

2013年度 化学専攻 特別講義3

有機典型元素化学特論@立教大学 第1回 8/5

1

担当：中央大学理工学部応用化学科 山下 誠

授業の計画

- 第1日 有機典型元素化学基礎概念
各論：1族元素・2族元素
- 第2日 各論：13-17族元素
- 第3日 最先端有機典型元素化学：
最新論文からのトピックス

出席を兼ねた小テストと

研究提案レポートの総合で成績評価を行います

教科書

野依良治・鈴木啓介・中筋一弘・柴崎正勝・
玉尾皓平・奈良坂紘一(編) (東京化学同人)

大学院講義 有機化学I

分子構造と反応・有機金属化学

ISBN: 9784807904846

大学院講義 有機化学II

有機合成化学・生物有機化学

ISBN: 9784807904853

大学院講義 有機化学 演習編

ISBN: 9784807905874

参考書

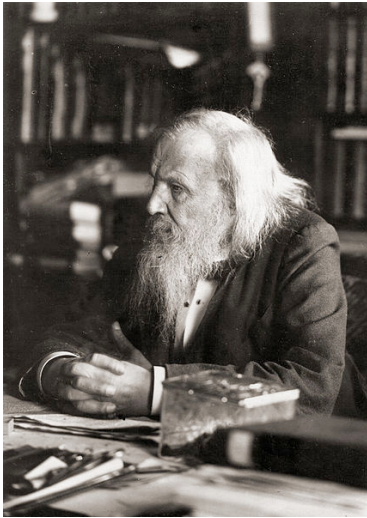
W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)

ISBN: 9784759810042

荻野博(著) 現代化学への入門(11)

典型元素の化合物

(岩波書店) ISBN:9784000110419



元素と周期表

Periodic Table of Elements

Dmitri Mendeleev

族
(group)

the 1st

the 2nd

the 3rd

周期
(period)

Main groups												Main groups							
1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A		
1 H	2 He											3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
		Transition-metal groups																	
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B		10 10B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt											
		Lanthanides																	
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
		Actinides																	
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

周期表における典型元素(Main Group Element)

Main groups												Main groups						
1	2											13	14	15	16	17	18	
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1	2											5	6	7	8	9	10	
H	He											B	C	N	O	F	Ne	
3	4	Transition-metal groups										13	14	15	16	17	18	
Li	Be	3	4	5	d-ブロック元素					10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10	11	12	31	32	33	34	35	36	
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	49	50	51	52	53	54	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	81	82	83	84	85	86	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112							
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
Lanthanides		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinides		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
f-ブロック元素																		

元素の特性①イオン化エネルギー

Ionization Energy (IE) =

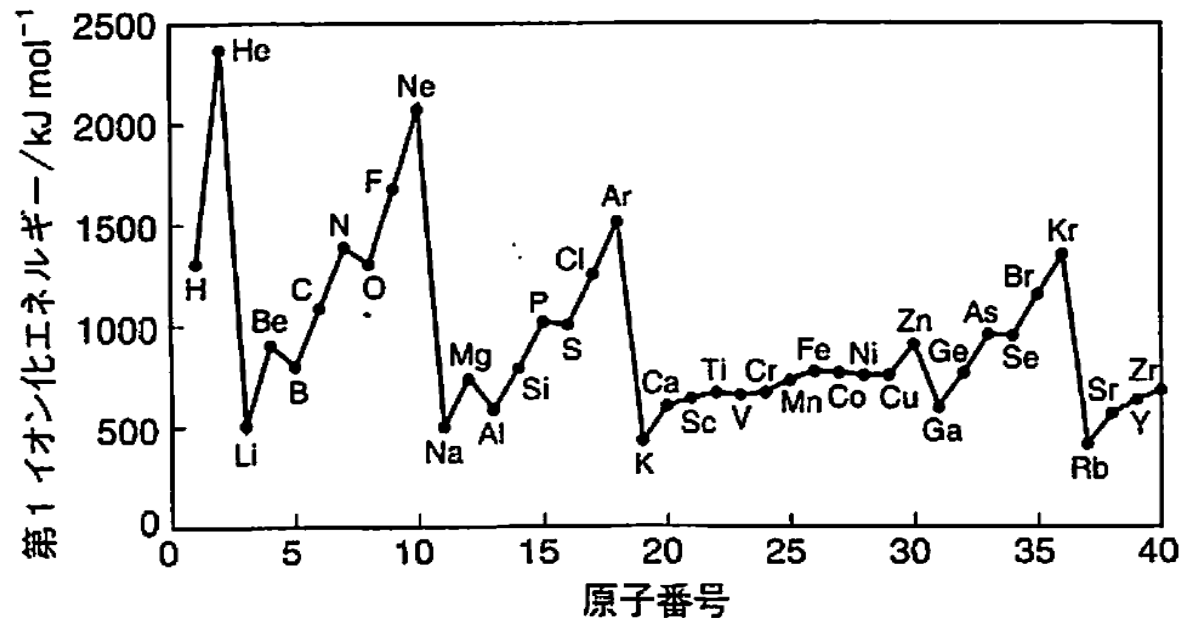
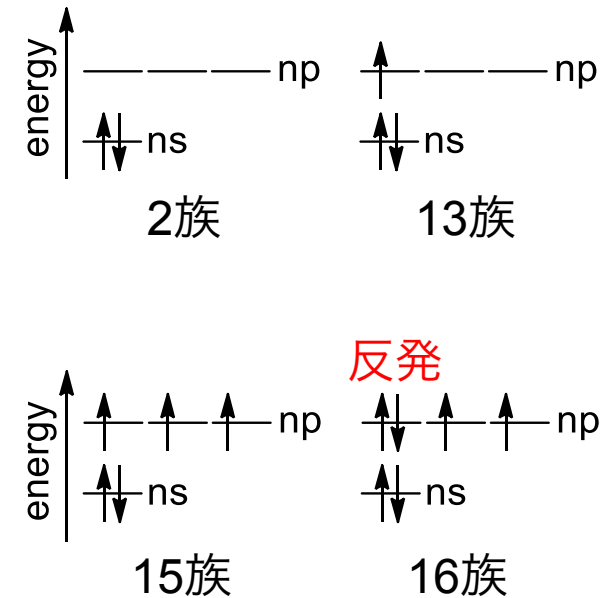


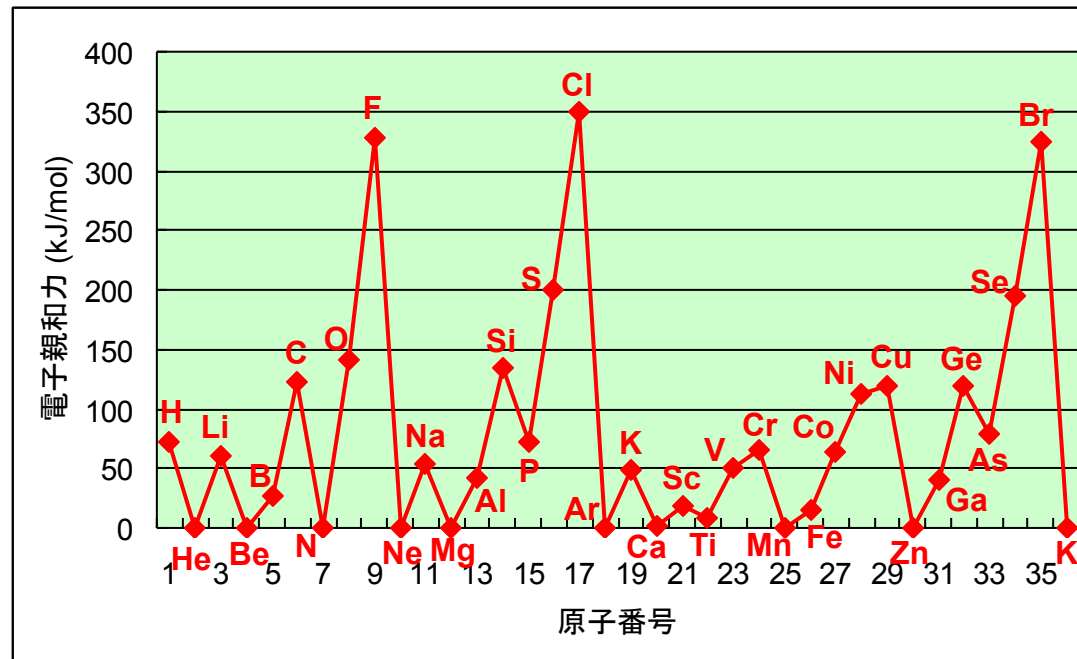
図 1.8 第1イオン化エネルギーと原子番号の関係

- ・ 同周期では原子番号増加と共にIEも増大の傾向
- ・ 希ガスはイオン化しにくいのでIEが大きい
- ・ 2族(ns^2)から13族(ns^2np^1)ではIEが減少する→
- ・ 15族(ns^2np^3)から16族(ns^2np^4)ではIEが減少する→



元素の特性②電子親和力

Electron Affinity = 気相中の中性原子に電子を1個与えた時に得られるエネルギー



- ・ 値が0の元素は電子を受け取る能力が無いor測定されていない
- ・ 最も高いのは17族(ハロゲン)
- ・ 1族(ns^1)や14族(ns^2np^2)ではある程度のEAがある

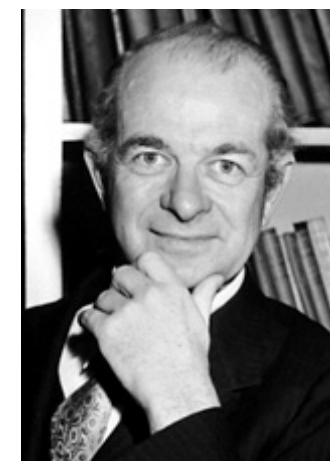
→

元素の特性③電気陰性度

Electronegativity =

族	1	2	13	14	15	16	17	18
	H 2.20 2.20							He 5.50
	Li 0.97 0.98	Be 1.47 1.57	B 2.01 2.04	C 2.50 2.55	N 3.07 3.04	O 3.50 3.44	F 4.10 3.98	Ne 4.84
	Na 1.01 0.93	Mg 1.23 1.31	Al 1.47 1.61	Si 1.74 1.90	P 2.06 2.19	S 2.44 2.58	Cl 2.83 3.16	Ar 3.20
	K 0.91 0.82	Ca 1.04 1.00	Ga 1.82 1.81	Ge 2.02 2.01	As 2.20 2.18	Se 2.48 2.55	Br 2.74 2.96	Kr 2.94
	Rb 0.89 0.82	Sr 0.99 0.95	In 1.49 1.78	Sn 1.72 1.96	Sb 1.82 2.05	Te 2.01 2.1	I 2.21 2.66	Xe 2.40 2.6
	Cs 0.86 0.79	Ba 0.97 0.89	Tl 1.44 2.04	Pb 1.55 2.33	Bi 1.67 2.02	Po 1.76 2.0	At 1.96 2.2	Rn 2.06
	Fr 0.86 0.7	Ra 0.97 0.89						

注) 上段の数字は Allred と Rochow の値. 下段の数字は Pauling の値.



Linus C. Pauling

Nobel Prize
1954



岩波講座 現代化学への入門(11)典型元素の化合物
荻野 博 著 岩波書店 ISBN 978-4000110419

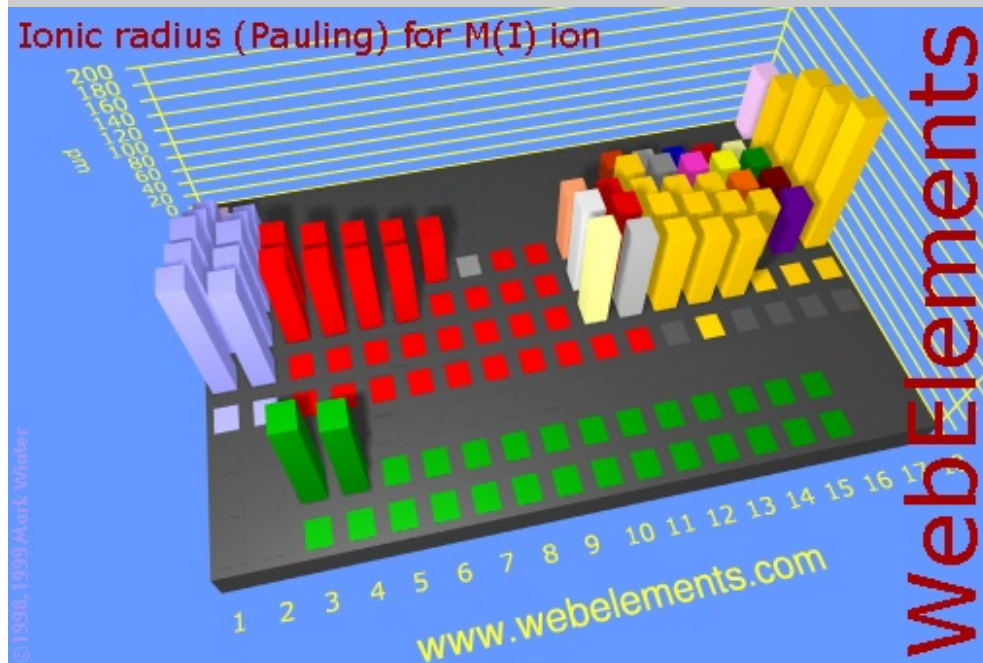
元素の特性④原子半径とイオン半径

Covalent radii - pm																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Adapted from R.T. Sanderson's <i>Chemical Periodicity</i> , Reinhold 1960																	H	He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
3.7 H																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											

原子半径として使われるのは
共有結合半径(covalent radius)

- ・ 右に行くほど小さい→
- ・ 上に行くほど小さい→

Online Textbook: Atomic Structure and the Periodic Table
<http://www.chem1.com/acad/webtext/atoms/index.html>

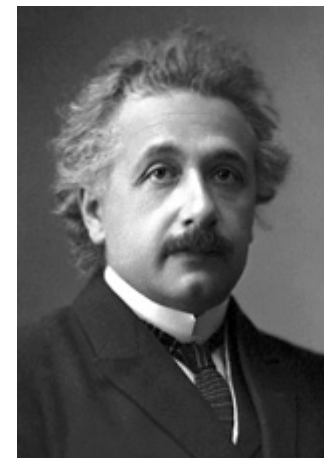


- ・ 右に行くほど小さい→
- ・ 上に行くほど小さい→
- ・ イオンの価数が上がると小さい→

WebElements: the periodic table on the web
<http://www.webelements.com/>

元素の特性⑤相対論効果とランタノイド収縮

相対性理論によると、静止質量 m_0 の電子が速度 v で運動していると見かけの質量は m になり、この際両者は次の関係にある(c =光速)。



Albert Einstein

Nobel Prize
1921



ここでボーア半径 a_0 と電子の質量の関係は

であり、

見かけの質量が

ϵ_0 : 真空の誘電率, $\hbar$: 換算Planck定数, m_e : 電子の質量, e : 電子の電荷



重い原子核を持つ元素では、陽子数が多いことでs軌道の電子が加速され[$v=Zc/137$; Z =原子番号]、見かけの質量増加によりs軌道が小さくなる

→

→



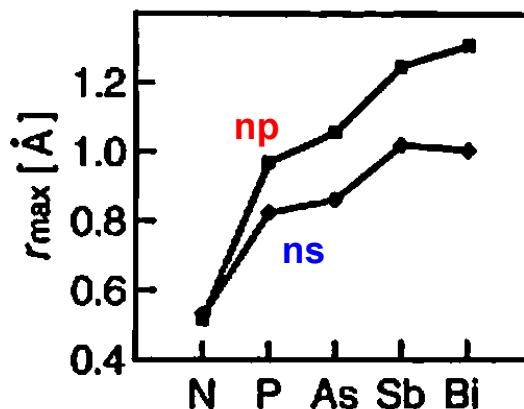
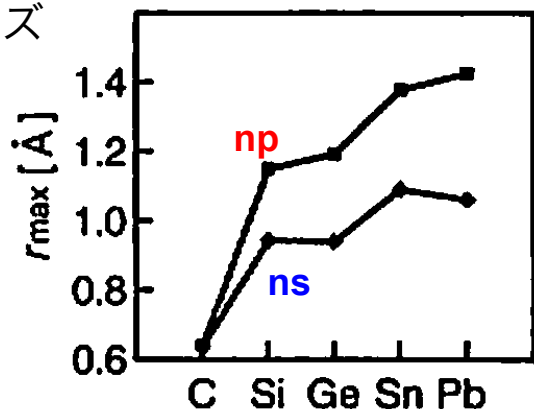
「ランタノイド収縮」

Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.

