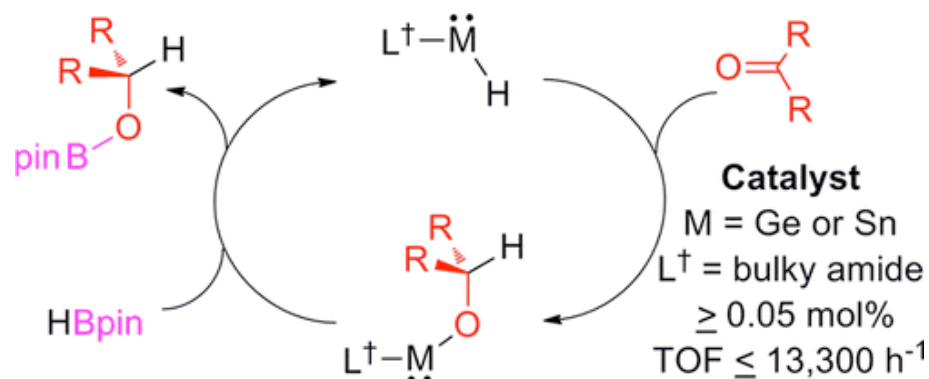


最先端有機元素化学③：最新論文からのトピックス

Hadlington, T. J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Jones, C., "Low Coordinate Germanium(II) and Tin(II) Hydride Complexes: Efficient Catalysts for the Hydroboration of Carbonyl Compounds"

J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 3028.



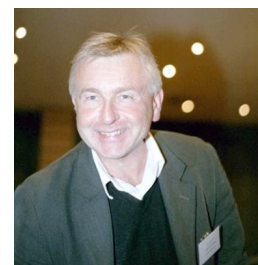
This study details the first use of well-defined low-valent p-block metal hydrides as catalysts in organic synthesis. That is, the bulky, two-coordinate germanium(II) and tin(II) hydride complexes, $L^{\dagger}(H)M$: ($M = \text{Ge or Sn}$, $L^{\dagger} = -N(\text{Ar}^{\dagger})$ (SiPr_3), $\text{Ar}^{\dagger} = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{Pr}^{i-2,6,4}$), are shown to act as efficient catalysts for the hydroboration (with HBpin, pin = pinacolato) of a variety of unactivated, and sometimes very bulky, carbonyl compounds. Catalyst loadings as low as 0.05 mol% are required to achieve quantitative conversions, with turnover frequencies in excess of 13 300 h^{-1} in some cases. This activity rivals that of currently available catalysts used for such reactions.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・ 嵩高いアミド配位子を持つ低配位GeまたはSnヒドリドがカルボニル化合物のヒドロホウ素化触媒になる

