

2013年度 化学専攻 特別講義 3

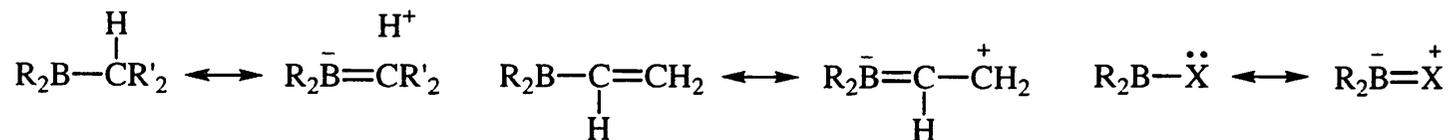
有機典型元素化学特論@立教大学 第2回 8/6

1

担当：中央大学理工学部応用化学科 山下 誠

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

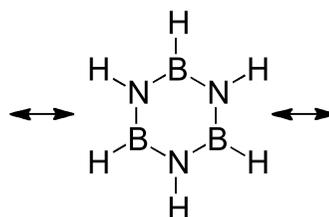
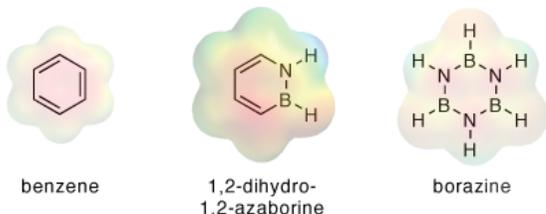


超共役

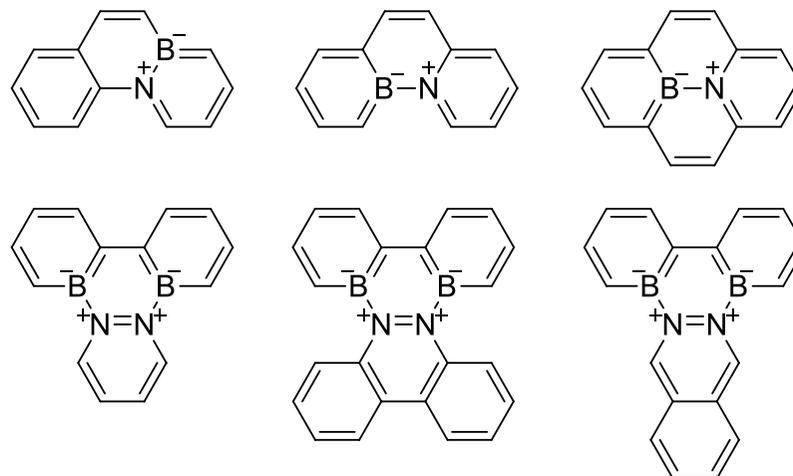
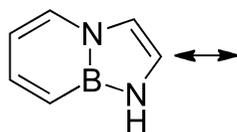
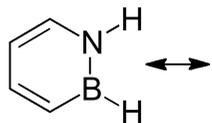
$p\pi-p\pi$ 共役

$p\pi-n$ 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.

13族有機金属化合物：ホウ素クラスター①

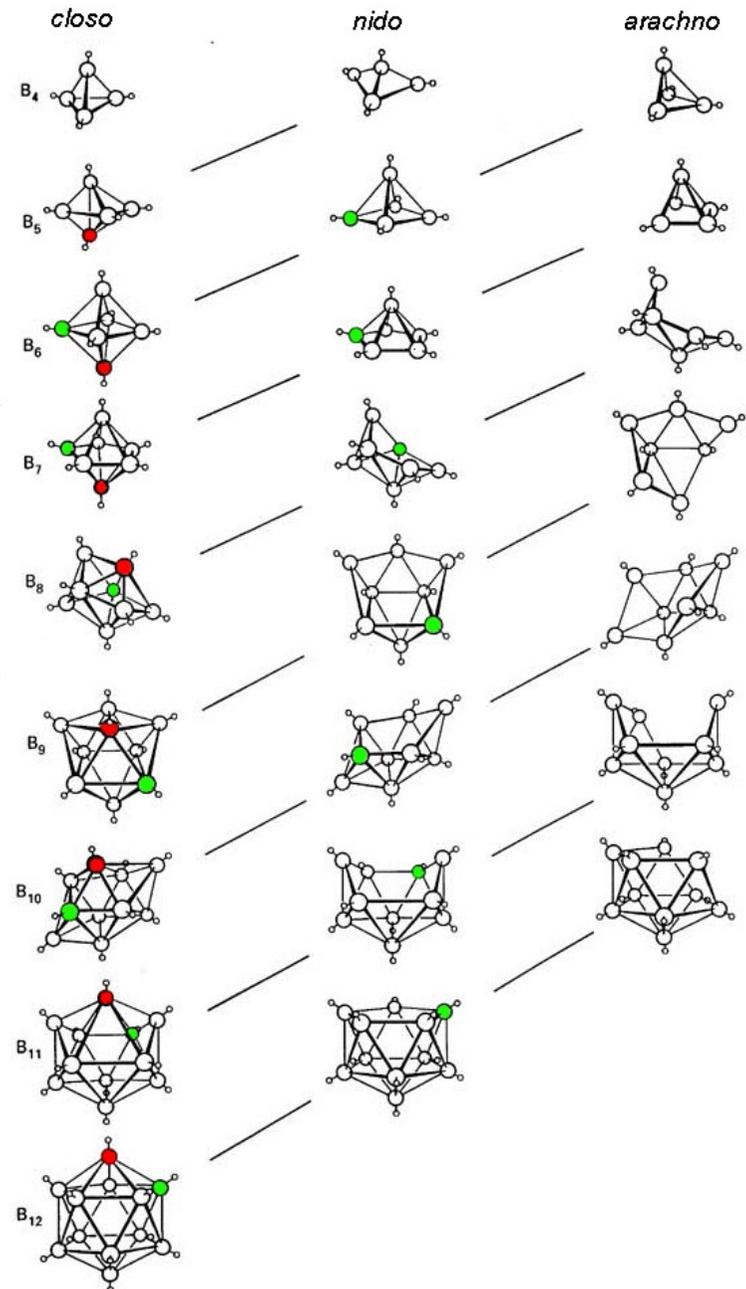


Kenneth Wade

Wade則使用法

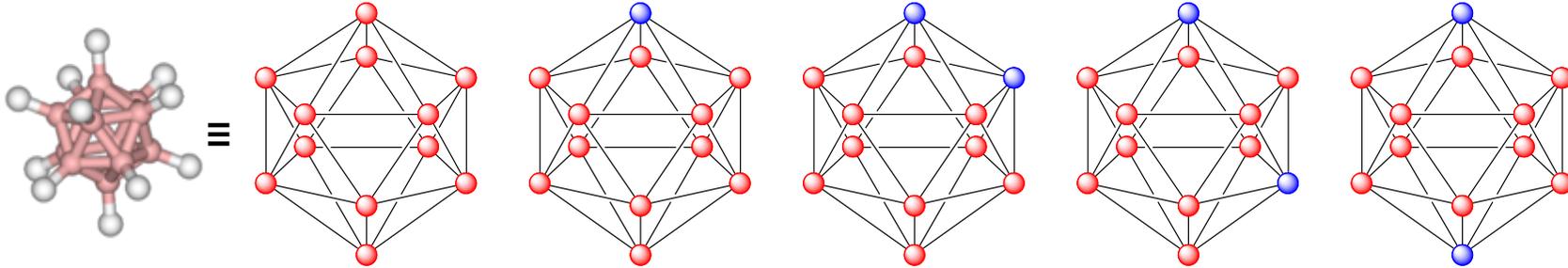
- (1) 分子内にある総電子数を数える
例：ホウ素は3個、水素は1個、電荷があれば電子を増減
- (2) 2中心2電子結合を形成するBH結合の数×2を
総電子数から引いて2で割り、
骨格電子対(skeletal electron pair: SEP)数を求める
- (3) SEP-ホウ素原子数(頂点の数)により分類
1の場合：*closo*-, 2の場合：*nido*-, 3の場合：*arachno*- と分類
- (4) 以下の表において*closo*は頂点の数、*nido*は頂点の数-1、
*arachno*は頂点の数-2とすれば立体構造がわかる

- | | |
|----|---|
| 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) |



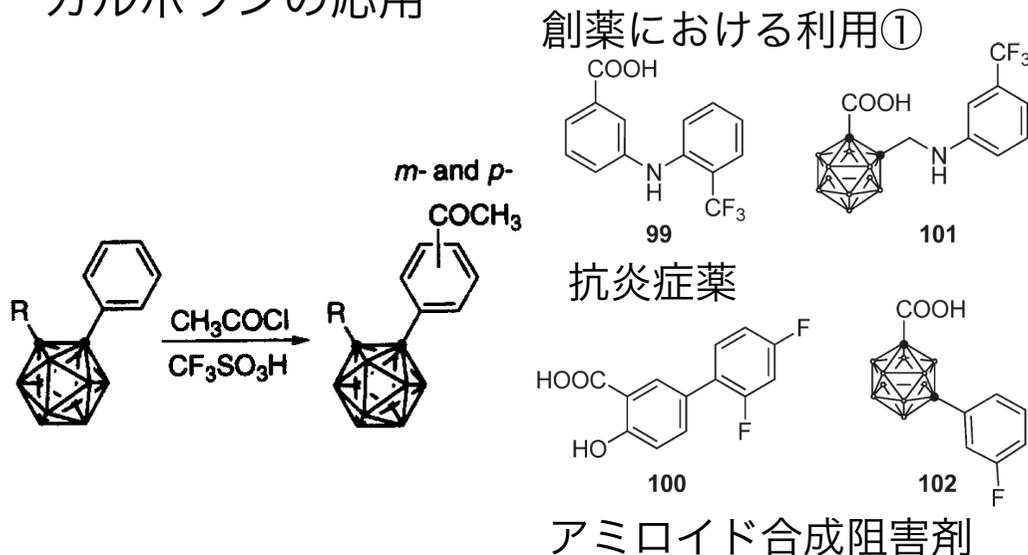
13族有機金属化合物：ホウ素クラスター②

カルボラン：



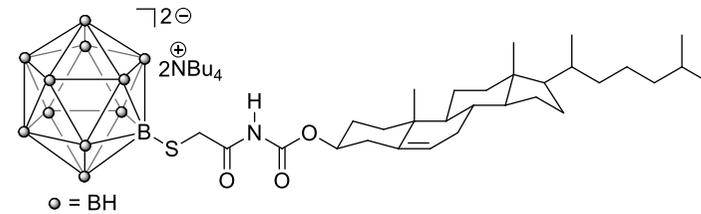
赤丸：BH
青丸：CH

カルボランの応用



創薬における利用②

ガン治療に期待されている

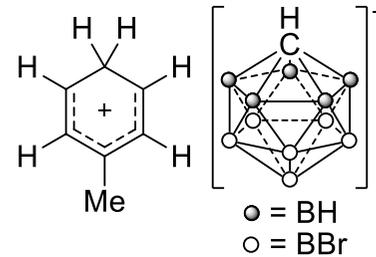
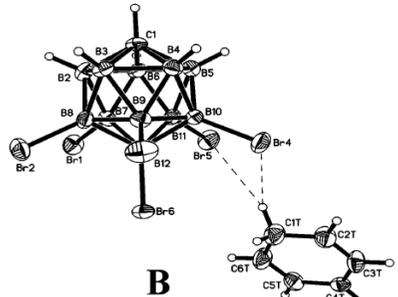
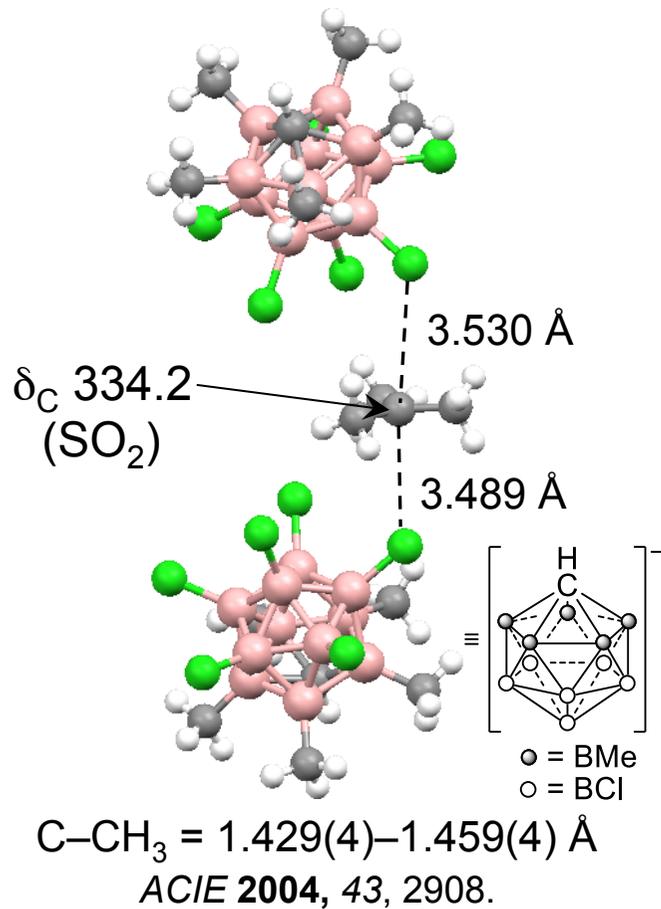


13族有機金属化合物：ホウ素クラスター③

カルボランの応用：

(1) *tert*-Buカチオンの構造解析 (2) Wheland中間体モデル

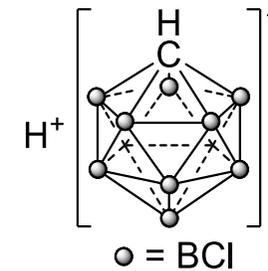
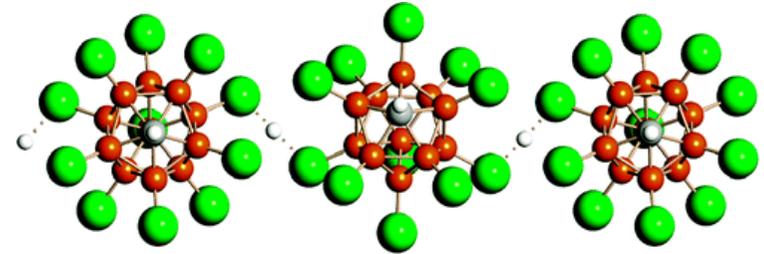
(3) カルボラン酸(最強の酸)



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C₆₀のプロトン化

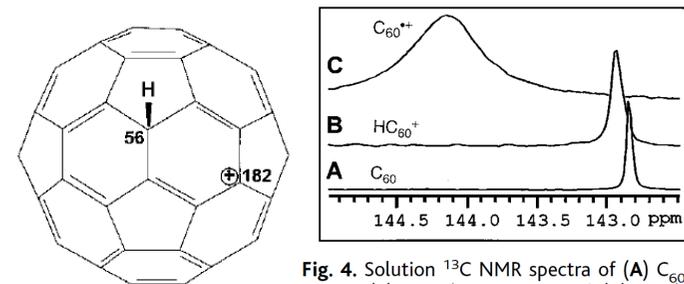
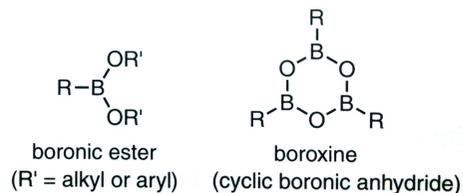
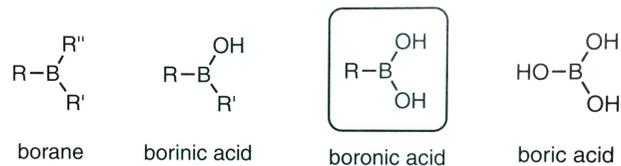


Fig. 4. Solution ¹³C NMR spectra of (A) C₆₀ in ODCB, (B) HC₆₀⁺ in ODCB, and (C) C₆₀⁺⁺ in TCE.

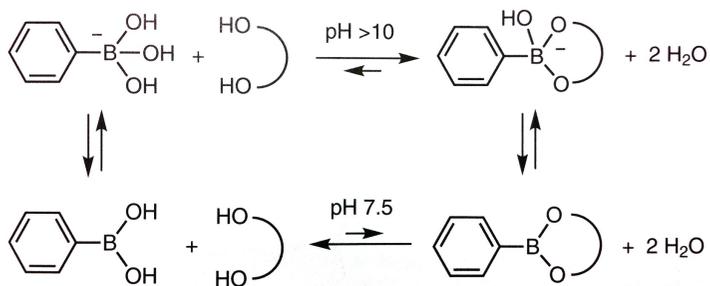
Science 2000, 289, 101.

13族有機金属化合物：ボロン酸の化学

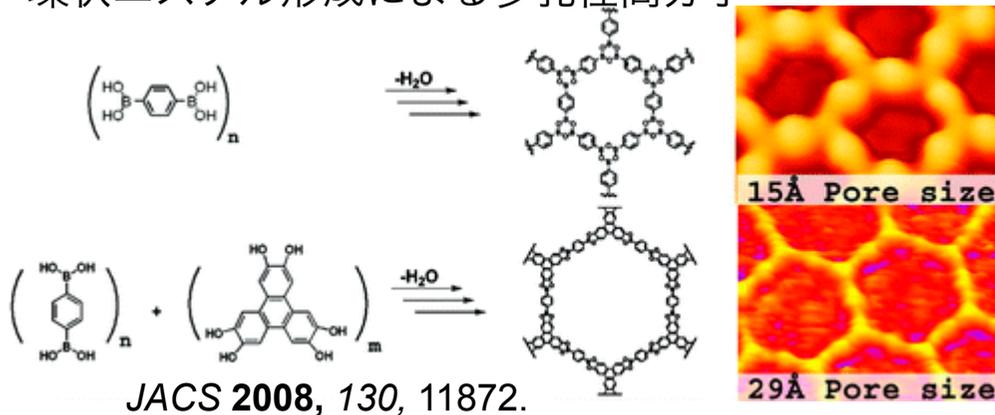
ボロン酸：炭素置換のホウ酸誘導體 水素結合二量体 水と反応してプロトンを放出(=酸性)



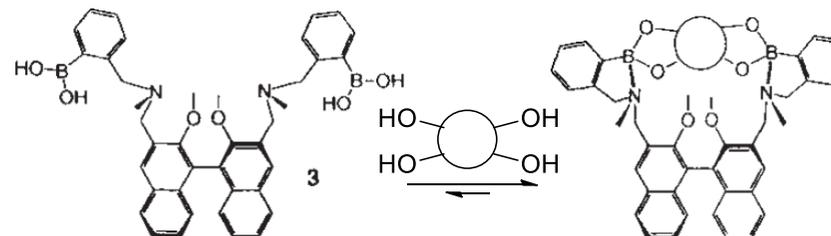
ジオールとの環状エステル形成は速い



環状エステル形成による多孔性高分子



環状エステル形成の応用：糖の分子認識



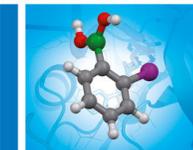
Nature 1995, 374, 345.

