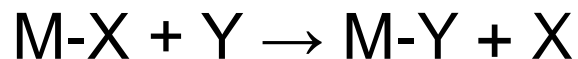


分類



- 解離型機構 (D)
金属-配位子結合の解離により置換反応が進行。配位数の変化
 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)
金属-配位子結合の生成から起こる。
 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
結合形成 I_A と解離 I_D が同時に進行し、Encounter 錯体を形成。
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型
Encounter錯体を形成。中性錯体ではほとんど見られない。
- BDE (bond dissociation energy)が $M-Y > M-X$ 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。

	会合型機構	解離型機構
錯体	16電子、17電子錯体	18電子錯体
速度論	配位子に1次	配位子に0次
活性化パラメーター	大きな負の ΔS^\ddagger	小さな正の ΔS^\ddagger
電子効果	より塩基性の高い配位子で有利 電子欠損性金属中心で有利	より塩基性の高い配位子で有利 電子欠損性金属中心で有利
(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	立体障害の小さな金属中心で有利	立体障害の大きな金属中心

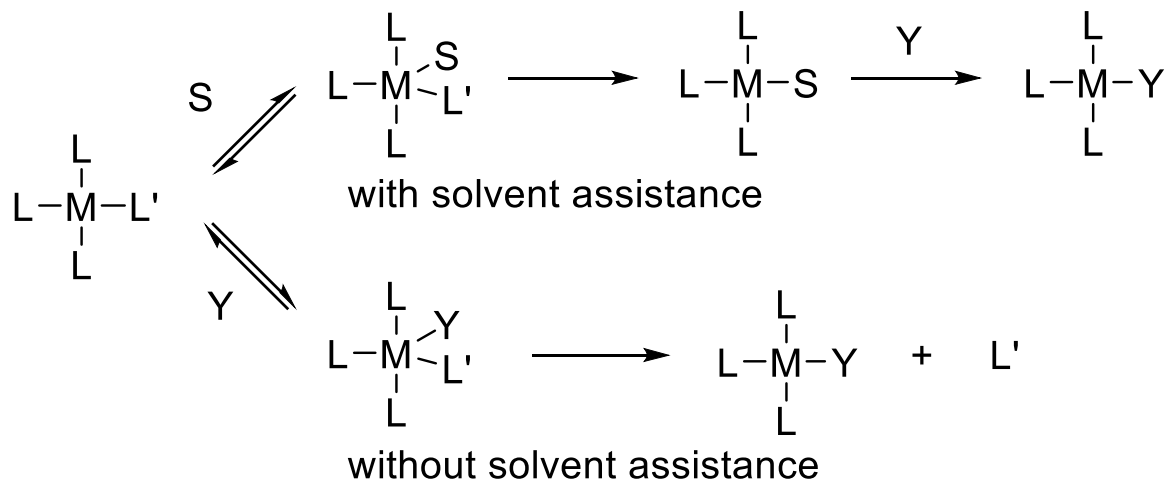
- ・ 17電子錯体は19電子錯体を形成するが、実験的データは会合型機構を支持している。
- ・ 一般的に会合型機構は2次、解離型機構は1次速度論に従う。
- ・ 会合型機構: 2分子の会合であるので大きな負の活性化エンタルピー $-\Delta S^\ddagger$ 。
- ・ 解離型機構: 遷移状態は金属-配位子の結合長の変化であるので小さな正の ΔS^\ddagger 。

16電子、17電子錯体

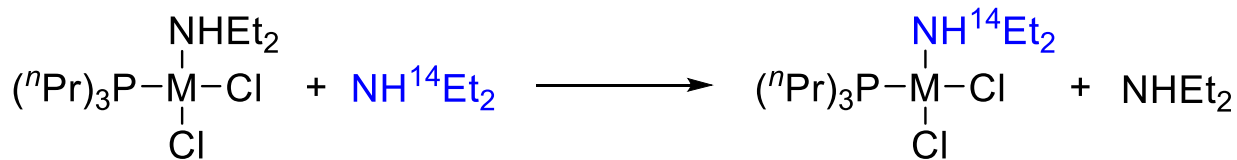
平面四角型16電子Pt(II)錯体・・・典型的な会合型機構の例

Pd(II), Ni(II), Au(III), Rh(I), Ir(I)

