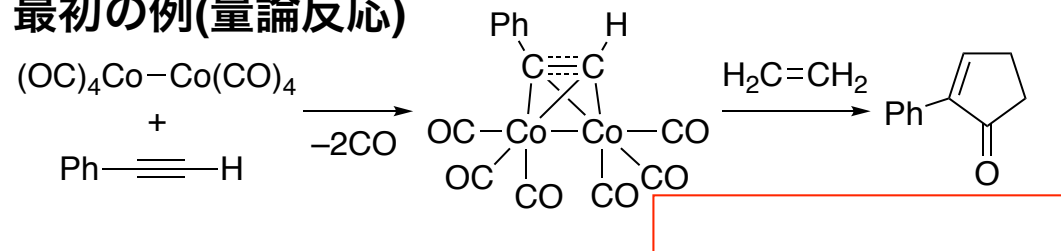


触媒的環化反応

Pauson-Khand反応 ([2+2+1]付加環化反応)

最初の例(量論反応)



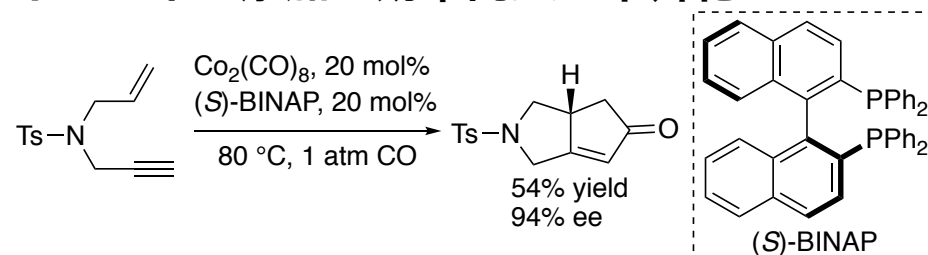
Pauson, P. L.; Khand, I. U., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 2-14.

初期の触媒反応の例

Khand, I. U.; Knox, G. R.; Pauson, P. L.; Watts, W. E. Foreman, M. I., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 977-981.

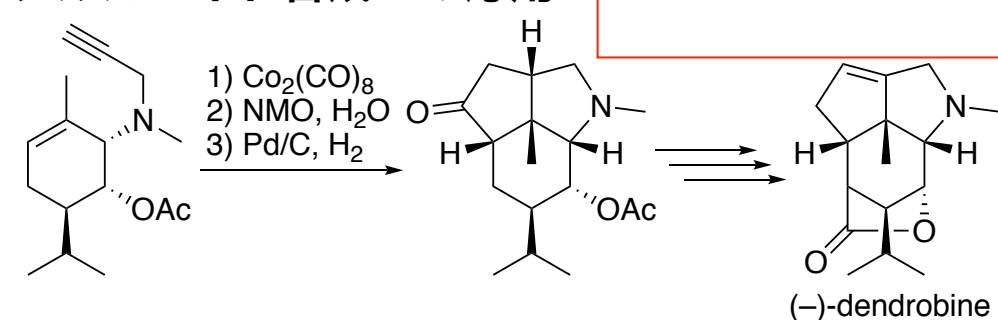
Rautenstrauch, V.; Mégard, P.; Conesa, J.; Küster, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1413-1416.

ホスフィン添加で効率向上&不斉化



Hiroi, K.; Watanabe, T.; Kawagishi, R.; Abe, I. *Tetrahedron Asym.* **2000**, 11, 797-808.

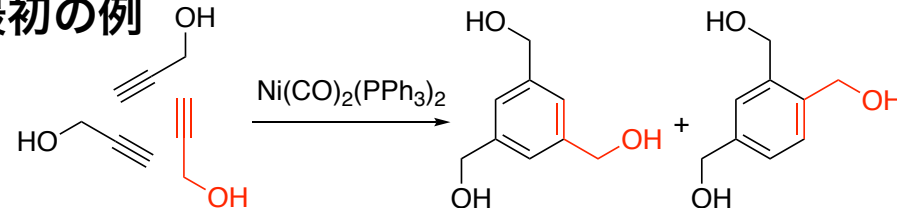
アルカロイド合成への応用



Cassayre, J.; Zard, S. Z., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6072-6073.

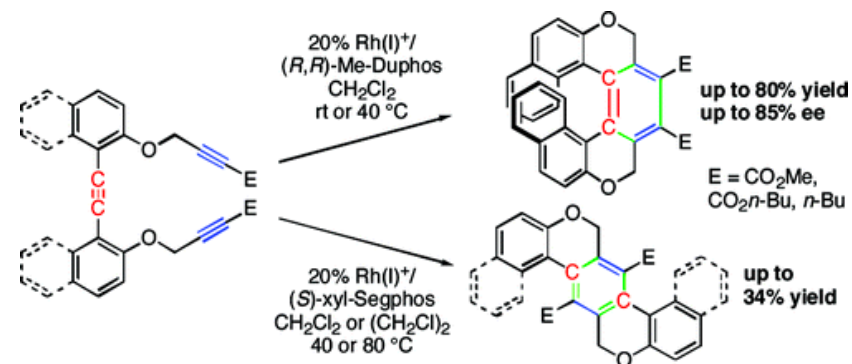
アルキン三量化反応 ([2+2+2]付加環化反応)

最初の例



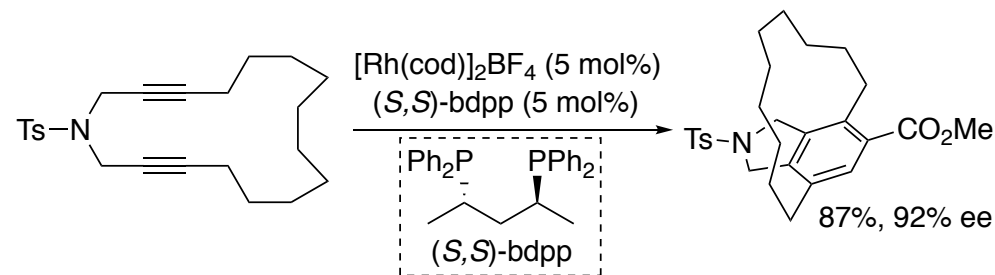
Reppe, W.; Schweckendiek, W. J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104-116.