Edited by Dennis G. Hall

Boronic Acids

Preparation and Applications
in Organic Synthesis, Medicine and Materials

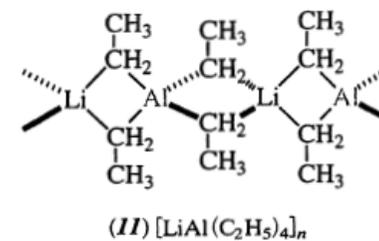
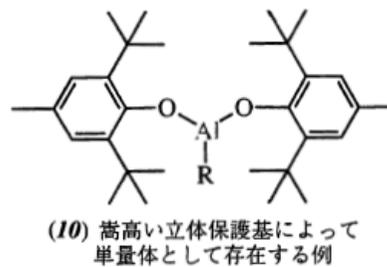
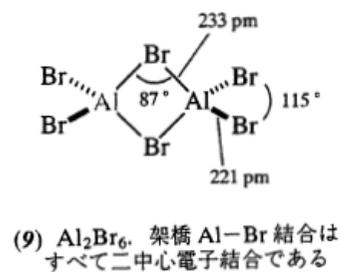
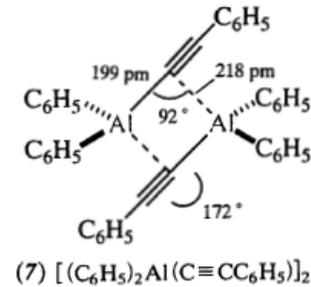
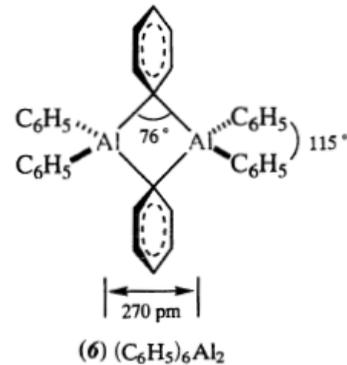
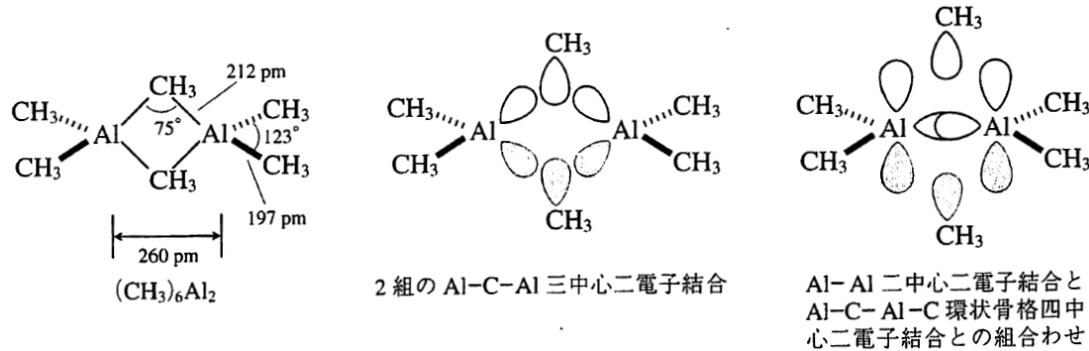
Second, Completely Revised Edition



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

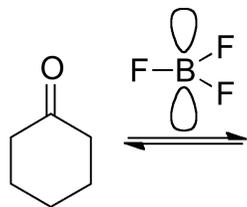
13族有機金属化合物：有機アルミニウムの構造

アルキルアルミニウムの構造



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



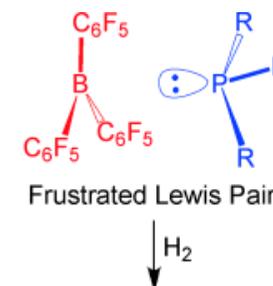
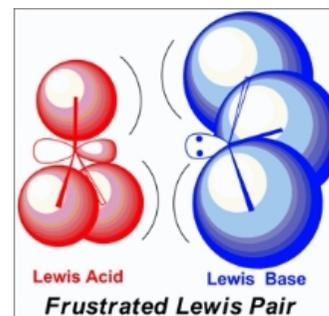
応用：向山アルドール反応



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

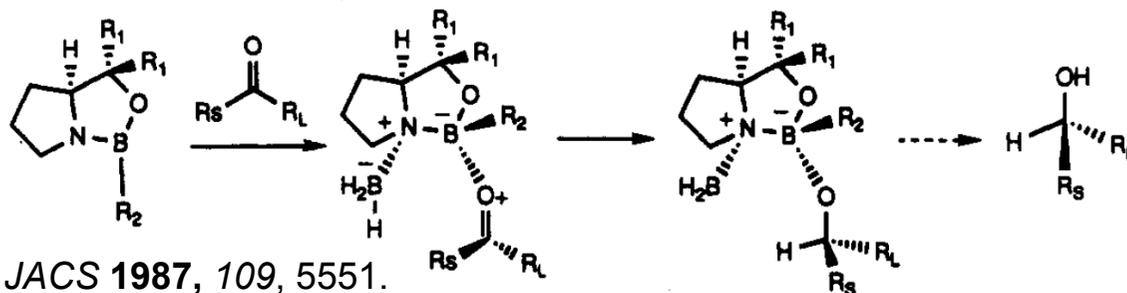
応用：Frustrated Lewis Pairs

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



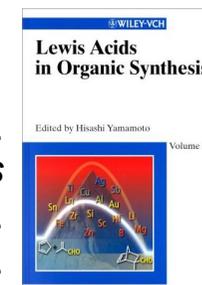
ACIE **2010**, 49, 46.

応用：CBS(Corey-Bakshi-Shibata)還元反応



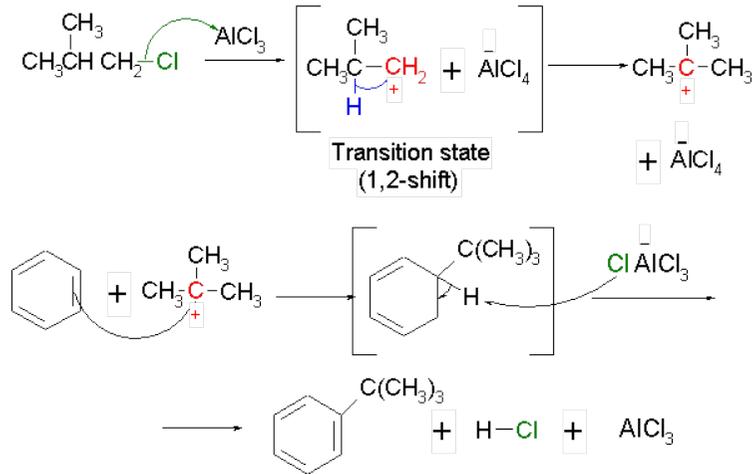
JACS **1987**, 109, 5551.

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

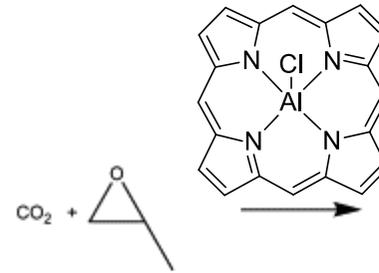


13族有機金属化合物：ルイス酸触媒②

基本：Friedel-Craftsアルキル化反応

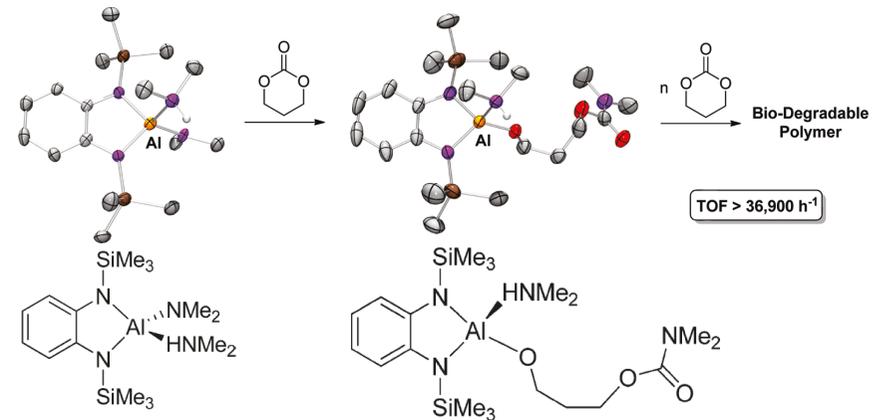


応用：エポキシドの開環・二酸化炭素の反応を通じた交互共重合で生分解性ポリマー合成



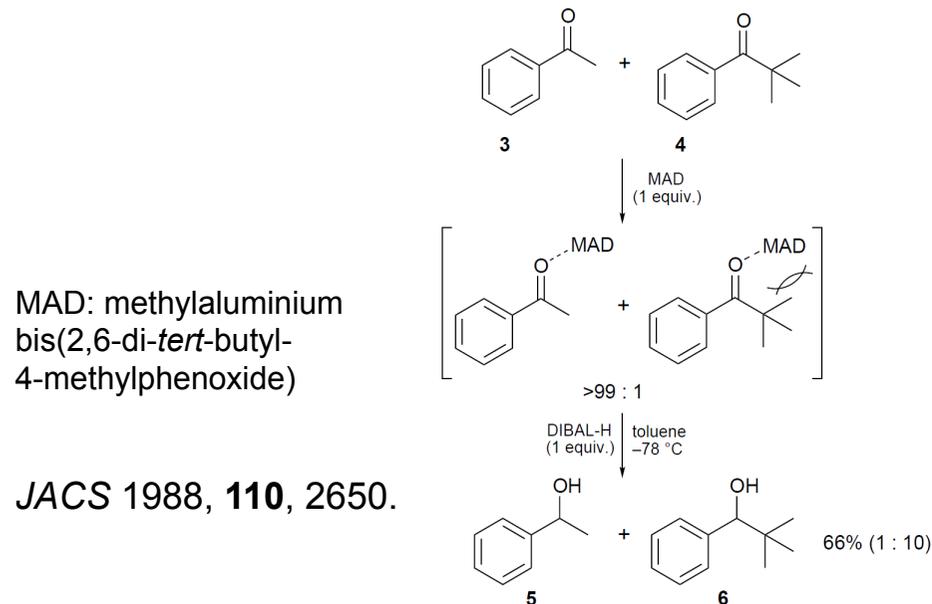
Makromol. Chem. **1969**, 130, 210.

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.

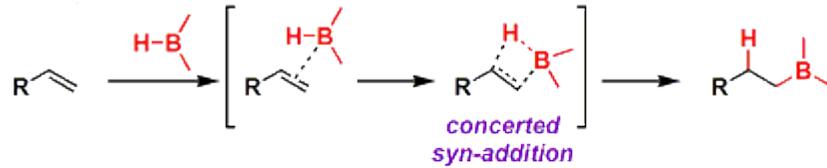
応用：ケトンの官能基選択的水素化



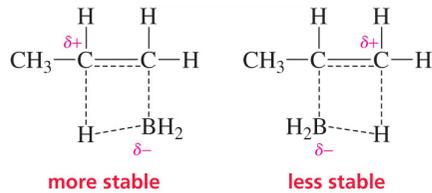
JACS 1988, **110**, 2650.

13族有機金属化合物：ヒドロメタル化

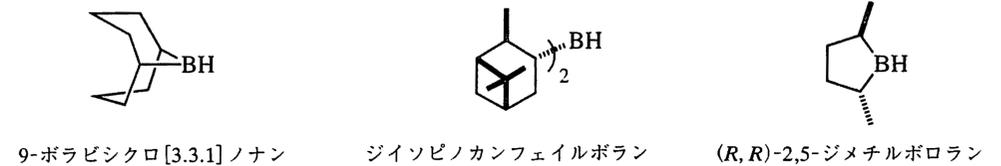
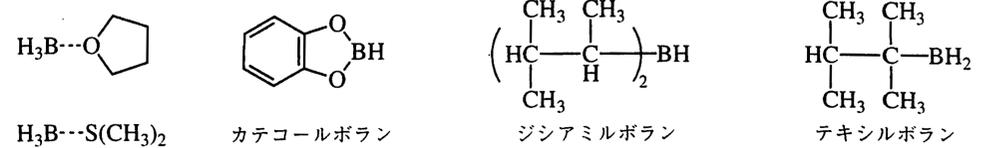
ヒドロホウ素化



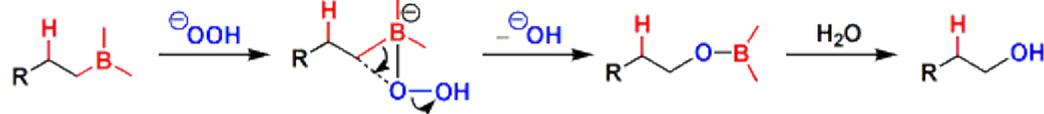
<http://www.chem-station.com/odos/2009/06/brown-brown-hydroboration.html>



代表的なヒドロホウ素化反応剤



アルキルボランの酸化

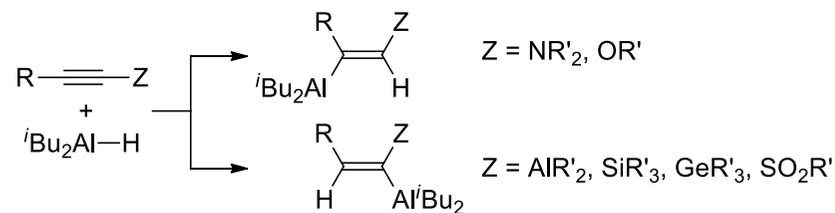


JACS, 1964, 86, 3565.

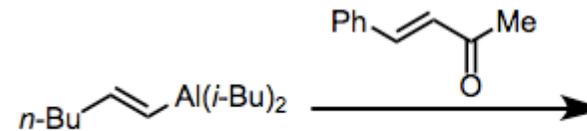
触媒的ヒドロホウ素化

ACIEE 1985, 24, 878.

ヒドロアルミニウム化



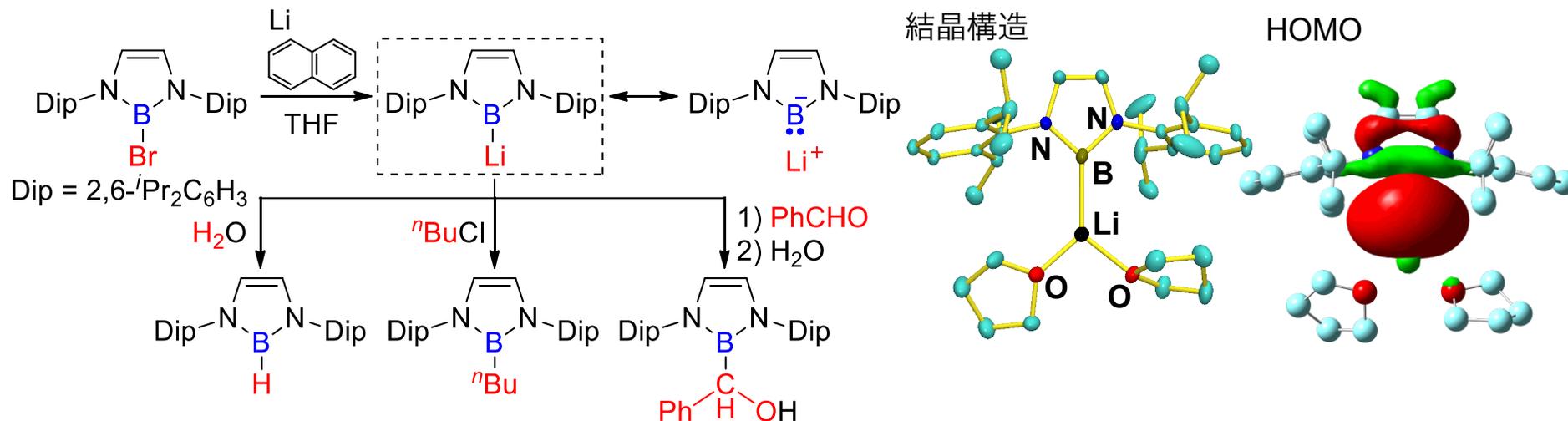
アルケニルアルミニウムの反応



Can. J. Chem. 1973, 51, 2098.