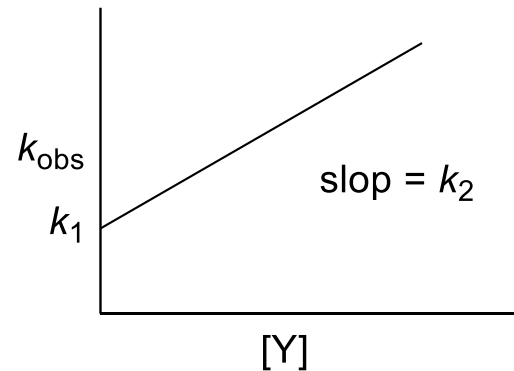
溶媒が関与しない場合と溶媒の配位後に配位子交換が起こる場合の2通り。



k_1 は溶媒の関与する項、 k_2 は溶媒が関与しない項



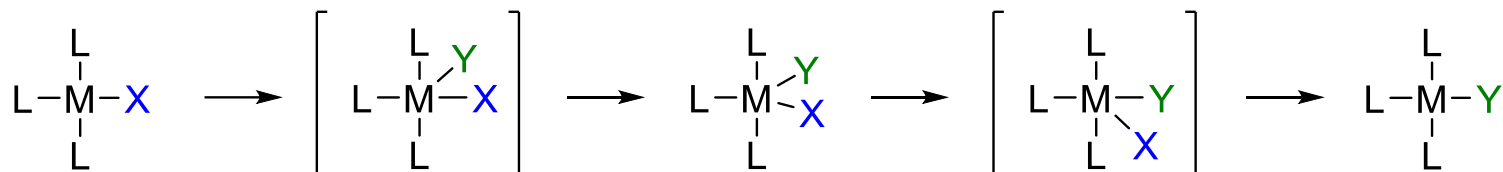
$$\text{rate} = \frac{-d[\text{Pt}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Pt}] \quad k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{NH}^{14}\text{Et}_2]$$



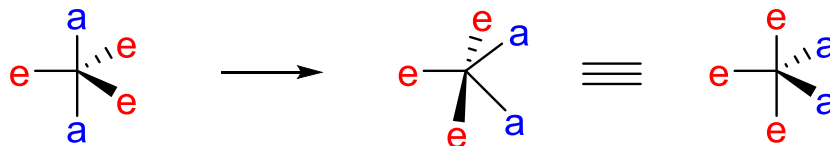
$$r = k_{\text{obs}}[\text{L}_3\text{ML}'] \quad k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{Y}]$$

会合型機構の立体化学

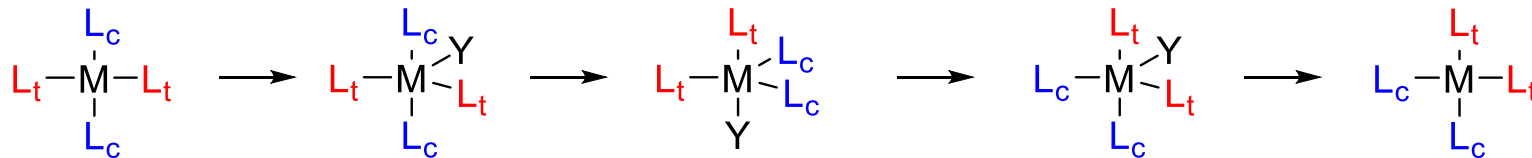
一般的に会合型機構は立体保持(retention of stereochemistry)で進行。



TBP中間体の寿命が長い場合：Berry pseudorotation により配位子の交換が進行。
Berry pseudorotation は 5 配位 d^8 錯体で進行しやすい。

