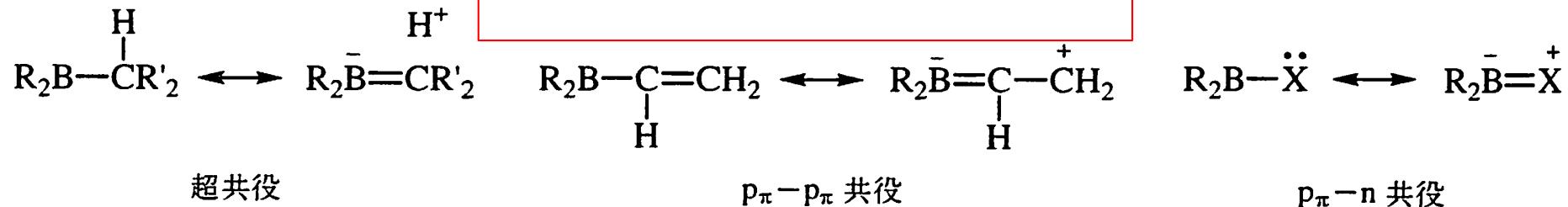


13族有機金属化合物: 有機ホウ素化合物

ホウ素の電子効果

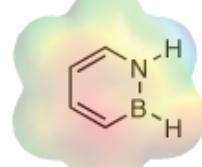
有機元素化学特論 第3回



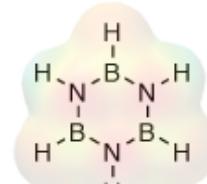
無機ベンゼン: ボラジン



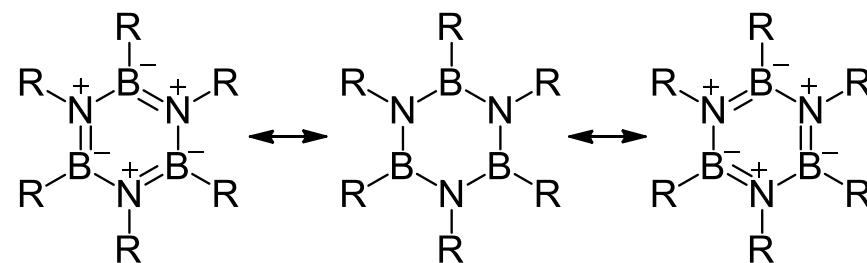
benzene



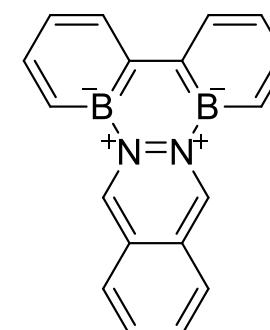
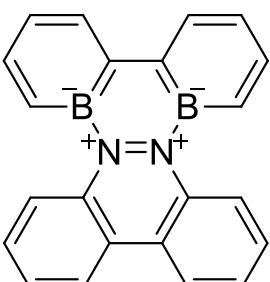
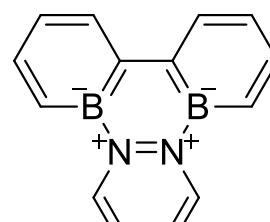
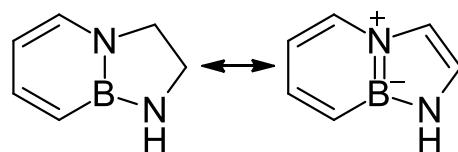
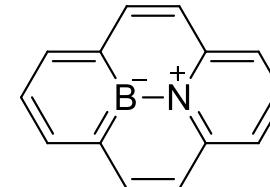
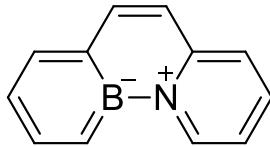
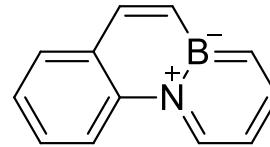
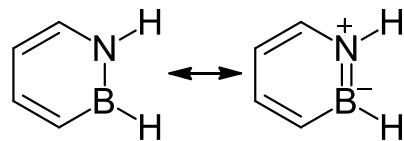
1,2-dihydro-
1,2-azaborine



borazine



部分BN化芳香族分子



general review:
Can. J. Chem. **2009**, 87, 8.

ACIE **2009**, 48, 973.
JACS **2011**, 133, 11508.