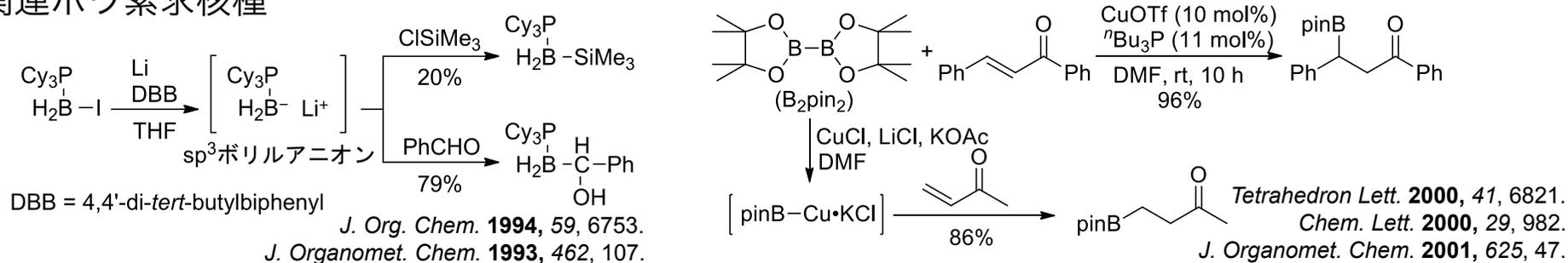
おまけ：求核的な13族元素化合物

アルキルリチウムのホウ素版：ボリルリチウム



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

いずれも3価のイオンが安定

例外：

(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



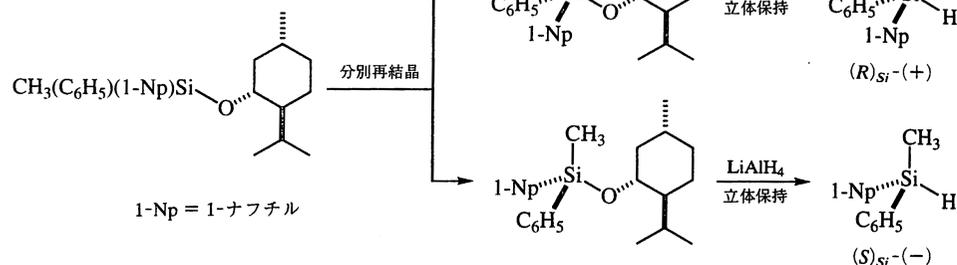
イオン半径について

中心金属の磁性について

有機金属錯体について

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)



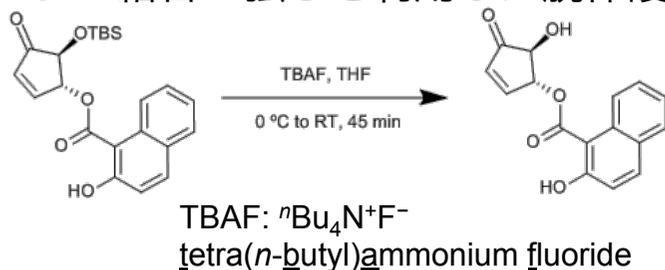
4配位14族元素(Si, Ge, Sn)化合物は四面体構造をとる

ケイ素と炭素の各種結合解離エネルギー

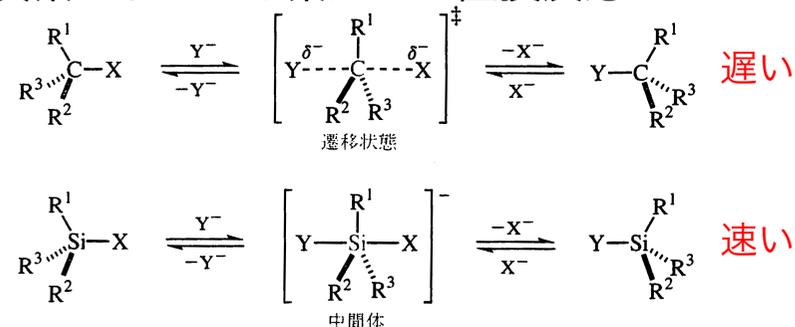
表 8・7 ケイ素と炭素の各種結合解離エネルギー D の比較

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

→

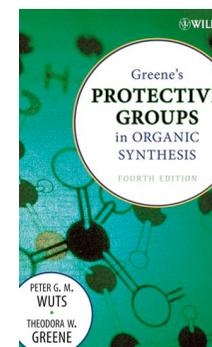
lone pairを持つ元素とSiの結合は
対応する炭素との結合より強い

→

(第2回資料p9参照)

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

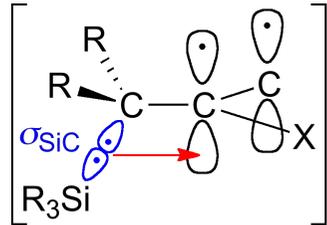
Protective Groups in Organic Synthesis
P. G. M. Wuts, T. W. Greene
Wiley-Interscience, 2006
ISBN: 0471697540



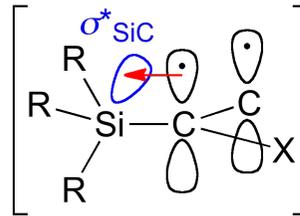
J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2050.

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)

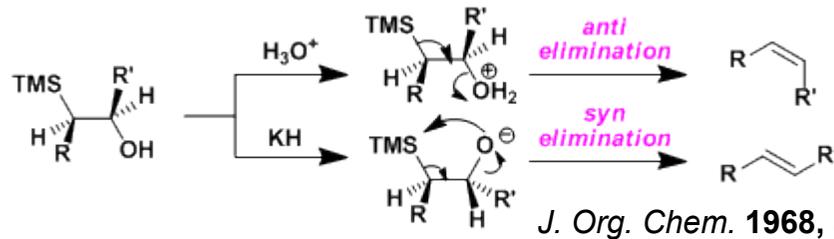


負の超共役
(α-アニオン安定化効果)

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

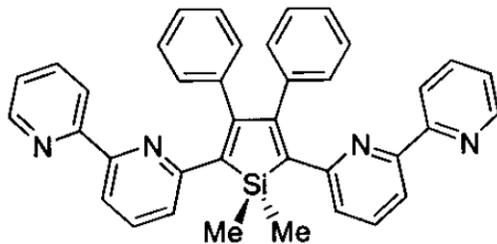
Petersonオレフィン化



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



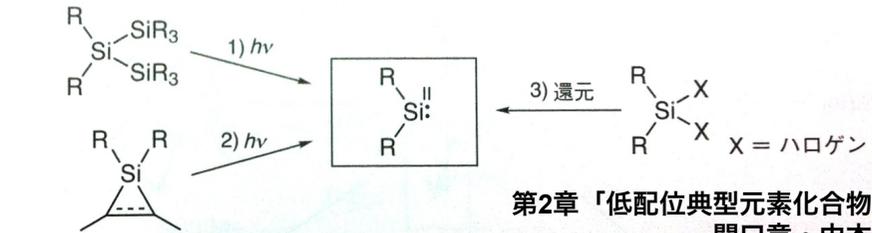
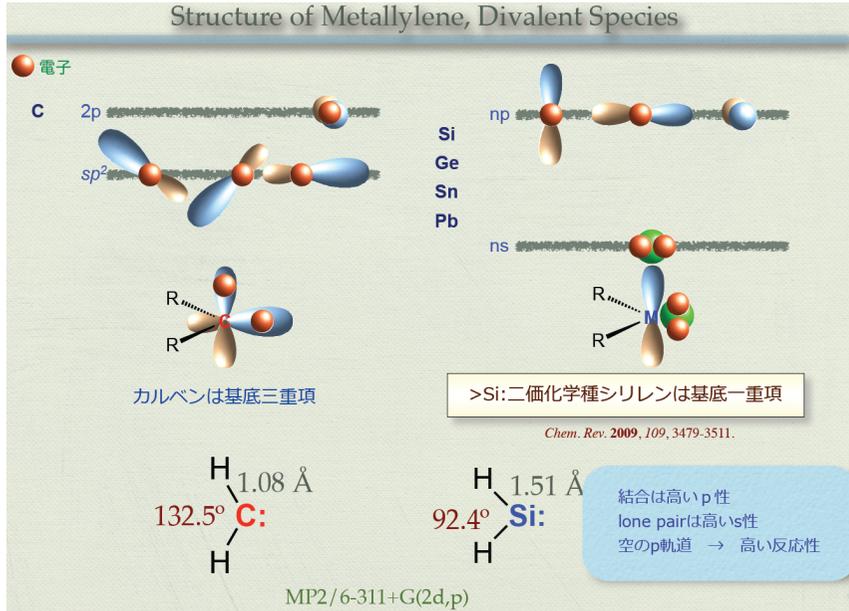
山口 茂弘
名古屋大学教授

LG電子有機ELテレビ

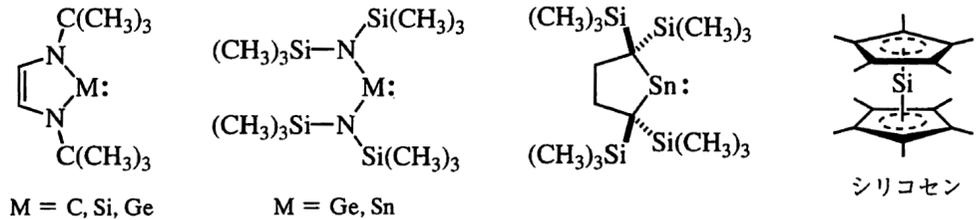


14族元素高反応性化学種：2価化学種

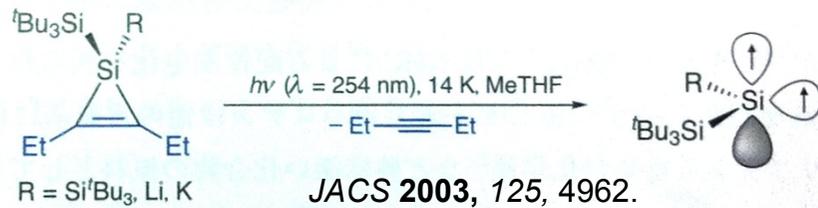
笹森貴裕准教授(京大)講演会@中央大5/11資料より シリレンの合成法



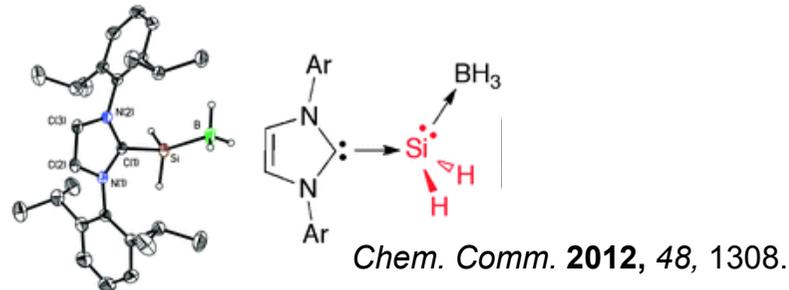
単離可能な安定シリレン



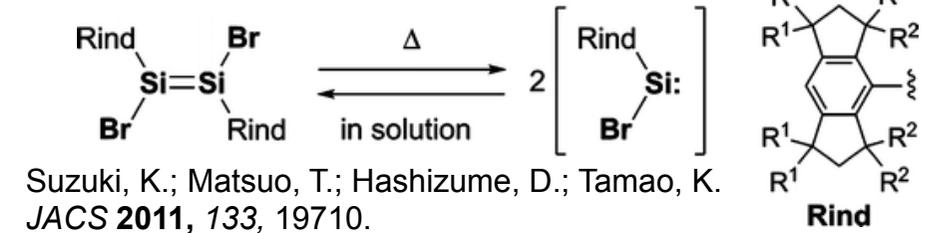
基底三重項シリレン



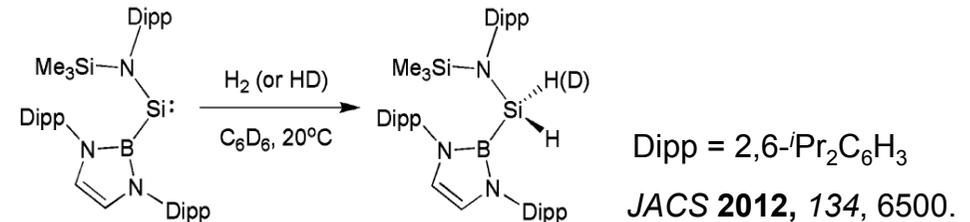
ルイス酸・ルイス塩基とシリレンの錯形成



ジシレンとシリレンの解離平衡

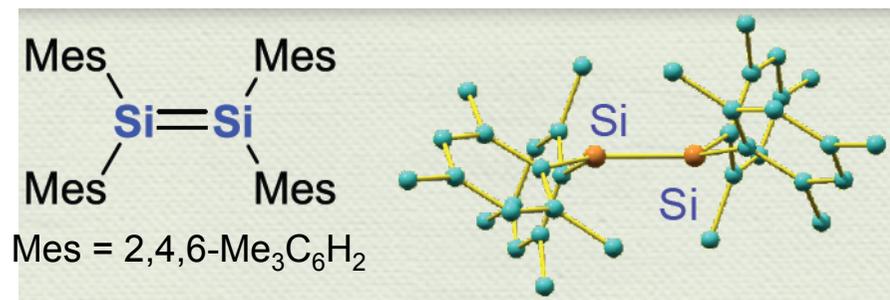


ジシレンと水素の反応



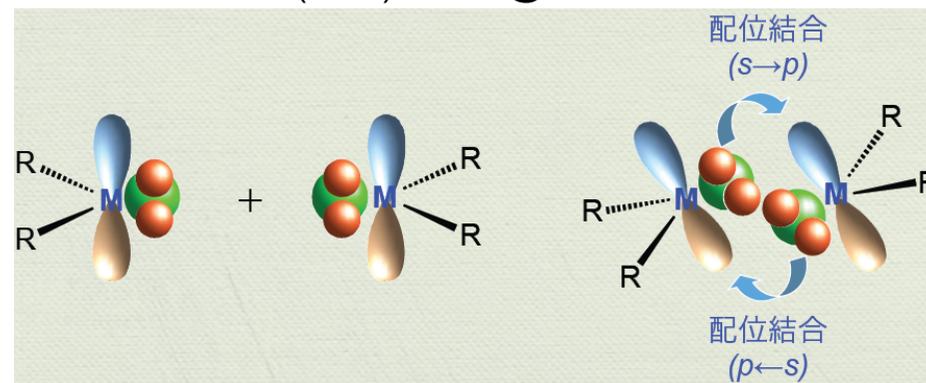
14族元素高反応性化学種：多重結合

Si=Si二重結合化合物ジシレン

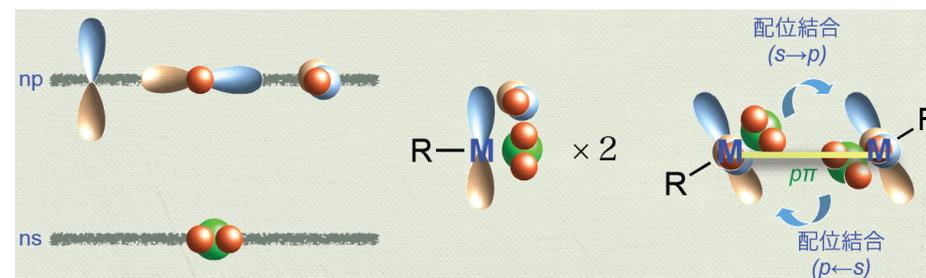
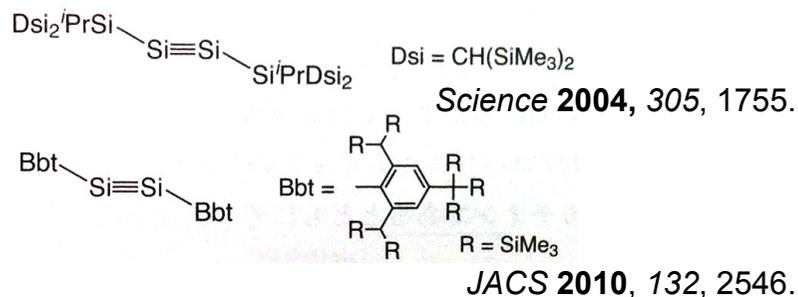


Science **1981**, 214, 1343.