第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 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

元素の特性⑥原子軌道サイズとエネルギー

原子軌道
サイズ



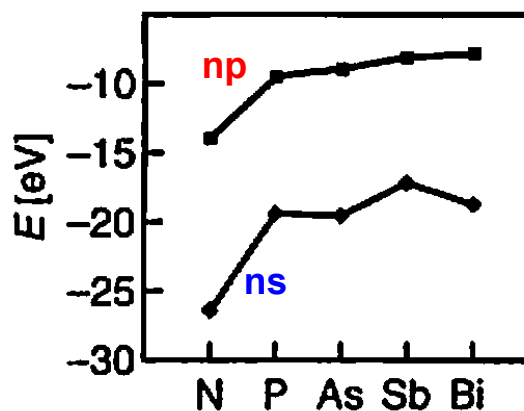
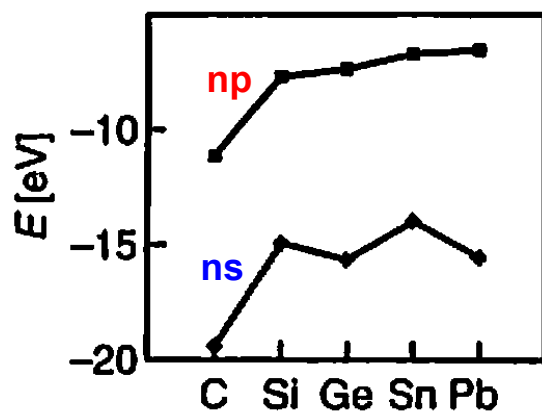
- ・ 2s,2pはほぼ同じ大きさ
- ・ 3s,3pは大きさが異なる
- ・ 3s,4sはほぼ同じ大きさ

→

- ・ 5sより6sの方が小さい

→

原子軌道
エネルギー

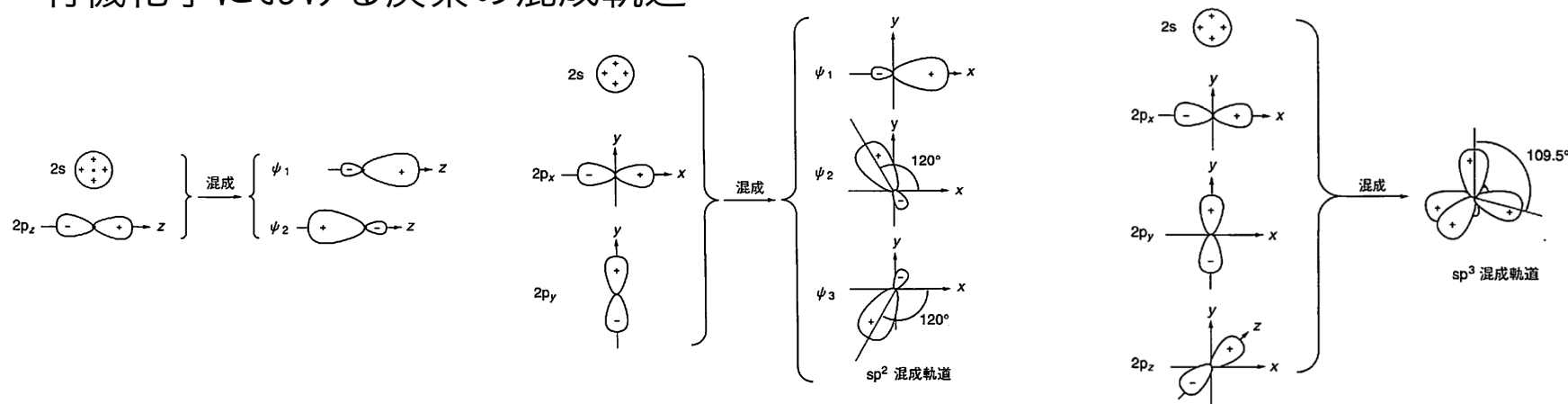


Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.

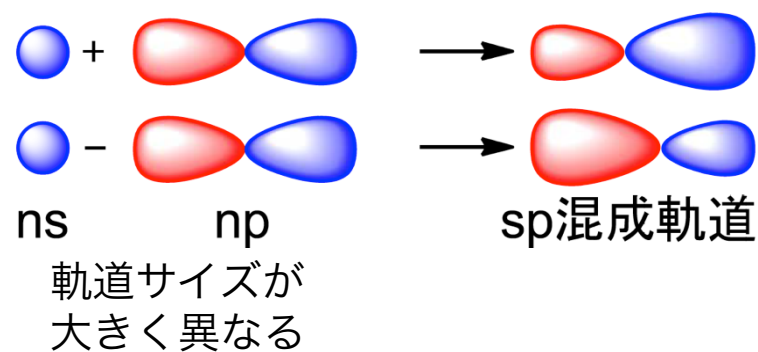
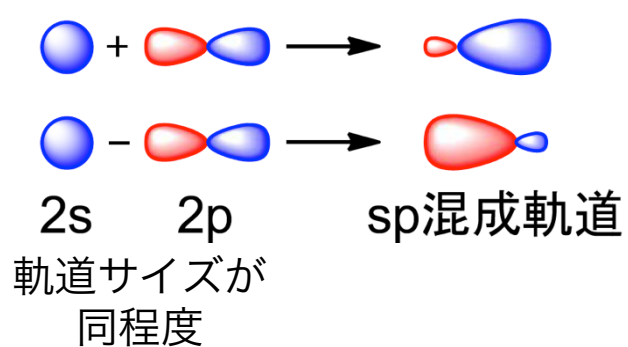
第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

元素の特性⑦混成軌道と元素周期

有機化学における炭素の混成軌道



第2周期元素と第3周期以降の元素の混成軌道



→

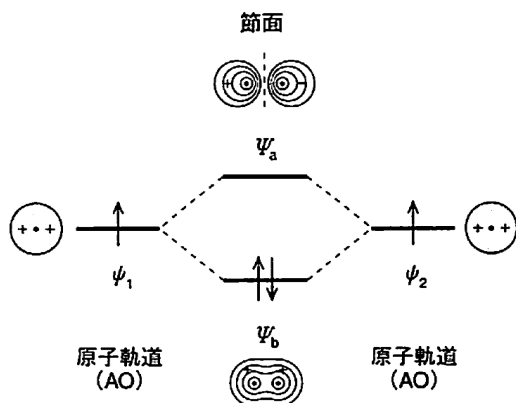
第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫

編

東京化学同人 ISBN 078-4807042442

典型元素化合物の構造①結合性軌道と反結合性軌道

水素分子の分子軌道
=水素原子の1s原子軌道2つから



2つのp軌道同士の相互作用により

p軌道同士の向きの違いで
 σ , σ^* および π , π^* ができる

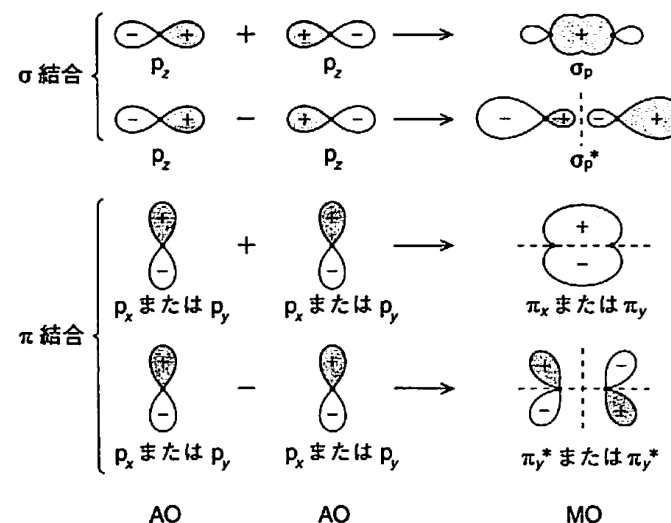


図 2.2 2つの p 軌道間の相互作用によってできる分子軌道

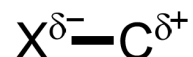
2つの軌道と2つの電子を使って結合

→

電子の収容されていない

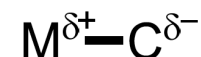
構造②結合の極性(イオン性)

電気陰性度の異なる原子が結合すると
その間にできる結合は分極する(=極性を持つ)



X = N, O, F, Cl, (S,) Se, Br, (I)

Paulingの電気陰性度が



M = 左記以外の元素

炭素が

注意：XやM上の置換基や配位子により分極の度合いが異なる
=

典型元素および遷移金属元素と炭素の結合の違い

表 7・1 元素-炭素結合の結合解離エネルギー(D)の周期依存性†

M-C 結合	D, kJ mol ⁻¹	M-C 結合	D, kJ mol ⁻¹
14 族典型元素		4 族遷移金属	
C-C	358	Ti[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	198
Si-C	311	Zr[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	249
Ge-C	249	Hf[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	266
Sn-C	217		
Pb-C	52		

典型元素は周期が

遷移金属は周期が

† J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry", 4th Ed., p. 656, Harper Collins College Publishers (1993) による.

構造③原子価・酸化数・結合数・配位数(1)

原子価(valency, valence)

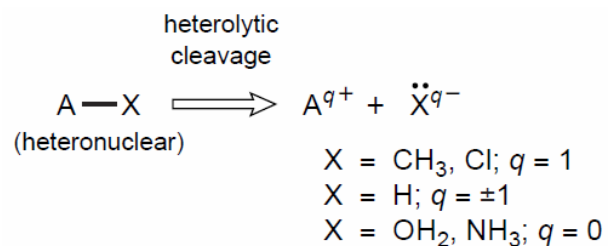
=

=

酸化数(oxidation #)

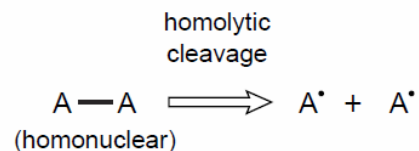
= 注目した原子に結合した原子が閉殻構造を持つように2中心2電子結合の2電子を不均等開裂させて電気陰性度の高い方へ移動させた際の中心原子の電荷

=



注1.

注2.



原子価=酸化数とならない場合

(1)

(2)

(3)

構造④原子価・酸化数・結合数・配位数(2)

結合数(# of bonds)

=

注：

原子価=結合数とならない場合

・

配位数(coordination #)

=

原子価=配位数とならない場合

・

・

例：

Molecule	No. of Electrons in Valence Shell of Free Atom (N)	No. of Nonbonding Electrons on Atom in Molecule	Valence	Oxidation Number	No. of Bonds	Coordination Number
<i>AH_n: Examples Where Valence = Oxidation Number = No. of Bonds = Coordination Number</i>						
BH ₃	3	0	3	+3	3	3
CH ₄	4	0	4	-4	4	4
NH ₃	5	2	3	-3	3	3
OH ₂	6	4	2	-2	2	2
FH	7	6	1	-1	1	1
<i>Examples Where Valence ≠ Oxidation Number </i>						
→ H ₃ C-CH ₃	4	0	4	-3	4	4
→ CMe ₄	4	0	4	0	4	4
→ CH ₂ Cl ₂	4	0	4	0	4	4
→ [NH ₄] ⁺	5	0	5	-3	4	4
→ [OH ₃] ⁺	6	2	4	-2	3	3
<i>Examples Where Valence ≠ Number of 2-Center, 2-Electron Bonds</i>						
→ [BH ₄] ⁻	3	0	3	+3	4	4
→ [NH ₄] ⁺	5	0	5	-3	4	4
<i>Examples Where Valence ≠ Coordination Number</i>						
→ H ₂ C=CH ₂	4	0	4	-2	4	3
→ HC≡CH	4	0	4	-1	4	2
→ H ₃ NBH ₃	3	0	3	+3	4	4

構造⑤VSEPR則

原子価殻電子対反発則 (valence shell electron pair repulsion rule)

→

基本的な考え方：電子対同士が最も遠くなる
空間的な配置を考えると実際の構造に近くなる

表 1.1 分子あるいはイオンの構造

中心原子上 の電子対数	結 合 性 電子対数	非結合性 電子対数	構 造	実 例
2	2	0	直線	$\text{BeCl}_2 (\text{g})$
3	3	0	正三角形	BF_3
3	2	1	屈曲(V字型)	$\text{SnCl}_2 (\text{g})$
4	4	0	正四面体	CCl_4
4	3	1	三角ピラミッド	NH_3
4	2	2	屈曲(V字型)	H_2O
5	5	0	三角両錐(tbp) ^{a)}	PF_5
5	4	1	シーソー型 ^{b)}	$\text{BrF}_4^+, \text{SF}_4$
5	3	2	T字型	BrF_3
5	2	3	直線	$\text{XeF}_2, \text{I}_3^-$
6	6	0	八面体	$\text{SF}_6, \text{PF}_6^-$
6	5	1	正方錐 ^{c)}	IF_5
6	4	2	正方形	$\text{XeF}_4, \text{IF}_4^-$

a) $[\text{InCl}_5]^{2-}$ や $[\text{SbPh}_5]$ のように 5 組の電子対をもつが正方錐構造(中心原子は正方面から浮いている)をとるものも例外的にある。

b) バタフライ構造または擬三角両錐構造ともいう。

c) 1 組の孤立電子対との反発を避けるように、中心原子は四角平面より沈んでいる(四角平面内の置換基が孤立電子対とは反対側に反る)。

手順

- 1) 化合物のLewis構造を書く
- 2) π 結合は1本の結合とカウント
- 3) 中心原子の電子対の数をカウント
- 4) 電子対反発の相対的大きさを考えて
全ての電子対を配置
LP同士>LPとBP>BP同士
(LP: lone pair, BP: bonding pair)

例題： SF_4 の構造を予測せよ

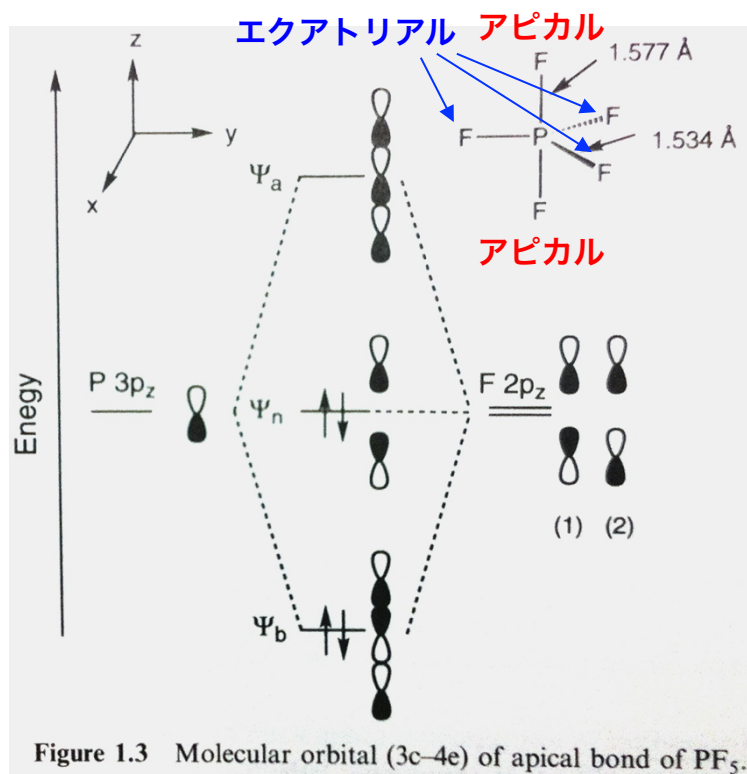
W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)

構造⑥超原子価化合物

超原子価化合物(hypervalent compounds)

