

有機金属化学①：最新論文からのトピックス

Reactivity of (bi-Oxazoline)organonickel Complexes and Revision of a Catalytic Mechanism

L. Ju, Q. Lin, N. J. LiBretto, C. L. Wagner, C. T. Hu, J. T. Miller*, T. Diao*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14458–14463

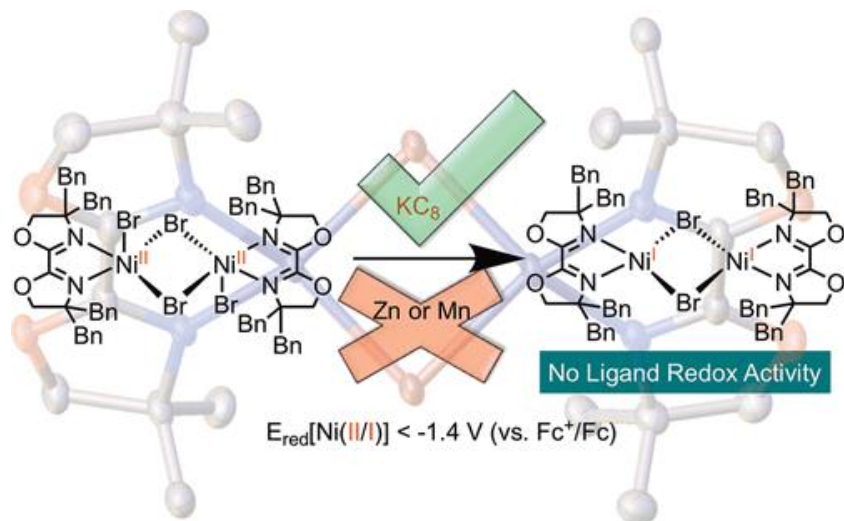


Jeffrey T. Miller
Professor of Chemical Engineering
Purdue University
2008-2015 Argonne National
Laboratory
1998-2008 BP Chemicals Company
1980-1997 AMOCO Oil Company
1980 Ph.D., Oregon State University



Tianning Diao,
Associate Professor Of Chemistry
New York University
2012-2014, Postdoc, Princeton University,
Professor Paul Chirik
2012 Ph.D., University Of Wisconsin-Madison,
Professor Shannon Stahl

タイトルとグラフィックアブストラクトから読み取れること



- ・ビオキサゾリン配位子を有するニッケル錯体の反応性と触媒反応機構の改訂

- ・Ni(II)からNi(I)への還元

KC8はOKだが、Zn, Mnはダメ

- ・配位子には酸化還元活性がない

- ・Ni(II)/Ni(I)の還元電位は-1.4V以下

本文アブストラクトから

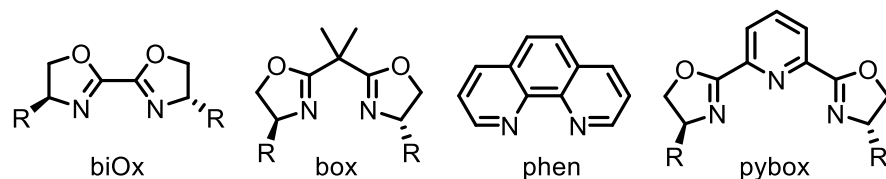
- ・(biOx)Ni触媒における有用性

- ・(biOx)Ni錯体の反応性調査

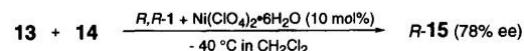
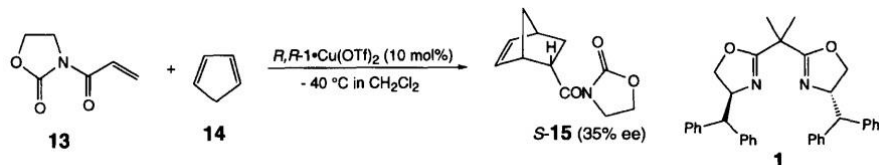
- ・(biOx)配位子には酸化還元活性がない。(biOx)Ni(II)錯体の還元電位が低下する

- ・クロス求電子的カップリングにおける”sequential reduction”機構の改訂

Introduction 1 2,2'-linked bioxazoline (biOx) 配位子の有用性について

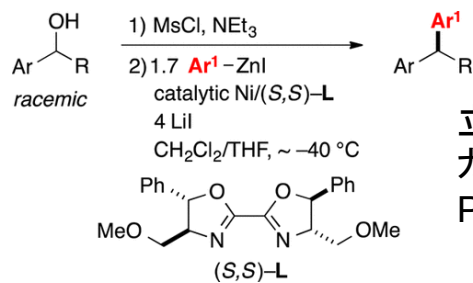


Ref 1. ルイス酸触媒による不斉Diels-Alder反応



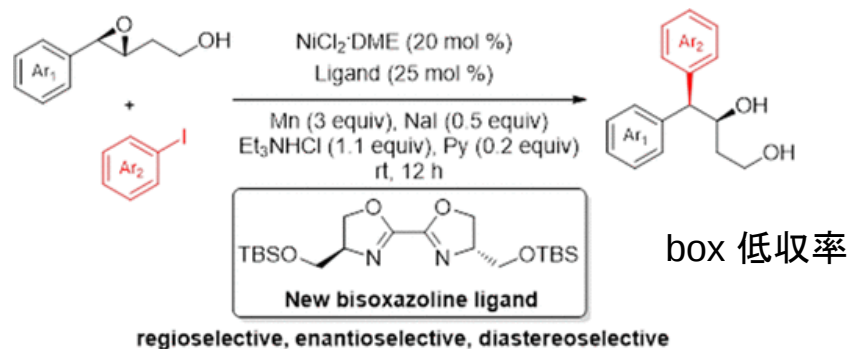
S. Kanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 681

Ref 2, 3. 不斉クロスカップリング反応



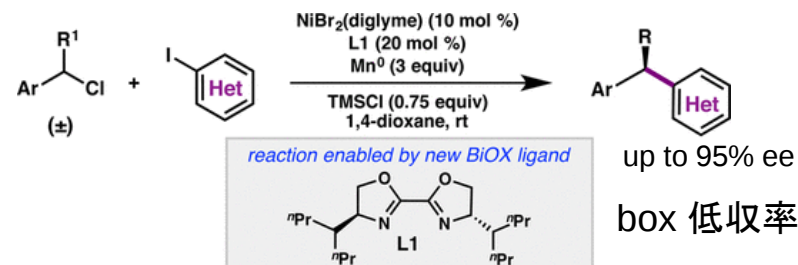
立体収束的クロス
カップリング
Pybox, box 低収率

G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16288

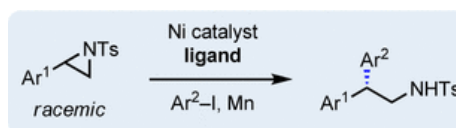


H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2017**, 19, 4363

Ref 4-6 不斉還元的クロスカップリング



S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5684



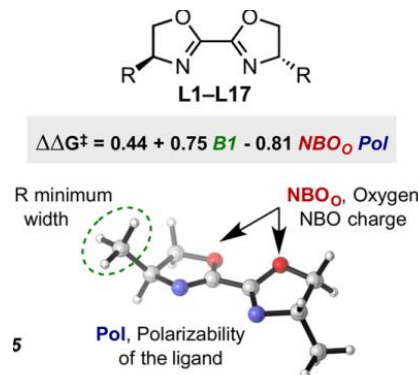
ligand = bpp

45–97% yield

ligand = (S)-(4-heptyl)BiOx

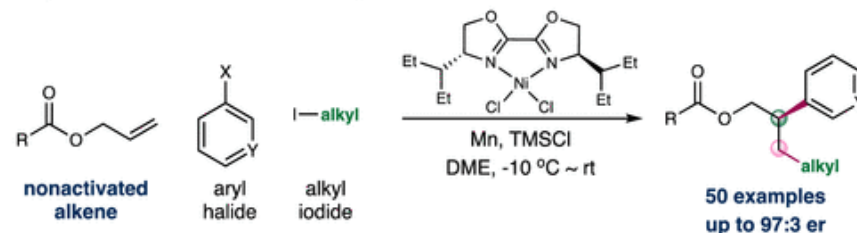
45–88% yield

75–94% ee



M. S. Sigman, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5688

Catalytic, enantioselective, three-component dicarbofunctionalization of unactivated alkenes



