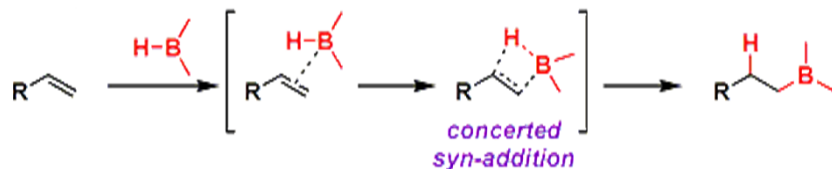
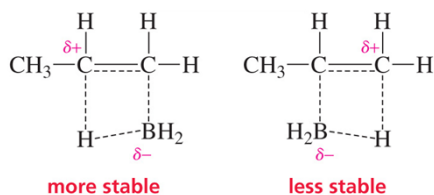


13族有機金属化合物:ヒドロメタル化

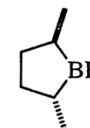
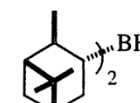
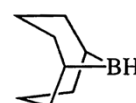
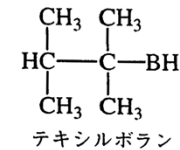
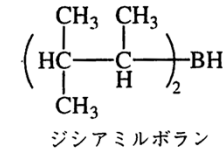
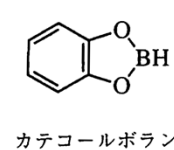
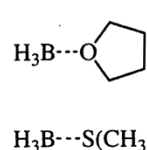
ヒドロホウ素化



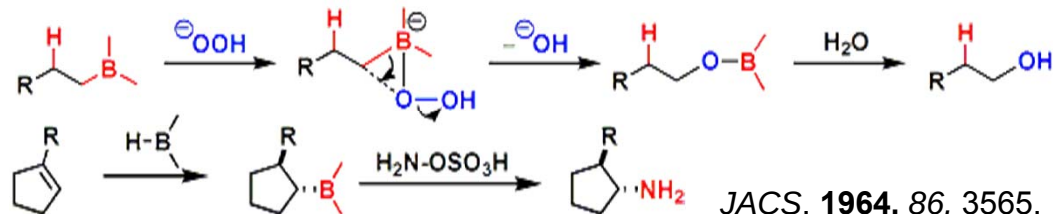
<http://www.chem-station.com/odos/2009/06/brown-brown-hydroboration.html>



代表的なヒドロホウ素化反応剤



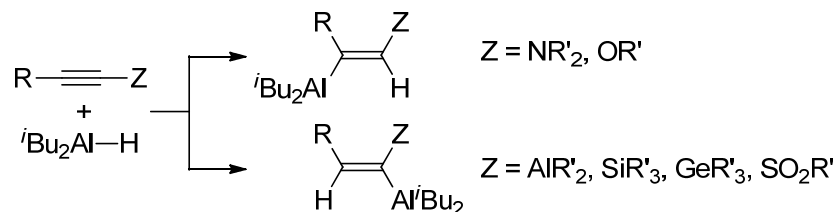
アルキルボランの酸化



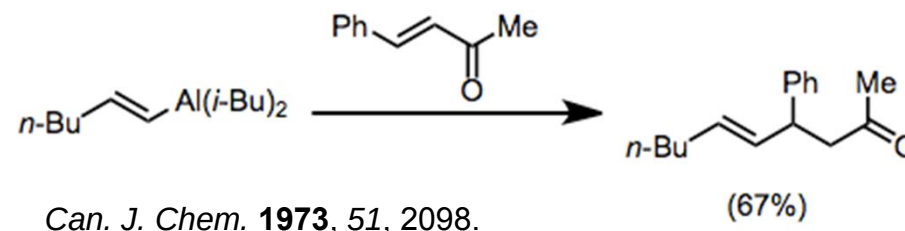
触媒的ヒドロホウ素化

ACIEE 1985, 24, 878.

