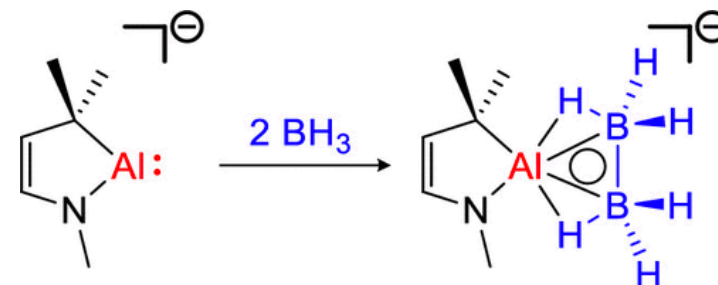


Koshino, K.; Kinjo, R.

Construction of σ -Aromatic AlB_2 Ring via Borane Coupling with a Dicoordinate Cyclic (Alkyl)(Amino)Aluminyll Anion.

J. Am. Chem. Soc. **2020**, *142*, 9057-9062.

Abstract: Since the groundbreaking discovery in 2018 that the synthesis of a bottleable nucleophilic aluminyll anion is feasible, a handful of derivatives have been developed to date, which are, however, limited to diamino- and dialkyl-substituted species. Herein, we report the synthesis of a cyclic (alkyl)(amino)aluminyll anion based on a five-membered framework. The dicoordinate aluminum center features both a lone pair of electrons and an unoccupied 3p orbital, thus genuinely making it isoelectronic with carbenes. We show the bond formation and bond activation at the Al sphere: thus, not only does it undergo electron redistribution with borane to furnish a heteroatomic group 13 ring exhibiting a σ -aromatic nature concomitant with a three-center two-electron AlB_2 bond but also the ambiphilic nature allows for oxidative addition of Si-H, N-H, and even C-C bonds at the aluminum center.



Prof. Rei Kinjo
Nanyang Technological University
Postdoc
w. Guy Bertrand (UC San Diego)
Ph.D. in 2007
w. Akira Sekiguchi@U of Tsukuba
Graduated U of Tsukuba

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・
- ・

Abstractからさらに読み取れること

- ・2018年にAlアニオンが発見されて以降、いくつかの誘導体が報告されてる
- ・報告された誘導体はジアミノまたはジアルキルに限定
- ・5員環のアルキルアミノAlアニオンを合成
- ・中心Alは非共有電子対と空軌道を持ちカルベンと等電子
- ・ボランとの反応で3中心2電子結合による σ 芳香族性を持つ AlB_2 環を形成
- ・Al中心はSi-H, N-H, C-C結合の酸化的付加を起こした

Introduction: Alについて、Alアニオンについて

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

文献の効率良い入手方法

ACS Publications
COVID-19 Remote Access Support: Learn More about expanded access to ACS Publications research.

RETURN TO ISSUE | < PREVIOUS | ARTICLE | NEXT >

Construction of σ -Aromatic AlB_2 Ring via Borane Coupling with a Dicoordinate Cyclic (Alkyl)(Amino)Aluminy Anion
Kota Koshino and Rei Kinjo*

Cite this: *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 19, 9057–9062
Publication Date: April 23, 2020
https://doi.org/10.1021/jacs.0c01179
Copyright © 2020 American Chemical Society

Article Views: 2069 | Citations: 10 | Downloads: 8

Supporting Info (8) | SUBJECTS: Anions, Reaction products, Oxidative addition, Aluminum, ...