50 examples
up to 97:3 er

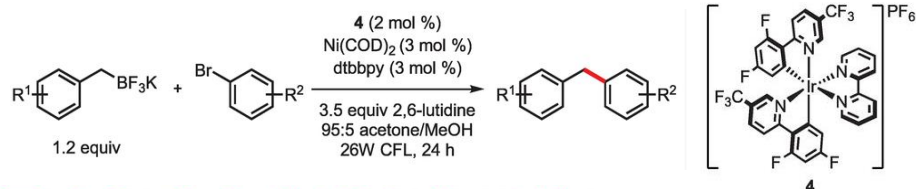
アルケンの二官能基化

(C. Nevado, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6835)

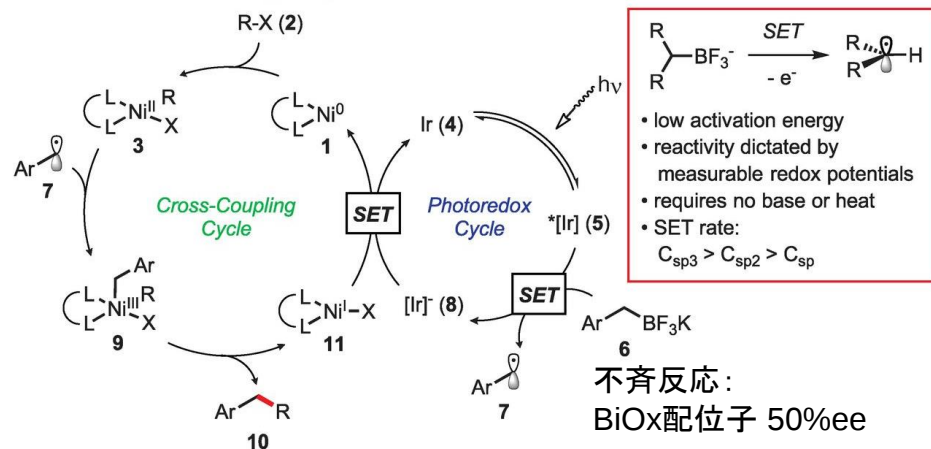
L. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9604

Introduction 2 フォトレドックス・Ni協奏触媒

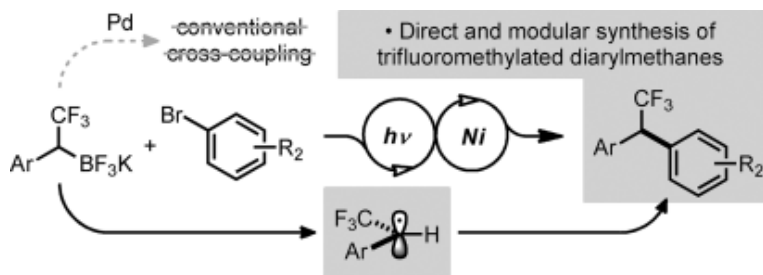
Ref 7 フォトレドックス触媒・Ni触媒によるハロアレーンと有機ホウ素試薬のクロスカップリング反応



Photoredox Cross-Coupling: Single-Electron Transmetalation



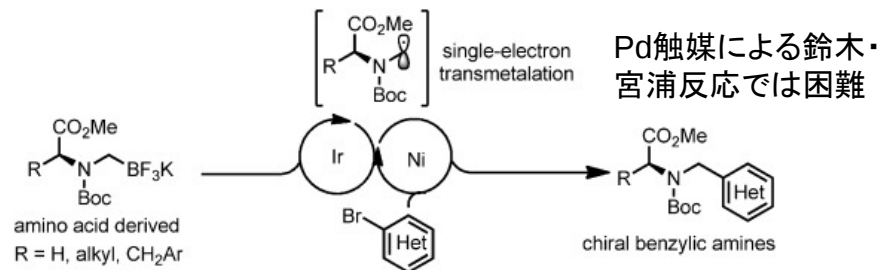
J. C. Tellis, *Science* **2014**, 345

Ref 8. CF₃置換ホウ素試薬のクロスカップリング反応

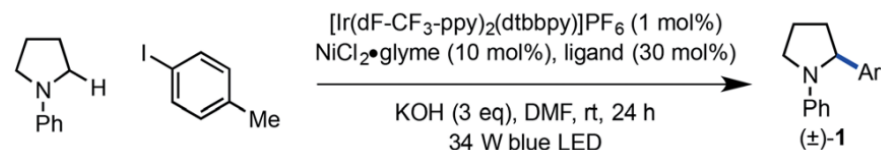
従来のPd触媒:ホウ素試薬のプロトン化、酸化、β-フッ素脱離などの制約。

G. A. Molander, *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 120

Ref 9. キラルアミノメチルボレートの反応

G. A. Molander, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 254

Ref 10. C-H, C-X結合のクロスカップリング

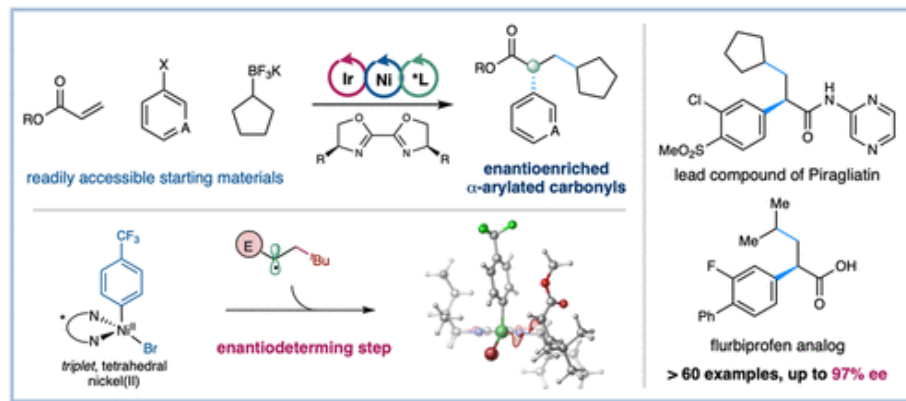


フォトレドックス触媒による α -アミノラジカル生成を利用
(D. W. C. MacMillan, *Science* **2011**, 334, 1114)

配位子: BiOxは可、dtbbpy, terpy' Box, pyboxは不可

A. G. Doyle, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 7002

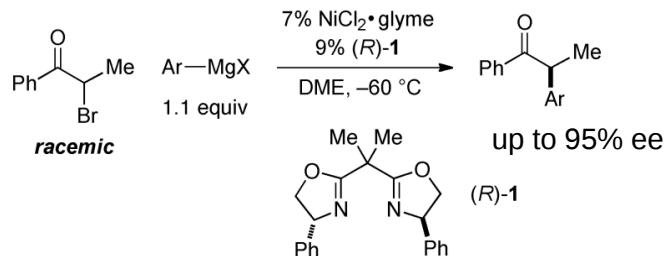
Ref 11. 三成分カップリングの例

O. Gutierrez, L. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20390

Introduction 3 biOx 配位子とBox配位子の反応性の比較について

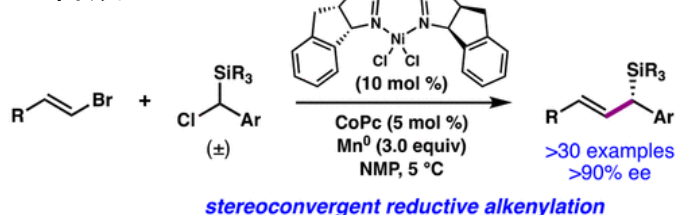
Ref 12, 13. Box 配位子の例

Ref 12. 不斉熊田カップリング



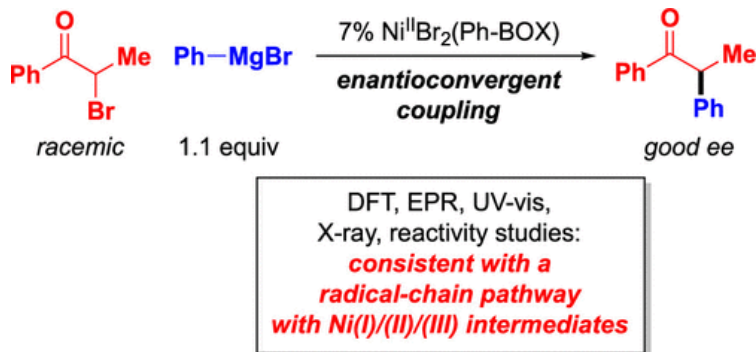
G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1264

