

最先端有機元素化学：最新論文から

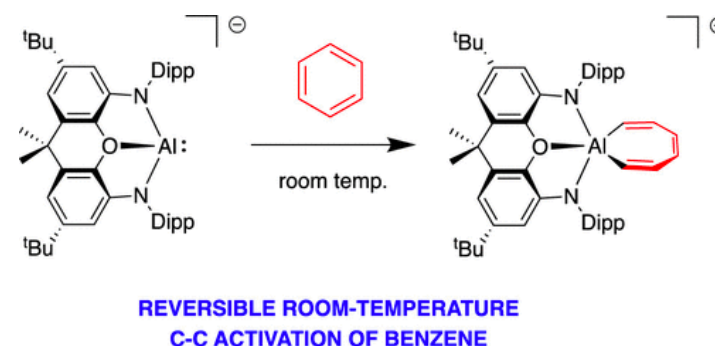
化学特別講義
第6回

Hicks, J.; Vasko, P.; Goicoechea, J. M.; Aldridge, S.

Reversible, Room-Temperature C–C Bond Activation of Benzene by an Isolable Metal Complex.

J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 11000-11003.

Abstract: The activation of C–C bonds is of fundamental interest in the construction of complex molecules from petrochemical feedstocks. In the case of the archetypal aromatic hydrocarbon benzene, C–C cleavage is thermodynamically disfavored, and is brought about only by transient highly reactive species generated in situ. Here we show that the oxidative addition of the C–C bond in benzene by an isolated metal complex is not only possible, but occurs at room temperature and reversibly at a single aluminium center in [(NON)Al][−] (where NON = 4,5-bis(2,6-diisopropylanilido)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylxanthene). Selectivity over C–H bond activation is achieved kinetically and allows for the generation of functionalized acyclic products from benzene.



Prof. Simon Aldridge
Oxford University

Postdoc
w. Thomas Fehlner (U Notre Dame)
w. Michael Mingos (Imperial Col. London)
Ph.D. in 1996
w. Anthony Downs@Oxford U
Graduated Oxford U

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・Alアニオン化合物を用いている
- ・室温でベンゼンのC–C結合を可逆的に切断

Abstractからさらに読み取れること

- ・ベンゼンのC–C結合切断は熱力学的に不利
- ・これまでに高反応性化学種を用いてベンゼンのC–C切断例あり
- ・単離したAlアニオンに対して室温で可逆的にC–Cの酸化的付加が進行
- ・速度論的にC–H結合切断よりもC–C切断が優先
- ・ベンゼンから官能基化された非環状化合物が生成



Prof. Jose Goicoechea
Oxford University

Postdoc
w. Slavi C. Sevov (U Notre Dame)
Ph.D. in 2003
w. Michael K. Whittlesey@U of Bath
Graduated U de Zaragoza

Introduction: ベンゼンについて & ベンゼンのC-H結合切断

イントロを読む際の注意点

- (1) 参考文献は精読しなくても良いので、そのabstractと絵だけでも見て流れを掴め
- (2) まとまった本や総説(review)は何のトピックに関する内容なのかだけわかれば良い

Ref 1はベンゼンの組成についての論文

Ref 2はベンゼンの構造についての論文

Ref 3は部分構造に安息香酸を持つ化合物にaromaticという用語を初めて用いた論文

Ref 4は1-3の論文その他を引用しながら

ベンゼンの構造の歴史をまとめた論文

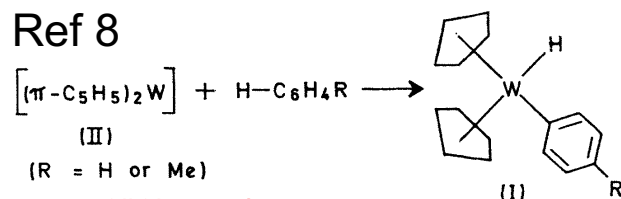
Ref 5: 有機化学の教科書:

ベンゼンは求電子置換反応でその構造を保つ

Ref 6: 遷移金属πアレーン錯体についての本

Ref 7: 有機金属反応剤の本 = ベンゼンの脱プロトン化が記載

Ref 8



Cp₂W錯体に対する
ベンゼンC-H結合の酸化的付加

Ref 9: C-H活性化についての総説

文献の効率良い入手方法

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

RETURN TO ISSUE < PREV COMMUNICATION NEXT >

Reversible, Room-Temperature C—C Bond Activation of Benzene by an Is Complex

Jamie Hicks, Petra Vasko, Jose M. Goicoechea* and Simon Aldridge*

Cite this: *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 28, 11000–11003
Publication Date: June 28, 2019
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b05925>
Copyright © 2019 American Chemical Society
RIGHTS & PERMISSIONS Subscribed