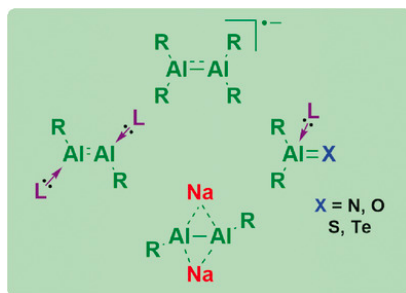
Abstract
Since the groundbreaking discovery in 2018 that the synthesis of a bottleable nucleophilic aluminy anion is feasible, a handful of derivatives have been developed to date, which are, however, limited to diamino- and dialkyl-substituted species. Herein, we report the synthesis of a cyclic (alkyl)(amino)aluminy anion based on a five-membered framework. The dicoordinate aluminum center features both a lone pair of electrons and an unoccupied 3p orbital, thus genuinely making it

下方へスクロールして文献リストへ

Ref 1はAl, Ga, In, Tlの性質に関する総説をまとめた本

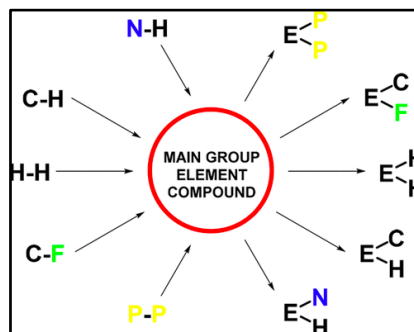
Ref 2は工業生産される無機Al化合物をまとめた本

Ref 3



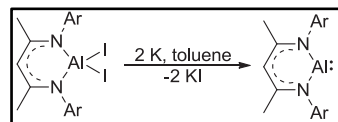
低酸化数Al化合物に関する総説

Ref 4



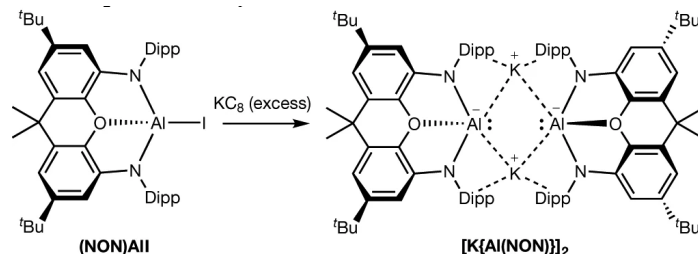
典型元素中心で起こる酸化的付加と還元的脱離に関する総説

Ref 5



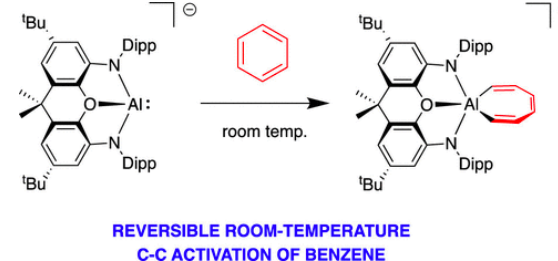
β ジケチミナト配位子を有するAl(I)種の低酸化数中性化学種としての性質に関する総説

Ref 6



Al原子にアニオン電荷と求核性を持つ化合物の最初の発見: 合成・構造・反応性の解明
Al原子はジアミノ置換で3配位

Ref 7



Ref 6のAlアニオンを分離イオン対にしたベンゼンのC-C結合が切断された

JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Construction of σ -Aromatic AlB_2 Ring via Borane Coupling with a Dicoordinate Cyclic (Alkyl)(Amino)Aluminy Anion

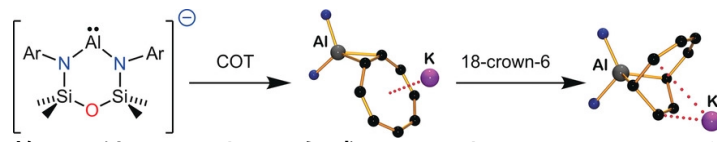
References

This article references 45 other publications.

