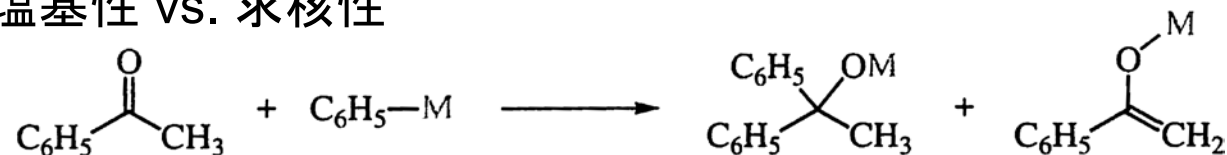
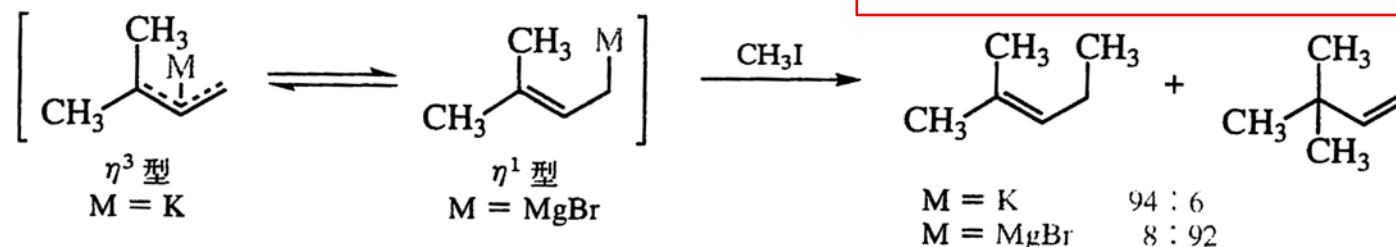


1,2族有機金属化合物: 金属の効果

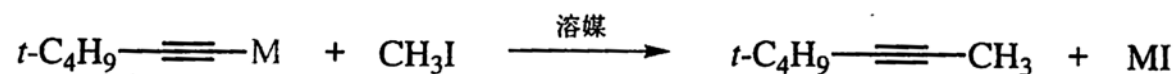
塩基性 vs. 求核性



位置選択性



相対反応速度

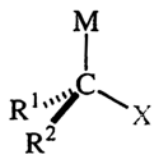


(C₂H₅)₂O 中の反応性序列
THF 中の反応性序列

M = Li < Na < K < Cs
M = Li ≫ Na < K < Cs



1,2族有機金属化合物: α 位置換基の効果



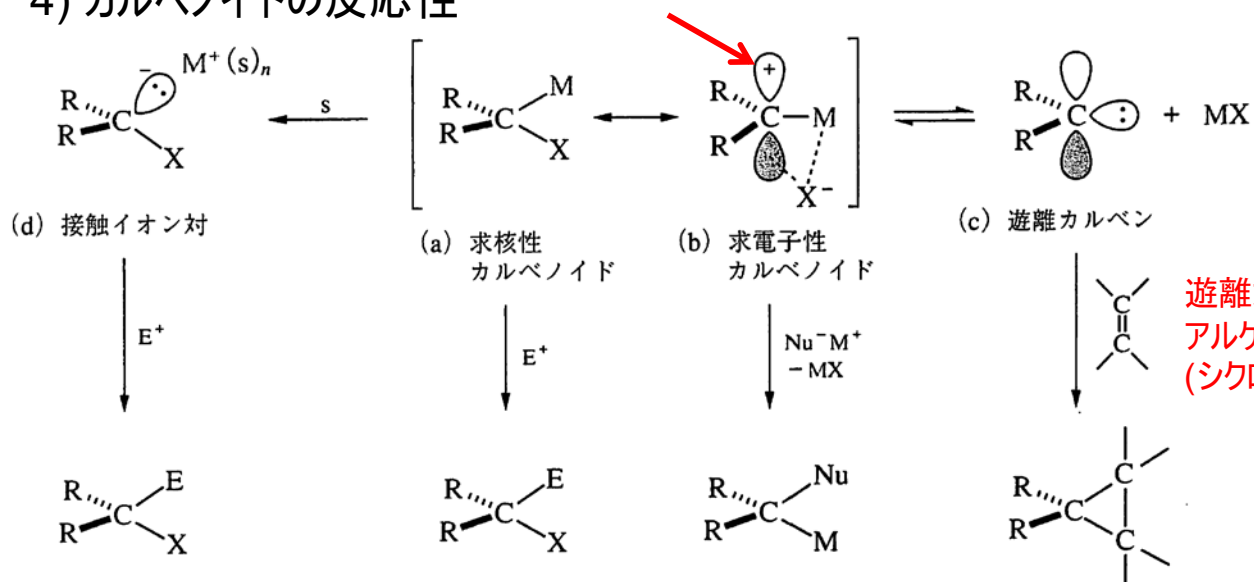
- 1) 共鳴効果により炭素上の負電荷を安定化
($X = \text{COR}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{P}(\text{O})(\text{OR})_2, \text{SOR}, \text{SO}_2\text{R}, \text{BR}_2$)
- 2) 誘起効果により炭素上の負電荷を安定化
($X = \text{OR}, \text{NR}_2$)
- 3) 負の超共役効果により炭素上の負電荷を安定化
($X = \text{SiR}_3, \text{SR}, \text{SeR}$)
- 4) 脱離しやすくカルベノイド性をもたらす置換基
($X = \text{halogen}, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OR}$)

2) 誘起効果 (カルボアニオンの安定性: 1級 > 2級 > 3級)



4) カルベノイドの反応性

空軌道が求核種を受け入れ



脱離基の性質により
求核性および求電子性の
カルベノイドの2種がある

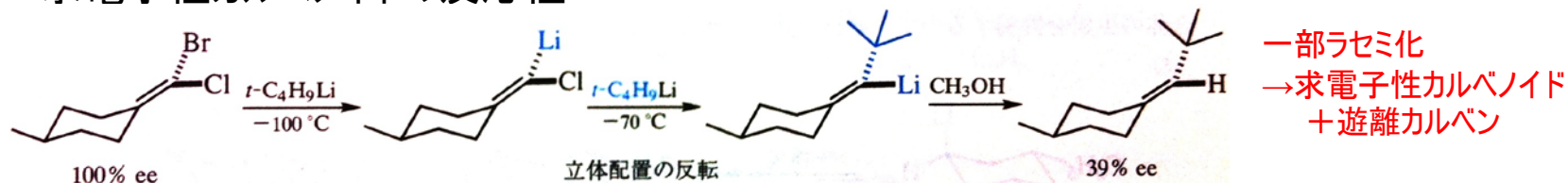
遊離カルベンは
アルケンと反応
(シクロプロパン化)

