医薬科学１

遷移金属触媒化学の基礎

2014 年度前半 7 回：合成･金井担当
火曜 1 限 9:00～10:00

<u>スケジュール</u>

10 月 8 日　触媒の概念、遷移金属と配位子の結合
10 月 14 日　Cu 触媒による共役付加と Pd 触媒による Wacker 酸化：金属－オレフィン錯体
10 月 21 日　Pd 触媒によるクロスカップリング反応（熊田－玉尾－Corriu, 小杉－右田－Stille, 根岸, 鈴木－宮浦, 檜山, 薗頭 coupling）
10 月 28 日　Pd 触媒によるクロスカップリング反応と応用
11 月 4 日　Heck 反応
11 月 11 日　π－アリル Pd（辻－Trost 反応）
11 月 18 日　オレフィンメタセシス

表 1・1　遷移金属の酸化数と d 電子数との関係

族番号	6	7	8	9	10	11
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
酸化数	d 電子数					
0	6	7	8	9	10	11
Ⅰ	5	6	7	8	9	10
Ⅱ	4	5	6	7	8	9
Ⅲ	3	4	5	6	7	8
Ⅳ	2	3	4	5	6	

表 1・2　電子数 16 および 18 の錯体

錯　体	酸化数	配位数	金属からの d 電子数	配位子からの電子数		全電子数
$Pd(PPh_3)_4$	0	4	Pd(0)　10	4(PPh_3)	2×4＝8	18
$PdCl_2(PPh_3)_2$	Ⅱ	4	Pd(Ⅱ)　8	2(Cl), 2(PPh_3)	2×4＝8	16
$Ni(cod)_2$	0	4	Ni (0)　10	4(二重結合)	2×4＝8	18
$Ni(CO)_4$	0	4	Ni (0)　10	4(CO)	2×4＝8	18
Cp_2Fe　フェロセン	Ⅱ	6	Fe(Ⅱ)　6	2(Cp アニオン), 4(二重結合)	2×6＝12	18
$Fe(CO)_5$	0	5	Fe(0)　8	5(CO)	2×5＝10	18
$Mo(CO)_6$	0	6	Mo(0)　6	6(CO)	2×6＝12	18
$RuCl_2(PCy_3)_2$（カルベン）Grubbs 触媒	Ⅱ	5	Ru(Ⅱ)　6	2(Cl), 2(PCy_3), カルベン	2×5＝10	16
$RhCl(PPh_3)_3$ Wilkinson 錯体	Ⅰ	4	Rh(Ⅰ)　8	Cl, 3(PPh_3)	2×4＝8	16