13族有機金属化合物: ホウ素クラスター①



Kenneth Wade

Wade則使用法

(1) 分子内にある総電子数を数える

例: ホウ素は3個、水素は1個、電荷があれば電子を増減

(2) 2中心2電子結合を形成するBH結合の数×2を
総電子数から引いて2で割り、

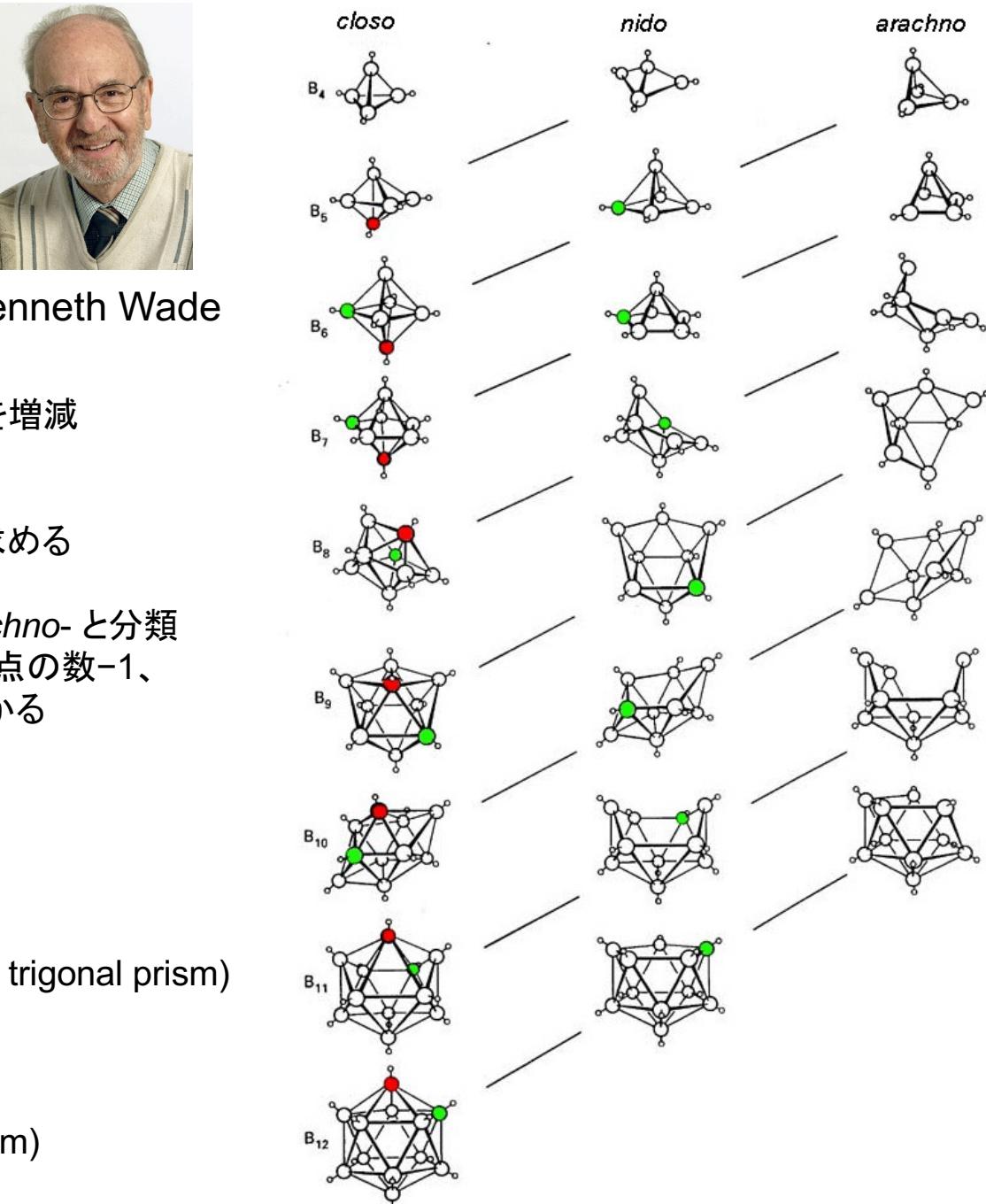
骨格電子対(skeletal electron pair: SEP)数を求める

(3) SEP-ホウ素原子数(頂点の数)により分類

1の場合:c_{los}o-, 2の場合:nido-, 3の場合:arachno-と分類

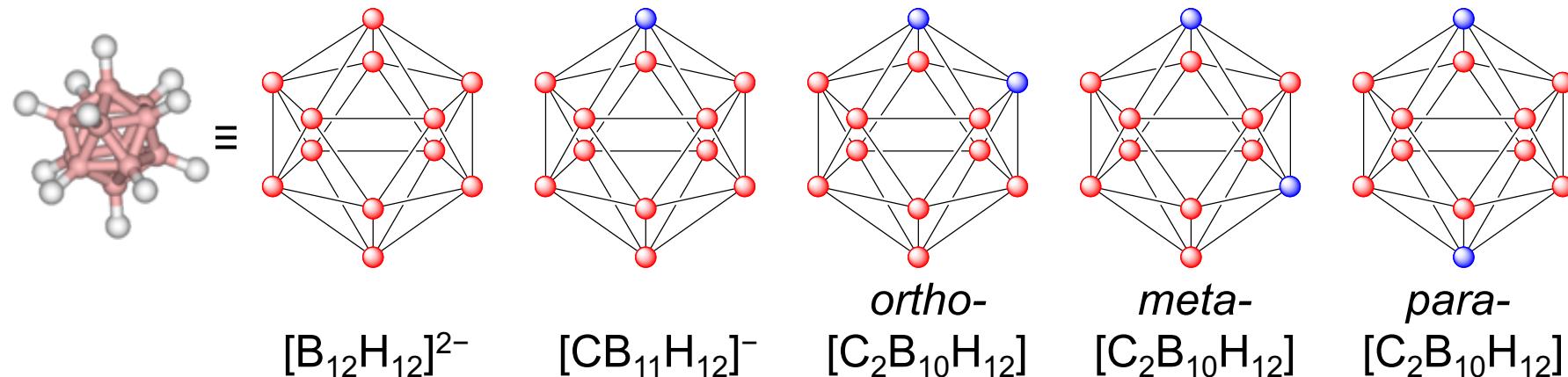
(4) 以下の表においてc_{los}oは頂点の数、nidoは頂点の数-1、
arachnoは頂点の数-2とすれば立体構造がわかる

- 4 Tetrahedron
- 5 Trigonal bipyramid
- 6 Octahedron
- 7 Pentagonal bipyramid
- 8 dodecahedron (snub disphenoid, bicapped trigonal prism)
- 9 Tricapped trigonal prism
- 10 Bicapped square antiprism
- 11 Octadecahedron
- 12 Icosahedron (bicapped pentagonal antiprism)