1. The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities; Aldridge, S., Downs, A. J., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 2011. [Crossref], [Google Scholar]
2. Helmbold, O.; Hudson, L. K.; Misra, C.; Wefers, K.; Jock, W.; Stark, H.; Danner, M.; Rösch, N. Aluminum Compounds. Inorganic: Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2007. [Crossref], [Google Scholar]
3. Bag, P.; Weetman, C.; Inoue, S. Experimental Realisation of Elusive Multiple-Bonded Aluminium Compounds: A New Horizon in Aluminium Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 14394–14413. DOI: 10.1002/anie.201803900 [Crossref], [CAS], [Google Scholar]
4. Chu, T.; Nikonov, G. I. Oxidative Addition and Reductive Elimination at Main-Group Element Centers. *Chem. Rev.* 2018, 118, 3608–3680. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00572 [ACS Full Text], [CAS], [Google Scholar]

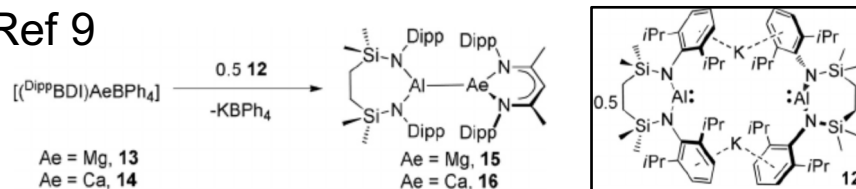
Introduction 2: Alアニオン続き

Ref 8



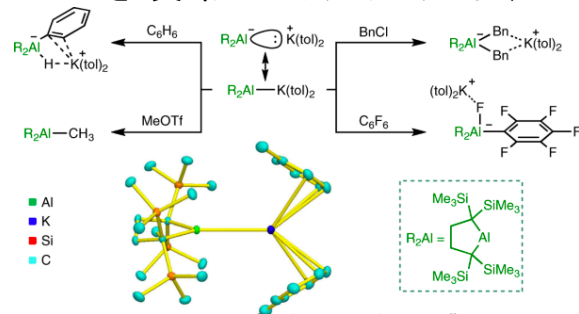
ジアミノ置換2配位Alアニオンの合成とシクロオクタテトラエンとの付加環化

Ref 9



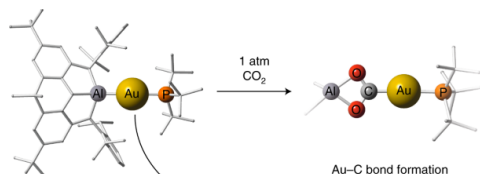
Ref 8のAlアニオンを7員環にしてトランスメタル化、Al-Mg,Ca結合生成

