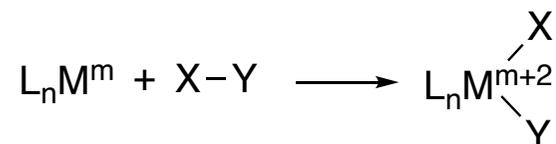


酸化的付加

酸化的付加の定義



金属錯体が共有結合している2原子の間に挿入し
1つの金属が2電子を失う過程
or 2つの金属が1電子ずつを失う過程

<https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04367>

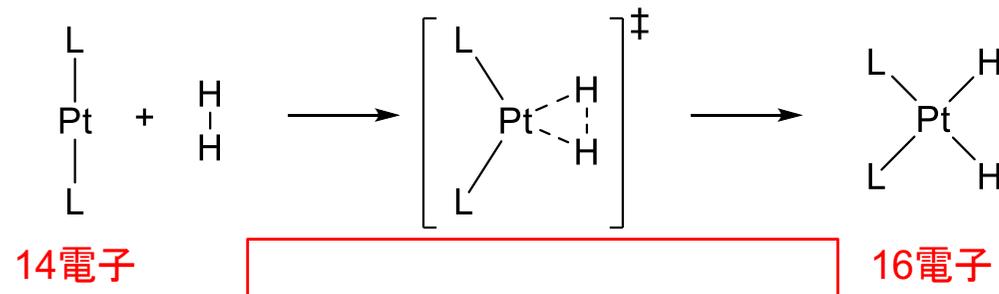
酸化的付加の特徴

1.
2. 金属原子周りの立体が空いている方が反応が速い
3. 非極性結合の酸化的付加では、空き配位座が必要
4. 価電子数が2つ増えるので、16電子以下の錯体でのみ反応が起こる
5. 酸化数が増えるので、既に最高酸化状態の前周期金属d⁰錯体では起こらない
6. 18電子錯体の場合はいったん配位子の解離が進行して空き配位座が生成する必要あり
7. 配位子の解離を含む場合は多座配位子を用いると反応が遅くなることもある

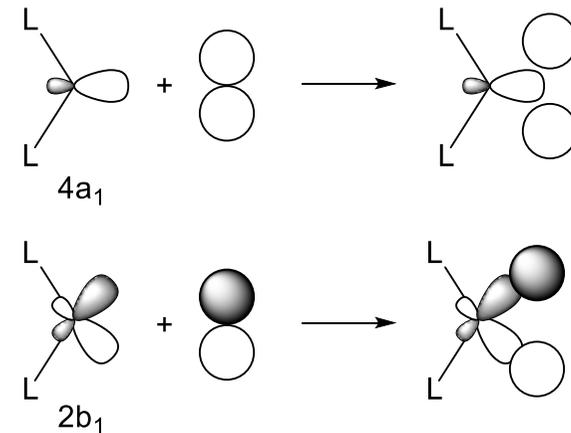
酸化付加の主な反応機構

① 3中心遷移状態を経由する協奏的な反応

例: PtL_2 への H_2 の酸化付加

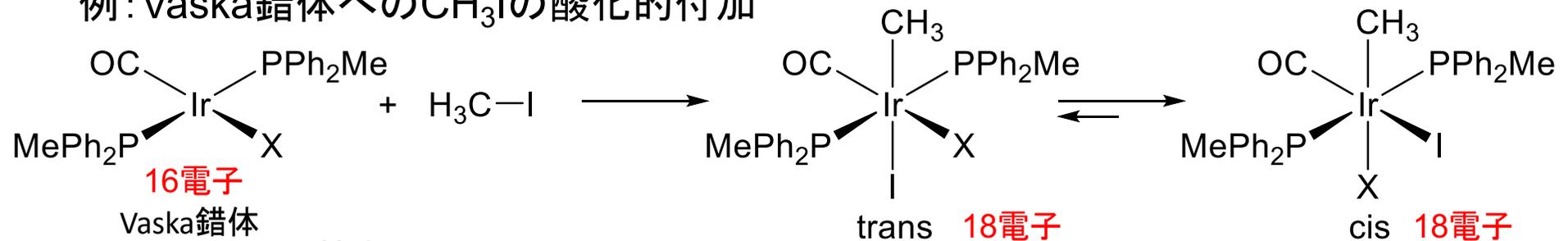


分子軌道による解釈



② S_N2型の段階的な反応

例: Vaska錯体への CH_3I の酸化付加



特徴

- ・ 極性溶媒中で加速

- ・
- ・

- ・ 傾向 $\text{Me} > \text{primary} > \text{secondary} \gg \text{tertiary}$
- ・ 脱離基 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$

- ・ 速度論的にはtrans付加体が生成

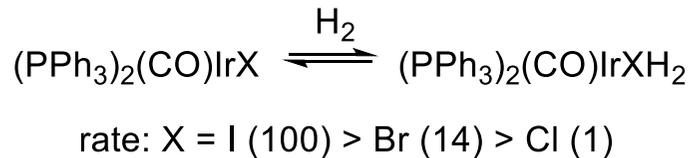
各論：H₂の酸化的付加

一般的傾向

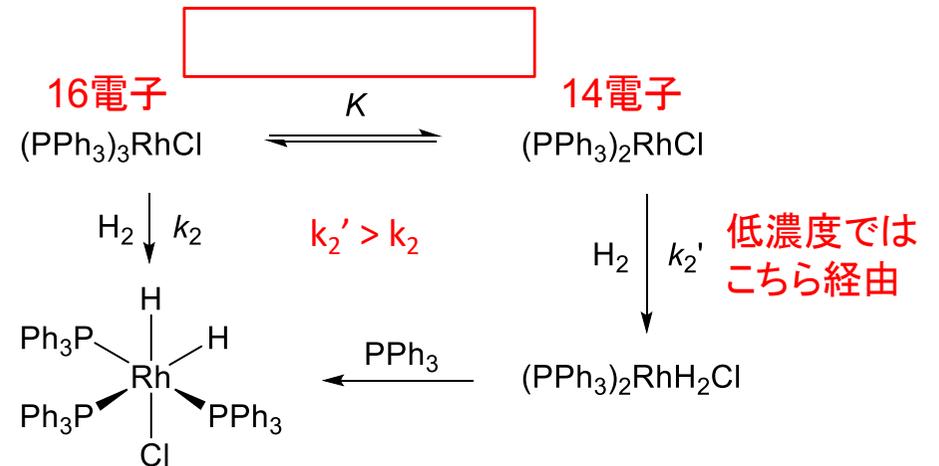
- 水素分子の酸化的付加は温和な条件で進行
活性化エネルギー 40 kJmol⁻¹以下
- H₂のside-on配位(分子状水素錯体)が
中間体または遷移状態
- cis付加で進行
- 遷移状態は始原系に近い
- 速度論的同位体効果 $k_H/k_D = 1.48$



Vaska型錯体へのH₂の酸化的付加



Wilkinson錯体へのH₂の酸化的付加



Vaska錯体への水素の酸化的付加は可逆反応

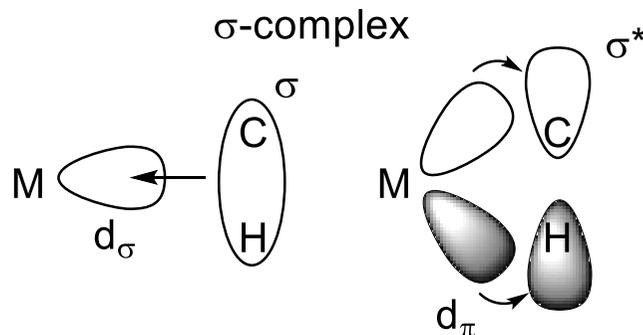
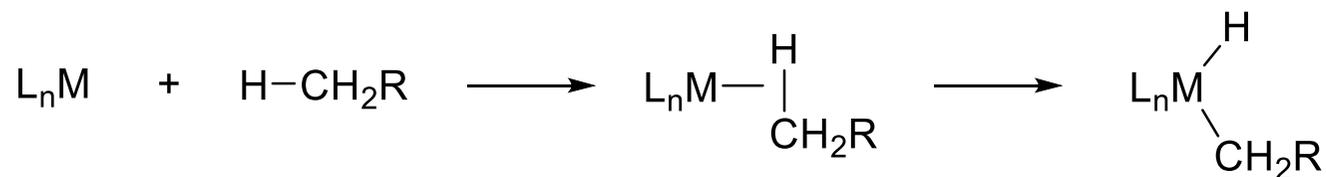
ヒドリド錯体を減圧下におくとIr(I)錯体が再生