Abstractから読み取れること

- ・ 低原子価p-ブロック金属ヒドリドが触媒
- ・ 触媒量は0.05 mol%まで低減可能
- ・ 触媒回転頻度TOFは13300に達する



Prof. Gernot Frenking
@University of Marburg

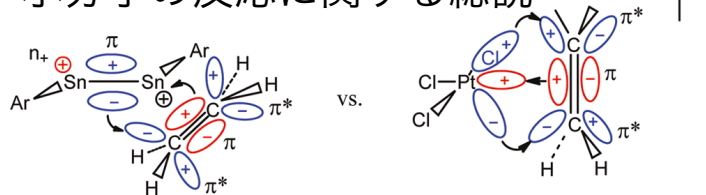


Prof. Cameron Jones
@Monash University

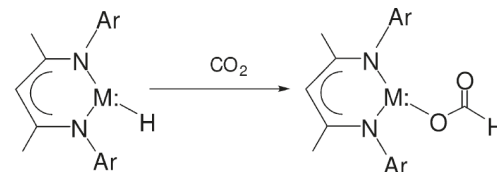
有機元素化学特論
第14回 2015.1.15

Introduction 1: 遷移金属に類する典型元素化合物

Ref 1a,c: 重い典型元素の多重結合と小分子の反応に関する総説

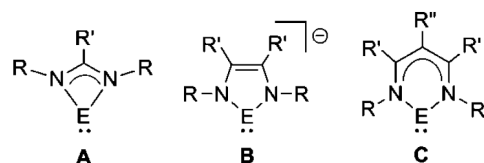


Ref 1b: 低原子価14族ヒドリドと小分子の反応に関する総説



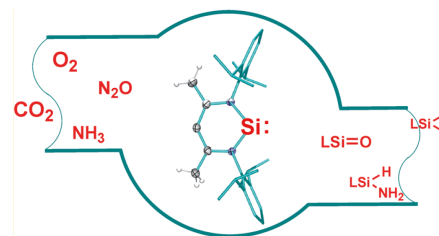
M-H結合への多重結合の挿入反応など

Ref 1d: 13および14族の含窒素複素環カルベン誘導体に関する総説

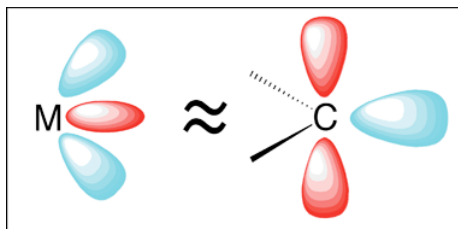


R, R', R'' = H, alkyl, aryl etc.
E = Group 13 element

Ref 1e: ルイス塩基による安定化を受けたシリレンを用いる小分子活性化に関する総説



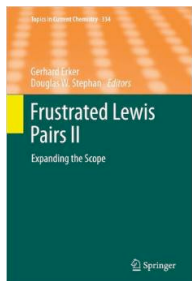
Ref 1f: 遷移金属と類似の反応性を示す一重項カルベンについての総説



Ref 1g: 遷移金属と類似の反応性を示す典型元素化合物についての総説(1a,cと同じ人)