Ref 10



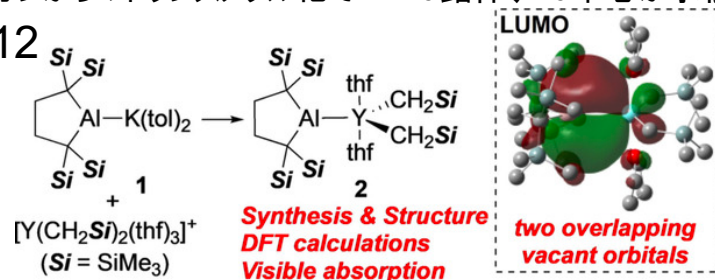
アミノ基や分子内配位による安定化のないジアルキルAlアニオン

Ref 11



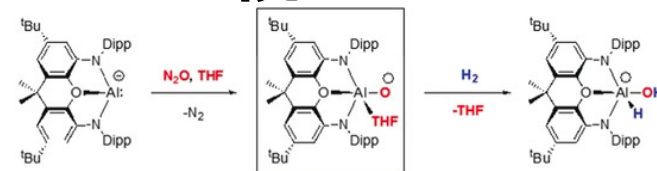
Alアニオンからのトランスメタル化でAl-Au錯体、Au中心が求核性を示す

Ref 12



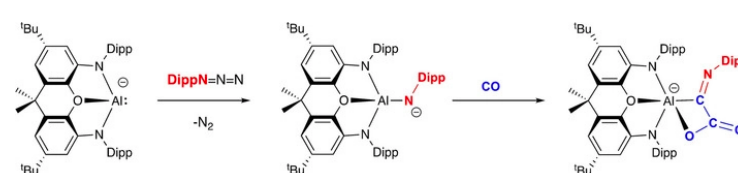
ジアルキルAlアニオンからのトランスメタル化でAl-Y錯体

Ref 13



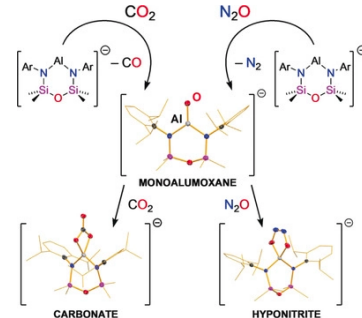
Alアニオンの酸素化によるAl-O-イオンの形成

Ref 14

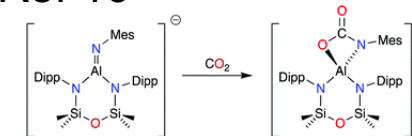


Alアニオンの窒素化によるAl-N-イオンの形成

Ref 15



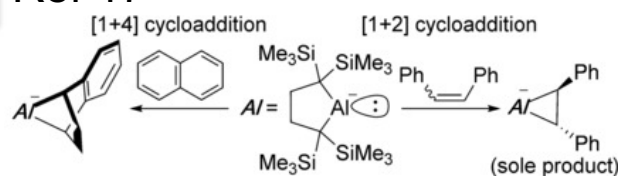
Ref 16



6員環Alアニオンの窒素化でAl-N-イオン

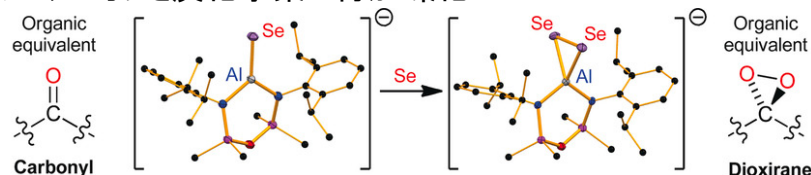
6員環Alアニオンの酸素化でAl-O-イオン

Ref 17



ジアルキルAlアニオンと炭化水素の付加環化

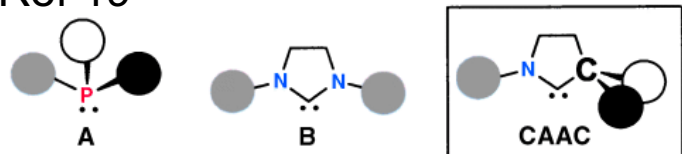
Ref 18



6員環Alアニオンのセレン化でAl-Se-イオン
さらにSeと反応したらAlSe₂の三員環生成

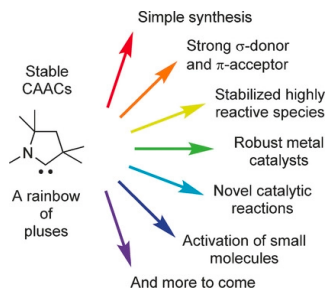
Introduction 3: カルベン

Ref 19



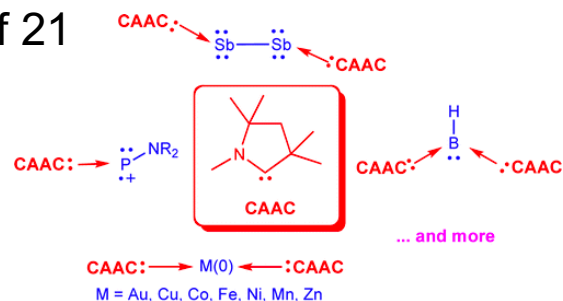
安定な環状アルキルアミノカルベンの最初の報告

Ref 20



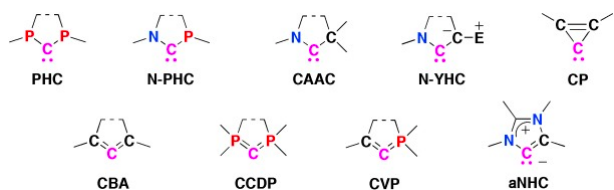
環状アルキルアミノカルベンに関する総説