ヒドロアルミニウム化

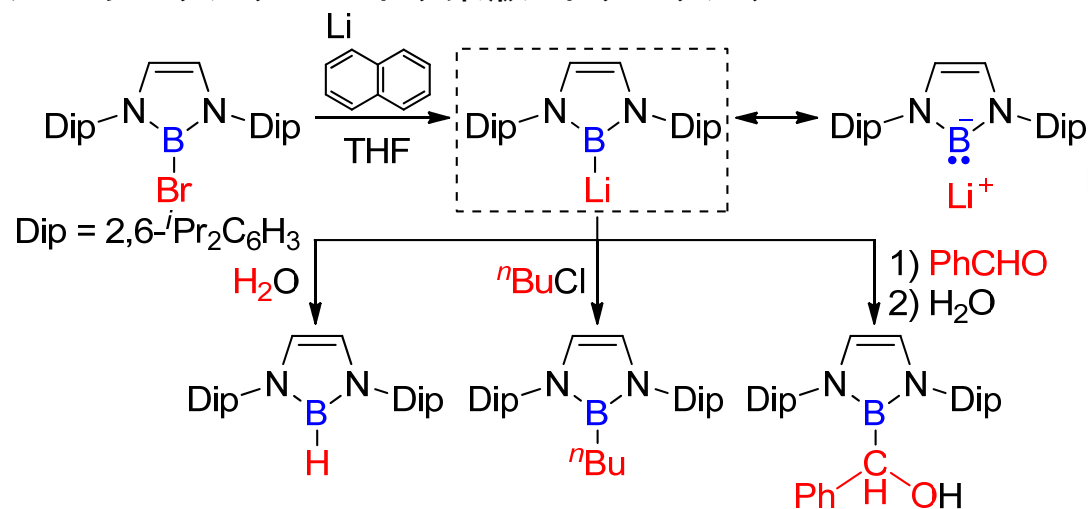


アルケニルアルミニウムの反応

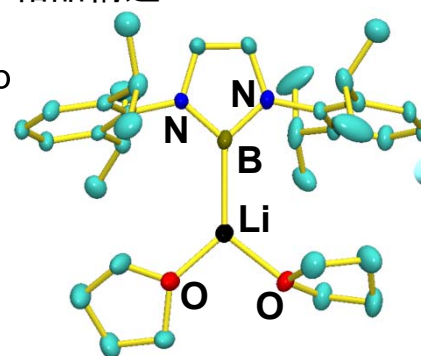


おまけ: 求核的な13族元素化合物

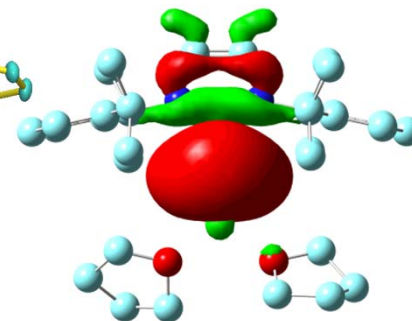
アルキルリチウムのホウ素版: ボリルリチウム



結晶構造

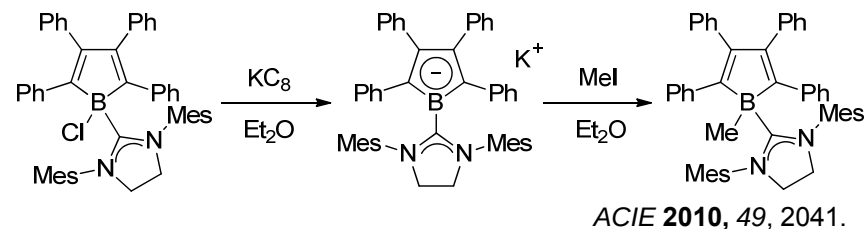
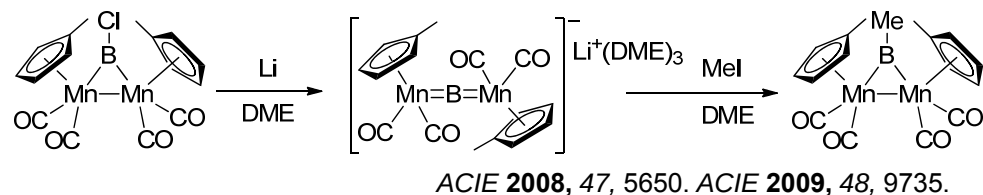
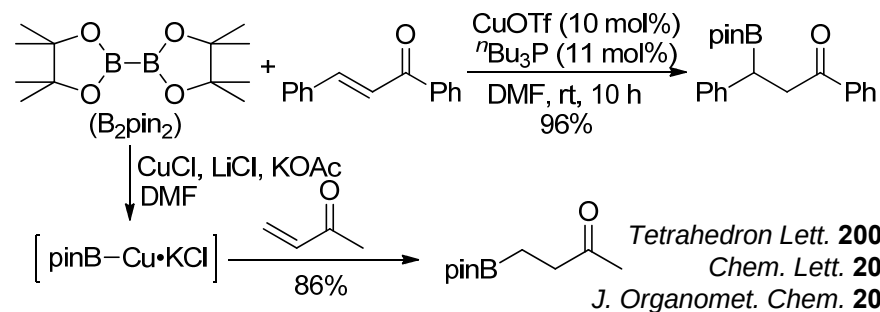
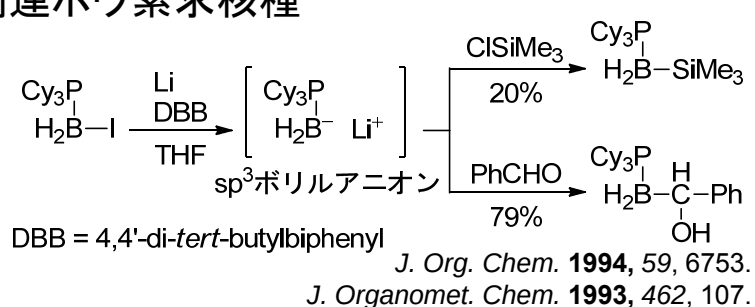


HOMO



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.

