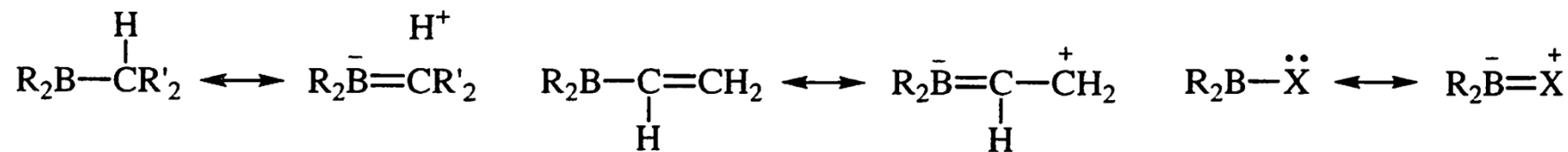


13族有機金属化合物:有機ホウ素化合物

ホウ素の電子効果

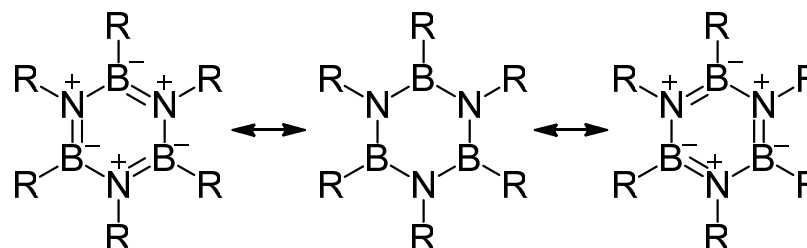
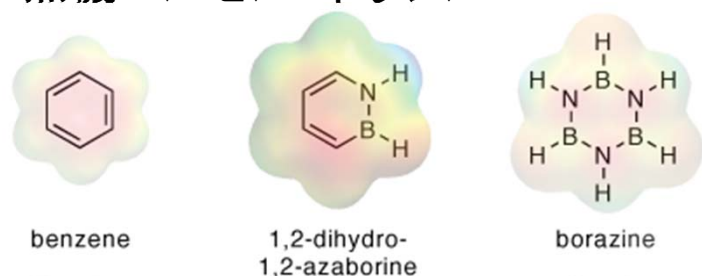


超共役

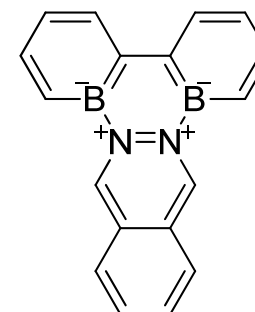
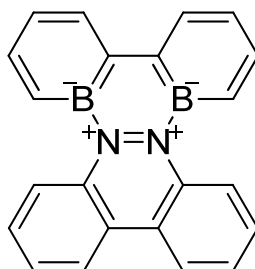
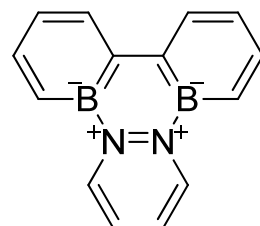
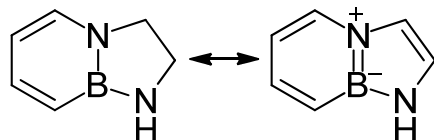
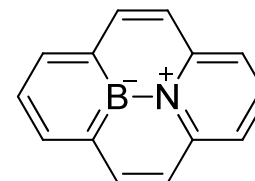
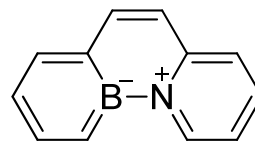
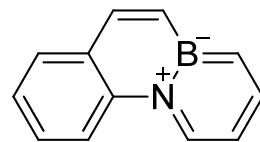
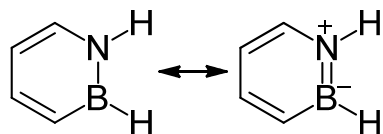
$p\pi-p\pi$ 共役

$p\pi-n$ 共役

無機ベンゼン:ボラジン



部分BN化芳香族分子



ACIE **2009**, 48, 973.
JACS **2011**, 133, 11508.