Ref 21



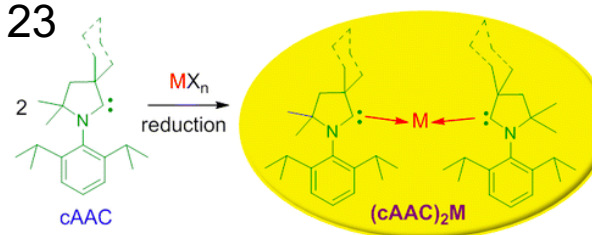
環状アルキルアミノカルベンに関する総説

Ref 22



安定な環状カルベンに関する総説

Ref 23

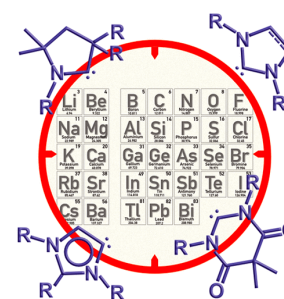


アルキルアミノカルベンが配位した金属錯体に関する総説

Ref 24

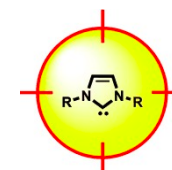
安定な結晶性ジアミノカルベンの単離の最初の例

Ref 25



典型元素化学におけるNHCの利用に関する総説

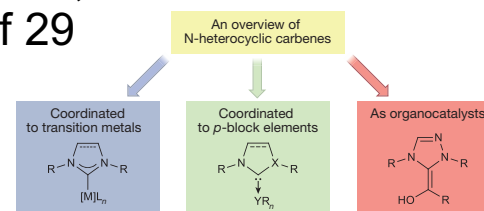
Ref 26



NHCの構造と性質の関係を詳しく述べた総説

Ref 27, 28はNHCに関する総説をまとめた本

Ref 29



NHCの有機金属化学・典型元素化学・
有機触媒化学に関する応用をまとめた総説

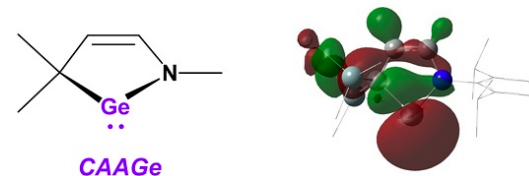
Introduction 4 & This Work

Ref 30 アルキルアミノシリレンの合成



熱的安定性を有するため従来のシリレンとは異なる反応も示した

Ref 31 アルキルアミノゲルミレンの合成



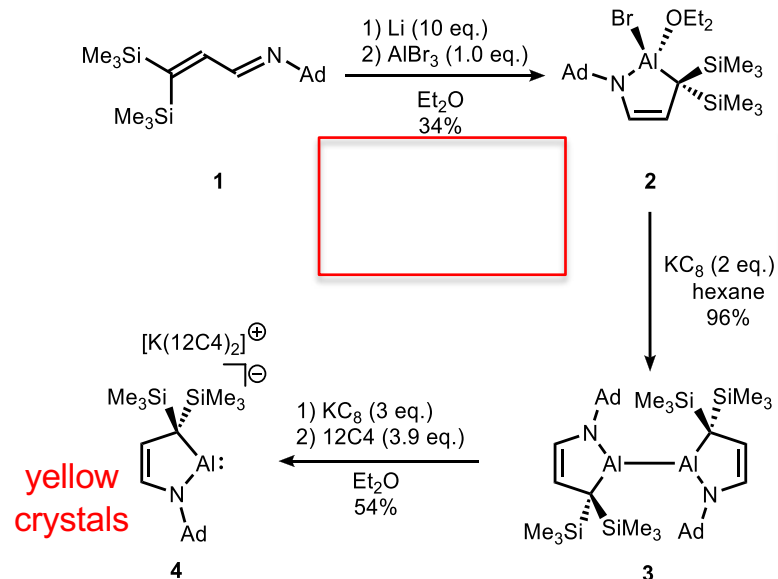
ゲルマニウム中心での酸化反応が進行した

Ref 32,33

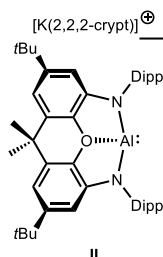
VdW半径のデータ

This Work

Scheme 1. Synthesis of 4^a

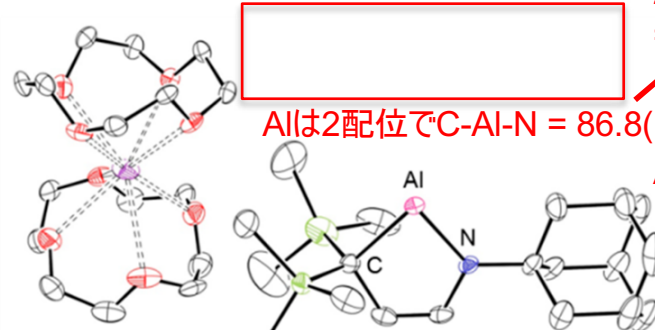


^aAd = 1-adamantyl; 12C4 = 12-crown-4 ether.

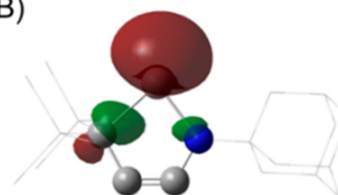


IIより高い
= 電気陰性度の高い