=

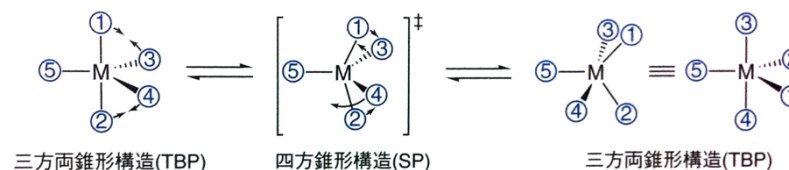
例：



PF_5 の結合の性質

- (1) エクアトリアル(eq)は sp^2 混成軌道により形成
- (2) アピカル(ap)はリンのp軌道一つと
フッ素のp軌道二つから形成される
3中心4電子結合(超原子価結合)である
- (3) eqとapは素早い交換を起こしている

1) 擬回転機構(Berry pseudorotation)



2) 木戸回転機構(turnstile)

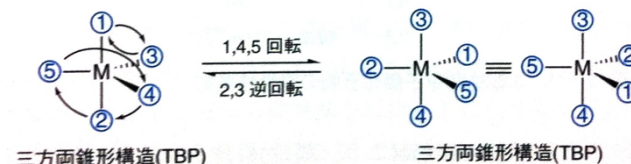
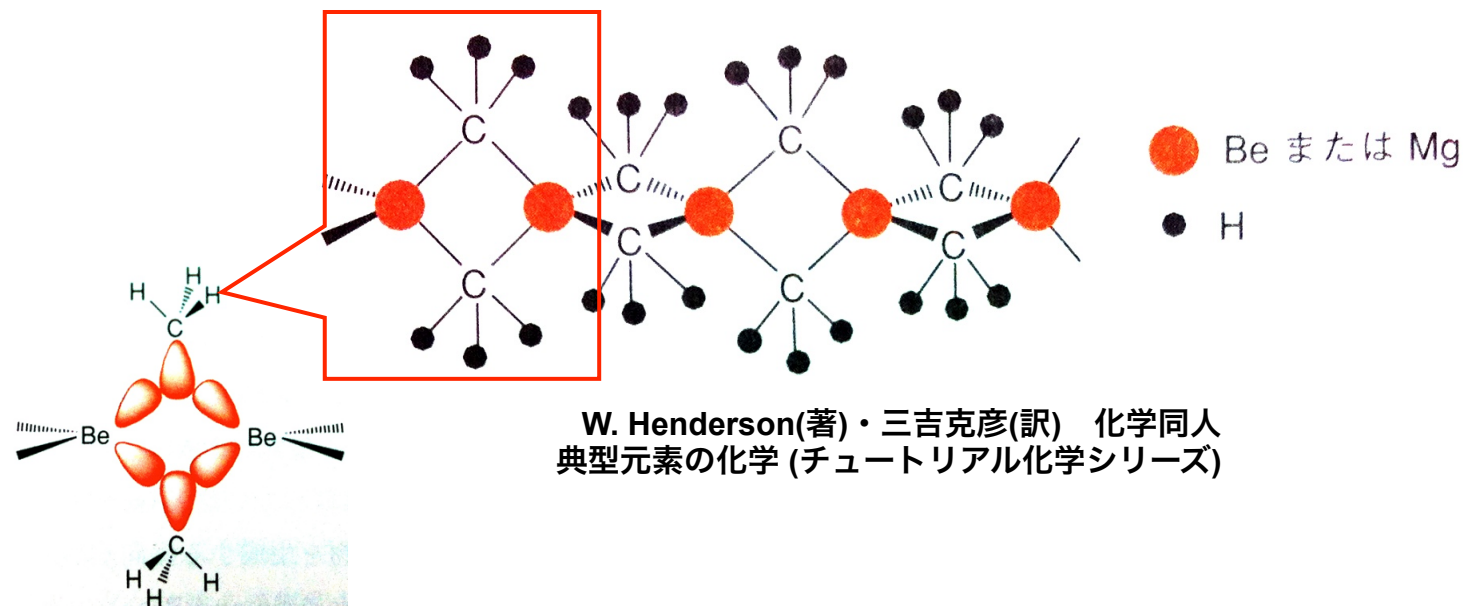


図 3・14 5 配位超原子価化合物の位置異性化機構

構造⑦電子欠損型化合物の会合

17

Be(CH₃)₂の構造



W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)



William Lipscomb

Nobel Prize
1976



CH₅⁺およびB₂H₆の構造

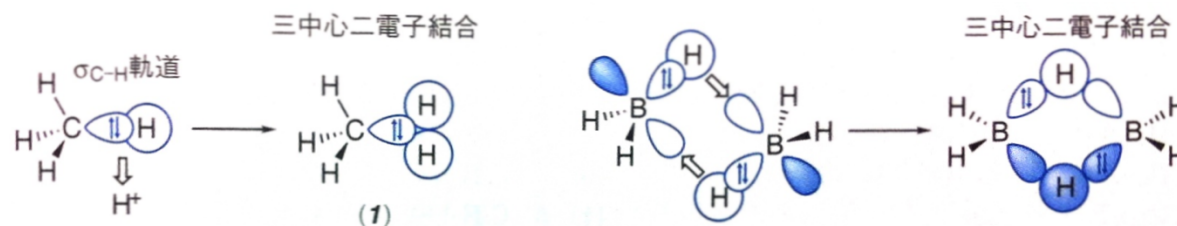
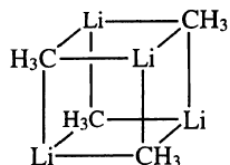
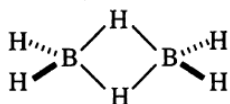
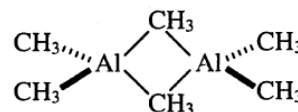
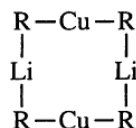
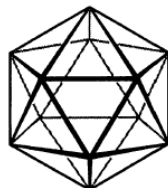


図 3・1 CH₅⁺(1)とジボランにおける三中心二電子結合の軌道概念図

第3章「高配位典型元素化合物の化学」 山本陽介 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

構造⑧結合の実線および破線表記

(a) $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (b) B_2H_6 (c) $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$ (d) $(\text{LiCuR}_2)_2$ (e) $\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$
(各頂点に BH を有する)

(f) 5 配位ケイ素化合物

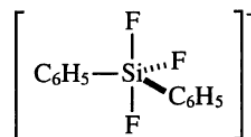
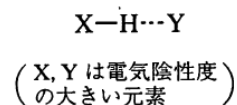
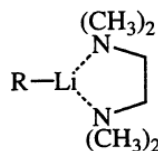


図 7・2 実線表記する電子欠損結合化合物 (a)～(e) および電子余剰結合化合物 (f) の例

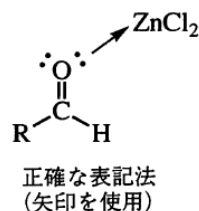
(a) 水素結合



(b) 溶媒和



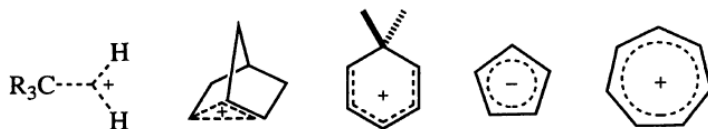
(c) Lewis 酸による活性化



(d) アグスティック相互作用



(e) 電子の非局在化の表記



(f) 遷移状態

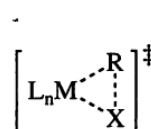
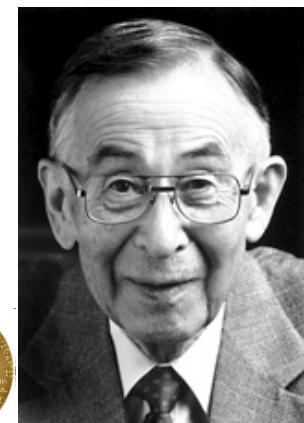


図 7・3 破線表記する構造の例



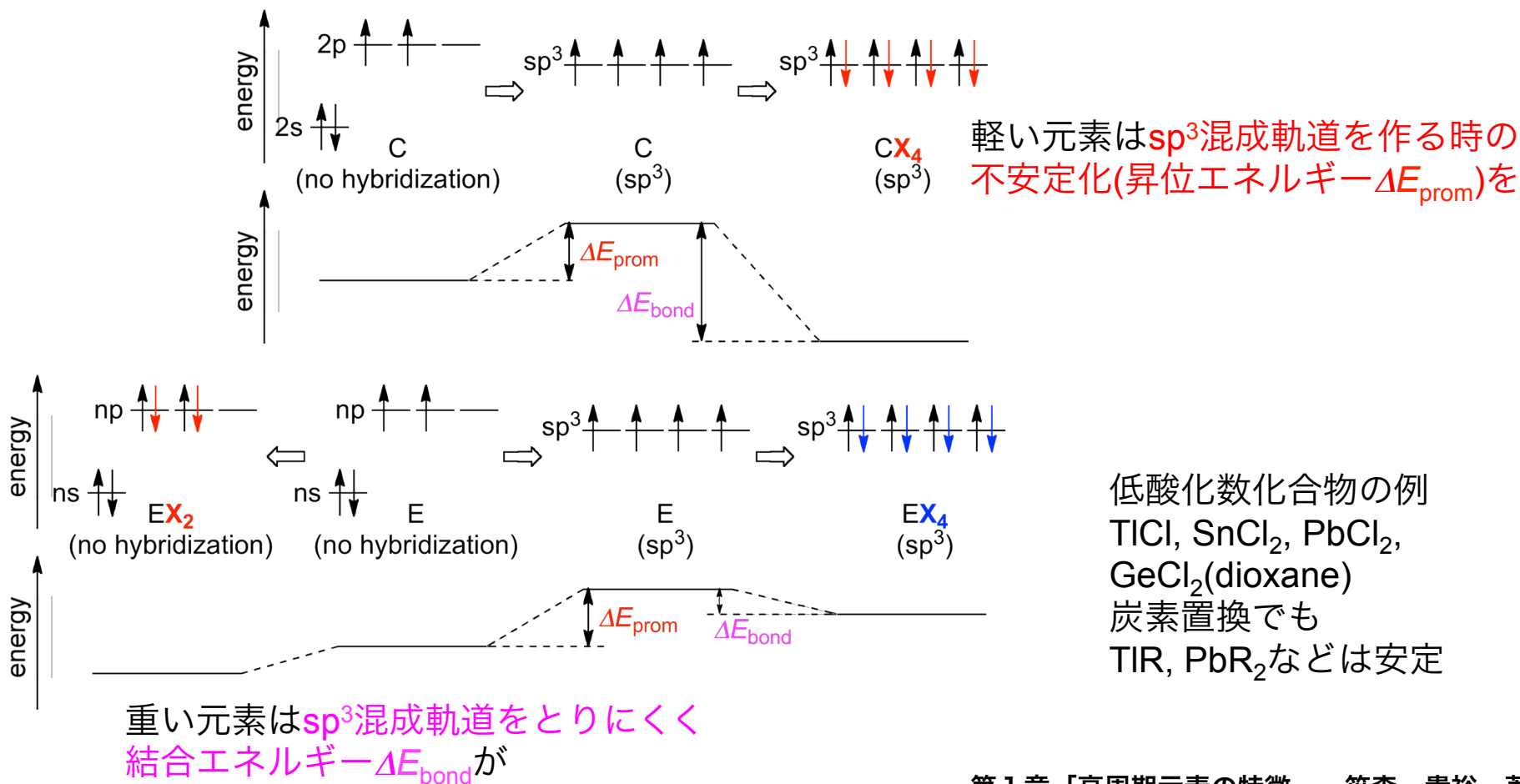
Charles Pedersen
Nobel Prize
1987

構造⑨重い元素と酸化数

19

→

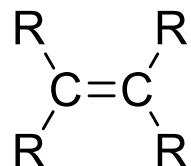
炭素と重い14族元素の軌道エネルギーおよび分子全体のエネルギー図



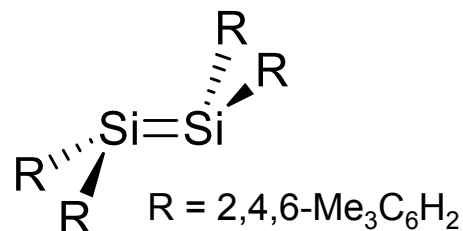
=

構造⑩重い元素の多重結合

第2周期元素



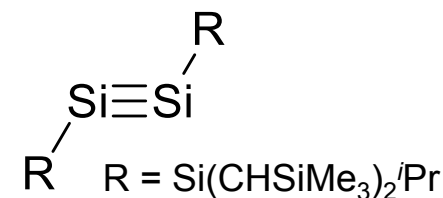
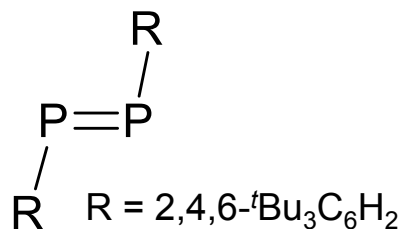
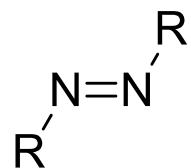
第3周期元素

*Science* **1981**, 214, 1343-1344.

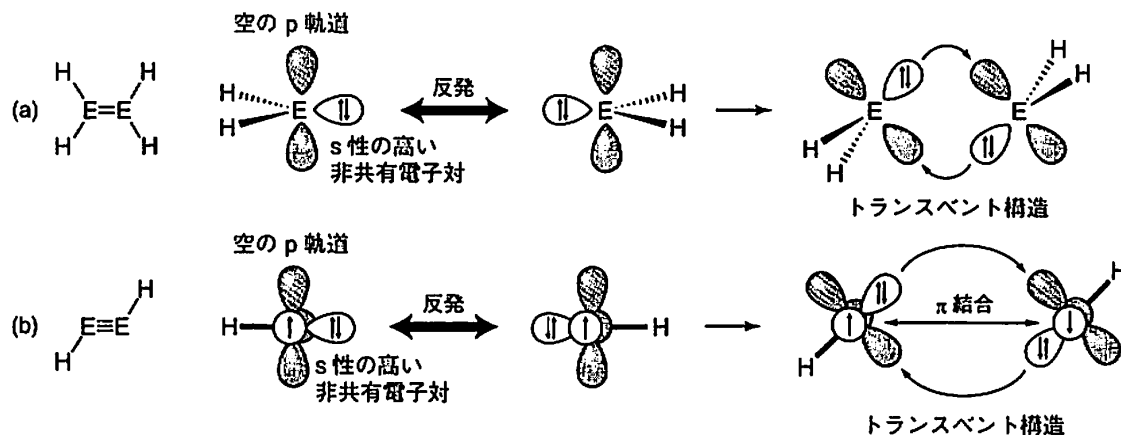
第2周期元素



第3周期元素

*Science* **2004**, 305, 1755-1757.*J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587-4589.