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

有機元素化学特論
第6回 2012.5.24

13族有機金属化合物:ホウ素クラスター①



Kenneth Wade

Wade則使用法

(1) 分子内にある総電子数を数える

例:ホウ素は3個、水素は1個、電荷があれば電子を増減

(2) 2中心2電子結合を形成するBH結合の数×2を

総電子数から引いて2で割り、

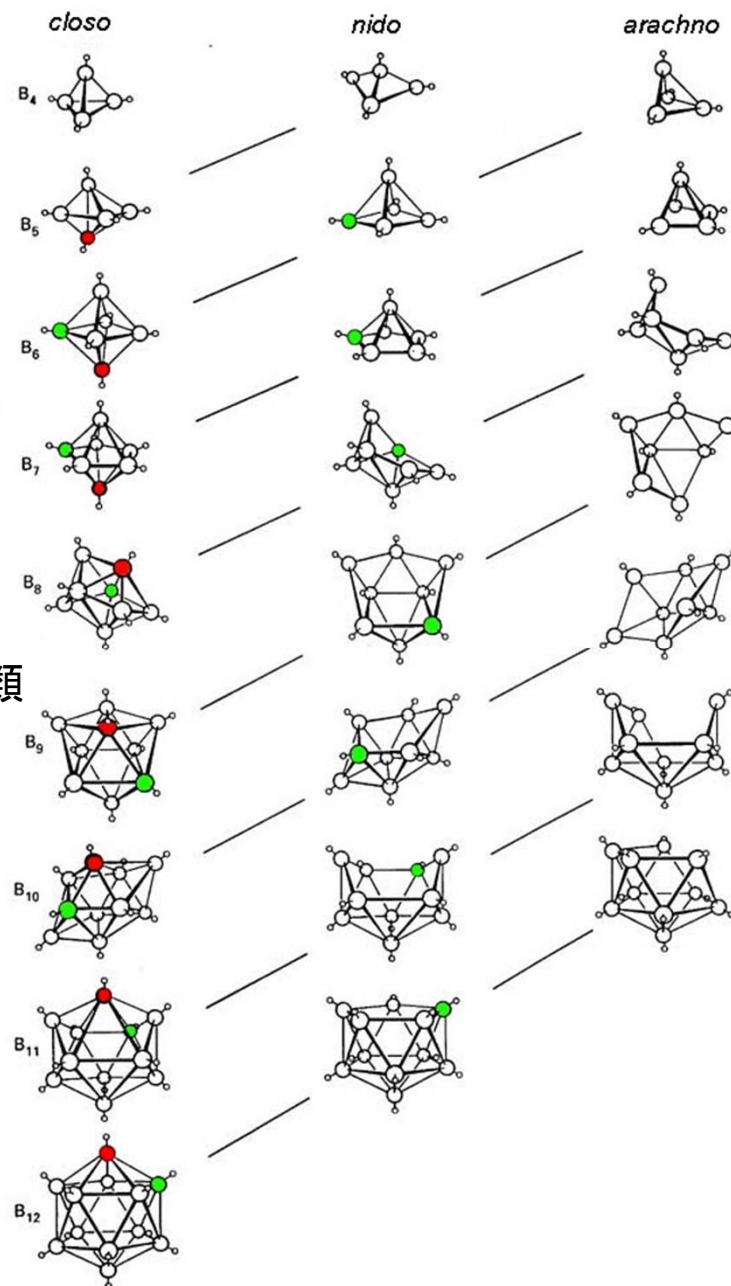
骨格電子対(skeletal electron pair: SEP)数を求める

(3) SEP-ホウ素原子数(頂点の数)により分類

1の場合: *closo*-, 2の場合: *nido*-, 3の場合: *arachno*- と分類

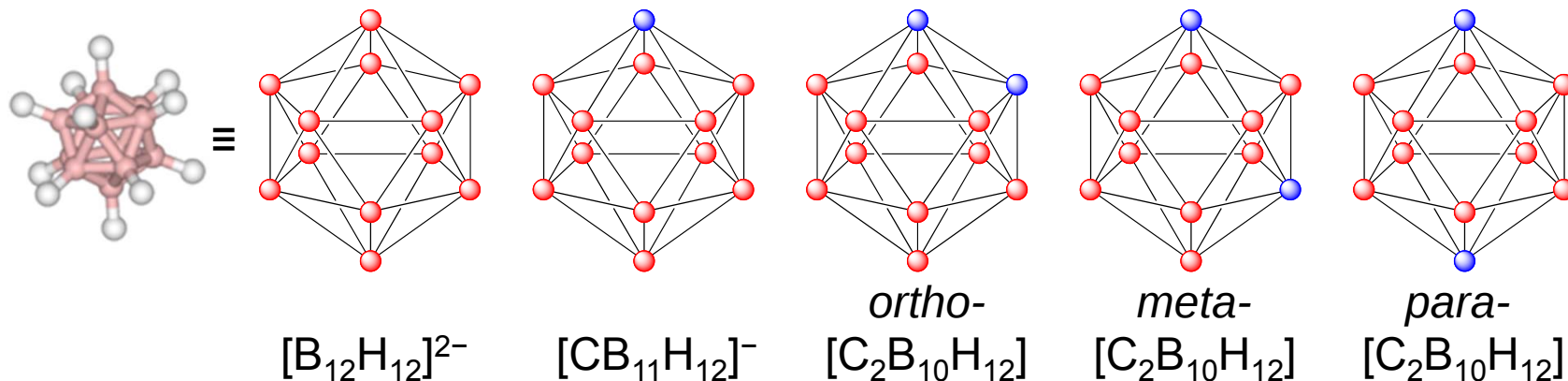
(4) 以下の表において*closo*は頂点の数、*nido*は頂点の数-1、*arachno*は頂点の数-2とすれば立体構造がわかる

- | | |
|----|---|
| 4 | Tetrahedron |
| 5 | Trigonal bipyramid |
| 6 | Octahedron |
| 7 | Pentagonal bipyramid |
| 8 | dodecahedron (snub disphenoid, bicapped trigonal prism) |
| 9 | Tricapped trigonal prism |
| 10 | Bicapped square antiprism |
| 11 | Octadecahedron |
| 12 | Icosahedron (bicapped pentagonal antiprism) |