Ref 13. 還元的クロスカップリングによるアリルシランの合成



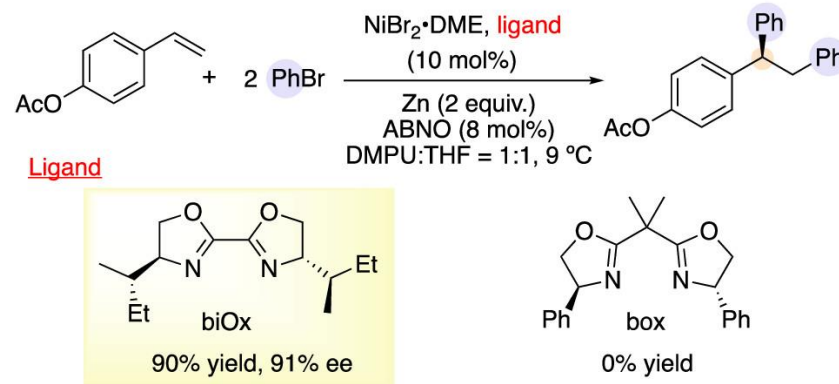
S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 139

Ref 15. (box)Niの詳細な研究



G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 15433

(A) Comparison of biOx with box ligands



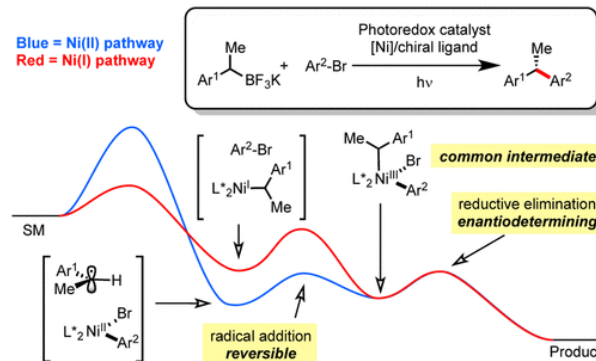
Scheme 1

Ref 14. 著者の先行研究: ビニルアレーンの不斉ジアリール化

T. Diao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 3198

The elucidation of the organometallic steps comprising the catalytic cycle would facilitate the understanding of the overall mechanism and the integral effect of the ligand.

Ref 16. クロスカップリングの反応機構研究



G. A. Molander, M. C Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4896

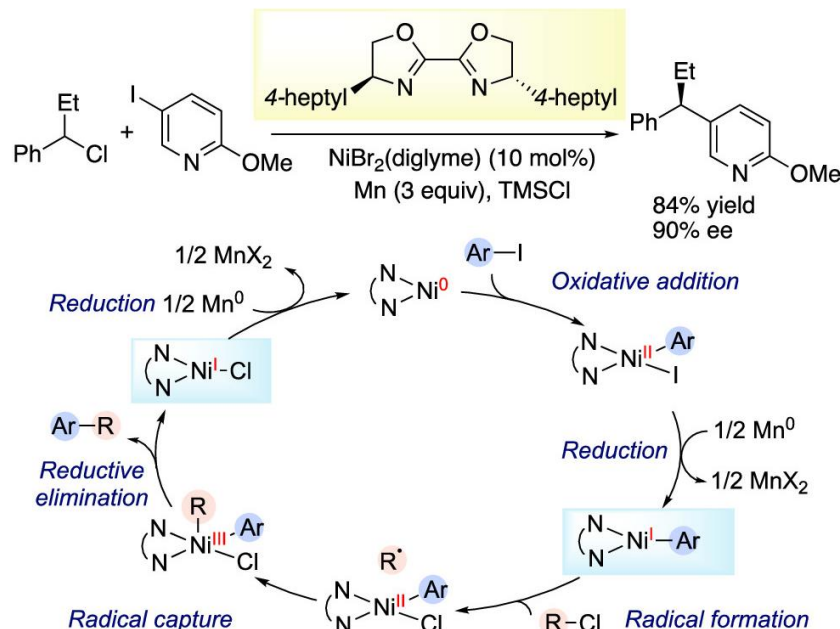
(BiOx)Ni錯体の不斉誘起について

従来: O.A. of ArBr to Ni(0)
→ radical addition
改訂: radical addition →
O.A. of ArBr to Ni(I)

Ref 17. (biOx)Ni錯体による1,5-ヘキサジエンの環化と二量化

D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 923

(B) Proposed “sequential reduction” mechanism for a cross-electrophile coupling reaction

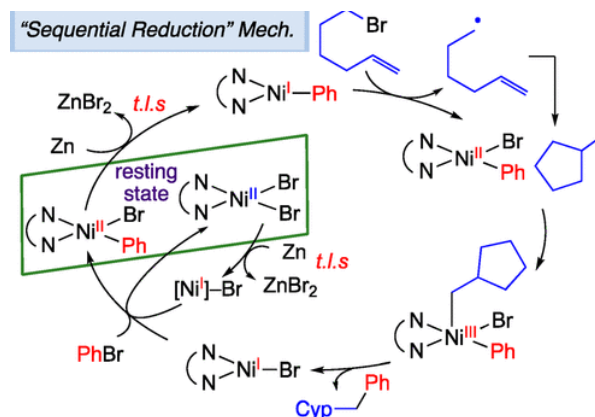
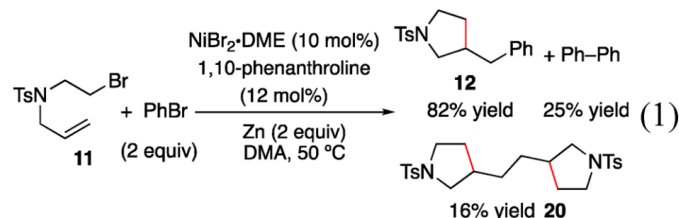


Scheme 1

↑ Reismanらによるエナンチオ収束的不斉カップリング (Ref 4). 反応機構に対する言及はない

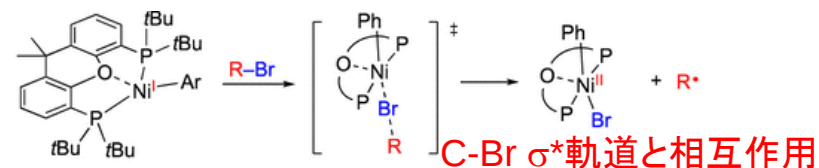
著者らの機構研究からScheme 1Bが sequential reduction 経路 (Ni(II)の還元により生じるNi(I), Ni(0)のアリール、アルキルハライドの活性化)を含むものと推測

Ref 18. 著者らによる(phen)Ni 触媒の機構研究



T. Diao, J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 17937

Ref 19. 著者らの機構研究 (アルキルラジカルの発生)



T. Diao, J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 1788

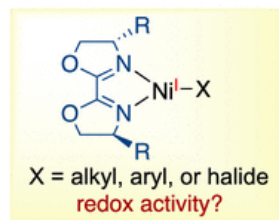
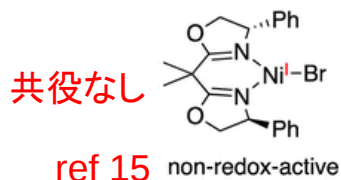
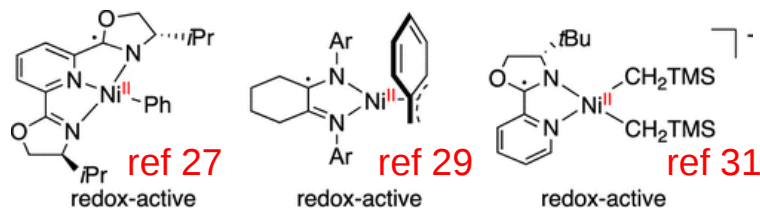
biOx配位子はphen や他の窒素配位子による反応機構とは異なると推測。
著者らは(biOX)Ni錯体の基本的な反応性を研究し、いくつかの素反応を確認した。
(biOX)Ni錯体による還元的カップリングの反応機構を新たに提案した。

Introduction 5 Ni(I)中間体について

Ref 20-24. Ni触媒によるクロスカップリングの総説
(Ref 23, 24 著者らの総説.)