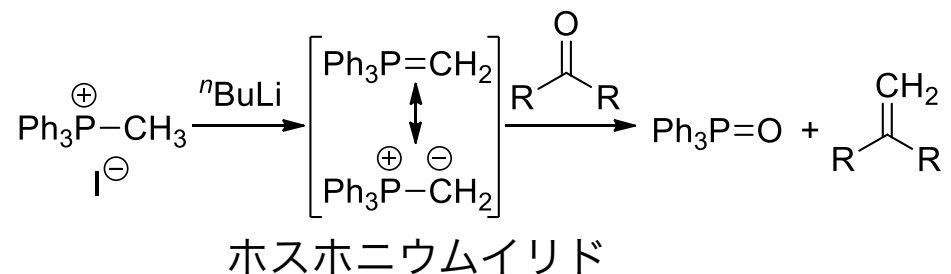
分子軌道による非平面性の説明



第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 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

構造⑪重い元素の置換基効果

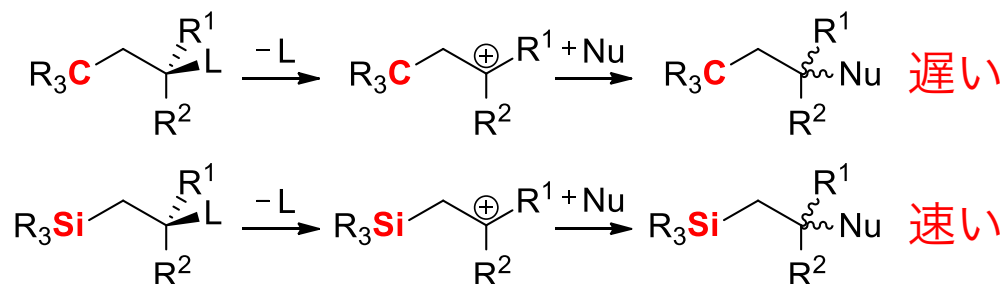
例：Wittig反応剤であるイリドは安定化されたカルボアニオンである



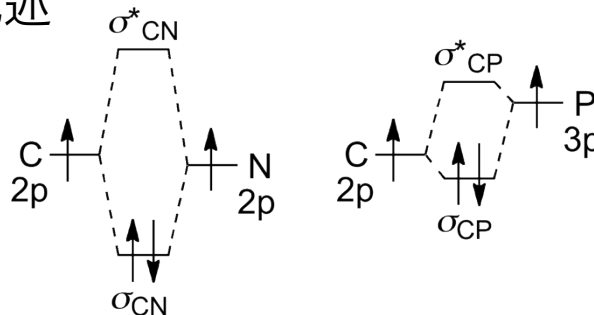
Georg Wittig
Nobel Prize
1979



β-位に対してはカチオン安定化効果がある



分子軌道による記述

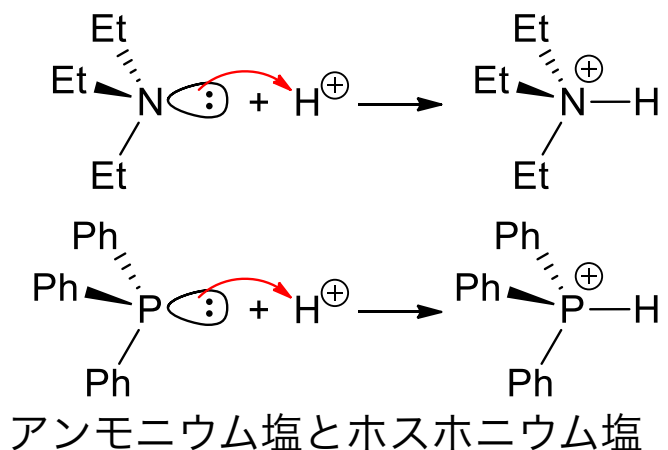


典型元素化合物の反応①ルイス酸とルイス塩基

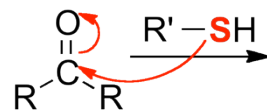
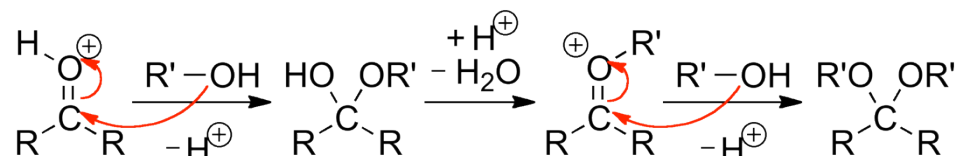
典型元素化合物の反応は有機化学反応と同様に考えることが可能

→

例：15族元素のプロトン化

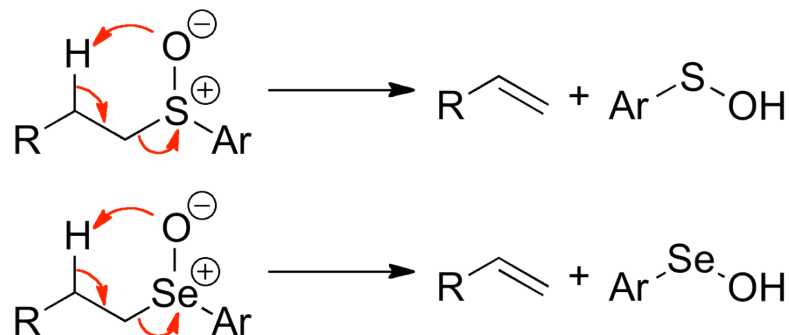


例：16族元素によるカルボニル攻撃



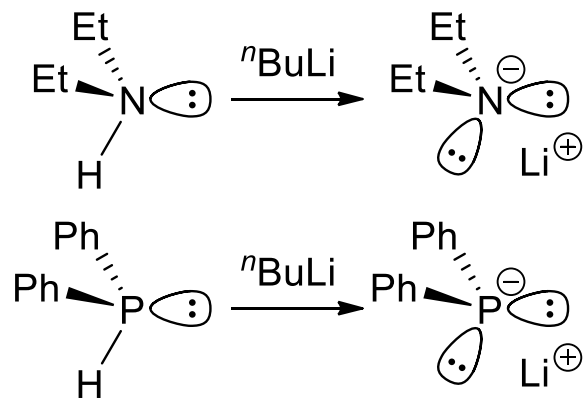
アセタールとジチオアセタール

例：スルフェン酸とセレネン酸の脱離によるアルケン生成

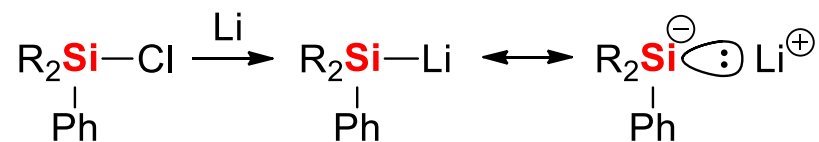
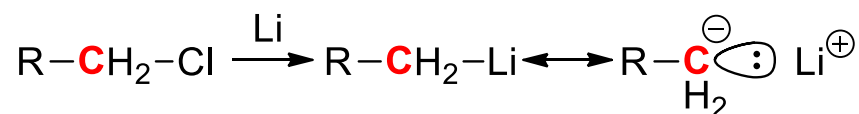
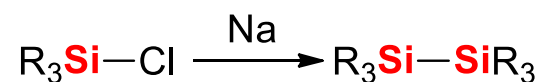
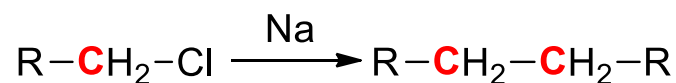


反応②酸化と還元

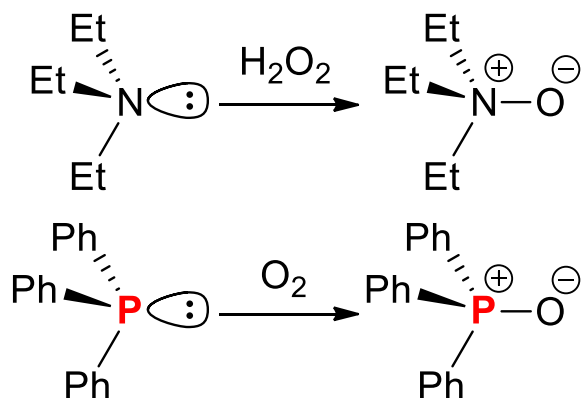
例：脱プロトン化は中心元素の酸化数が減る



例：還元によるWurtz型カップリングとアニオン生成



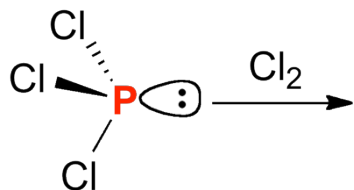
例：酸化は周期により受けやすさが違う



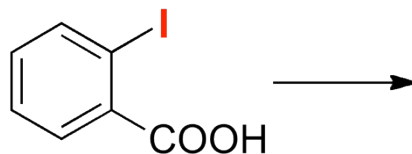
反応③酸化とリガンドカップリング：超原子価化合物

24

酸化剤 PCl_5 の合成



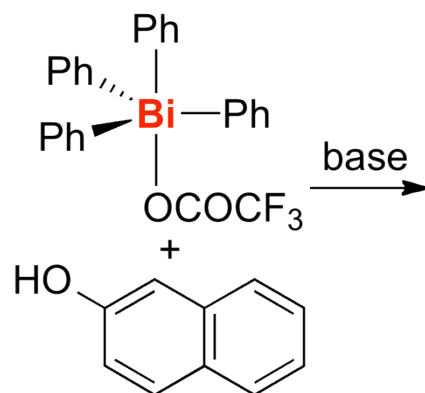
酸化剤Dess-Martin periodinaneの合成



超原子価化合物上での配位子どうしのカップリング

=

→



Sir Derek Barton
Nobel Prize
1969

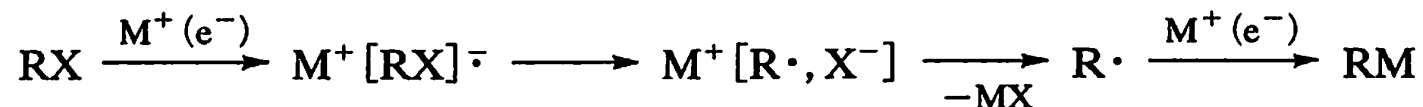
典型元素－炭素結合の生成反応(1,2,11,12族)

有機ハロゲン化物と金属の直接反応①

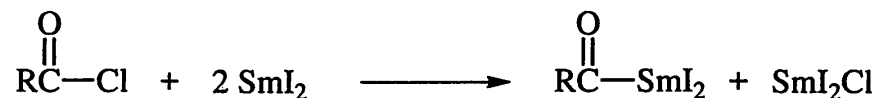
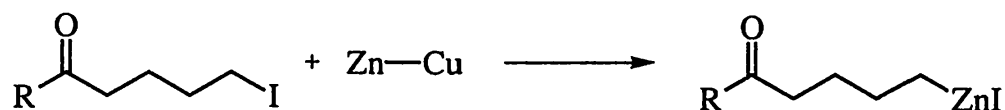
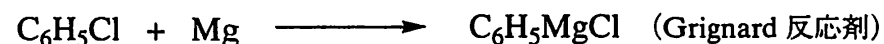
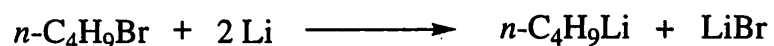
反応式



反応機構



反応例



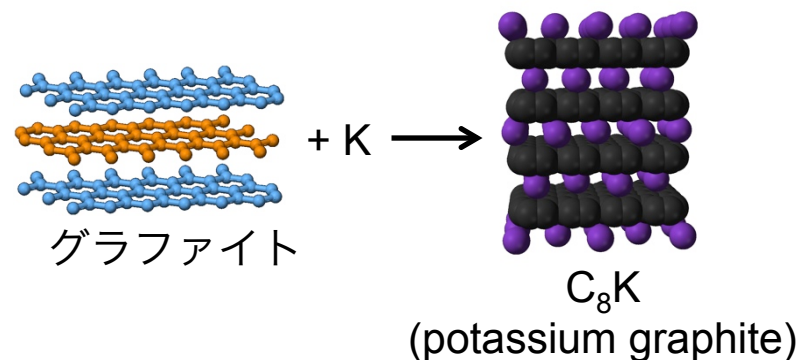
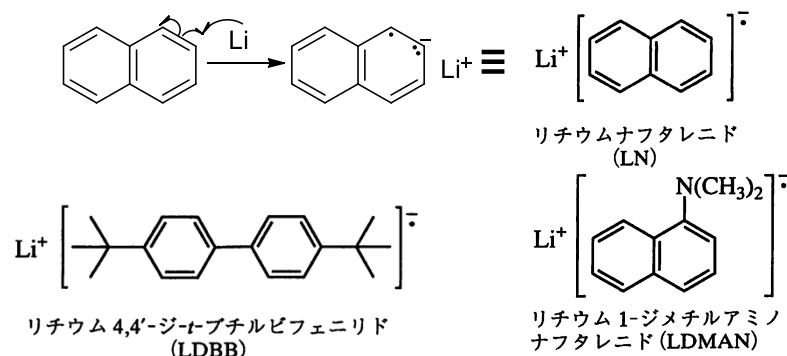
Victor Grignard

Nobel Prize
1912



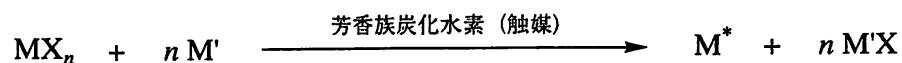
有機ハロゲン化物と金属の直接反応②

高反応性金属①電子移動を用いる方法



第4版 実験化学講座 第2章を参照

高反応性金属②Rieke法



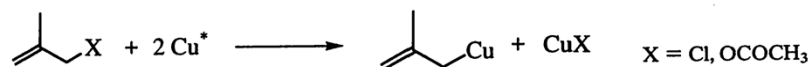
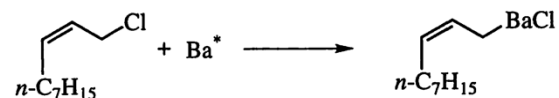
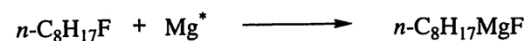
M' = Na, K

芳香族炭化水素 = ナフタレン, ビフェニル, アントラセン

M* = 活性金属微粒子 (Rieke 金属)

MgCl₂, CaBr₂, BaI₂, ZnCl₂, AlCl₃, CuCN·LiCl, InCl₃, TiCl₄

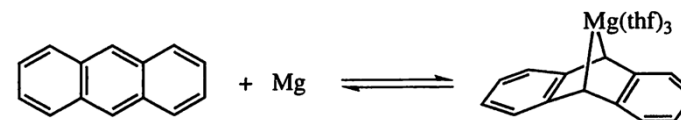
Rieke法により合成できた化合物



最近M*が
市販で手に入る



参考：Mg-anthracene付加体もTHF溶液中で
Mg金属を放出するため活性が高い



第4版 実験化学講座 第3章を参照

有機ハロゲン化物と金属の直接反応③

有機リチウムの不安定性

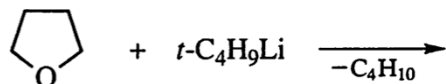


表 8・2 有機溶媒中における有機リチウム化合物の半減期

溶媒	温度	CH ₃ Li	C ₂ H ₅ Li	<u>n-C₄H₉Li</u>	s-C ₄ H ₉ Li	<u>t-C₄H₉Li</u>	CH ₂ =CHLi	C ₆ H ₅ Li
(C ₂ H ₅) ₂ O	室温	数カ月	54 時間	6 日		<u>ただちに分解</u>	>7 日	12 時間
	35 °C			31 時間				
<u>THF</u>	室温			<u>2 時間</u>			>7 日	
	0 °C			1 日	30 分	<u>ただちに分解</u>		
	-30 °C			5 日				短時間
<u>DME</u>	25 °C			<u>10 分</u>				

UCLAでの死亡事故の際に
t-C₄H₉Liを量り取るべく
使用されていたプラシリンジ



t-C₄H₉Li (pentane soln)は危険
シリンジの先から液滴が漏れると
その場で発火します
→使用する際は消火器完備
→使用後のシリンジを洗うトルエン準備

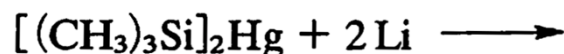
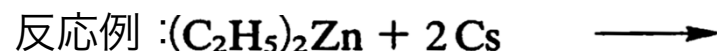
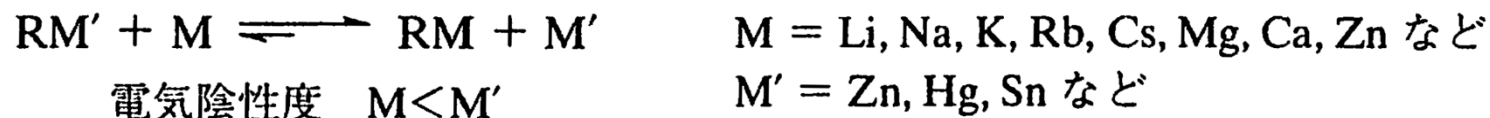
その他t-C₄H₉Liに関する注意点
(化学ポータルサイトChem-Station)