CHCl_3 と KOH で
 CCl_2 カルベンが発生
→アルケンとの反応で
ジクロロシクロプロパン生成

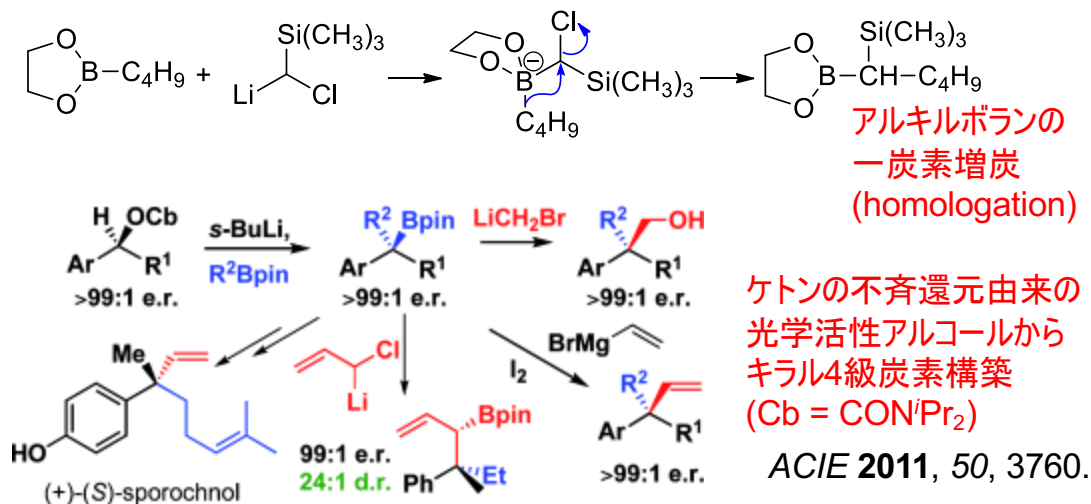
※

1,2族有機金属化合物:カルベノイドの反応性

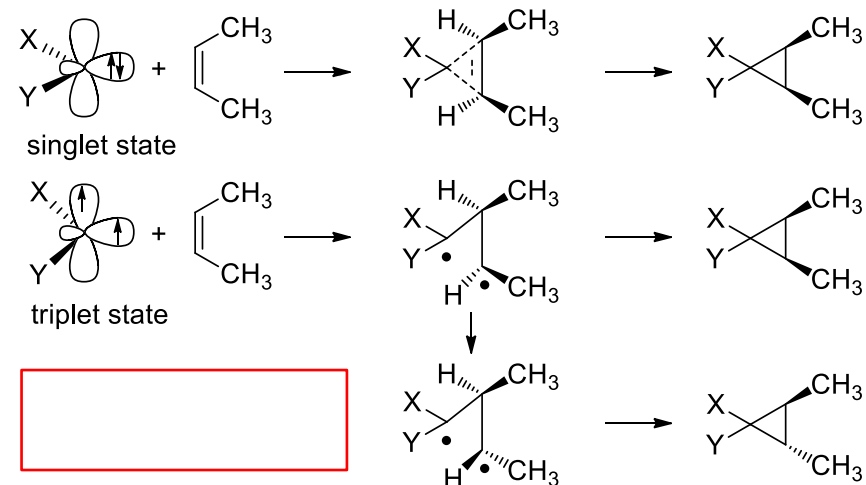
求電子性カルベノイドの反応性



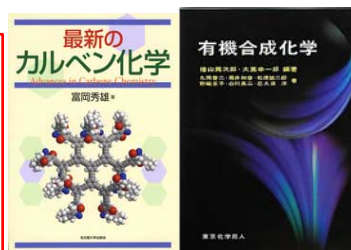
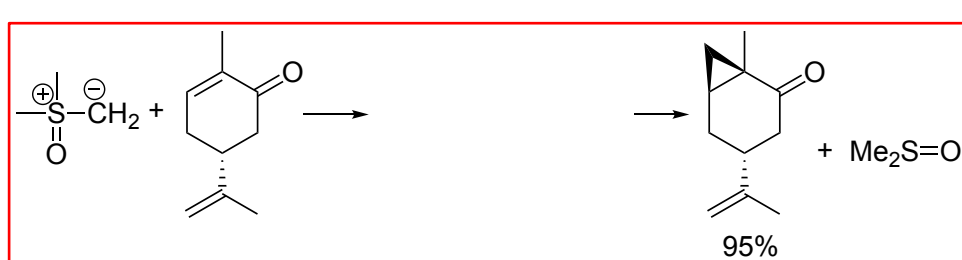
求核性カルベノイドの反応性



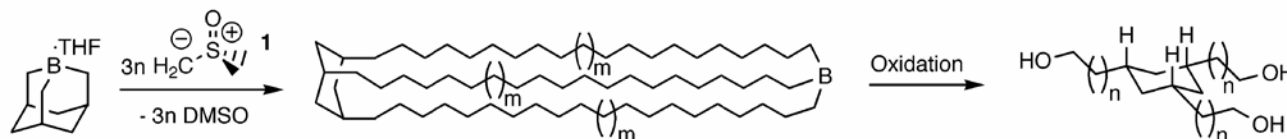
参考:遊離カルベンのスピン多重度



参考:イリドもカルベノイドとして作用する



最新のカルベン化学 富岡秀雄 著
名古屋大学出版会 ISBN 9784815806064
有機合成化学 檜山爲次郎・大嶋幸一郎 編著
東京化学同人 ISBN 9784807907601



カルベノイドの連続homologationによる
分子量分布が狭いポリマーの合成

JACS 2003, 126, 12179.

明日の授業(第6回)について(研究提案へ向けての訓練)

以下の論文1報を隅々まで読んでくること(1-2時間はかけよう)

Gilhula, J. C.; Radosevich, A. T.

Tetragonal phosphorus(v) cations as tunable and robust catalytic Lewis acids.

Chem. Sci. **2019**, *10*, doi: 10.1039/C9SC02463H.

論文を読む際の注意

タイトルと概要を何度か読む

背景となる参考文献はその概要を読んで自分の言葉(一言でよい)でまとめる

論文に書かれている全ての反応式・全てのグラフの縦軸と横軸の定義・全ての略号の意味に加えて

Supporting Informationも含めて化合物データ・各種スペクトルの解釈・分子構造情報の詳細・

光電子物性などを理解すると共に、本文に戻って化合物そのもの位置づけ・論文そのものの位置づけを再確認

これらのことより、以下について自分なりにまとめてくる(第6回講義で解説・上記ウェブサイトにも例あり)

- ・この論文は化学全体の中でどの分野のものか？
- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
- ・この論文において何がこれまでの報告と違うのか？
- ・それはどのような工夫によって得られたものか？

以下は第7回の講義では当てられたら答えるようにしておくこと

- ・得られた結果を説明するための実験は他に考えられるか？
- ・自分ならこの論文に何を足してさらに次のアプローチを考えるか？
またそのアプローチに対して必要な他の事実はあるか？
あるならそれはどの論文に書いてある？この段階で文献検索が必要。

これらが研究提案を行う上で重要な手順ですので第7回の講義で身につけて下さい

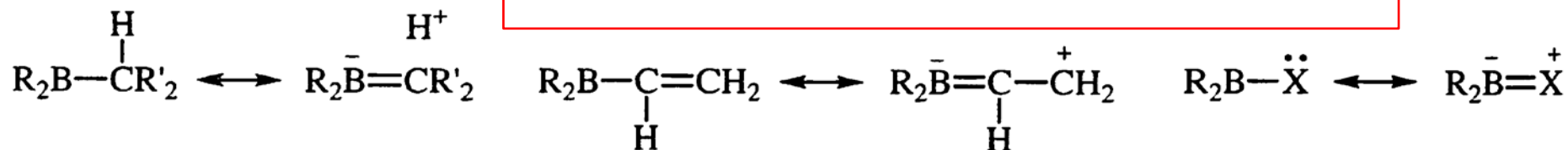
講義の最後にはレポートを課します(採点済過去レポートも上記ウェブサイトにも置いておきます)

必要な参考文献PDF、他の論文紹介、
採点済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>

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

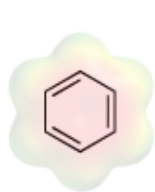


超共役

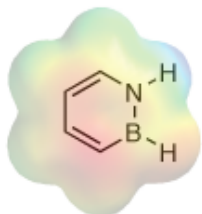
$p\pi-p\pi$ 共役

$p\pi-n$ 共役

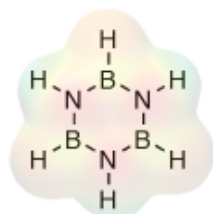
無機ベンゼン: ボラジン



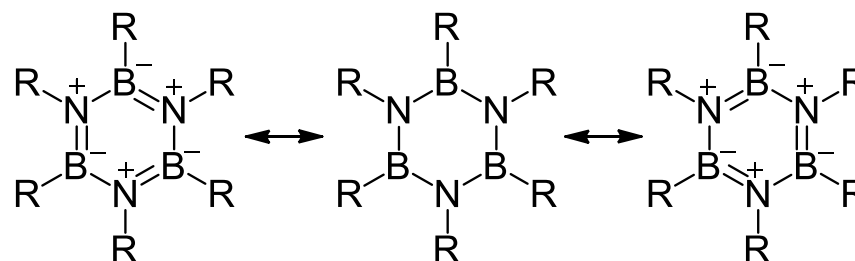
benzene



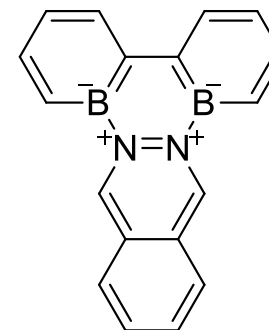
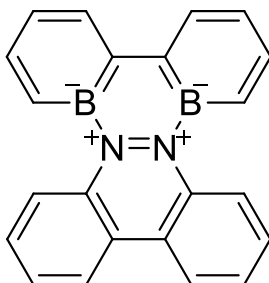
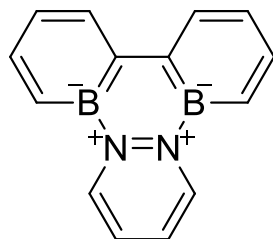
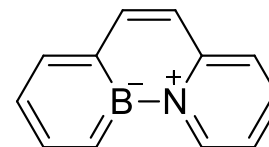
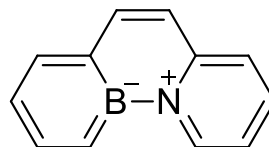
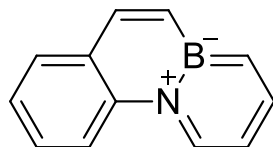
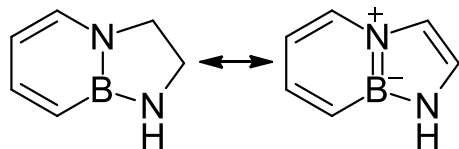
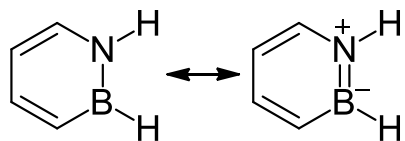
1,2-dihydro-
1,2-azaborine



borazine



部分BN化芳香族分子



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

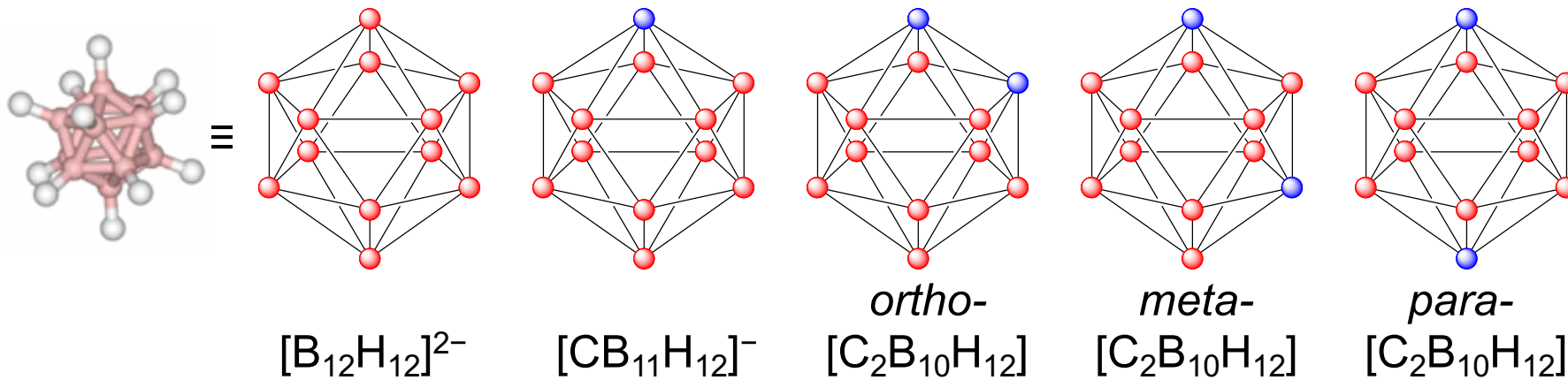
ACIE **2009**, *48*, 973.