笹森貴裕准教授(京大)講演会@中央大5/11資料より

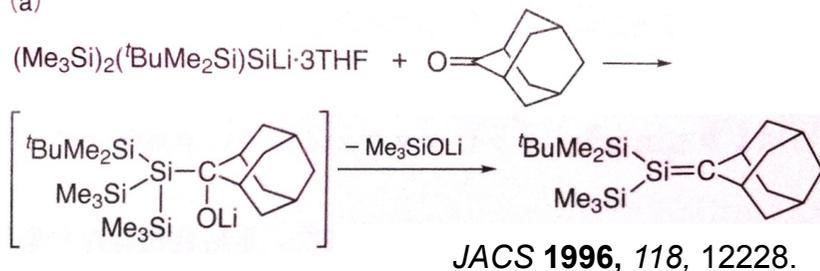


Si≡Si三重結合化合物ジシリリン

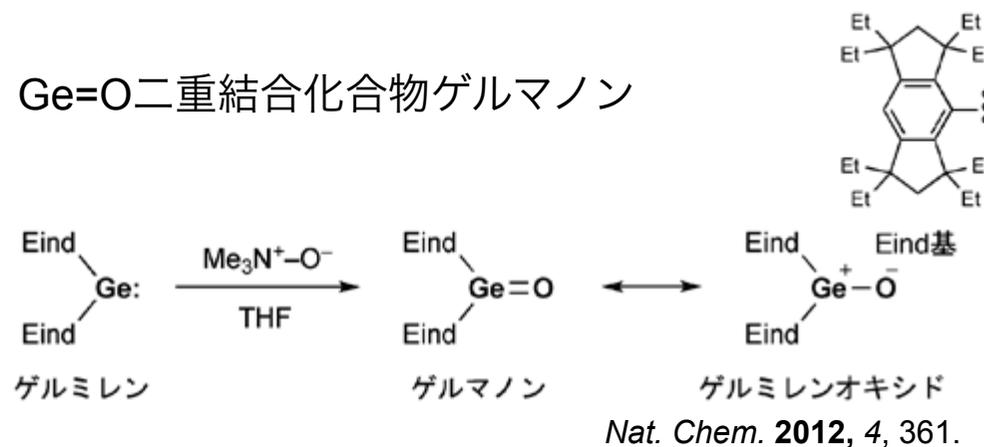


Si=C二重結合化合物シレン

(a)

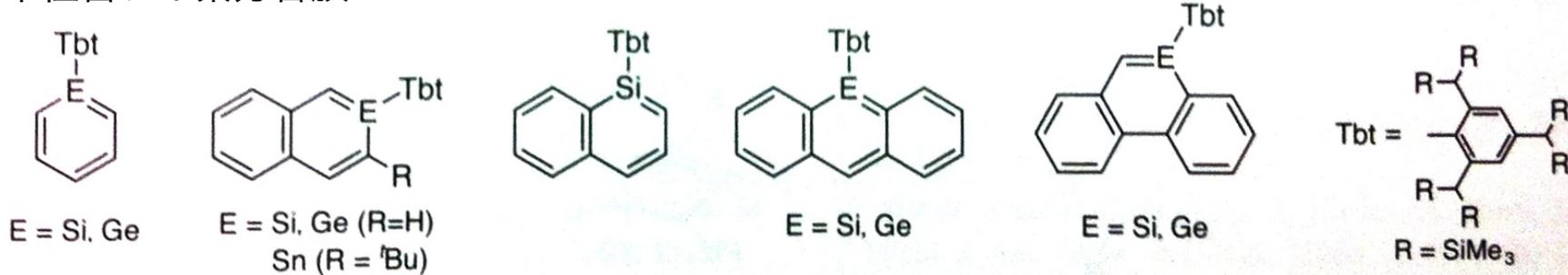


Ge=O二重結合化合物ゲルマノン

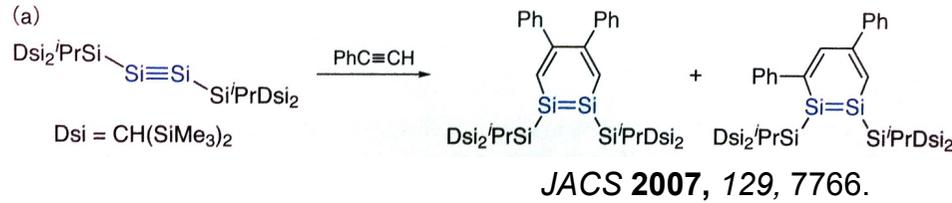


14族元素高反応性化学種：芳香族化合物

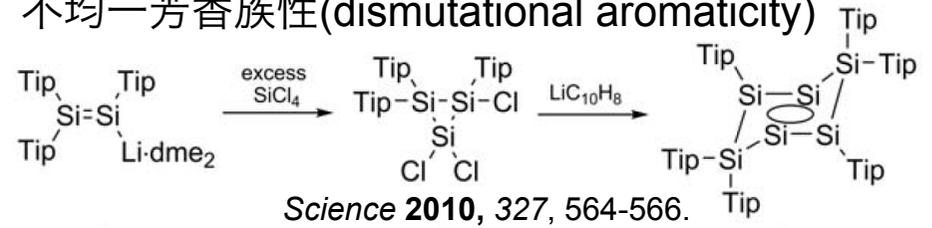
中性含ケイ素芳香族



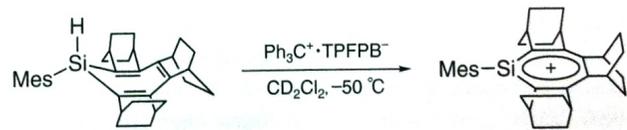
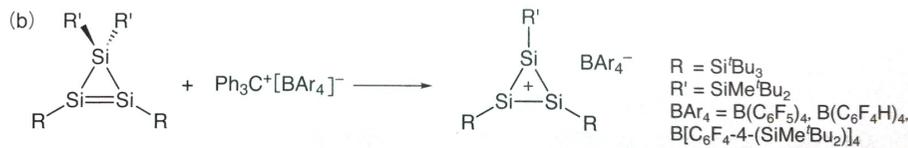
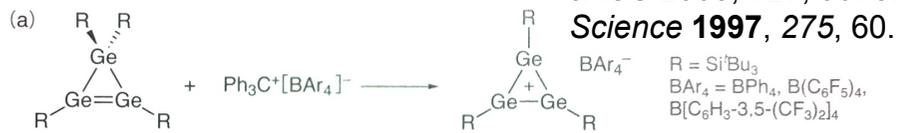
ジシラベンゼン誘導体



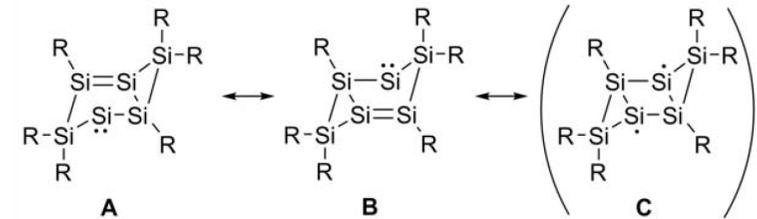
不均一芳香族性(dismutational aromaticity)



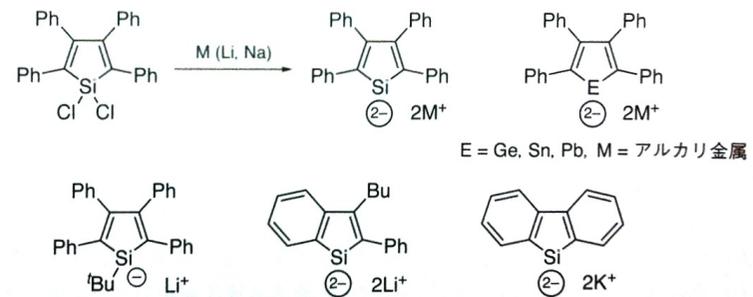
カチオン性芳香族



Tetrahedron **2001**, *57*, 3645.



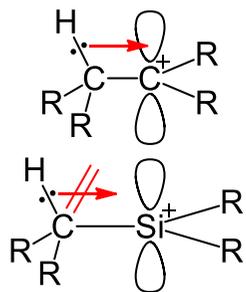
アニオン性芳香族



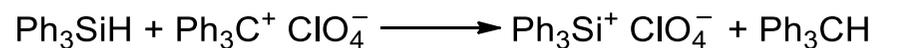
鉛に関する最近の報告 *Science* **2010**, *328*, 339.

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

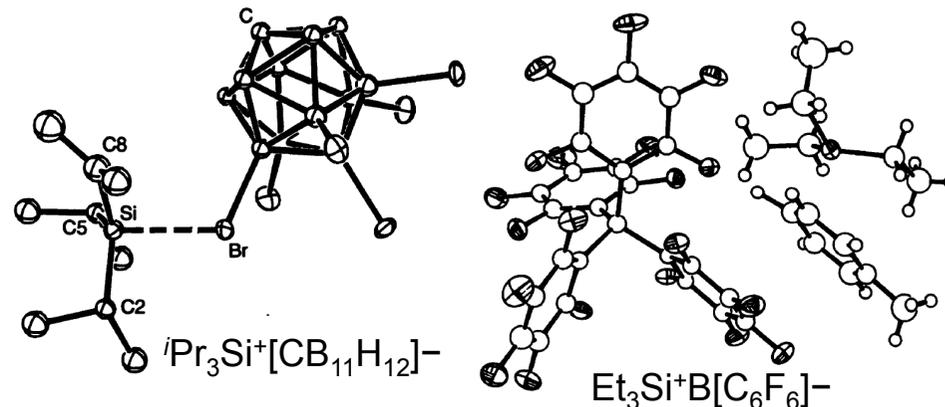


初期の研究： $\text{Ph}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$



JACS **1986**, 108, 2482.

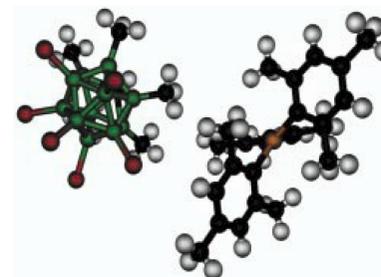
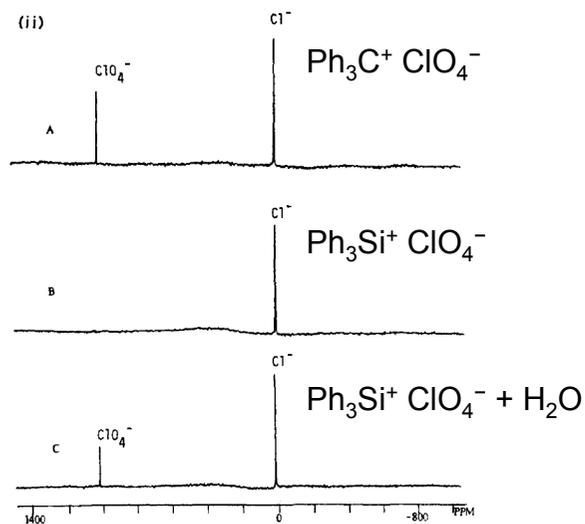
非配位性アニオンを用いる検討



Science **1993**, 262, 402.

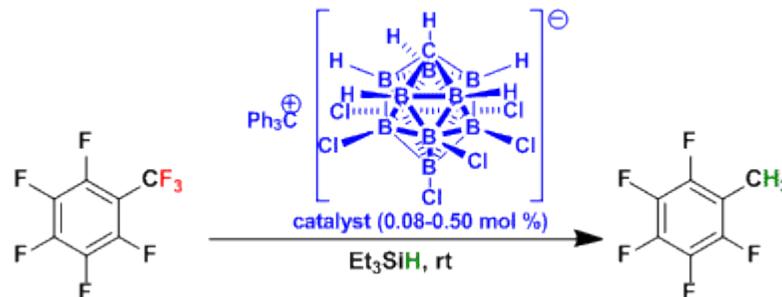
Science **1993**, 260, 1917.

^{35}Cl NMRによるOlahらの反論



Science **2002**, 297, 825.

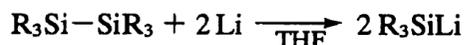
おまけ：シリルカチオン触媒による脱フッ素水素化



Science **2008**, 321, 1188.

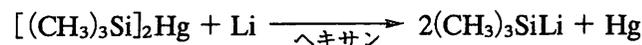
14族元素高反応性化学種：アニオン

シリルアニオン種の調製



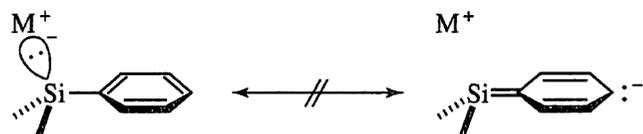
$R_3Si = C_6H_5(CH_3)_2Si, (C_6H_5)_2CH_3Si, (C_6H_5)_3Si, [(C_2H_5)_2N](C_6H_5)_2Si$, など

ケイ素上にPhやビニル基がある場合はこの方法

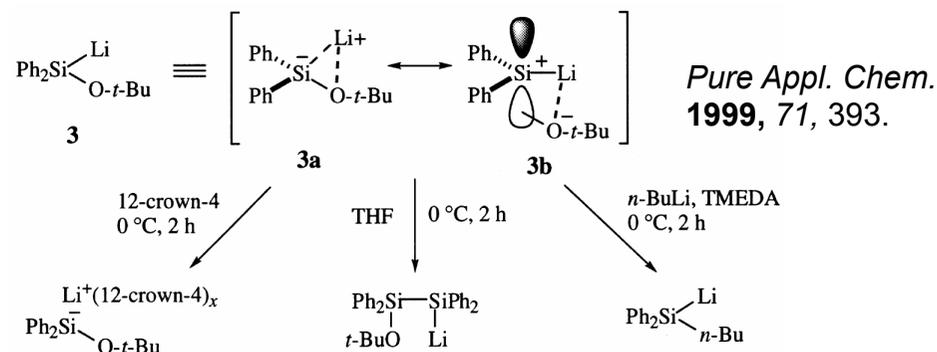


ケイ素上にアルキル基しかない場合はこの方法

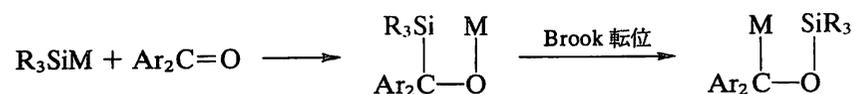
シリルアニオンの立体反転



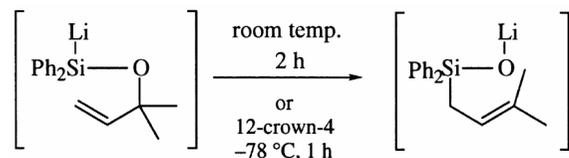
シリレノイド：官能基化シリルアニオン



ケイ素の転位反応：Brook転位とsila-Wittig転位

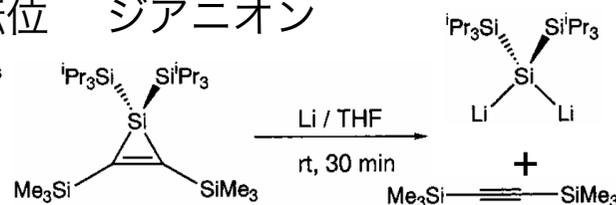


Acc. Chem. Res. **1974, 7, 77.**



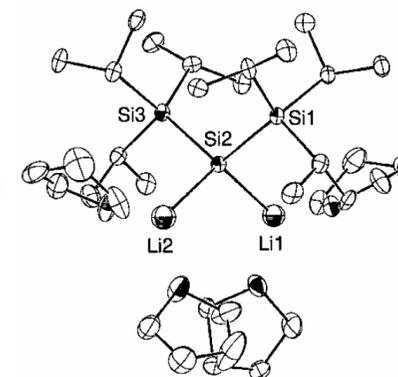
JACS **1997, 119, 233.**

ジアニオン



JACS **1999, 121, 10231.**

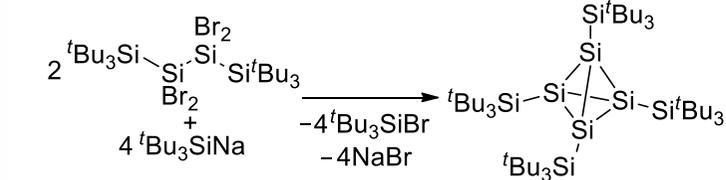
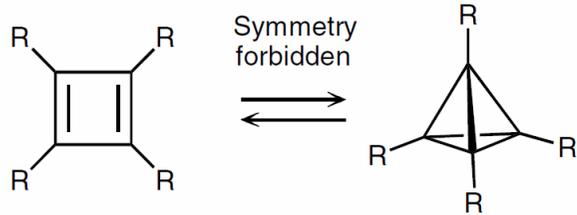
X線結晶構造解析



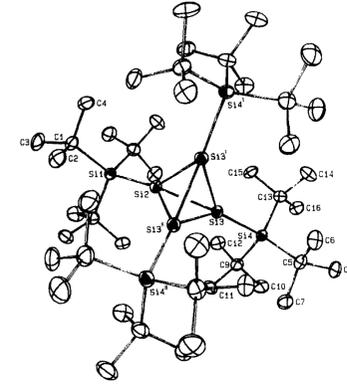
14族元素高反応性化学種：反芳香族？イオン？

異性体：シクロブタジエンvs.テトラヘドラン

ケイ素でシクロブタジエンは合成できないのか・・・

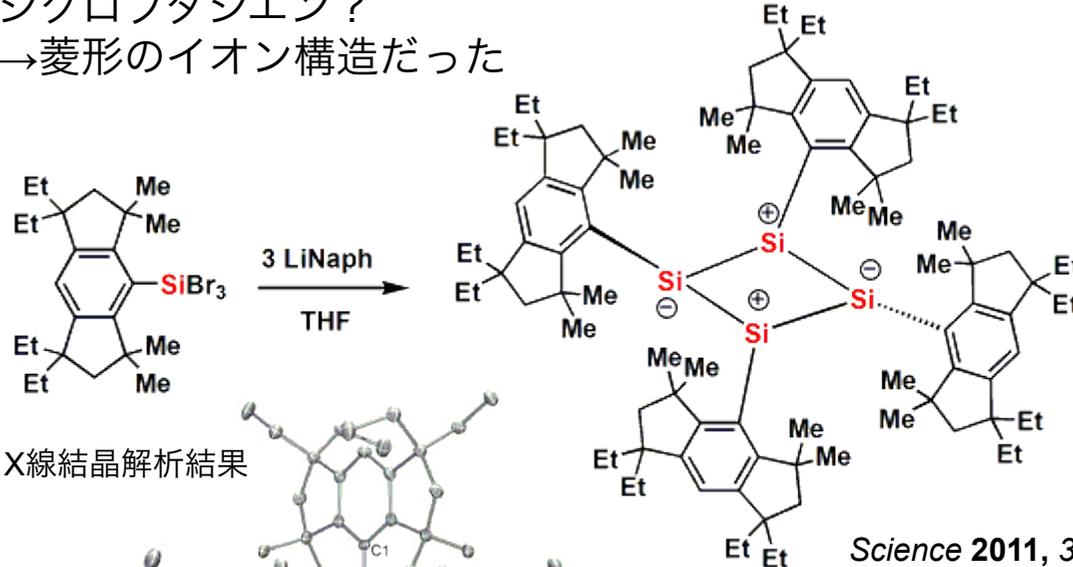


ACIEE 1993, 32, 1054. JACS 2003, 125, 13328.

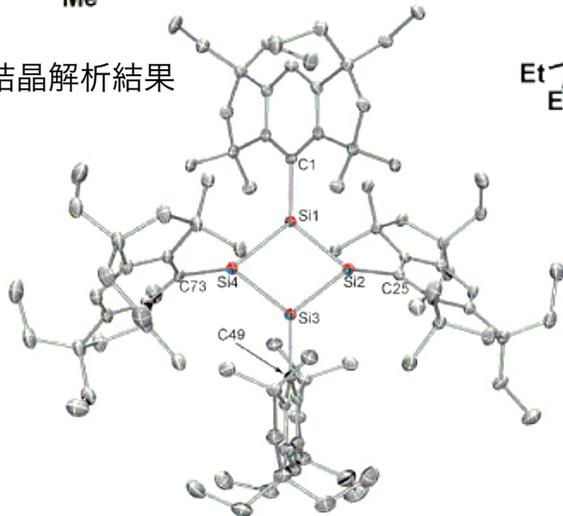


シクロブタジエン？

→菱形のイオン構造だった

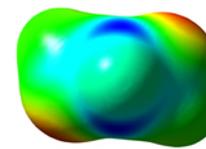
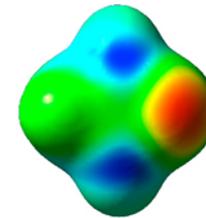
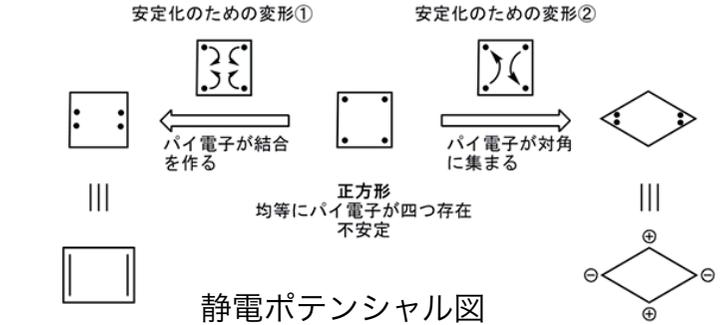


X線結晶解析結果



Science 2011, 331, 1306.

