影響



M	k ₁ (min ⁻¹)
Ni	200
Pd	35
Pt	4 x 10 ⁻⁴

* H⁻, CH₃⁻などの強塩基性の配位子
配位子交換しにくい

- Ni > Pd > Pt (3d > 4d > 5d)
3d金属: 配位子場分裂Eが小さい
- 18電子錯体(5配位TBP中間体)のとりやすさを反映。
- M-Lの結合力・・・5配位中間体からのM-L結合の切断が律速、不可逆の場合

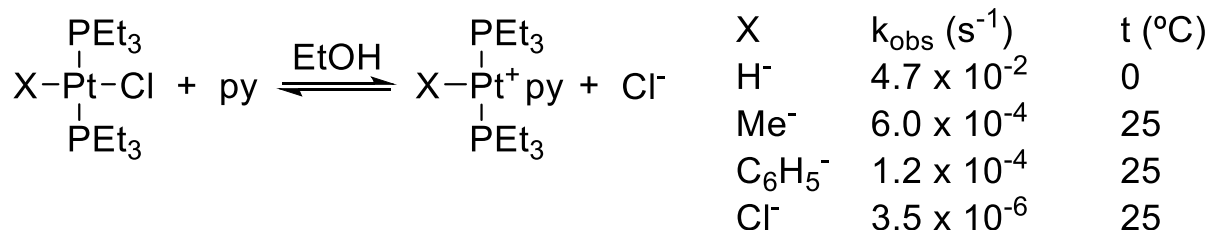
トランス効果

トランス効果 (trans effect): 置換速度に及ぼす配位子の動的効果。

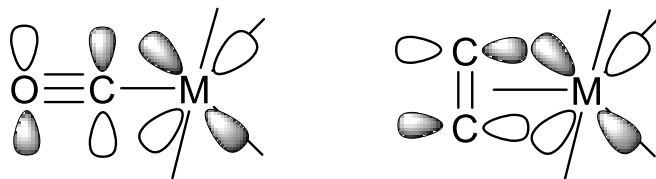
$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{alkene} > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^- > \text{Ph}^-, \text{I}^- > \text{Br}^-, \text{Cl}^- > \text{NH}_3, > \text{H}_2\text{O}$

強いトランス効果を示す配位子:

ヒドリド、アルキル配位子:



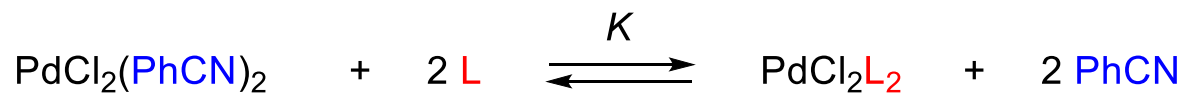
オレフィン、CO:

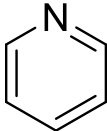
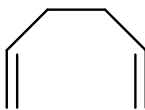
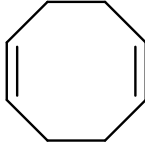


トランス影響 (*trans influence*): トランス位の配位子によってM-X結合がどの程度弱められるかの静的効果 (X線構造解析、IRの振動数、NMRの結合定数)

$\text{H}^-, \text{CH}_3^-, \text{Ph}^- > \text{PR}_3 > \text{CN}^- > \text{CO} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

多座配位子



	$-\Delta H$ (kcal/mol)		$-\Delta H$ (kcal/mol)		$-\Delta H$ (kcal/mol)
	26.0 ± 0.7	PPh_3	35.2 ± 0.7		8.0 ± 0.4
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$	27.3 ± 1.7	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$	50.5 ± 1.7		13.0 ± 0.4
					13.3 ± 0.8

W. Partenheimer, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 743

ホスフィン：二座配位子 > 単座配位子

Pd(II)への配位力：三級ホスフィン > アミン > ジエン

クイズ

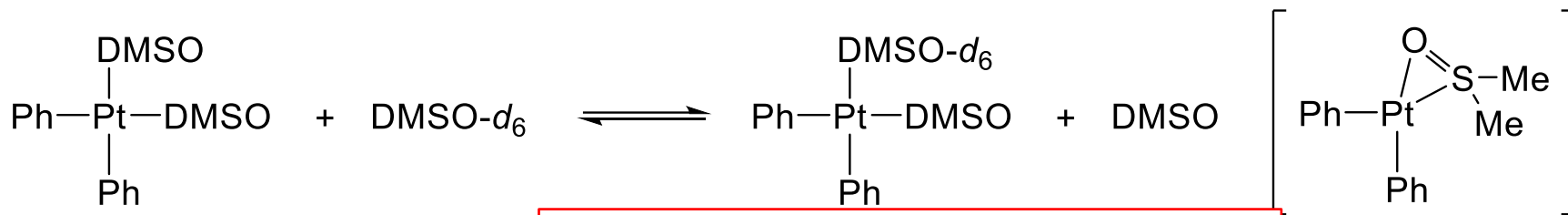


トランス効果

$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{alkene} > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^- > \text{Ph}^-, \text{I}^- > \text{Br}^-, \text{Cl}^- > \text{NH}_3, > \text{H}_2\text{O}$

平面四角型錯体での解離型機構

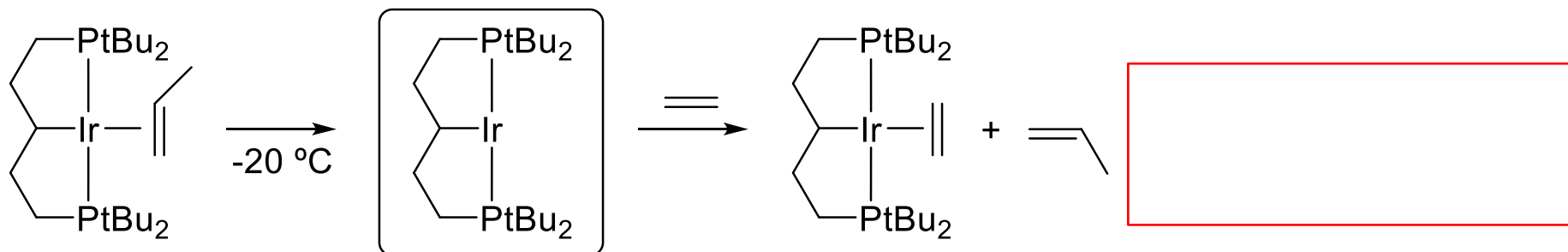
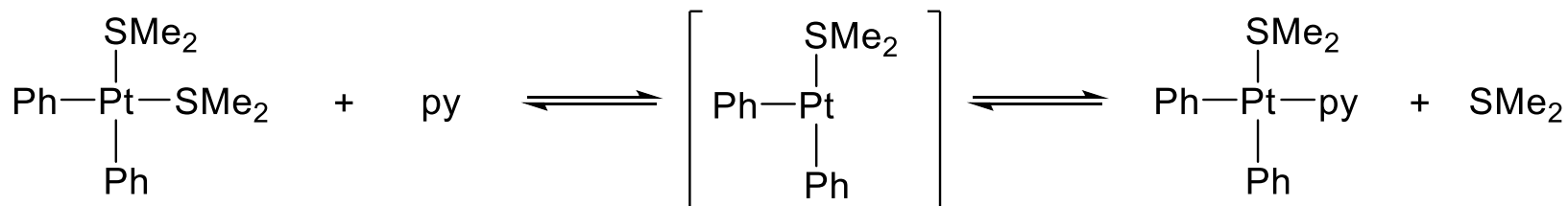
配位力が弱い配位子と強いトランス効果を持つ配位子