JACS **2011**, *133*, 11508.

極性の高いBN結合により
特異な光物性を示す

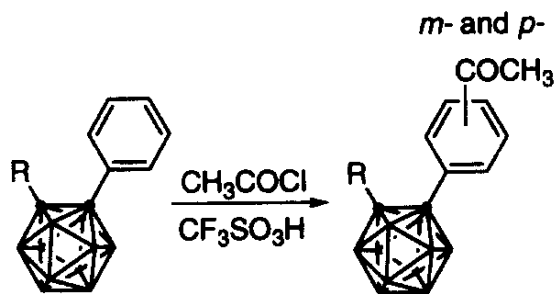
13族有機金属化合物:ホウ素クラスター①

カルボラン:炭素含有ホウ素クラスター

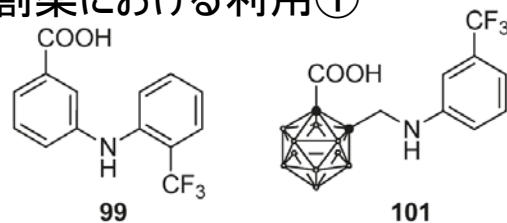


カルボランの応用

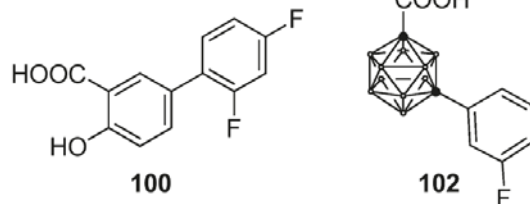
中性 $[C_2B_{10}H_{12}]$ を
ベンゼン環の代わりに利用



創薬における利用①



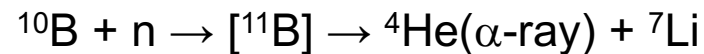
抗炎症薬



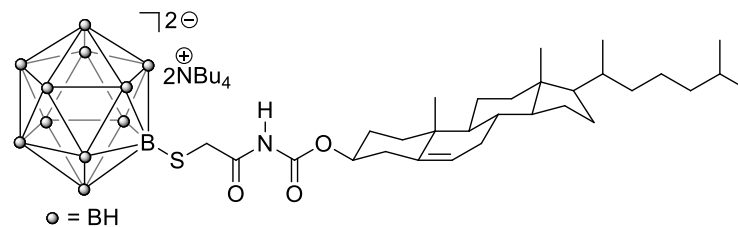
アミロイド合成阻害剤

創薬における利用②

BNCT = Boron Neutron Capture Therapy



ガン治療に期待されている



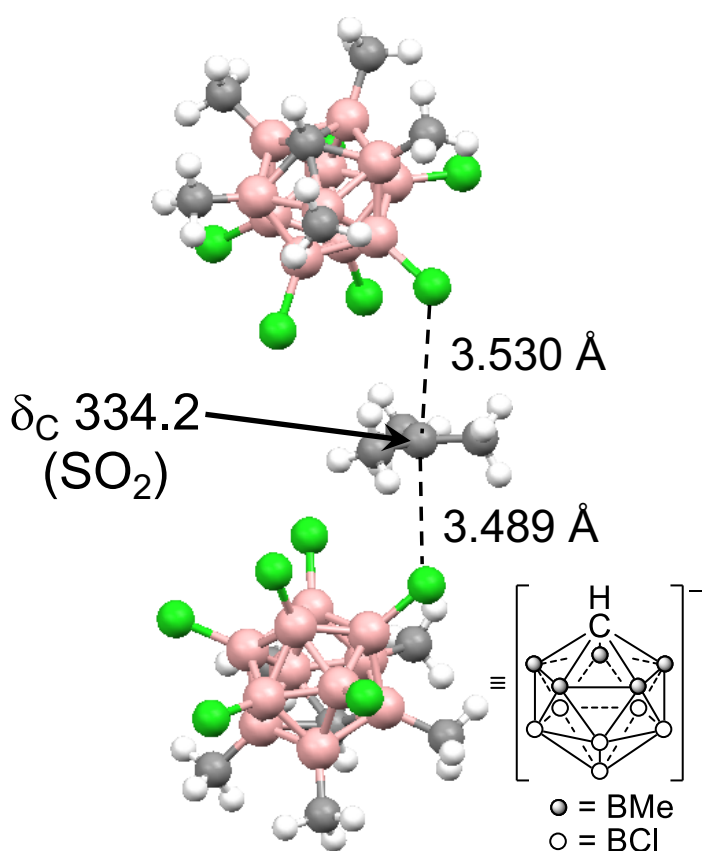
13族有機金属化合物：ホウ素クラスター②

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

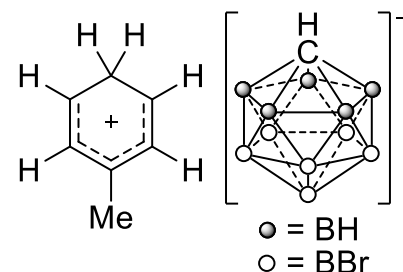
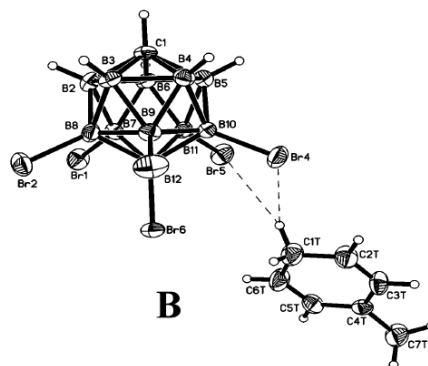
(1) *tert*-Buカチオンの構造解析

(2) Wheland中間体モデル

(3) カルボラン酸(最強の酸)



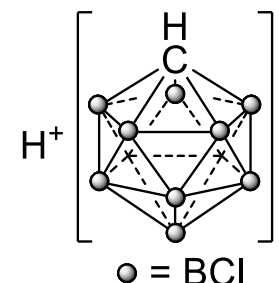
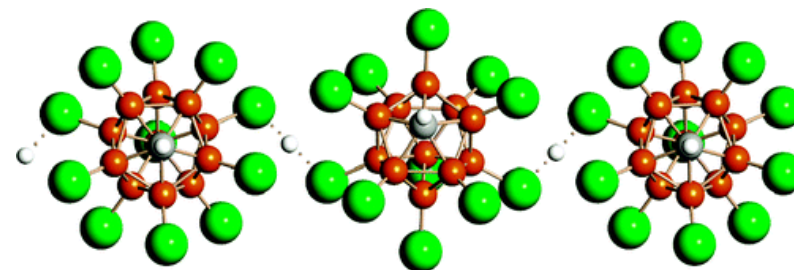
C-CH₃ = 1.429(4)–1.459(4) Å
ACIE 2004, 43, 2908.



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.



JACS 2005, 127, 7664.

JACS 2006, 128, 3160.

(4) フラーレンC₆₀のプロトン化

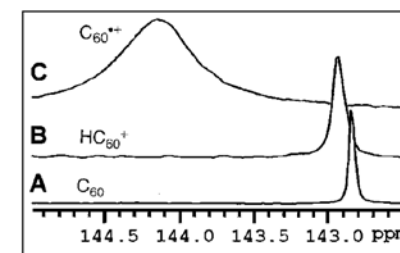
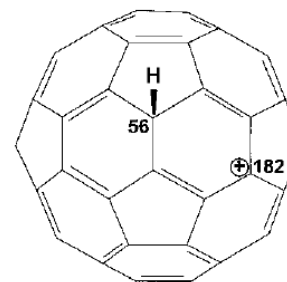
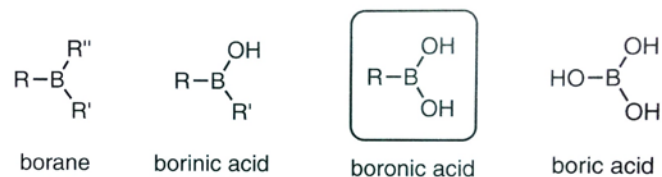


Fig. 4. Solution ¹³C NMR spectra of (A) C₆₀ in ODCB, (B) HC₆₀⁺ in ODCB, and (C) C₆₀⁺⁺ in TCE.

Science 2000, 289, 101.