関連ホウ素求核種



3族有機金属化合物:ランタノイド類の性質

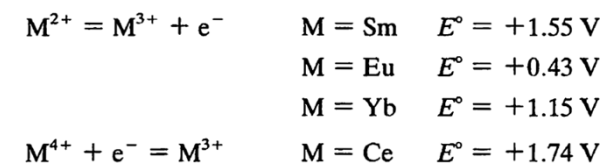
表 8・5 希土類元素の性質

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



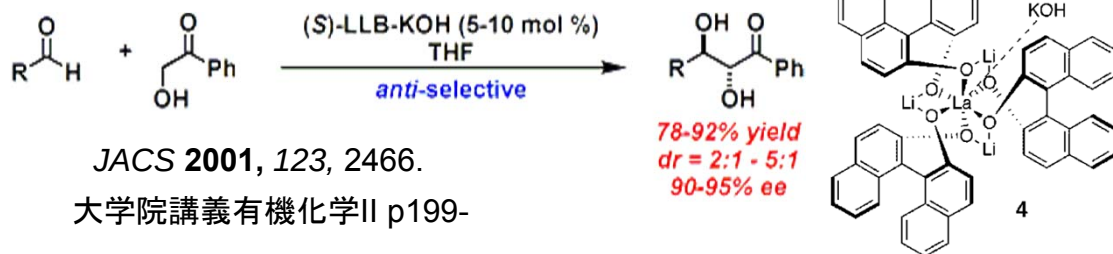
イオン半径について

中心金属の磁性について

有機金属錯体について

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

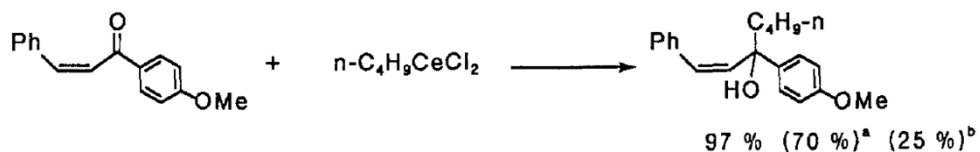


JACS 2001, 123, 2466.

大学院講義有機化学II p199-

多機能不斉ランタニド触媒の総説
Chem. Rev. **2002**, 102, 2187.

位置選択の1,2-付加



^aLithium reagent. ^bGrignard reagent

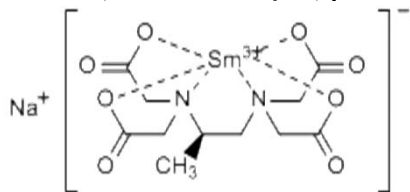
大学院講義有機化学II p35-

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

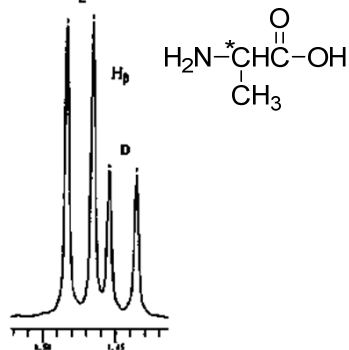
合成化学者のための実験有機金属化学
佐藤史衛・今本恒雄・山本經二 編
講談社サイエンティフィック 1992
ISBN 4061533444



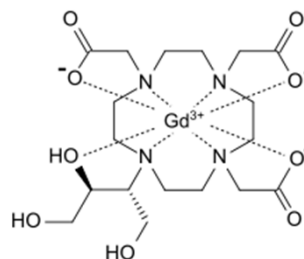
キラルシフト試薬



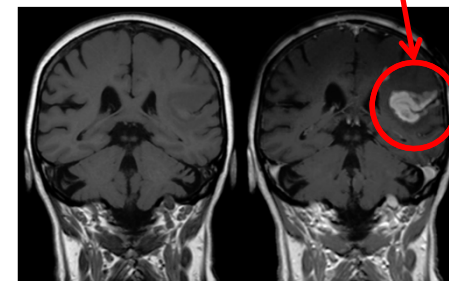
アラニンのD/L混合物
+キラルシフト試薬の
 ^1H NMRスペクトル(メチル領域)



MRI造影剤

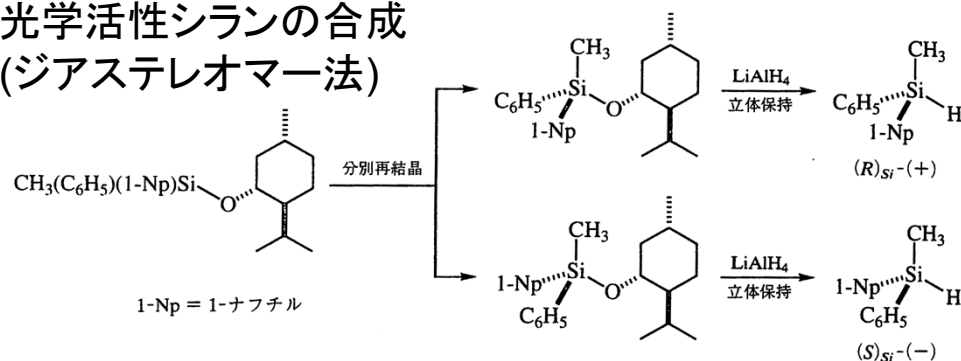


このへんが
見やすくなっている



有機14族元素化合物の性質:置換反応

光学活性シランの合成 (ジアステレオマー法)