Article Views 6214 Altmetric 65 Citations 7
LEARN ABOUT THESE METRICS

PDF (807 KB) Supporting Info (8)

下方へスクロールして文献リストへ

Abstract

The activation of C—C bonds is of fundamental interest in the construction of complex molecules from petrochemical feedstocks. In the case of the archetypal aromatic hydrocarbon benzene, C—C cleavage is thermodynamically disfavored, and is brought about only by transient highly reactive species generated *in situ*. Here we show that the oxidative addition of the C—C bond in benzene by an isolated metal complex is not only possible, but occurs at room temperature and reversibly at a single aluminium center in [(NON)Al]⁺ (where NON = 4,5-bis(2,6-diisopropylanilido)-2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylanthenyl). Selectivity over C—H bond activation is achieved kinetically and

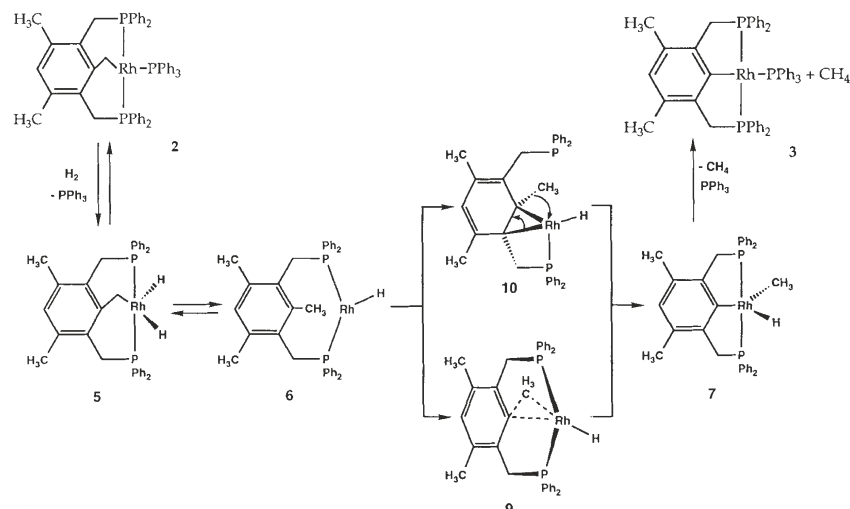
JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Reversible, Room-Temperature C—C Bond Activation by a Metal Complex

11. Jones, W. D. The fall of the C—C bond. *Nature* 1993, 364, 676–677, DOI: 10.1038/364676a0 [Crossref], [Google Scholar]
12. Jun, C. H. Transition metal-catalyzed carbon–carbon bond activation. *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 610–618, DOI: 10.1039/B308864M [Crossref], [PubMed], [CAS], [Google Scholar]
13. Settler, A.; Parkin, G. Cleaving carbon–carbon bonds by inserting tungsten into unstrained aromatic rings. *Nature* 2010, 463, 523–526, DOI: 10.1038/nature08730 [Crossref], [PubMed], [CAS], [Google Scholar]
14. Wendel, D.; Porzelt, A.; Herz, F. A. D.; Sarkar, D.; Jandl, C.; Inoue, S.; Rieger, B. From Si(II) to Si(IV) and back: reversible intramolecular carbon–carbon bond activation by an acyclic iminosilylene. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 8134–8137, DOI: 10.1021/jacs.7b05115 ACS Full Text, [CAS], [Google Scholar]
15. Liu, L. L.; Zhou, J.; Cao, L. L.; Andrews, R.; Falconer, R. L.; Russell, C. A.; Stephan, D. W. A transient vinylphosphinidene via a phosphirene–phosphinidene rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 147–150, DOI: 10.1021/jacs.7b11791 ACS Full Text, [CAS], [Google Scholar]
16. Ellis, D.; McKay, D.; Macgregor, S. A.; Rosair, G. M.; Welch, A. J. Room temperature C—C bond cleavage of an arene by a metallocarborane. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 4943–4945, DOI: 10.1002/anie.201001555 [Crossref], [CAS], [Google Scholar]