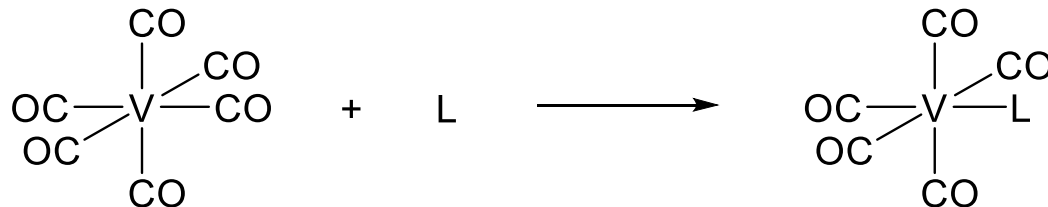
フェニル基:

DMSO:

配位数の変化を伴わない例



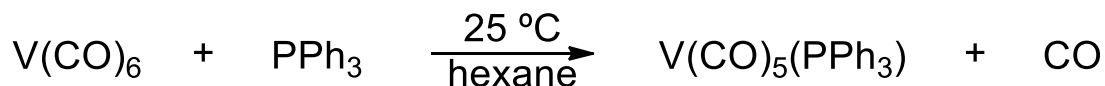
17電子錯体の配位子置換反応



一般的に、17電子錯体の置換反応の速度は18電子錯体に比べて $10^3 \sim 10^7$ 程度高い。

- ・ $\text{V}(\text{CO})_6$ の反応速度は $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の約 10^{10} 倍。
- ・ $\text{V}(\text{CO})_6$ と PPh_3 の交換反応は -70°C 、90分で完結。 $\text{V}(\text{CO})_6^-$ は PPh_3 の置換反応に不活性。

活性化パラメーター



$$\Delta S^\ddagger = -28 \text{ eu}$$

$\text{V}(\text{CO})_6$ と PPh_3 との交換反応

- ・ **2次の反応速度式**
- ・ 負の大きな活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger = -28 \pm 2 \text{ eu}$)

・・・ホスフィンの塩基性が反応速度に影響 → 会合型機構を支持。 *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 71

19電子種

M-L半結合を形成

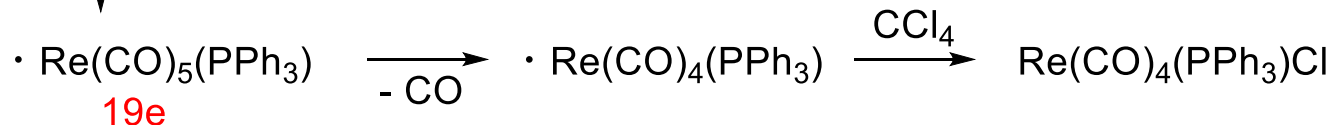
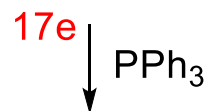
不対電子は配位子の成分が大きい軌道に入る



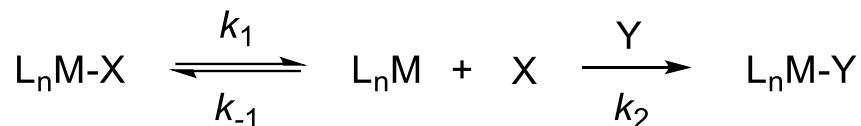
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ と $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ の比は
CO濃度に依存しない

⇒ COの解離が律速ではない

17電子錯体は光分解、
酸化反応で生成



18電子錯体の配位子交換反応



- ・ 解離型機構で進行
- ・ 16電子錯体による会合型機構に比べると遅い。

例) Rh(acac)(ethylene)錯体 (16 電子) とethyleneの交換速度: 10^4 s^{-1}

CpRh(ethylene)₂ 錯体 (18 電子) とethylene の交換速度: 10^{-10} s^{-1}

- ・ 速度式

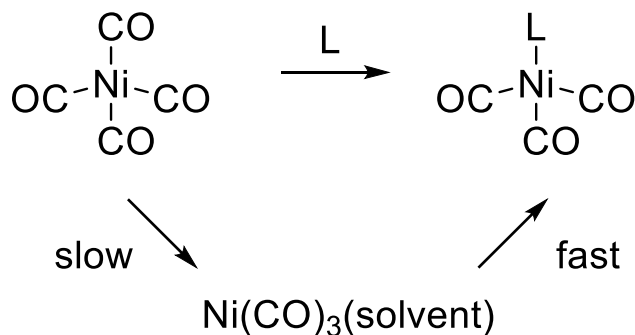
$$\text{rate} = - \frac{d[\text{L}_n\text{M-X}]}{dt} = k_1[\text{L}_n\text{M-X}] - k_{-1}[\text{L}_n\text{M}][\text{X}] \quad \left(\frac{d[\text{L}_n\text{M}]}{dt} = k_1[\text{L}_n\text{M-X}] - k_{-1}[\text{L}_n\text{M}][\text{X}] - k_2[\text{L}_n\text{M}][\text{Y}] = 0 \right)$$

$$= \frac{k_1 k_2 [\text{L}_n\text{M-X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]} \quad k_2[\text{Y}] \gg k_{-1}[\text{X}]$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} < 1 \quad \text{Xの解離が律速段階}$$