ヘリセン合成への応用



Tanaka, K.; Kamisawa, A.; Suda, T.; Noguchi, K.; Hirano, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12078-12079.

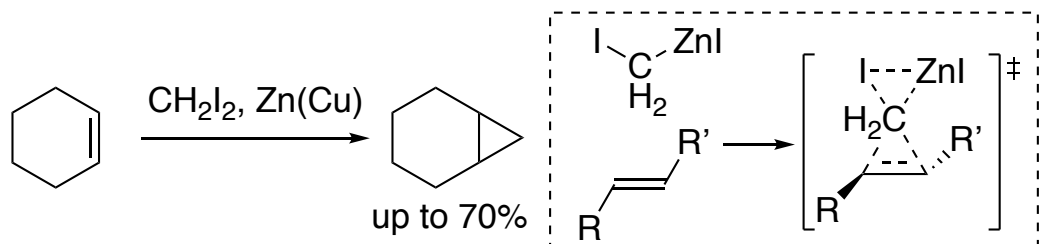
軸不斉シクロファン合成への応用



Araki, T.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5617-5621.

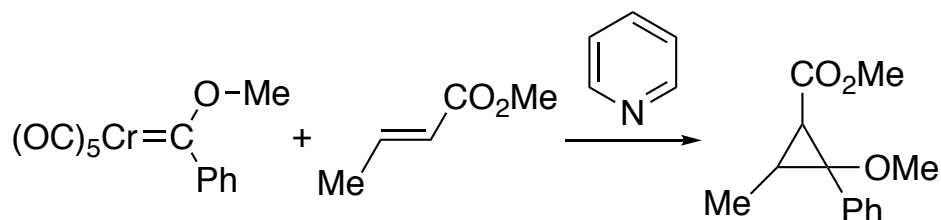
カルベン錯体の反応

最初の報告



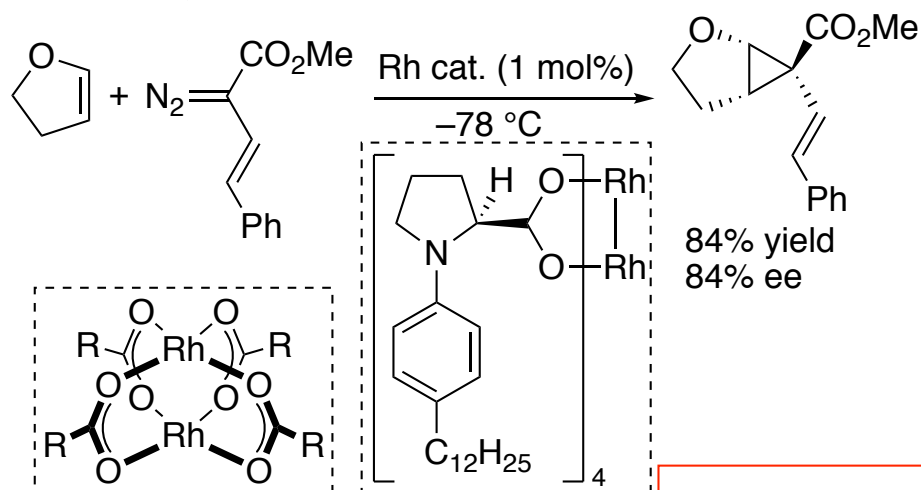
Simmons, H. E.; Smith, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324.

有機金属錯体を用いる最初の報告



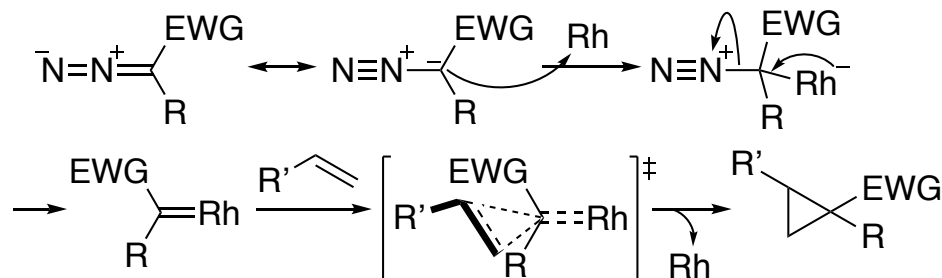
Fischer, E. O.; Dötz, K. H., *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273-1278.

触媒的不斉シクロプロパン化



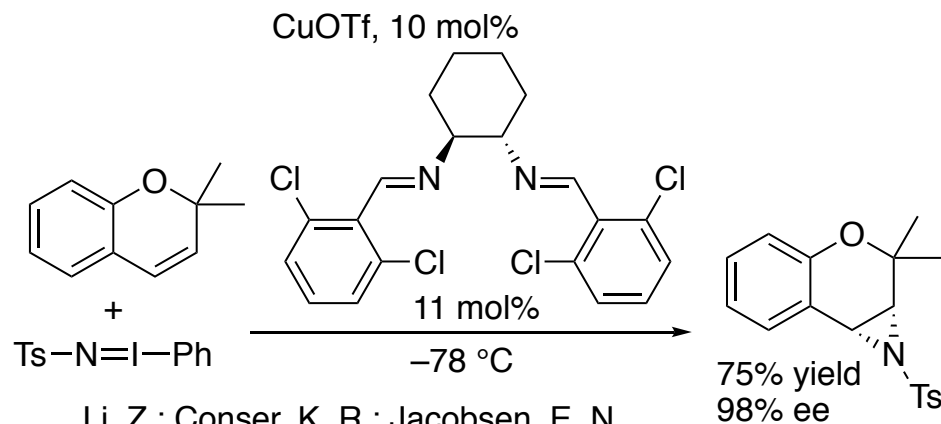
Davies, H. M. L.; Bruzinski, P. R.; Lake, D. H.; Kong, N.; Fall, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6897-6907.