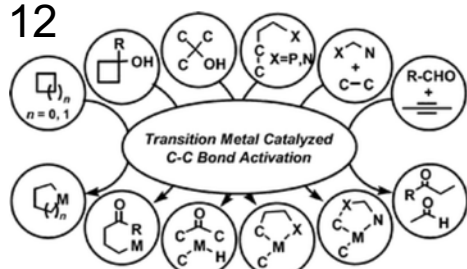
Introduction 2: C-C結合切断反応

Ref 10



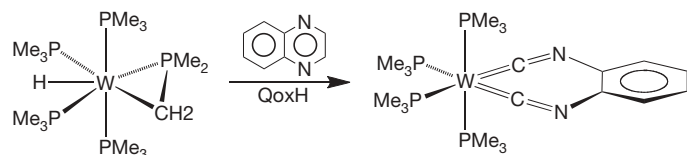
Ref 11: Ref 10の解説記事(*Nature*の同じ号)

Ref 12



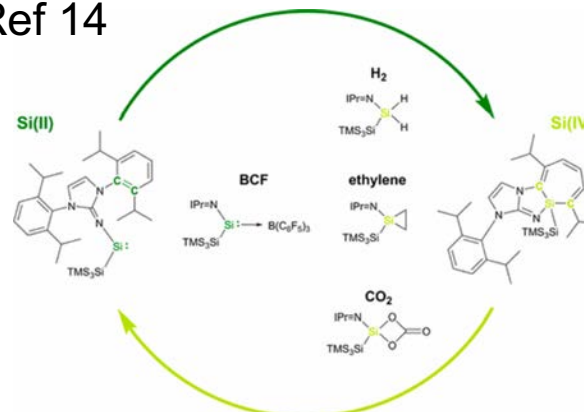
C-C結合切断反応に関する総説

Ref 13



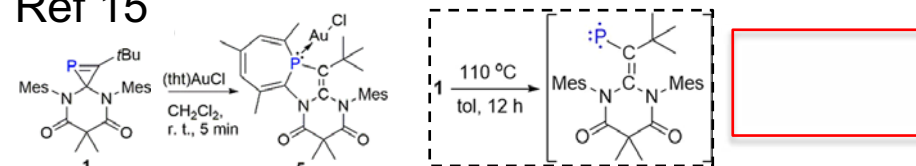
キノキサリンのC-C結合切断反応

Ref 14



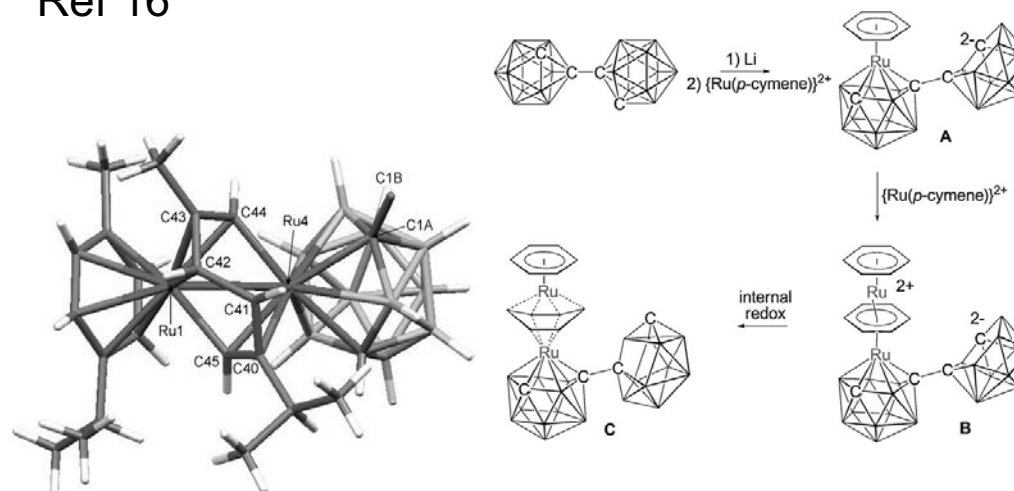
Si(II)化学種によるベンゼン環の分子内C-C結合切断反応

Ref 15



P(I)化学種によるベンゼン環の分子内C-C結合切断反応

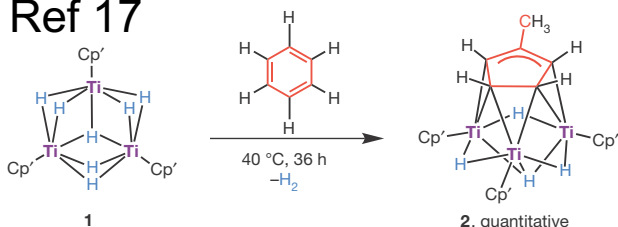