13族有機金属化合物: ボロン酸の化学

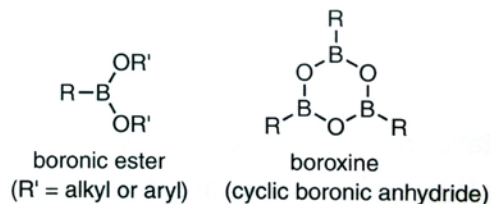
ボロン酸: 炭素置換のホウ酸誘導體



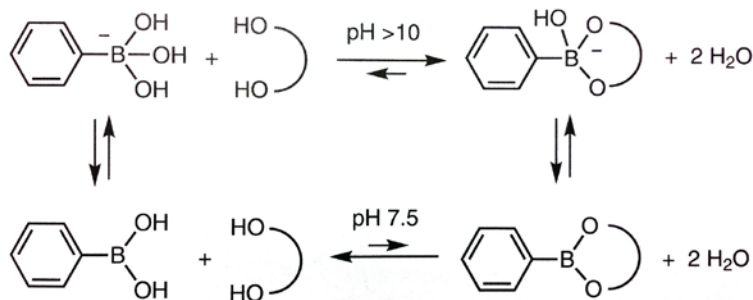
水素結合二量体



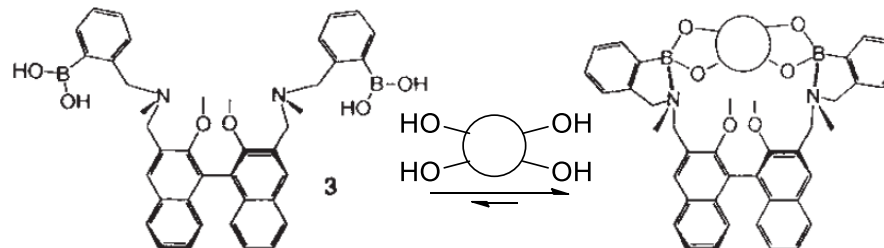
水と反応してプロトンを放出(=酸性)



ジオールとの環状エステル形成は速い



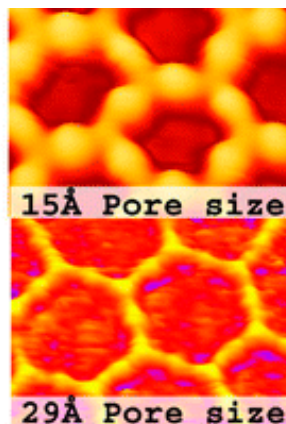
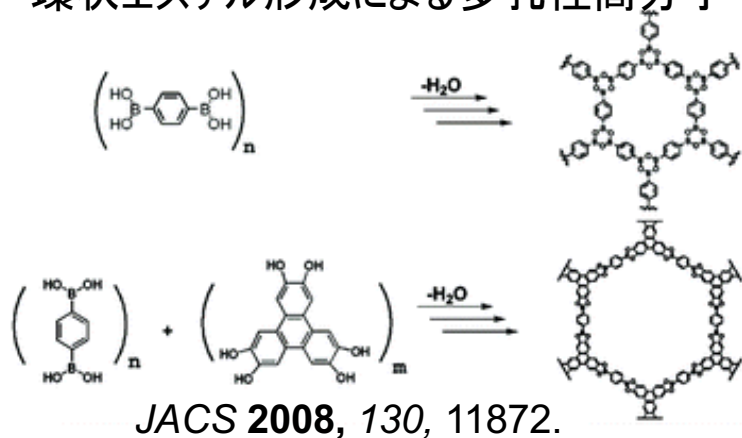
環状エステル形成の応用: 糖の分子認識



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

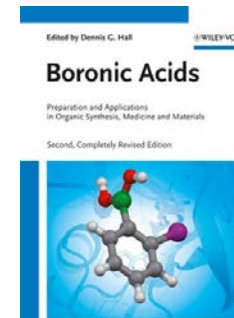
Nature **1995**, 374, 345.

環状エステル形成による多孔性高分子



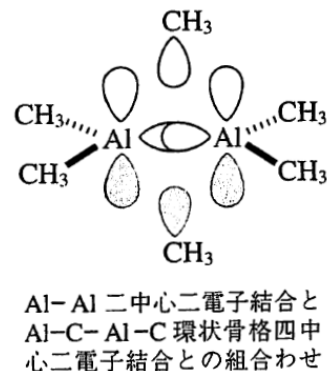
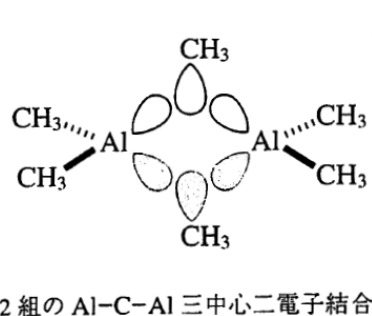
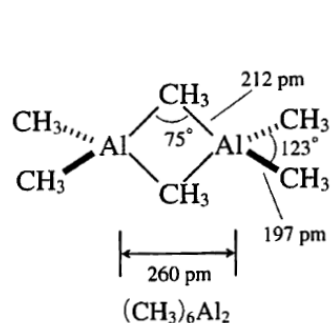
可逆反応で自発的に平衡が移動
 共有結合で形成される多孔質

Boronic Acids
 Ed by Deniss 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

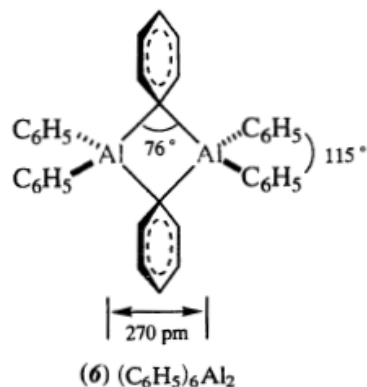
アルキルアルミニウムの構造



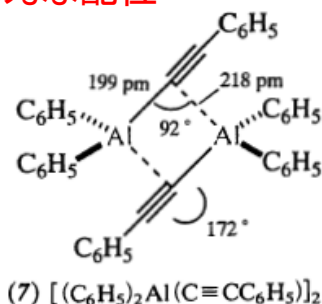
Al-Al単結合の記述に関しては議論が分かれるところ

アルキル基が大きければ二量体になりにくい

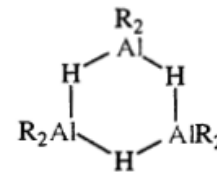
フェニル基は架橋しやすい



アルキニル基はそのまま配位

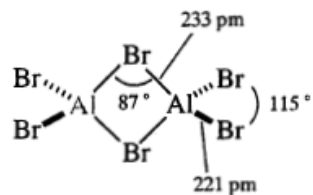


分子間で架橋構造を形成する

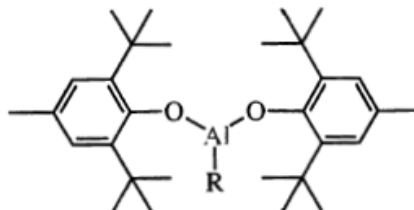


R = C₂H₅, (CH₃)₂CHCH₂ など

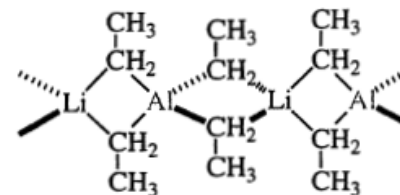
(8) (R₂AlH)₃ の水素架橋三量体構造



(9) Al₂Br₆. 架橋 Al-Br 結合はすべて二中心電子結合である



(10) 嵩高い立体保護基によって単量体として存在する例

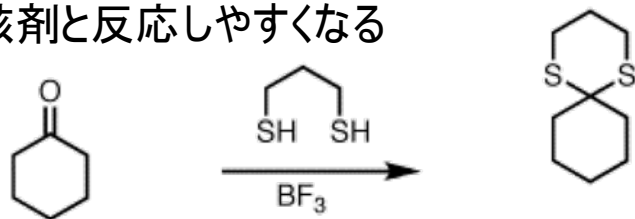


(11) [LiAl(C₂H₅)₄]_n

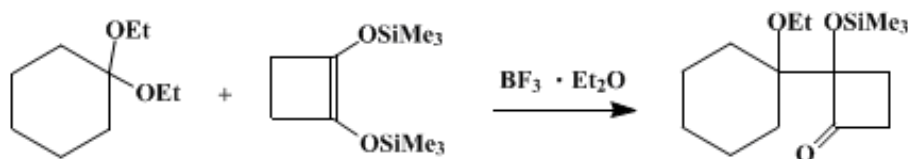


13族有機金属化合物:ルイス酸触媒①

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



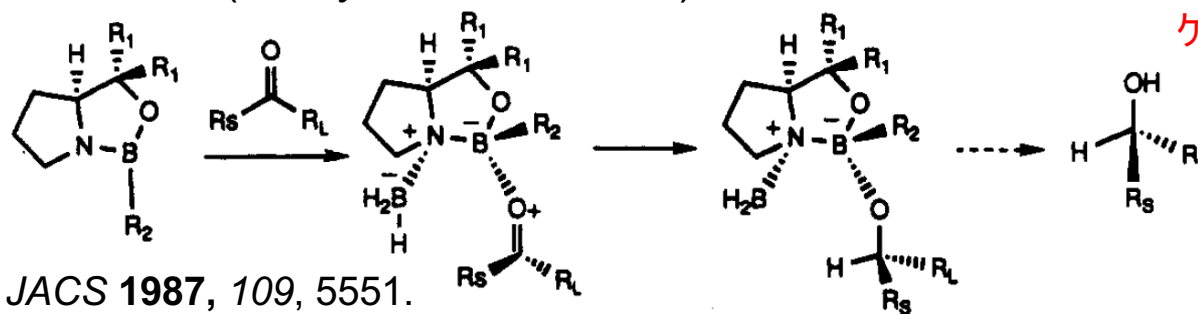
応用:向山アルドール反応



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



応用: CBS(Corey-Bakshi-Shibata)還元反応

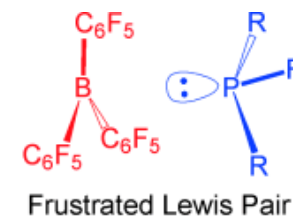
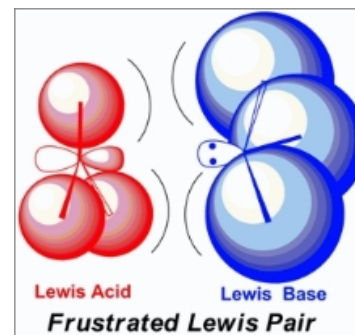


JACS **1987**, 109, 5551.

