## 有機高分子化学基礎論

典型元素触媒反応の分類

Lewis酸触媒反応

Lewis塩基触媒反応

第8回「典型元素触媒反応」担当 山下

makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

典型元素Lewis酸の例

・空のp軌道を持つ1,2,13族元素やカチオン種





Caputo, C. B.; Hounjet, L. J.; Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W., Science 2013, 341, 1374-1377.

酸化還元触媒反応

・反応の途中で典型元素の酸化状態が変化する

例:触媒的Wittig反応=ホスフィンオキシドを系内で還元



O'Brien, C. J.; Tellez, J. L.; Nixon, Z. S.; Kang, L. J.; Carter, A. L.; Kunkel, S. R.; Przeworski, K. C.; Chass, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6836-6839.

#### レポート課題

新規な典型元素触媒分子の構造を考案し、従来の触媒分子との違いを説明しながら
どのような反応に適用できると期待しているのかを
根拠となる文献(適切な出発物からの合成経路や触媒デザインのコンセプト)と共に述べよ。
A4用紙2枚程度でまとめること。従来の論文を模倣しても良いので少しでも独自アイデアを出そう。



基本:Friedel-Craftsアルキル化



=BF3は再生されるので触媒として利用可能





### Lewis酸触媒反応②

二酸化炭素とエポキシドでポリ炭酸エステル環状炭酸エステルの開環重合



AI触媒による3+2付加環化

Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *Makromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.



Organometallics 2011, 30, 3217-3224.

#### Bi触媒によるアルケンのカルボアミノ化





Parks, D. J.; Piers, W. E. J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 9440-9441.

Houghton, A. Y.; Hurmalainen, J.; Mansikkamäki, A.; Piers, W. E.; Tuononen, H. M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983-988. *J.* 

Süsse, L.; Hermeke, J.; Oestreich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940-6943.

#### 14族2価化学種はLewis酸性あり

#### 14族2価ヒドリドでC=Oのヒドロホウ素化





Klare, H. F. T.; Bergander, K.; Oestreich, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9077-9079.

Shao, B.; Bagdasarian, A. L.; Popov, S.; Nelson, H. M., *Science* **2017**, *355*, 1403-1407.

Lewis塩基触媒反応



Vedejs, E.; Daugulis, O., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5813-5814.



#### 3+2 付加環化 不斉バージョン



R = Ph, R<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 54%, 88% ee, A:B = >20:1

OH

95.3% ee

#### 反応機構は左と同じ

Wilson, J. E.; Fu, G. C. ACIE 2006, 45, 1426-1429.

#### 3+2 付加環化

Zhang, C.; Lu, X. J. Org. Chem. 1995, 60, 2906-2908.

# **Frustrated Lewis Pair (FLP)**

#### 基本コンセプト

ルイス酸とルイス塩基が立体障害のために ルイス酸塩基対を形成しない場合は特殊な反応性を示す

水素分子の不均等開裂

水素化触媒への応用

hydride transfer

(C<sub>e</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F

 $\dot{B(C_6F_5)_2}$ 

 $(C_{6}H_{2}Me_{3})_{2}$ 

Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.;

Stephan, D. W., ACIE 2007, 46, 8050-8053.



Welch Stepha Prof. Stephan

> R<sup>1</sup>, NH

> > amine

release

 $(C_6H_2Me_3)_2P$ 

 $R^{2}$ 

 $\overset{`}{\mathsf{H}}\mathsf{R}^3$ 

Stephan, D. W., *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.

 $B(C_6F_5)_2$ 

 $(C_6H_2Me_3)_2F_1$ 

Эн

activated iminium salt

Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.;

FLP H<sub>2</sub>

protonation

activation





Stephan, D. W.; Erker, G., ACIE 2010, 49, 46-76.

### 類似コンセプト



Menashe, N.; Salant, E.; Shvo, Y. J. Organomet. Chem. **1996**, *514*, 97-102.



Mahdi, T.; del Castillo, J. N.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2013**, *32*, 1971-1978.



Segawa, Y.; Stephan, D. W., Chem. Commun. **2012**, *48*, 11963-11965.



#### 基本コンセプト



Antonchick, A. P.; Samanta, R.; Kulikov, K.; Lategahn, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8605-8608.

Uyanik, M.; Okamoto, H.; Yasui, T.; Ishihara, K. *Science* **2010**, *328*, 1376-1379.

Prof. Uyanik Prof. Ishihara

## 酸化還元触媒②

#### 基本コンセプト

軽い典型元素の構造や電子状態に摂動を与えて酸化還元を容易に

![](_page_8_Figure_3.jpeg)

Dunn, N. L.; Ha, M.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11330-11333.

![](_page_8_Figure_5.jpeg)

Wang, S. R.; Radosevich, A. T. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3810-3813.

![](_page_8_Figure_7.jpeg)

Reichl, K. D.; Dunn, N. L.; Fastuca, N. J.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5292-5295.

![](_page_8_Figure_9.jpeg)

Zhao, W.; McCarthy, S. M.; Lai, T. Y.; Yennawar, H. P.; Radosevich, A. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17634-17644.

Zhao, W.; Yan, P. K.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 616-619. Nykaza, T. V.; Harrison, T. S.; Ghosh, A.; Putnik, R. A.; Radosevich, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6839-6842.

### 酸化還元触媒③

#### 基本コンセプト

典型元素ヒドリドの求核性を利用してカルボニル化合物を還元(典型元素上の酸化還元は含まない)

P-H結合へのC=O挿入

![](_page_9_Figure_4.jpeg)

![](_page_9_Figure_5.jpeg)

Gudat, D.; Haghverdi, A.; Nieger, M. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3084-3086. Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Du Mont, W.-W. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3946-3955.

#### C=Oのヒドロホウ素化

**1** (1equiv)

![](_page_9_Figure_8.jpeg)

#### 前頁の歪みP化合物の利用

![](_page_9_Figure_10.jpeg)

Chong, C. C.; Hirao, H.; Kinjo, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 3342-3346.

アゾベンゼンへの水素移動

cat. = tBu

H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> H 50 °C R

ニ核Mgヒドリドの利用

![](_page_9_Figure_13.jpeg)

Prof. Kinjo (Nanyang Tech)

Chong, C. C.; Hirao, H.; Kinjo, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 190-194. Lin, Y.-C.; Hatzakis, E.; McCarthy, S. M.; Reichl, K. D.; Lai, T.-Y.; Yennawar, H. P.; Radosevich, A. T. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 6008-6016.

Arrowsmith, M.; Hadlington, T. J.; Hill, M. S.; Kociok-Kohn, G. Chem. Commun. 2012, 48, 4567-4569.