Ref 16



Ru錯体によるp-cymene環のC-C結合切断反応？

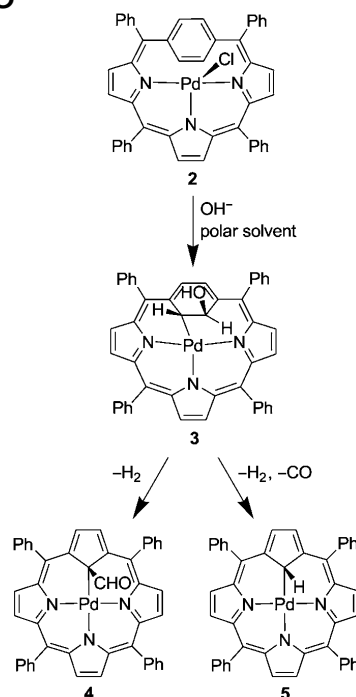
Introduction 3: C-C結合切断反応つづき

Ref 17



Ti(III)₂Ti(IV)によるベンゼンのC-C結合切断反応

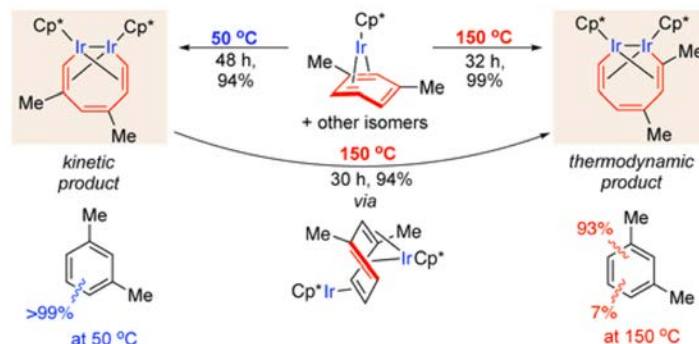
Ref 18



Pd(II)によるベンゼン環の
分子内C-C結合切断反応

単離したジアミドカルベンによるベンゼン誘導体の
C-C結合切断反応(光照射によりカルベン発生か)

Ref 19



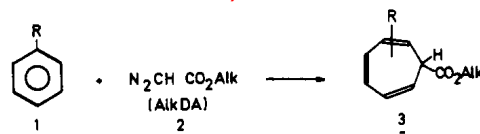
Ir(I)によるベンゼン環のC-C結合切断反応

Ref 20



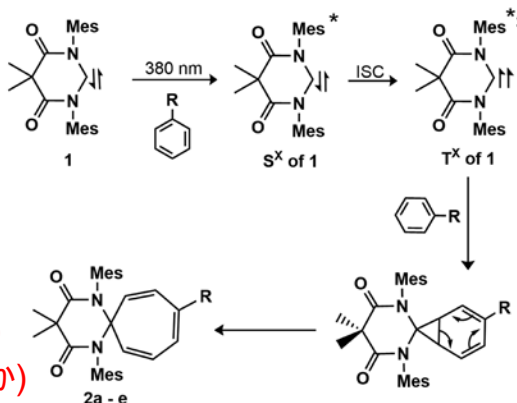
ジアゾ酢酸エチルによるトルエンのC-C結合切断反応
(熱反応によりカルベン発生か)