<http://www.chem-station.com/blog/2009/01/-t.html>

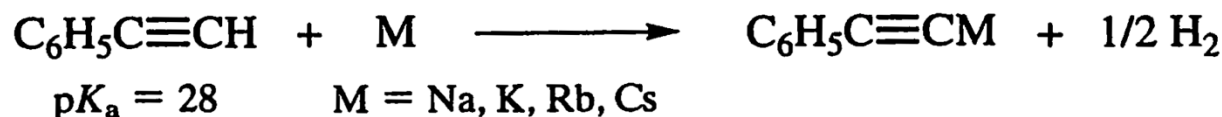
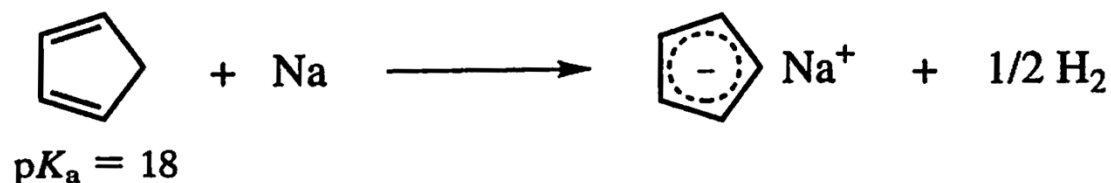


有機金属と金属、炭化水素と金属の反応

イオン化しやすい金属による低反応性有機金属化合物の還元



炭化水素の酸性度の高いプロトンとアルカリ金属の反応

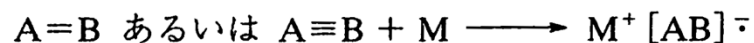
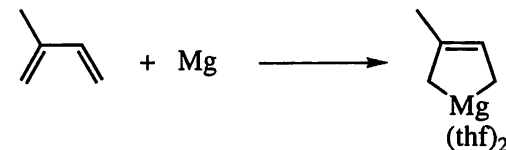


webで探せる
pKa tableの例

Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO)
by Prof. Hans J. Reich@University of Wisconsin, Madison
<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>

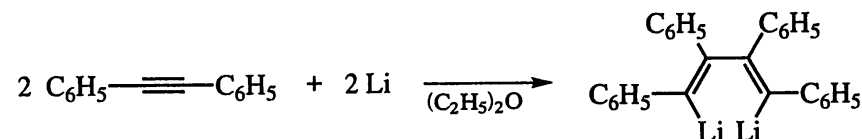
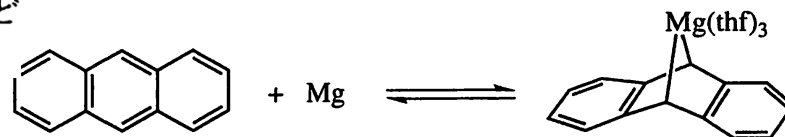
不飽和炭化水素と金属の反応

低い π^* 軌道を持つ共役ジエンやアルキンの還元

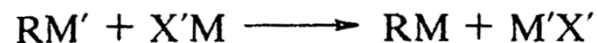


A=B, A≡B は芳香族炭化水素, アルケン, ジエン, アルキンなど

M は Li, Na, K, Mg, Ca など



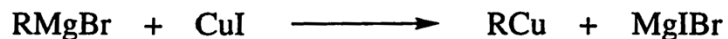
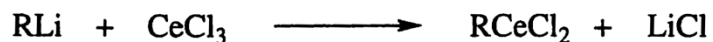
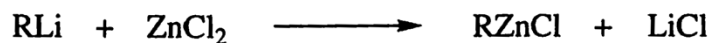
メタセシス型金属交換反応 (トランスメタル化)



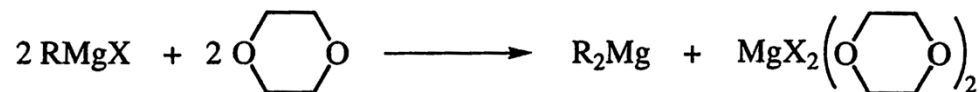
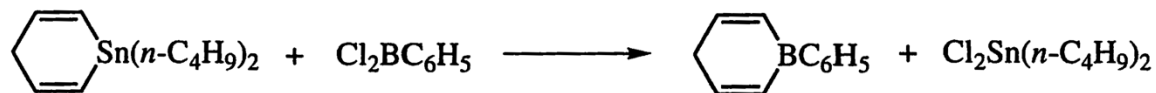
電気陰性度 $\text{M}' < \text{M}$

M' は Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, B, Al, Sn など

M は Cu, Zn, B, Al, Si, Ge, Sn, La, Ce および遷移金属

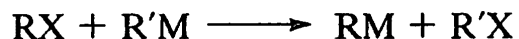


RのMに対する求核攻撃
と考えれば理解しやすい



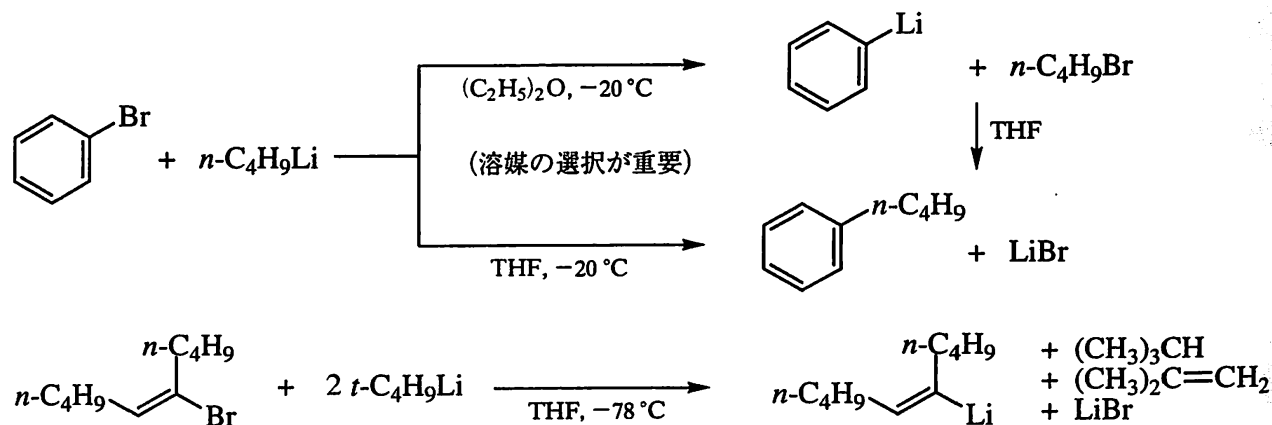
結晶析出

ハロゲン-金属交換反応

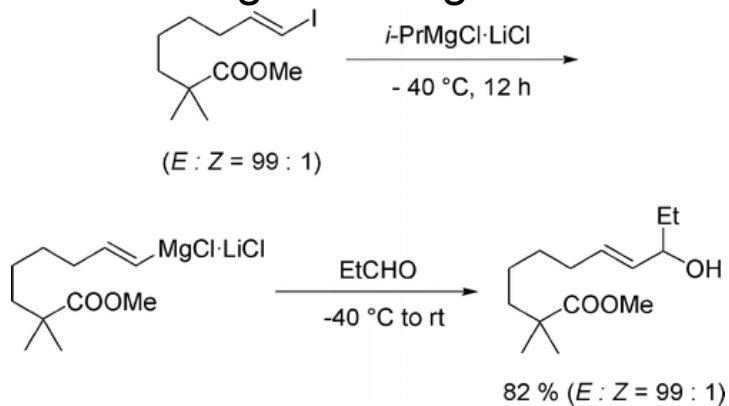


X = Br, I, SeR'', TeR''

M = Li, Na, K, MgX, CaX, AlR''₂, CuR''Li, ZnR'' など



"turbo" Grignard reagent



$i\text{-PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$ はturbo Grignard reagentと呼ばれる
 LiCl共存ならハロゲン-Mg交換が速い

=

→ClのMgへの配位が鍵だと言われている

→

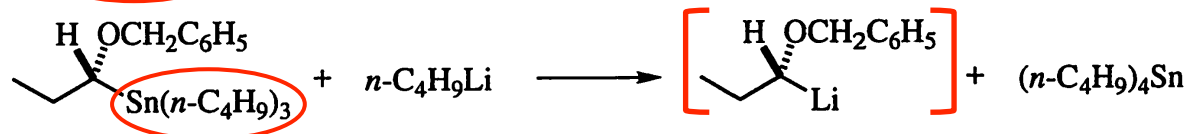
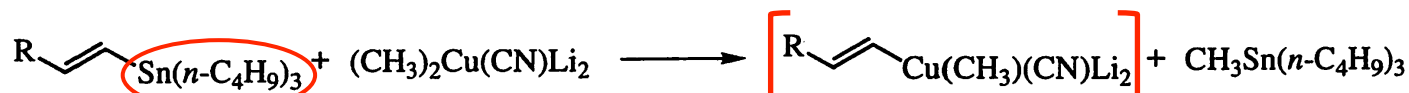
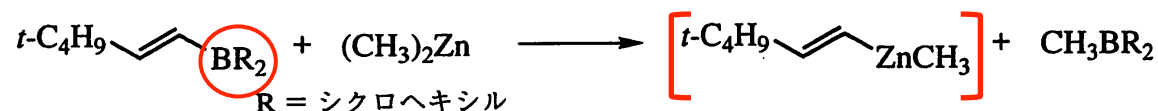
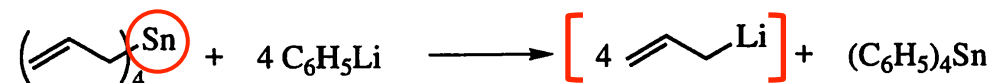
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 6802-6806.

Prof. Paul Knochel

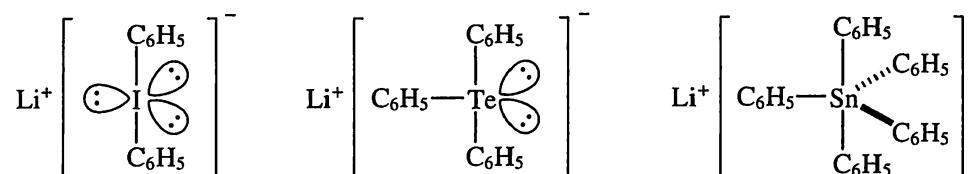


The first report for turbo-Grignard reagent: *Org. Lett.* **2004**, 6, 4215-4217.
 reviews: (a) *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, eds. Z. Rappoport, I. Marek,
 John Wiley & Sons, Chichester, 2008, p511. (b) *Chem. Commun.* **2006**, 583-593.

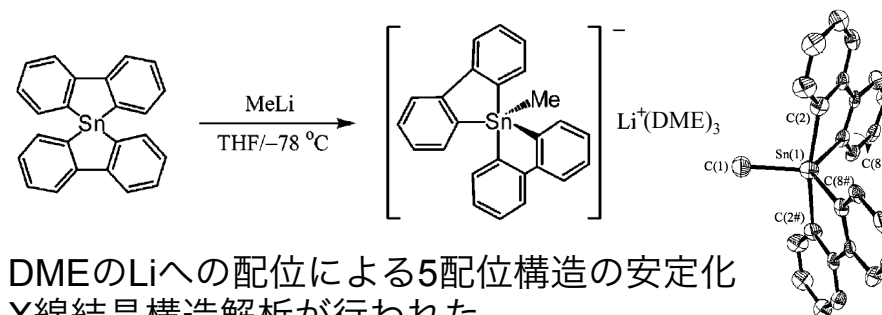
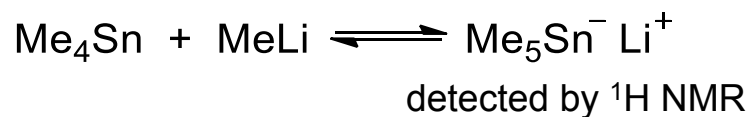
金属-金属交換反応



反応機構はアート錯体を
経由するものと考えられている
=



アート錯体の実験的観測

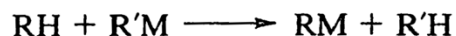


DMEのLiへの配位による5配位構造の安定化
X線結晶構造解析が行われた

J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 2102-2103.

J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 10974-10975.

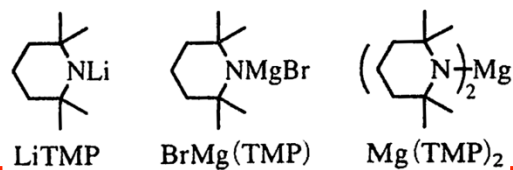
水素-金属交換反応 (脱プロトン化)①



$R'M = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}, n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK},$
 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}, (i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi (LDA)}, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK},$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}, (i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NMgBr}$

$R'M$ の塩基性はMに依存する(=Mの電気陰性度)

$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li} > \text{Mg}$

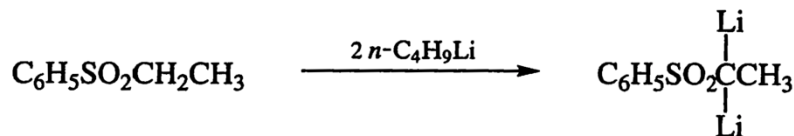
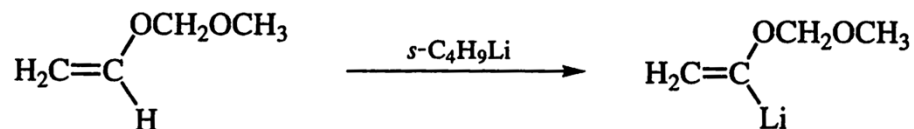
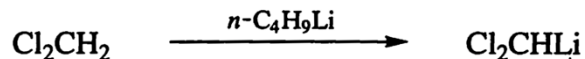
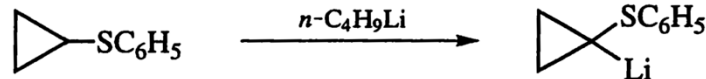


webで入手可能な pK_a の表

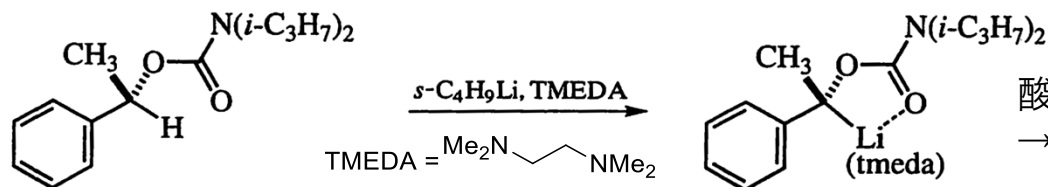
Evans: http://www2.lsddiv.harvard.edu/labs/evans/pdf/evans_pKa_table.pdf

Reich: <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>

Williams: http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf



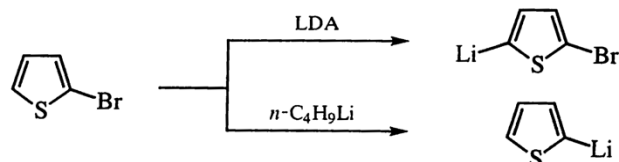
スルホンは α -アニオン安定化効果が大い
 $\rightarrow$



酸素のキレート効果+TMEDAによる塩基性向上
 $\rightarrow$

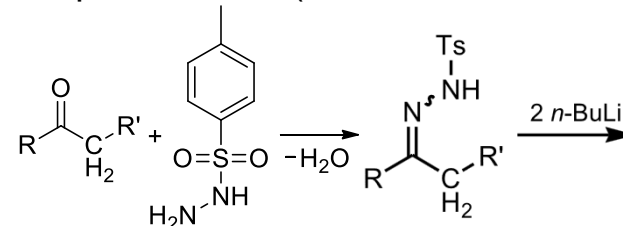
水素－金属交換反応 (脱プロトン化)②

アルキルリチウムは
求核種としても作用する



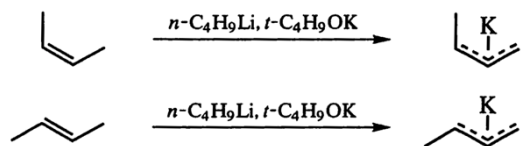
LDAはかさ高さのため塩基として作用する
=

Shapiro reaction (ケトンからヒドラゾン・アルケニルLiへ)