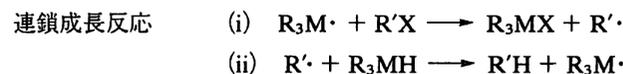
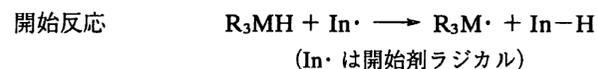
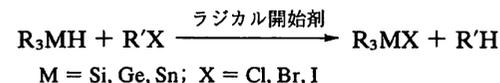
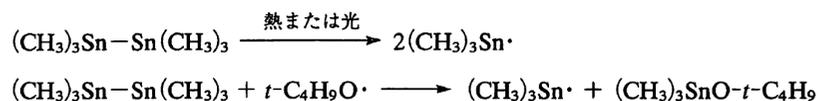
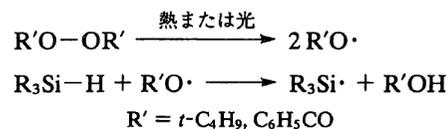
菱形構造になる理由：ケイ素の多重結合は難しい



-12.53 kcal/mol 赤がマイナス 12.53 kcal/mol 青がプラス

14族元素高反応性化学種：ラジカル

M-Hは容易に引き抜かれて14族ラジカルを形成 ハロゲン化アルキルのラジカル還元反応

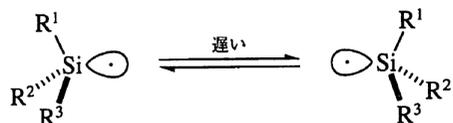
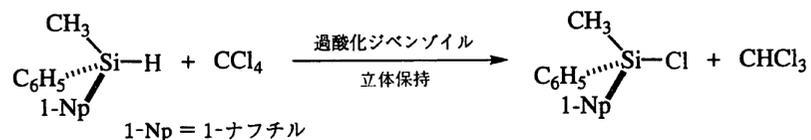


M-H結合解離エネルギー(kJ/mol)

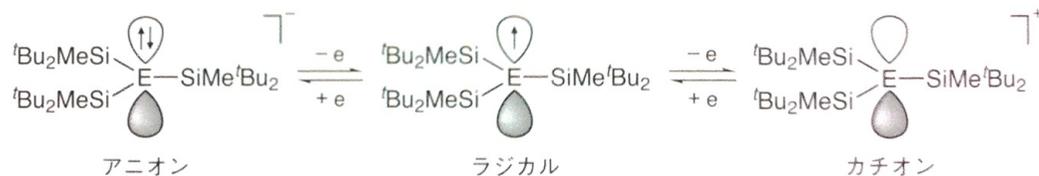
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{Si}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$
378	331	347 (推定)	310

J. Org. Chem. **1991**, *56*, 678.

14族ラジカルの反転は遅い

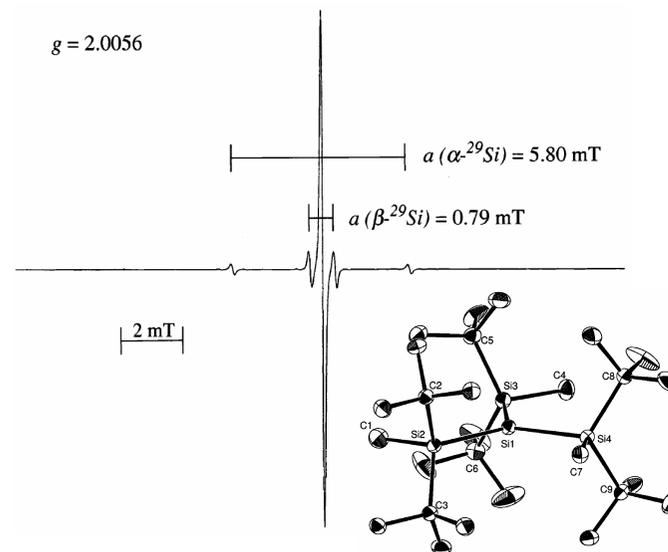


安定な14族ラジカル



JACS **2002**, *124*, 9865.
JACS **2002**, *124*, 15160.
ACIE **2003**, *42*, 1143.
JACS **2003**, *125*, 9250.

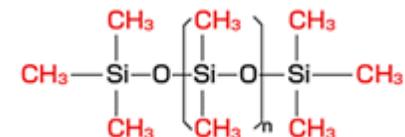
ケイ素ラジカルのESRスペクトルとX線結晶構造



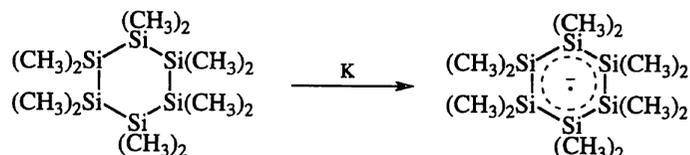
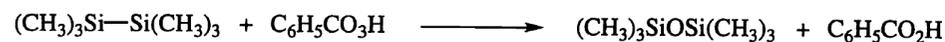
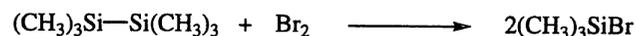
14族元素化学：σ共役

カテナーション(catenation)：

関連ポリマー：ポリシロキサン



14族σ結合の特異な反応性：C=C二重結合に類似

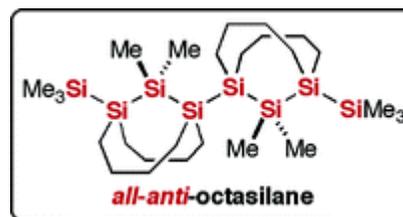
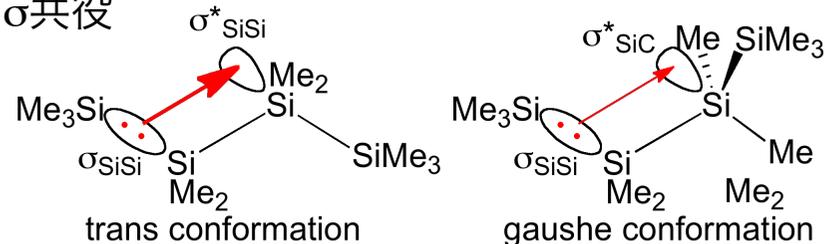


14族σ結合のイオン化ポテンシャルは小さい

表 8・10 ベルメチルオリゴシランのイオン化ポテンシャルと紫外吸収極大

化合物	IP ₁ , eV	λ _{max} , nm (ε)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	8.69	197 (8500)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	8.19	215 (9000)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.98	235 (14700)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.79 (推定)	250 (18400)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	—	260 (21100)

σ共役



Chem. Phys. Lett. **1992**, 198, 400.

JACS **2006**, 128, 6800.

15族元素3価3配位化合物

アミンとホスフィンの違い

表 8・12 トリメチルアミンとトリメチルホスフィンの比較

	IP ₁ , eV	共役酸の pK _a	反転障壁, kJ mol ⁻¹
(CH ₃) ₃ N	8.44	9.76	34
(CH ₃) ₃ P	8.60	8.65	133

イオン価ポテンシャルの違い＝

NH₃のNH結合はsp^{2.90}混成＝

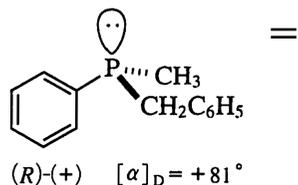
PH₃のPH結合はsp^{3.83}混成＝

→

→

リンは反転障壁が窒素よりも高い

→

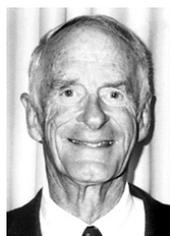


15族3価3配位化合物の構造の違い

	r	θ
Phosphine	1.419A ^a	93.5°
Arsine	1.523A	92.0°
Stibine	1.712A	91.5°

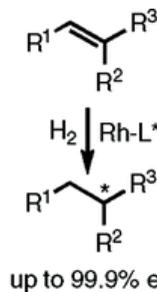
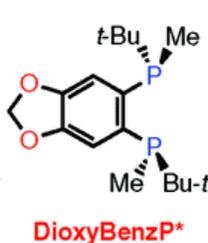
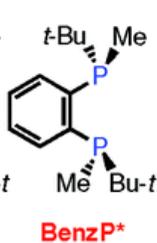
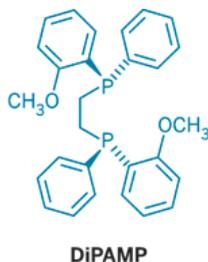
Phys. Rev. 1951, 81, 798.

Pキラルリン化合物の不斉配位子としての応用



William S. Knowles

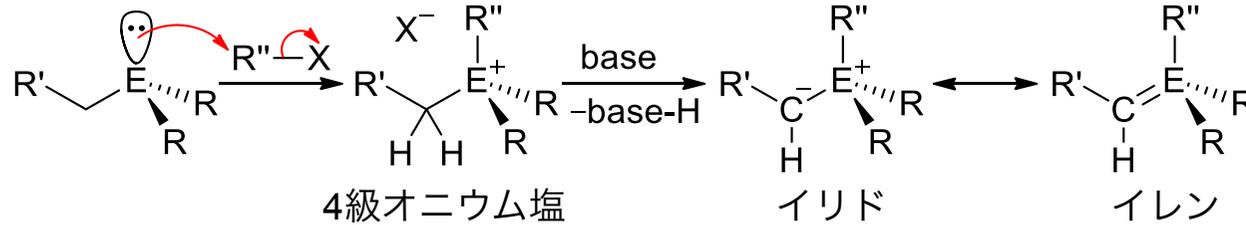
Nobel Prize 2001



今本恒雄
千葉大学
名誉教授

15族元素オニウム塩とイリド

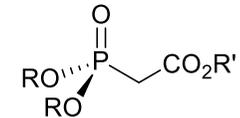
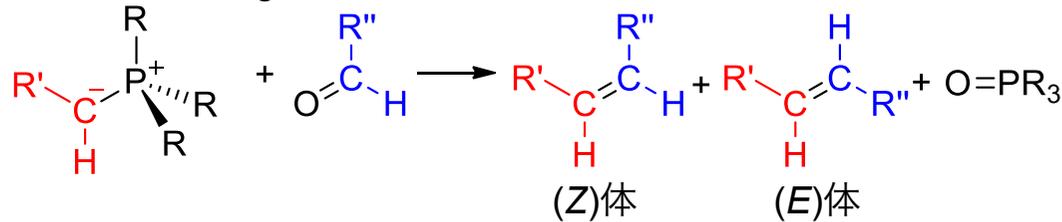
4級オニウム塩の生成 (E = N, P, As, Sb, Bi)



重いEほどイリドが安定
イレン構造の寄与は小さい

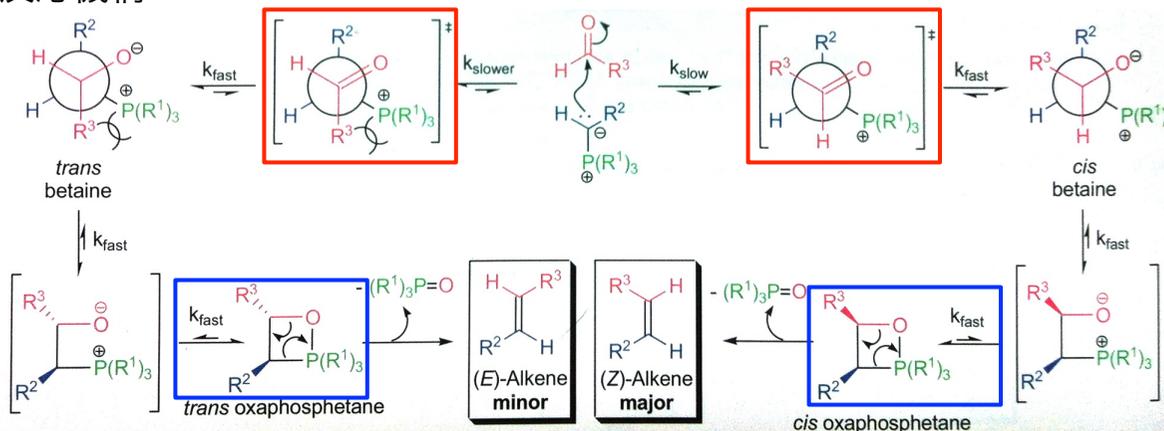
Wittig反応と Horner-Wadsworth-Emmons反応

イリドの分類と Wittig反応の選択性



安定リンイリドの代わりに
ホスホン酸エステルを用いても
(E)体が優先して生成
=

反応機構



不安定イリド：

→速度論支配

安定イリド：

→
→

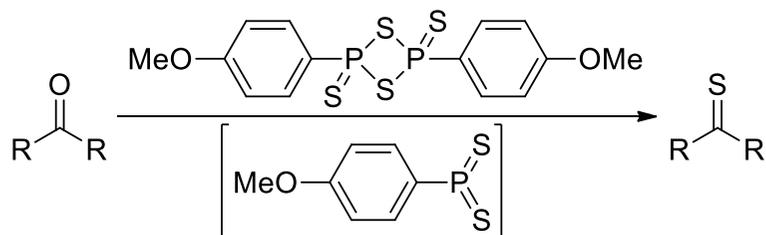
テキスト

大学院講義有機化学IIのp37-参照

15族元素を含有した多重結合①

P=S二重結合を有するLawesson反応剤：

P=Se二重結合を有するホスフィンセレニド：

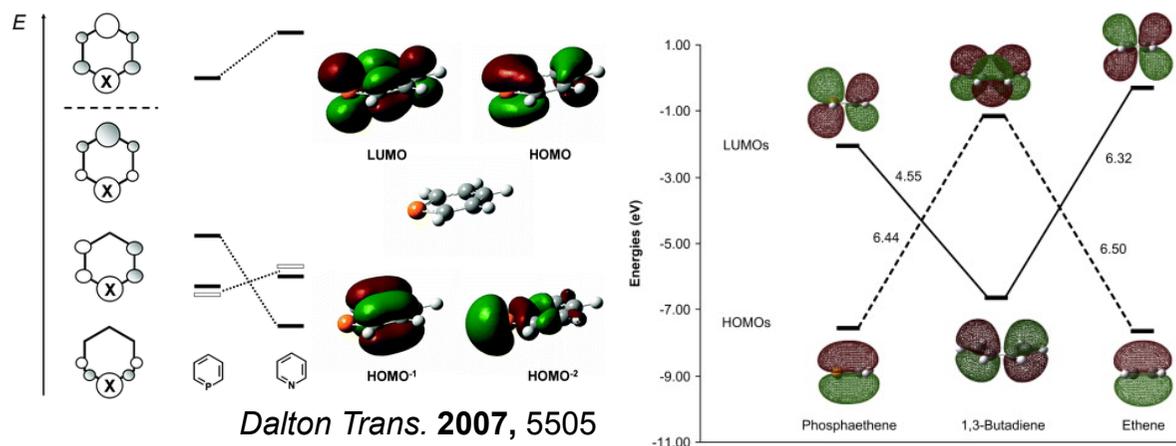


Org. Synth. **1984**, 62, 158.

No.	Compound	$\delta P(III)$ (ppm)	$\delta P(V)$ (ppm)	$^1J_{Se-P}/\text{Hz}$
1	PPh_3	-5.31	36.77	728.9
2	PPh_2Cy	-1.33	46.25	724.9
3	$PPhCy_2$	4.98	55.87	701.2
4	PCy_3	11.13	59.18	672.9

J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1982**, 51.
Dalton Trans. **2008**, 650.

P=C二重結合：ホスファアルケン・ホスファベンゼン



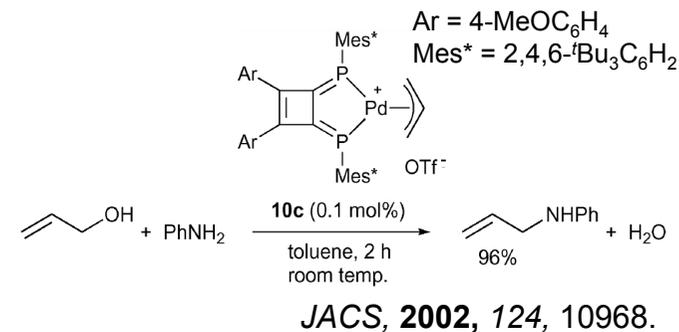
Dalton Trans. **2007**, 5505

Tetrahedron **2008**, 64, 10945.