反応速度 (X = I > Br > Cl) は

金属の電子密度の高さ (Cl > Br > I) と逆の傾向

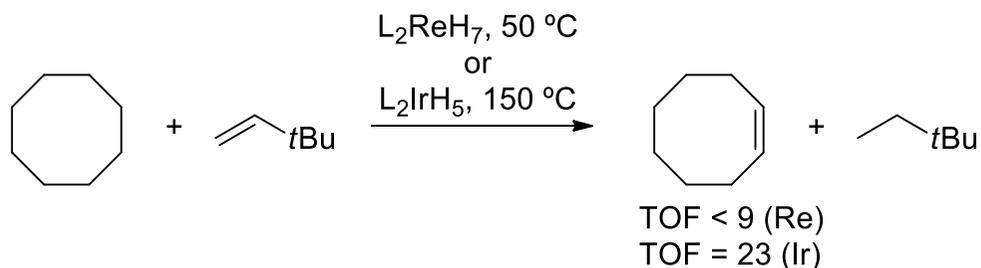
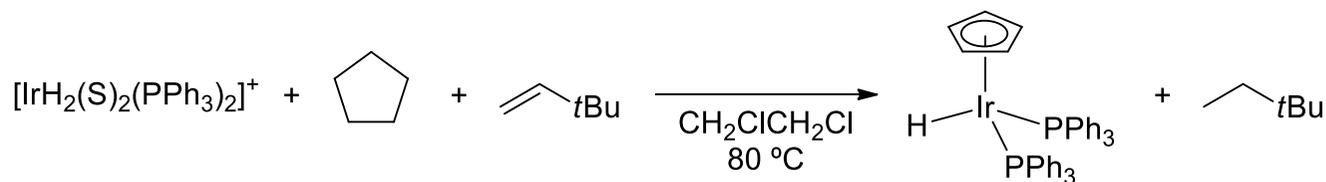
ハライド配位子から金属へのπ電子供与性が小さい方が、H₂と相互作用しやすくなるため

各論：C-H結合の酸化的付加①



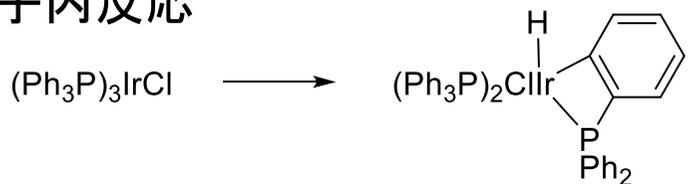
配位不飽和錯体とアルカンがσ-錯体を形成する。
C-H結合性軌道とd軌道、C-H反結合性軌道とのπ結合との間の相互作用。

応用例：アルカンの脱水素反応



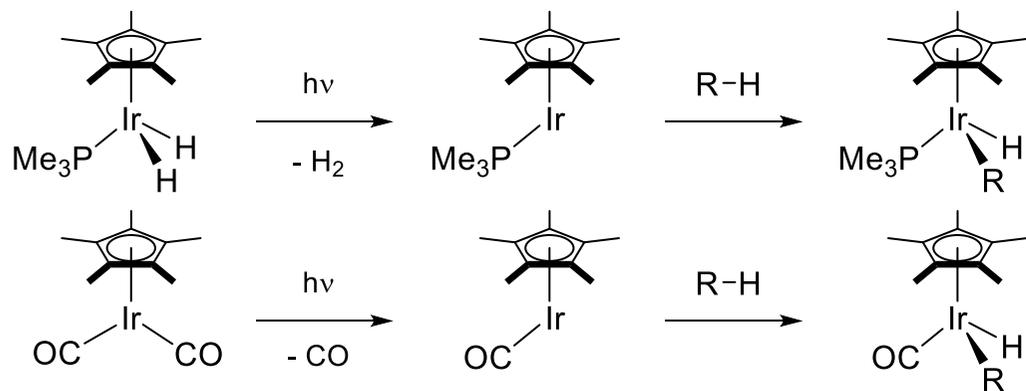
各論：C-H結合の酸化的付加②

分子内反応

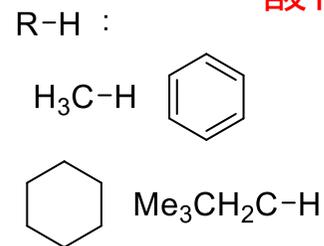


ホスフィン配位子のシクロメタル化
触媒不活性化の要因の1つ
オルト位が選択的に付加

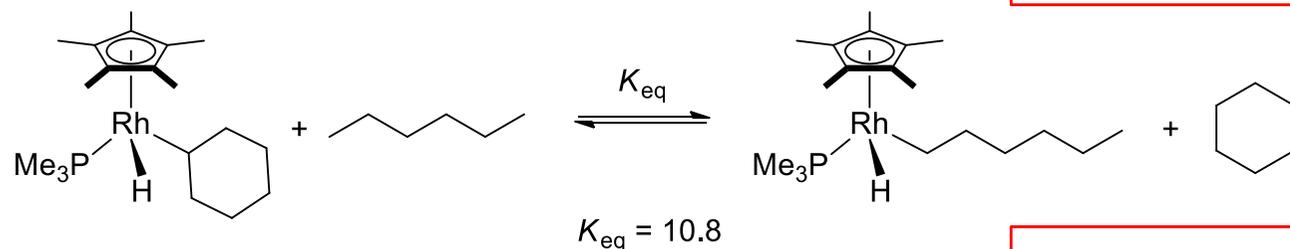
分子間反応



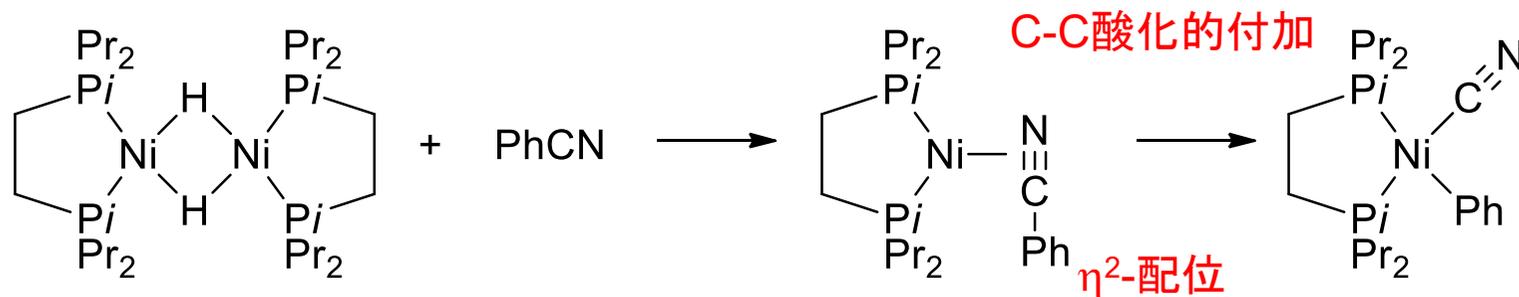
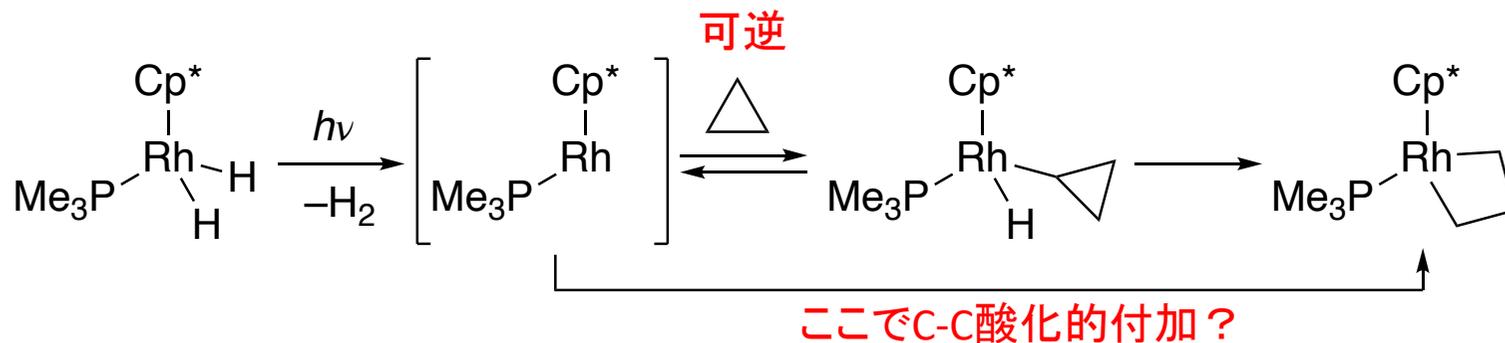
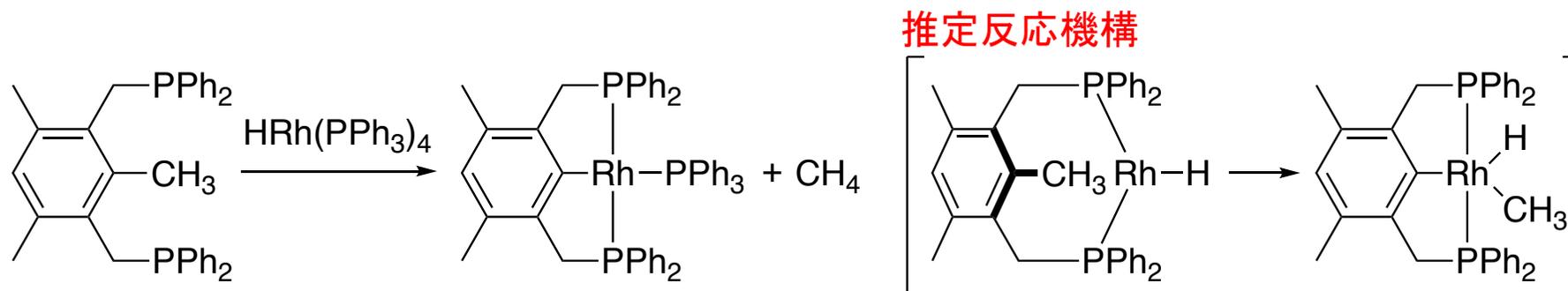
アルカンC-H結合の
酸化的付加の最初の例