Rh触媒シクロプロパン化の反応機構



Nowlan, D. T.; Gregg, T. M.; Davies, H. M. L.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15902-15911.

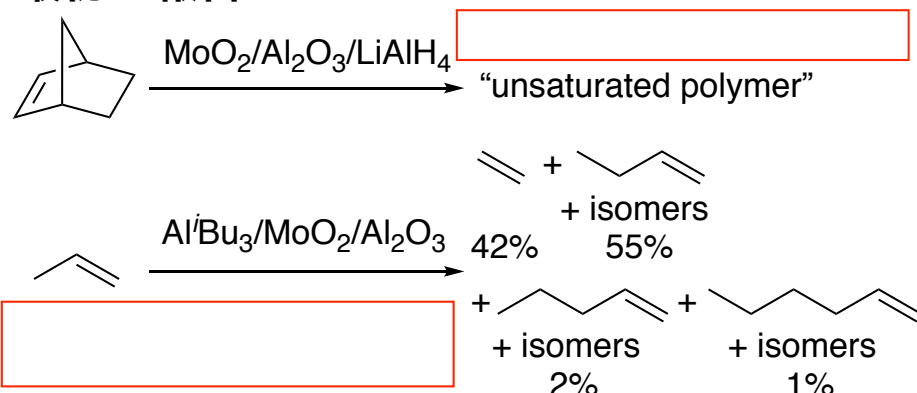
nitrene transferによる触媒的アジリジン化



Li, Z.; Conser, K. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.

カルベン錯体の反応：オレフィンメタセシス

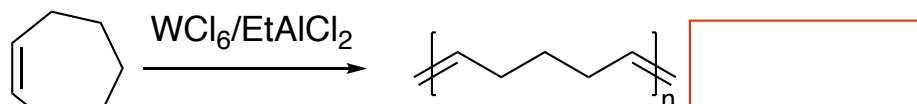
最初の報告



H.S. Eleuterio, Ger. Pat. **1960**, 1072811.

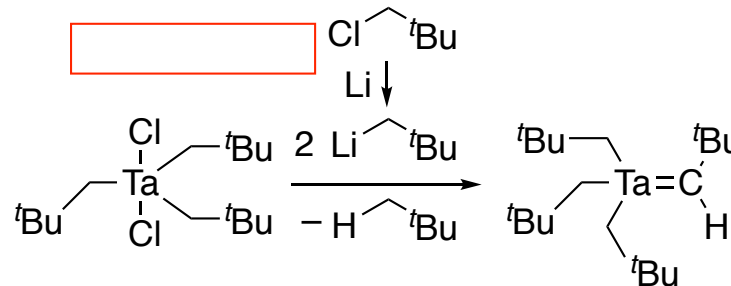
Banks, R. L.; Bailey, G. C.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **1964**, 3, 170-173.

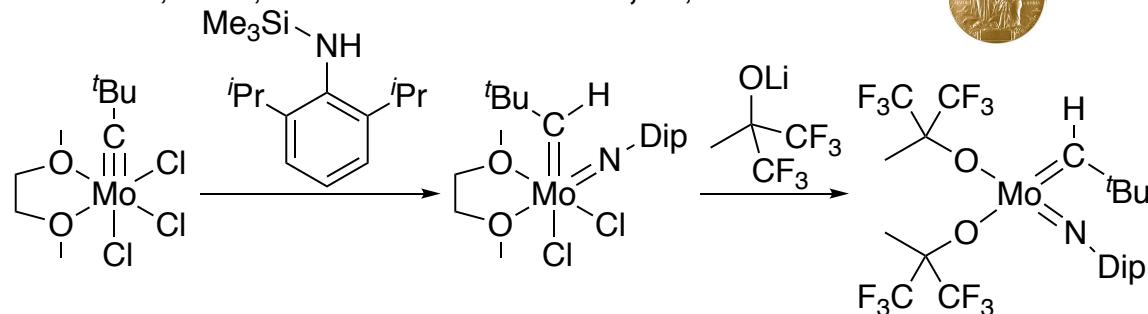


G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella,
Makromol. Chem., **1966**, 91, 87-106.

構造の明確なアルキリデン錯体の合成



Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796-6797.



Murdzek, J. S.; Schrock, R. R., *Organometallics* **1987**, 6, 1373-1374.



