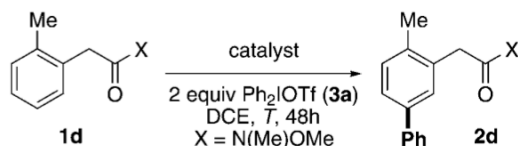


文献セミナー（金子担当分の質疑・応答について）

✚ 最終的な meta-selective C-H 活性化のメカニズムについて



Catalyst	T [°C]	Yield (conv.)
5 mol% Cu(OTf) ₂	70	84 (93)%
no catalyst	70	0
no catalyst	80	(65)%
no catalyst	90	59 (64)%

Gaunt らは温度をかえて、同様の反応を行っていますが、昇温すると Cu 触媒がなくても反応は進行します。詳しいメカニズムに関する記載はありませんが、Gaunt らは、Cu(III)-ary 中間体は反応に関与していない、または Cu は 70°C にて、diaryliodonium salt と相互作用し反応を促進させていると仮説を立てていました。

ACIE, 2011, 50, 463.

✚ Path c が最も良い理由

最もメタ位のアリール化が好まれる理由は、TS1-c の活性化エネルギーが低いからです。TS1-c の活性化エネルギーを下げている理由として、C(ortho)と C(meta)の結合長が Int0 と TS1-c の前後でほとんど変化がなく、また TS1-c においてベンゼン環が平面性を維持しているための 2 点が挙げられます。よって芳香族性が完全に崩れていないと考えられ、これらの要因から、TS1-c と Int1-c のエネルギーを下げていると考えられるそうです。

JACS, 2011, 133, 7668.

✚ Indole の C3-Pd から C2-Pd への転位メカニズム

詳細なメカニズムはわかりませんが、electron rich position は Pd の転位→arylation が進行しやすいという実験事実があります。

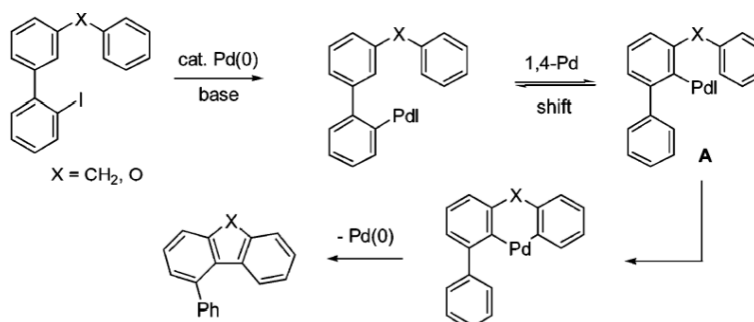


Fig は、アリール化ではありませんが、転位の例です。

JACS, 2003, 125, 11506.

✚ Agostic 相互作用は実際にどのように測定するか

B3PW91 汎関数を用いた DFT 法を行い、構造最適化する。TS と基底状態の C-M(金属) の結合長を比較し、相互作用が存在するか判断する。実際の相互作用があると判断できる数値やこの他の方法についてはわかりません。