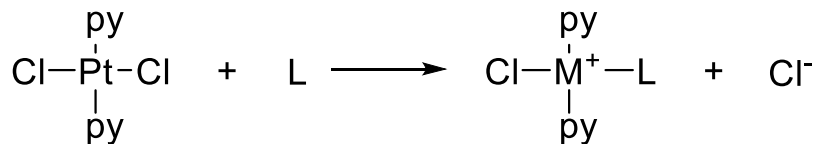


5 配位中間体 (TBP) は平面四角型 d^8 錯体のシス-トランスの異性化反応を促進する。



会合型機構：配位子、金属の影響

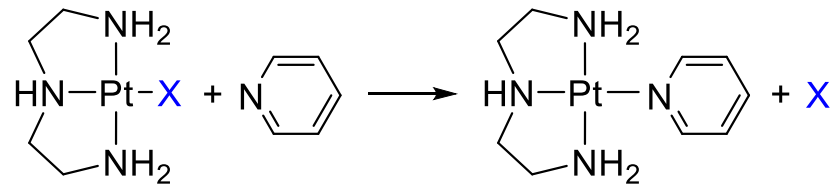
配位子の影響



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：塩基性でソフトな配位子の置換が速い

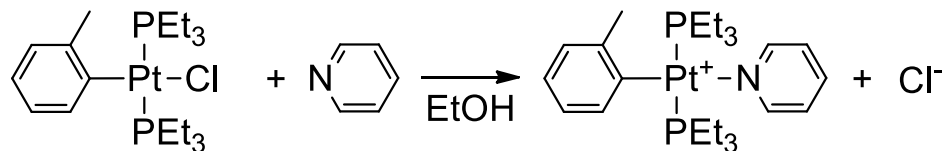
解離する配位子の影響



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		

M-L結合力に依存

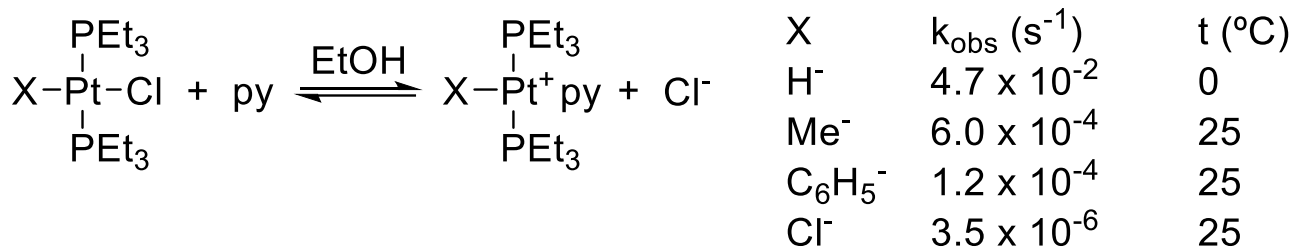
中心金属の影響



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

- Ni > Pd > Pt
- 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 : d^8 平面四角型錯体のトランス位の置換反応

強いトランス効果を示す配位子:

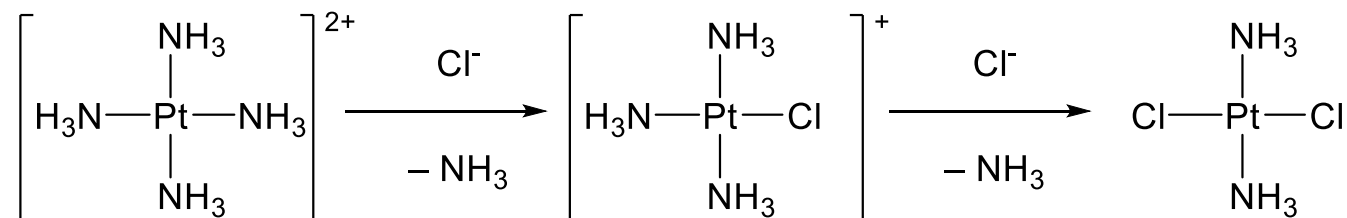
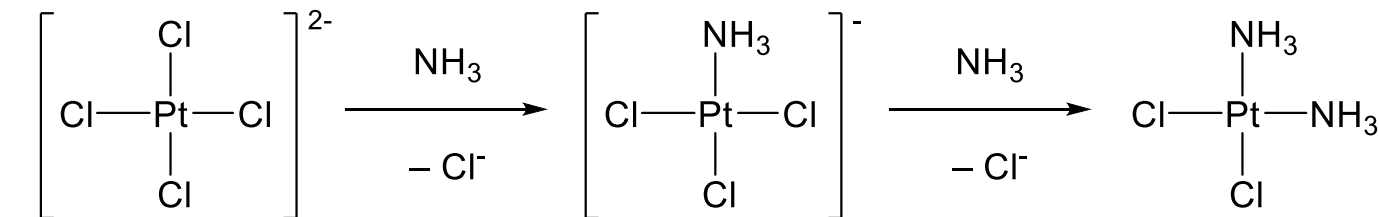
ヒドリド、アルキル配位子: **強い σ -供与性配位子** トランス位の金属—配位子結合を不安定化

オレフィン: **強い π -受容性配位子** 18電子三方両錘形中間体を安定化

$\text{R}_3\text{Si}^- > \text{H}^- > \text{CH}_3^- \approx \text{CN}^- \approx \text{olefins}, \text{CO} > \text{PR}_3 \approx \text{NO}_2^- \approx \text{I}^- \approx \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{RNH}_2 \approx \text{NH}_3 > \text{OH}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{H}_2\text{O}$

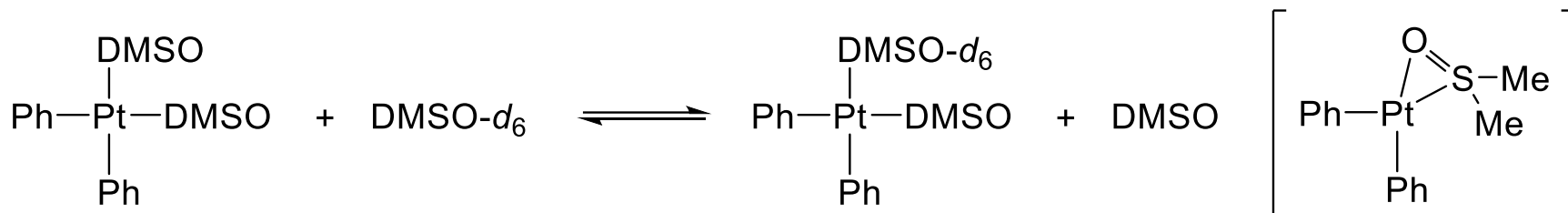
トランス影響 (*trans influence*): 熱力学的、トランス位の配位子の金属との結合力