Ref 25. Ni(I)錯体の総説

Ref 26. Ni(I)錯体と小分子の反応の総説

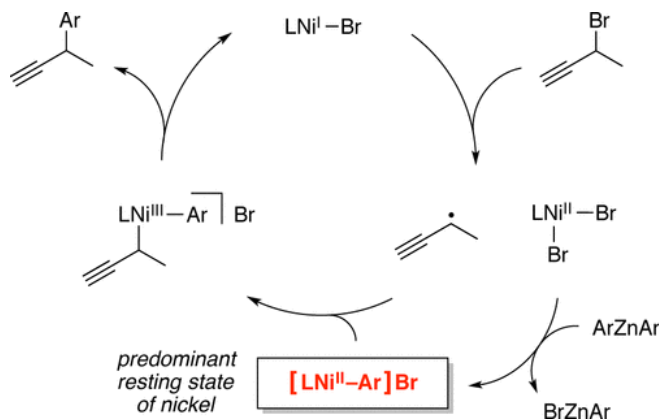


biOx配位子の酸化還元活性の有無？

Figure 1.

Ref 27-31 配位子の酸化還元による低原子価Niラジカルの安定化。

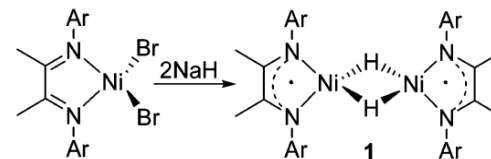
Ref 27. 根岸カップリングの反応機構(pybox 配位子)



Ni(I)-Ph種を含まない機構

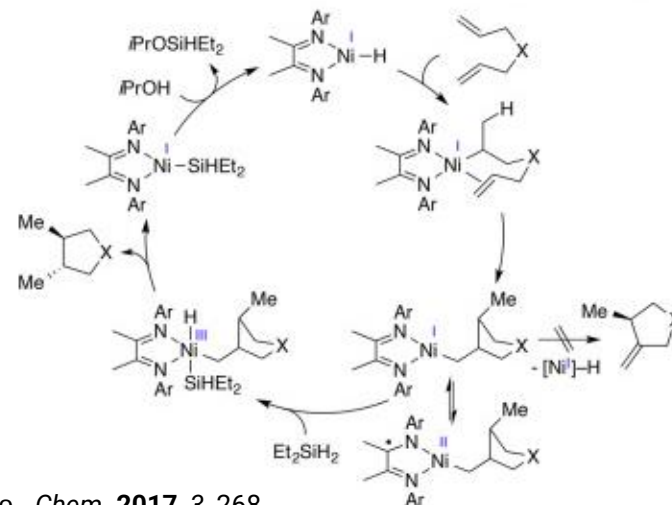
G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16588

Ref 28-30. α -ジイミン配位子の酸化還元活性



X.-J. Yang, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13162

Ref 29. 還元的環化反応の機構

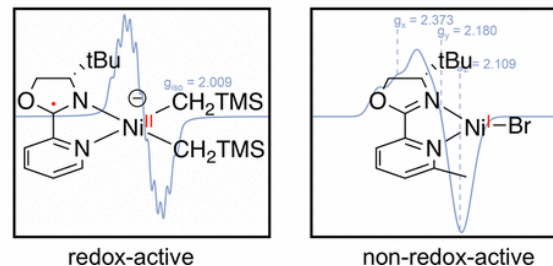


T. Diao, *Chem.* **2017**, 3, 268

Ref 30. Ni(I)-Hによるアレーン類のH/D交換

P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5034

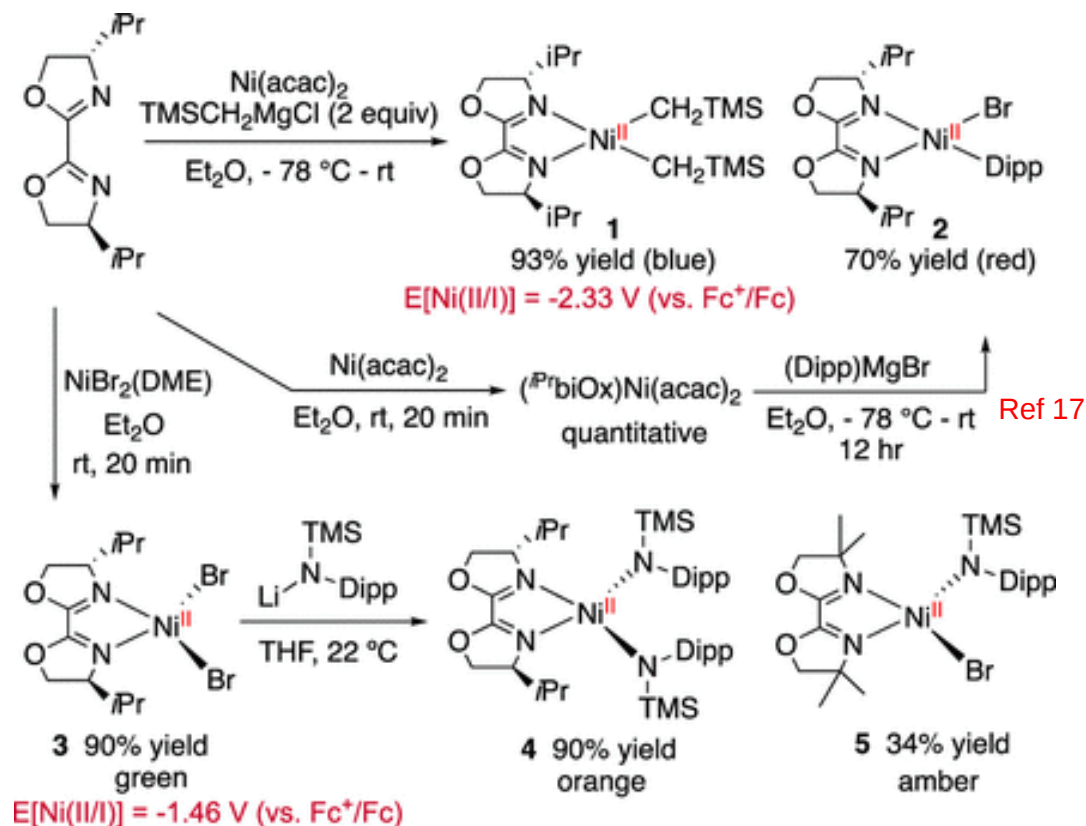
Ref 31. Pyrox配位子



T. Diao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5295

Ref 32-33 配位子の π^* 軌道への不対電子の非局在化について

Results and Discussion 1



Scheme 2.