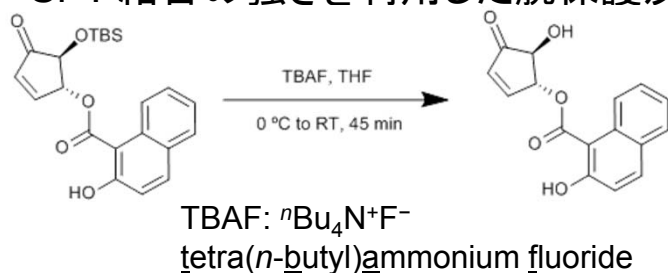
4配位14族元素(Si,Ge,Sn)化合物は四面体構造をとる

ケイ素と炭素の各種結合解離エネルギー

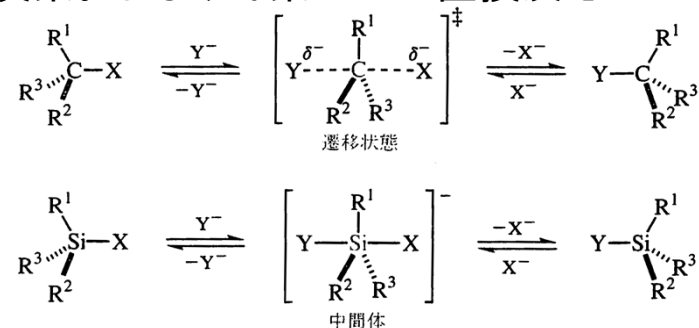
表 8・7 ケイ素と炭素の各種結合解離エネルギー D の比較

ケイ素化合物		炭素化合物	
結 合	$D, \text{kJ mol}^{-1}$	結 合	$D, \text{kJ mol}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{H}$	378	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	387
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$	473	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	335
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Br}$	402	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	268
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{I}$	322	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{I}$	213
$\text{F}_3\text{Si}-\text{F}$	669	$\text{F}_3\text{C}-\text{F}$	544
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{OH}$	536	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	381
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NHCH}_3$	418	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NHCH}_3$	335

Si-F結合の強さを利用した脱保護反応



炭素およびケイ素上での置換反応



炭素: 5配位構造は遷移状態→

ケイ素: 5配位構造は中間体→

(:第1,2回資料参照)

Si-H結合はC-H結合より弱い

→

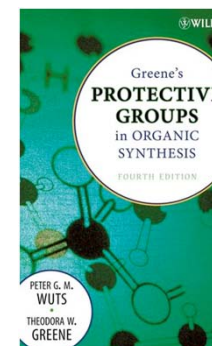
lone pairを持つ元素とSiの結合は
対応する炭素との結合より強い

→

(第2回資料p9参照)

Acc. Chem. Res. **1981**, 14, 246.

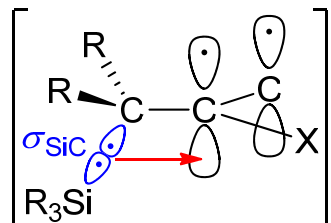
*Protective Groups in Organic
Synthesis*
 P. G. M. Wuts, T. W. Greene
 Wiley-Interscience, 2006
 ISBN: 0471697540



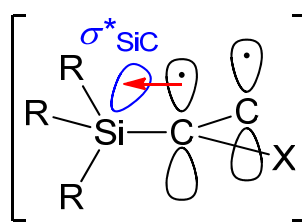
J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 2050.

有機14族元素化合物の性質:置換基としての効果

14族元素の置換基効果:超共役と負の超共役(第2回資料p9参照)



超共役
(β-カチオン安定化効果)

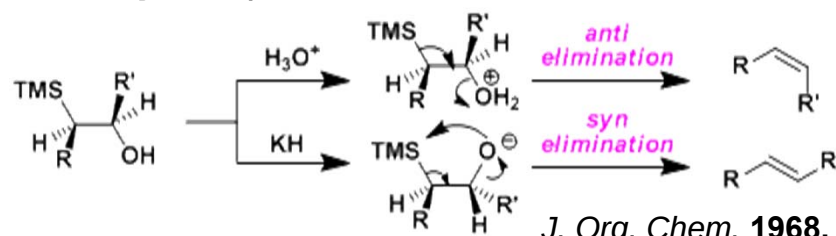


負の超共役
(α-アニオン安定化効果)

有機14族元素化合物の第1イオン化ポテンシャル

化合物	IP ₁ , eV	化合物	IP ₁ , eV
H ₂ C=CH ₂	10.5	C ₆ H ₅ H	9.24
H ₂ C=CHCH ₃	9.73	C ₆ H ₅ CH ₃	8.84
H ₂ C=CHSi(CH ₃) ₃	9.8	C ₆ H ₅ Si(CH ₃) ₃	9.05
H ₂ C=CHGe(C ₂ H ₅) ₃	9.2	C ₆ H ₅ Ge(CH ₃) ₃	9.00
H ₂ C=CHSn(C ₄ H ₉) ₃	8.6	C ₆ H ₅ Sn(CH ₃) ₃	8.94
H ₂ C=CHCH ₂ Si(CH ₃) ₃	9.0	C ₆ H ₅ CH ₂ Si(CH ₃) ₃	8.42
H ₂ C=CHCH ₂ Ge(C ₂ H ₅) ₃	8.8	C ₆ H ₅ CH ₂ Ge(CH ₃) ₃	8.40
H ₂ C=CHCH ₂ Sn(C ₄ H ₉) ₃	8.4	C ₆ H ₅ CH ₂ Sn(CH ₃) ₃	8.21

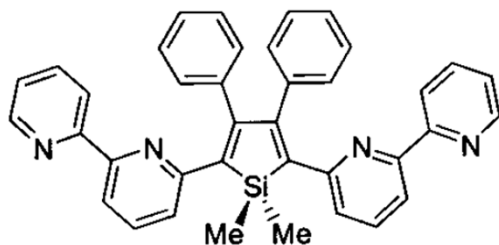
Petersonオレフィン化



J. Org. Chem. **1968**, 33, 780.

<http://www.chem-station.com/odos/2009/07/peterson-peterson-olefination.html>

負の超共役を用いた有機機能材料



JACS **1996**, 118, 11974.

Chem. Mater. **2001**, 13, 2680.