ボラン(BH₃)は当量使用しているが
オキサザボロリジンは触媒量

応用: Frustrated Lewis Pairs

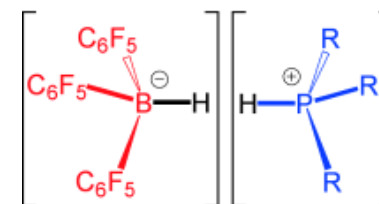
立体障害により互いに反応しないルイス酸と
ルイス塩基は他の化合物と特異な反応をする



Frustrated Lewis Pair

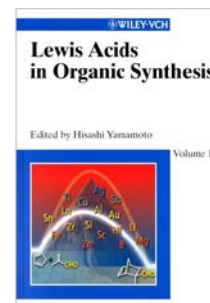


ACIE **2010**, 49, 46.



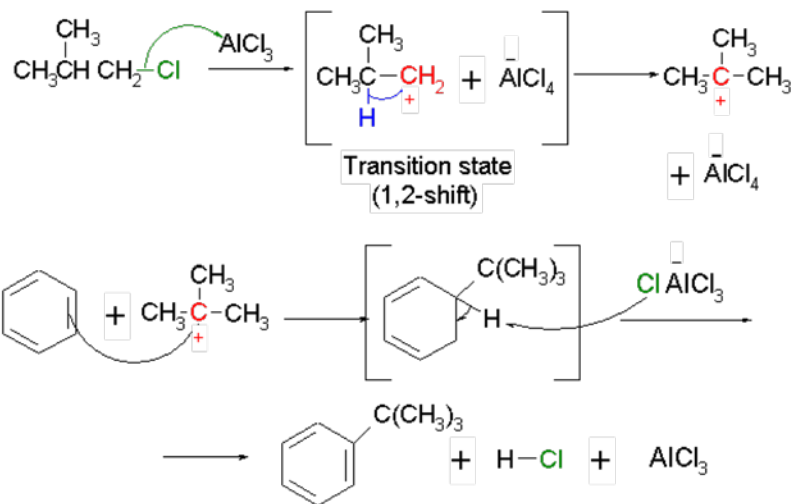
遷移金属錯体を使うことなく
イミン・ニトリル・アジリジンや
芳香族炭化水素・アルケン
ケトンを水素化する

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

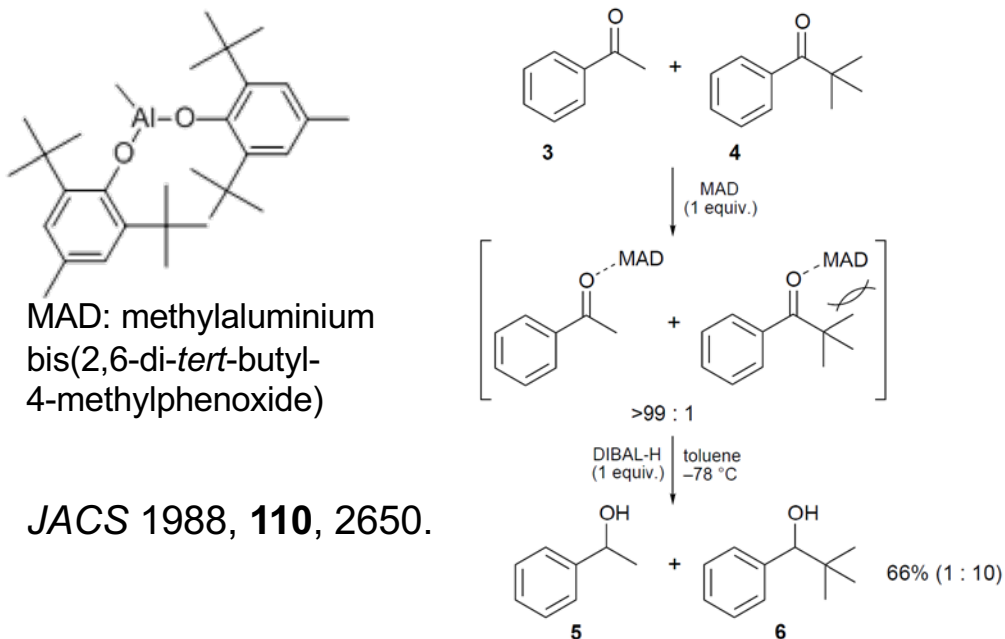


13族有機金属化合物:ルイス酸触媒②

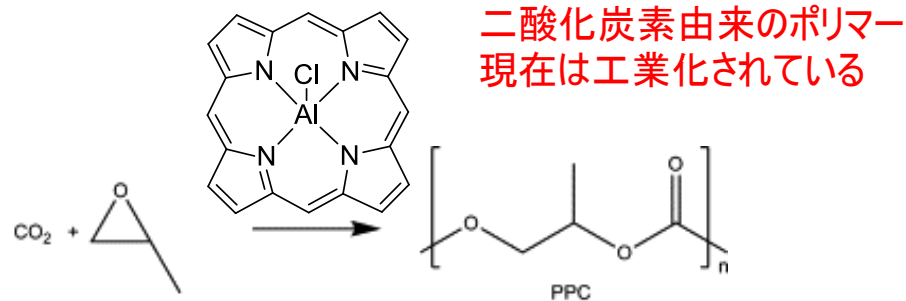
基本: Friedel-Craftsアルキル化反応



応用: ケトンの官能基選択的水素化

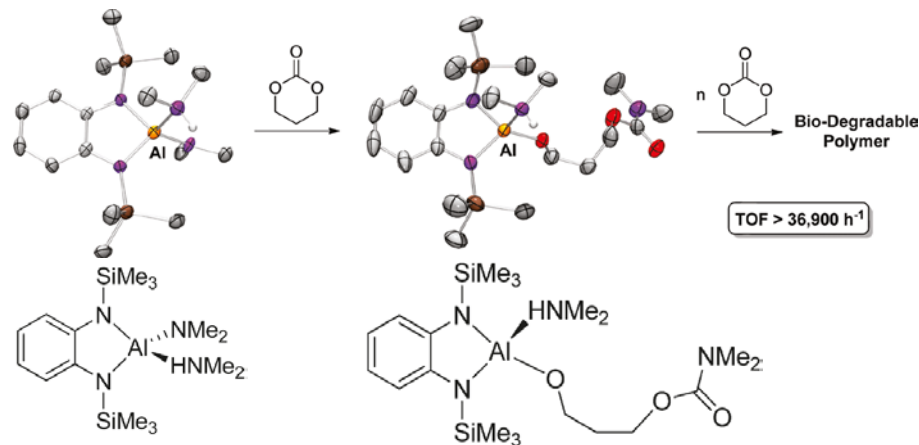


応用: エポキシドの開環・二酸化炭素の反応
を通じた交互共重合で生分解性ポリマー合成



Makromol. Chem. **1969**, 130, 210.

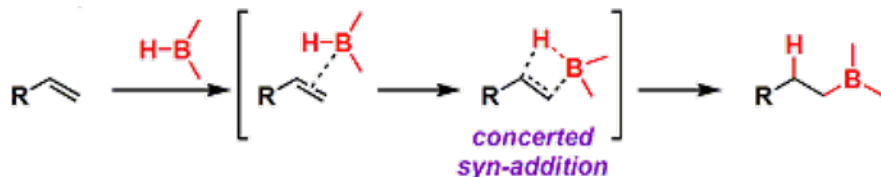
応用: 二酸化炭素から導いた環状炭酸エステルの開環重合反応で生分解性ポリマー合成



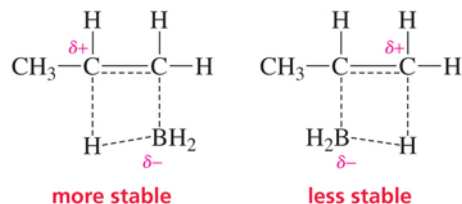
Organometallics **2011**, 30, 3217.

13族有機金属化合物:ヒドロメタル化

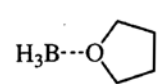
ヒドロホウ素化



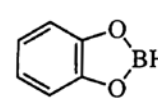
<http://www.chem-station.com/odos/2009/06/brown-brown-hydroboration.html>



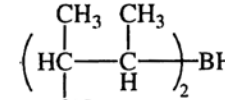
代表的なヒドロホウ素化反応剤



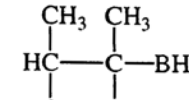
$\text{H}_3\text{B} \cdots \text{S}(\text{CH}_3)_2$