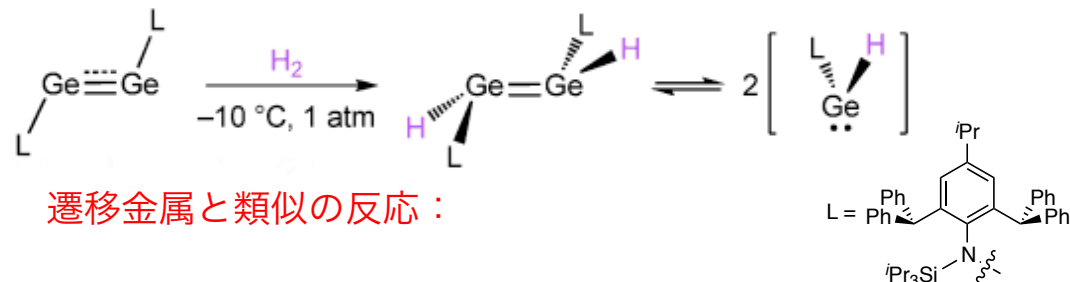
Introduction 2: 14族元素と小分子の反応

Ref 2: Frustrated Lewis Pairに関する総説

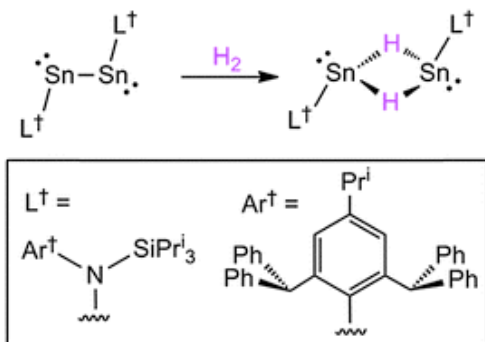


典型元素の酸化還元を伴わない
触媒反応について書かれている

Ref 3a: アミド置換ジゲルミンと水素の反応

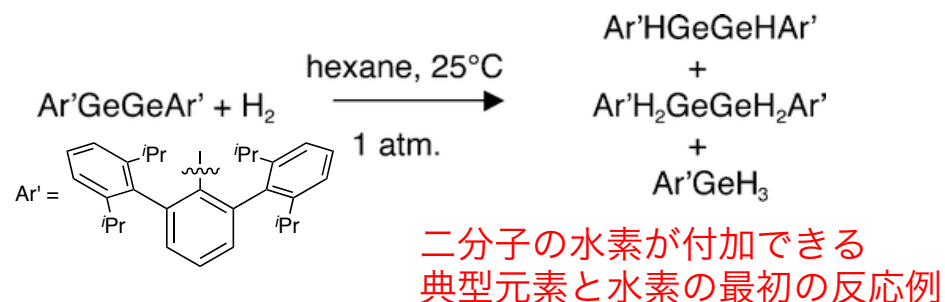


Ref 3b: アミド置換ジスタナンと
水素の反応

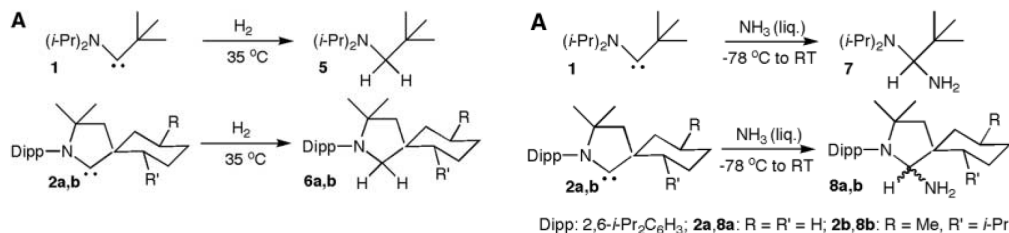


SnはGeと違って
出発物が単結合
=

Ref 3c: アリール置換ジゲルミンと水素の反応



Ref 3d: (アルキル)(アミノ)カルベンと水素およびアンモニアの反応

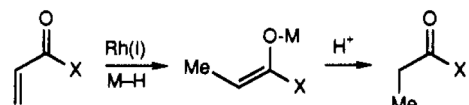


炭素に対する水素分子とアンモニアの付加
アンモニアのN-H結合切断ができる遷移金属は
これまでに数例しか報告が無い

Introduction 3: 遷移金属触媒によるヒドロホウ素化

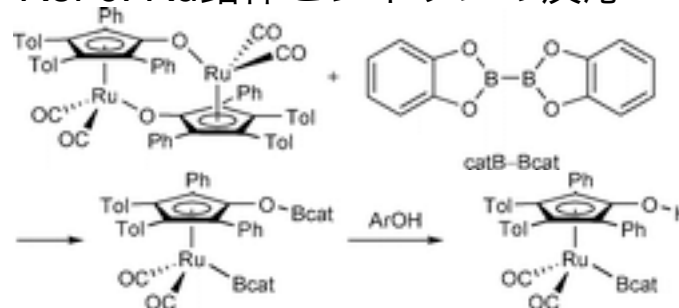
Ref 4a,b: カルボニル化合物のヒドロホウ素化と多重結合のヘテロ原子官能基化に関する総説