錯体 1, 2, 6 : 低スピン平面四角形型
(^1H NMR, 単結晶X線構造解析)

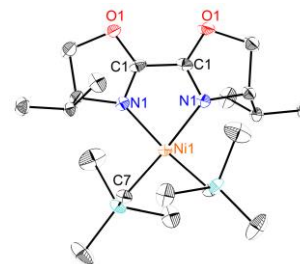


Figure S36. 錯体1

錯体 7 : ^1H NMRの線幅が広い
立体的要因

錯体3, 4, 5, 8 : ^1H NMR 常磁性。
錯体4, 5 : 四面体形 (単結晶X線構造解析)
高スピン錯体: 配位子場分裂が小さくなるため
錯体8 : 固体状態で二量体を形成
 $[(\text{diBnbiOx})\text{NiBr}(\mu\text{-Br})]_2$

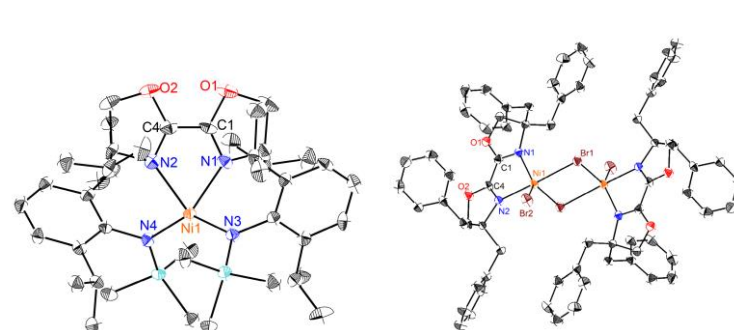


Figure S38. 錯体4

Figure S40. 錯体8:二量体。
Ni : 三方両錐形

Results and Discussion 2

(A) Reduction

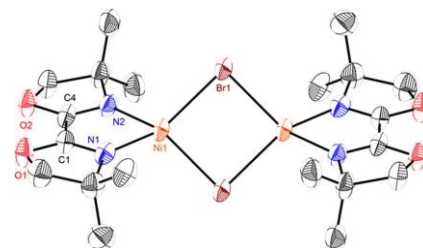
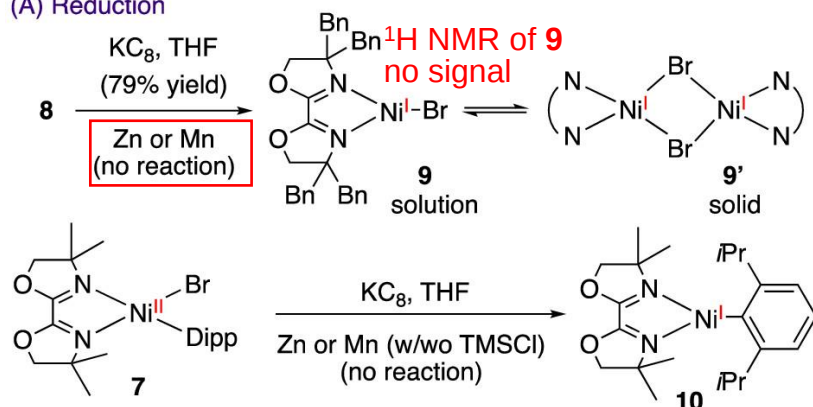


Figure 2. X-ray structures of **9'**

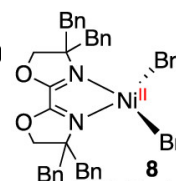
$\text{C}(1)-\text{N}(1) = 1.285(6)$

$\text{C}(4)-\text{N}(2) = 1.273(6)$

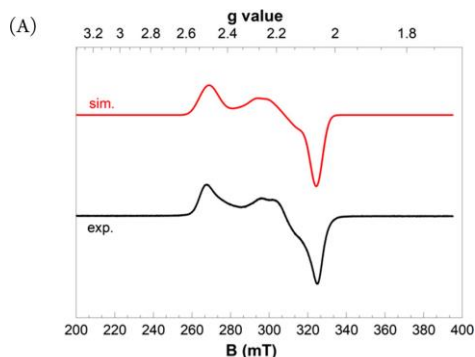
錯体**8**からの結合長の伸長はない ($\text{C}-\text{N} = 1.273(4) \text{ \AA}$)

$\text{Ni}-\text{Br} = 2.4560(8)$

$\text{Ni}-\text{Ni} = 3.4620(12)$



Scheme 3.



EPR スペクトル of **9** (10 K)

g 値 : 2.486, 2.175, 2.062 (rhombic)

$A_{\text{N},\text{N}} = [107, 210, 0; 96, 148, 0] \text{ MHz}$

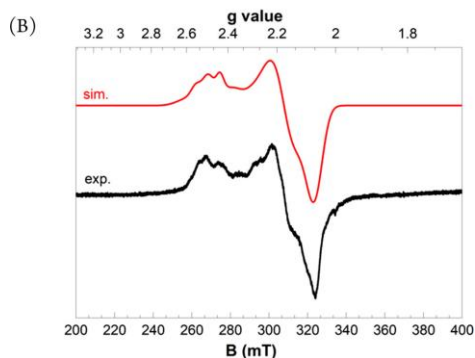
超微細結合定数: ^{14}N とのカップリング

$\text{Ni}(\text{I})$ 単核錯体 (99%): Cu 外部標準

X構造解析、EPRスペクトル

→ biOxは酸化還元活性を示さない

Ni 中心にラジカルがある

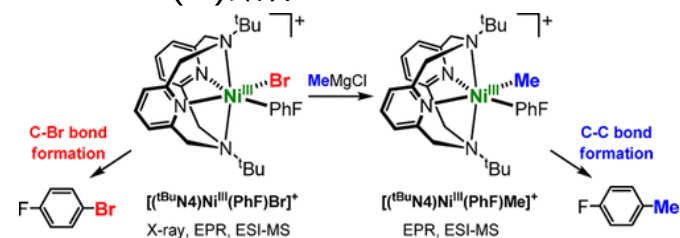


EPR スペクトル of **10** (10 K)

g 値 : 2.492, 2.179, 2.070

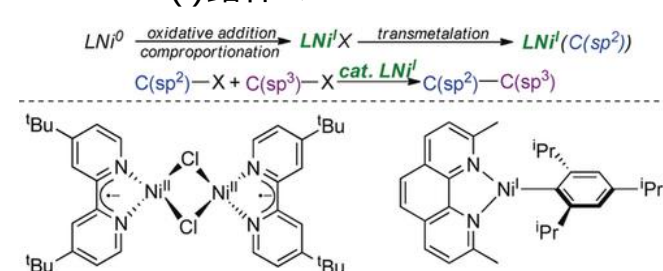
$A_{\text{N},\text{N}} = [218, 31, 54; 218, 29, 50] \text{ MHz}$

Ref 34. $\text{Ni}(\text{III})$ 錯体のEPR



L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6499

Ref 35. $\text{Ni}(\text{I})$ 錯体のEPR

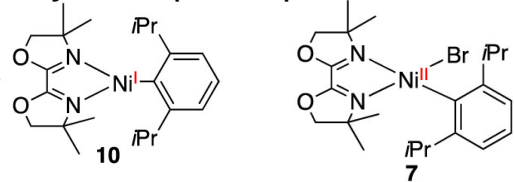


N. Hazari, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 6094

Figure 3. EPR spectra

Results and Discussion 3

X-ray absorption spectroscopy (XAS) of **10**



XANES (X-ray absorption near edge structure)

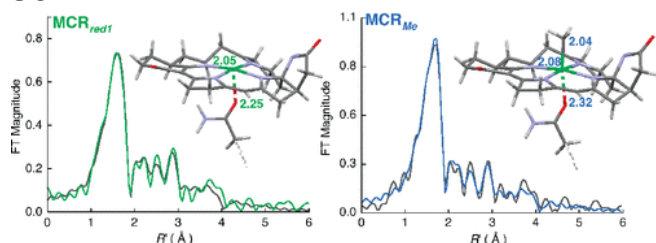
酸化数との相関を示さなかった (Table S1, ref 36)