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



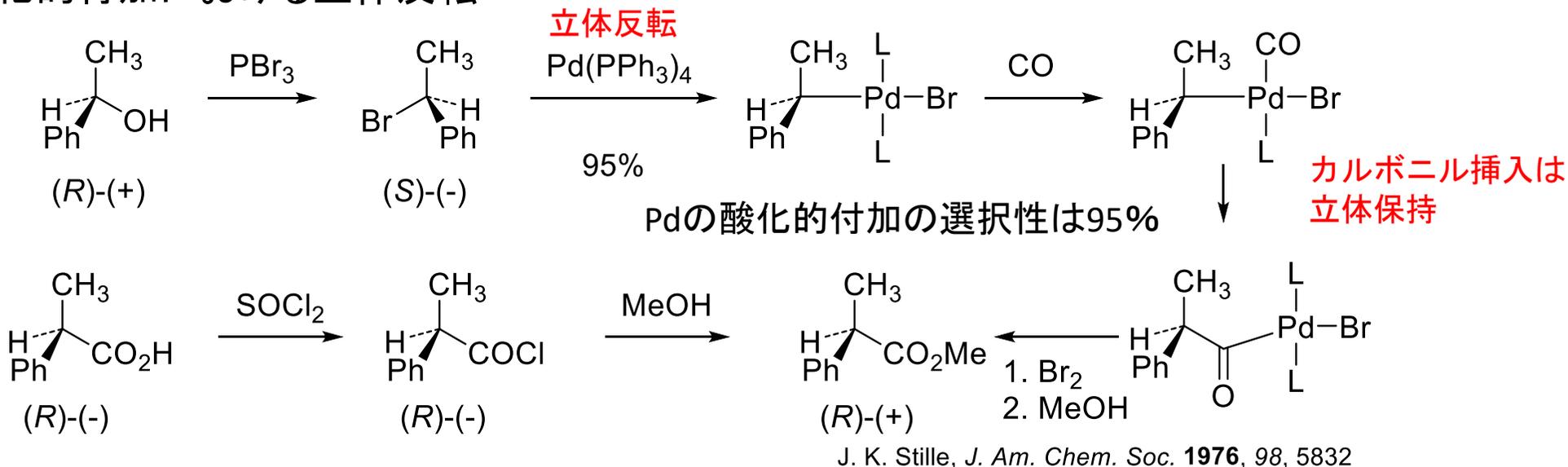
各論：C-C結合の酸化的付加



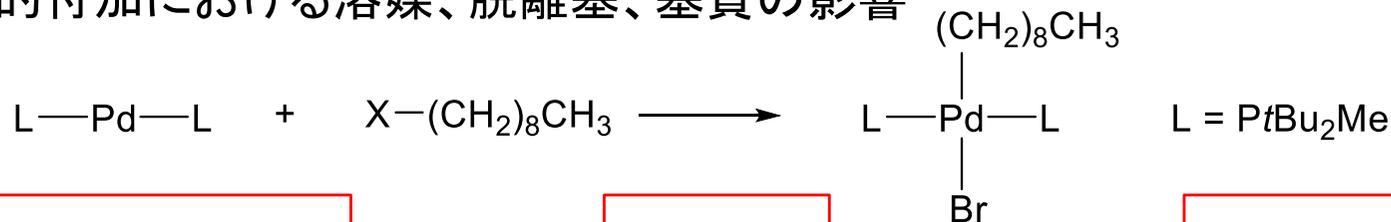
W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547

酸化付加の反応機構解析例: S_N2反応

酸化付加における立体反転



酸化付加における溶媒、脱離基、基質の影響



effect of solvent (X = Br)

solvent (polarity)	ΔG^\ddagger , kcal/mol
hexane (0.68)	>23.0
toluene (1.66)	20.0
THF (2.08)	19.5
DMF (2.80)	17.8

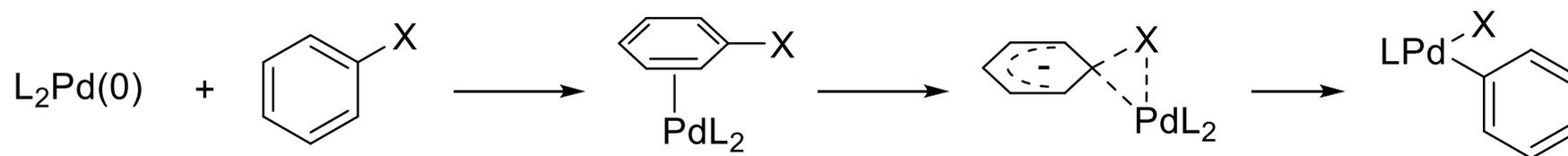
effect of leaving group (X = Br)

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

<chem>CCCCCCCCCBr</chem>	1
<chem>CC(C)CCBr</chem>	0.19
<chem>CC(C)CBr</chem>	0.054
<chem>CC(C)Br</chem>	<0.0001

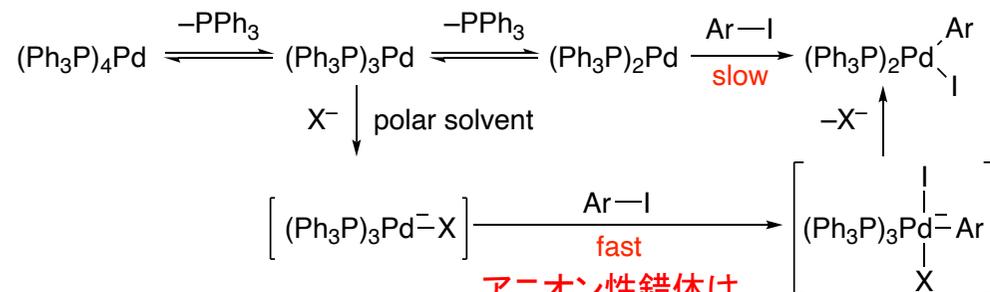
各論：ハロゲン化アリのルのC-X結合の酸化的付加



- ・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)

極性溶媒中でのアニオンの添加による加速効果

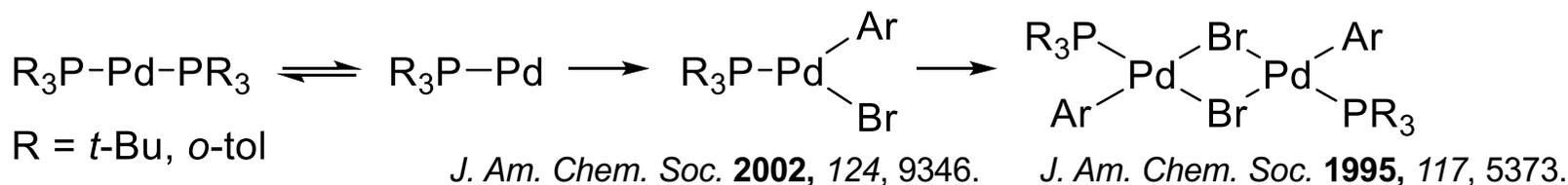
配位子の解離で配位不飽和な14電子錯体(L_2Pd)が生成してから酸化的付加が進行(通常はこちらの経路)