Ref 21a

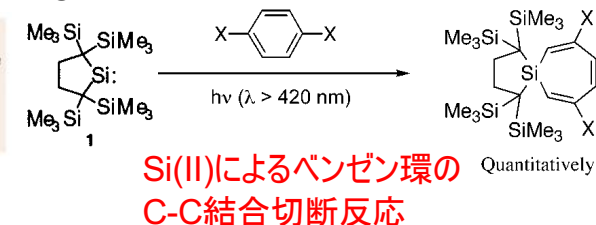


ジアゾ酢酸アルキルによるベンゼン誘導体の
C-C結合切断反応(Rh(II)によりカルベン発生か)
= Buchner ring expansion

Ref 21b

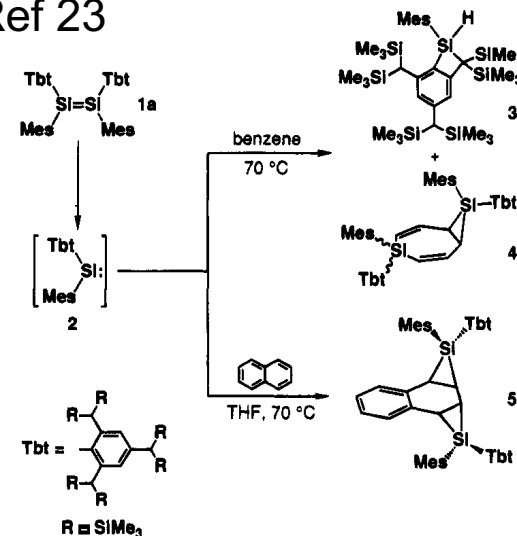


Ref 22



Si(II)によるベンゼン環の
C-C結合切断反応

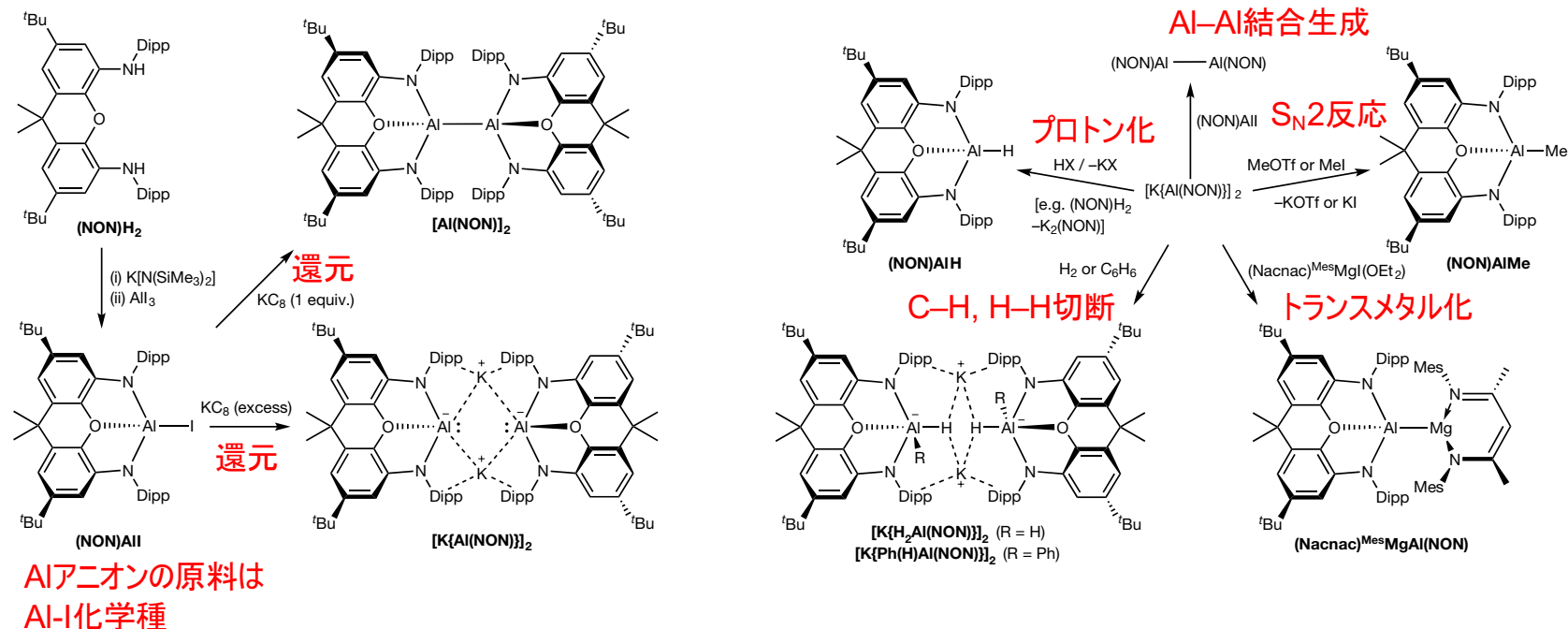
Ref 23



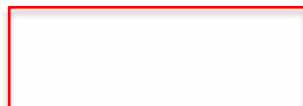
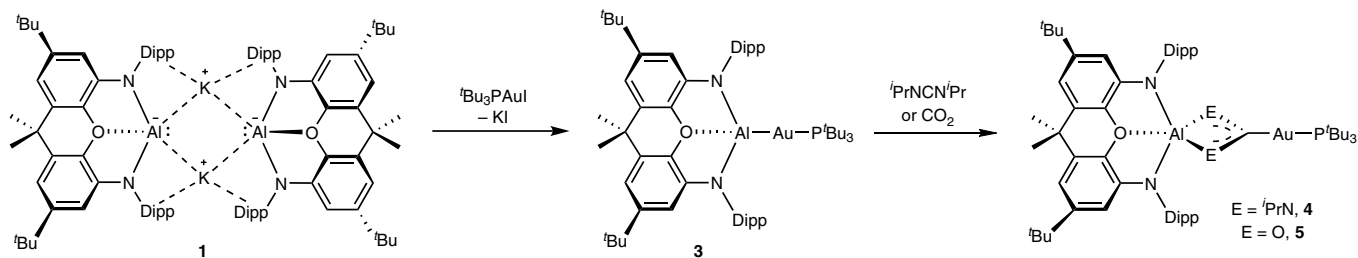
Si(II)によるベンゼン環の
C-C結合切断反応