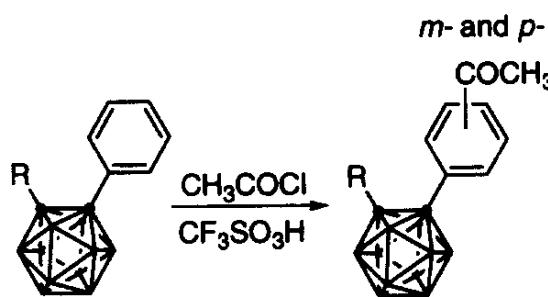
13族有機金属化合物: ホウ素クラスター②

カルボラン: 炭素含有ホウ素クラスター

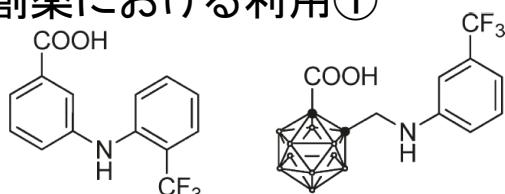


カルボランの応用

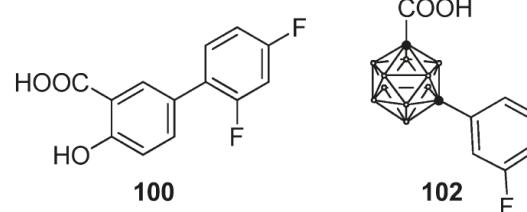
中性 $[C_2B_{10}H_{12}]$ を
ベンゼン環の代わりに利用



創薬における利用①



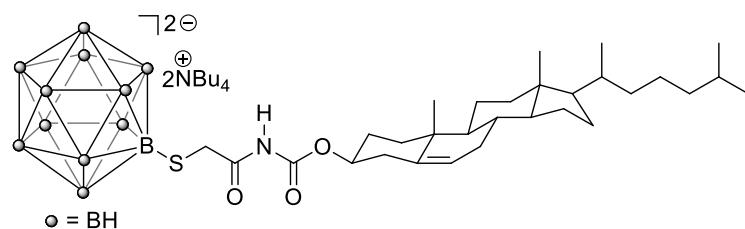
抗炎症薬



アミロイド合成阻害剤

創薬における利用②

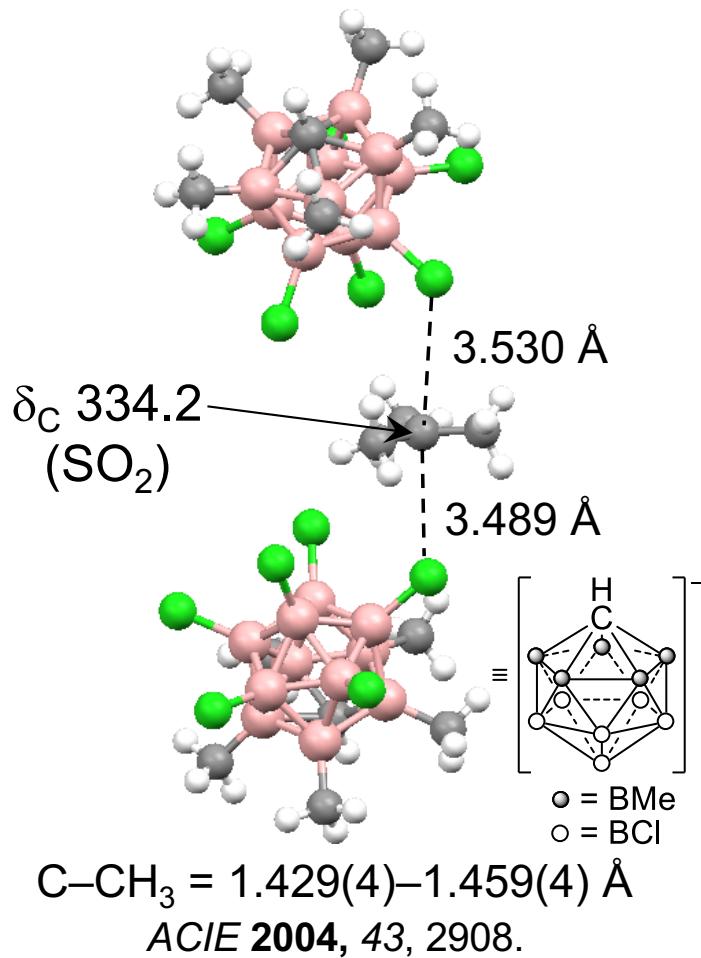
ガン治療に期待されている



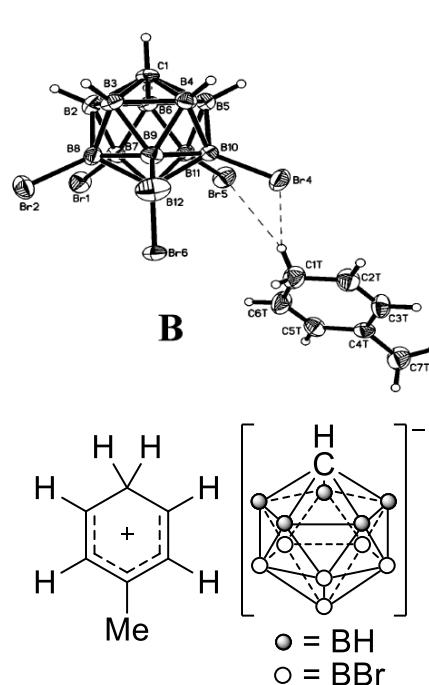
13族有機金属化合物: ホウ素クラスター③

カルボランの応用: アニオン性 $[CB_{11}H_{12}]^-$ を非配位性アニオンとして不安定カチオンの単離に利用

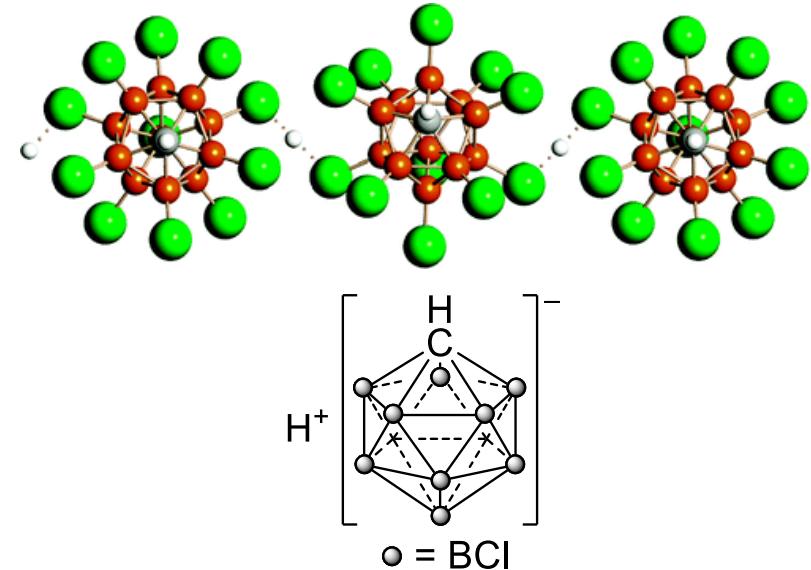
(1)tert-Buカチオンの構造解析



(2)Wheland中間体モデル



(3)カルボラン酸(最強の酸)



JACS 2005, 127, 7664.
JACS 2006, 128, 3160.

(4)フラーレンC₆₀のプロトン化

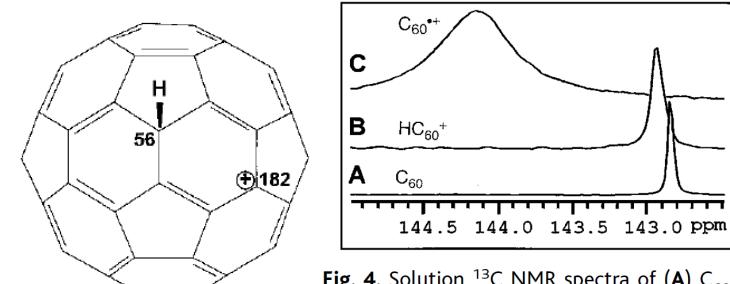


Fig. 4. Solution ¹³C NMR spectra of (A) C₆₀ in ODCB, (B) HC₆₀⁺ in ODCB, and (C) C₆₀⁺ in TCE.

Science 2000, 289, 101.

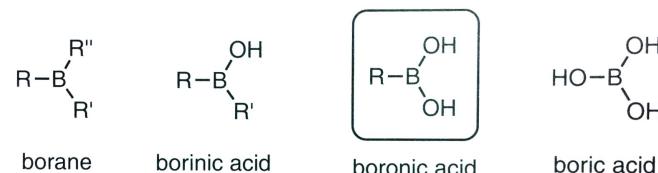
カチオン位置は過去の
NMR観測結果と一致

JACS 1972, 94, 2034.

JACS 2003, 125, 1796.

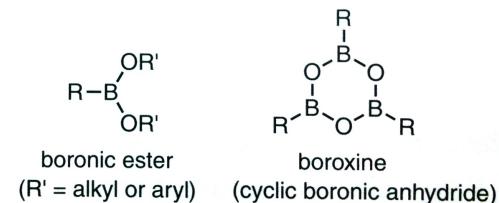
13族有機金属化合物: ボロン酸の化学

ボロン酸: 炭素置換のホウ酸誘導体

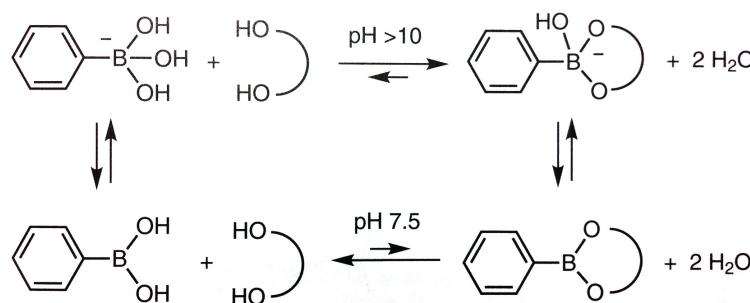


水素結合二量体

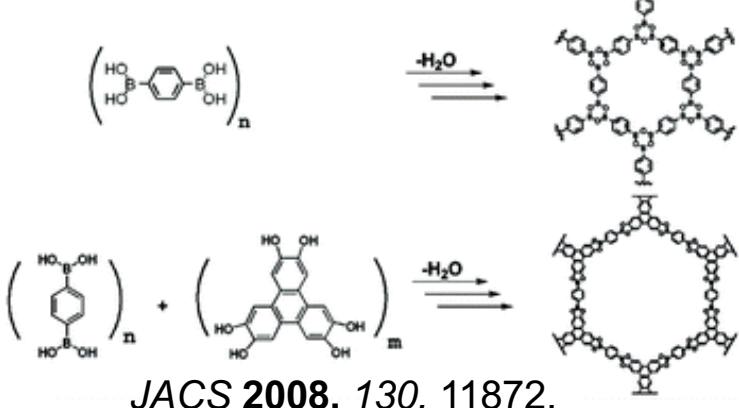
水と反応してプロトンを放出(=酸性)



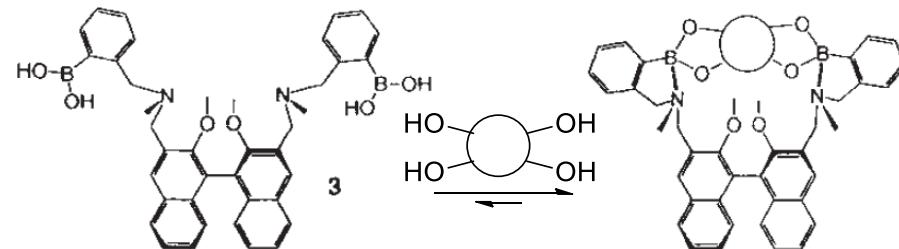
ジオールとの環状エステル形成は速い



環状エステル形成による多孔性高分子

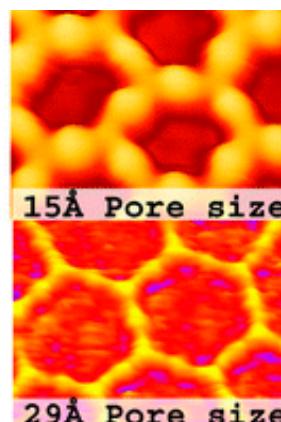


環状エステル形成の応用: 糖の分子認識

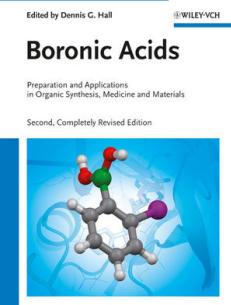


糖分子と複合体を形成すると蛍光発光
ビナフチル部位で糖の立体も認識

Nature 1995, 374, 345.