玉尾 皓平
京都大学名誉教授



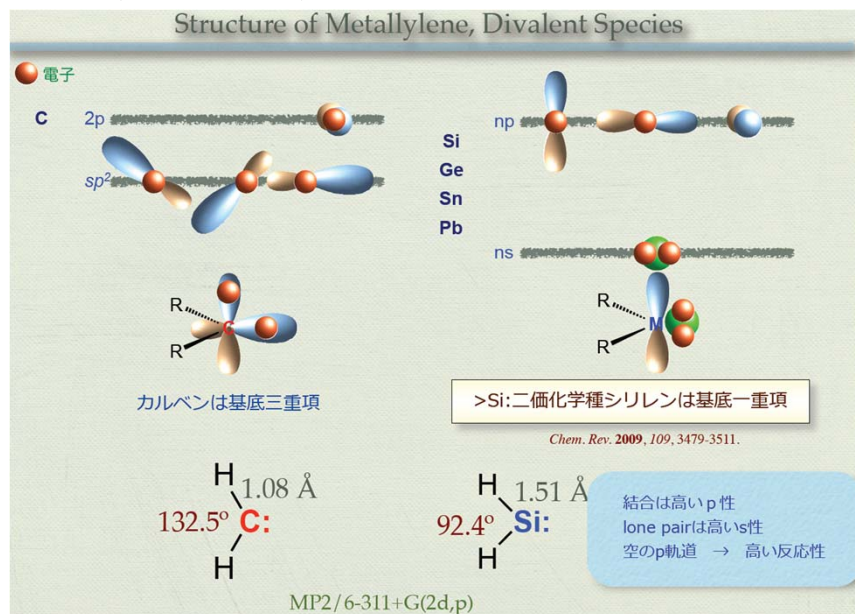
山口 茂弘
名古屋大学教授

LG電子有機ELテレビ

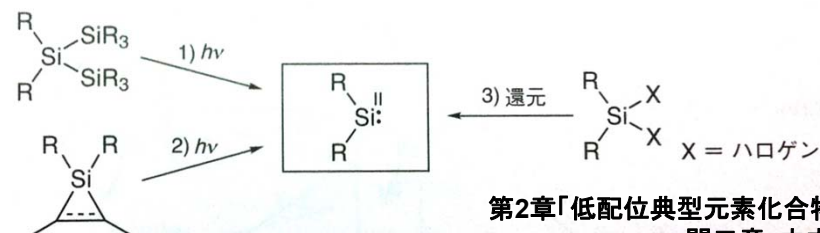


14族元素高反応性化学種: 2価化学種

笹森貴裕准教授講演会5/11資料より



シリレンの合成法



第2章「低配位典型元素化合物の化学」

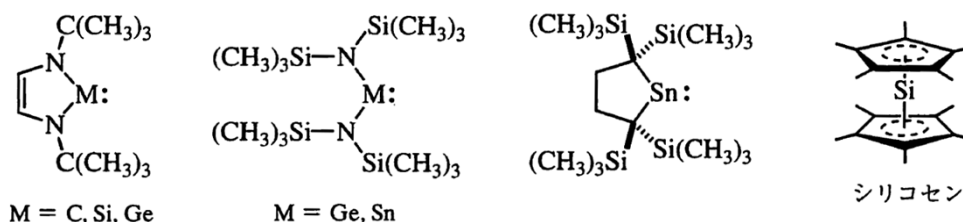
関口章・中本真晃 著

有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

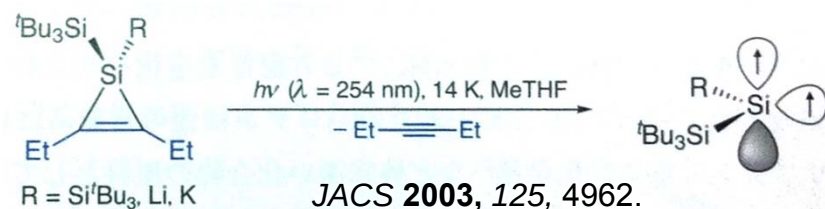
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