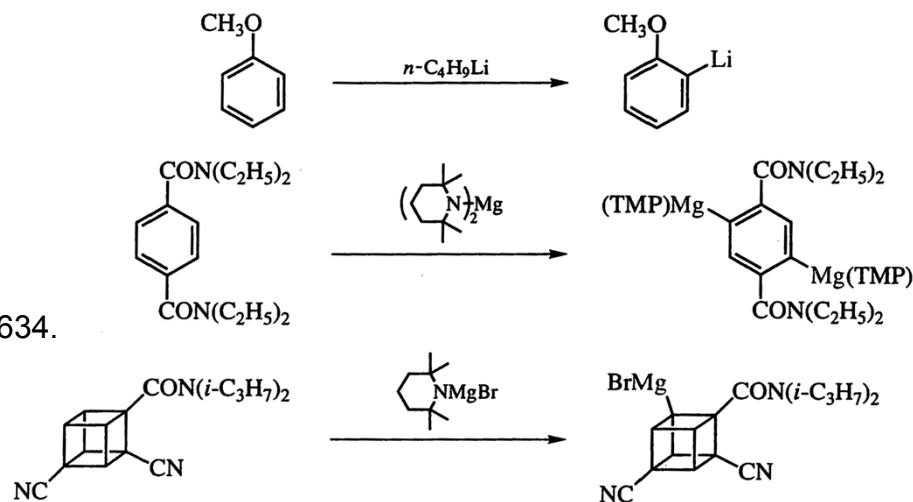
superbase (超塩基)

$n\text{-BuLi}$ と $t\text{-BuOK}$ の組み合わせは
酸性度の低いプロトンを引き抜ける

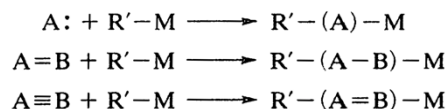


Schlosser, M., *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1627-1634.

ortho-metalation (オルト金属化)



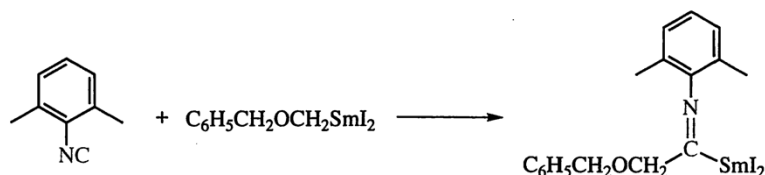
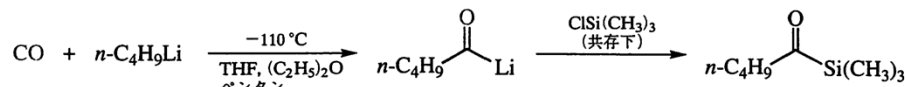
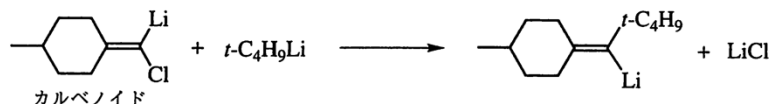
金属-水素または金属-炭素結合への挿入



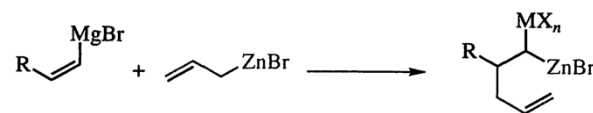
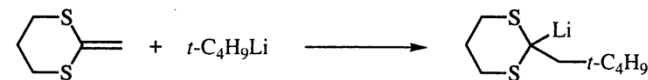
A: はカルベン, 一酸化炭素, イソシアニドなど

A=B はアルケンなど, A≡B はアルキンなど

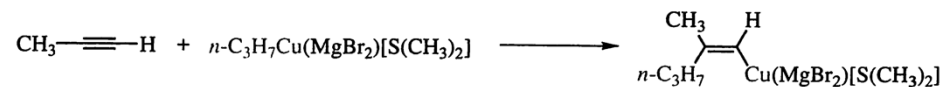
カルベノイド類の反応



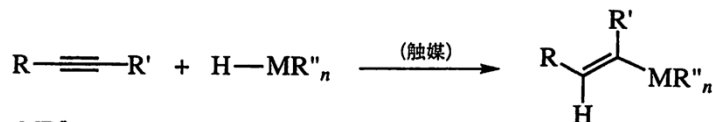
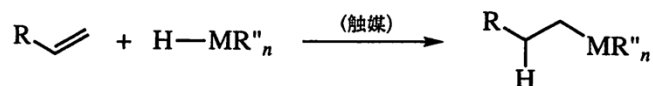
C-M結合への多重結合の挿入



MX_n = MgBr あるいは ZnBr



多重結合のヒドロメタル化



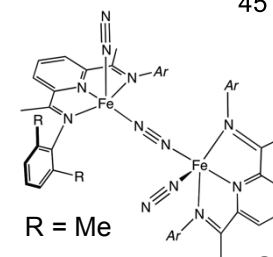
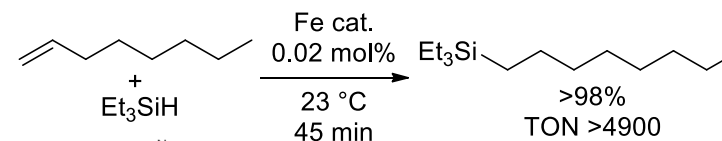
MR''_n
BR''₂: ヒドロホウ素化
AlR''₂: ヒドロアルミニウム化
SiR''₂: ヒドロケイ素化
SnR''₂: ヒドロスズ化



Herbert C. Brown
Nobel Prize 1979

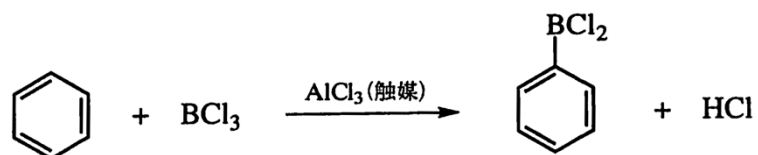
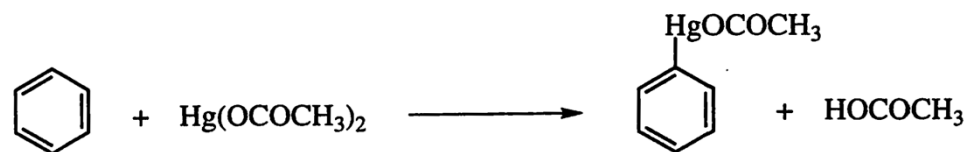
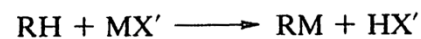


参考：鉄触媒を用いたヒドロシリル化

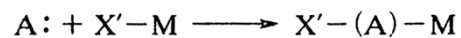


Science 2012, 335, 567-570.

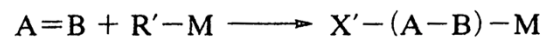
求電子置換反応



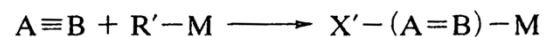
金属－ヘテロ原子結合への挿入反応



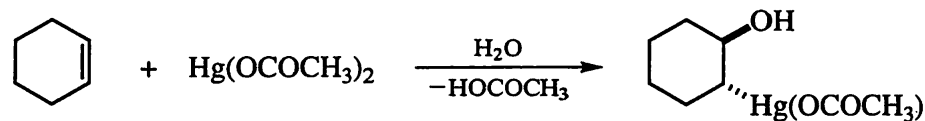
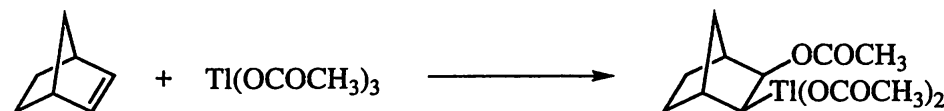
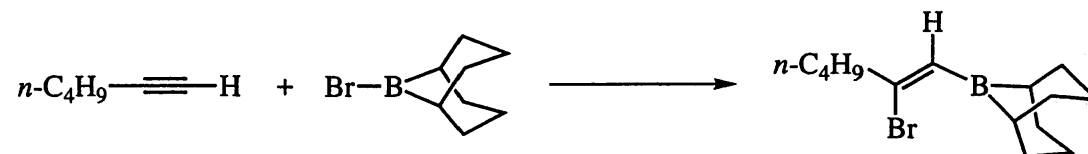
A: はカルベン



A=B はアルケンなど

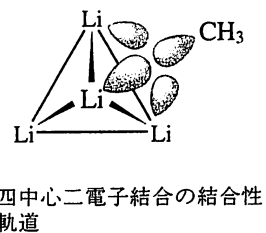
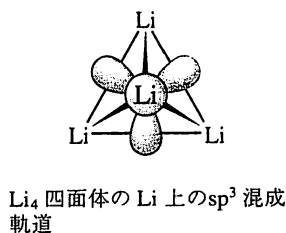
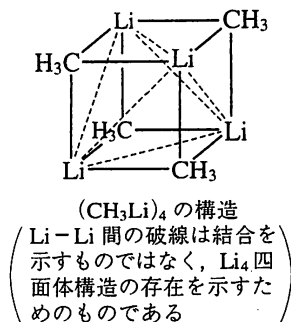


A≡B はアルキンなど



1 族有機金属化合物①：有機リチウム化合物の構造

有機リチウムはリチウム原子の電子欠損性を補うために会合しやすい

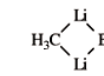
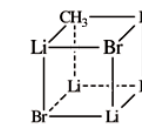
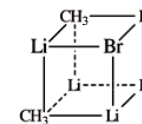
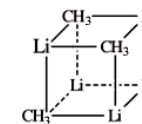


NMRにおいて⁶Li-⁷Liのカップリングが観測されないことから類推される

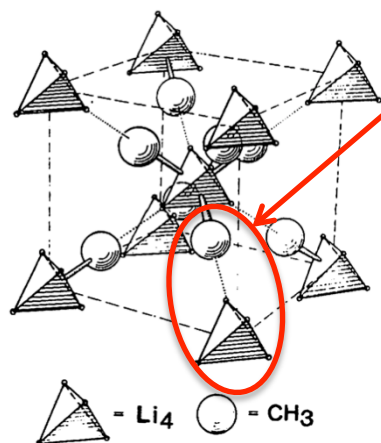
原子間距離

C-Li = 2.31 Å, Li-Li = 2.68 Å

ただしLi同士の間には結合は無い

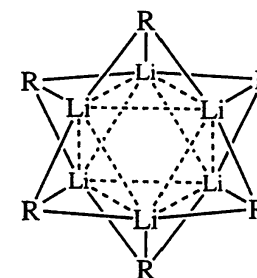


CH₃Liの結晶構造



メチル基は
隣のユニットの
Liと相互作用
している

Li-C = 2.36 Å



八面体型六量体

(Li-Li 間の破線は結合を示すものではなく, Li₆ 八面体構造の存在を示すためのものである)

1 族有機金属化合物②：有機リチウム化合物の溶媒和

有機リチウムはリチウム原子へ配位性原子の溶媒和を受ける

CH₃Liもエーテル系溶媒の
溶媒和を受けると
4量体ユニット間の
相互作用が無くなって溶ける

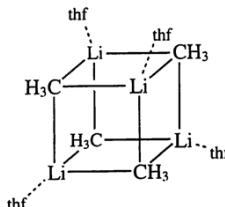


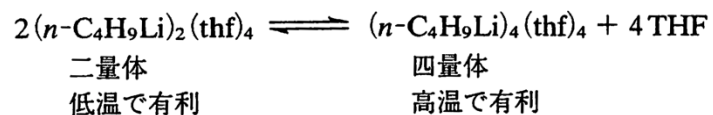
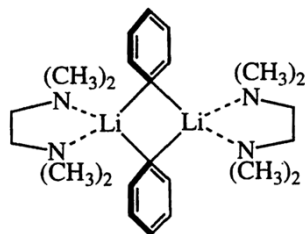
表 8・4 有機リチウム化合物、リチウムアミド、リチウムエノラートの溶液中での会合度

RLi	会合度(溶媒あるいは配位子)	RLi	会合度(溶媒あるいは配位子)
CH ₃ Li	(四量体) ∞ (炭化水素) <u>四量体[(C₂H₅)₂O, THF]</u> 四量体または二量体(TMEDA)	<i>t</i> -C ₄ H ₉ C≡CLi	四量体または二量体[(C ₂ H ₅) ₂ O]
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	六量体(シクロヘキサン) 四量体[(C ₂ H ₅) ₂ O] <u>四量体または二量体(THF)</u>	C ₆ H ₅ CH ₂ Li	単量体[(C ₂ H ₅) ₂ O, THF]
<i>s</i> -C ₄ H ₉ Li	四量体(シクロペンタン) <u>二量体または単量体(THF)</u>	C ₃ H ₅ Li ^{†1}	積層構造[(C ₂ H ₅) ₂ O] 二量体または単量体(THF)
<i>t</i> -C ₄ H ₉ Li	四量体(ヘキサン) 二量体[(C ₂ H ₅) ₂ O] <u>単量体(THF)</u>	2-(CH ₃) ₃ C ₃ H ₄ Li ^{†2}	単量体(THF)
C ₆ H ₅ Li	四量体または二量体[(C ₂ H ₅) ₂ O] 二量体または単量体(THF)	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ NLi	二量体(THF)
		[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi	四量体または二量体(ペンタン) 二量体または単量体(THF)
		CH ₂ =C(<i>t</i> -C ₄ H ₉)OLi	四量体(THF)

†1 2-プロベニルリチウム (慣用名: アリルリチウム).

†2 2-メチル-2-プロベニルリチウム.

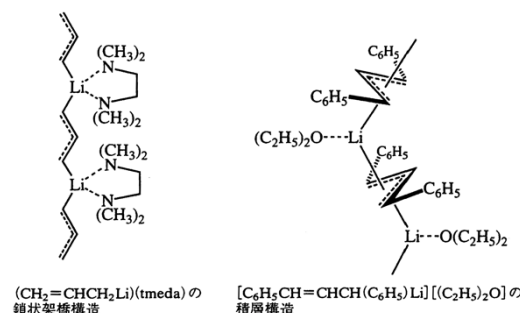
DME (1,2-dimethoxyethane)やTMEDA
(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)は
Liに二座配位する



$$\Delta H^\circ = 6.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

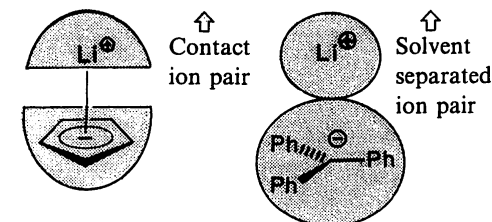
$$\Delta S^\circ = 58 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

R部位の



$\delta(^7\text{Li})$ (External standard: 1.0 M LiCl in H₂O)

Organo-Li compound	Solvent			
	Et ₂ O	THF	DME	HMPA
Li ⁺ C(C ₆ H ₅) ₃ ⁻		-1.11	-2.41	-0.88
Li ⁺ C ₅ H ₅ ⁻	-8.60	-8.37	-8.67	-0.88