アニオン性錯体は電子密度が高いので加速

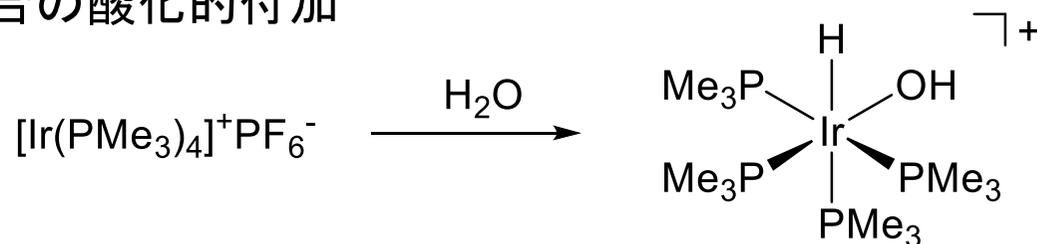
C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 314

かさ高いホスフィン配位子を持つPdへの酸化的付加

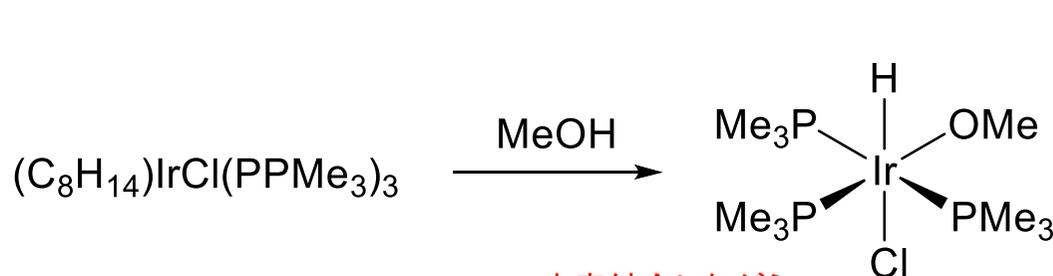


各論：水素-ヘテロ原子結合の酸化的付加

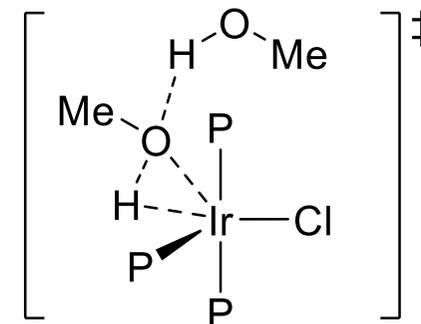
H-O結合の酸化的付加



J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 6387.

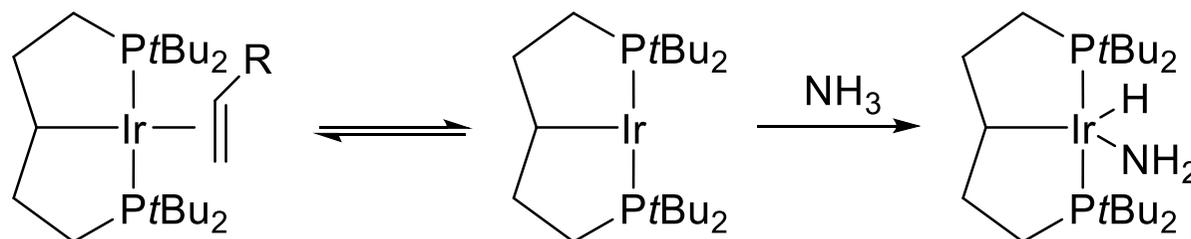


水素結合しながら
協奏的に反応すると提案されている

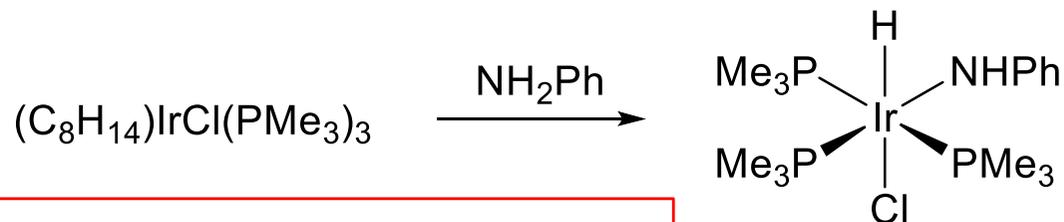


J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 11456.

H-N結合の酸化的付加



Science **2005**, 307, 1080.



J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 6738.

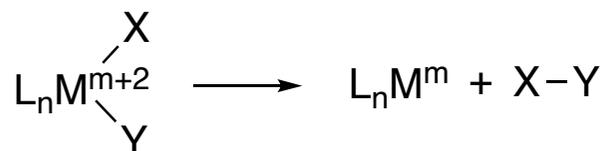


還元的脱離

還元的脱離の定義

「酸化的付加の逆反応」

<https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05223>

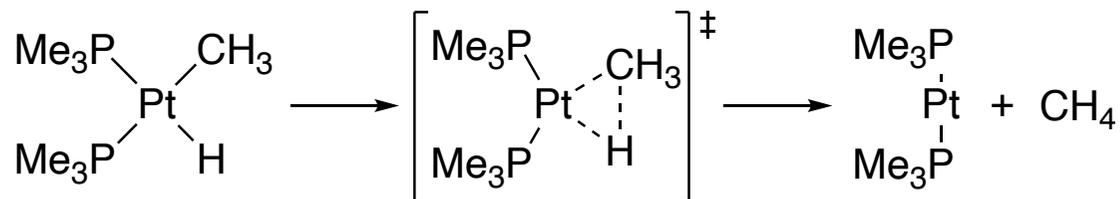


酸化的付加の特徴

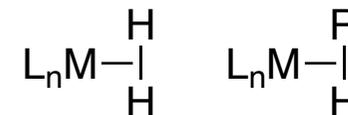
1.
2. d軌道準位が低い方が反応が速い→周期表で右、上の方が反応が速い
3. 立体的に嵩高い配位子を有する錯体の方が速い
4. 脱離する原子が水素やヘテロ原子だと速い(軌道の重なりが良い)
5. 脱離する配位子どうしのcisの立体化学が必要
6. 3配位、5配位錯体からの方が4配位、6配位錯体よりも速い
7. 光照射で進行することがある

還元的脱離の主な反応機構

① 3中心遷移状態を経由する協奏的な反応

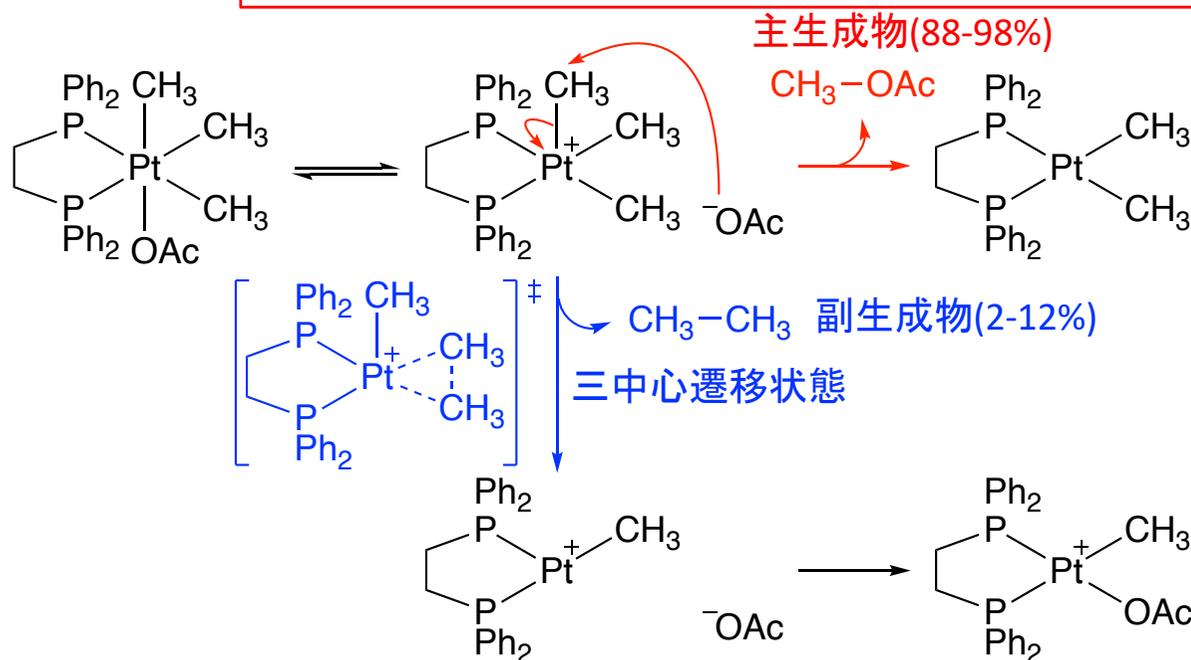


水素分子錯体や
アルカンのC-H σ結合が
配位したアルカンの錯体が
中間体として考えられている



J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 1456.
Organometallics **2001**, 20, 2669.