東京化学同人 ISBN 978-4807913442

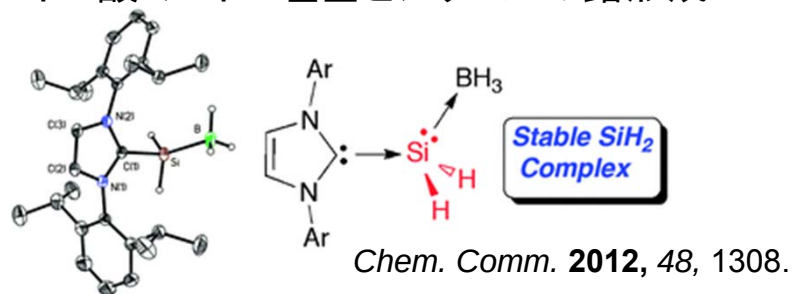
単離可能な安定シリレン



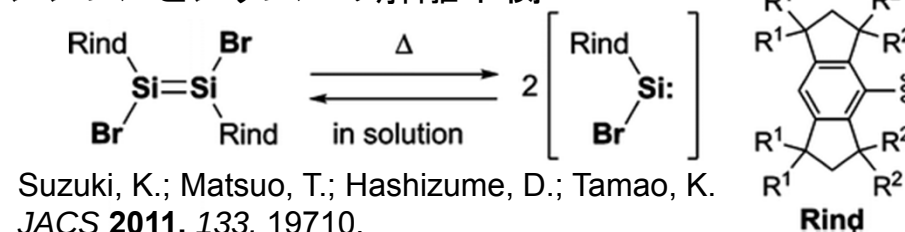
基底三重項シリレン



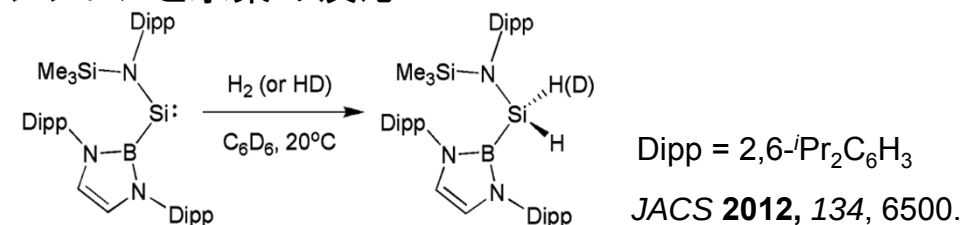
ルイス酸・ルイス塩基とシリレンの錯形成



ジシレンとシリレンの解離平衡

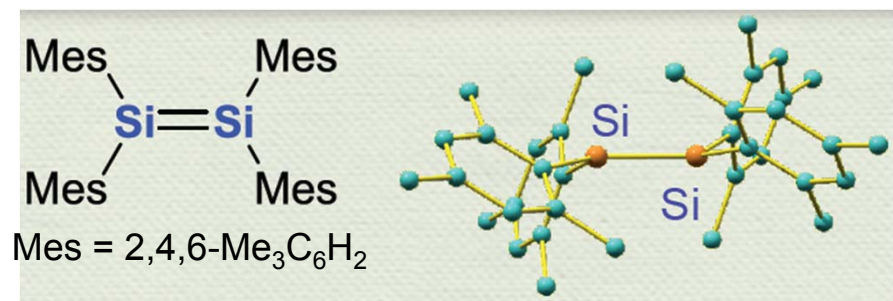


ジシレンと水素の反応



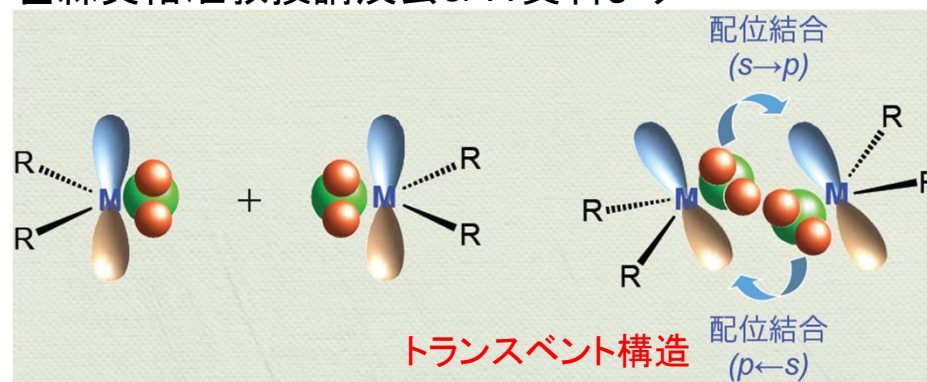
14族元素高反応性化学種：多重結合

Si=Si二重結合化合物ジシレン

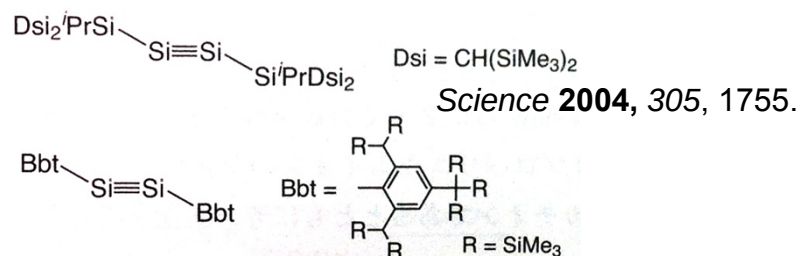


Science **1981**, 214, 1343.

笹森貴裕准教授講演会5/11資料より

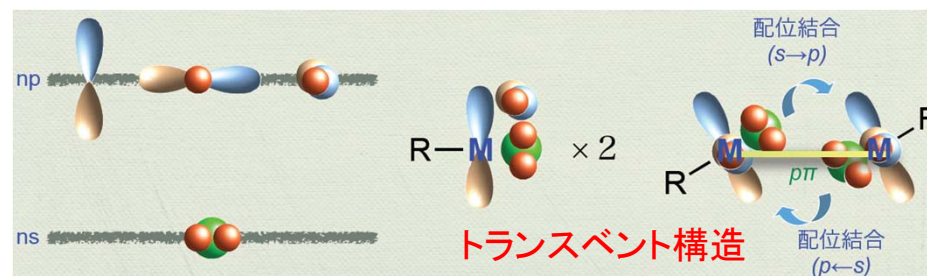


Si≡Si三重結合化合物ジシリン



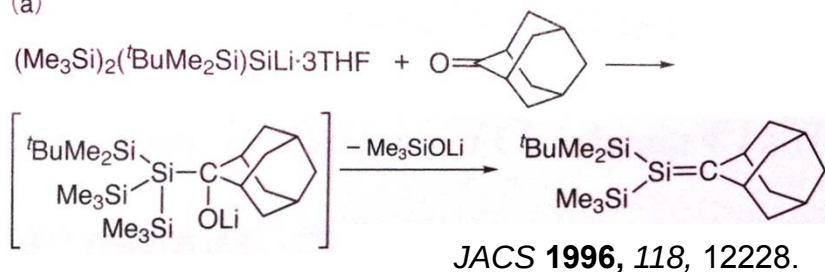
Science **2004**, 305, 1755.

JACS **2010**, 132, 2546.