Introduction 4: Alアニオン

Ref 24 Alアニオンの合成とルイス塩基・求核種としての反応

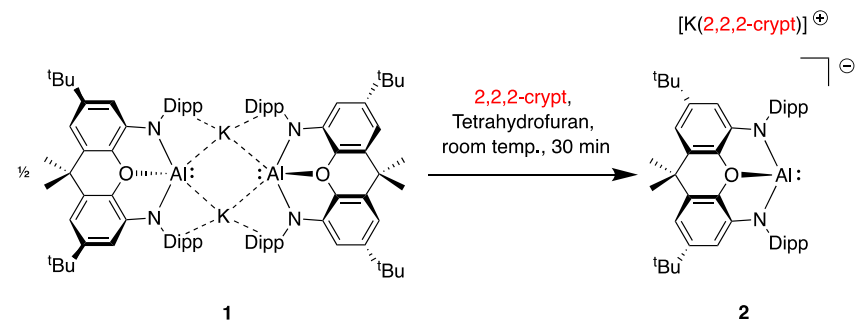


Ref 25 Alアニオンのトランスメタル化による金錯体の合成とカルボジイミドおよびCO₂の反応



This Work 1: カチオンフリーの単核Alアニオン

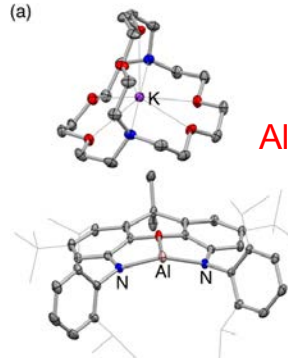
Scheme 1. Sequestration of the Potassium Cations from Dimeric **1** To Generate Monomeric Aluminyl Compound $[\text{K}(\text{2,2,2-crypt})][(\text{NON})\text{Al}]$, **2**



Al-N 1.963(2) Å
1.956(2) Å
Al-O 2.279(2) Å

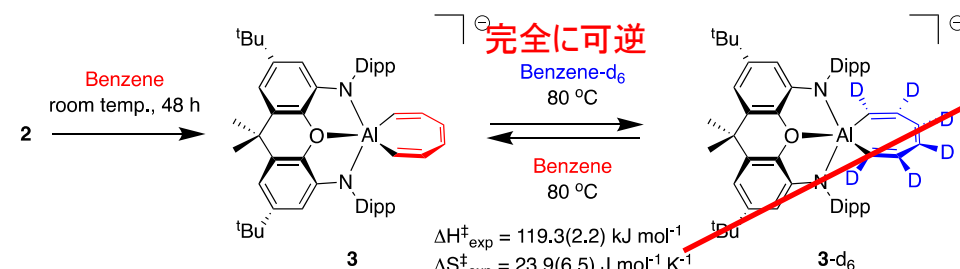
Al-N 2.022(1) Å
2.049(1) Å
Al-O 2.175(1) Å

Crystal structure of **2** (a)



Al...AlおよびAl...Kは
十分に遠い(>7 Å)

Scheme 2. Room Temperature C—C Bond Activation of Benzene by **2** To Give Metallacycle **3**; Facile Exchange of the C_6H_6 Fragment of **3** in the Presence of C_6D_6



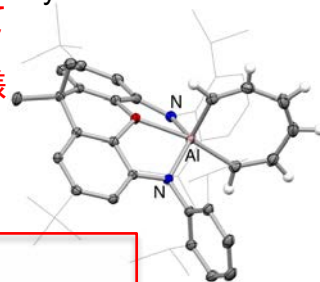
δ_{H} 7.21, 7.00, 5.97 ppm

Cf. **1** はベンゼンと60 °C, 96時間で反応して
Al(H)(Ph)種を生成する

他のビニルAlと同様

Al-C 1.980(2) Å
C-C 1.343(2) Å
1.442(3) Å
1.352(3) Å
1.451(3) Å
1.352(3) Å

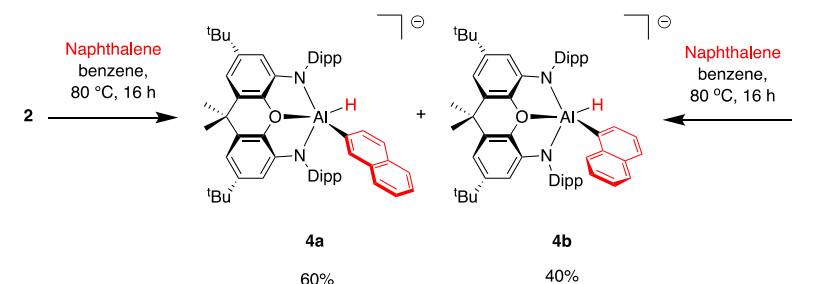
Crystal structure of **3**



Temperature (°C)	Rate constant (k)
60	2.31×10^{-5}
65	4.53×10^{-5}
70	8.73×10^{-5}
75	1.639×10^{-4}
80	2.759×10^{-4}