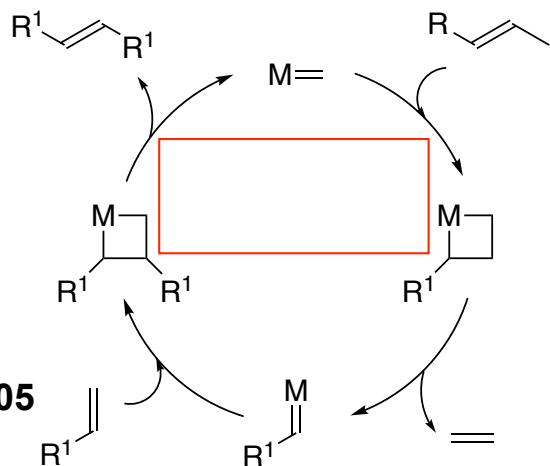
Richard Schrock
Nobel Prize 2005



反応機構



Yves Chauvin
Nobel Prize 2005

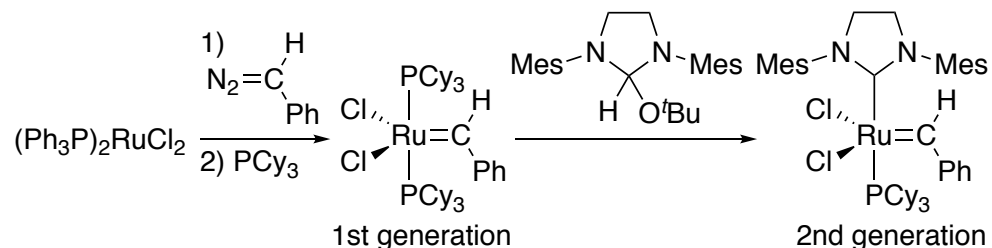


P. J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, 161-176.

J.-P. Soufflet, D. Commereuc, Y. Chauvin, *C. R. Hebd.*

Seances Acad. Sci. Série C, **1973**, 276, 169-171.

官能基許容性の高いRu錯体



Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, 34, 2039-2041.

Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H.
Org. Lett. **1999**, 1, 953-956.



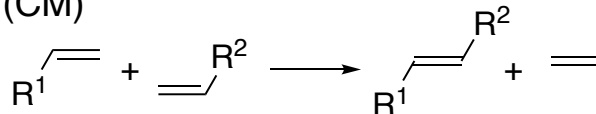
Robert Grubbs
Nobel Prize 2005



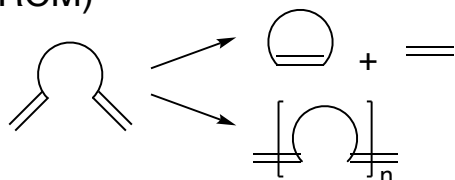
カルベン錯体の反応：オレフィンメタセシスの応用

反応形式の分類

cross metathesis (CM)



ring-closing metathesis (RCM)

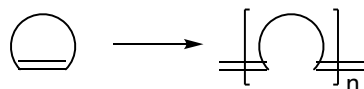


acyclic diene
metathesis

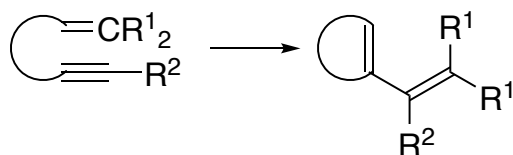
polymerization (ADMET)

ring-opening metathesis

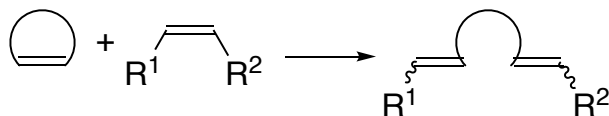
polymerization (ROMP)



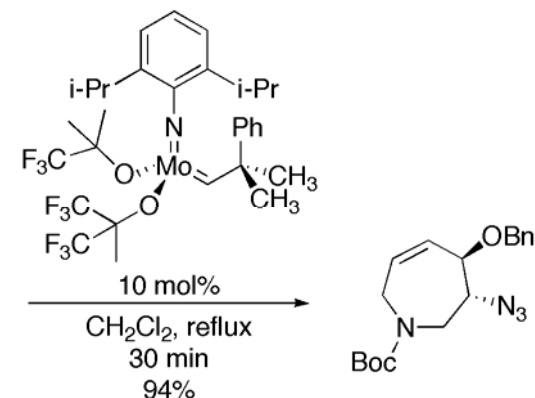
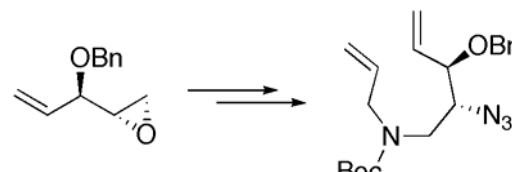
ene-yne metathesis
(EYM)



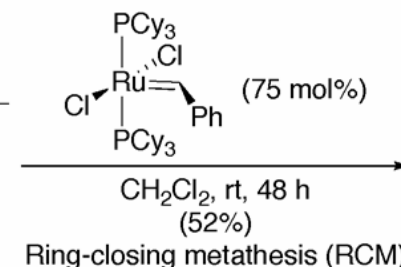
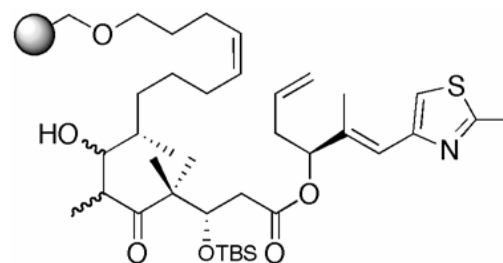
ring-opening
cross metathesis
(ROCM)