$$\frac{k_{-1}}{k_2} > 1 \quad \text{Yの配位が律速段階}$$

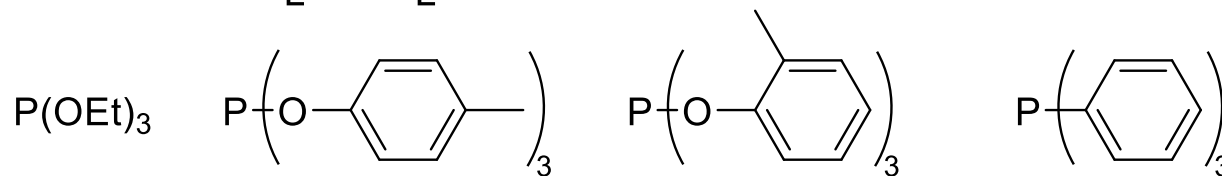
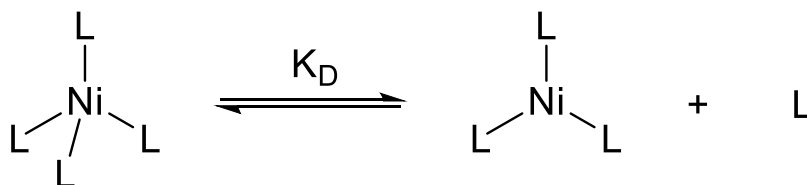
Ni(CO)₄の例



- ・ 錯体に1次で、Lに無関係・・・**COの解離が律速**
 - ・ $\Delta H^\ddagger$: Ni-COのBDE (25 kcal/mol)に近い
 - ・ $\Delta S^\ddagger$: 小さな正の値。M-Lの伸長による回転自由度の増加
- 活性化エンタルピー > 配位子の脱離エンタルピー
 配位子交換の活性化エンタルピー: 20~25 kcal/mol
 CpRh(ethylene)₂ (BED: 31 kcal/mol)
 Cr(CO)₆ (BED: 37 ± 2 kcal/mol)
 ...置換反応に高温が必要 >100 °C (Rh), 80~140 °C (Cr)

立体的影響と立体化学

立体的影響



Tolman 円錐角

109°

128°

141°

145°

K_D

検出限界以下

6×10^{-10}

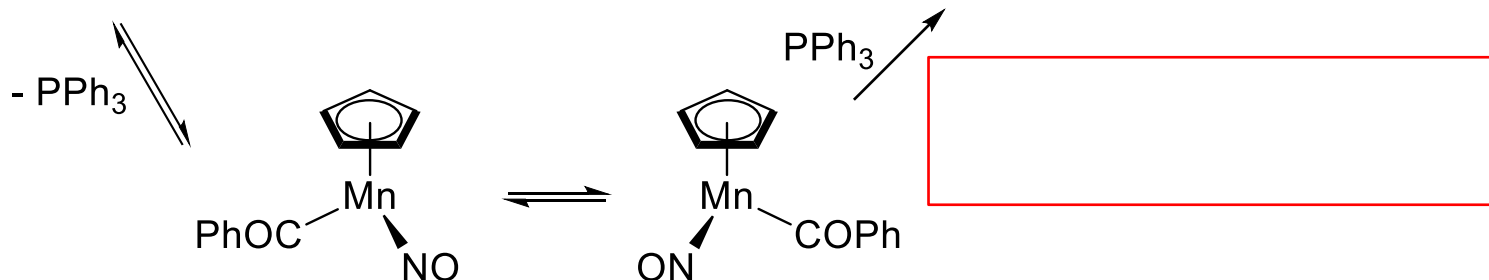
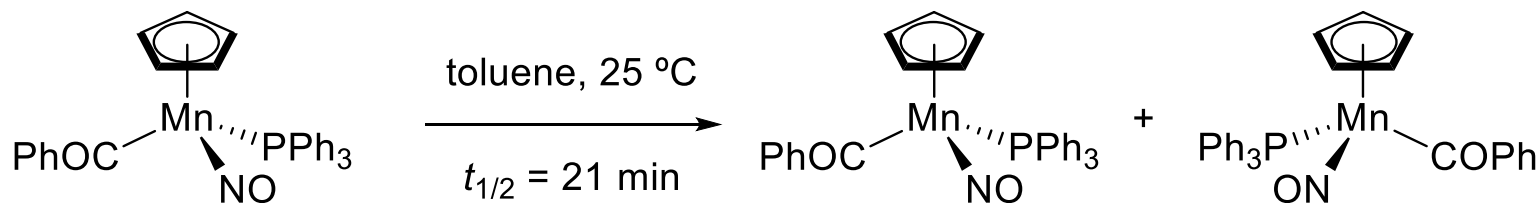
4×10^{-2}

NiL_4 は検出不能



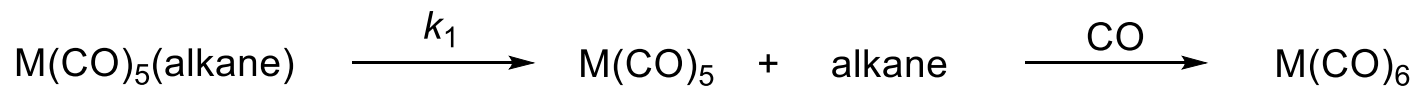
嵩高いホスファイト配位子: π 受容性...Ni(0)の安定化
Niによるヒドロシアン化反応に利用

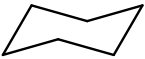
立体化学

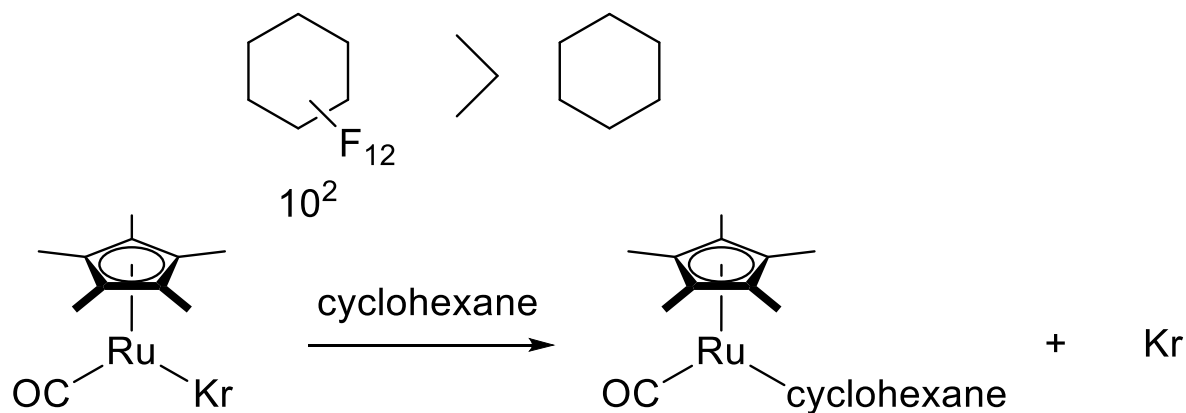
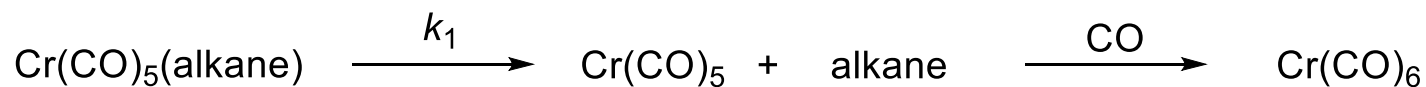