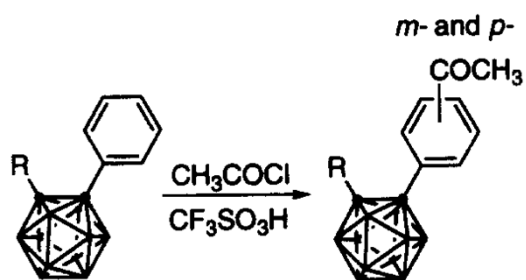
13族有機金属化合物:ホウ素クラスター②

カルボラン:炭素含有ホウ素クラスター

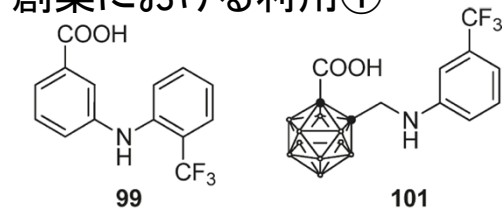


カルボランの応用

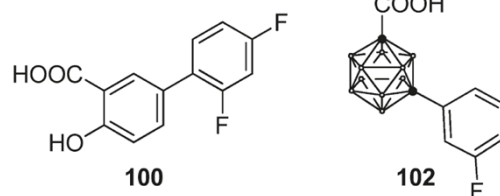
中性 $[C_2B_{10}H_{12}]$ を
ベンゼン環の代わりに利用



創薬における利用①



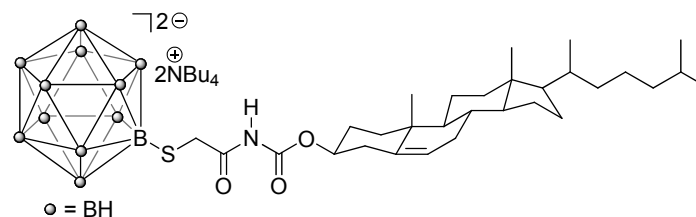
抗炎症薬



アミロイド合成阻害剤

創薬における利用②

ガン治療に期待されている



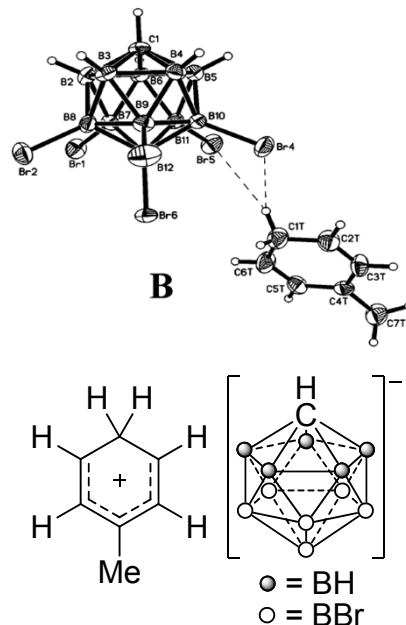
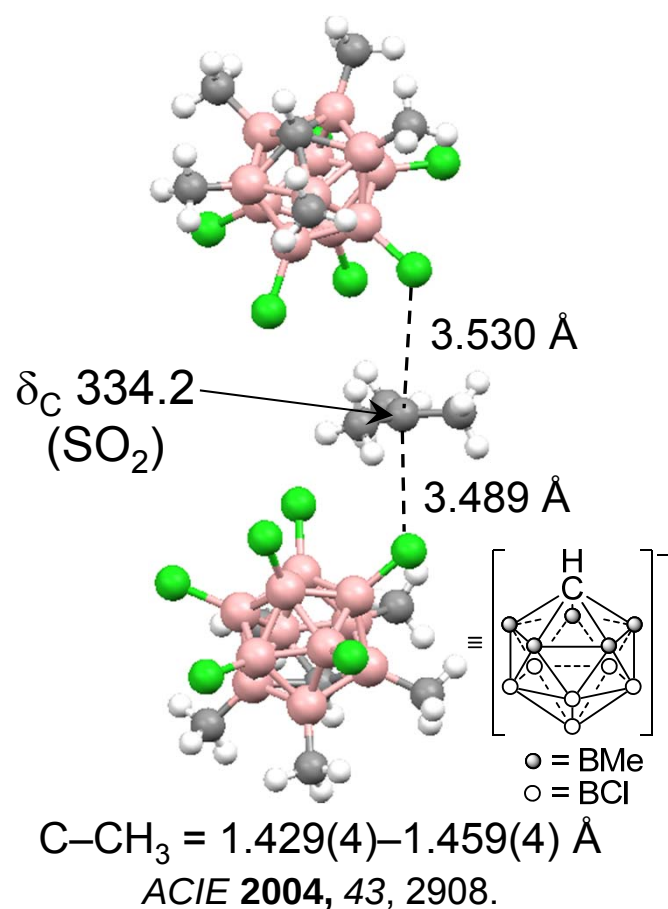
13族有機金属化合物:ホウ素クラスター③

カルボランの応用: アニオン性 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ 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

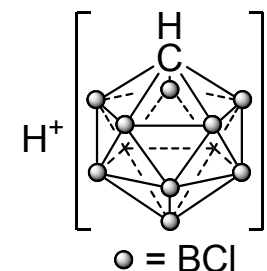
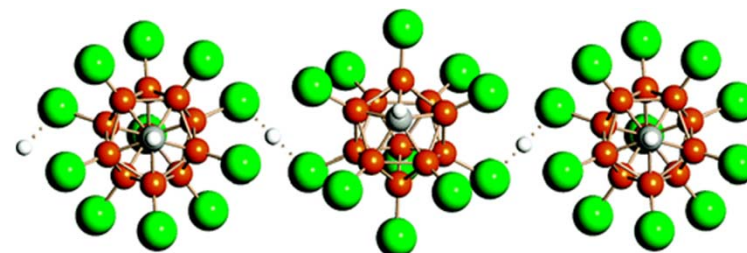
(3) カルボラン酸(最強の酸)