*元素の価数が小さいほど、ピークは低エネルギー。

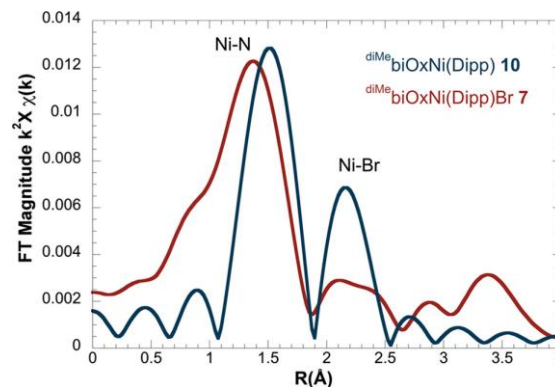
Table S1

Complex	Oxidation State	Pre-edge Energy (keV)	XANES Energy (keV)	Scattering Pair	Coordination Number	R (Å)
(phen) ₂ Ni (S12)	Ni(0)		8.3329	Ni-N	3.9	1.93
(bpy) ₂ Ni(cod) (S13)	Ni(0)		8.3338			
(ⁱ PrbiOx)Ni(Dipp)Br (2)	Ni(II)	8.3331	8.3438	Ni-N/C	3.4	2.00
				Ni-Br	0.8	2.68
(ⁱ PrbiOx)Ni[N(TMS)(Dipp)] ₂ (4)	Ni(II)	8.3314	8.3431			
(ⁱ Me ₂ biOx)Ni(Dipp)Br (7)	Ni(II)	8.3324	8.3439	Ni-N/C	2.8	2.05
				Ni-Br	1.1	2.64
(ⁱ Me ₂ biOx)Ni[N(TMS)(Dipp)]Br (5)	Ni(II)	8.3325	8.3435	Ni-N	2.7	1.07
				Ni-Br	0.9	2.64
(ⁱ EtbiOx)NiBr ₂ (S14)	Ni(II)	8.3318	8.3436	Ni-N	2.7	2.06
				Ni-Br	1.0	2.74
(ⁱ Me ₂ biOx)Ni(CH ₂ TMS) ₂ (S15)	Ni(II)	8.3330	8.3353	Ni-N/C	2.1	1.85
				Ni-N/C	2.3	2.05
(phen)Ni(Mes)Br (S16)	Ni(II)	8.3330	8.3353	Ni-N/C	2.7	1.94
				Ni-Br	1.4	2.69
(bpy)NiBr ₂ (S17)	Ni(II)	8.3331	8.3433			
(ⁱ Biphen)NiBr ₂ (S18)	Ni(II)	8.3325	8.3430	Ni-N	2.0	2.06
				Ni-Br	2.4	2.71
(ⁱ Me ₂ biOx)Ni(Dipp) (10)	Ni(I)	8.3346	8.3449	Ni-N/C	3.0	1.92
(ⁱ Me ₂ biOx)Ni[N(TMS)(Dipp)] (S6)	Ni(I)	8.3313	8.3344	Ni-N	2.4	1.90
(XantPhos)NiBr ¹¹ (S19)	Ni(I)	8.3329	8.3412			
(ⁱ Dipp ₂ α-diimine)NiBr ¹² (S20)	Ni(I)	8.3326	8.3365	Ni-N	2.5	1.96
				Ni-Br	1.5	2.36

Ref 36.

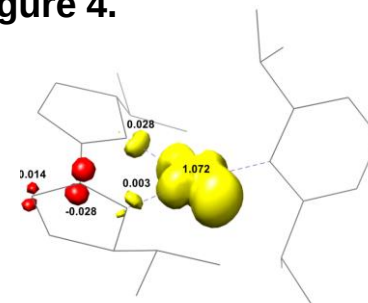


EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)



- 錯体**10**にはNi-Br結合がない
- Ni-N結合は錯体**7**と同じ

Figure 4.



錯体**10** のスピン密度の分布

EPRとDFTから
錯体**10**でもNi中心にラジカルがある

Figure S41.

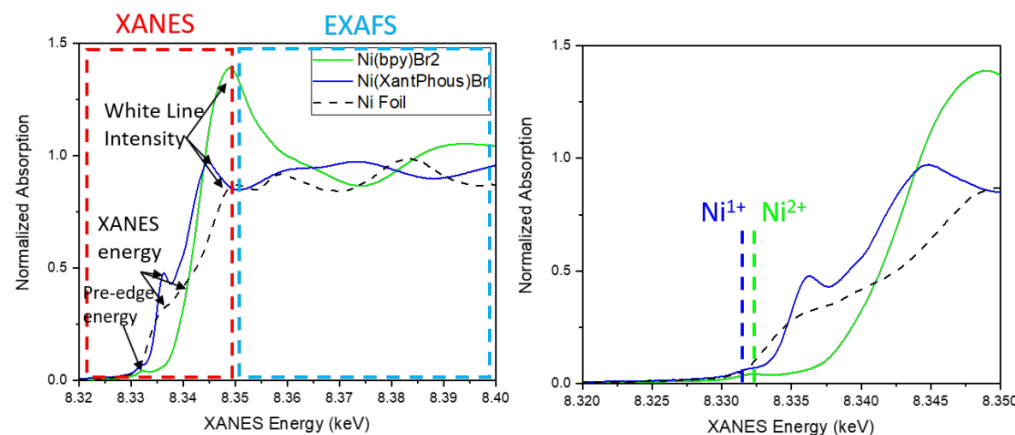


Figure S35. Ni K edge XAS with key features noted

Results and Discussion 4

(biOx)Ni(I)錯体はNiにラジカルが存在

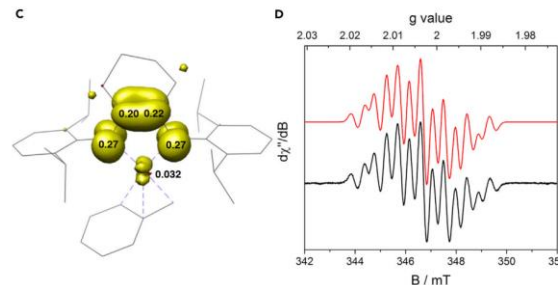
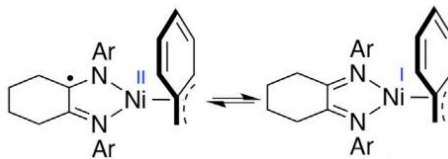
...酸素のメソメリー効果でp軌道のエネルギー上昇に由来

(α -diimine)Ni(I)錯体とは対照的 (Ref 29)

DFT : 配位子上のスピンドensityが高い

EPR : $g_{iso} = 2.00$

N ($I = 1$), α -H ($I = 1/2$)とのカップリング



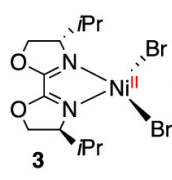
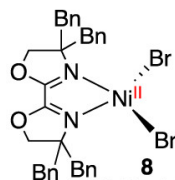
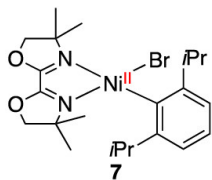
スピンドensity

EPR

Table 1. Comparison of $E[Ni(II/I)]$

Complexes	Redox-activity	$E_{1/2}[Ni(II/I)]$ (V vs Fc^+/Fc)
(Phen)Ni(Mes)Br ³⁹	Yes	-1.50
(bpy)Ni(Mes)Br ⁴⁰	Yes	-1.79
7	No	-2.12 ^a
(6,6'-Me ₂ bpy)NiBr ₂ ⁴¹	Yes	-1.26
8	No	-1.55 ^a
3	No	-1.46 ^a

^a $E_{P/2}$.