アルカン錯体の配位子交換反応

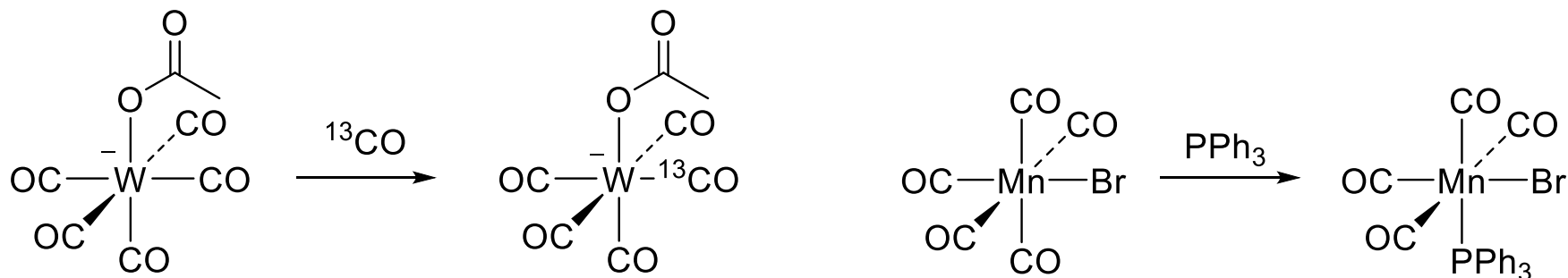
解離型機構で進行



M	alkane	$\Delta H^\ddagger$
Cr		5 kcal/mol
W		<4 kcal/mol
Cr	heptane	10 kcal/mol



配位子の影響



$\text{W(CO)}_5(\text{OAc})^-$ と ^{13}CO との交換反応

$\text{W(CO)}_5(\text{OAc})^-$ は W(CO)_6 よりも反応が速い。

アセテート配位子による二座配位の効果によりcis位の交換反応が進行する。

$\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$ とホスフィンの交換反応

cis位のCOとの交換がtrans位よりも10倍程度速い。

cis位配位子の影響

$\text{NO}_3^- > \text{OAc}^-, \text{HCO}_2^-, \text{RCO}^-, > \text{NHR}^- > \text{OR}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{carbene} > \text{PPh}_3 > \text{H}^-, \text{CO}$

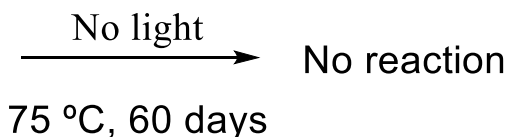
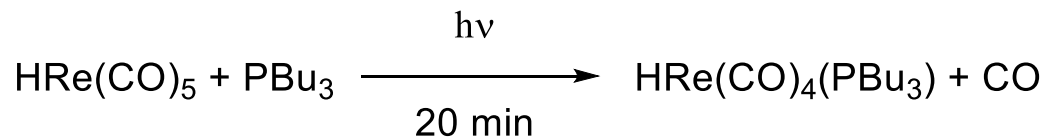
- キレート配位子、 π -供与性の配位子は16電子中間体を安定化。
- キレート配位子 (NO_3^- , OAc^- , HCO_2^-) は単座から二座に変化し空き配位座を埋める。
- 16電子TBP中間体では、弱い σ -供与、弱い π -受容性配位子がbasal平面にある場合の方が安定。(逆の場合は不安定化する)

例) Cl配位子: 弱い σ -供与性...ハライドのシス位の方が、トランス位よりも置換活性。

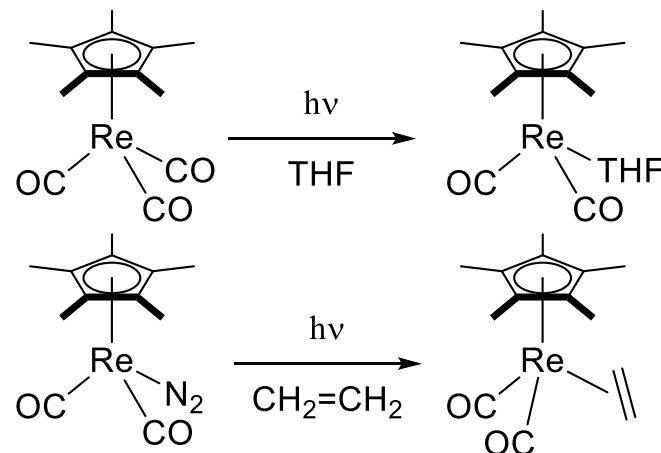
CO配位子: 強い π -受容性...COのトランス位の方が、シス位よりも置換活性。