アミノ基が1つなのを反映

(A)



(B)



(C)

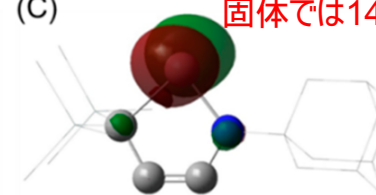
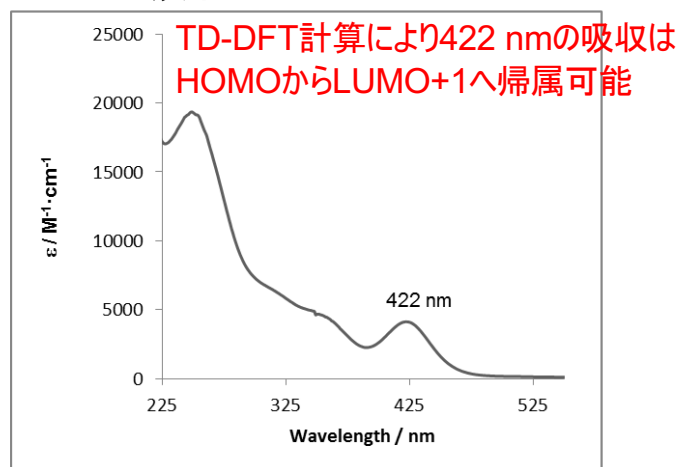


Figure 2. Solid-state structure of 4 and key frontier molecular orbitals of the anionic part of 4. (A) Solid-state molecular structure of 4. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. (B and C) Molecular orbitals of the anionic part of 4. Plots of the HOMO (B) and LUMO+1 (C) calculated at the PBE1PBE-D3/def-TZVP level. Isovalue = 0.05. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

This Work 2: アルキルアミノAlアニオンの性質

UV-vis吸収スペクトル



BH₃·SMe₂との反応

Scheme 2. Reaction of 4 with BH₃·SMe₂

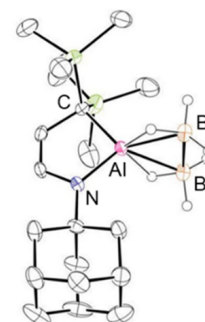
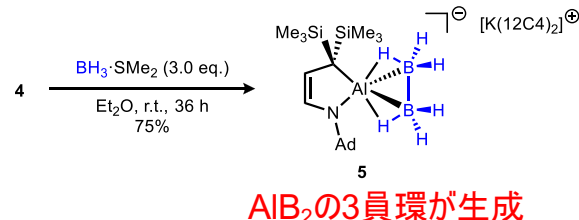


Figure 3. Solid-state structure of 5. All hydrogen atoms except for those on the B and Al atoms and the cationic part [K(12C4)₂]⁺ are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level.