複雑天然物合成への応用

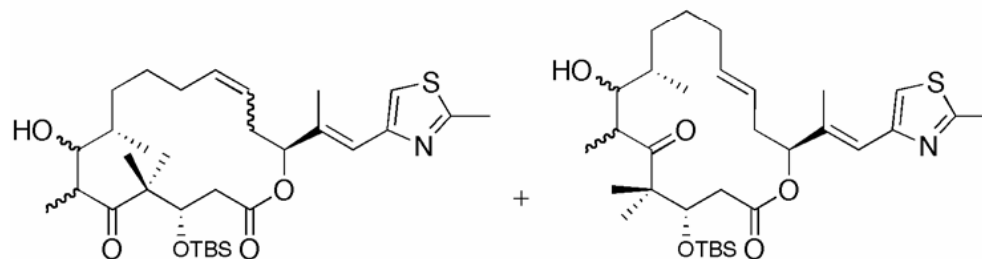
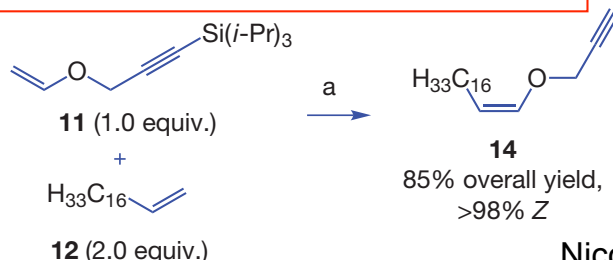
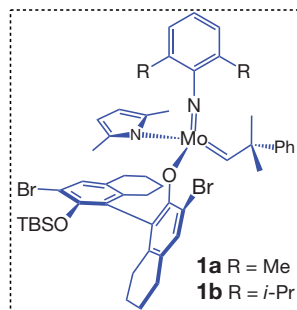


Fürstner, A.; Thiel, O. R., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1738-1742.



Ring-closing metathesis (RCM)

Z-選択的クロスメタセシス



A: 6*R*,7*S*
B: 6*S*,7*R*

(A:B:C:D=3:3:1:3)

C: 6*R*,7*S*
D: 6*S*,7*R*

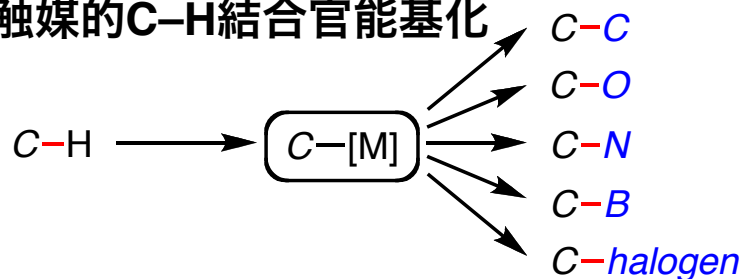
Nicolaou, K. C.; Winssinger, N.; Pastor, J.; Ninkovic, S.; Sarabia, F.; He, Y.; Vourloumis, D.; Yang, Z.; Li, T.; Giannakakou, P.; Hamel, E., *Nature* **1997**, 387, 268.

Meek, S. J.; O'Brien, R. V.; Llaveria, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H., *Nature* **2011**, 471, 461.