配位子交換反応の促進

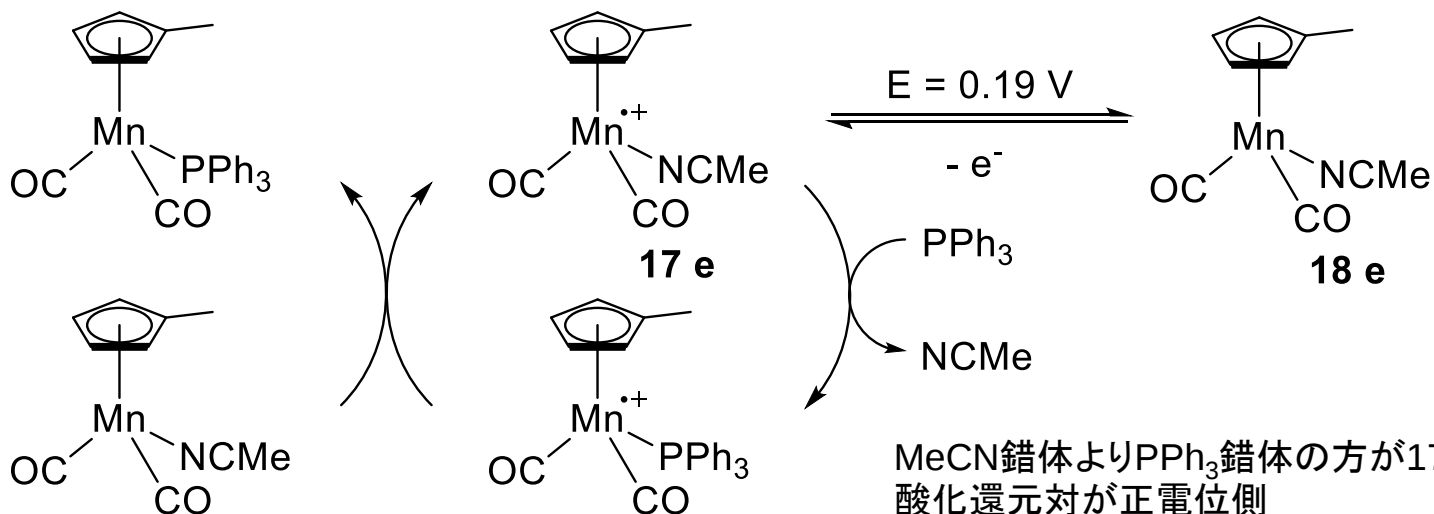
UV照射下



ラジカル開始剤によりヒドリドの引き抜きが起こり、 Re(CO)_5 (17e) が低濃度で生成し、置換反応が起こる場合もある



電子移動

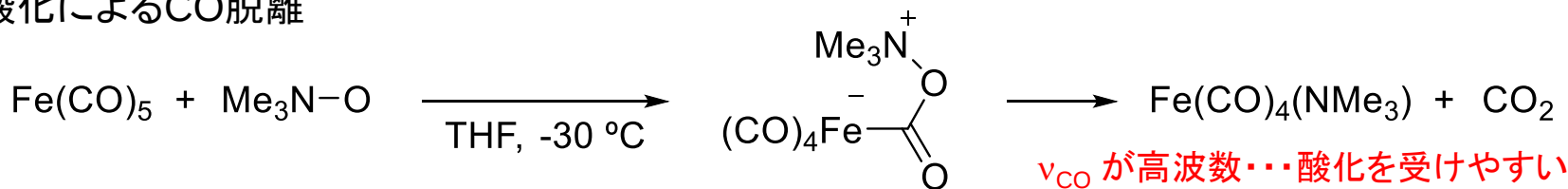


中性では極めて遅い

MeCN錯体より PPh_3 錯体の方が17e/18eの酸化還元対が正電位側

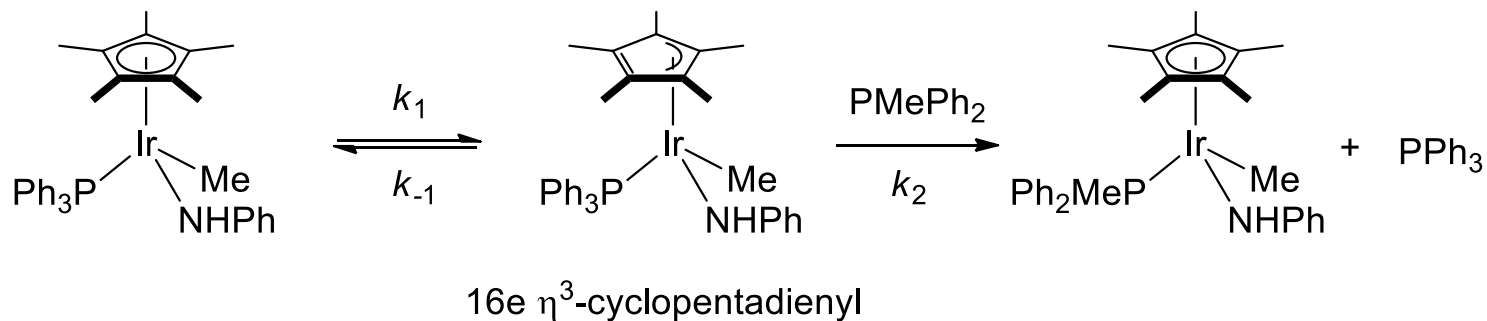
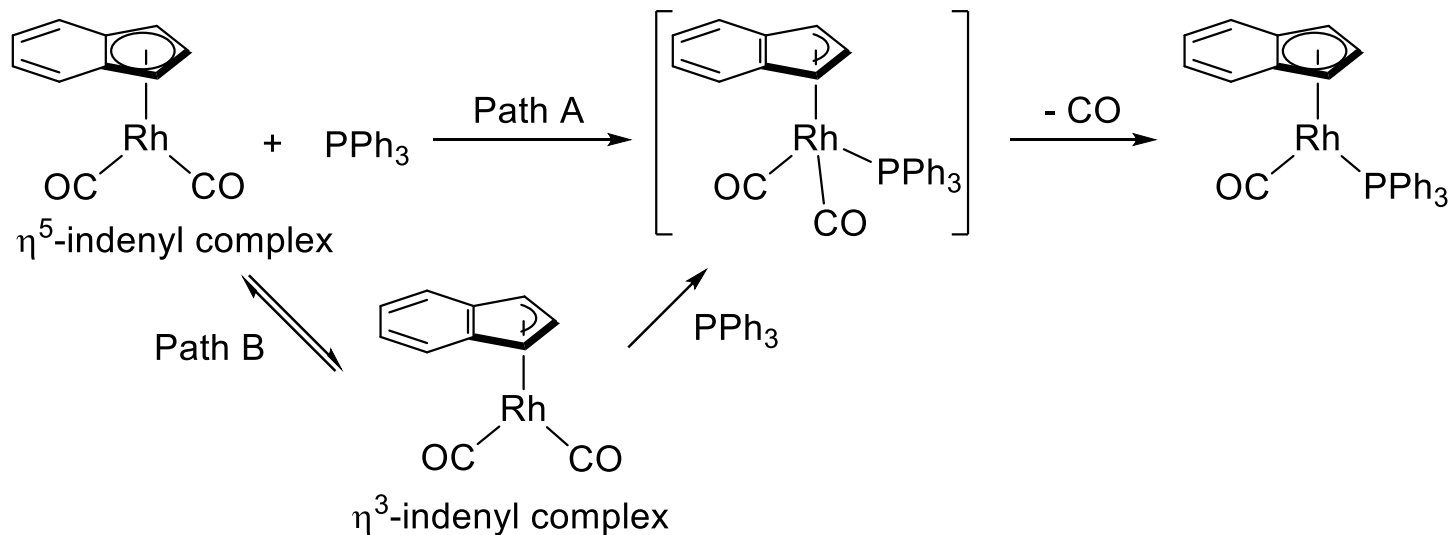
J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 61