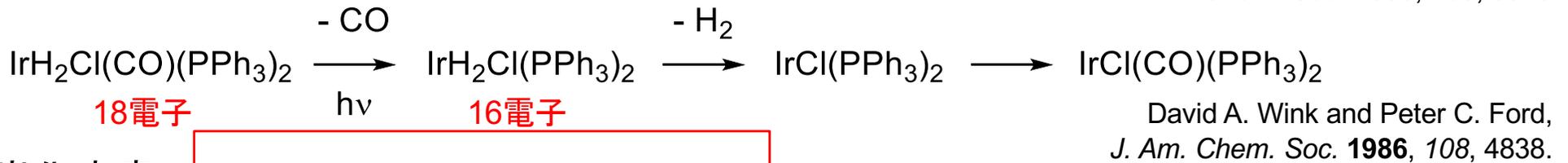
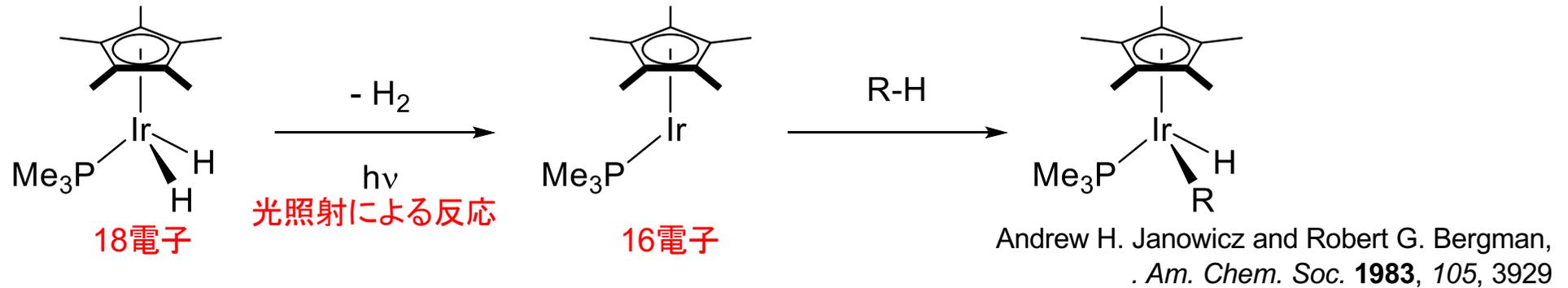
② 配位子解離を含む段階的な反応



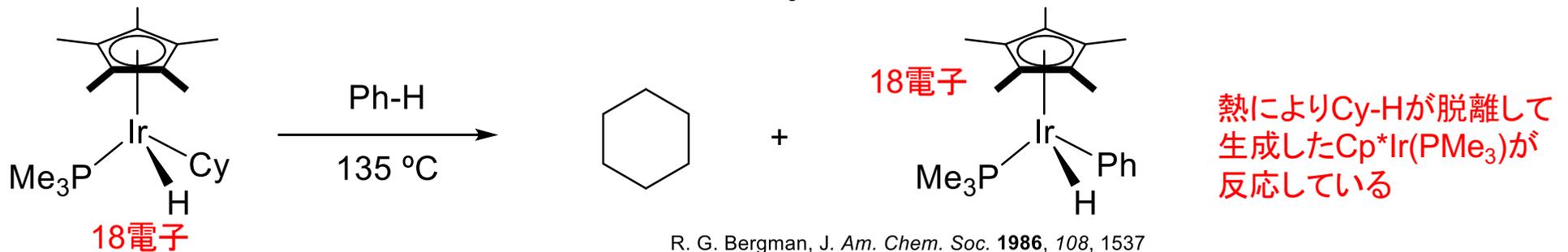
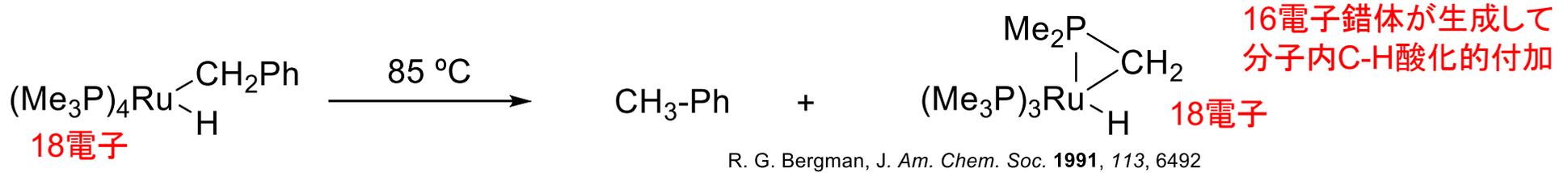
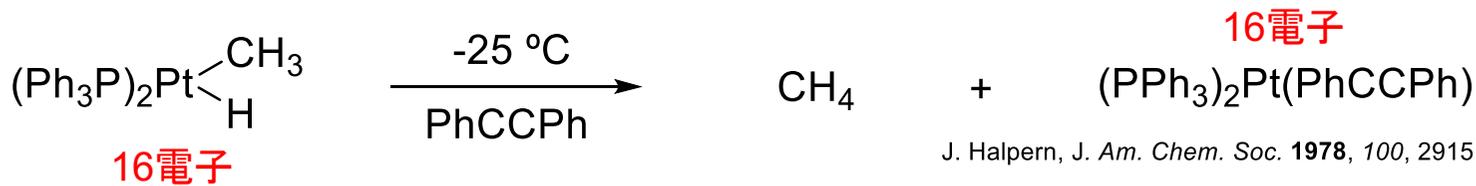
J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 252.
J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 2576.

各論：H-HおよびC-H還元的脱離

水素分子

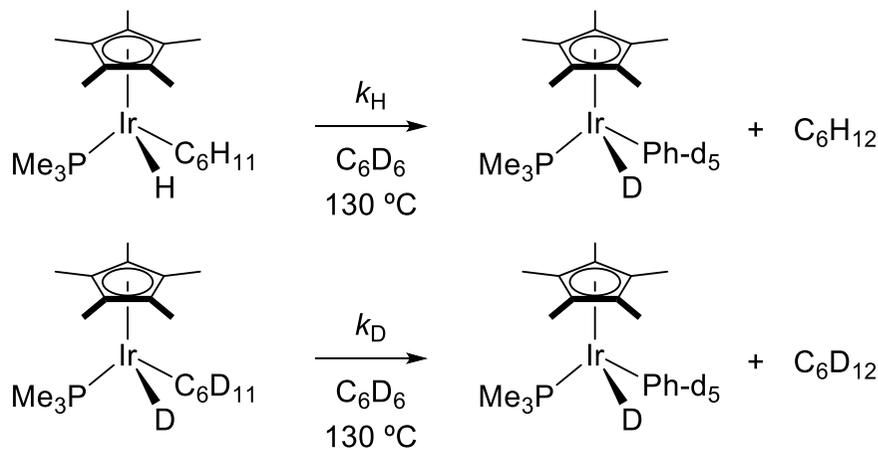


炭化水素



C-H還元的脱離における逆同位体効果

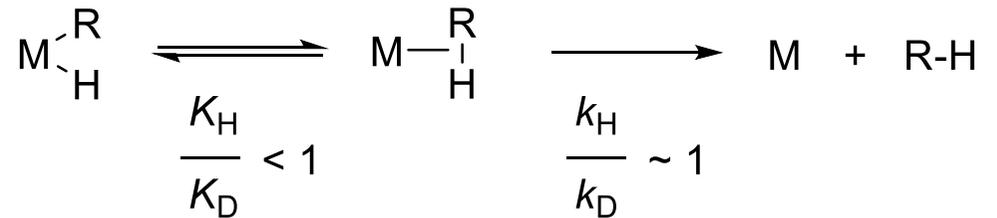
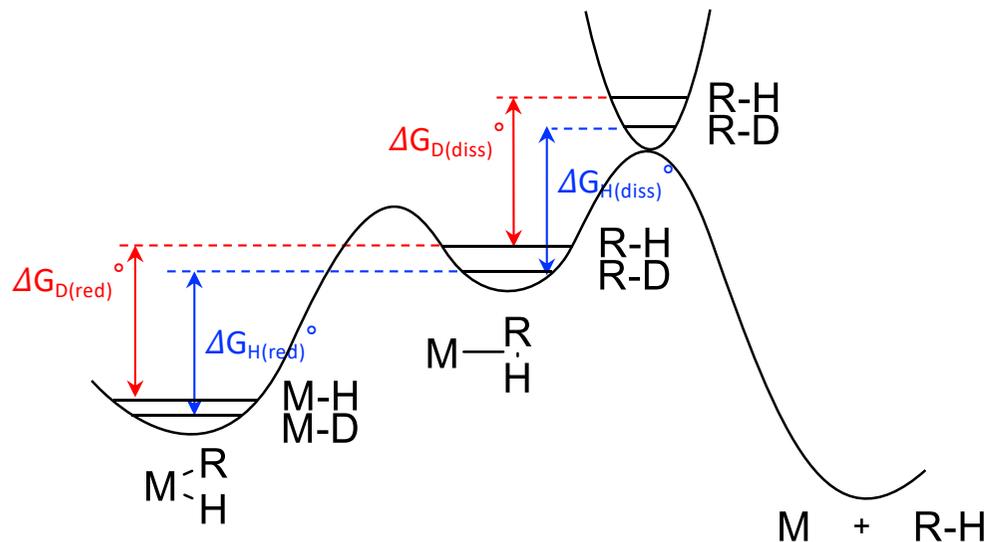
C-H還元的脱離は通常と逆の同位体効果を示す



Buchanan, J. M.; Stryker, J. M.; Bergman, R. G.,
J. Am. Chem. Soc. **1986**, *108*, 1537

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

逆同位体効果はアルカン中間体の存在により説明される



Churchill, D. G.; Janak, K. E.; Wittenberg, J. S.; Parkin, G.,
J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 1403.