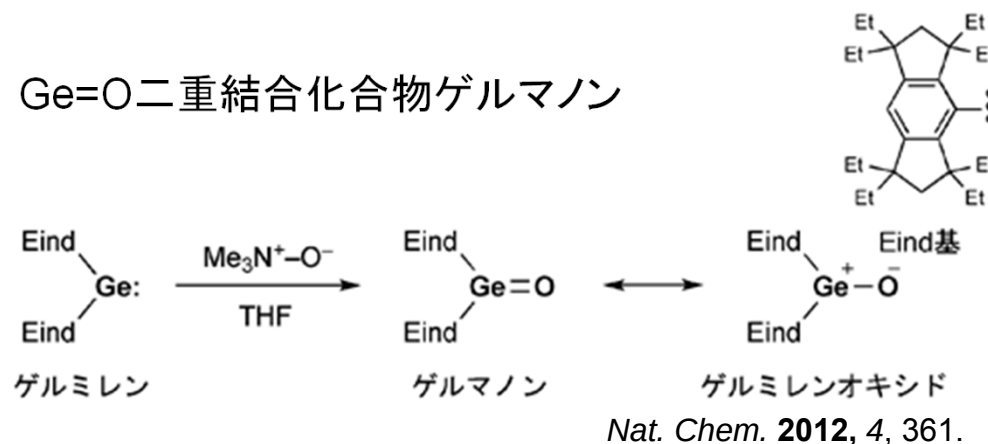


Si=C二重結合化合物シレン

(a)

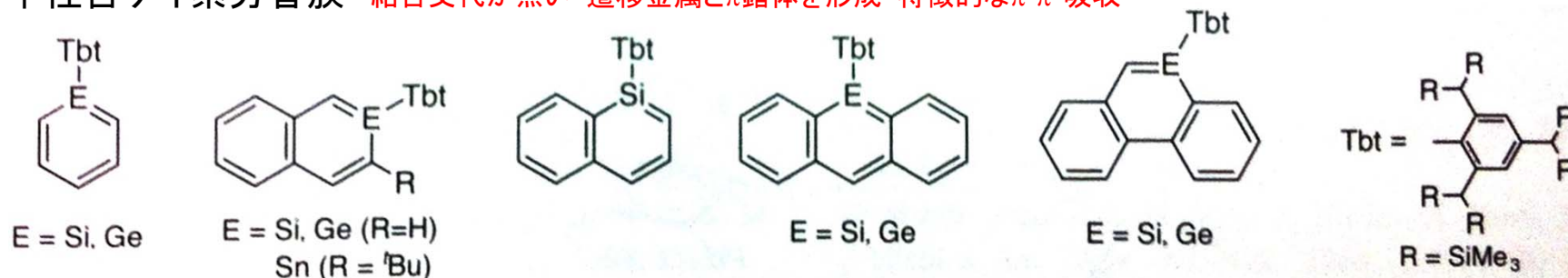


Ge=O二重結合化合物ゲルマノン

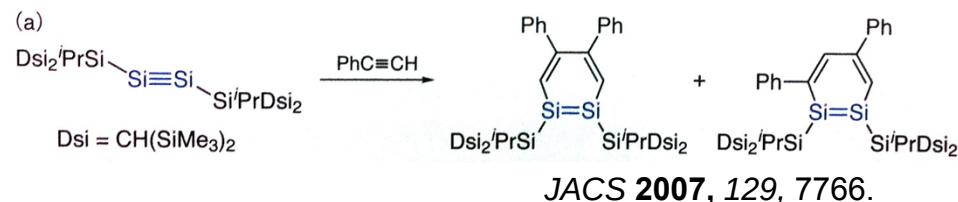


14族元素高反応性化学種：芳香族化合物

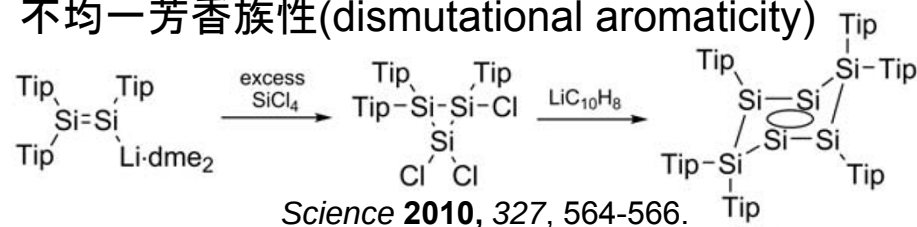
中性含ケイ素芳香族 結合交代が無い・遷移金属とπ錯体を形成・特徴的なπ-π*吸収



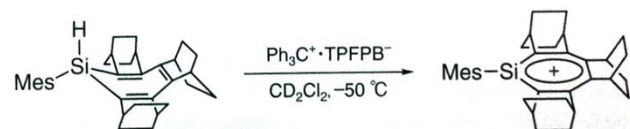
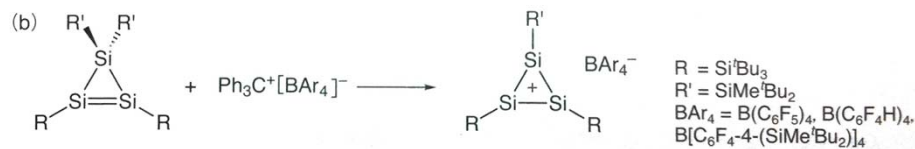
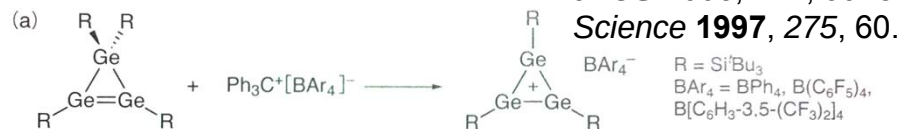
ジシラベンゼン誘導体