Ref 5: カテコールボランとRh触媒を用いた
α,β-不飽和カルボニル化合物の1,4-還元反応

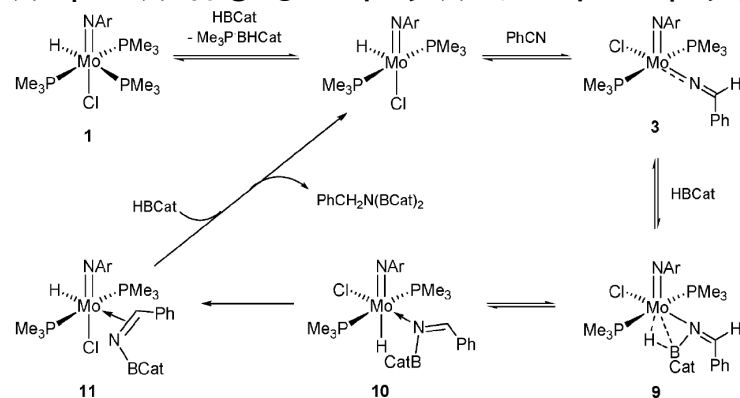


反応機構は明確でないがRh(I)への
B-H結合酸化的付加が関与か

Ref 6: Ru錯体とジボランの反応

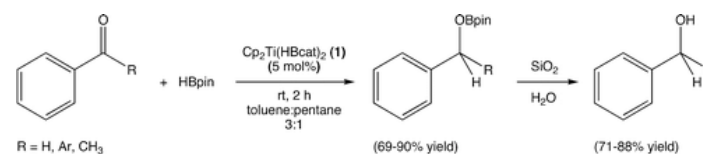


Ref 7: Moイミドヒドリド錯体触媒による
カルボニルおよびニトリルのヒドロホウ素化



触媒反応中にはMoの酸化数は変わっていない
=

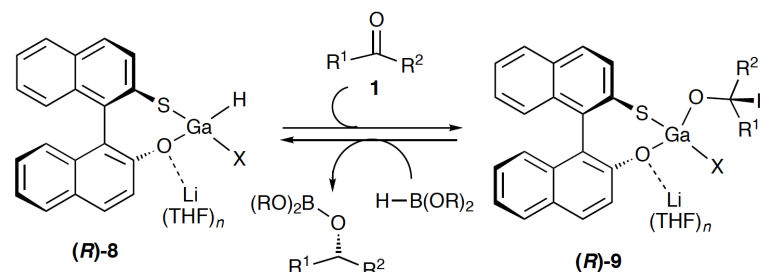
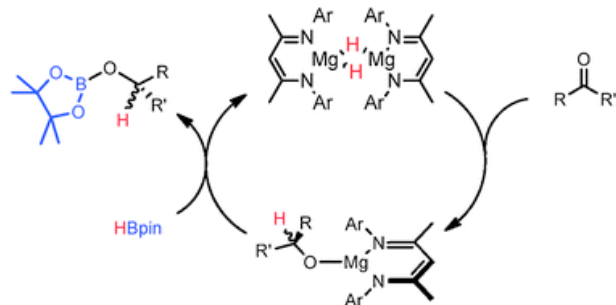
Ref 8a-c: Ti錯体触媒によるカルボニルの
ヒドロホウ素化



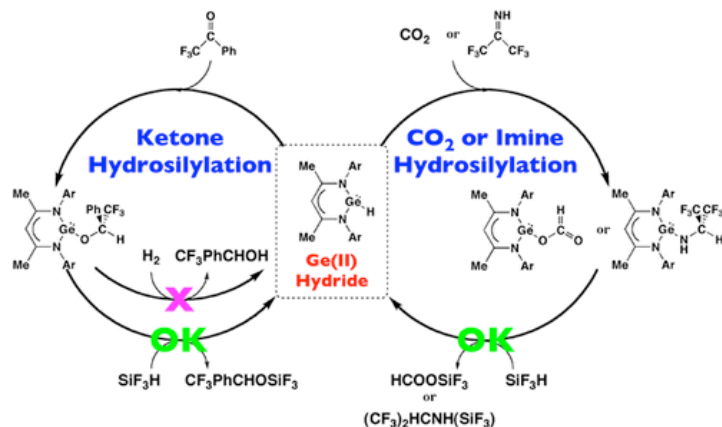
系内ではTi(II)化学種が発生していると考えられる
=

Introduction 4: 遷移金属触媒によるヒドロホウ素化

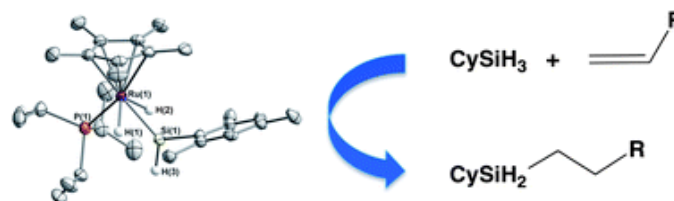
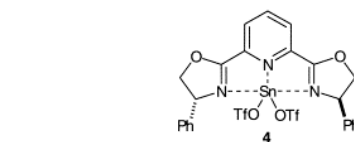
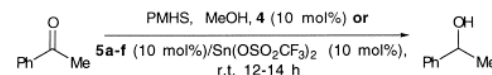
Ref 9a,b: Mg, Al, Ga, Inを触媒として用いたカルボニルのヒドロホウ素化