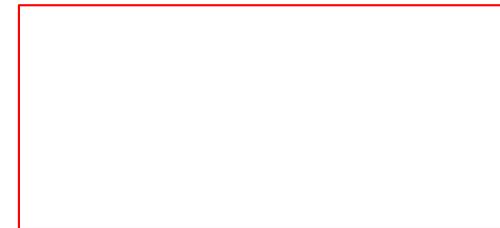
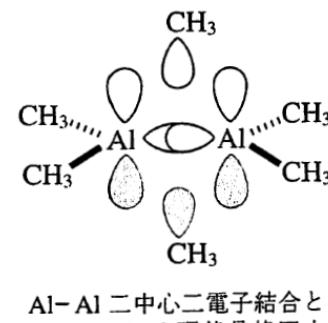
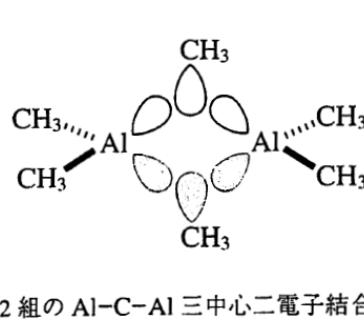
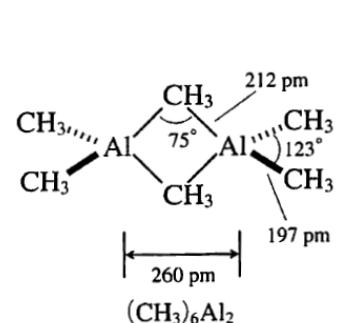
可逆反応で自発的に平衡が移動
共有結合で形成される多孔質



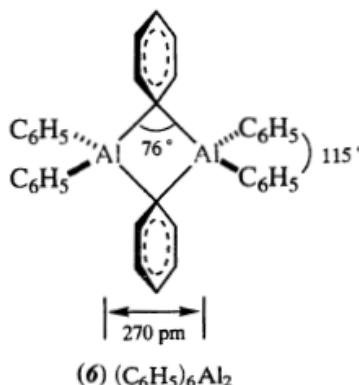
Boronic Acids
Ed by Dennis G. Hall
Wiley-VCH, 2011

13族有機金属化合物: 有機アルミニウムの構造

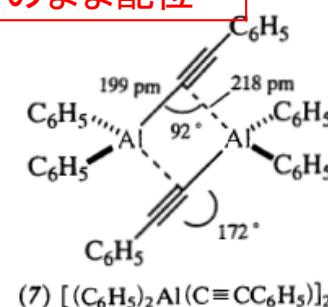
アルキルアルミニウムの構造



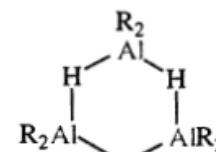
フェニル基は
架橋しやすい



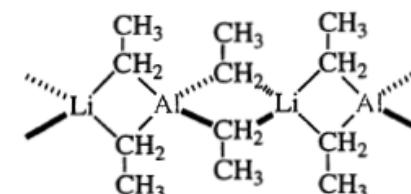
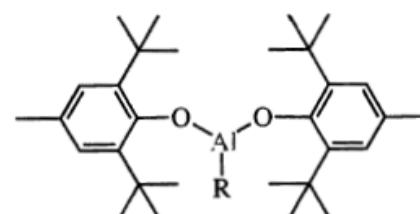
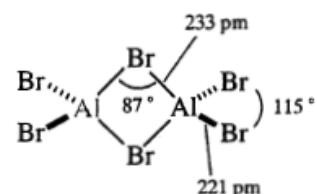
アルキニル基は
そのまま配位



分子間で架橋構造を形成する



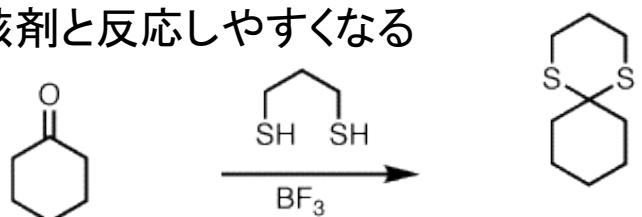
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ など
 $(8) (\text{R}_2\text{AlH})_3$ の水素架橋三量体構造



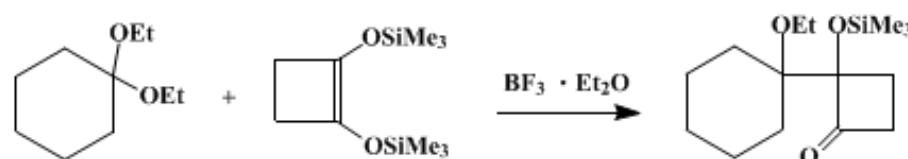
立体障害で会合を防いで
単量体構造となる

13族有機金属化合物: ルイス酸触媒①

基本:カルボニル基がホウ素の空軌道へ配位して求核剤と反応しやすくなる

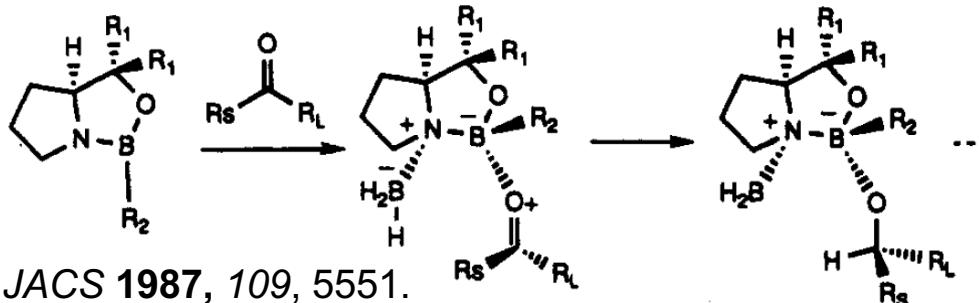


応用:向山アルドール反応



Organic Syntheses, 1993, Coll. Vol. 8, 578.

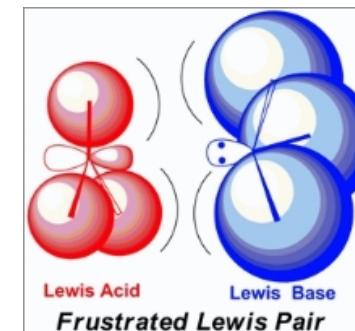
応用: CBS(Corey-Bakshi-Shibata)還元反応



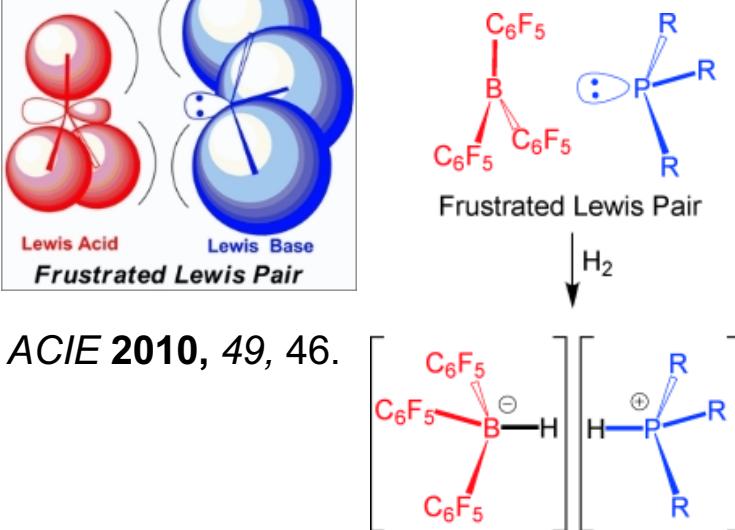
JACS 1987, 109, 5551.

応用: Frustrated Lewis Pairs

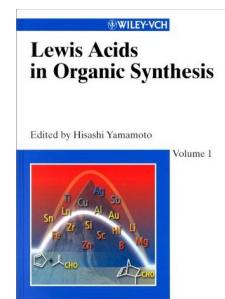
立体障害により互いに反応しないルイス酸とルイス塩基は他の化合物と特異な反応をする



ACIE 2010, 49, 46.



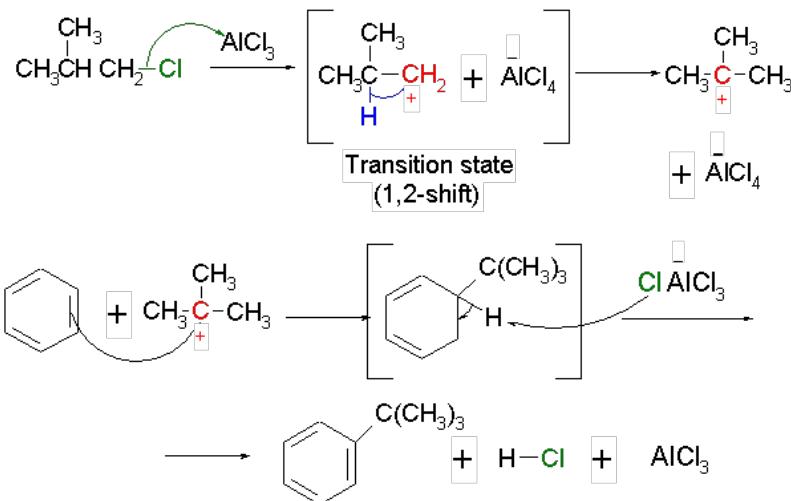
遷移金属錯体を使うことなく
イミン・ニトリル・アジリジンや
芳香族炭化水素・アルケン
ケトンを水素化する