酸化によるCO脱離

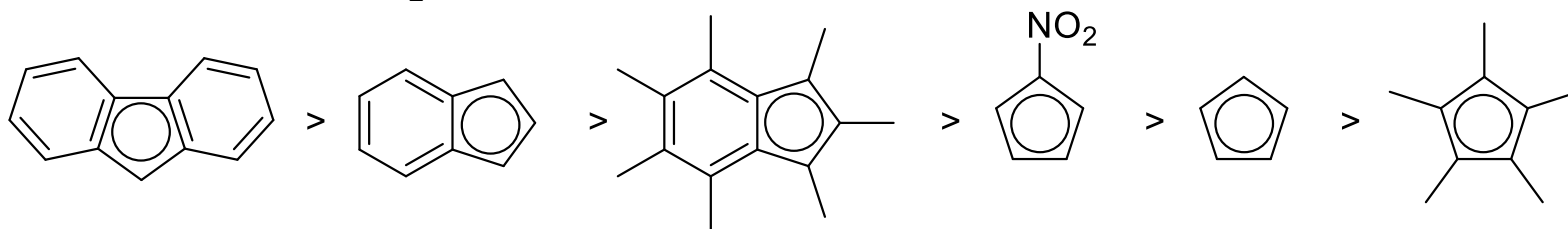


ν_{CO} が高波数・・・酸化を受けやすい

環スリップ Ring Slip



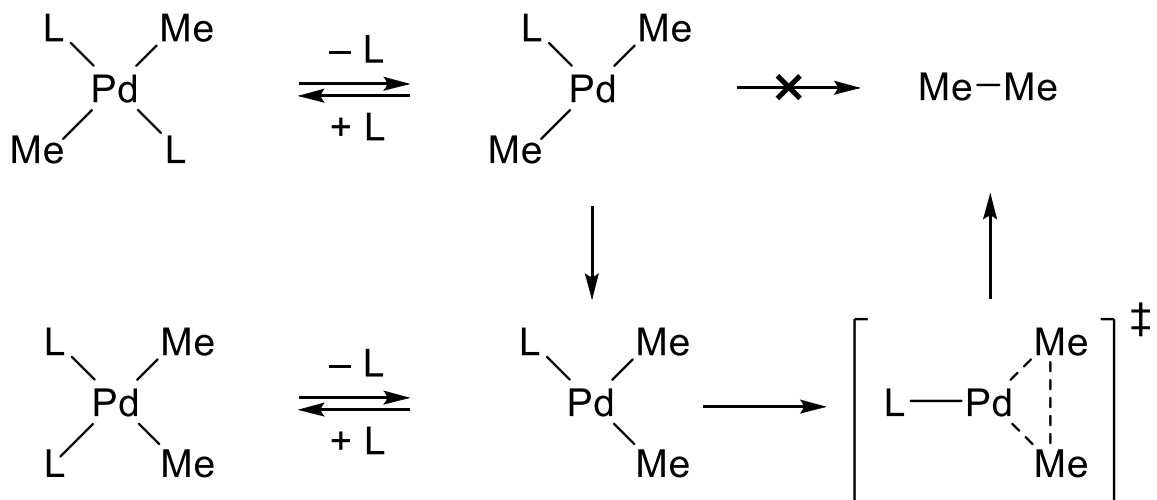
構造の効果 ($\text{Cp}'\text{Co(CO)}_2$)



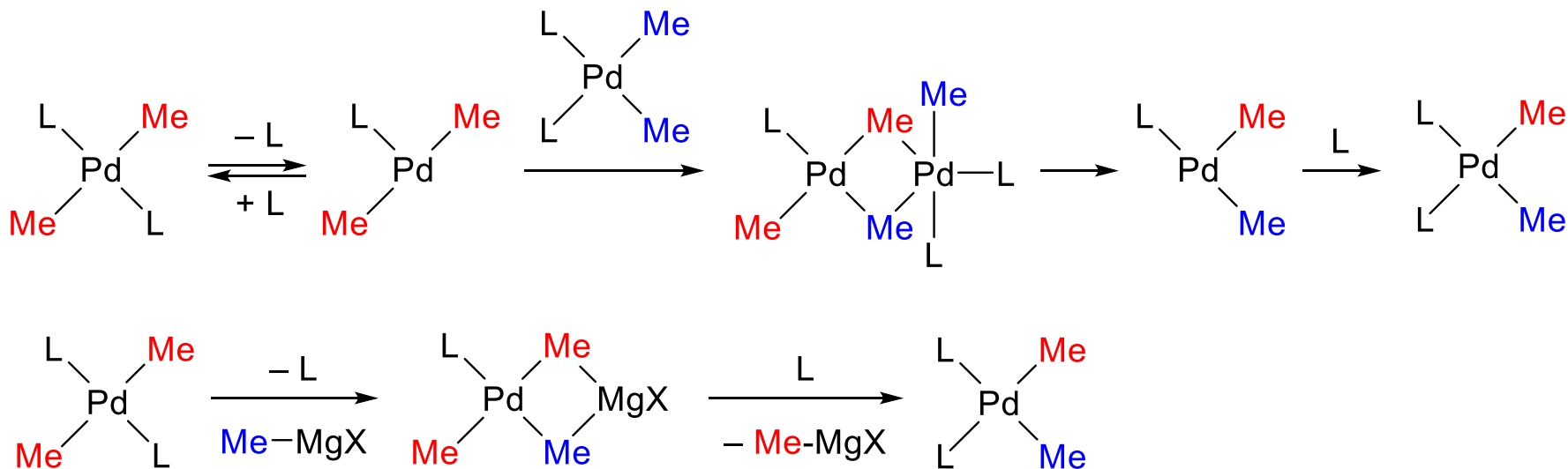
$\eta^3\text{-配位}$ ではアニオンがより局在化

メチル基の電子供与と立体障害、負電荷の安定化
芳香族性

還元的脱離との関係(トランス-シス異性化)