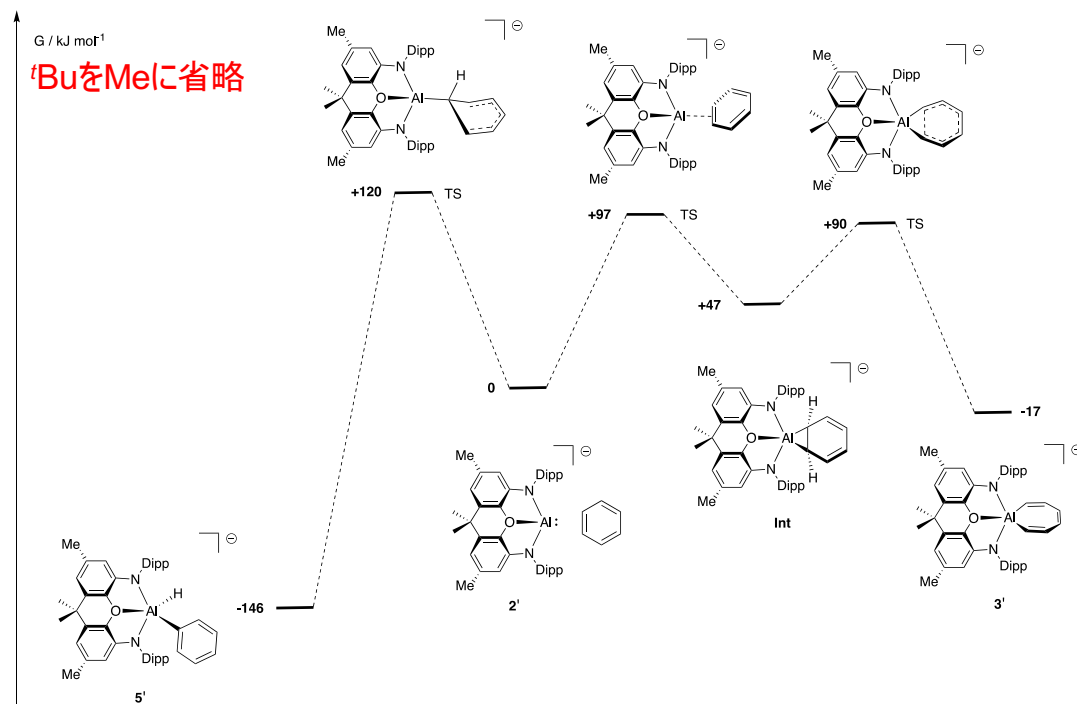
3に対して C_6D_6 を添加、**3**の減少に伴う
Al含有7員環のプロトンの減少を
 ^1H NMRで追跡して速度定数を算出

Scheme 3. Reactions of **2** and **3** with Naphthalene at 80 °C To Give a Mixture of C—H Activation Products Resulting from Attack at the 1 and 2 Positions²⁹



フリーアニオン**2**およびベンゼン付加体**3**のどちらからも
同じ比で**4a, 4b**が生成→**3**からのベンゼンの解離を支持

This Work 2: 反応経路の確認



DFT計算では2'から3'へは中間体Intを経由
Intは2'とベンゼンの(1+2)付加環化体とみなせる
→実験的には2とエチレンが反応して
定量的に6を与える(C—C 1.598(2) Å)