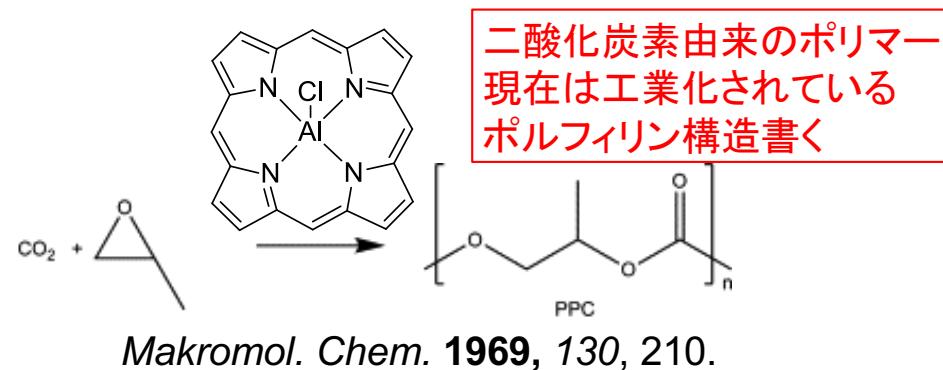
Ishihara, K.
Lewis Acids in Organic Synthesis
Yamamoto, H., Ed.
Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

13族有機金属化合物: ルイス酸触媒②

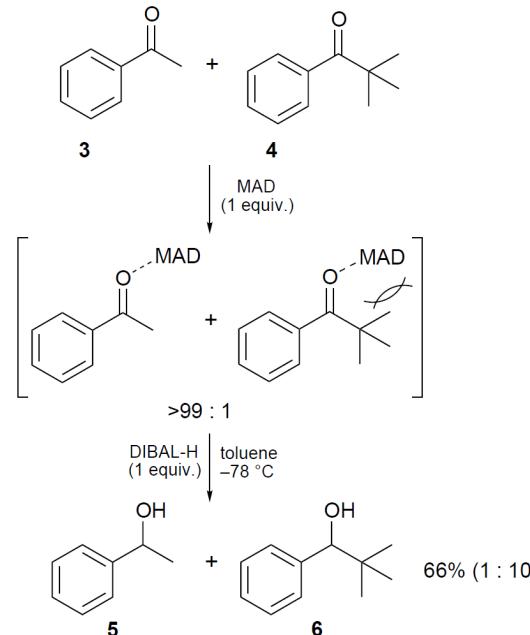
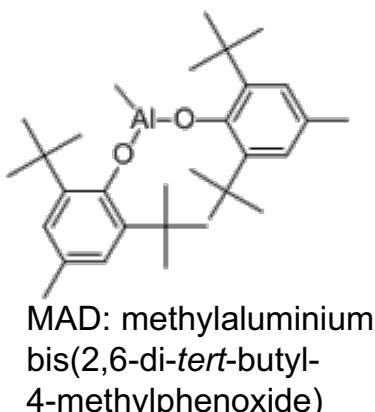
基本: Friedel-Craftsアルキル化反応



応用:

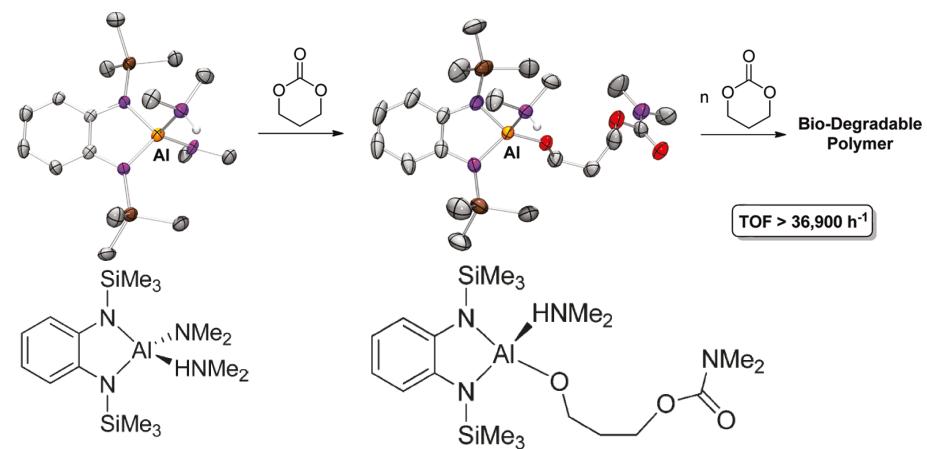


応用: ケトンの官能基選択的水素化



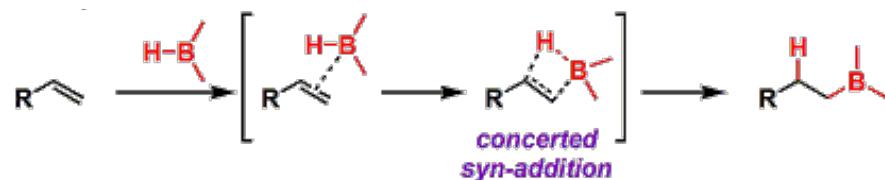
JACS 1988, 110, 2650.

応用:

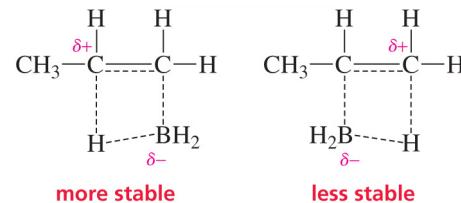


13族有機金属化合物: ヒドロメタル化

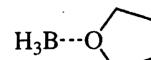
ヒドロホウ素化



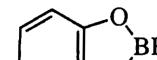
<http://www.chem-station.com/odos/2009/06/brown-brown-hydroboration.html>



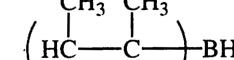
代表的なヒドロホウ素化反応剤



H₃B---O(CH₃)₂



カテコールボラン

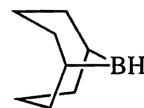


ジシアミルボラン

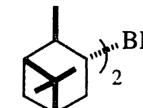


テキシルボラン

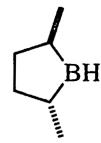
反応性低い



9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン

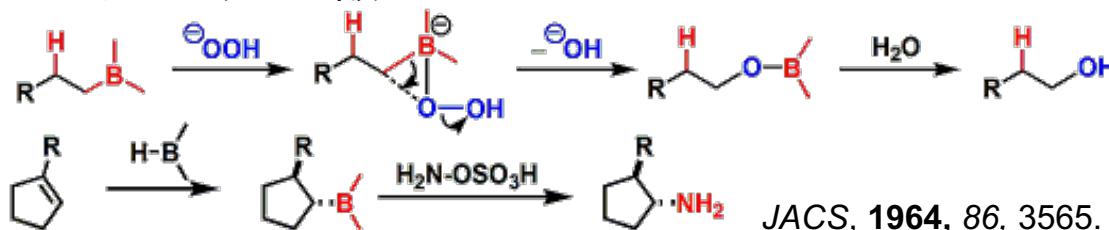


ジイソピノカンフェイルボラン
不齊ヒドロホウ素化



(R,R)-2,5-ジメチルボラン
不齊ヒドロホウ素化

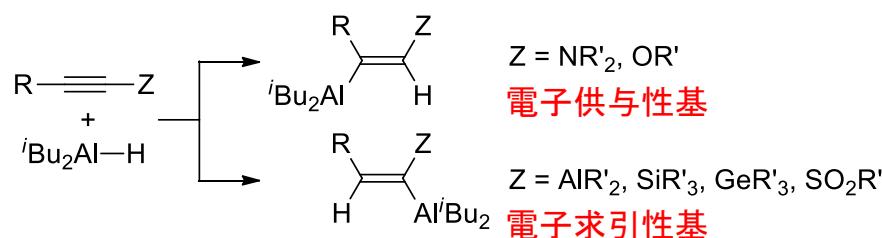
アルキルボランの酸化



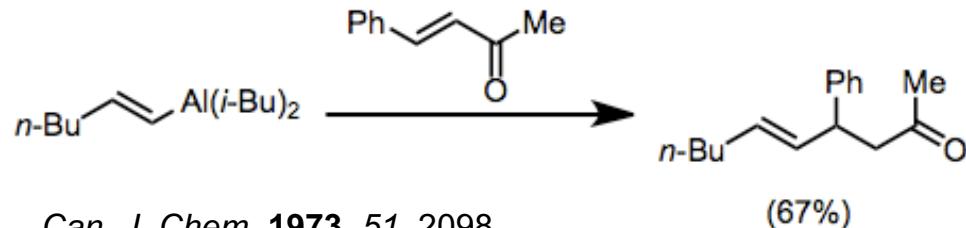
触媒的ヒドロホウ素化

ACIEE 1985, 24, 878.