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 C_{60} のプロトン化

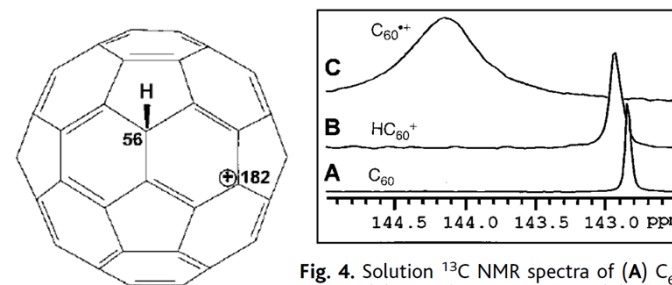


Fig. 4. Solution ^{13}C NMR spectra of (A) C_{60} in ODCB, (B) HC_{60}^+ in ODCB, and (C) C_{60}^{++} in TCE.

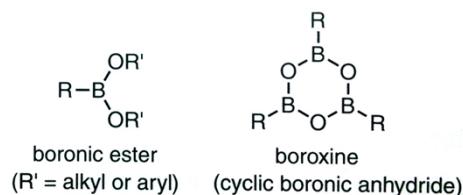
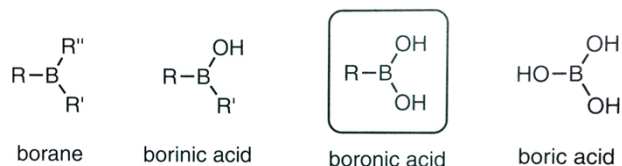
Science 2000, 289, 101.

13族有機金属化合物: ボロン酸の化学

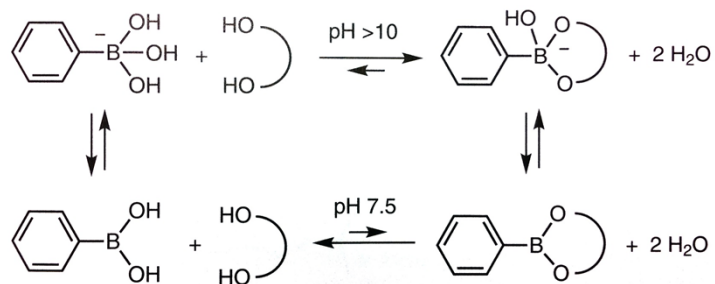
ボロン酸: 炭素置換のホウ酸誘導体

水素結合二量体

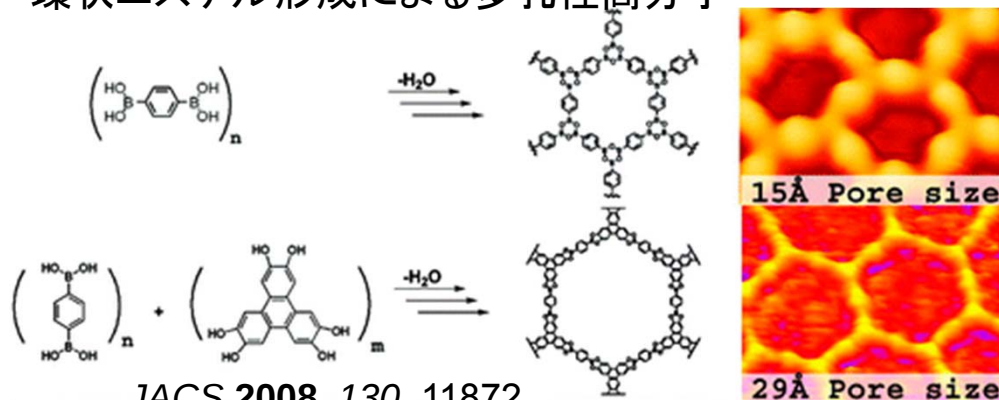
水と反応してプロトンを放出(=酸性)