例



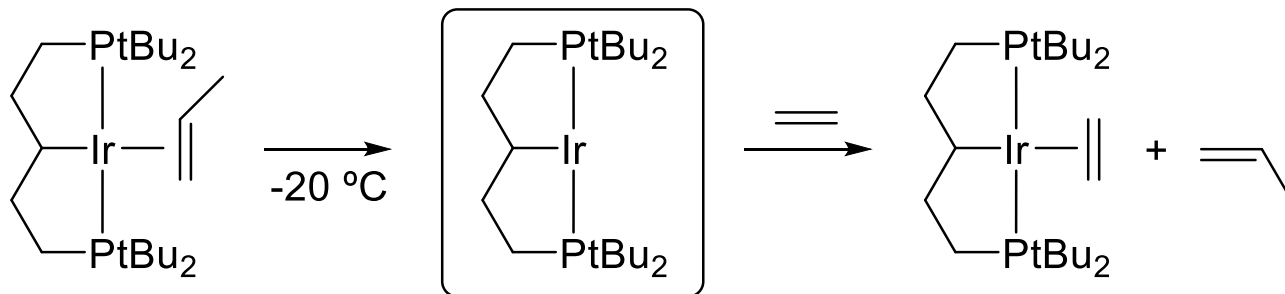
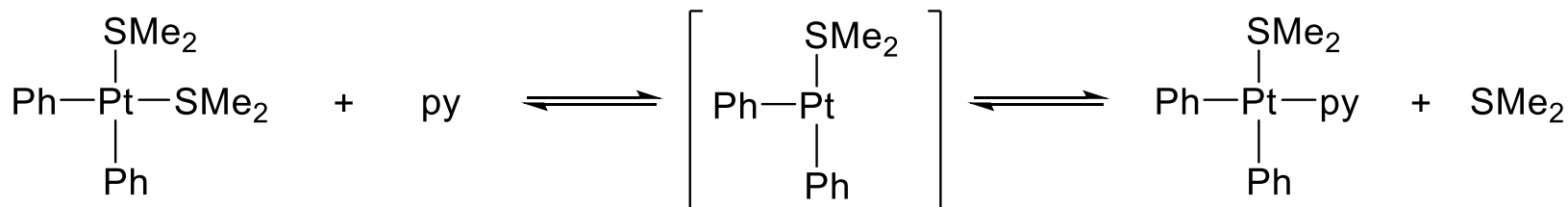
平面四角型錯体での解離型機構

配位力が弱い配位子と強いトランス効果を持つ配位子



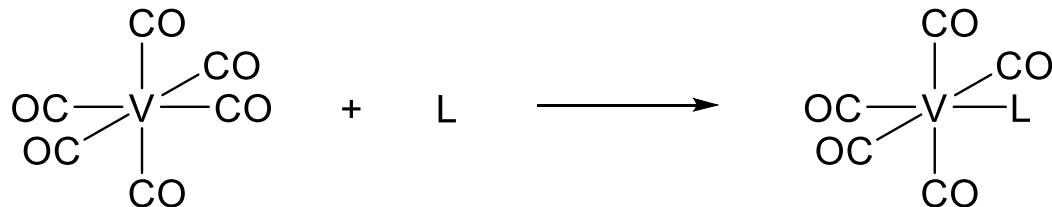
フェニル基:トランス効果大、
DMSO:弱いLewis塩基
DMSOの η^2 -配位により配位不飽和種が安定化

配位数の変化を伴わない例



アリール基のトランス影響、*t*Bu基の効果

17電子錯体の配位子置換反応

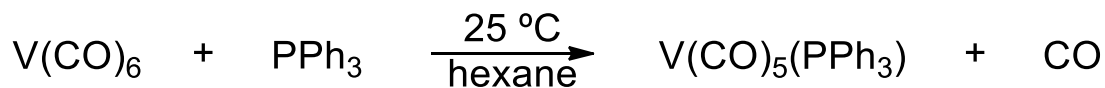


会合機構で進行。

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。

19電子種

M-L半結合を形成

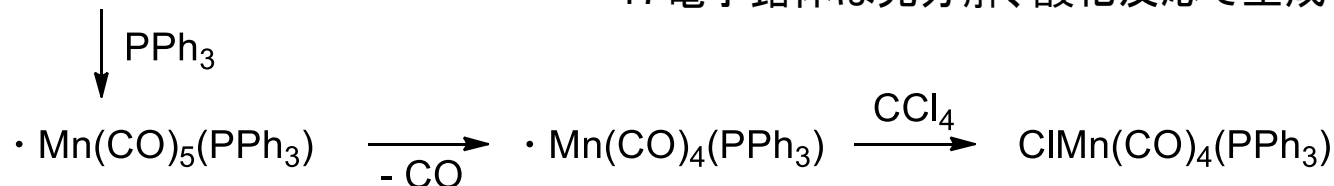
不対電子は配位子の成分が大きい軌道に入る

…ラジカルアニオン配位子が結合した18電子錯体とみなせる。

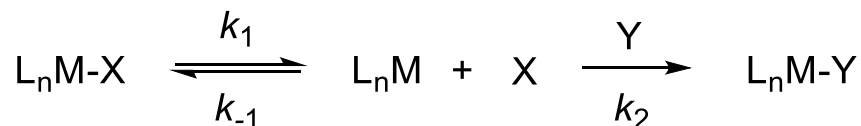
J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 71