ヒドロアルミニウム化

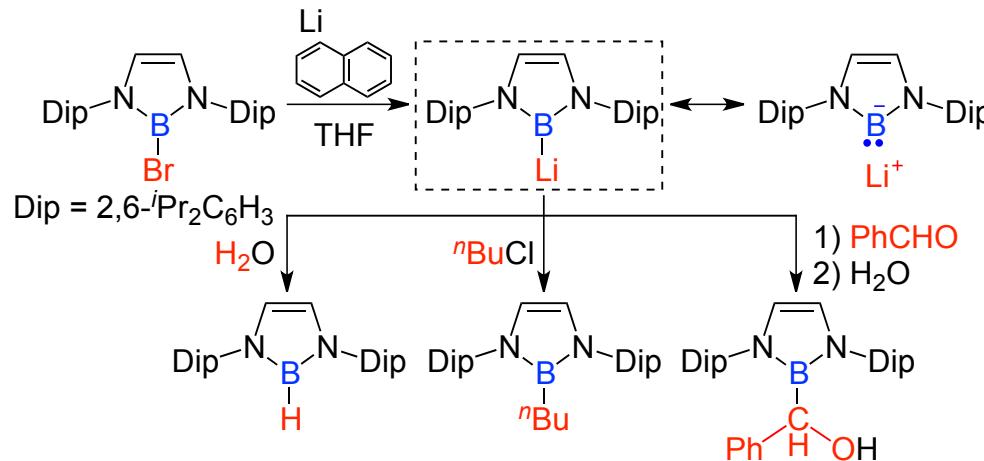


アルケニルアルミニウムの反応

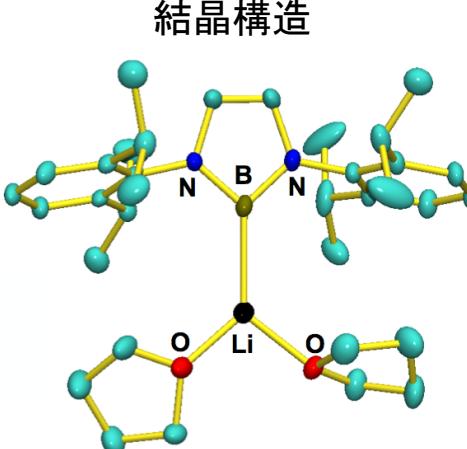


求核的な13族元素化合物

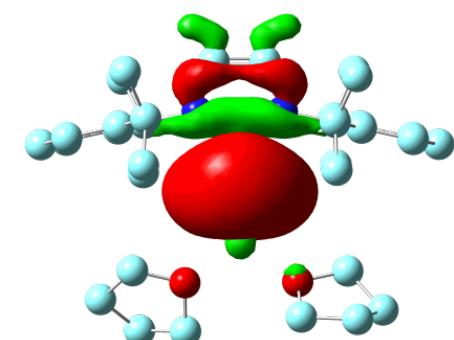
アルキルリチウムのホウ素版:ボリルリチウム



結晶構造

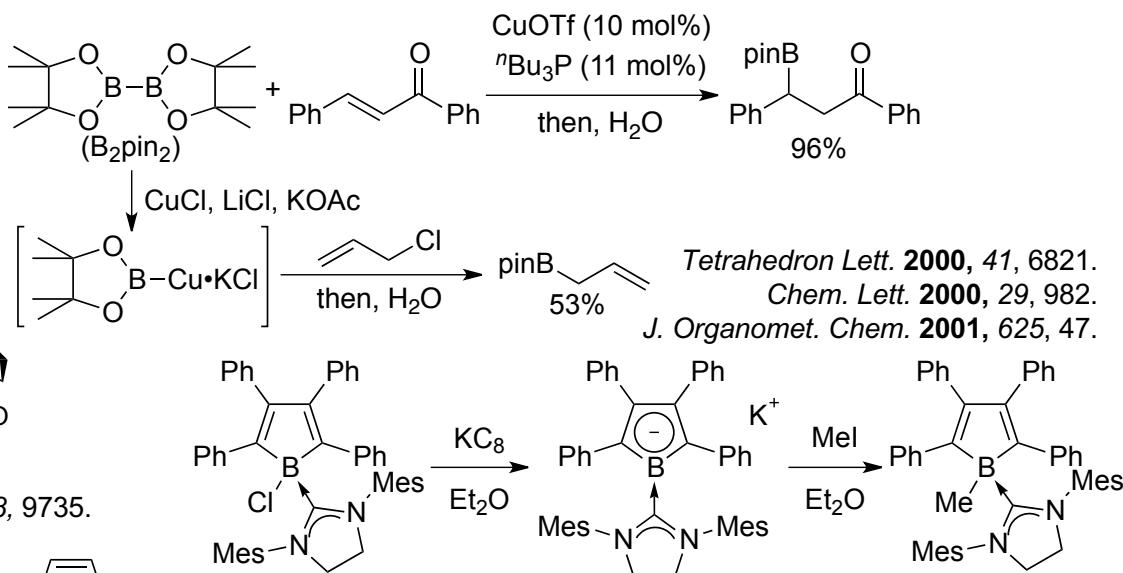
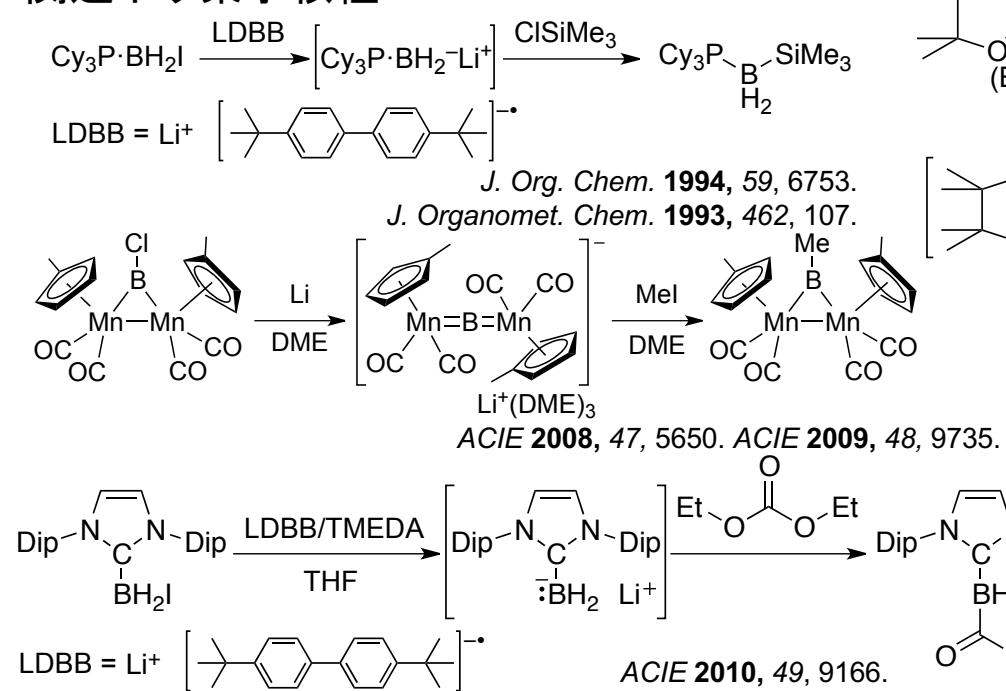


HOMO



Science 2006, 314, 113. ACIE 2007, 46, 6710. JACS 2007, 129, 9570. ACIE 2008, 47, 6606. JACS 2008, 130, 16069. Chem. Lett. 2008, 37, 802. JACS 2009, 131, 14162. JACS 2010, 132, 11449. Chem. Commun. 2011, 47, 5888. ACIE 2011, 50, 920. Eur. J. Org. Chem. 2011, 3951. ACIE 2014, 53, 6259. JACS 2016, 138, 3548. ACIE 2016, 55, 11426. ACIE 2016, 55, 12827. ACIE 2017, 56, 1658.