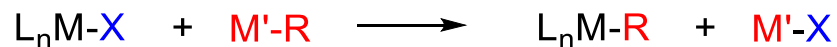
過剰量の PR_3 の添加
トランス-シス異性化
還元的脱離



$\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$

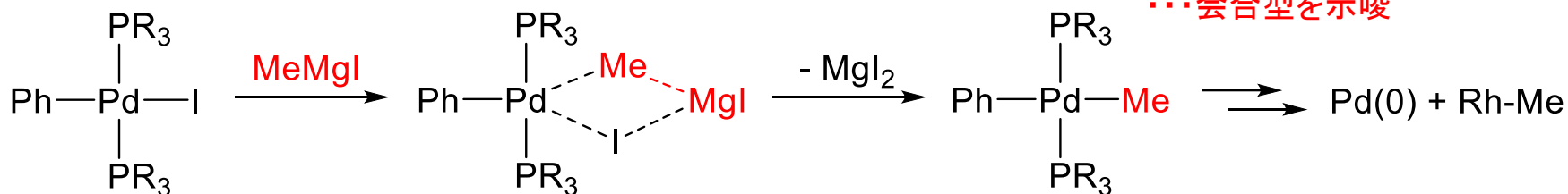
トランスメタル化反応

金属間での有機基の移動を伴う配位子交換反応



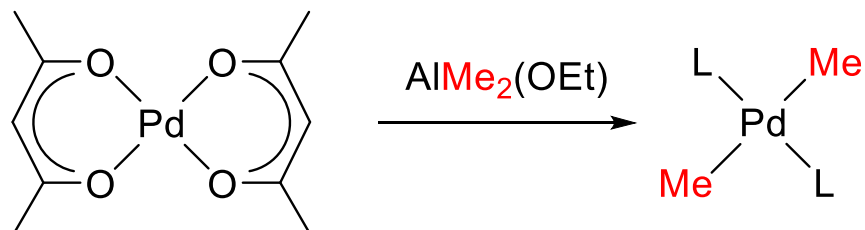
$M'-R$: Li, Mg, Zn, Sn, Si, B などの有機(金属)化合物

Grignard試薬

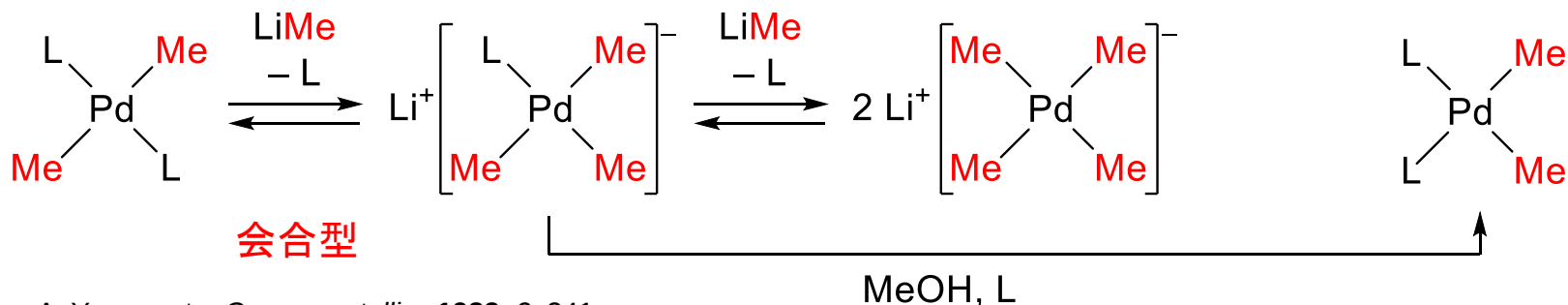


A. Yamamoto, *Organometallics* **1989**, 8, 180

ジアルキル錯体



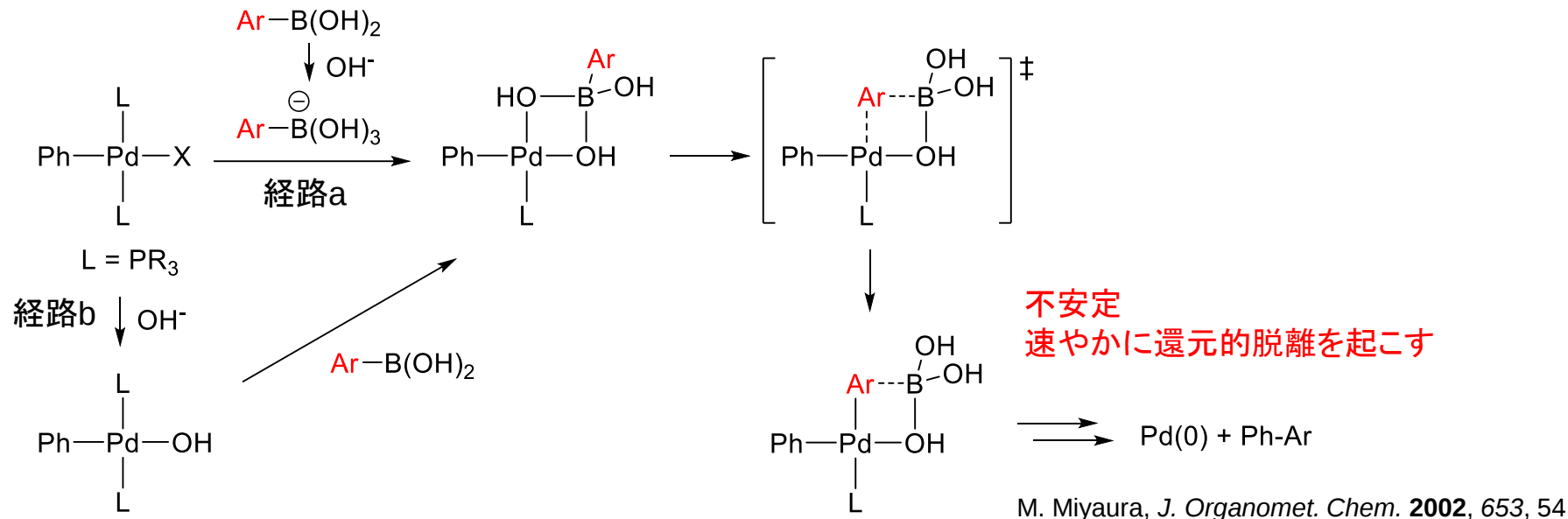
A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1868.