17電子錯体は光分解、酸化反応で生成



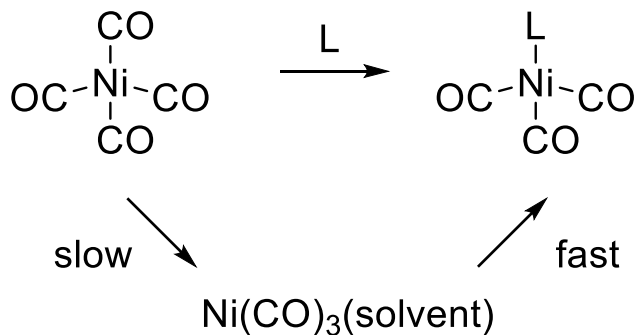
18電子錯体の配位子交換反応



- ・ 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

$$\begin{aligned} \text{rate} &= - \frac{d[L_nM-X]}{dt} = k_1[L_nM-X] - k_{-1}[L_nM][X] \quad \left(\frac{d[L_nM]}{dt} = k_1[L_nM-X] - k_{-1}[L_nM][X] - k_2[L_nM][Y] = 0 \right) \\ &= - \frac{d[L_nM-X]}{dt} = \frac{k_1k_2[L_nM-X][Y]}{k_{-1}[X] - k_2[Y]} \quad k_2[Y] \gg k_{-1}[X] \\ &= - \frac{d[L_nM-X]}{dt} = k_1[L_nM-X] \end{aligned}$$

Ni(CO)₄の例



- ・ 錯体に1次で、Lに無関係・・・COの解離が律速
- ・ 活性化エンタルピー ΔH^\ddagger はNi-COのBDE (25 kcal/mol)に近い
- ・ 活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger = 1 \text{ eu}$ ・・・回転自由度が増加に起因

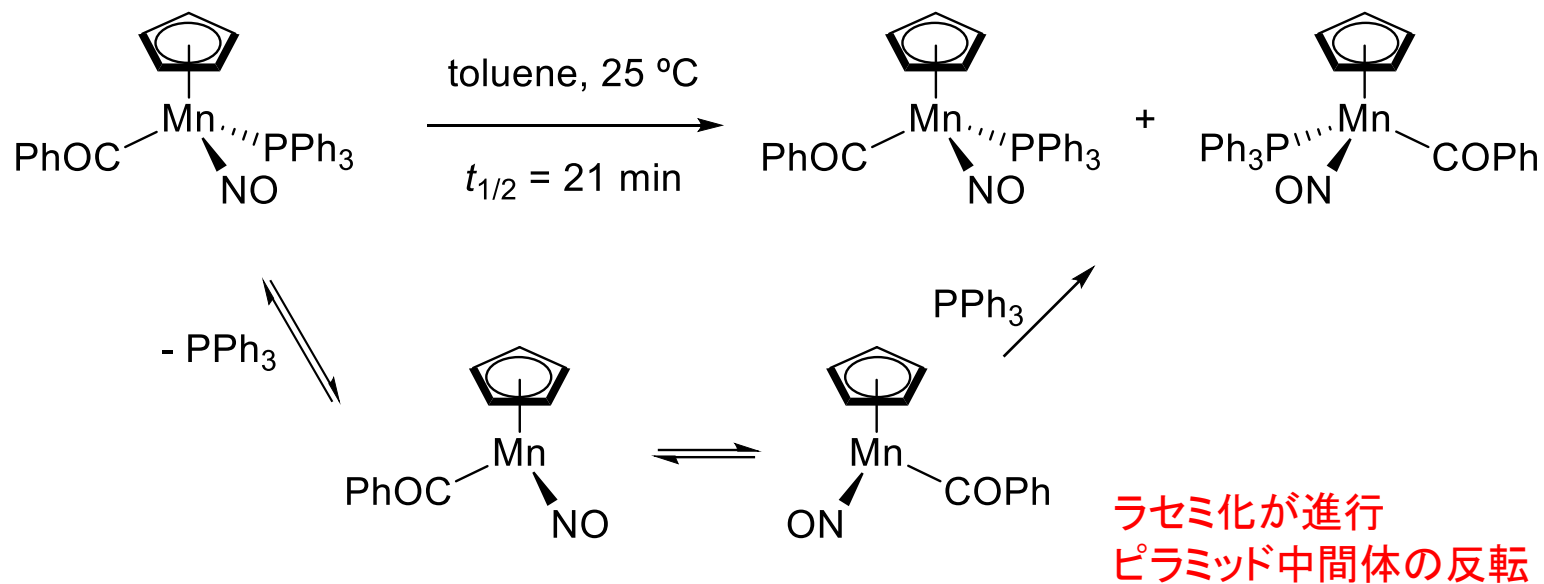
活性化エンタルピーと配位子の脱離エンタルピーの関係

配位子交換の活性化エンタルピー : 20~25 kcal/mol

CpRh(ethylene)₂ (31 kcal/mol), Cr(CO)₆ (37 ± 2 kcal/mol)

・・・置換反応には高温が必要 >100 °C (Rh), 80~140 °C (Cr)