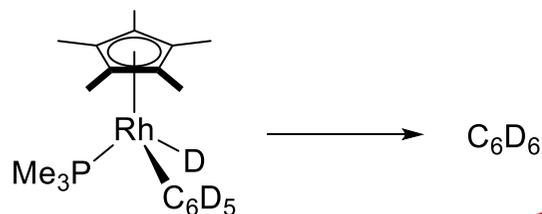
C-H/C-D結合の振動数はM-H/M-D結合の振動数より大きいため

R-H/R-Dのエネルギー差はM-H/M-Dの差よりも大きくなる $\rightarrow \Delta G_{D(\text{red})}^\circ > \Delta G_{H(\text{red})}^\circ$

アルカンの錯体からの脱離の同位体効果は小さい(R-H/R-Dは既に形成している) $\rightarrow \Delta G_{D(\text{diss})}^\circ \cong \Delta G_{H(\text{diss})}^\circ$

C-H還元的脱離におけるホスフィン配位子の効果

単座ホスフィン配位子の電子効果と立体効果



第2回講義資料参照

PR ₃	cone angle	T, °C	k, s ⁻¹	ΔG [‡] , kcal mol ⁻¹
PMe ₃	118	23	3.35 × 10 ⁻⁷	26.1
PMe ₂ Ph	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
PMe ₂ (<i>t</i> Bu)	139	24.5	6.6 × 10 ⁻⁶	24.5
PMe ₂ (<i>n</i> Bu)	123	24.5	1.25 × 10 ⁻⁵	24.1
P(<i>n</i> Bu) ₃	132	24.5	2.4 × 10 ⁻⁶	25.1

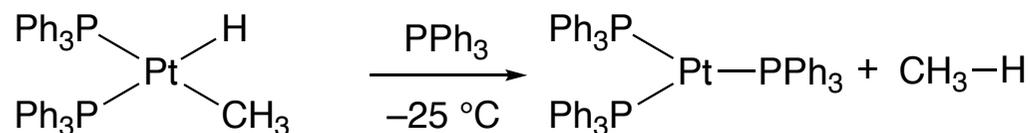
電子効果



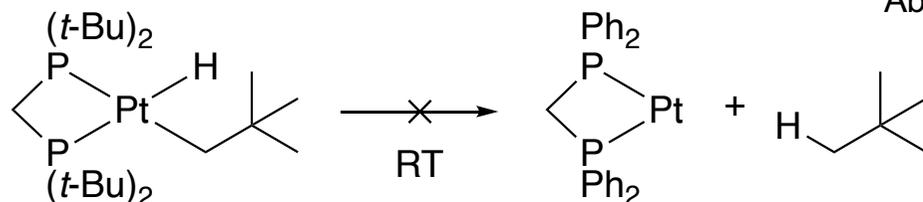
立体効果



二座ホスフィン配位子の立体規制



Abis, L.; Sen, A.; Halpern, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2915.

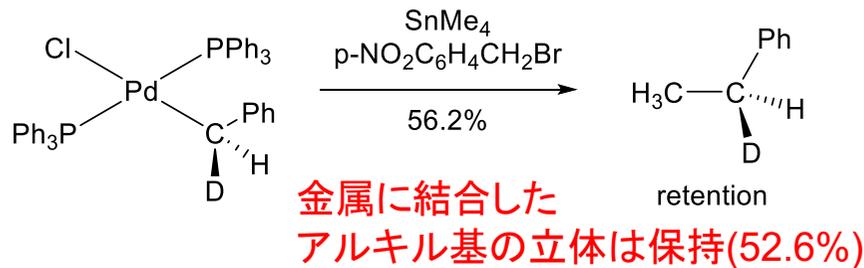
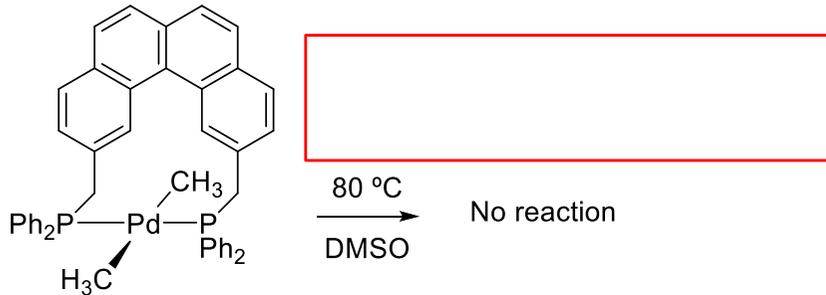
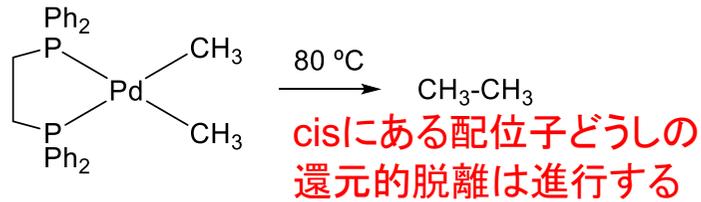


これが不安定

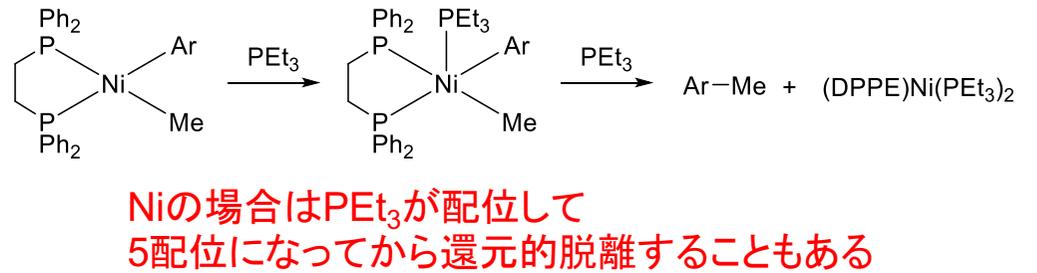
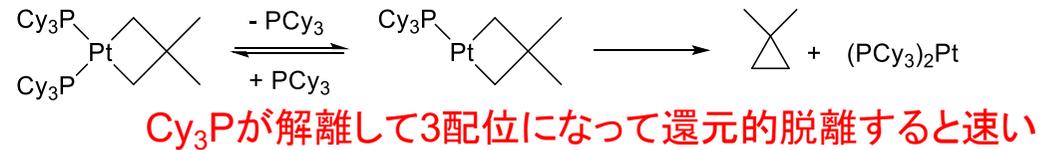
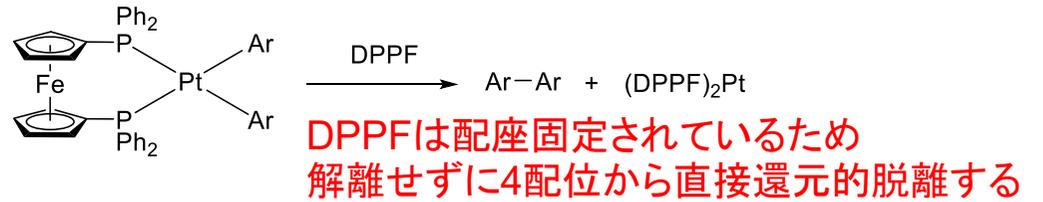
Hofmann, P.; Heiss, H.; Neiteler, P.; Müller, G.; Lachmann, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880.