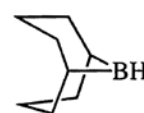
カテコールボラン
反応性低い



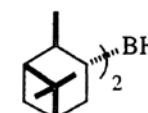
ジシamilボラン



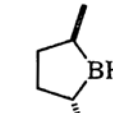
テキシルボラン



9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン

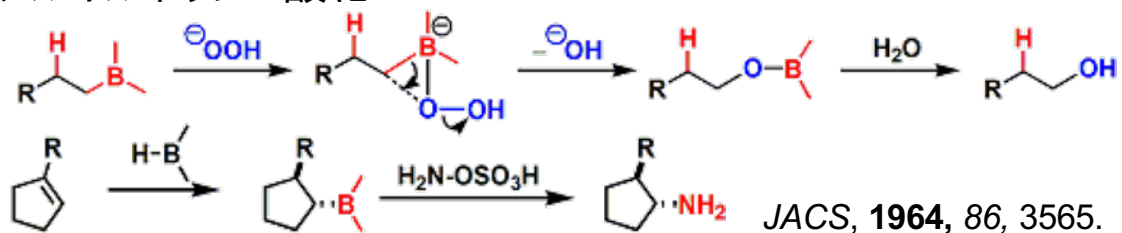


ジイソピノカンフェイルボラン
不斉ヒドロホウ素化

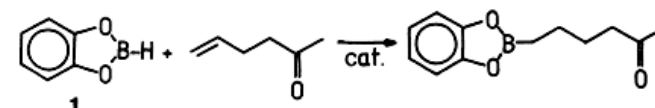


(R,R)-2,5-ジメチルボラン
不斉ヒドロホウ素化

アルキルボランの酸化



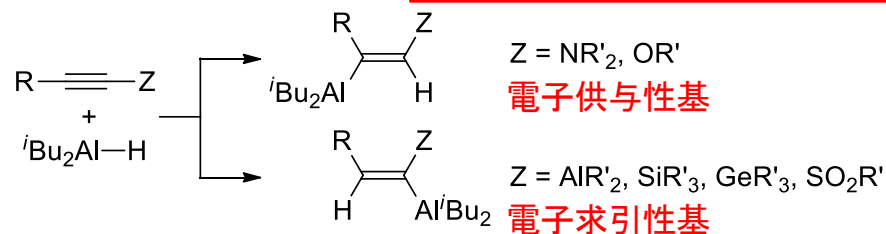
触媒的ヒドロホウ素化



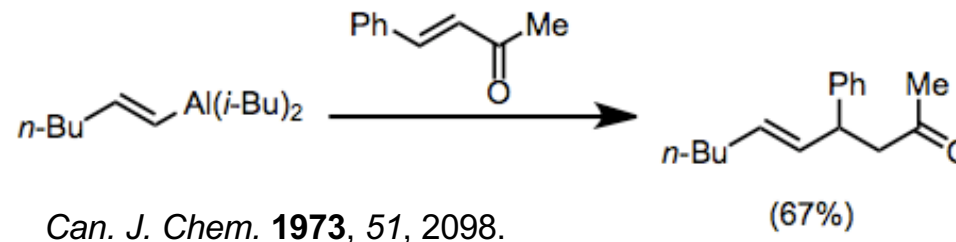
cat = $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ACIEE 1985, 24, 878.
0.05 mol%, 20 min, 83%

活性種はRh-B結合を持つ錯体

ヒドロアルミニウム化

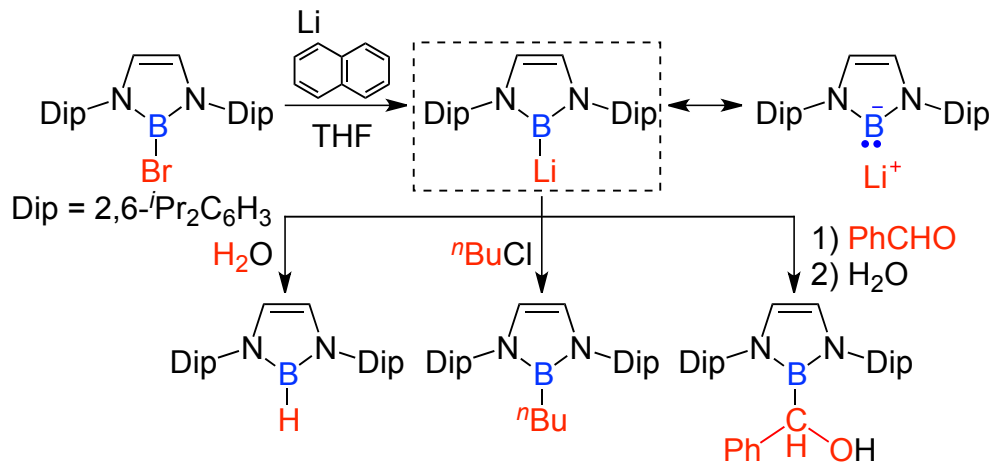


アルケニルアルミニウムの反応

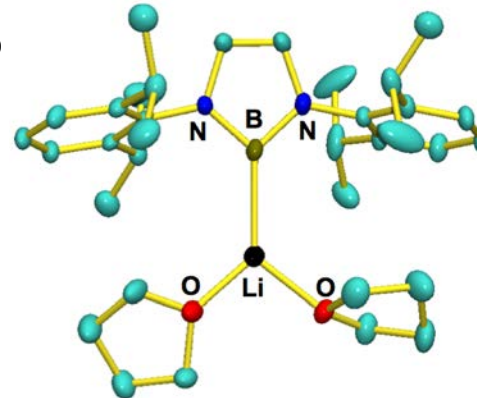


求核的な13族元素化合物

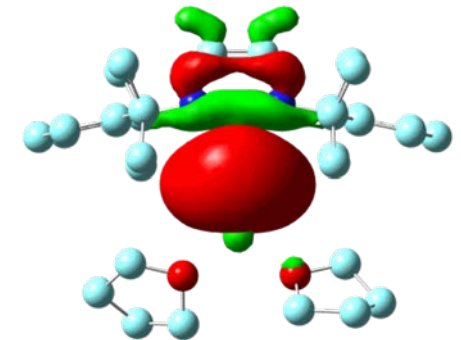
アルキルリチウムのホウ素版：ポリルリチウム



結晶構造

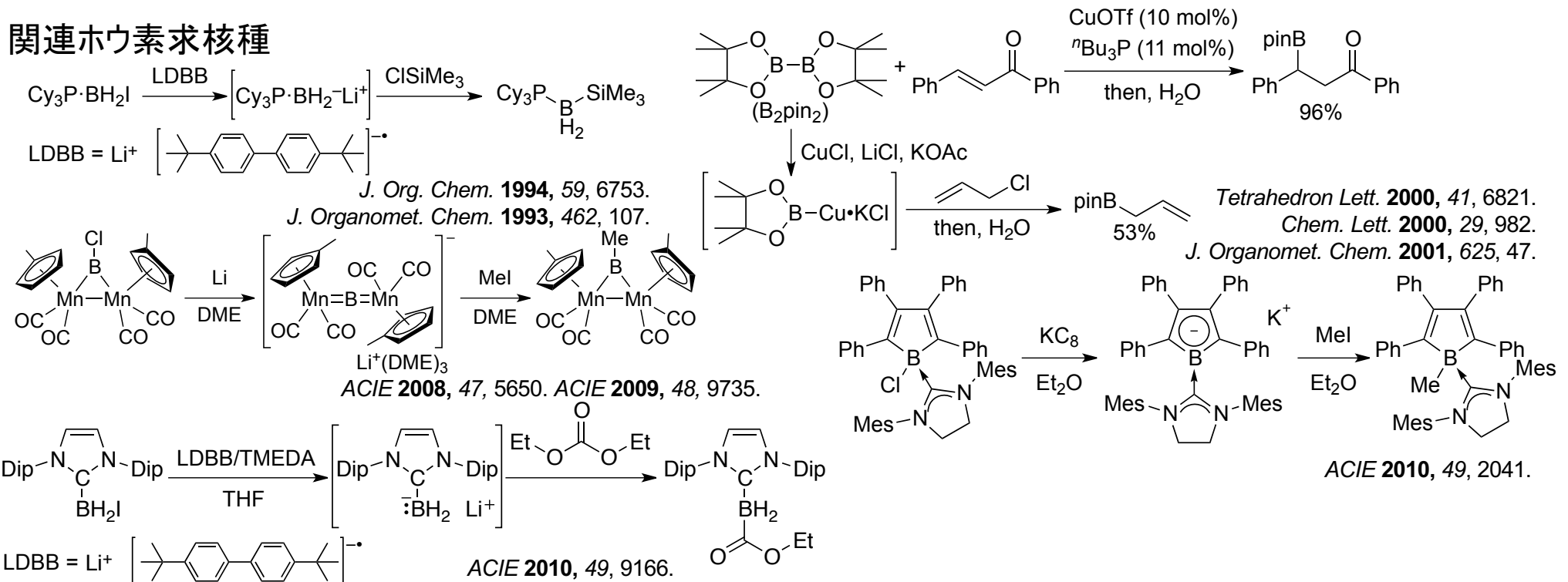


HOMO



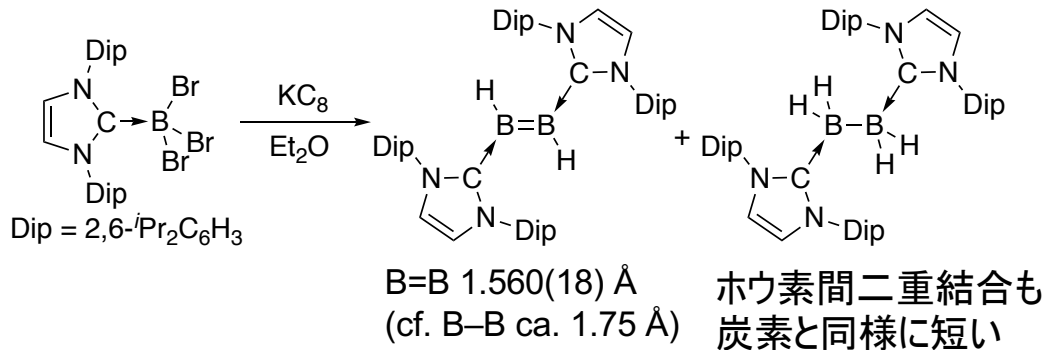
Science **2006**, 314, 113. *ACIE* **2007**, 46, 6710. *JACS* **2007**, 129, 9570. *ACIE* **2008**, 47, 6606. *JACS* **2008**, 130, 16069. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 802. *JACS* **2009**, 131, 14162. *JACS* **2010**, 132, 11449. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5888. *ACIE* **2011**, 50, 920. *Eur. J. 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