ジオールとの環状エステル形成は速い

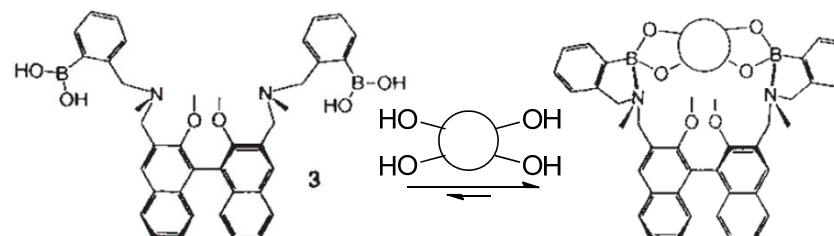


環状エステル形成による多孔性高分子



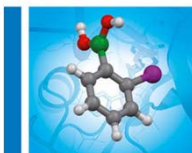
JACS 2008, 130, 11872.

環状エステル形成の応用: 糖の分子認識



Nature 1995, 374, 345.

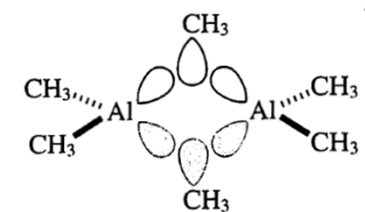
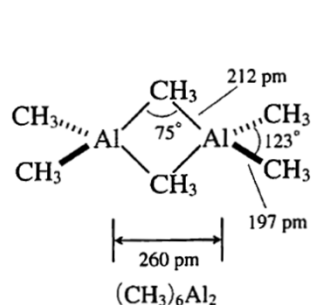
Edited by Dennis G. Hall
Boronic Acids
 Preparation and Applications
 in Organic Synthesis, Medicine and Materials
 Second, Completely Revised Edition



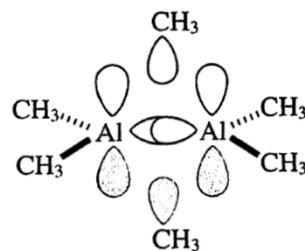
Boronic Acids
 Ed by Deniss G. Hall
 Wiley-VCH, 2011

13族有機金属化合物: 有機アルミニウムの構造

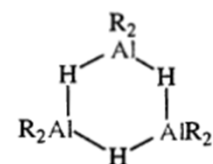
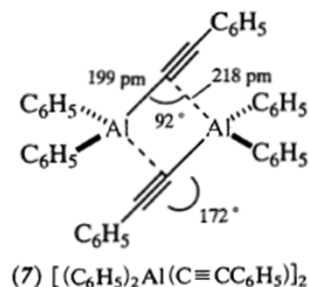
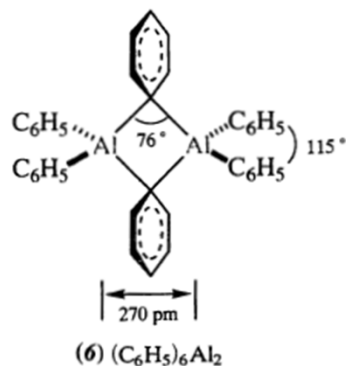
アルキルアルミニウムの構造



2 組の Al-C-Al 三中心二電子結合

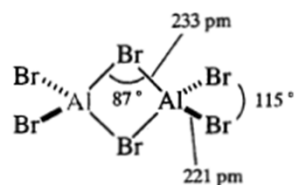


Al-Al 二中心二電子結合と
Al-C-Al-C 環状骨格四中心二電子結合との組み合わせ

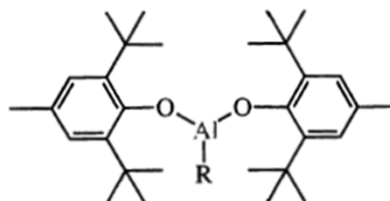


R = C_2H_5 , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ など

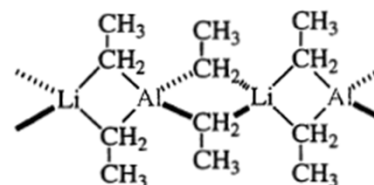
(8) $(\text{R}_2\text{AlH})_3$ の水素架橋三量体構造