P=C二重結合は π 軌道の重なりが悪い

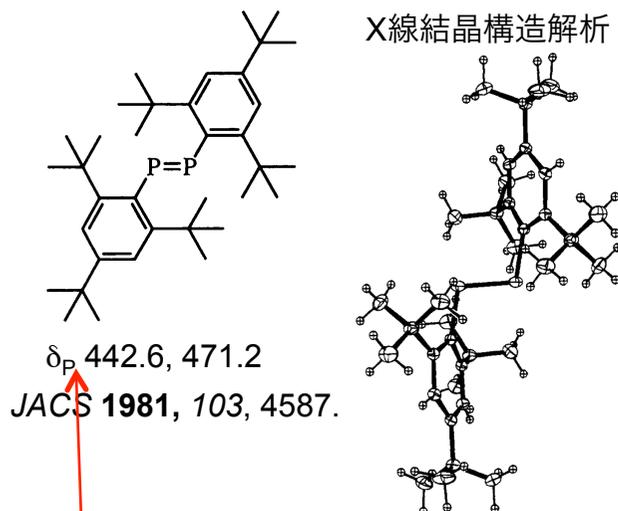
→
→

錯体触媒配位子としての利用

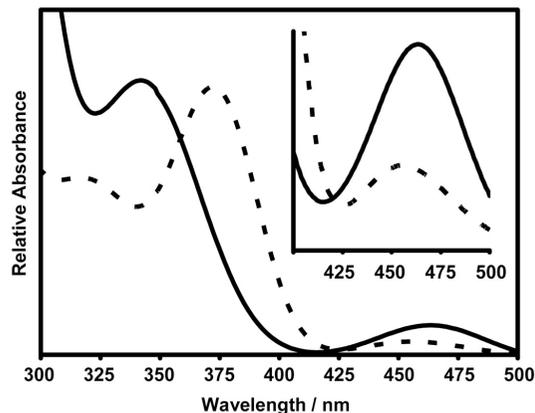


15族元素を含有した多重結合②

P=P二重結合：重いアゾ化合物

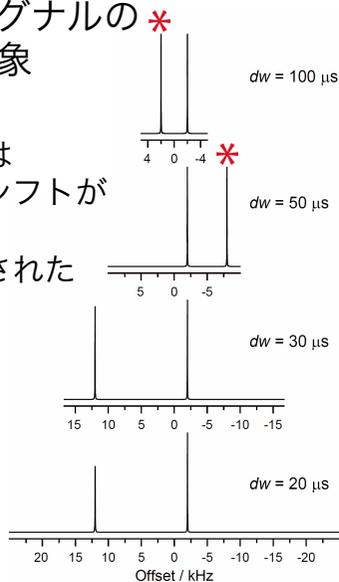


ジホスフェンのUV/visスペクトル

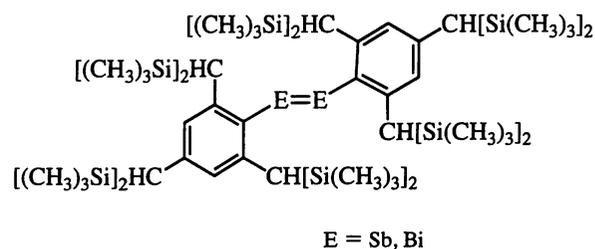


^{31}P NMRシグナルの
折り返し現象

最初の報告では
 ^{31}P NMR化学シフトが
 δ_P -59.0と
間違って報告された

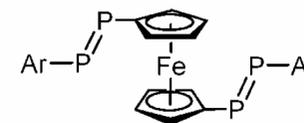


さらに重い同族体

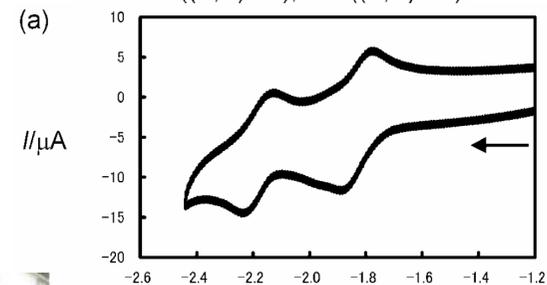


JACS 1998, 120, 433.
Science 1997, 277, 78.

d電子系化合物との共役



Ar = Tbt ((E,E)-1a), Bbt ((E,E)-1b)



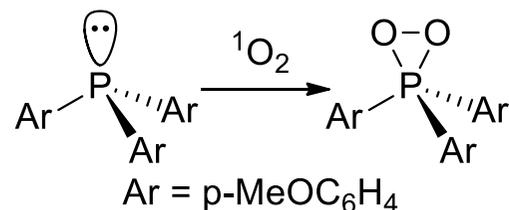
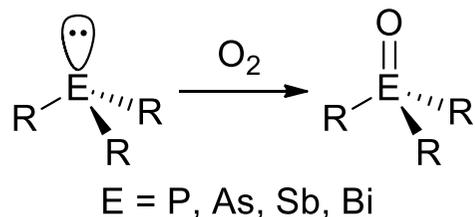
京都大学
笹森貴裕
准教授



Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 1884.

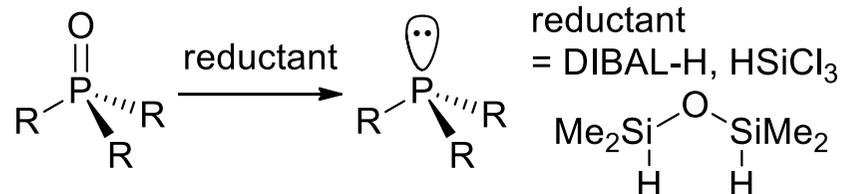
15族元素中心の酸化と還元

15族3価3配位化合物は酸素と容易に反応してオキシドを与える

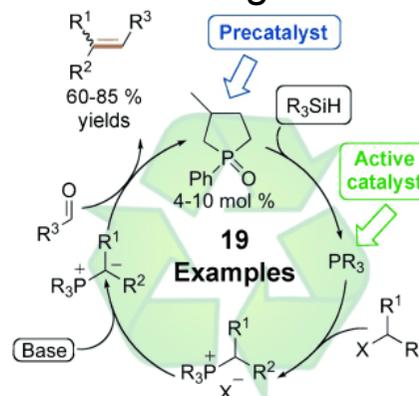


Science 2003, 302, 259.

逆反応(還元)は比較的強い条件が必要

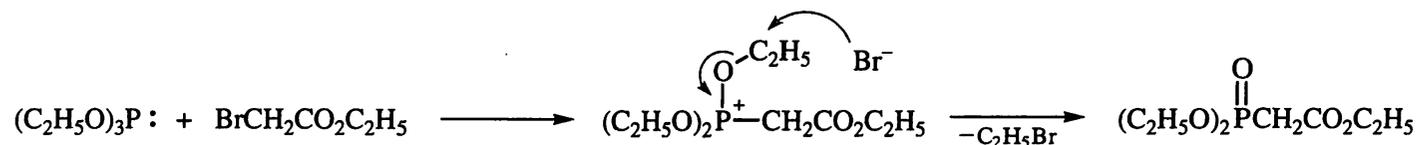


触媒的Wittig反応

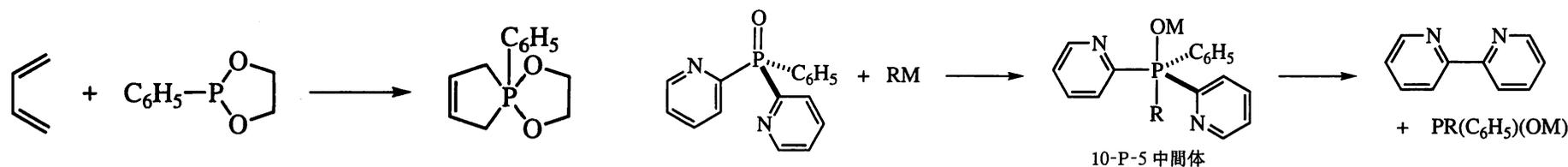


ACIE 2009, 48, 6836.

Arbuzov反応：ホスファイトとハロゲン化アルキルの反応

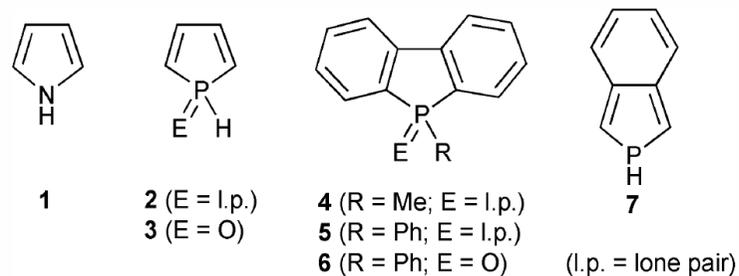
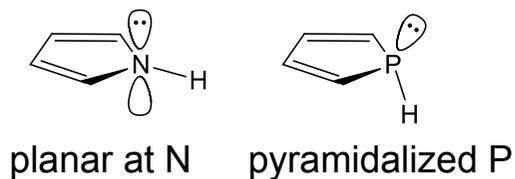


酸化的環化とリガンドカップリング



リン含有有機材料と σ - π 共役：ホスホール

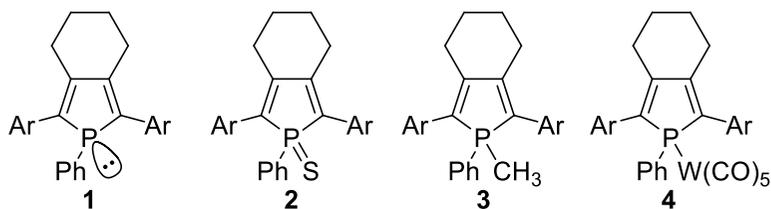
pyrrole vs. phosphole



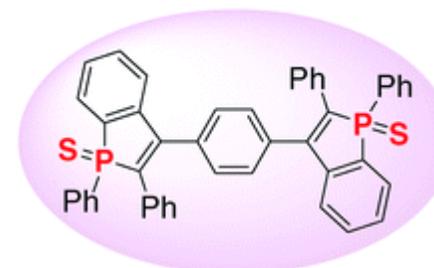
Compd	1	2	3	4	5	6	7
E_{LUMO}	1.39	-1.02	-2.10	-0.98	-0.97	-1.48	-1.97
E_{HOMO}	-5.48	-6.25	-6.91	-5.93	-5.91	-6.23	-5.26
$\Delta E_{\text{H-L}}$	6.87	5.23	4.81	4.95	4.94	4.75	3.29

Org. Biomol. Chem. **2009**, *7*, 1258.

リン上の置換基の効果による吸収スペクトル変化 応用：ホスホールを用いたn型有機半導体



	λ_{max}^a (nm)	λ_{onset}^a (nm)	$\log \epsilon$	λ_{em}^a (nm)	ϕ_f^b	E_{pa}^c (V)	E_{pc}^c (V)
1	412	468	3.93	501	5.0×10^{-2}	+0.40	
2	432	496	3.98	548	4.6×10^{-2}	+0.68	-1.95
3	442	528	3.92	593	0.8×10^{-2}	+0.92	-1.66
4	408	475	4.04	506	1.3×10^{-2}	+0.70	-2.20



$$\mu_e = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

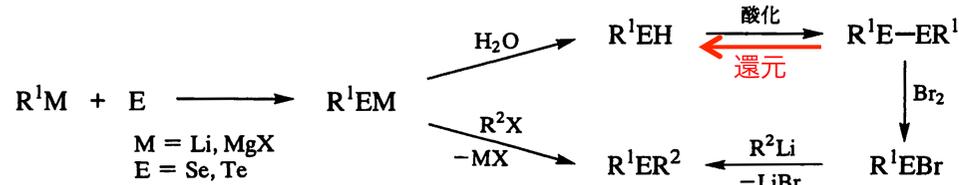
$$T_g = 148 \text{ }^\circ\text{C}$$

J. Mater. Chem. **2009**, *19*, 3364.

リン原子のlone pairを反応させた誘導体へと導くと

16族元素2配位化合物

16族2配位化合物の相互変換



化合物の命名

RSH :	RSR :	RSSR :
RSeH :	RSeR :	RSeSeR :
RTeH :	RTeR :	RTeTeR :

おまけ：硫黄・セレン・テルルの単体の写真



参考：結晶美術館ウェブサイト
(各種単体・鉱物・有機物の結晶の写真多数あり)

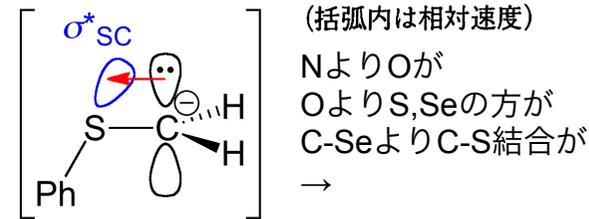
<https://sites.google.com/site/fluordoublet/>

REH (E = O, S, Se, Te)の性質

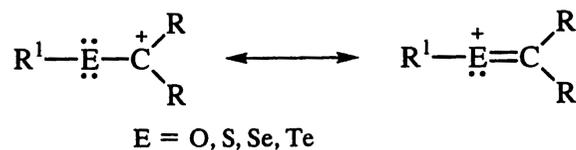
酸性度：
共役塩基RE⁻の塩基性：
共役塩基RE⁻の求核性：
→
→

α-アニオン安定化効果(14,15族を参照)

メチルプロトンの脱プロトン化速度

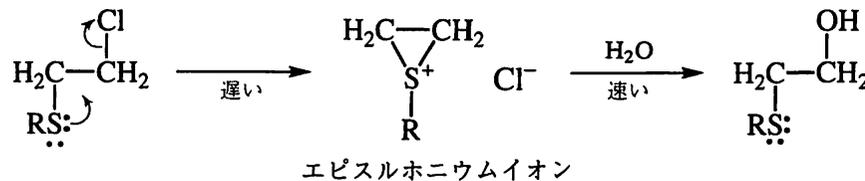


カルボカチオンと16族元素置換基



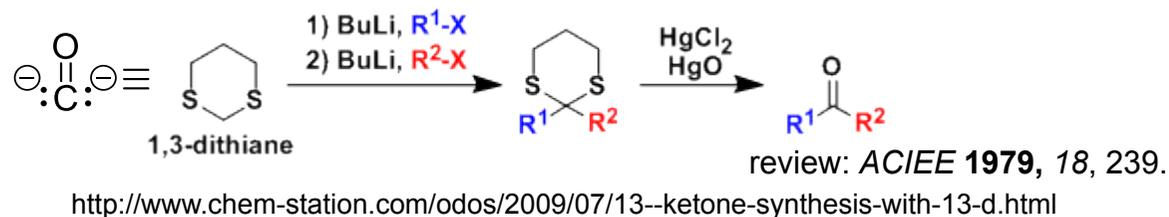
重い16族元素は
隣接カルボカチオンを安定化しない
→

加水分解速度

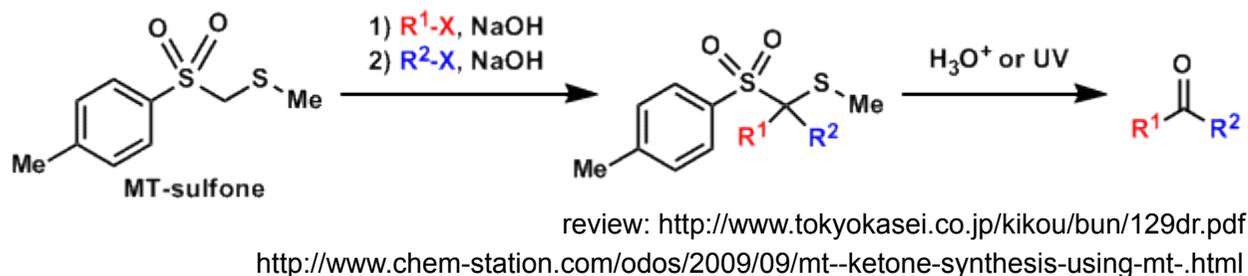


16族元素2配位化合物：合成化学への利用

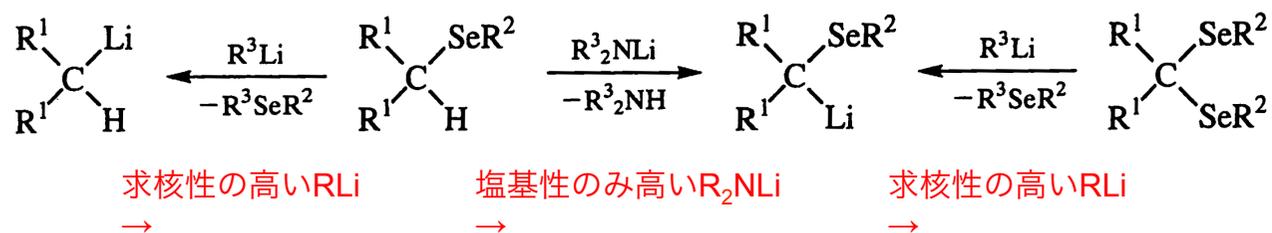
硫黄置換 α -アニオンの利用 ジチオアセタールは脱プロトン化しやすい
=



改良版ジチオアセタール：MT-スルホン

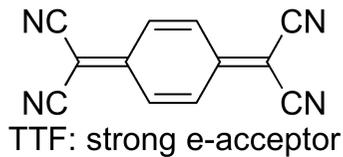
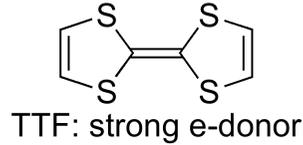
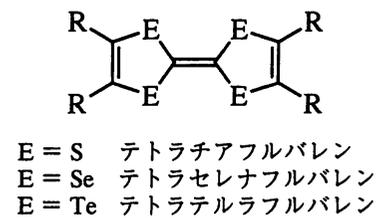


セレン置換基の利用： α -アニオン安定化vs.Se-Li交換反応



16族元素2配位化合物：材料化学への利用

テトラチアフルバレン誘導体：強力な電子供与体



JACS 1973, 95, 948.

有機物のみからなる塩で

reviews:
Chem. Rev. 2004, 104, 4891.
Chem. Rev. 2004, 104, 5085.