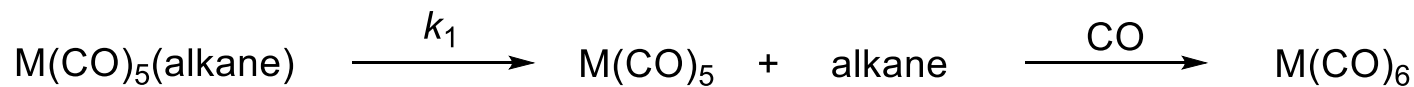
解離型機構の立体化学

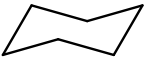



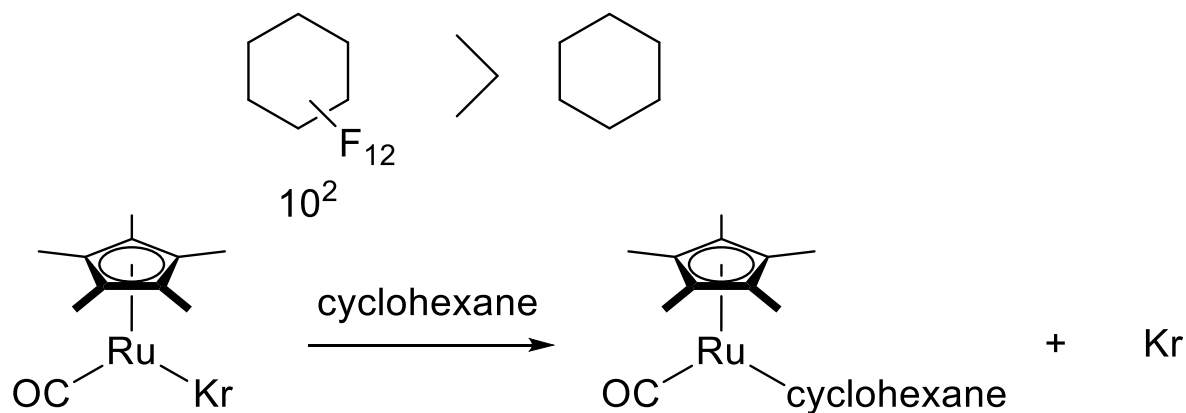
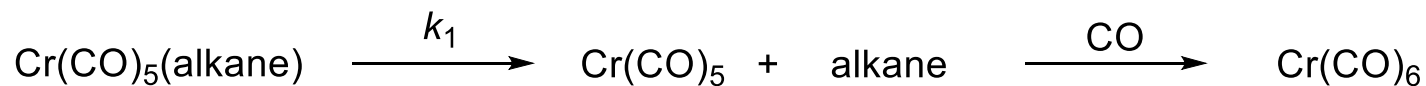
Brunner, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151

アルカン錯体の配位子交換反応

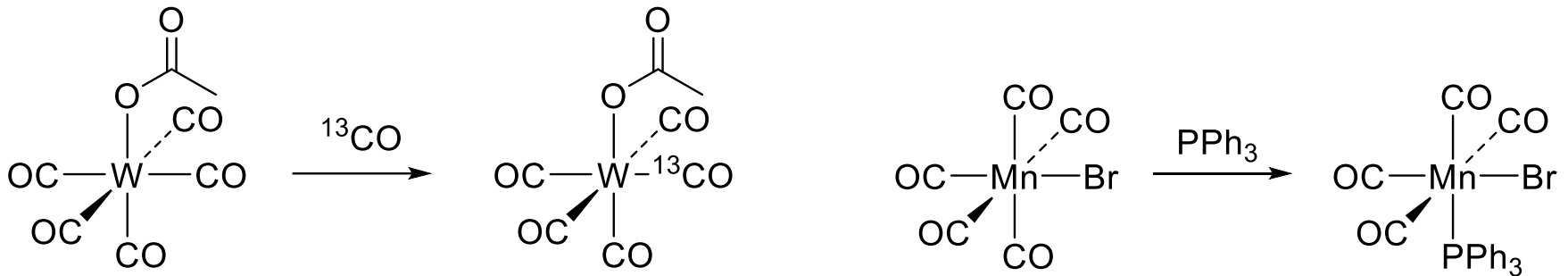
解離型機構で進行



M	alkane	ΔH^\ddagger
Cr		5 kcal/mol
W		<4 kcal/mol
Cr	heptane	10 kcal/mol



配位子の影響



$W(CO)_5(OAc)$ と ^{13}CO との交換反応

$W(CO)_5(OAc)$ 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。

$Mn(CO)_5Br$ 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

$NO_3^- > OAc^-$, HCO_2^- , RCO^- , $NHR^- > OR^- > Cl^- > Br^- > I^- > carbene > PPh_3 > H^+$, CO