Ref 10: 三配位Geヒドリドによる
C=O, C=Nのヒドロシリル化の
可能性についての計算



Ref 11a,b: SnによるC=Oのヒドロシリル化(証拠無)
Ruヒドリドシリレン錯体によるC=Cのヒドロシリル化

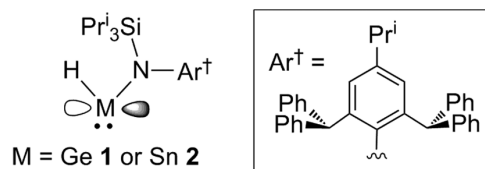


この論文を読む上での鍵



This Work 1: GeヒドリドへのC=O挿入

この研究で用いた触媒

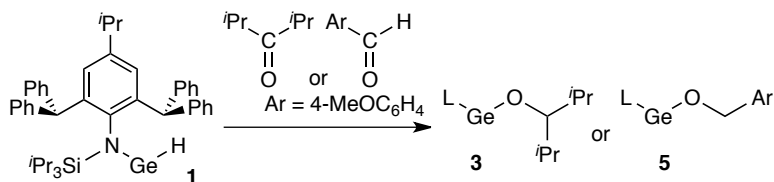


ref 3で既に報告済

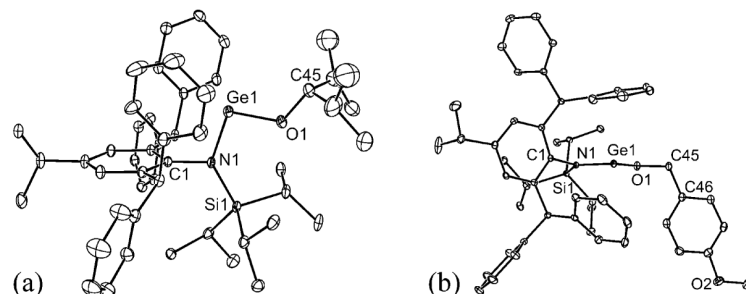
1は

2は

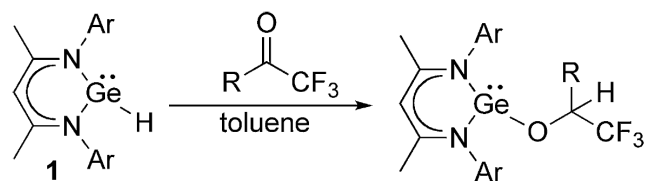
Geヒドリドとカルボニル化合物の反応



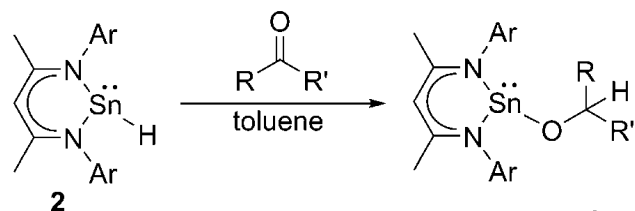
結晶構造



類似の14族ヒドリドの反応との違い(ref 13,14)

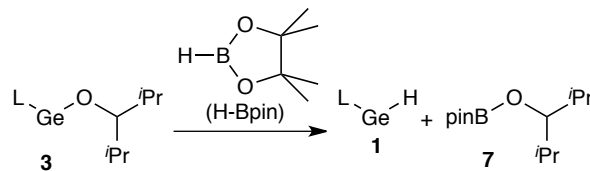


反応は遅い(>12 h)



高温が必要(110 °C)

既報の3配位ヒドリドに比べて
1,2は嵩高いカルボニルも瞬時に反応
→



3-6は二配位なのでヒドロボランと反応して**1,2**を再生
+アルコキシボラン生成物**7**は**1,2**と反応しない
→

This Work 2: カルボニルの触媒的な還元

1,2を触媒としたアルデヒドのヒドロホウ素化

cat. ^a	loading (mol %)	R	time (h) ^b	yield (%) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
2	0.05	Ph	2.5	>99	800
2	0.05	PhBr-4	4.5	>99	450
2	0.05	PhOMe	5	>99	400
2	0.05	Et	<0.15	>99	>13 300 ^e
2	0.05	Pr ⁱ	<0.15	>99	>13 300 ^e
2	0.05	Cy	<0.15	>99	>13 300 ^e
1	1	Ph	1.5	>99	67
1	1	PhBr-4	4	>99	25
1	1	PhOMe	6	>99	17
1	0.05	Et	1	>99	2000
1	0.05	Pr ⁱ	0.4	>99	5000
1	0.05	Cy	0.33	>99	6000

^aCatalyst **2** generated in situ using the precatalyst, L[†]SnOBu^t. ^bAll reactions carried out in d₆-benzene at 20 °C using 1 equiv of HBpin. ^cObtained by integration of RCH₂OBpin signal against tetramethylsilane internal standard. ^dTurnover frequency - average value for complete reaction. ^eTOF lower limit.