Ref 37. Ni(0/I), Ni(I/II)酸化還元電位のデータ集
Synlett. 2021, 32

Ref 38. Znと臭化アルキルの反応(酸化的付加)

R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4155

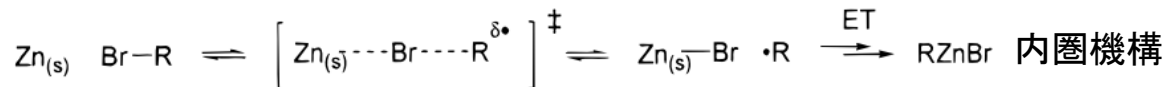
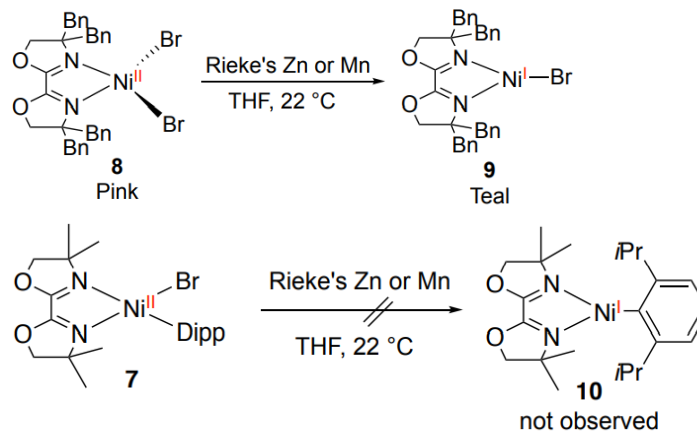
(biOx)Ni(I)錯体

配位子の酸化還元による安定化が無い

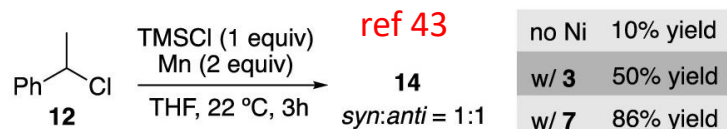
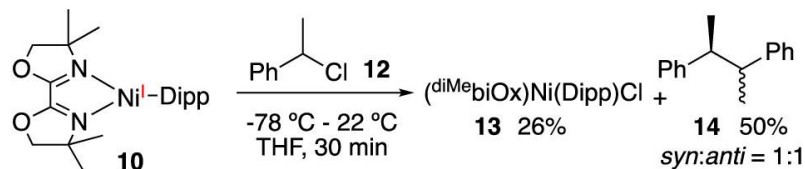
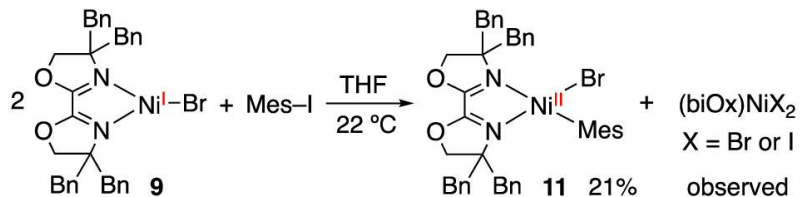
Ni(II/I)の酸化還元電位がphen, bpy錯体よりも低下 (ref 37)

Zn粉末で錯体7, 8は還元されない

Rieke's Mg, Znでは錯体7が還元され、錯体9が生成
(外圏でなく内圏機構のため, ref 38)。



(B) Electrophile activation



Scheme 3.

Niの存在で加速

Ref 43 TMSClとMnの反応について

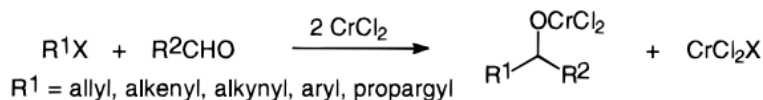
表面の酸素とTMSClが反応して(Me₃Si)₂Oが生成

Tetrahedron Lett. **1996**, 37, 7049

Ref 44, 45 野崎・檜山・岸(NHK)反応における

NiCl₂(ref 44), ZnCl₂ (ref 45)の添加効果

J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 2533, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7373



Niを触媒とするMn, TMSClの協奏作用により塩化アリールからベンジルラジカルが生成。

C(sp³)求電子剤の活性化においてNi錯体反応性を補っている (ref 46)

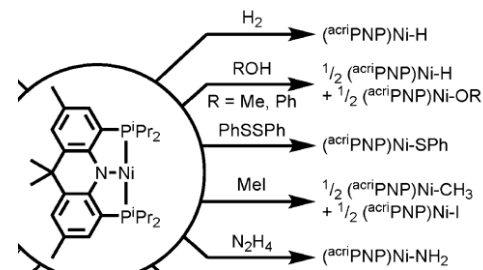
(一方で、ベンジルに限られ、クロシクロヘキサンには適用できないという制約)

錯体 **9** → 錯体 **11** の反応機構

・Ar-Iの酸化的付加によるNi(III)の生成とMnによる還元、ヨウ素ラジカルの脱離

・2分子による酸化的付加 (Ref 42)

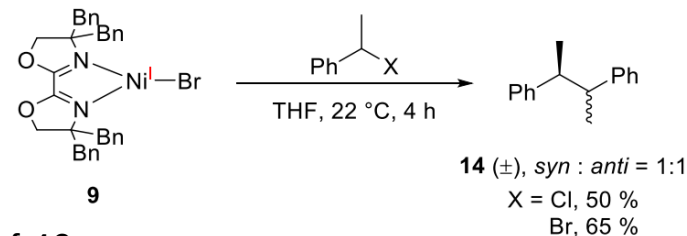
Ref 42. T型Ni(I)錯体の合成と反応性



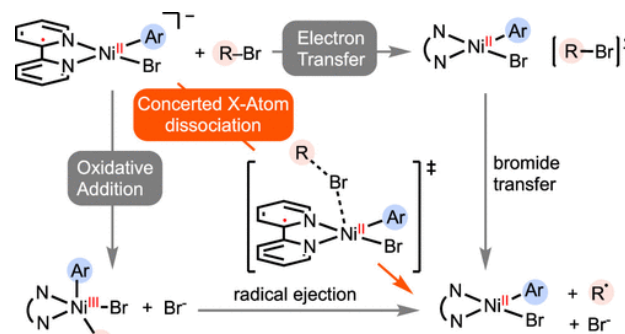
Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9502

錯体 **9** と化合物 **12** の反応は Mes-I よりも遅い (SI)

sequential reduction 機構の特徴 (⇔ radical chain 機構)



Ref 46

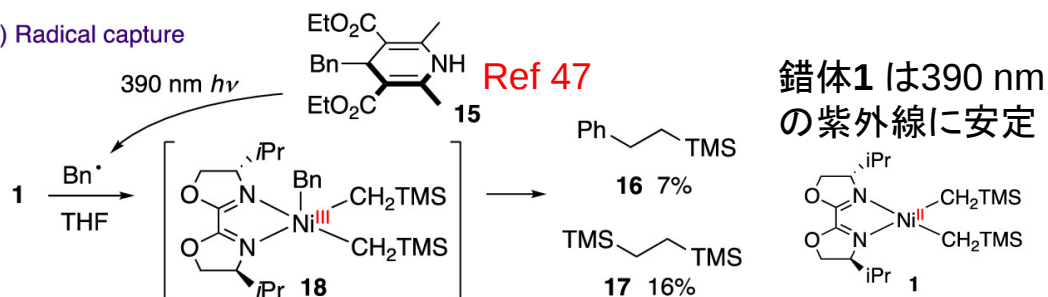


協奏的なハロゲン原子引き抜き

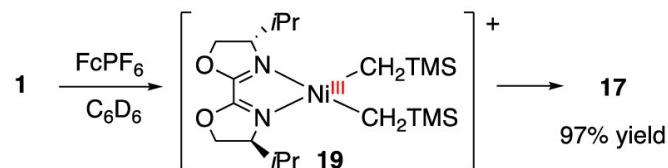
T. Diao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5255