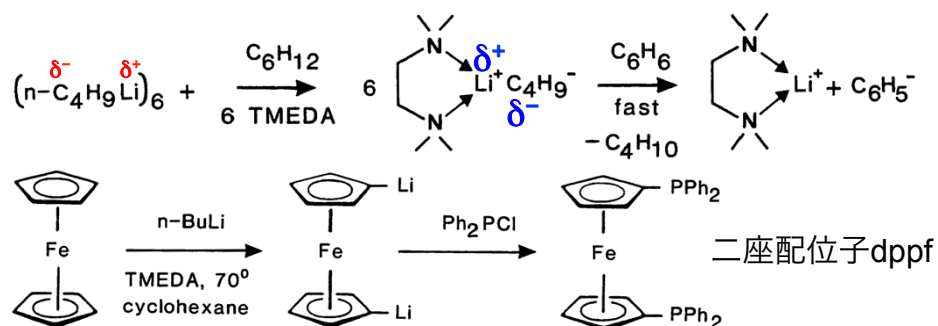
1 族有機金属化合物③：有機リチウム化合物の反応

会合度と反応性

有機リチウムの反応 { 解離機構：高会合体が低会合体or単量体に解離して反応
非解離機構：会合状態を保ったまま反応

解離機構の例①：溶媒和を受けて
会合度が下がったRLiは反応性が増大する

→



非解離機構の例：配位性原子を持った
化合物との複雑な会合体を形成

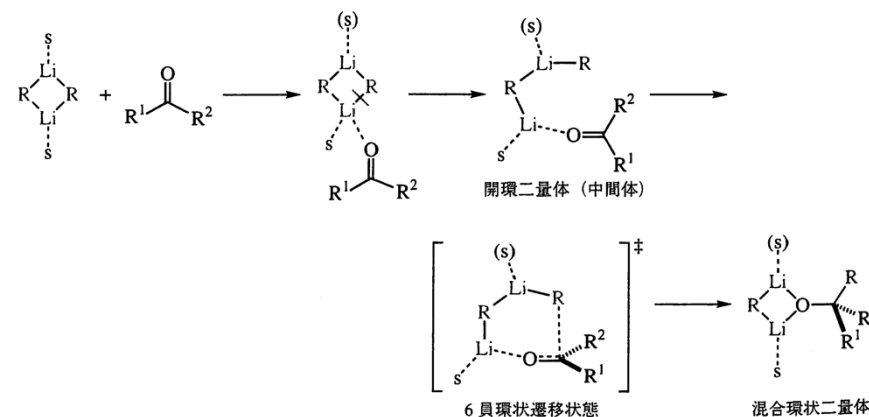
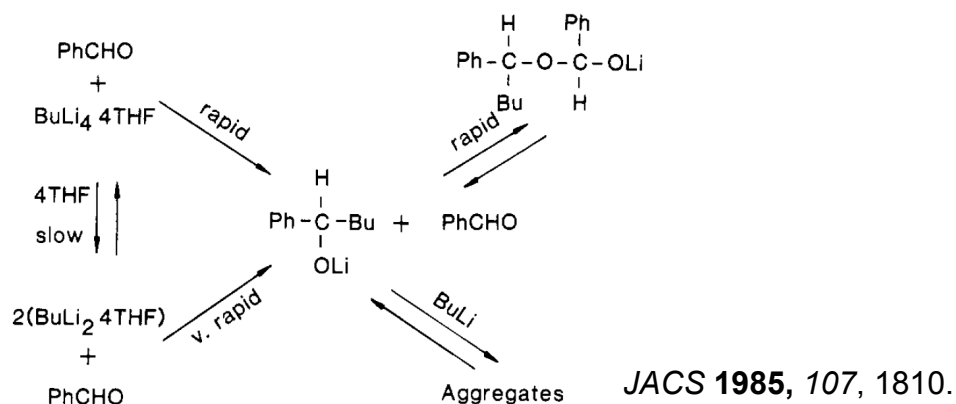


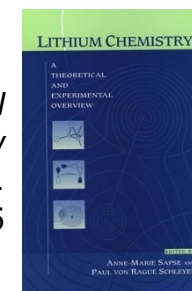
図 8・4 有機リチウム化合物とカルボニル化合物の反応の機構。s=溶媒。理論計算では片方のリチウムには溶媒分子が存在しないので、それを括弧で示した。

JACS 1993, 115, 11016.

解離機構の例②：2量体は4量体よりも反応が10倍速い

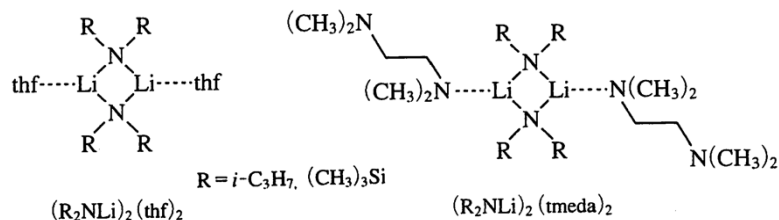


Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview
Eds by A.-M. Sapse, P. V. R. Schleyer; Wiley-Interscience, 1995

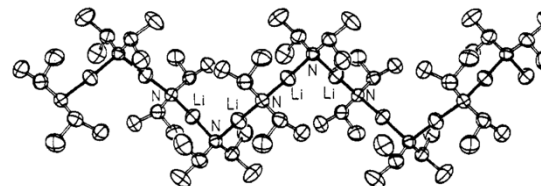


1 族有機金属化合物④：リチウムアミド・リチウムエノラード³⁹

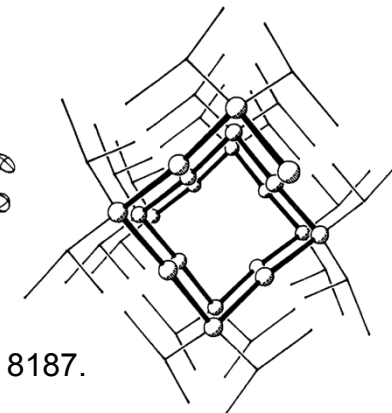
リチウムアミド類の構造(p2の表も参照)



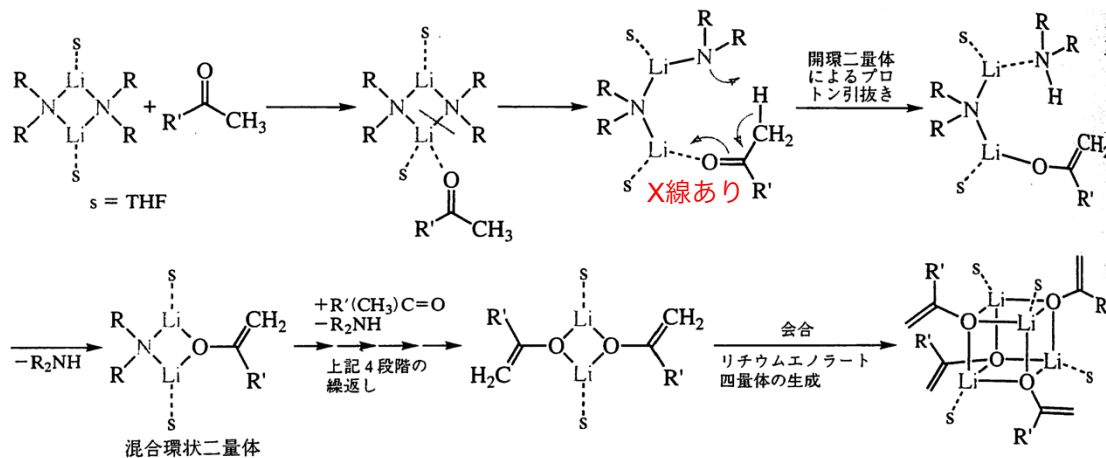
THFが無い時のLDAの結晶構造
=4回らせん構造を形成



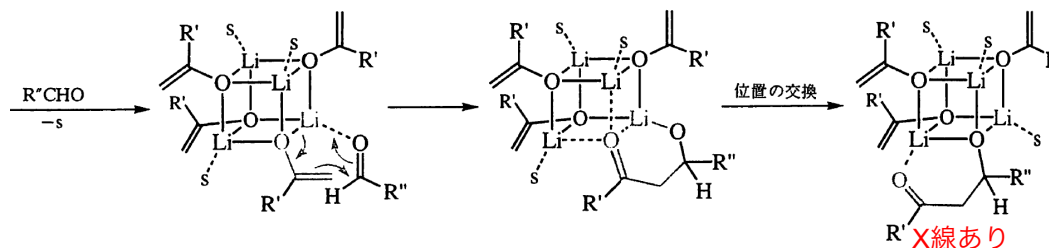
J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 8187.



リチウムアミド類によるリチウムエノラート生成と続くアルドール付加機構 (会合機構)



いずれの中間体もNMR観測
or X線結晶構造解析により確認



かさ高いエノラートの場合は
解離機構も考えられる

2 族有機金属化合物①：Grignard反応剤の構造

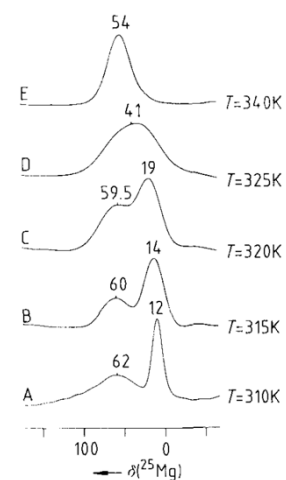
Schlenk平衡



Wilhelm
Schlenk

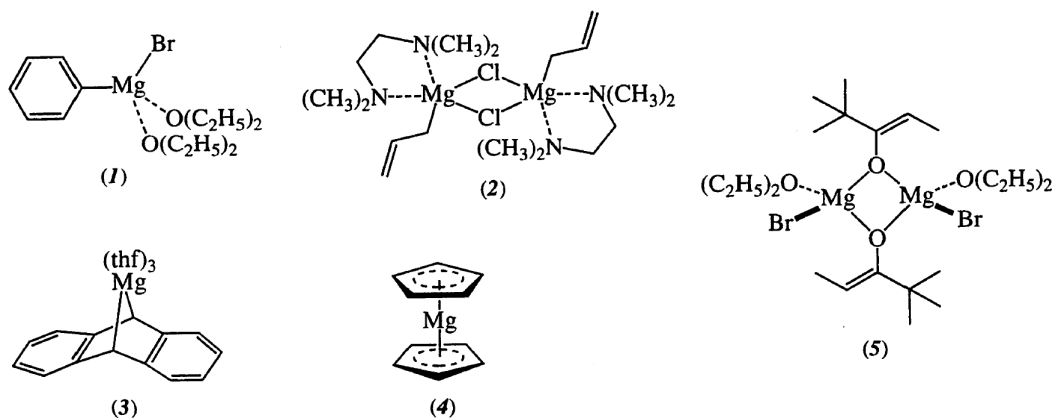
^{25}Mg NMR温度可変測定による
Schlenk平衡の確認

ACIEE **1984**, 23, 534.



有機マグネシウムは有機リチウムと似た会合状態

溶媒和が無ければ有機Be(p17参照)と同様に
炭素架橋の無限構造を形成



J. Organomet. Chem. **1990**, 393, 315.

番外編：不安定化合物取扱テクニック①

Schlenkフラスコ



20 mL



1000 mL

NMR tube joint
(封管用)J-Young
シリンダーろ過管
(不活性雰囲気)

株式会社スギヤマゲン
シュレンク技術PDFを
ウェブより入手可能

<http://www.sugiyama-gen.co.jp/products/rikagaku/index.html>

<http://www.sugiyama-gen.co.jp/schlenk/index.html>

他にも国内メーカー多数、外国メーカーでは
Kontes, ChemGlass, Aldrichなどで購入可能

不安定物質取扱いのための参考文献

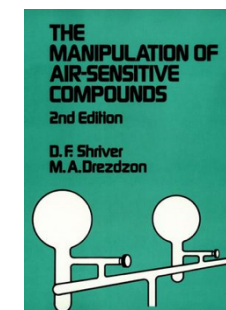
The manipulation of air-sensitive compounds 2nd Ed.

D.F. Shriver, M.A. Drezzdon, Wiley-Interscience, ISBN: 047186773X

上記の訳本：不安定化合物操作法：真空系および不活性気体下の取扱い

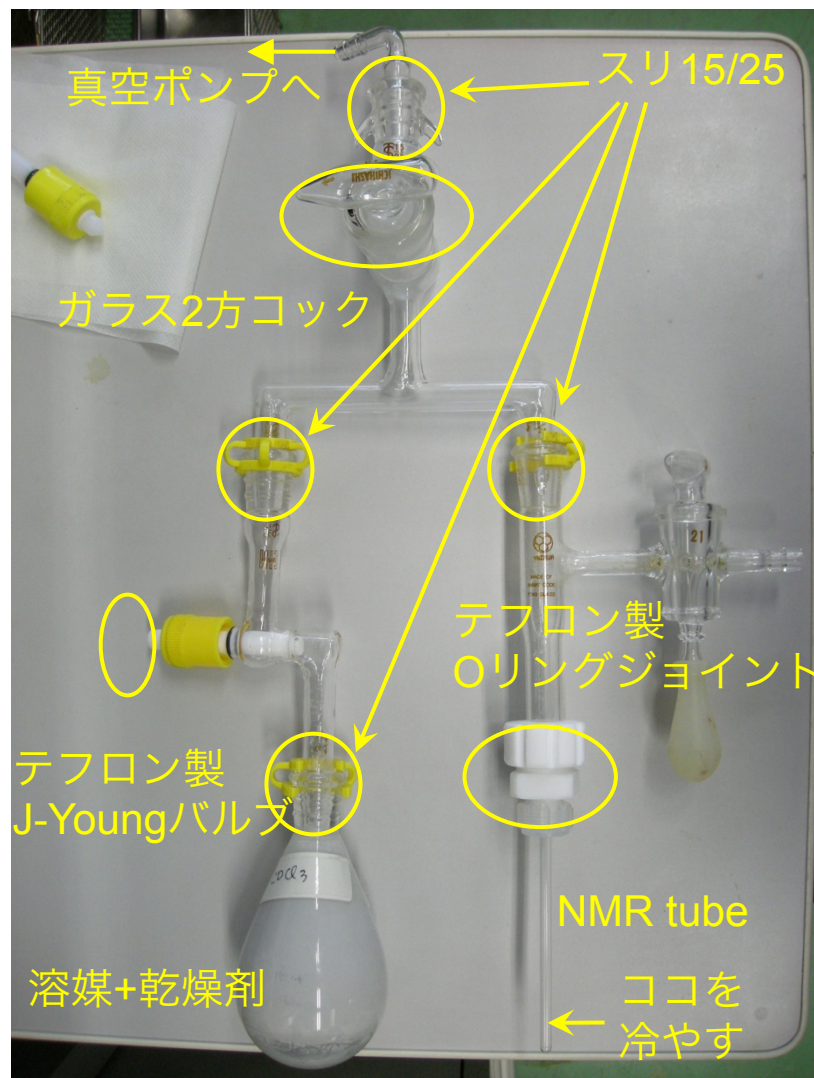
D.F. Shriver, M.A. Drezzdon, 竹内敬人, 三国均, 友田修司共訳, 廣川書店

有機金属化学 -基礎と応用- 山本明夫著, 裳華房, ISBN 4758333014



番外編：不安定化合物取扱テクニック②

NMR測定用真空蒸留装置



Wilmad社製
スクリーキャップNMR tube
(\3500/本、石英製も入手可)

脱気・乾燥済溶媒
(ベンゾフェノンケチル入り)



飽和炭化水素：
 $t\text{BuLi}$ + bipyridine
エーテル系・ベンゼン
ベンゾフェノンケチル
ハロゲン系： CaH_2



バルブ付き密閉容器で
凍結脱気後に減圧下で
加熱(沸点以下で)