触媒的C-H結合官能基化

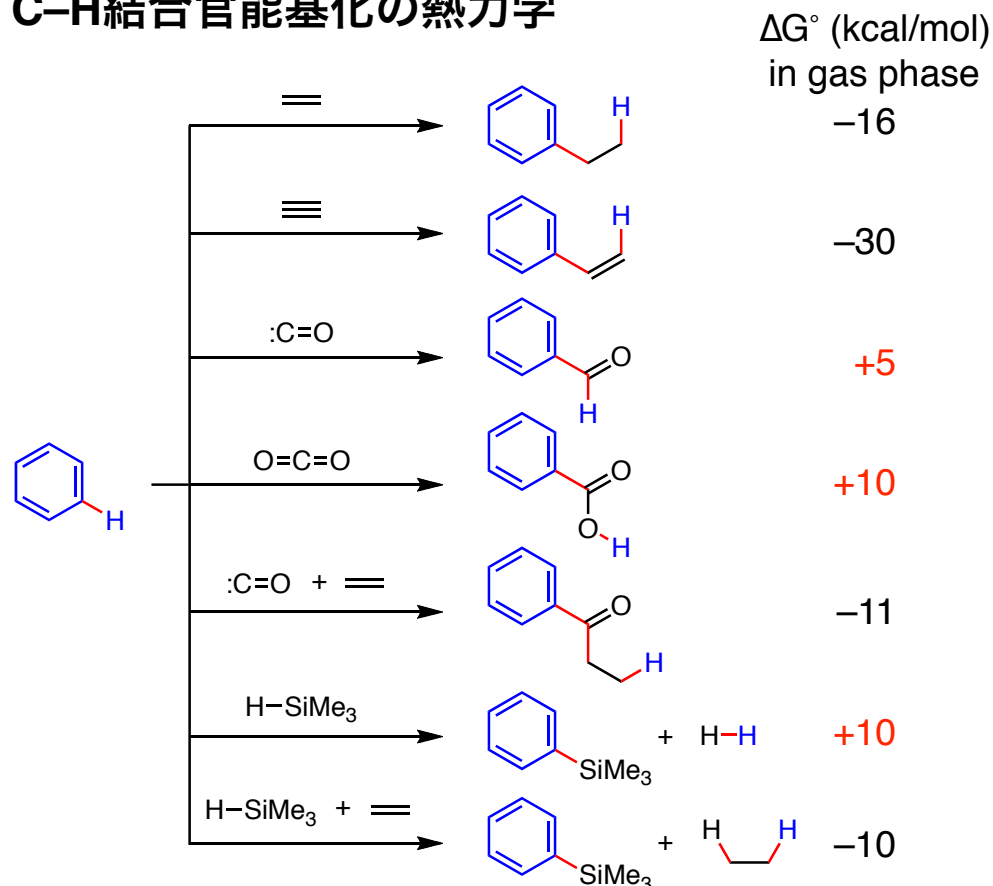
thanks to prof. Nakao@Kyoto

触媒的C-H結合官能基化



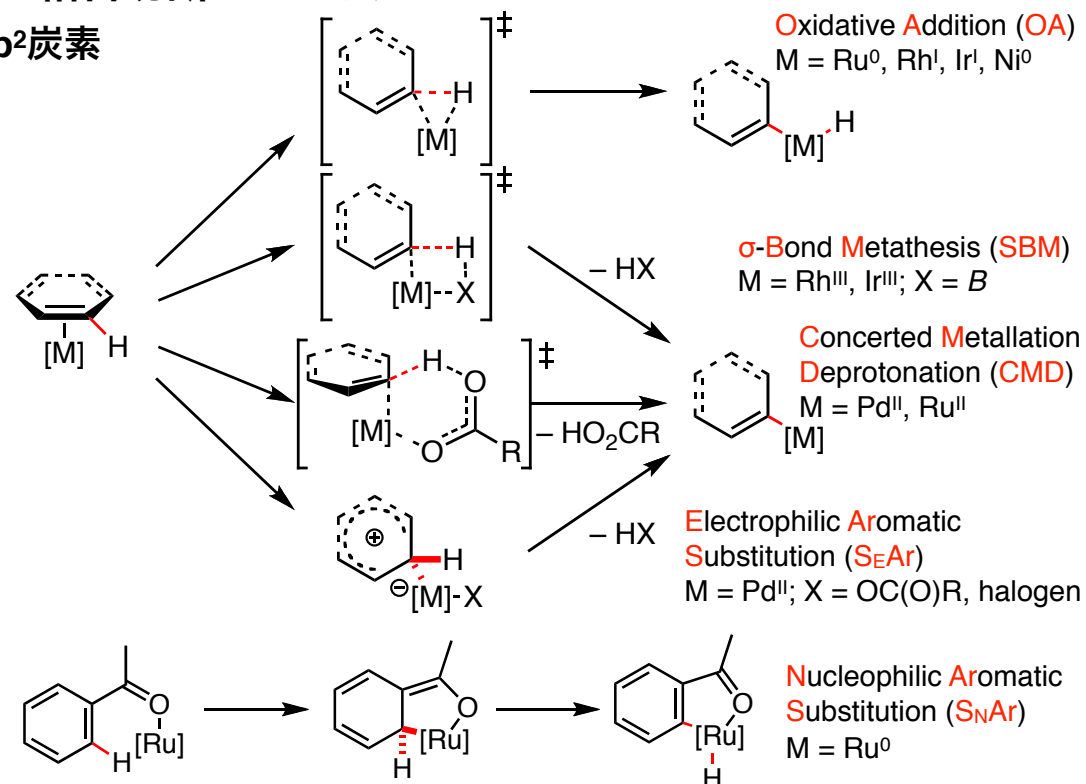
C-H 結合の活性化段階に金属 (M) が関与し、
C-M 結合を有する中間体を経由して進行する触媒反応。

C-H結合官能基化の熱力学

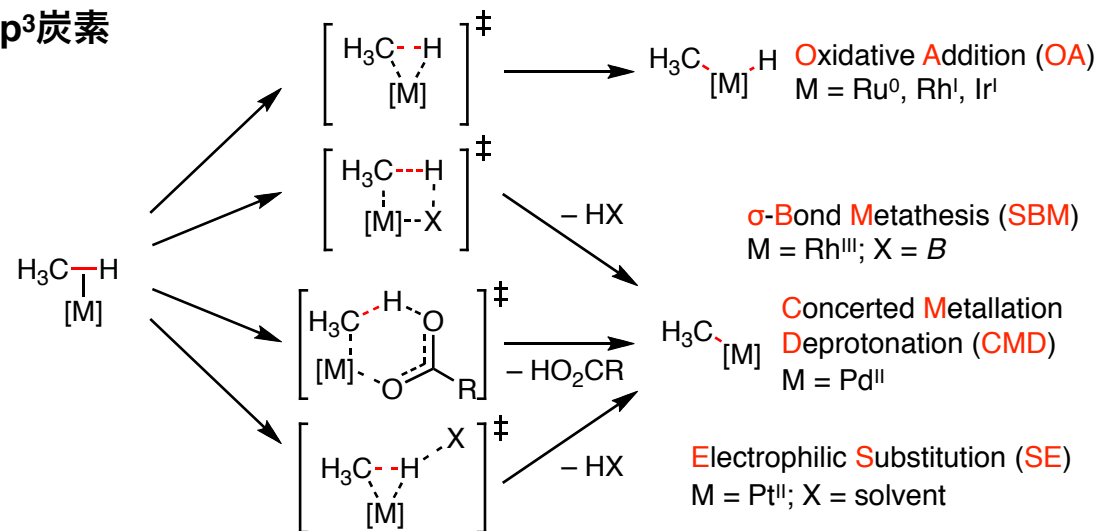


C-H結合切断メカニズム

sp^2 炭素



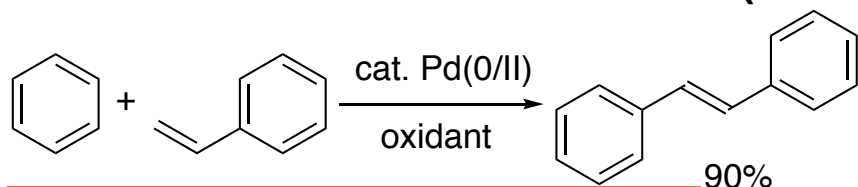
sp^3 炭素



触媒的C-H結合官能基化

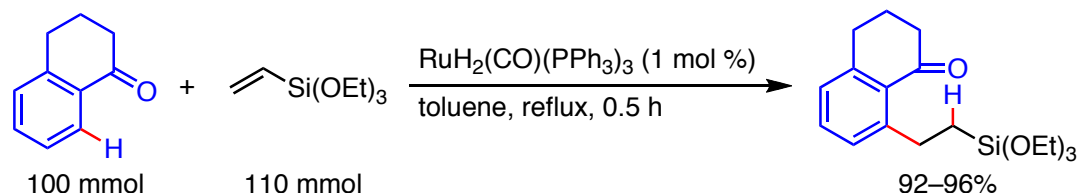
thanks to prof. Nakao@Kyoto

芳香族化合物の触媒的アルケニル化(S_EAr 経路)