不均一芳香族性(dismutational aromaticity)

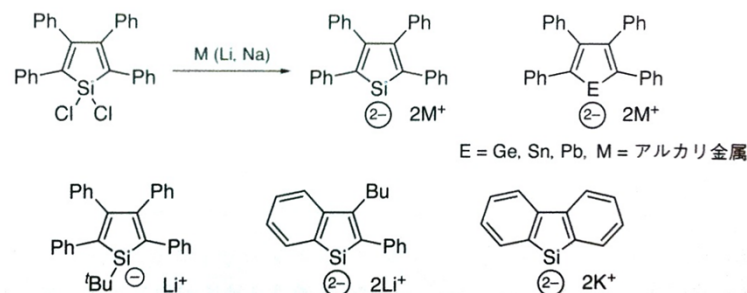


カチオン性芳香族



Tetrahedron **2001**, 57, 3645.

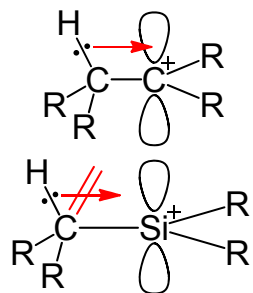
アニオン性芳香族



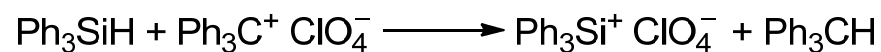
Science **2010**, 328, 339.

14族元素高反応性化学種: カチオン

シリルカチオンの不安定性



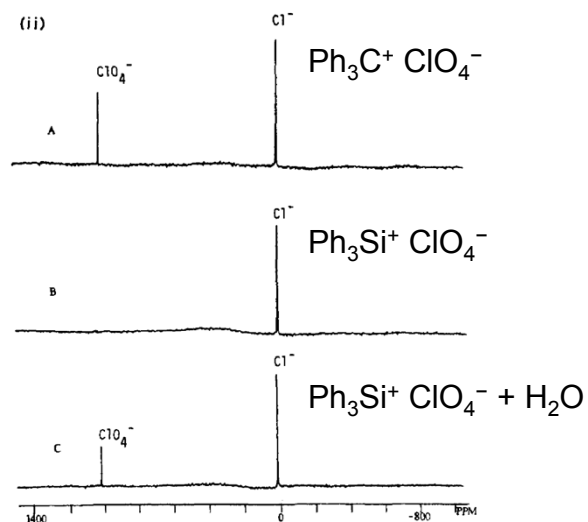
初期の研究: $\text{Ph}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$



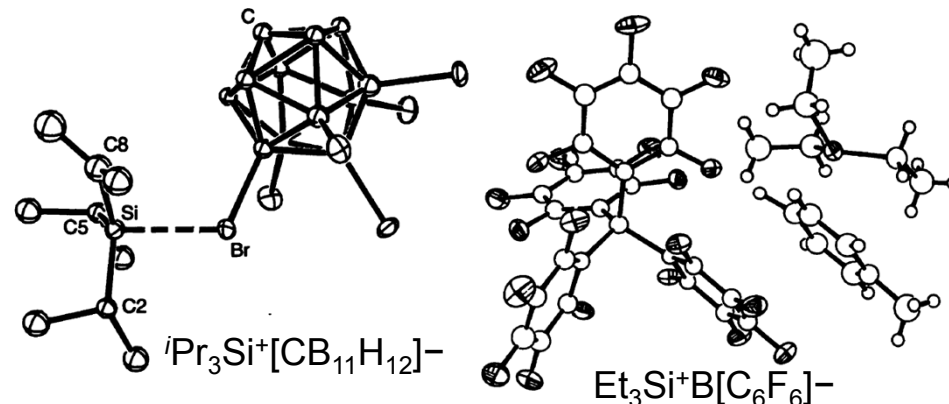
シリルカチオンが発生と主張

JACS 1986, 108, 2482.

^{35}Cl NMRによるOlahらの反論

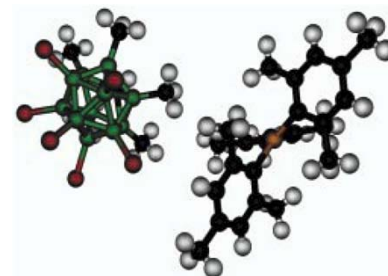


非配位性アニオンを用いる検討



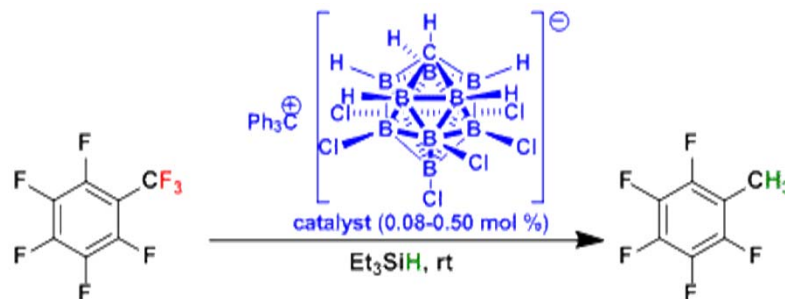
Science 1993, 262, 402.

Science 1993, 260, 1917.



Science 2002, 297, 825.

おまけ: シリルカチオン触媒による脱フッ素水素化



Science 2008, 321, 1188.