各論：C-C結合の還元的脱離①

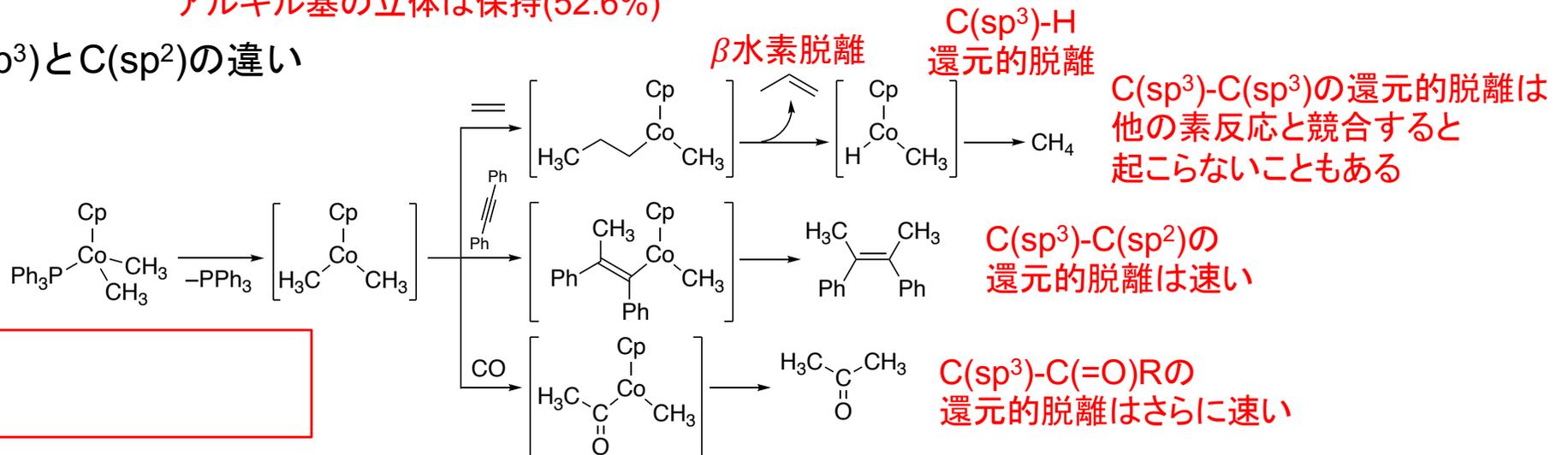
脱離する配位子の立体化学



金属の配位数の効果

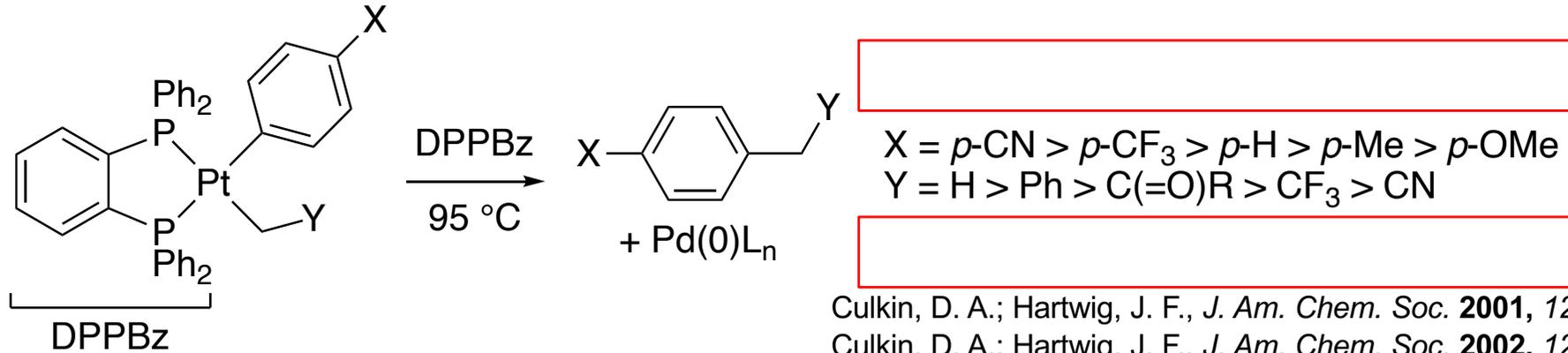


C(sp³)とC(sp²)の違い



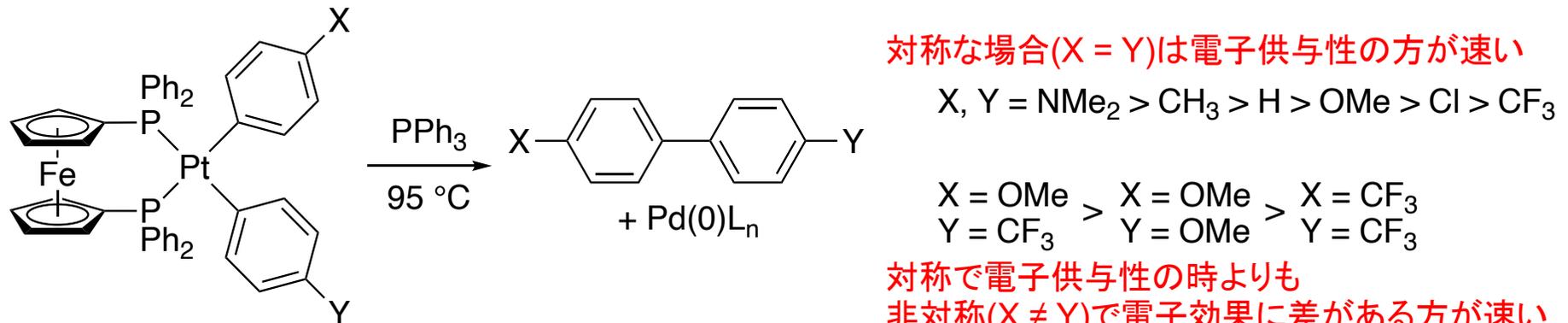
各論：C-C結合の還元的脱離②

脱離する配位子の電子効果：C(sp²)-C(sp³)の場合



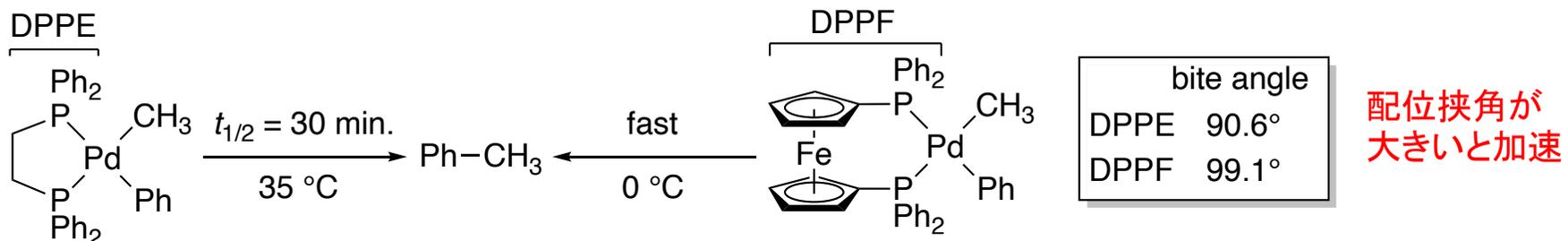
Culkin, D. A.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5816.
 Culkin, D. A.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9330.

脱離する配位子の電子効果：C(sp²)-C(sp²)の場合



対称で電子供与性の時よりも
 非対称(X ≠ Y)で電子効果に差がある方が速い
 Shekhar, S.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13016.

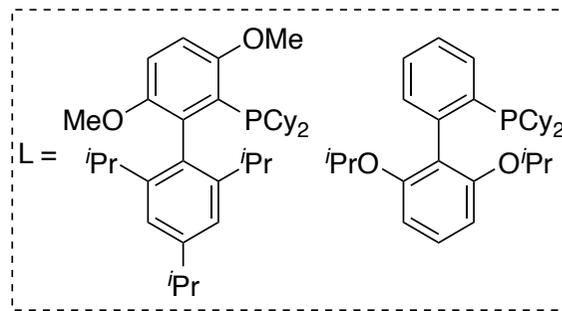
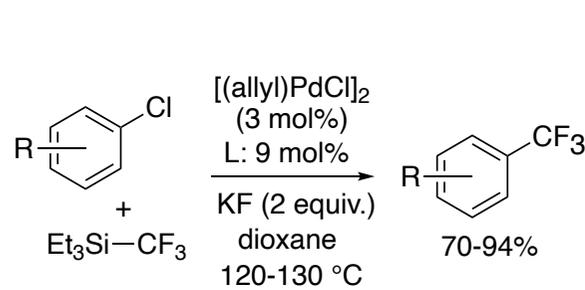
支持配位子の配位挟角の効果



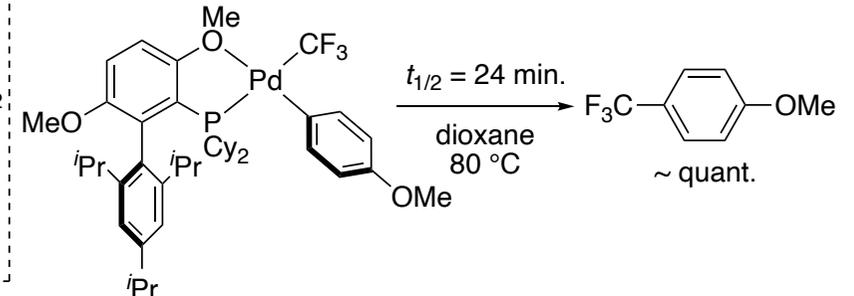
Brown, J. M.; Guiry, P. J., *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 249.