そのまま保存

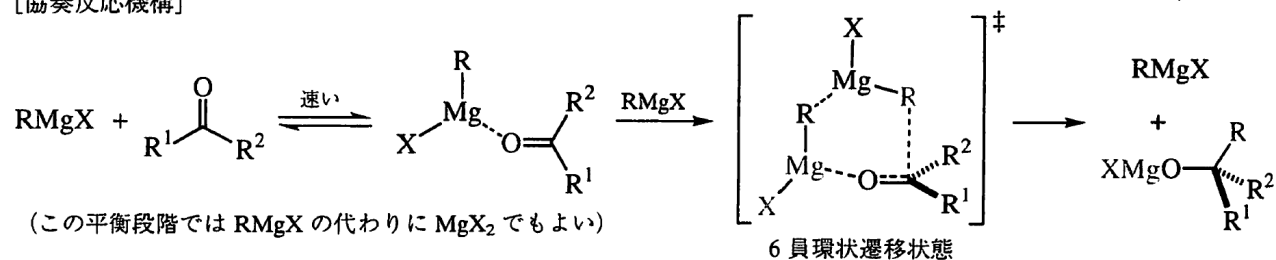


2 族有機金属化合物②：Grignard反応剤の反応

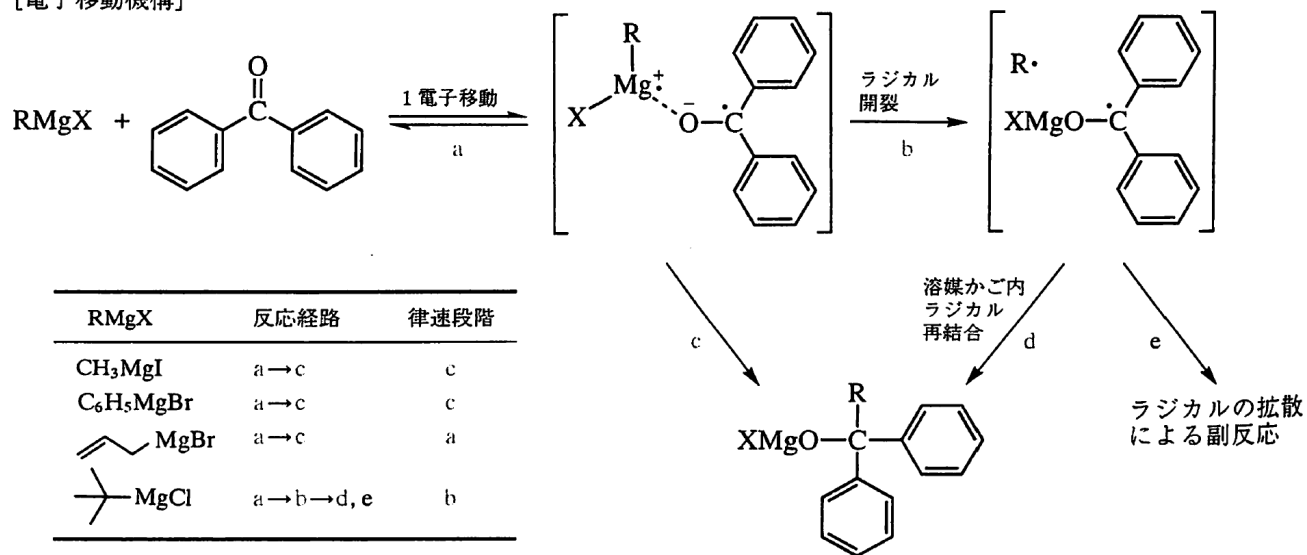
Schlenk平衡により MgX_2 が存在するため反応は複雑

比較的簡単な反応機構として以下の2つが提唱されている

[協奏反応機構]



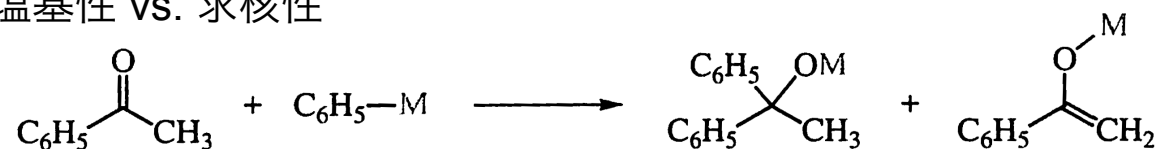
[電子移動機構]



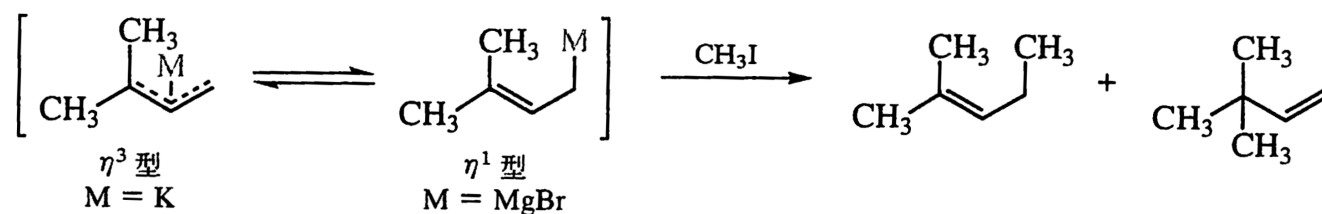
H. Yamataka, T. Matsuyama, T. Hanafusa,
J. Am. Chem. Soc., 111, 4912 (1989) による.

1,2族有機金属化合物：金属の効果

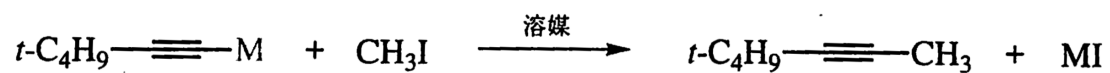
塩基性 vs. 求核性



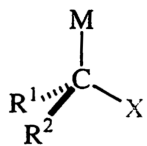
位置選択性



相对反応速度



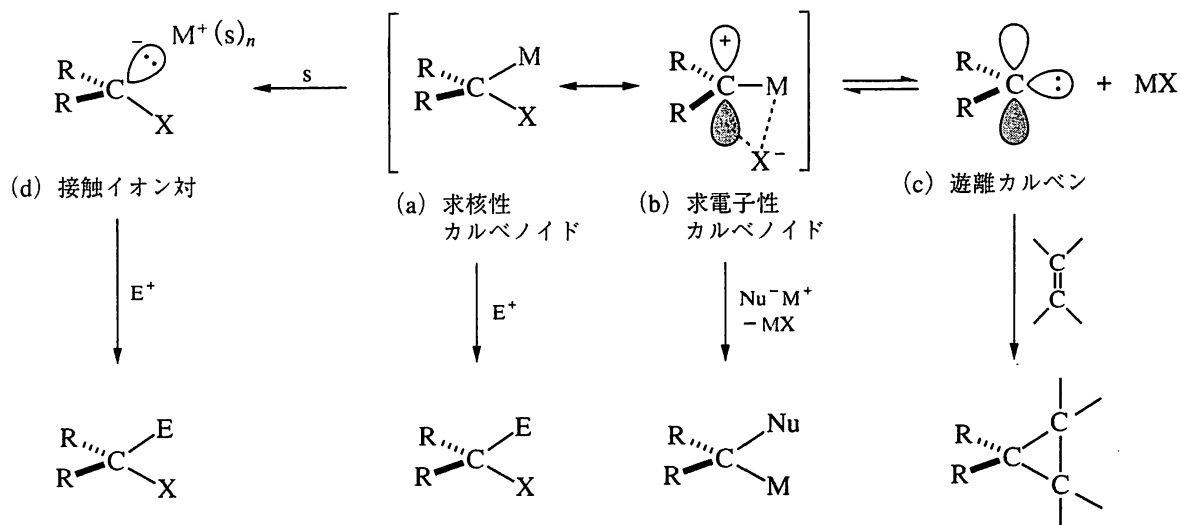
1,2族有機金属化合物：α位の置換基の効果



- 1) 共鳴効果により炭素上の負電荷を安定化
- 2) 誘起効果により炭素上の負電荷を安定化
- 3) 負の超共役効果により炭素上の負電荷を安定化 (p21参照)
- 4) 脱離しやすくカルベノイド性をもたらす置換基

2) 誘起効果

4) カルベノイドの反応性



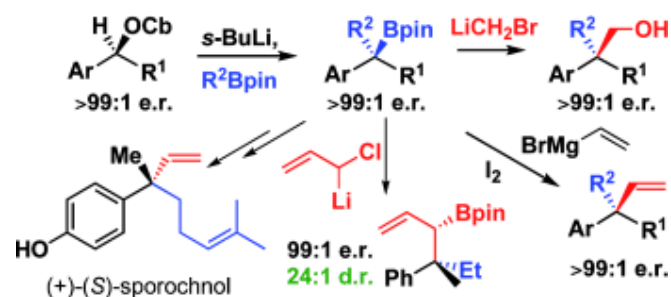
脱離基の性質により
求核性および求電子性の
カルベノイドの2種がある

1,2族有機金属化合物：カルベノイドの反応性

求電子性カルベノイドの反応性

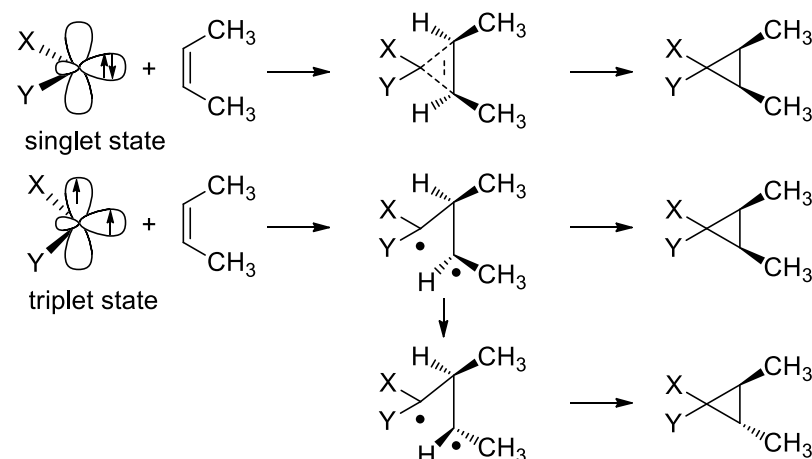


求核性カルベノイドの反応性

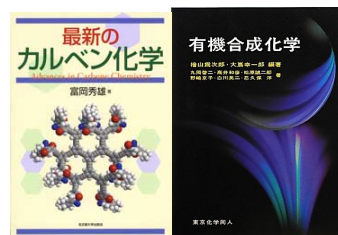


ACIE 2011, 50, 3760.

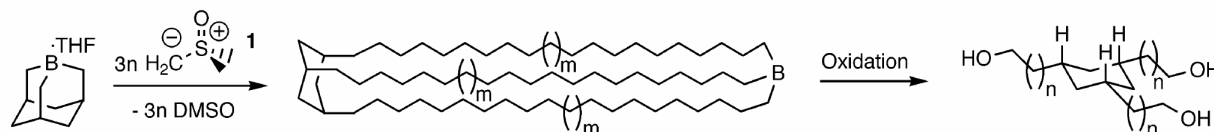
参考：遊離カルベンのスピン多重度



参考：イリドもカルベノイドとして作用する



最新のカルベン化学 富岡秀雄 著
名古屋大学出版会 ISBN 9784815806064
有機合成化学 檜山為次郎・
大島幸一郎 編著
東京化学同人 ISBN 9784807907601

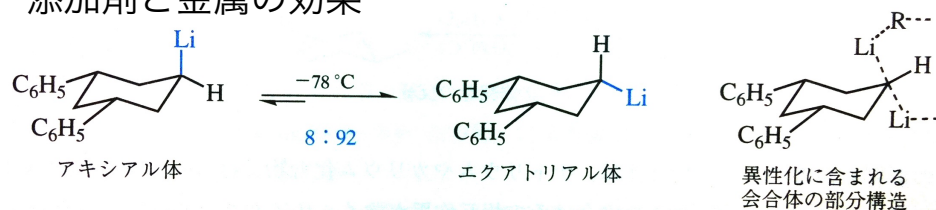


JACS 2003, 126, 12179.

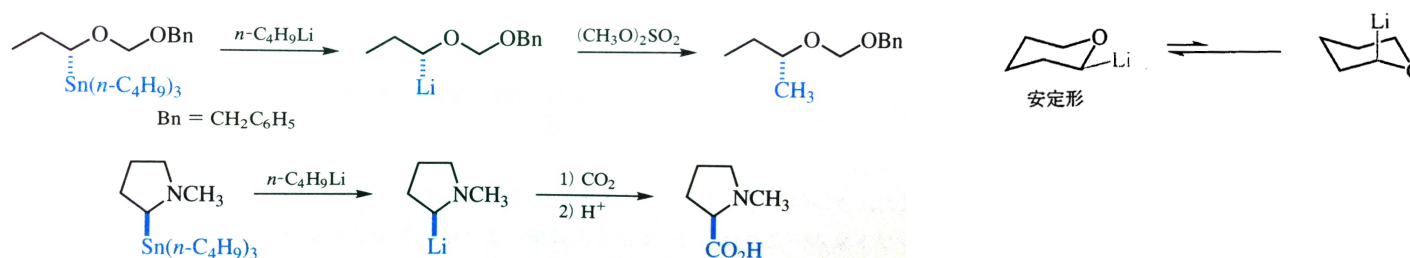
1,2族有機金属化合物：立体配置

アルキルリチウムの立体反転

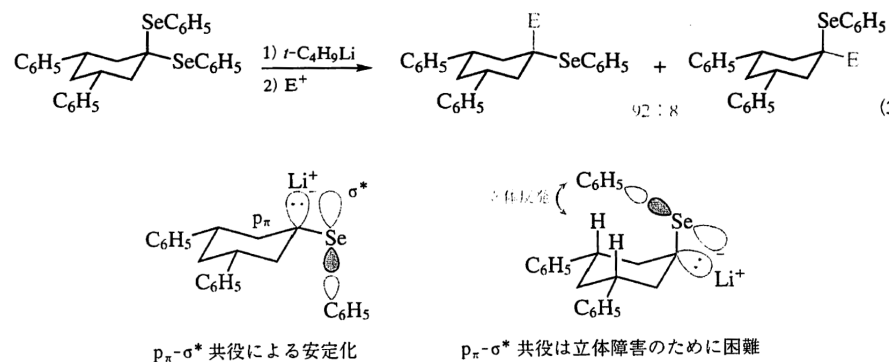
添加剤と金属の効果



分子内配位の効果

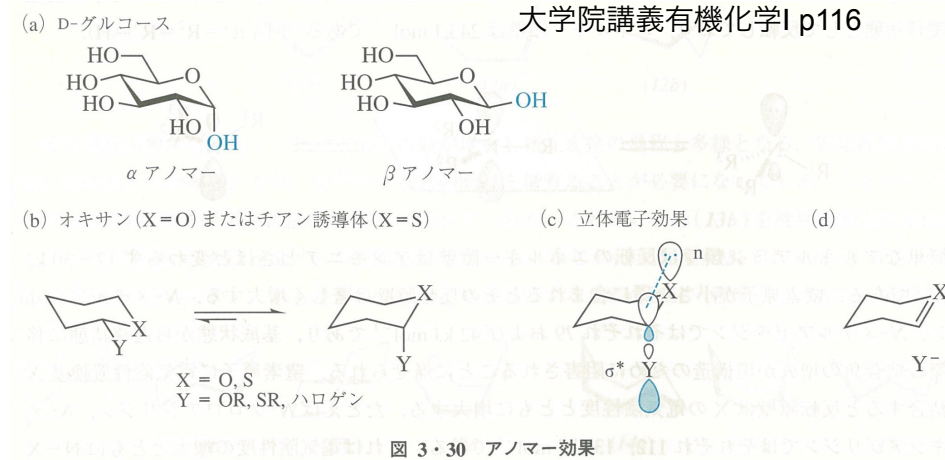


$p\pi$ - O^* 共役の効果



参考：アノマー効果(n - σ^* 相互作用)

大学院講義有機化学I p116

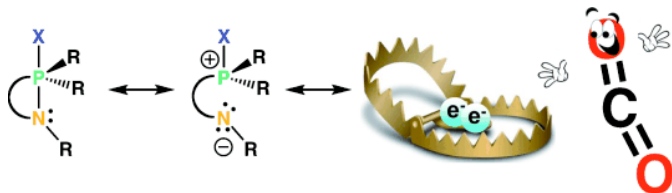


本日の宿題：論文を1報読んでまとめる

Phosphorus as a Lewis Acid: CO₂ Sequestration with Amidophosphoranes

Lindsay J. Hounjet, Christopher B. Caputo, Douglas W. Stephan*

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 4714.

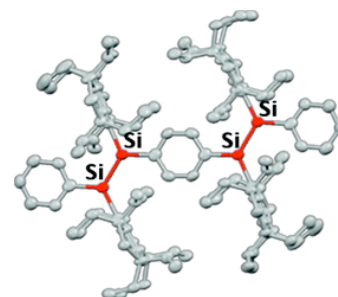


学籍番号末尾が奇数の人はこの論文

Coplanar Oligo(p-phenylenedisilenylenes) Based on the Octaethyl-Substituted s-Hydrindacenyl Groups

Fukazawa, A.; Li, Y.; Yamaguchi, S.; Tsuji, H.; Tamao, K.

J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 14164.



学籍番号末尾が偶数の人はこの論文

論文を読む際の注意点

- 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。
- この論文において得られた結果は何か？
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・化合物の物性などを理解する
- 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？
(可能なら)そのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文から探して
実現可能性に関して論ぜよ