(9) Al_2Br_6 . 架橋 Al-Br 結合は
すべて二中心電子結合である



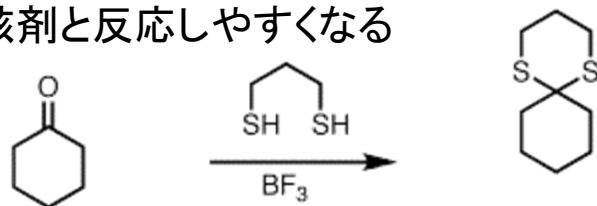
(10) 嵩高い立体保護基によって
単量体として存在する例



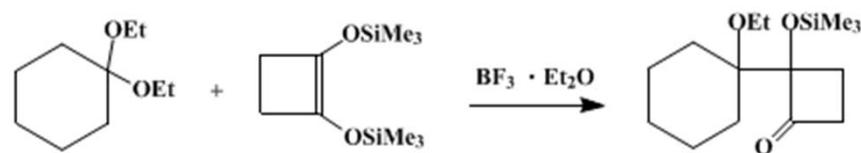
(11) $[\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_n$

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

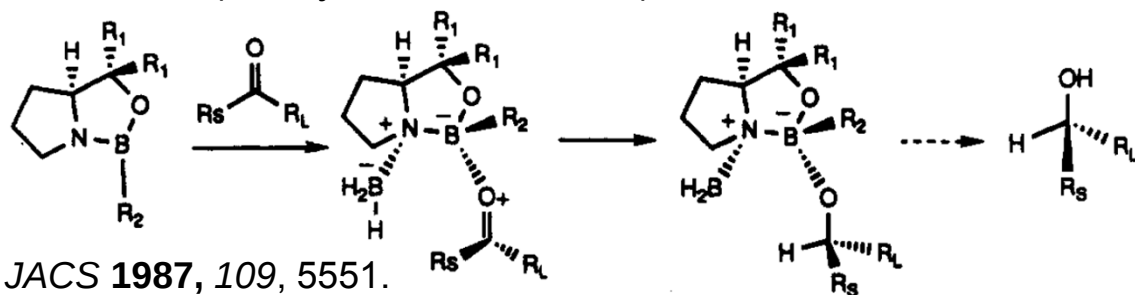


応用:向山アルドール反応



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

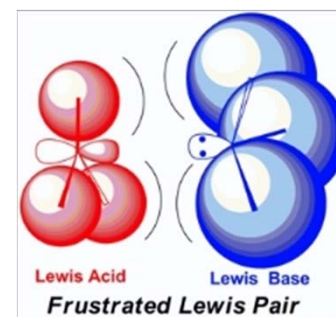
応用: CBS(Corey-Bakshi-Shibata)還元反応



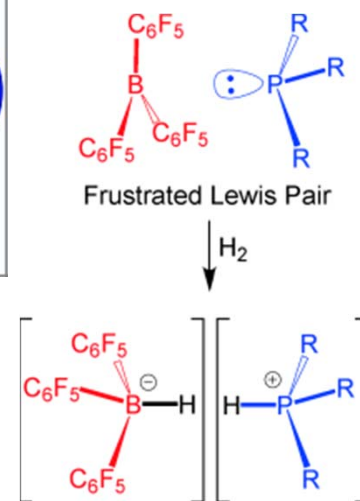
JACS **1987**, 109, 5551.

応用: Frustrated Lewis Pairs

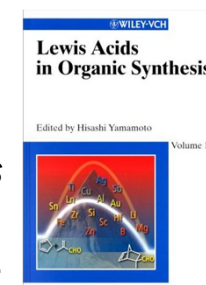
立体障害により互いに反応しないルイス酸と
ルイス塩基は他の化合物と特異な反応をする



ACIE **2010**, 49, 46.