Al-B: 2.139(5), 2.169(5) Å
= Al(sp³)-B(sp²)単結合
B-B: 1.854(7) Å
= B(sp³)-B(sp³)単結合

¹H NMR

0.10, 0.37 ppmに幅広のシグナル
= Al-H-BおよびB-H結合に対応

IR

2016, 2390 cm⁻¹に吸収
= Al-H-BおよびB-H結合に対応
(DFTの振動解析と一致)

AIB₂三員環の電子状態解析

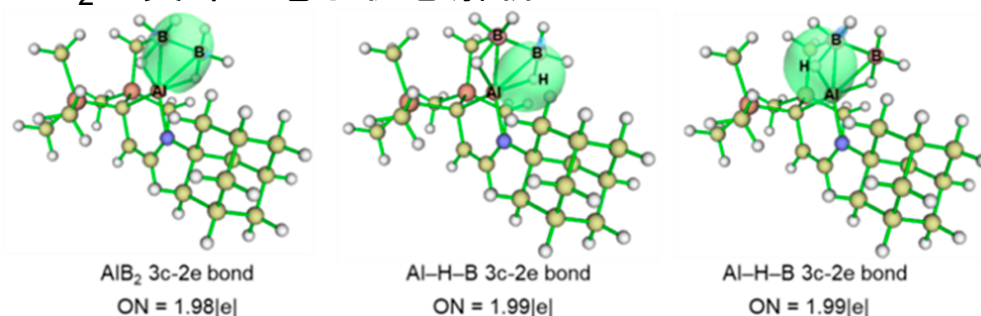


Figure 4. Bonding analysis of the anionic part of 5 using the AdNDP method (isosurface values = 0.05).

Adaptive natural density partitioning (AdNDP)

→ 3組の三中心二電子結合が見られる
(ホウ素上の2つのB-H結合は二中心二電子結合)

Ref 38

AdNDP法

Ref 39

[B₃H₈]⁻種のσ芳香族性に関する計算

Ref 40,41

BH₃のアルカリ金属還元による[B₃H₈]⁻種の合成

Ref 42,43

少し電子状態は違うがAIB₂の3員環の報告

Wiberg bond index:

Al-B1 0.29, Al-B2 0.27, B1-B2 0.87
三原子間で1.92電子を共有している

=

Natural charge

Al +1.88, B -0.80, -0.77

=

Nucleus-independent

chemical shift (NICS)