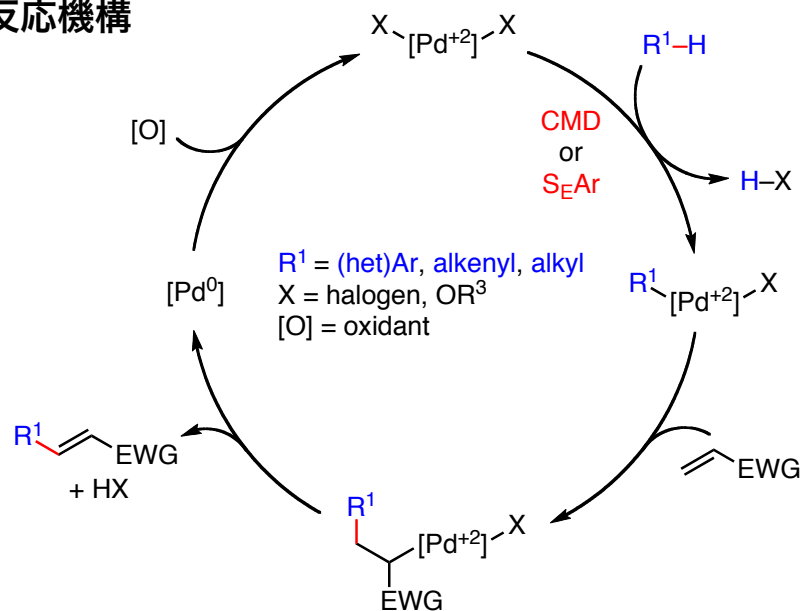
Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Danno, S.; Asano, R.; Teranishi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7166-7169.

芳香族化合物の触媒的アルキル化(OA or S_NAr 経路)

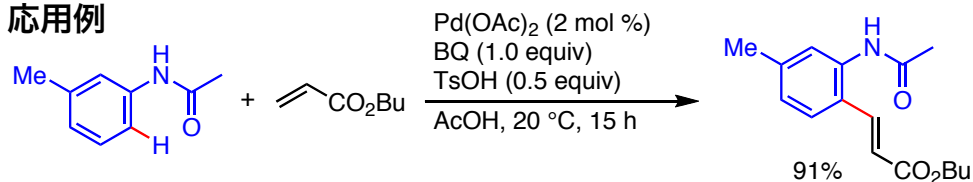


Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N., *Nature* **1993**, 366, 529-531.

反応機構

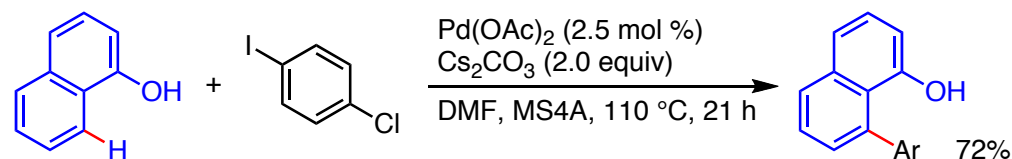


応用例

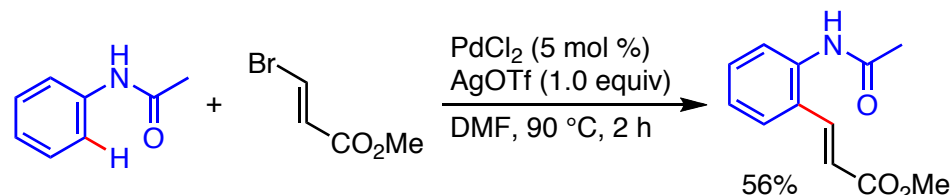


Boele, M. D. K.; van Strijdonck, G. P. F.; de Vries, A. H. M.; Kamer, P. C. J.; de Vries, J. G.; van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1586-1587.

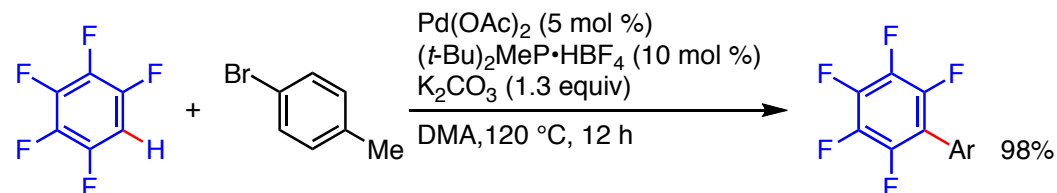
求電子剤とのカップリング



Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1740-1742.



Zaitsev, V. G.; Daugulis, O., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4156-4157.