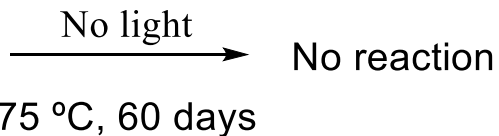
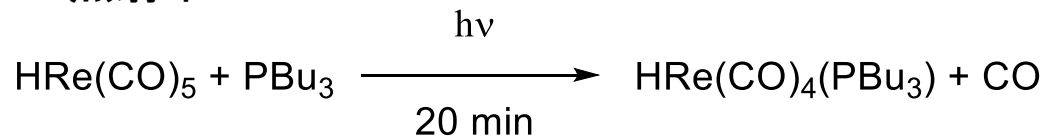
- キレート配位子、 π -供与性の配位子は16電子中間体を安定化。
- キレート配位子 (NO_3^- , OAc^- , HCO_2^-) は単座から二座に変化し空き配位座を埋める。
- 16電子TBP中間体では、弱い σ -供与、弱い π -受容性配位子がbasal平面にある場合の方が安定。(逆の場合は不安定化する)

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。

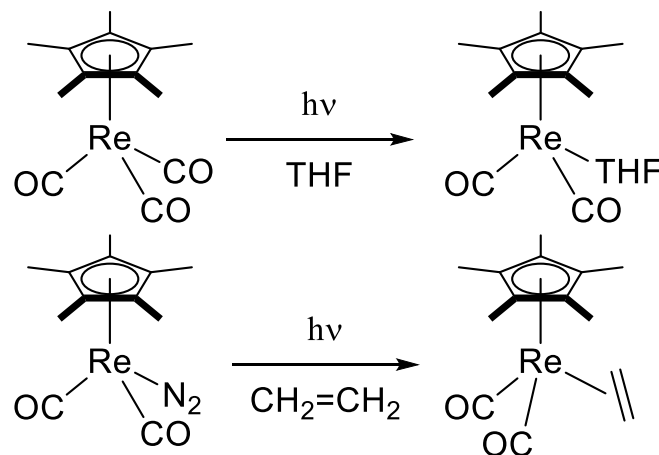
CO配位子: 強い π -受容性...COのトランス位の方が、シス位よりも置換活性。