NICS(0) = -27.21

NICS(1) = -7.76, -7.67

→

This Work 3:アルキルアミノAlアニオンの結合切断活性

Ref 44

類似のAl-Si, Al-N結合を持つ化合物の構造

Ref 45

Ga=Ga二重結合へのN-H付加

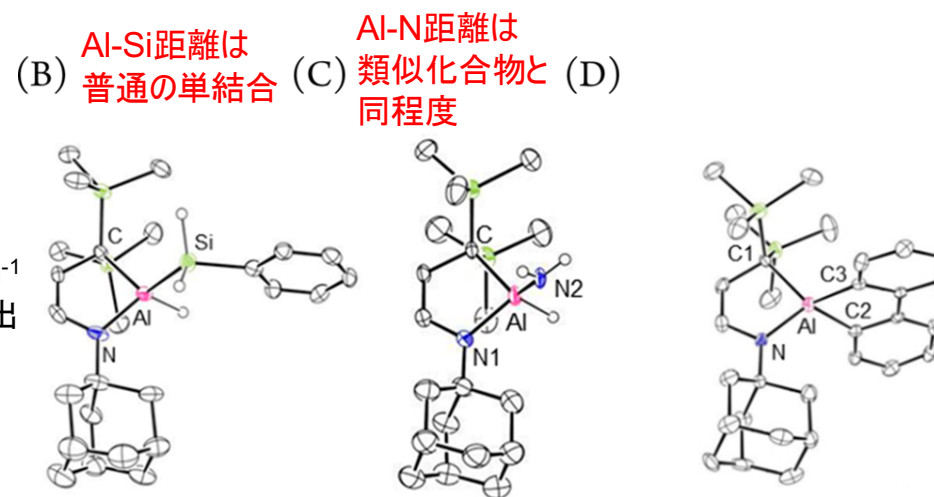
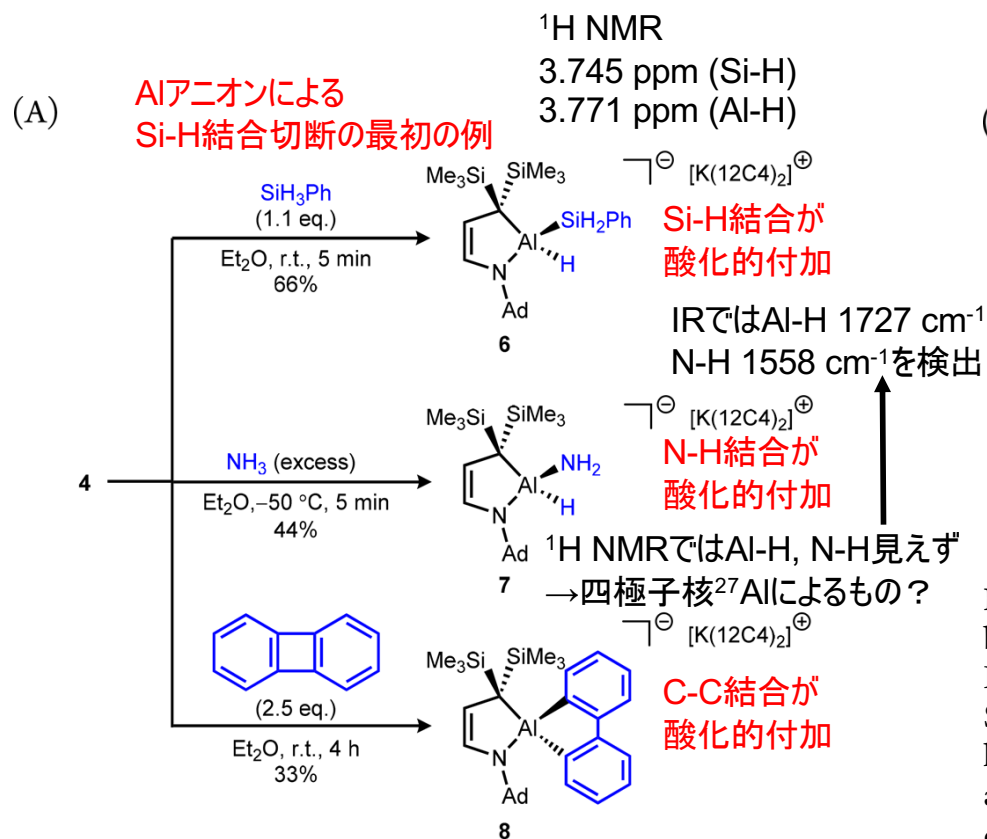


Figure 5. Reactions of **4** with phenylsilane, ammonia, and biphenylene and crystallographic characterization of products. (A) Reactions of **4** with phenylsilane, ammonia, and biphenylene. (B–D) Solid-state molecular structures of **6** (B), **7** (C), and **8** (D). All hydrogen atoms (except for those on Al and Si in **6** and those on Al and N2 in **7**) and the cationic part $[\text{K}(\text{12C4})_2]^+$ are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level.

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2020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6枚以内**にWORDまたはPPTファイルでまとめてPDFとし、
WORDまたはPPTとPDFの両方を**2020/9/19(土)23:59までに**
以下URLまたは右QRコードからGoogleフォームへアクセスして提出して下さい。
<https://forms.gle/UeJFU9hCJL5UEQWH9>
以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要です



レポート提出後は
右QRコードから
アンケートに答えて下さい



- ・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。

成績評価は小テストに加えて
レポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます

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>