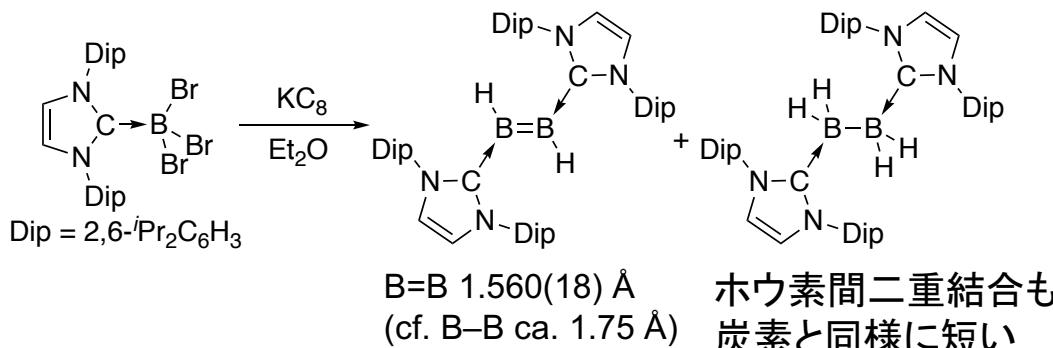
関連ホウ素求核種



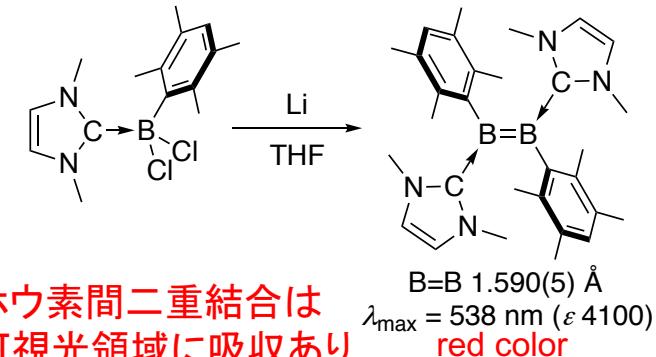
ACIE 2010, 49, 2041.

ホウ素間多重結合

ホウ素間二重結合化合物

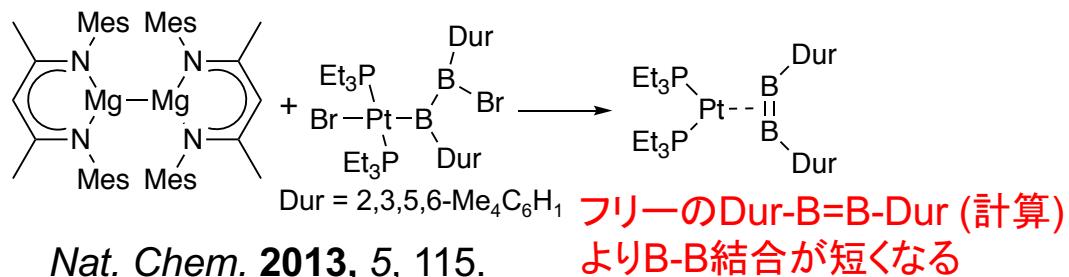


JACS 2007, 129, 12412. JACS 2008, 130, 3298.

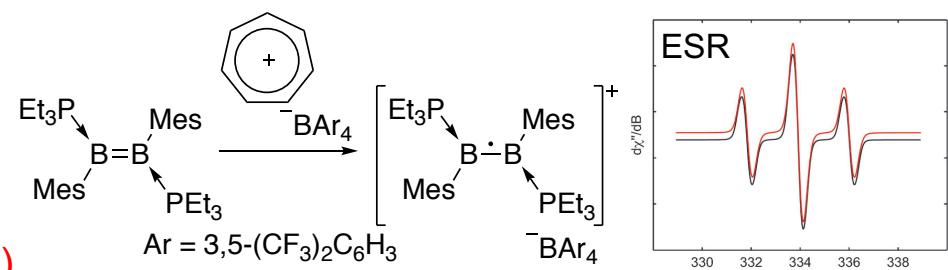


ACIE 2012, 51, 9931.

ホウ素間二重結合化合物の異常性

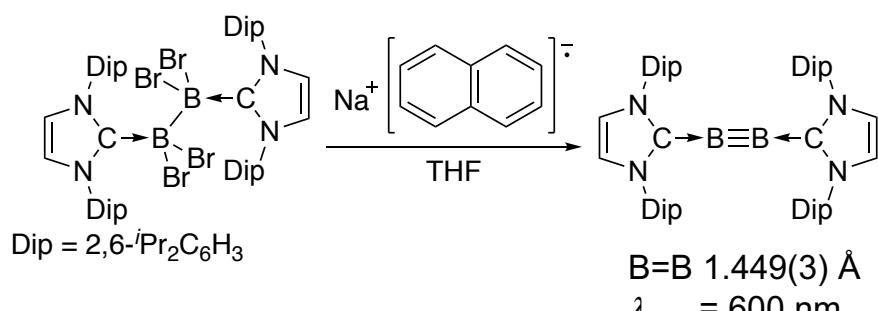


Nat. Chem. 2013, 5, 115.



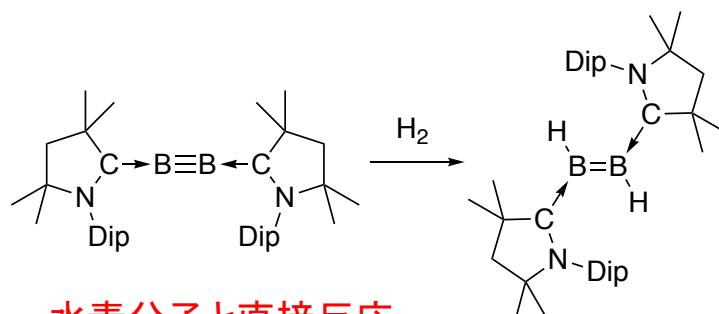
ホウ素の酸化反応が進行 ACIE 2014, 53, 5689.

ホウ素間三重結合化合物



Science 2012, 336, 1420.
二重結合より長波長シフト

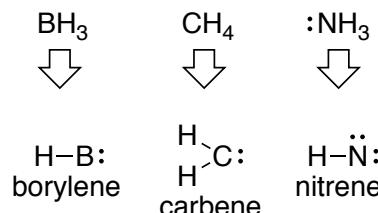
ホウ素間三重結合の異常性



Chem. Eur. J. 2016, 22, 17169.

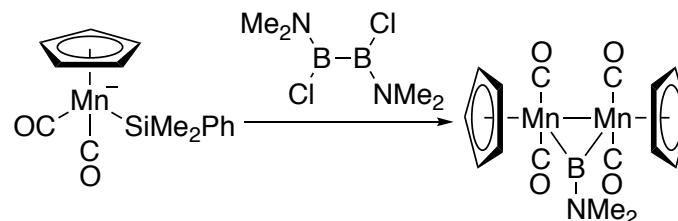
低酸化数ホウ素化合物: ポリレン

電子欠損性化合物



通常の化合物よりも
結合が2本少ない化学種は
高反応性中間体と考えられている

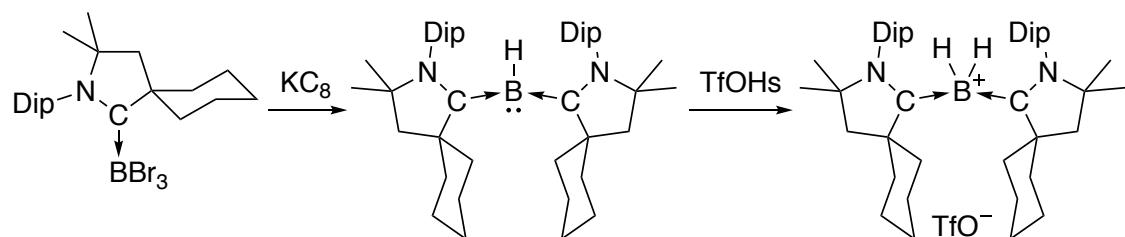
錯形成により安定化されたポリレン



錯体へ配位して
安定化した最初の例

ACIE 1995, 34, 825.