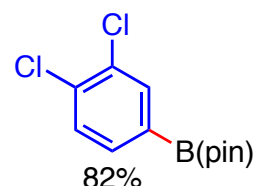
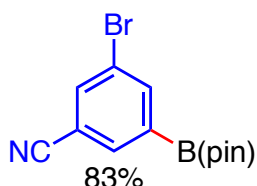
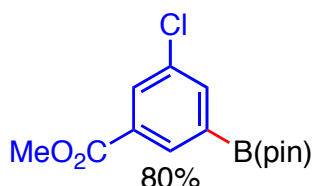
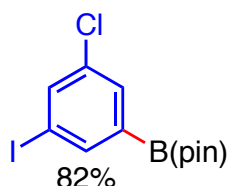
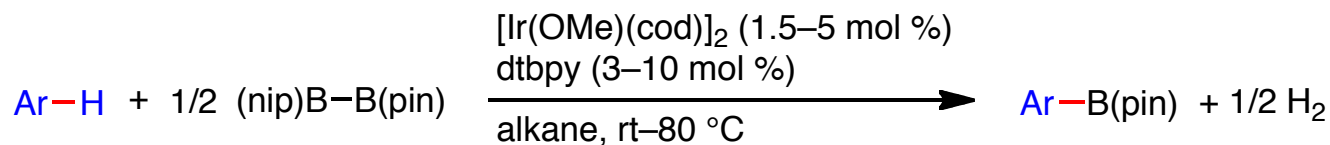
Lafrance, M.; Rowley, C. N.; Woo, T. K.; Fagnou, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8754-8756.

触媒的C-H結合官能基化

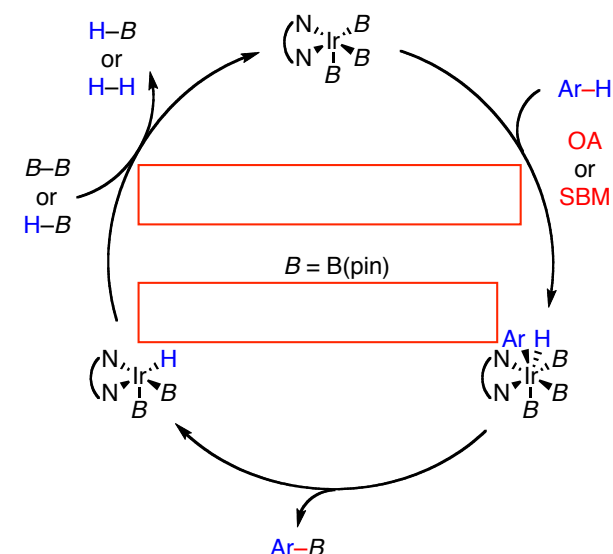
thanks to prof. Nakao@Kyoto

ベンゼン環C-Hボウ素化

反応機構

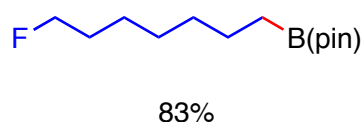
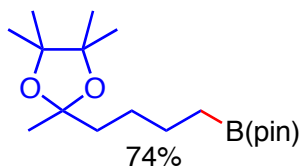
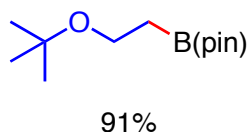
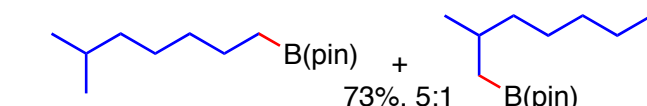
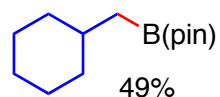
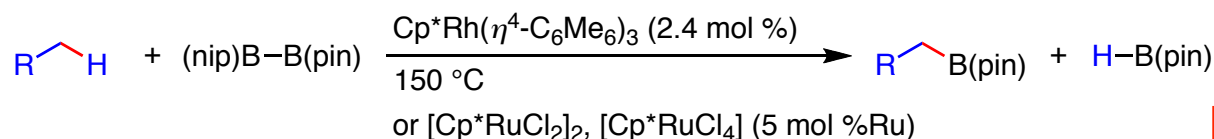


Ishiyama, Miyaura, Hartwig, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3056;
Marder, et al. *Chem. Commun.* **2005**, 2172; Hartwig, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7534.
Ishiyama, Miyaura, et al. *Chem. Commun.* **2010**, 159.



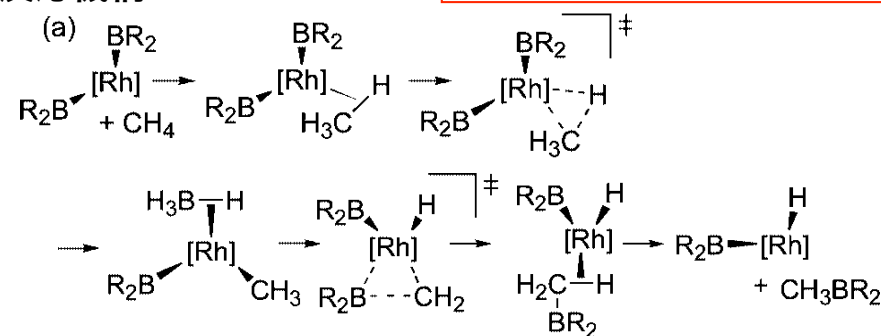
Ishiyama, Miyaura, Hartwig, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390;
J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 14263; Sakaki, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1611

C(sp³)-Hボウ素化



Hartwig, et al. *Science* **2000**, 287, 1995; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 858;
J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 15334; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13684.

反応機構



Hartwig, Hall, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2538.

次回以降の講義について

- 12/24 達成度確認試験：範囲＝ここまでの講義内容全て
配付した講義資料に書き込みをしたもののみ持ち込み可能
- 1/14,21,28 有機金属化学論文の読込および研究提案へ向けた訓練
以下の論文1報を隅々まで読んでくること(最低でも4-5時間はかけよう)

Mills, L. R.; Graham, J. M.; Patel, P.; Rousseaux, S. A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19257-19262.

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

(TOCやAbstractを読み、それをまとめるだけで良い)

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(次回以降の講義で解説)

- ・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？

以下は次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。

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を山下研websiteに置いておきます)