Results and Discussion 6

(C) Radical capture

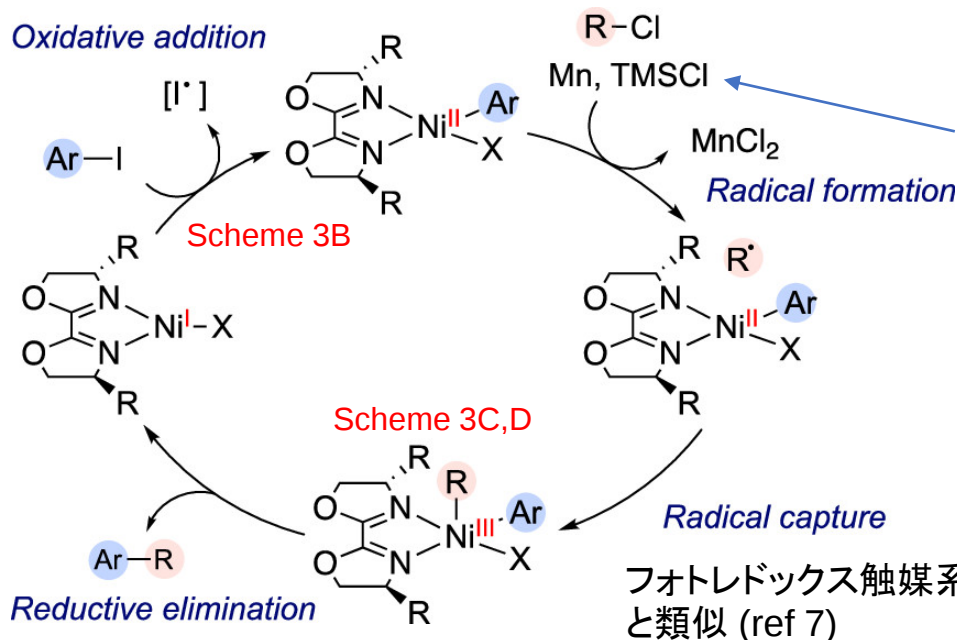


(D) Reductive elimination



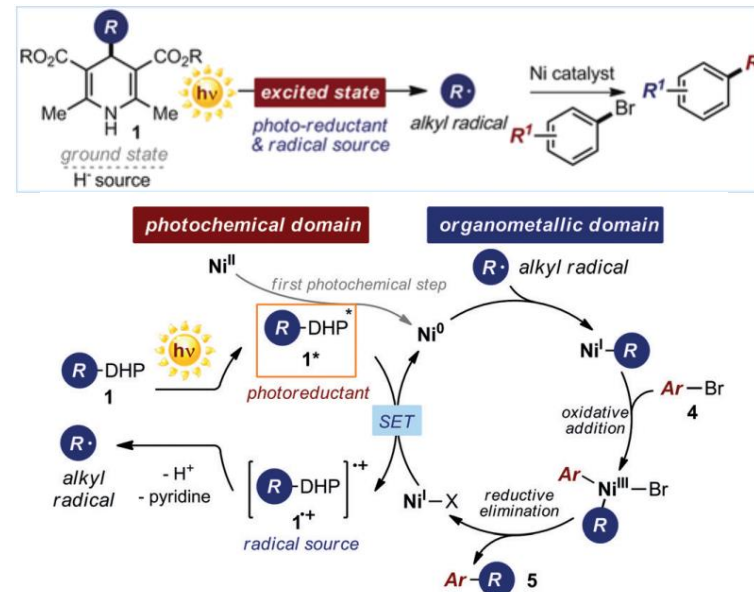
Scheme 3.

Oxidative addition



Scheme 4.

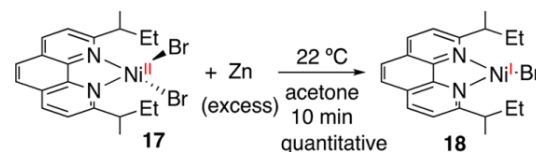
Ref 47 1,4-ジヒドロピリジンからのラジカル生成



P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15039

Scheme 3A

(biOx)Ni(Ar)(X) は低い還元電位のため、Zn, Mnにより還元されない
⇔ (phen)Ni (ref 18)



Scheme 1Bの改訂版

還元剤による2価錯体1価錯体への還元段階を含まない

...Scheme 1Bと異なる点

他の実験で何がわかるか？

次のアプローチはどうするべきか？ そのために何を調べてみる？

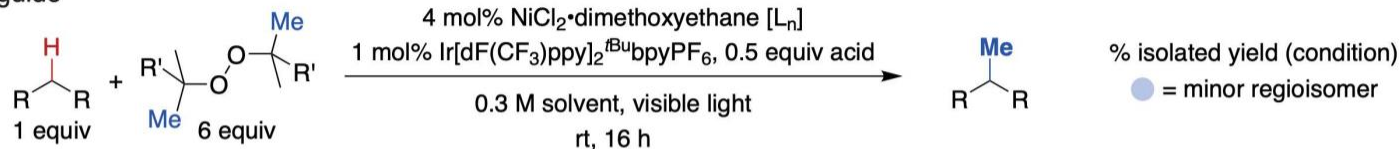
次の宿題 (1/11)

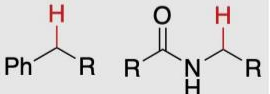
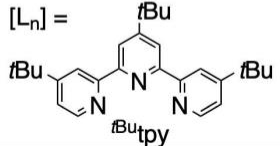
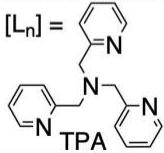
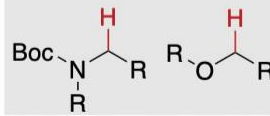
Yoo, C.; Miller, A. J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12633-12643.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c05185>

Other Experiments and Next Approach

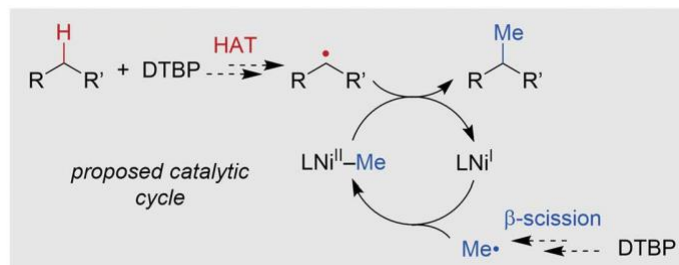
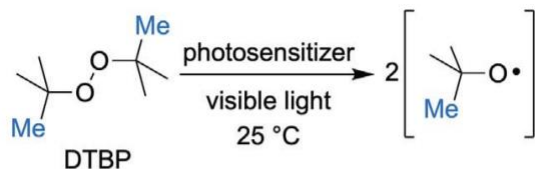
A Condition selection guide



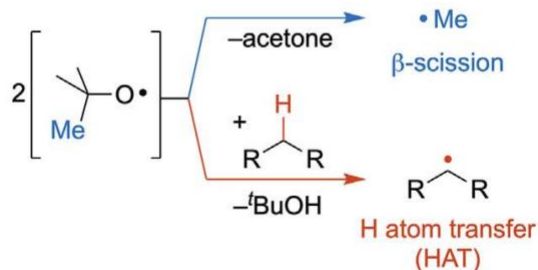
substrate class	[L _n]	a	b	condition	c	d	[L _n]	substrate class
		DTBP TFE TFAH	or DCP MeCN B(OH) ₃	peroxide solvent acid	DTBP TFE -	or DCP MeCN MeB(OH) ₂		

D Key concepts for direct C(sp³)-H methylation

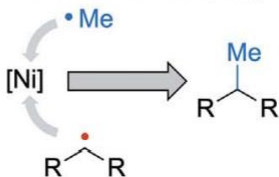
(i) Triplet-sensitized peroxide O-O homolysis



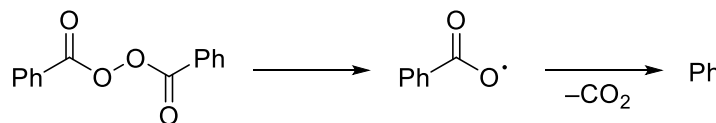
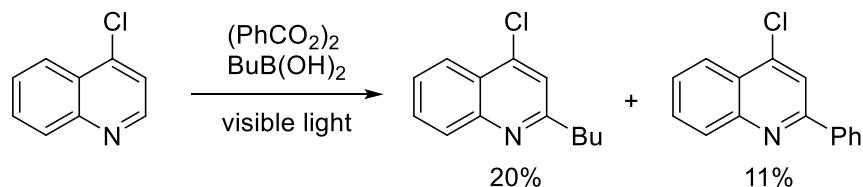
(ii) Oxy radical reactivity to generate methyl radical and/or promote H-atom transfer



(iii) Nickel-mediated radical coupling



Shannon S. Stahl, *Science* **2021**, 372, 398



Chem. Sci. **2016**, 7, 6407