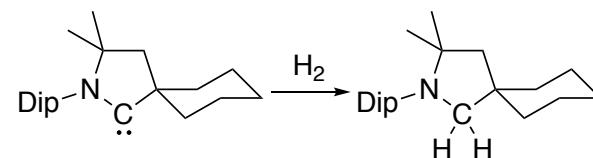
ルイス塩基の配位で安定化されたポリレン



カルベンの σ 供与性と π 受容性を利用
ホウ素上がプロトン化される

Science 2011, 333, 610.

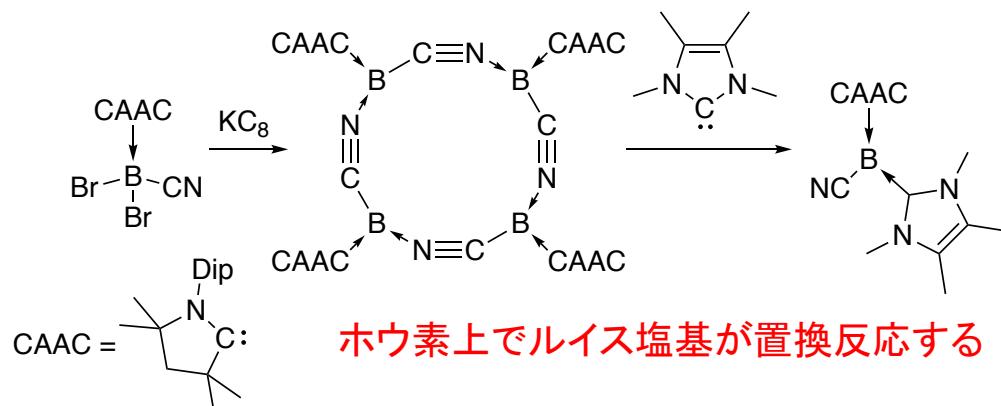
Cf. CAAC (cyclic alkyl(amino)carbene)



NHCと比べて窒素が一つ少ないために
 σ ドナー性・ π アクセプター性が両方向上して
水素分子とも反応しうる

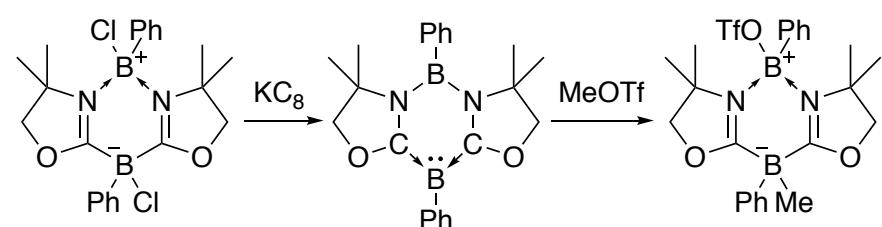
Science 2007, 316, 439.

ルイス塩基安定化ポリレン上で置換反応



ACIE 2016, 55, 14464.

分子内にポリレンとルイス酸性ホウ素を持つ二面性分子の反応



下のホウ素がルイス塩基、上がルイス酸

Nat. Commun. 2015, 6, 7340.

3族有機金属化合物: ランタノイド類の性質

表 8・5 希土類元素の性質

原子番号	元素名	元素記号	電子配置		イオン半径 [†] M ³⁺ , pm
			原子	M ³⁺	
21	スカンジウム	Sc	3d ¹ 4s ²	[Ar]	68.0
39	イットリウム	Y	4d ¹ 5s ²	[Kr]	188.0
57	ランタン	La	5d6s ²	[Xe]	106.1
58	セリウム	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	103.4
59	プラセオジム	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	101.3
60	ネオジム	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	99.5
61	プロメチウム	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	97.9
62	サマリウム	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	96.4
63	ユウロピウム	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	95.0
64	ガドリニウム	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	93.8
65	テルビウム	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	92.3
66	ジスプロシウム	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	90.8
67	ホルミウム	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	89.4
68	エルビウム	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	88.1
69	ツリウム	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	86.9
70	イッテルビウム	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	85.8
71	ルテチウム	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	84.8

価数について

(NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]は
1電子酸化剤として働く
SmI₂は1電子還元剤として働く

$$\begin{array}{lll} M^{2+} = M^{3+} + e^- & M = Sm & E^\circ = +1.55 \text{ V} \\ & M = Eu & E^\circ = +0.43 \text{ V} \\ & M = Yb & E^\circ = +1.15 \text{ V} \\ M^{4+} + e^- = M^{3+} & M = Ce & E^\circ = +1.74 \text{ V} \end{array}$$

† 6配位.

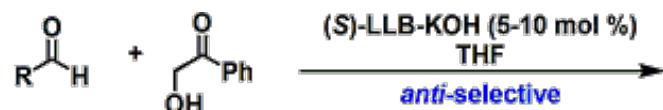
イオン半径について

中心金属の磁性について

有機金属錯体について

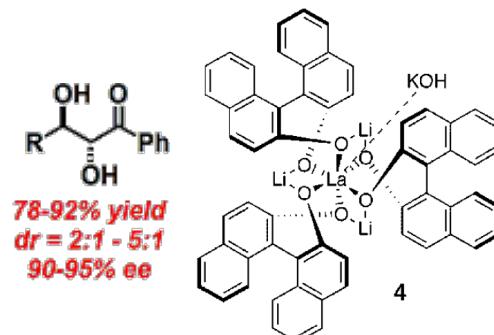
3族有機金属化合物: ランタノイド類の利用

触媒的直接不斉アルドール反応



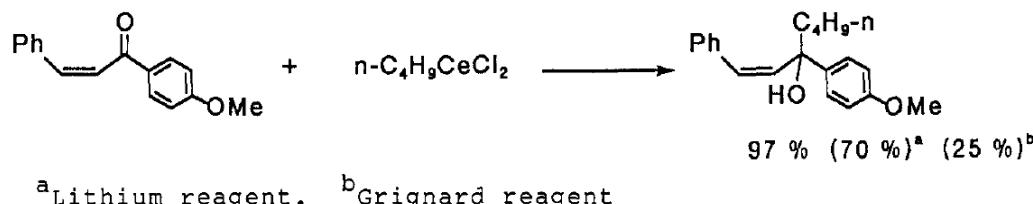
JACS 2001, 123, 2466.

大学院講義有機化学II p199-



多機能不斉ランタニド触媒の総説
Chem. Rev. 2002, 102, 2187.

位置選択的1,2-付加

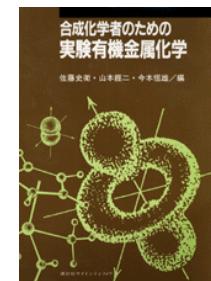


^aLithium reagent. ^bGrignard reagent

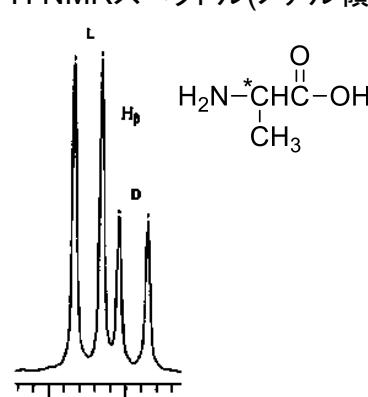
大学院講義有機化学II p35-

J. Organomet. Chem. 1985, 285, C21.

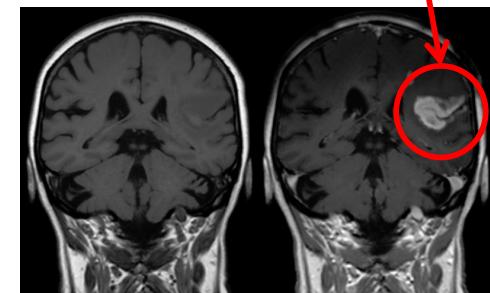
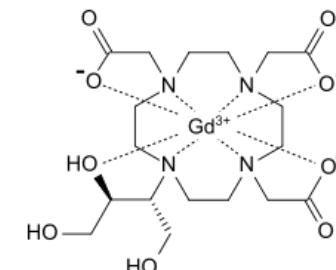
合成化学者ための実験有機金属化学
佐藤史衛・今本恒雄・山本經二 編
講談社サイエンティフィック 1992
ISBN 4061533444



アラニンのD/L混合物
+キラルシフト試薬の
¹H NMRスペクトル(メチル領域)



MRI造影剤



このへんが
見やすくなっている

Gdの常磁性により周りの水分子の¹H NMRにおける
緩和時間T₁が変化する