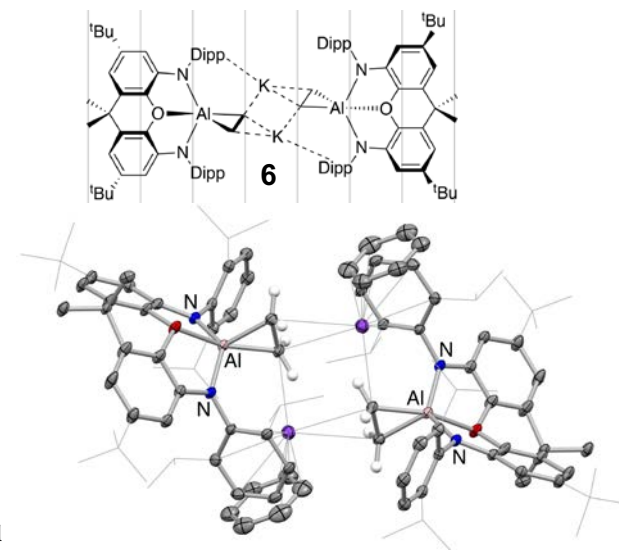
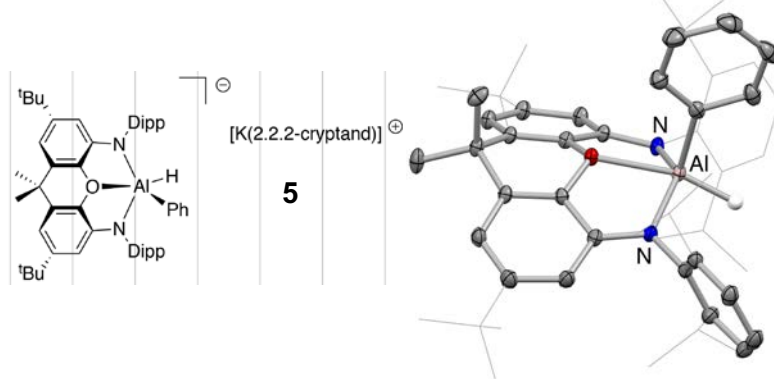


Figure 2. DFT-calculated (DFT-D3, PBE0, Def-TZVP) pathways for benzene C—C and C—H bond activation by 2'. For computational efficiency the backbone ^tBu groups of the NON ligand were replaced by methyl groups in all calculations. The “cut-down” versions of compounds 2, 3 and 5 so modeled are labeled 2', 3' and 5'.

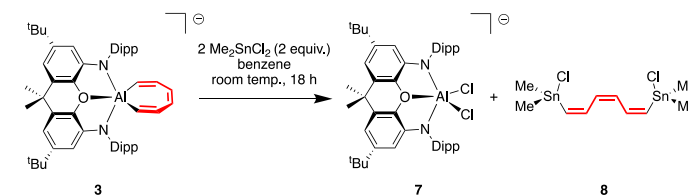
熱力学的にはC—C結合切断生成物3'よりも
C—H付加生成物5'が有利だが
3'へのTSは23 kJ/mol低いので
速度論的には3'の生成が有利

3'から5'へは137 kJ/molなので
異性化可能だと考えられる
→実験的に3を80 °Cで長時間加熱すると
5が生成するが系は複雑な混合物となり
NON配位子の分解も確認される



中間体Intから3'へは6π電子環状反応で
開環反応が進行すると考えられる

Scheme 4. Generation of an Acyclic Product Containing a *cis, cis, cis* Triene Fragment by the Reaction of 3 with a Tin Electrophile



スズ反応剤へトランスメタル化することで
*cis, cis, cis*型トリエンが生成

Other Experiments and Next Approach

他の実験により何かわかるか？

次のアプローチはどうすべきか？ → そのために何を調べてみる？

最後に: レポート課題について

s-またはp-ブロック元素の化合物の化学に関する2018年以降の論文を読み、
(論文はこれらの原子が直接反応や物性に関わることを観測しているものを選んでください
例: 新奇典型元素化合物の合成・典型元素の酸化還元・典型元素の関わる光電子物性・典型元素触媒、など)
以下の点に関して講義資料と同様、A4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、
WORDおよびPDFの両方を2019/11/9(土)までに山下へメールで提出

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

以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要です

- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？(イントロ参考文献の半分以上はまとめよう)
TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明の形でまとめる。総説等は図不要。入手不可な文献は省略可。
- ・この論文において得られた結果は何か？論文に出てくる結果を全て示せ。
直訳ではなく講義プリントのように図を最大限活用して簡潔に説明せよ。
- ・得られた結果を説明するための他の実験を提案し、
それで何がわかるかを理由と共に説明せよ。参考文献があると尚良い。
- ・自分ならこの論文をどう改良してさらに次のアプローチを考えるか？
その目的およびそれが可能な根拠を明確に示して説明せよ。
またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文や
SciFinderから探して実現可能性に関して論ぜよ。

ただし他の人と論文が重なってはダメです。

読むべき論文を決定した時点で山下へメールしてテーマの妥当性・重複の有無を確認すること。

メール本文に論文タイトルを書き、該当PDFを添付してメールを送って下さい。

山下のOKが出てからレポート作成を開始してください(半日以内には返信します)。

早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。

ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションを推奨しますが

最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます
(=全員Aも全員Eもありうる)

採点済み過去レポートを以下ウェブサイトにあります。

パスワードは全て3335

<http://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/docs.html>