^a 触媒**2**は分解しやすいので前駆体から系内で発生

^c 収率は¹H NMRで算出

反応速度：

律速段階のσ-bond metathesisは

立体障害大→

1より**2**の方が触媒活性高い

=

1,2を触媒としたケトンのヒドロホウ素化

cat. ^a	loading (mol %)	R ¹	R ²	time (h) ^b	yield (%) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
2	0.5	Ph	CF ₃	<0.15	>99	1330
2	0.5	Ph	Ph	2.5	95	80
2	0.5	PhOMe	Me	0.25	98	800
2	0.5	PhEt-4	Me	0.25	>99	800
2	0.5	Ph	C(O)Ph ^e	0.33	96	600
2	0.5		Cy ^f	1.75	96	115
2	1		CyMe-2 ^g	0.5	99	200
2	0.5		2-cyclohexene ^{e,h}	0.5	>99	400
2	0.5		Ad ⁱ	2.5	95	80
2	2	Pr ⁱ	Pr ⁱ	24	95	1.7
1	2.5	Ph	CF ₃	0.25	>99	160
1	1.25	Ph	Ph	48	>99	1.7
1	2.5	PhOMe	Me	1.33	>99	30
1	2.5	PhEt-4	Me	1	>99	40
1	5	Ph	C(O)Ph ^e	0.4	94	50
1	5		Cy ^f	<0.15	>99	130
1	5		CyMe-2 ^g	0.5	>99	40
1	2.5		2-cyclohexene ^{e,h}	1	>99	40
1	1.25		Ad ⁱ	4	>99	20
1	1.25	Pr ⁱ	Pr ⁱ	168	80	0.47

アルデヒドよりも触媒量は多く必要

同じく**1**より**2**の方が触媒活性高い

触媒活性は既報の遷移金属触媒より高く

ref 9aのマグネシウムヒドリド触媒と同程度

α-ジケトンは瞬時に還元

シクロヘキセノンには二重結合残る

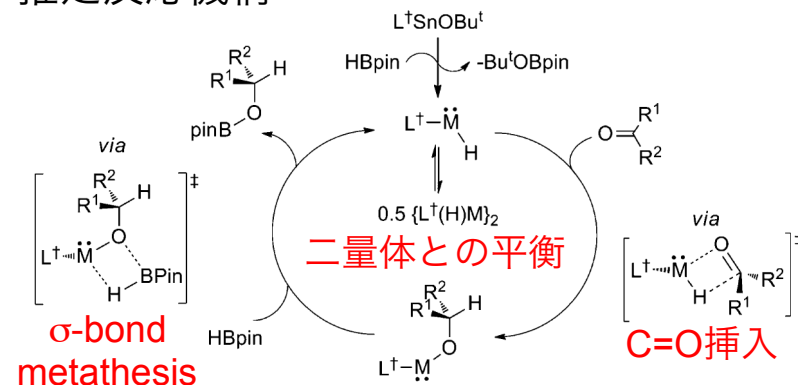
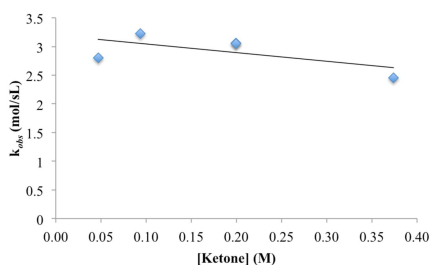
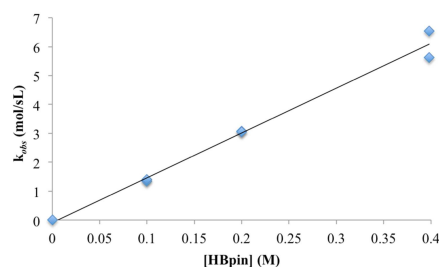
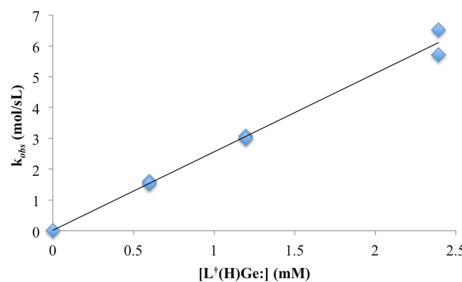
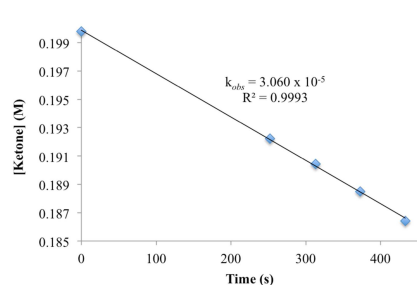
2-メチルシクロヘキサノンはcis選択的