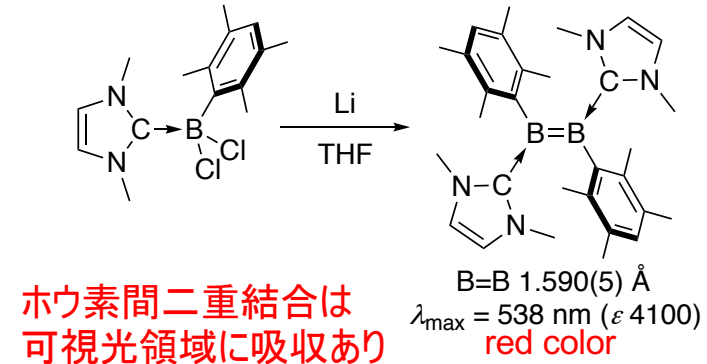


ホウ素間多重結合

ホウ素間二重結合化合物

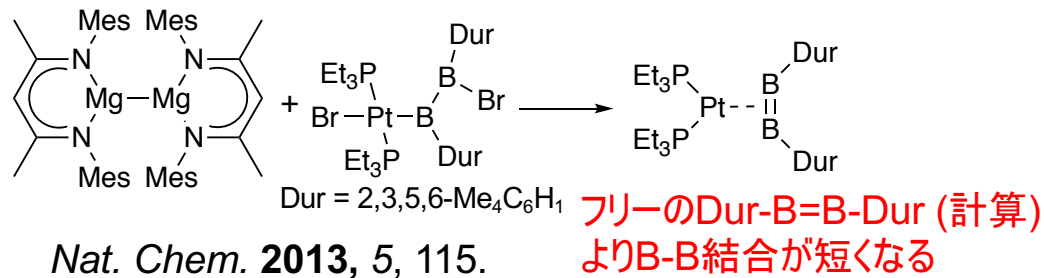


JACS 2007, 129, 12412. JACS 2008, 130, 3298.

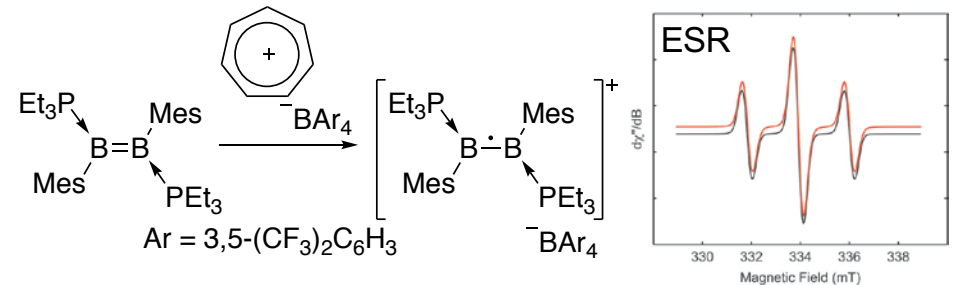


ACIE 2012, 51, 9931.

ホウ素間二重結合化合物の異常性

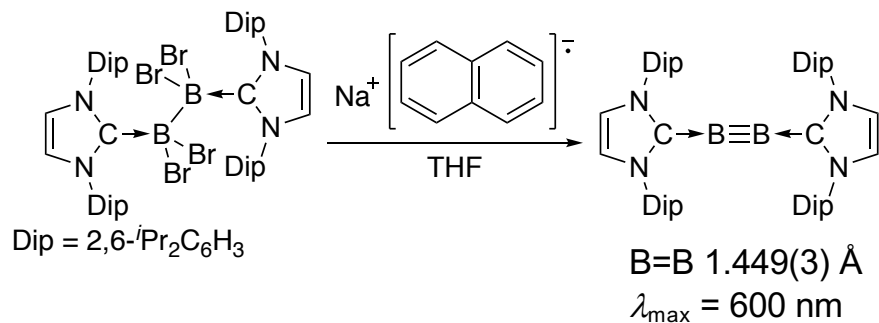


Nat. Chem. 2013, 5, 115.



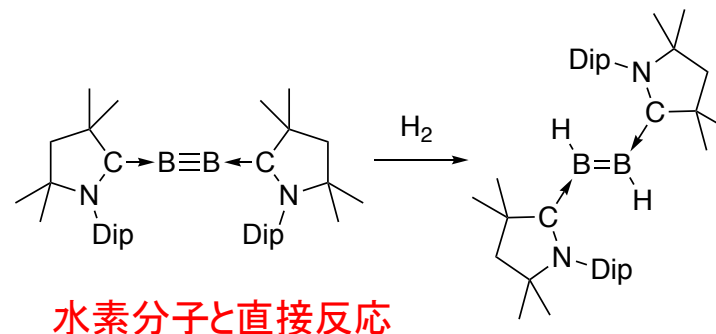
ACIE 2014, 53, 5689.

ホウ素間三重結合化合物



Science 2012, 336, 1420.

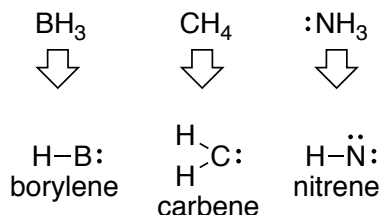
ホウ素間三重結合の異常性



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

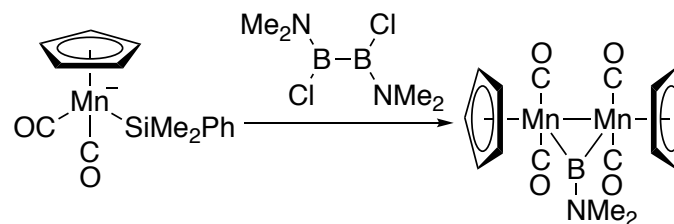
低酸化数ホウ素化合物: ポリレン

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
高反応性中間体とされている

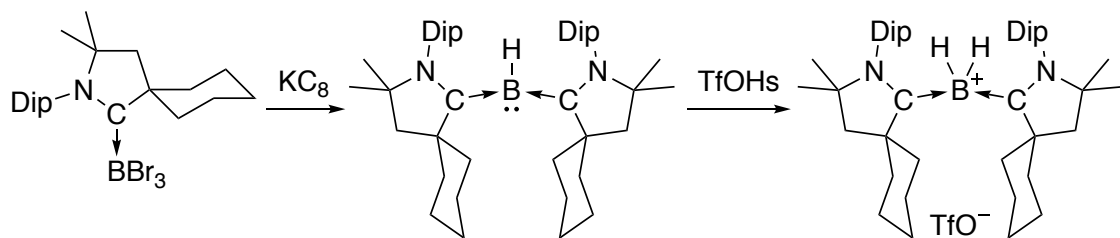
錯形成により安定化されたポリレン



錯体へ配位して
安定化した最初の例

ACIE 1995, 34, 825.

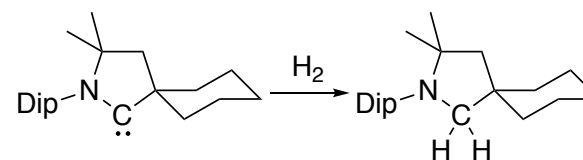
ルイス塩基の配位で安定化されたポリレン



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.

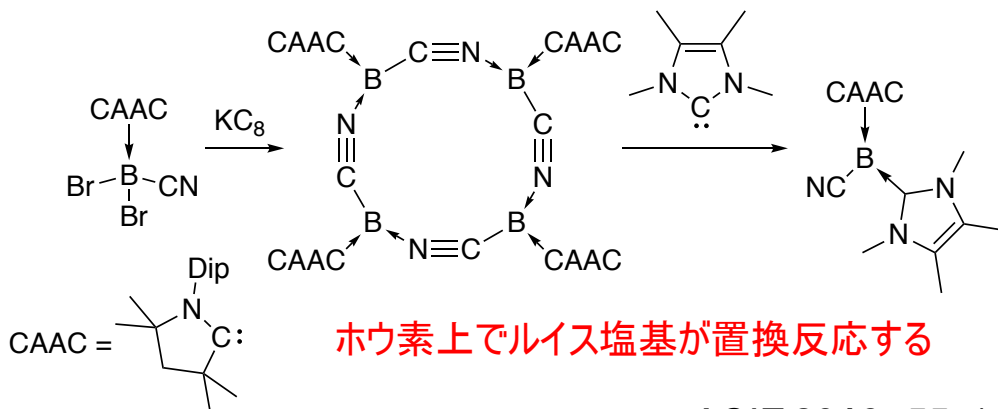
Cf. CAAC (cyclic alkyl(amino)carbene)



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.