オリゴチオフェン・ポリチオフェン

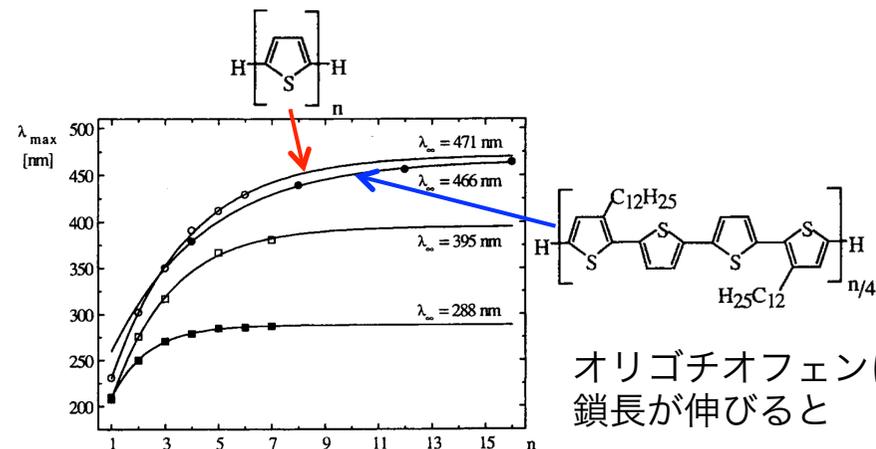
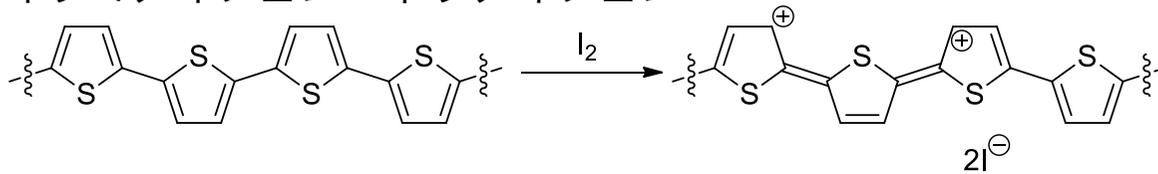
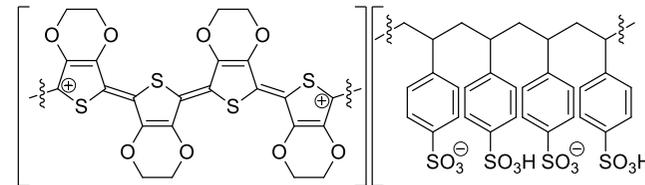


Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds **8** (○, in C₆H₆), **9** (●, in CH₂Cl₂), **10** (□, in CH₃CN) and **11** (■, in CHCl₃ except N-methylpyrrole (H₂O)).

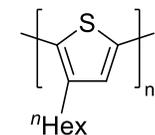
Acta Polymerica 1997, 48, 379.

最近の応用例

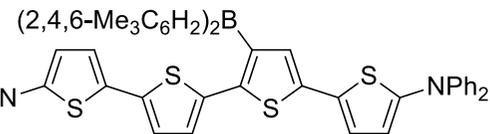
PEDOT/PSS：膜生成が容易な高導電性ポリマー



P3HT：
p型半導体ポリマー



フルカラー固体発光分子

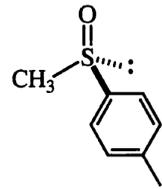


ACIE 2007, 46, 4273.

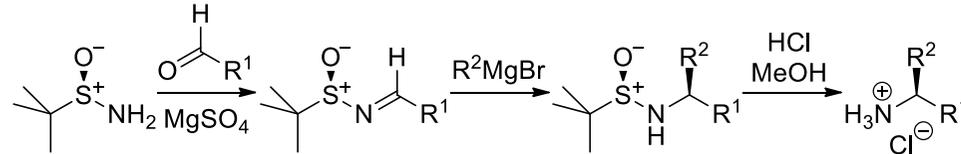


高酸化状態の16族元素化合物①

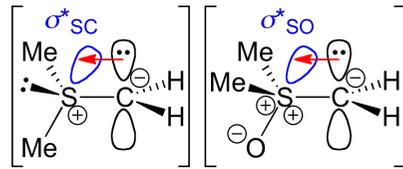
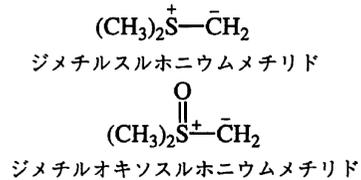
スルホキシド・スルホニウムの立体



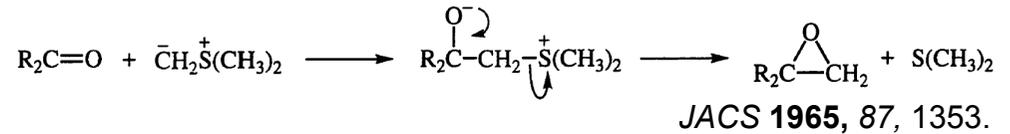
S-キラルスルフィンアミドの不斉合成への応用



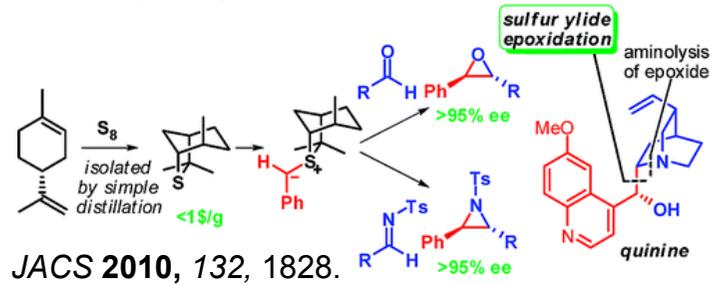
スルホニウムイリド・オキソスルホニウムイリド



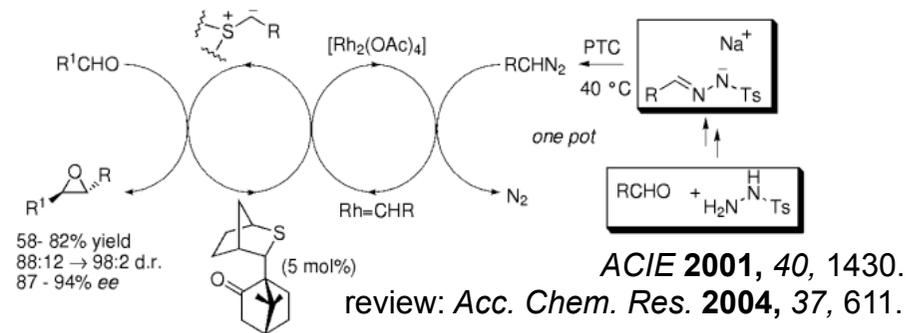
Corey-Chaykovsky反応：アルデヒドとの反応でエポキシド生成



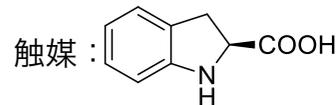
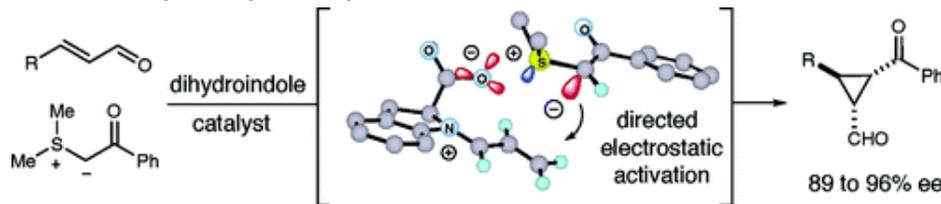
不斉Corey-Chaykovsky反応：キラルなスルフィド前駆体が鍵



触媒的不斉Corey-Chaykovsky反応：Rh触媒とキラルスルフィド



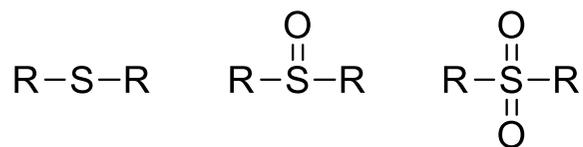
不斉Corey-Chaykovsky反応：キラル有機触媒



JACS 2005, 127, 3240.

高酸化状態の16族元素化合物②

スルフィドとスルホキシドとスルホン・スルフェン酸とスルフィン酸とスルホン酸



スルホンは二つのS=O結合により極性が高い

→

一般にセレンやテルルは

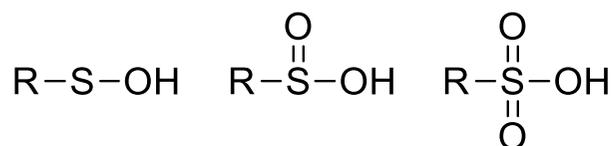
オキソ酸は高酸化状態の方が安定

→

→

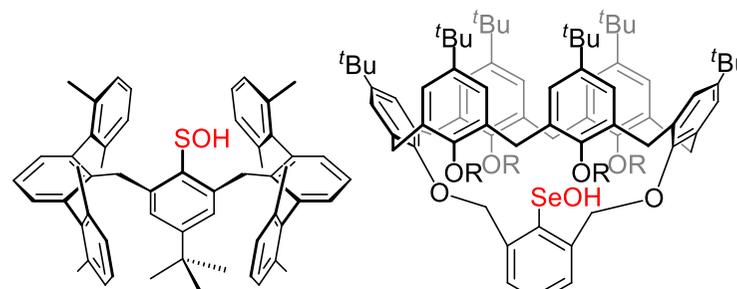
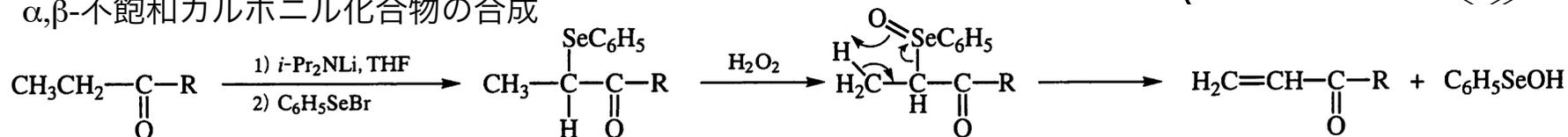


スルホラン



セレネン酸脱離による
α,β-不飽和カルボニル化合物の合成

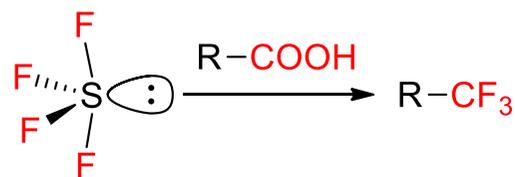
JACS 1997, 119, 1460.
ACIEE 1997, 36, 2223.



超原子価16族元素化合物

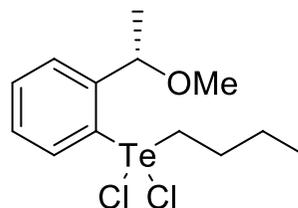
16族元素は価電子を6個持つため

カルボン酸のトリフルオロメチル化



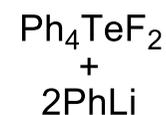
Org. Synth. Coll. Vol. 5: 1082.

チロシンホスファターゼ阻害剤

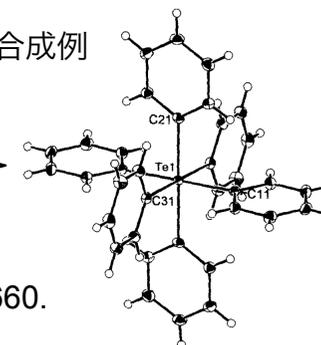


Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 1347.

ヘキサフェニルテルルの合成例



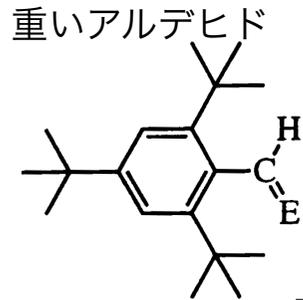
ACIEE 1996, 35, 2660.



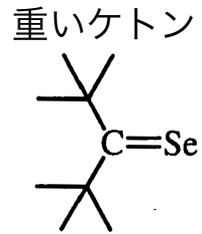
16族元素多重結合：カルボニル類縁体の化学

カルボニル基の酸素を重い16族元素に

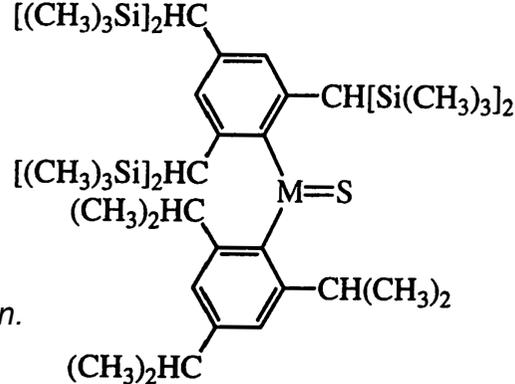
かさ高い置換基で多量化や他の分子との反応を防ぐ
=



E = S, Se
JACS 1989, 111, 5949.



J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.
1975, 539.

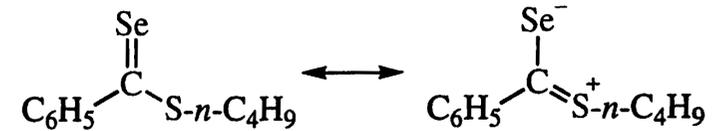


M = Si, Ge

JACS 1998, 120, 11096.

電子効果で反応性を低下
=

重いエステル



JACS 1997, 119, 8592.

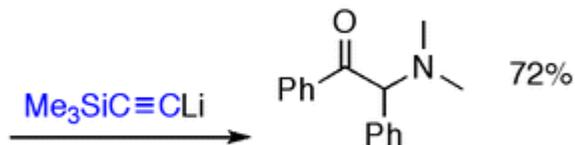
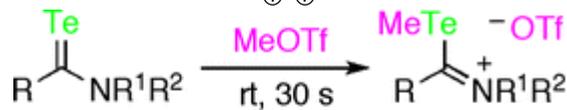
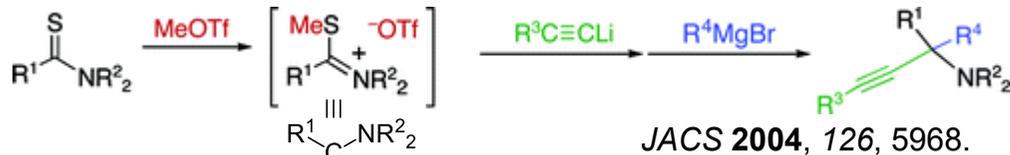
村井利昭教授
(岐阜大学)



村井君のブログ

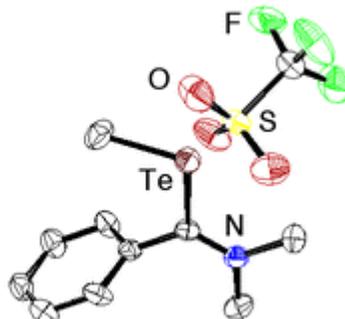
<http://murai-kun.cocolog-nifty.com/blog/>

重いアミドの合成化学的応用

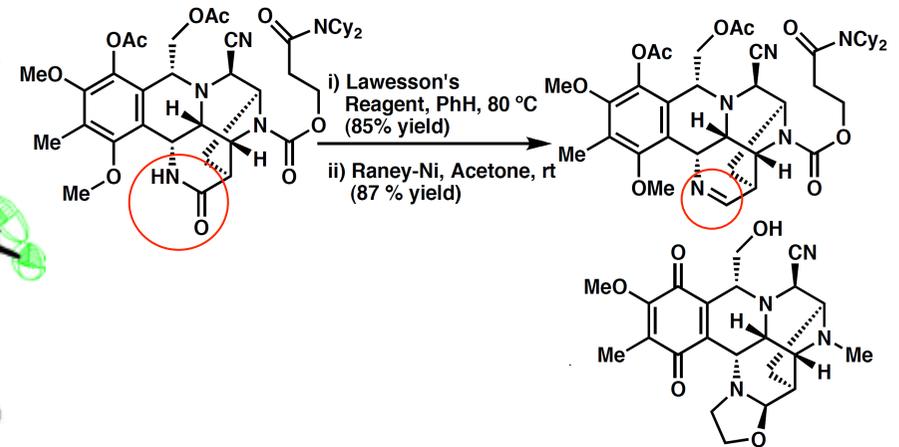


Me₃SiC≡CTeMe 70%

JACS 2004, 126, 16696.



医薬品合成への応用

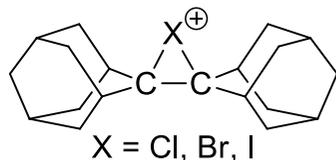


JACS 1987, 109, 1587.

Cyanocycline A

17族ハロニウムイオンと高配位ハロゲン化物

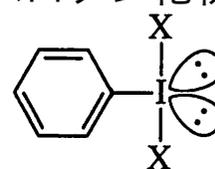
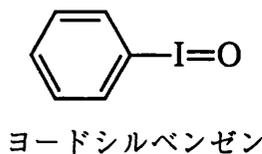
ハロニウムイオン：
アルケンのハロゲン化反応中間体



JACS **1994**, 116, 2448.

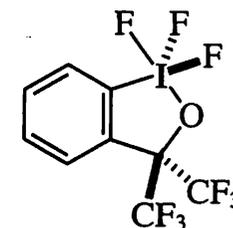
Chem. Commun. **1998**, 927.

高酸化状態のハロゲン化物



有機ヨージナン

有機ペルヨージナン



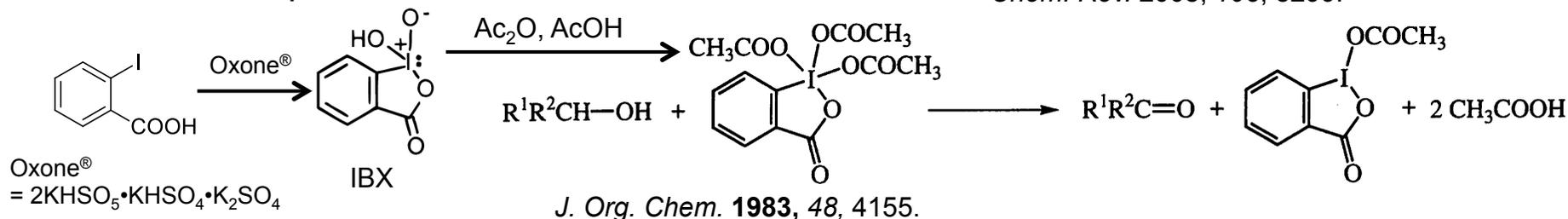
有機ペルヨージナン

高酸化状態のヨウ素化合物の合成化学的応用：
IBX, Dess-Martin periodinane

Chem. Rev. **1996**, 96, 1123.