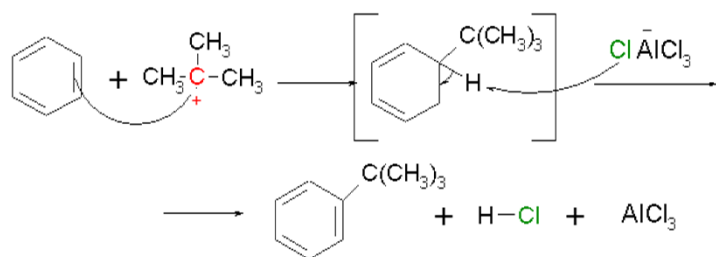
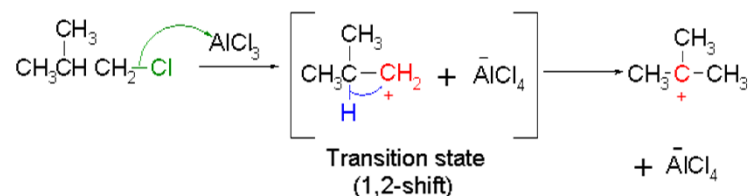


Ishihara, K.
Lewis Acids in Organic Synthesis
Yamamoto, H., Ed.
Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

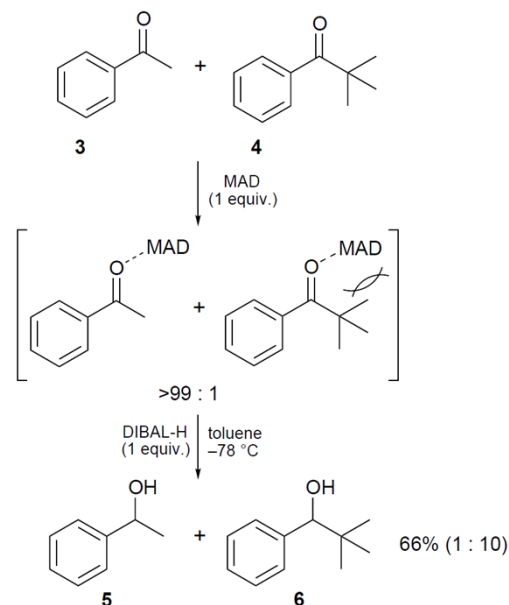


13族有機金属化合物:ルイス酸触媒②

基本:Friedel-Craftsアルキル化反応

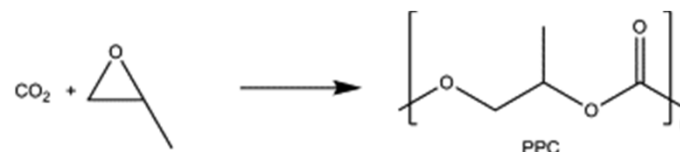


応用:ケトンの官能基選択的水素化



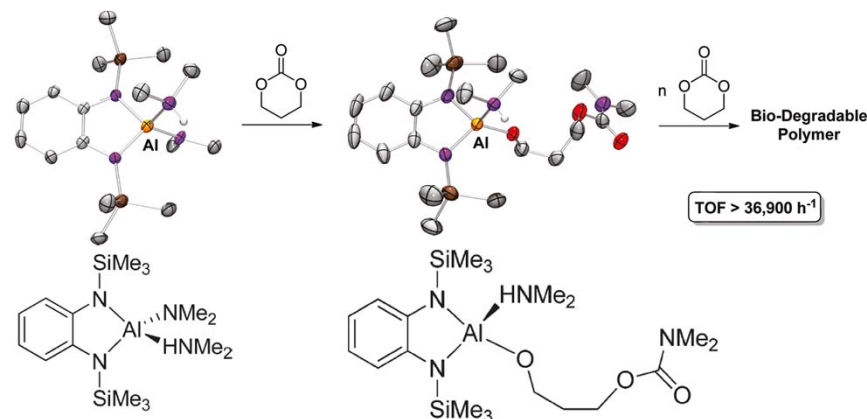
JACS 1988, **110**, 2650.

応用:エポキシドの開環・二酸化炭素の反応
を通し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.