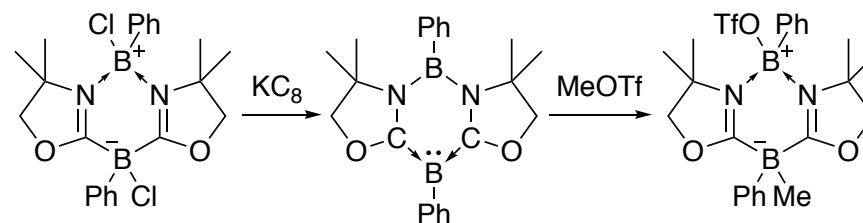
ルイス塩基安定化ポリレン上での置換反応



ホウ素上でルイス塩基が置換反応する

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

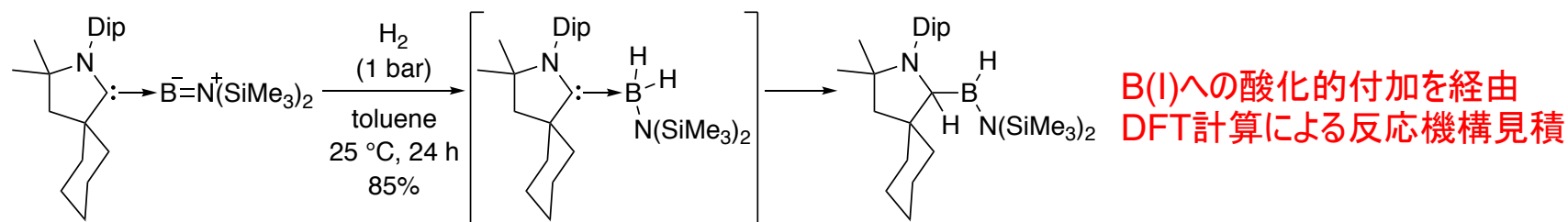


下のホウ素がルイス塩基、上がルイス酸

Nat. Commun. 2015, 6, 7340.

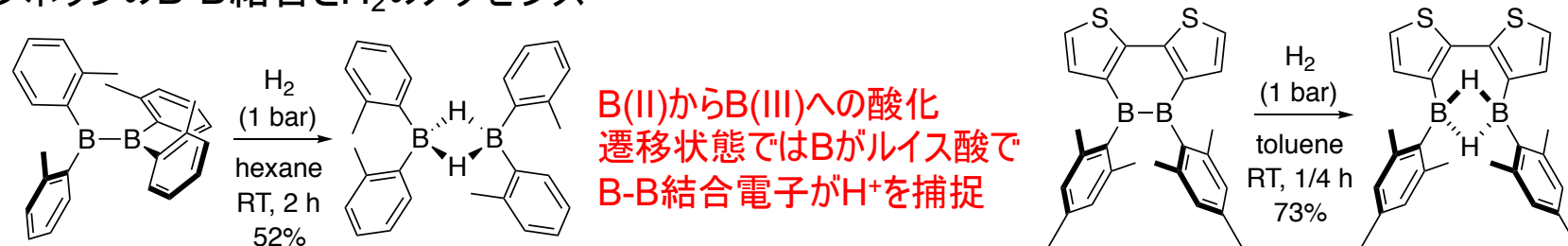
低酸化数ホウ素化合物による小分子反応

ルイス塩基安定化ボリンへのH₂の酸化的付加



Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 13159.

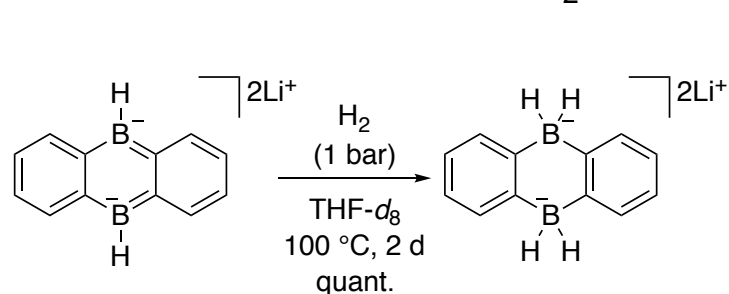
ジボランのB-B結合とH₂のメタセシス



J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 2593.

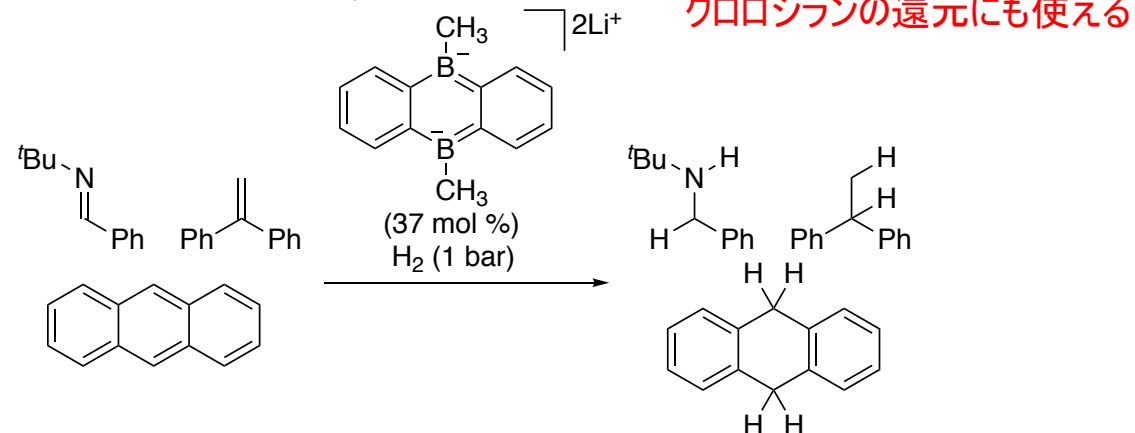
Chem. Lett. **2017**, *46*, 1714.

ジボラアントラセンジアニオンへのH₂付加



Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 14067.

触媒的水素化への展開



J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 6082.

3族有機金属化合物:ランタノイド類の性質

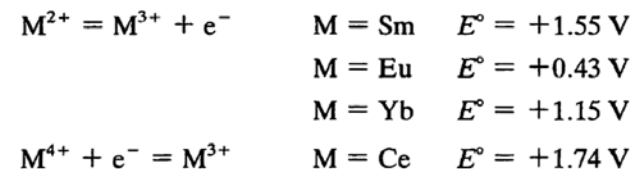
表 8・5 希土類元素の性質

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	プラセオジウム	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	101.3
60	ネオジウム	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

† 6配位.

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



イオン半径について

ランタノイドのイオン半径は

遷移金属よりも大きいので
高配位構造をとりやすい

中心金属の磁性について

f電子が不対電子となる場合は
中心金属が常磁性となる

有機金属錯体について

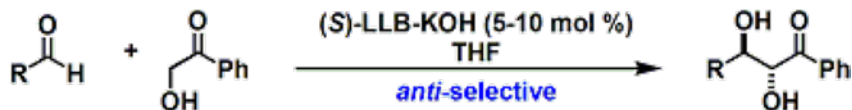
d電子を持たないので
p逆供与配位子と相互作用しにくい

→

→

3族有機金属化合物:ランタノイド類の利用

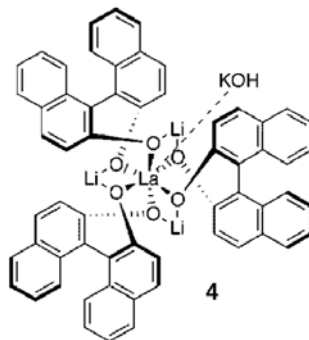
触媒的直接不斉アルドール反応



JACS 2001, 123, 2466.

大学院講義有機化学II p199-

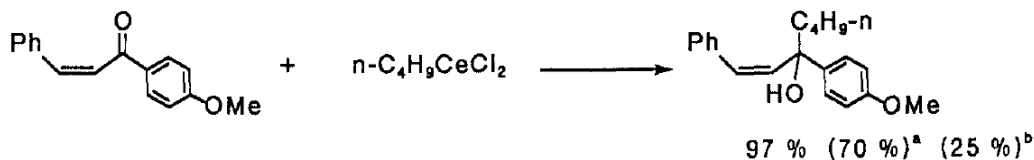
基質のLaおよびLiへの配位により立体選択性が発現



78-92% yield
dr = 2:1 - 5:1
90-95% ee

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



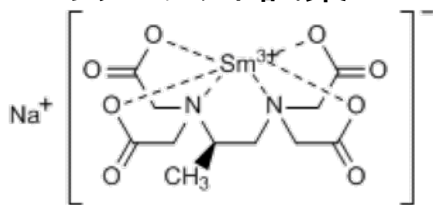
^aLithium reagent. ^bGrignard reagent

大学院講義有機化学II p35-

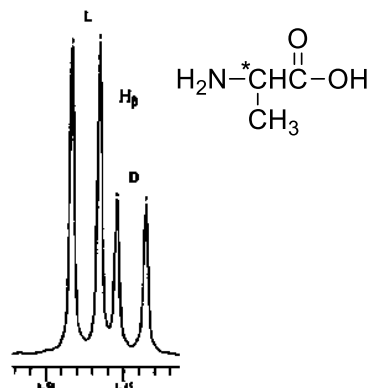
J. Organomet. Chem. 1985, 285, C21.

RLiとCeCl₃を混合することでRCeCl₂が調製可能

キラルシフト試薬

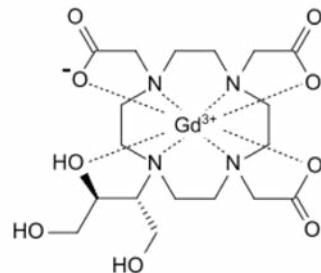


アラニンのD/L混合物
+キラルシフト試薬の
¹H NMRスペクトル(メチル領域)

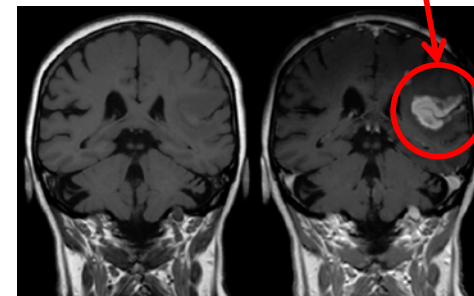


金属上の不対電子スピント
¹H核スピンの相互作用で
それぞれの光学活性体の
化学シフトが変化する

MRI造影剤



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



このへんが
見やすくなっている



合成化学者の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