各論：C-C結合の還元的脱離③：CF₃基

Pd(II)とかさ高い単座配位子の組み合わせ

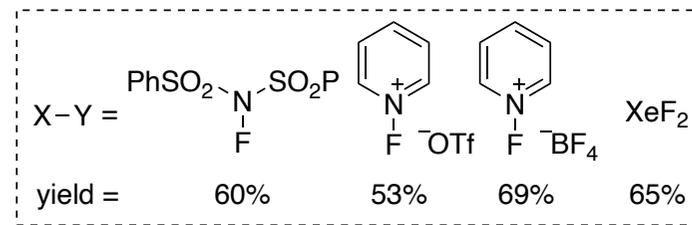
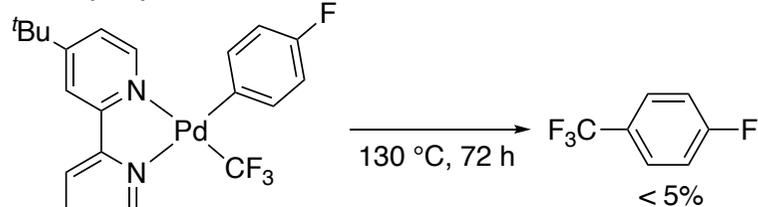


単離したPd錯体により、配位子がかさ高いとAr-CF₃の還元的脱離が進行することを確認

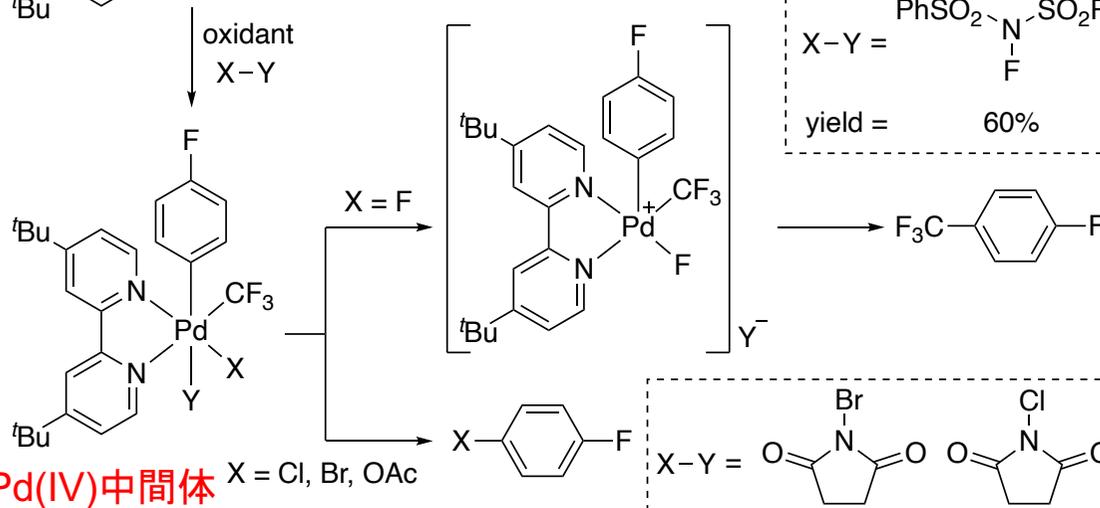


Cho, E. J.; Senecal, T. D.; Kinzel, T.; Zhang, Y.; Watson, D. A.; Buchwald, S. L., *Science* **2010**, 328, 1679.

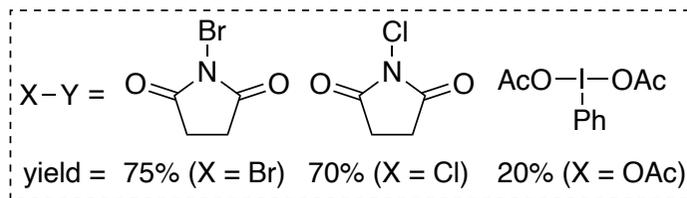
Pd(IV)を発生させる方法



Yが解離、XがFの場合はAr-Fは生成せずにAr-CF₃結合が形成する



Pd(IV)中間体

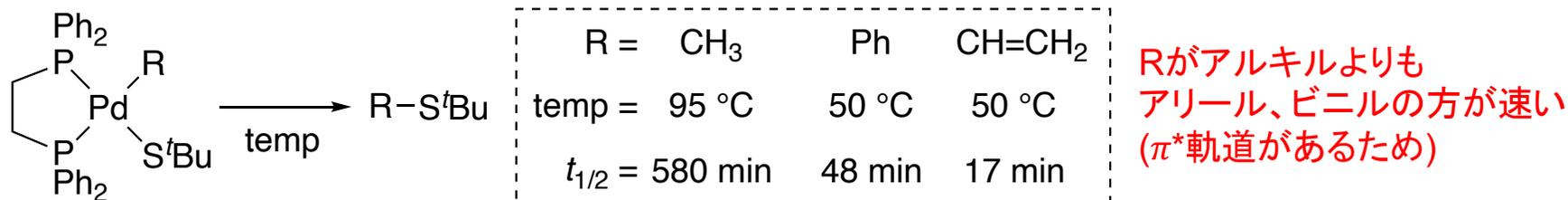


Xにある程度の求核性がある場合はAr-X結合が形成する

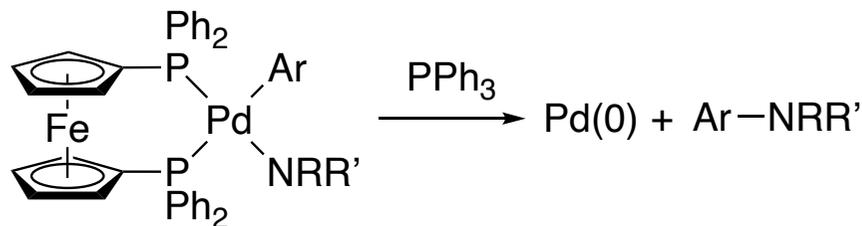
Ball, N. D.; Gary, J. B.; Ye, Y.; Sanford, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7577.

炭素-ヘテロ原子の還元的脱離

初期の観測例



Mann, G.; Baranano, D.; Hartwig, J. F.; Rheingold, A. L.; Guzei, I. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9205.

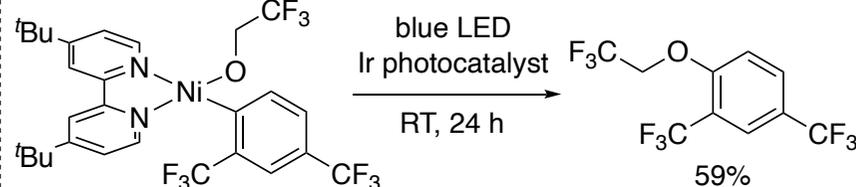
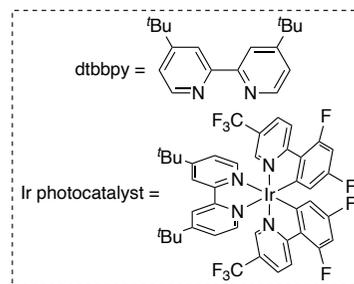
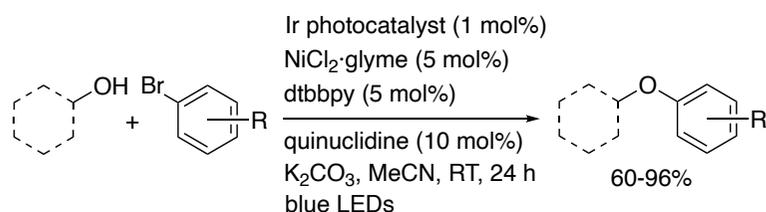


Driver, M. S.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8232.

高酸化数の錯体からの観測例



Dick, A. R.; Kampf, J. W.; Sanford, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12790.



Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C., *Nature* **2015**, 524, 330.