配位子交換反応の促進

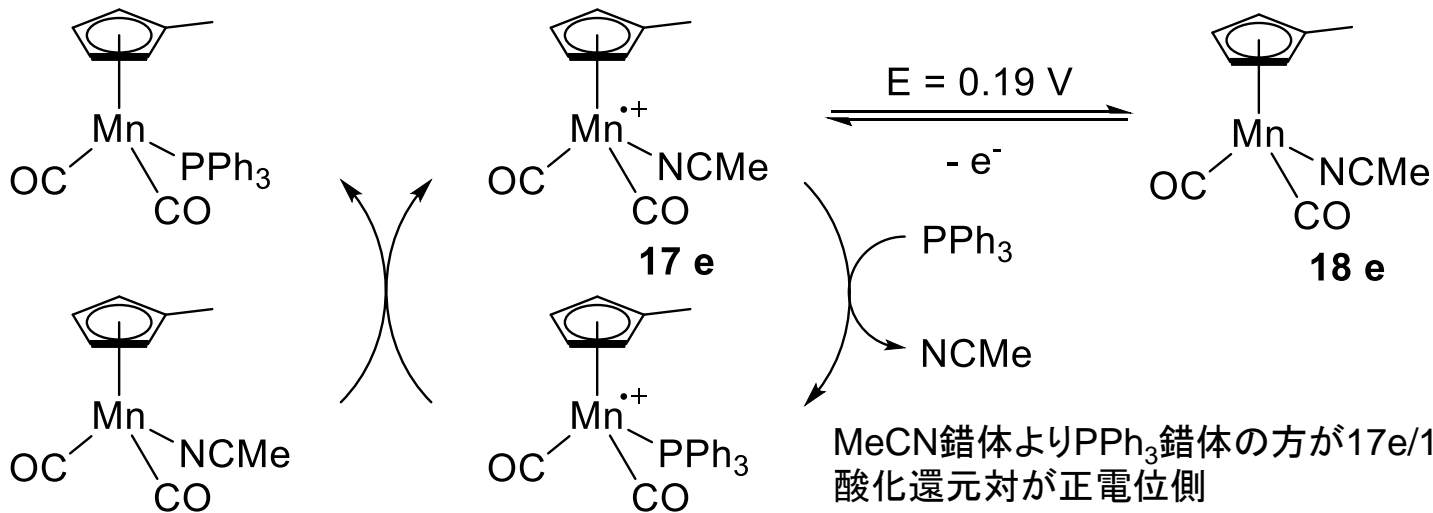
UV照射下



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



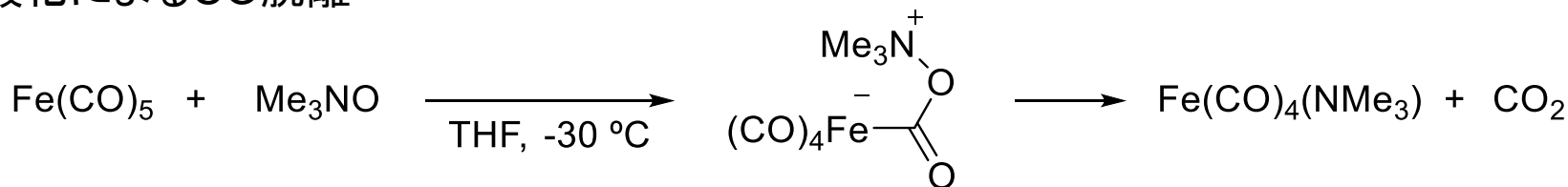
電子移動



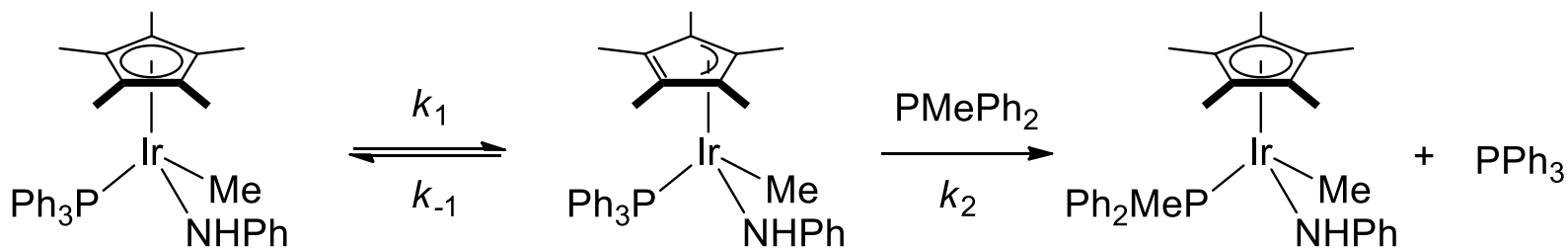
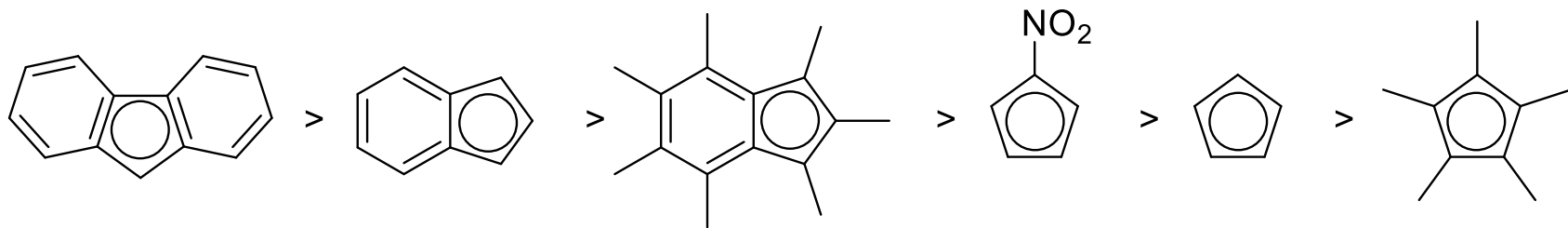
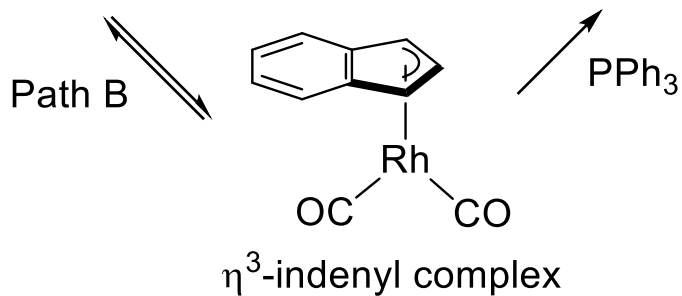
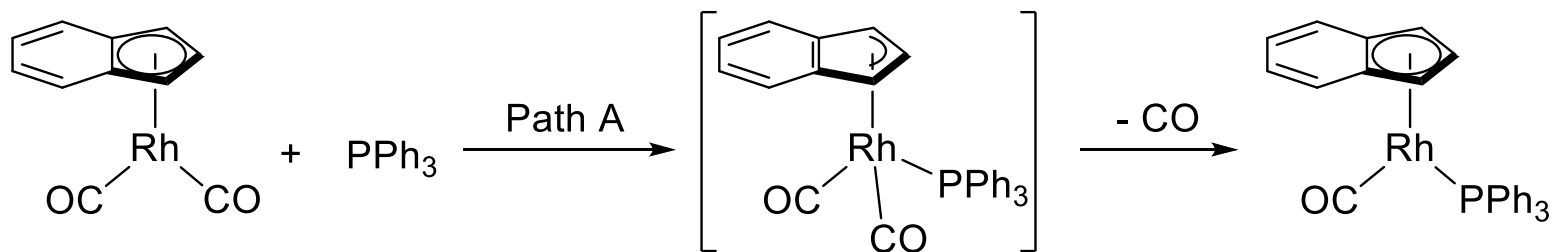
MeCN錯体より PPh_3 錯体の方が17e/18eの酸化還元対が正電位側

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

酸化によるCO脱離



Ring Slip



16e $\eta^3\text{-cyclopentadienyl}$