This Work 3: 反応速度解析 & 反応機構解析

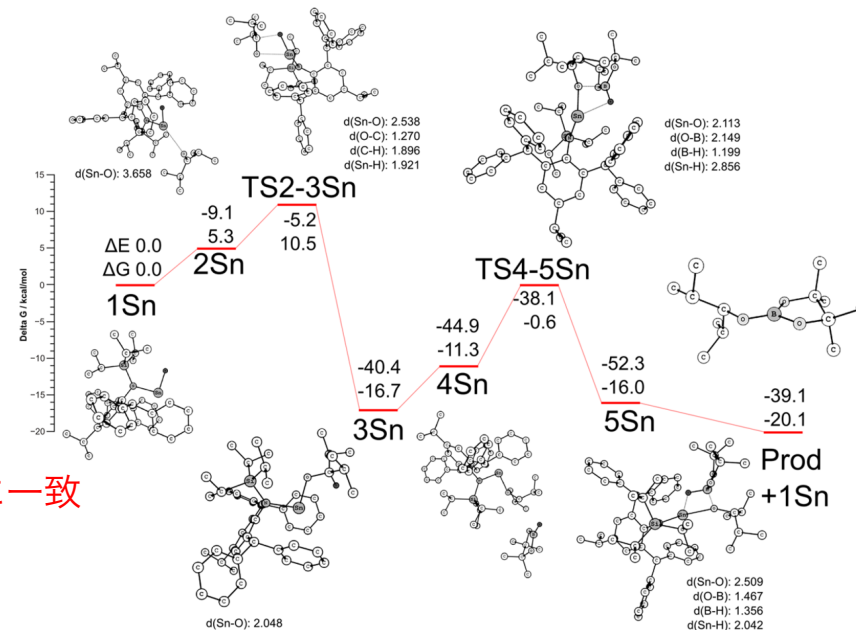
反応速度解析：4-ethylacetophenoneの消費を¹H NMRで追跡

Initial rate method: 反応の最初の数%で速度を求める

推定反応機構



反応機構解析：
BP86+D(BJ)/def2-TZVPP (kcal/mol)



TSの高さは速度論に一致

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？

次週の宿題

Lawrence, E. J.; Herrington, T. J.; Ashley, A. E.; Wildgoose, G. G., "Metal-Free Dihydrogen Oxidation by a Borenium Cation: A Combined Electrochemical/Frustrated Lewis Pair Approach" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9922.

予告編：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に関する2013年以降の論文を読み、
以下の点に関してA4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、
WORDおよびPDFの両方を2015/2/4(水)までに山下へメールで提出
makoto@oec.chem.chuo-u.ac.jp

以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要

- ・ 論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
要点を整理してまとめる。TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明でもOK
- ・ この論文において得られた結果は何か？
- ・ 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？
- ・ 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いけない。

読むべき論文を決定した時点で山下へメールして重複の有無を確認すること。
山下のOKが出てからレポート作成を開始してください。

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はもちろんOKですが
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。

成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます
(=全員Aも全員Eもありうる)