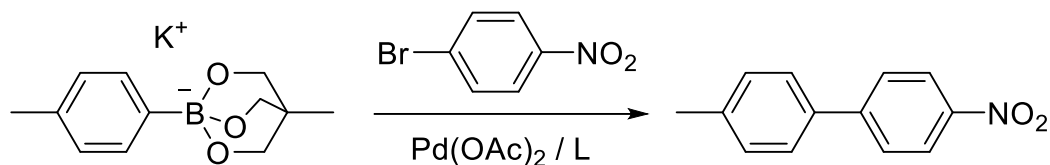
A. Yamamoto, *Organometallics* **1983**, 2, 241

トランスメタル化反応

ホウ素試薬(求核性が低い)

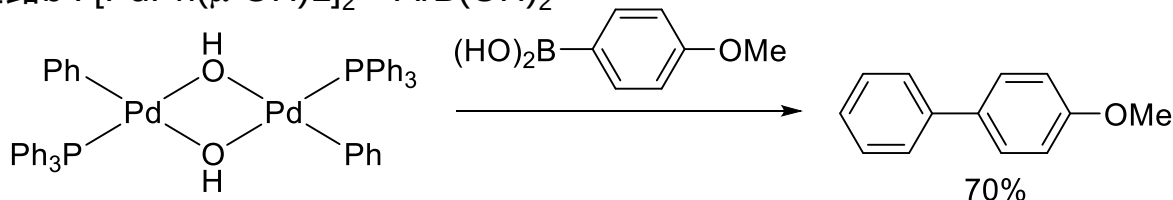


経路a : $[\text{ArB}(\text{OR})_3]^-$



Y. Yamamoto, M. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 928

経路b : $[\text{PdPh}(\mu\text{-OH})\text{L}]_2 + \text{ArB}(\text{OH})_2$

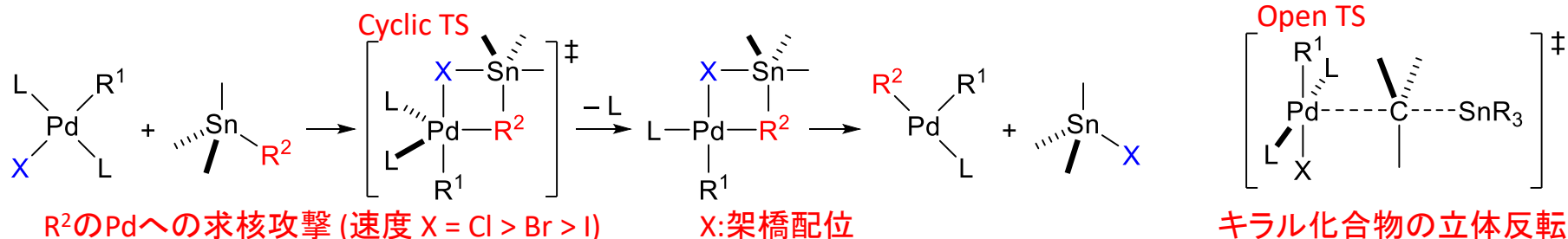
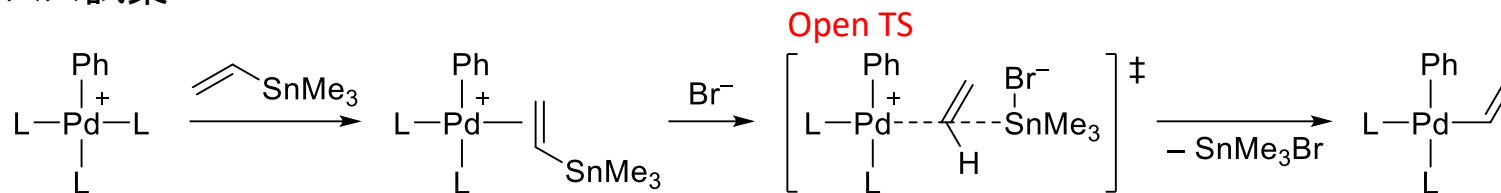


M. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 54

$\text{ArB}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ の触媒系
経路bの可能性

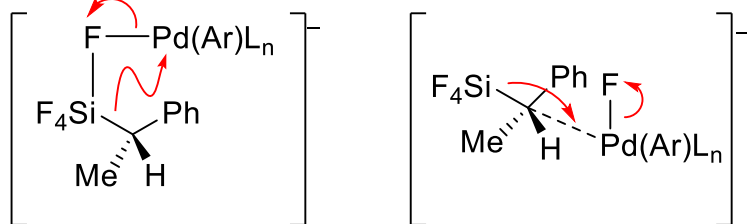
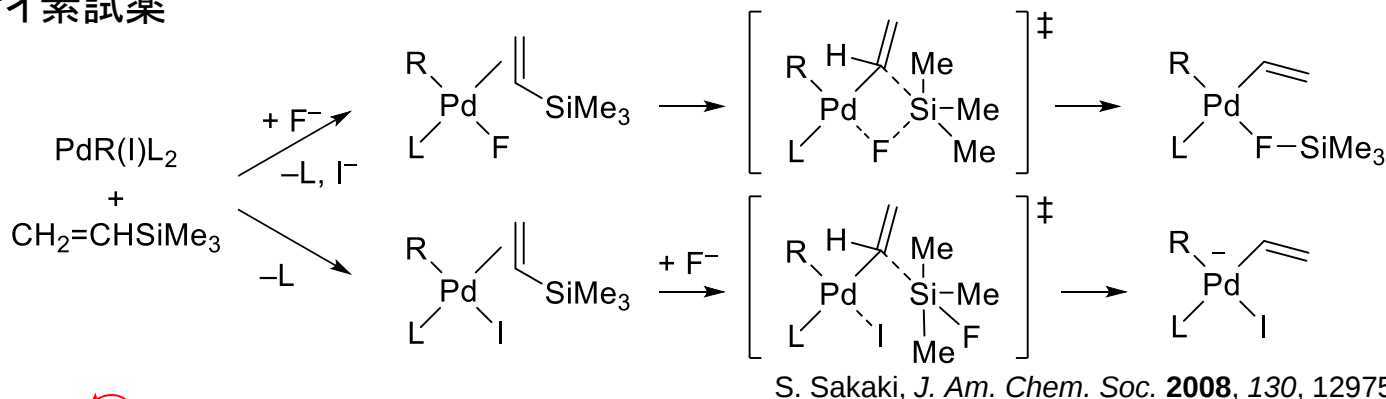
トランスメタル化反応

スズ試薬



P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8978, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11771, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14571

ケイ素試薬



Cyclic TS : THF, low temp.
Open TS : HMPA-THF, high temp.

T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7793

不斉配位子置換反応