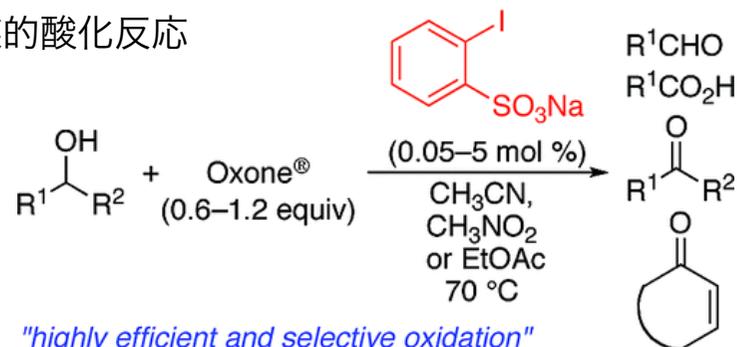
Chem. Rev. **2002**, 102, 2523.

Chem. Rev. **2008**, 108, 5299.



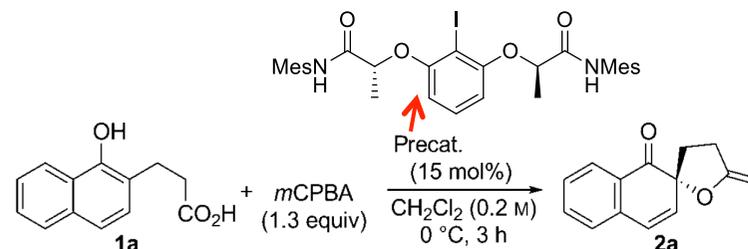
高酸化状態ハロゲン化合物による酸化反応の最近のトピックス

触媒的酸化反応



JACS **2009**, 131, 251.

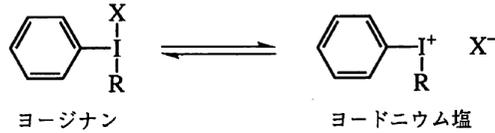
触媒的不斉ラクトン化反応



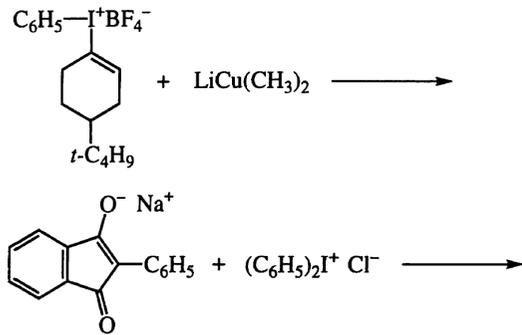
ACIE **2010**, 49, 2175.

高酸化数ハロゲン化物の高い脱離能

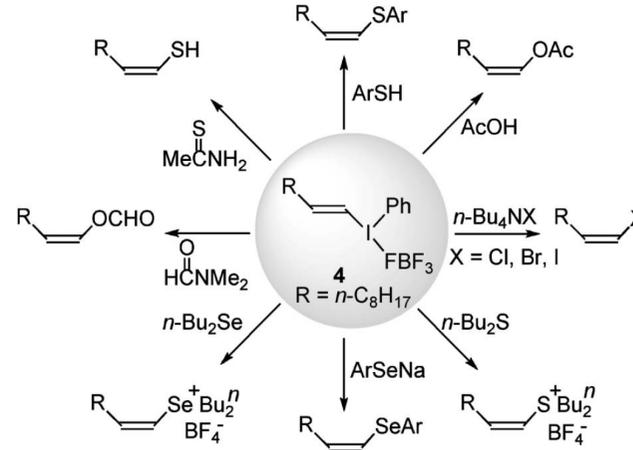
高酸化数ヨウ素化合物からの脱離は平衡反応



ヨードニウム塩からのヨードベンゼン脱離：
 CF_3SO_3^- の 8×10^5 倍 = sp^2 カルボカチオンの等価体

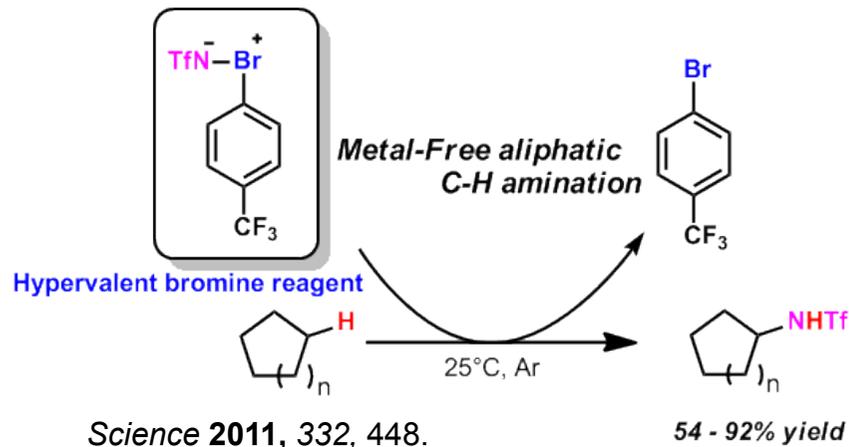


ビニル位 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応： sp^2 炭素上での立体反転



Yakugaku Zasshi **2009**, 129, 321.

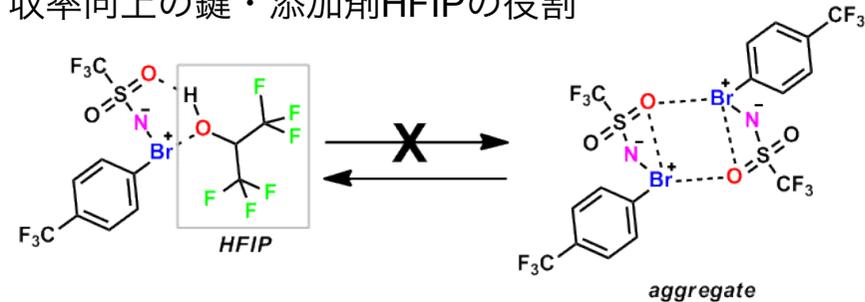
ブロモベンゼン脱離を伴うアルカンの直接アミノ化



Science **2011**, 332, 448.

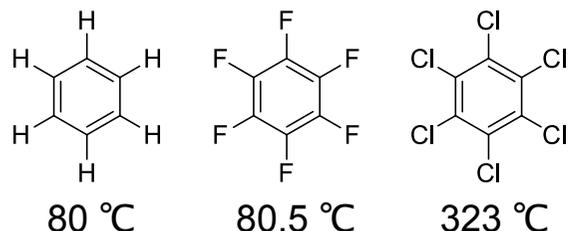
<http://www.chem-station.com/blog/2011/05/c-h.html>

収率向上の鍵・添加剤HFIPの役割

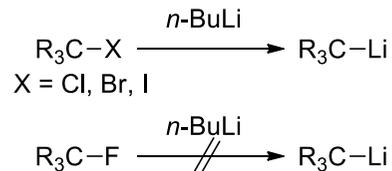


フッ素の異常性

フッ素化合物の沸点比較



ハロゲン-リチウム交換



フッ素化学入門
日本学術振興会
フッ素化学第155委員会
三共出版 2010
ISBN 4782706286



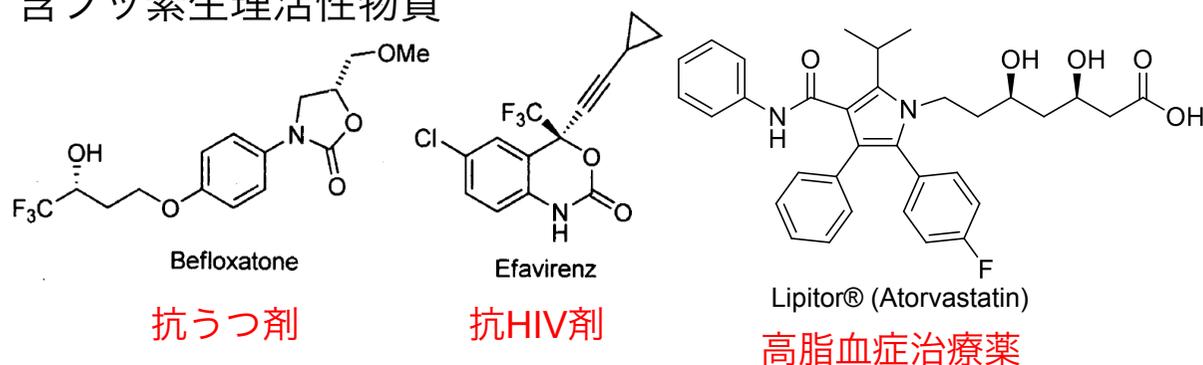
フッ素の異常性の原因となる性質

表 8・15 水素, フッ素, および他のハロゲン原子の比較

	最外殻 電子軌道	電気 陰性度	van der Waals 半径 ^{†1} , pm	結合エネルギー C-X, kJ mol ⁻¹	イオン化ポテン シャル ^{†2} , eV	電子親和力 ^{†3} eV	置換基数	
							σ_I	σ_R
H	1s ¹	2.1	120	410.5	13.60	0.75	0	0
F	2s ² p ⁵	4.0	135	484	17.42	3.40	0.50	-0.45
Cl	3s ² p ⁵ d ⁰	3.0	180	323	12.97	3.62	0.46	-0.23
Br	4s ² p ⁵ d ⁰	2.8	195	269	11.81	3.36	0.44	-0.19
I	5s ² p ⁵ d ⁰	2.5	215	212	10.45	3.06	0.39	-0.16

†1 L. Pauling の値, †2 $\text{X} \rightarrow \text{X}^+ + \text{e}^-$, †3 $\text{X} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-$.

含フッ素生理活性物質



創薬科学入門
久能祐子 監修
佐藤健太郎 著
オーム社 2011
ISBN 4274503615

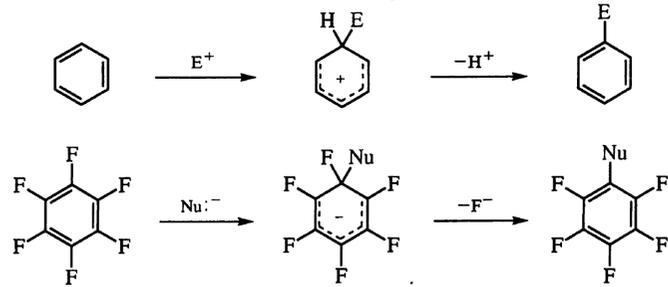


有機化学美術館・本館
<http://www.org-chem.org/youki/youki.html>
有機化学美術館・別館(ブログ)
<http://blog.livedoor.jp/route408/>

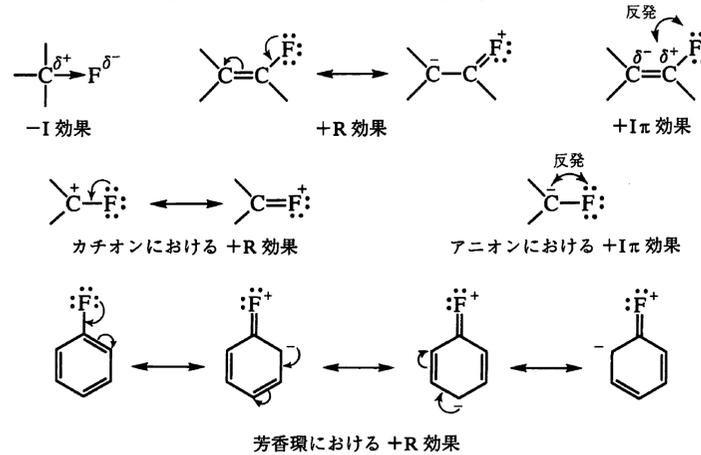
フッ素の置換基効果

Hammett置換基定数
(テキストIのp174~)

フッ素化合物の反応性

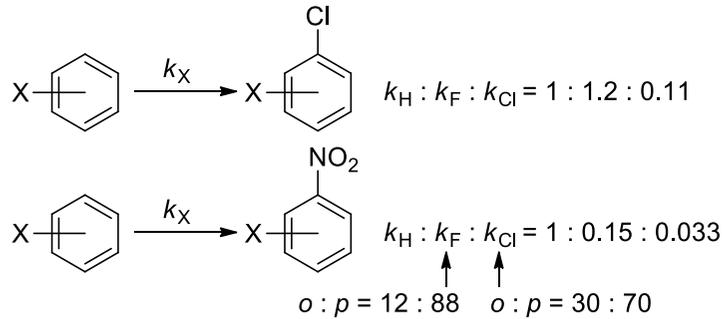


フルオロ基の電子効果分類

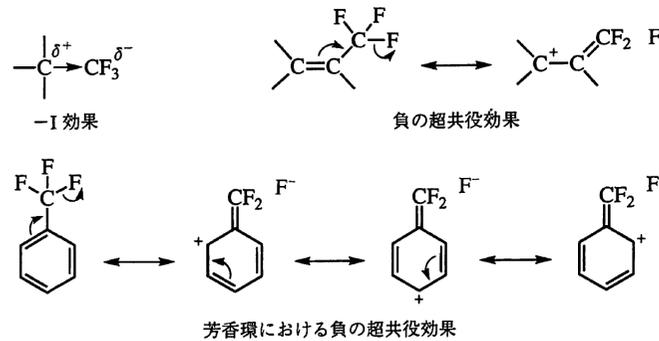


	置換基定数	
	σ_I	σ_R
H	0	0
F	0.50	-0.45
Cl	0.46	-0.23
Br	0.44	-0.19
I	0.39	-0.16

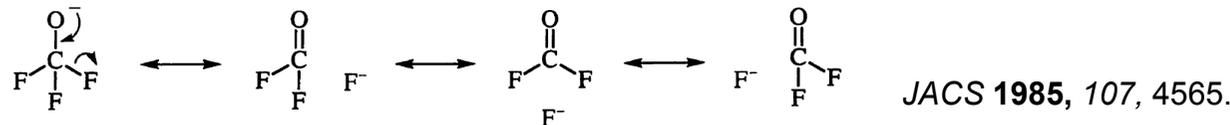
フルオロ基の電子効果の例



トリフルオロメチル基：負の超共役



負の超共役の実験的証明



Cf. CF3OCF3

C-F結合 : 1.319-1.327 Å C-F結合 : 1.390-1.397 Å Cf. CF2=O
 C-O結合 : 1.365-1.395 Å C-O結合 : 1.227 Å C-O結合 : 1.171 Å

フッ素化反応：各種官能基のフッ素化

フッ素ガスを用いる方法



Henri Moissan
Nobel Prize 1906

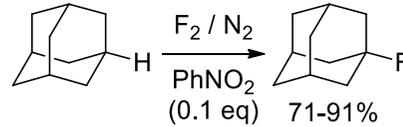
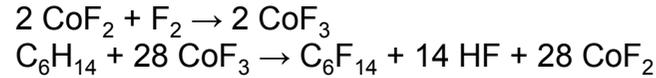
フッ素ガスの単離

各種結合エネルギー (kcal/mol)

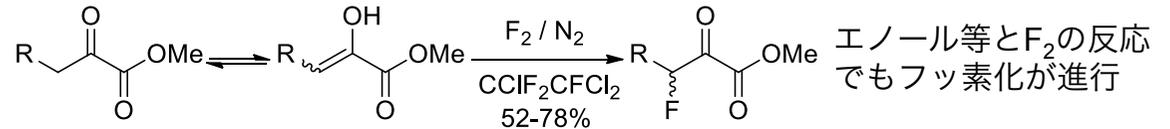
F-F : 38	C-H : 98
Cl-Cl : 58	C-F : 116
H-F : 136	C-Cl : 81
H-Cl : 103	

Si-F : 139	P-F : 117
Si-Cl : 91	P-Cl : 76

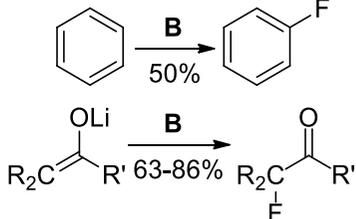
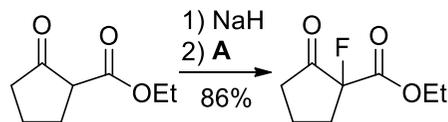
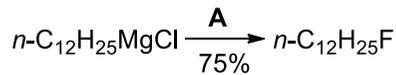
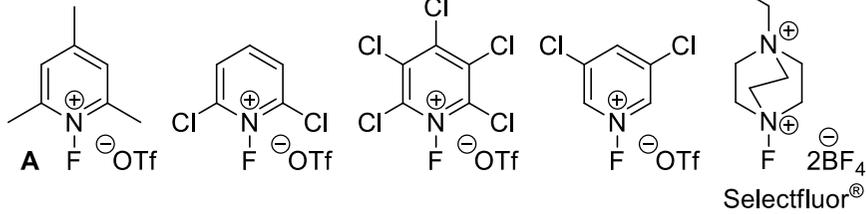
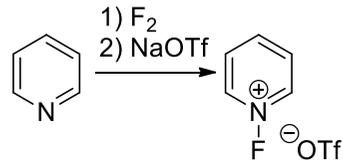
アルカンのフッ素化



アルケンのフッ素化

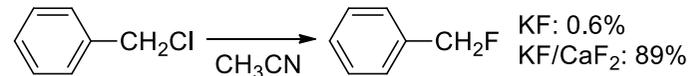


求電子的フッ素化 (F⁺等価体)

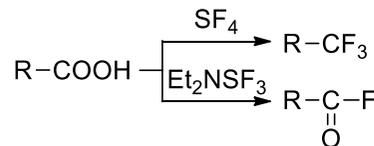
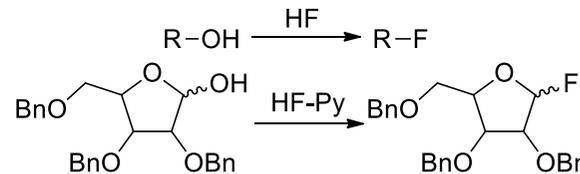


求核的フッ素化 (F⁻)

CsF > RbF > KF >> NaF > LiFなどの金属フッ化物塩
KF+18-crown-6, KF+CaF₂, (n-Bu)₄N⁺F⁻は求核性がより高い



脱離基との組み合わせ [HF, HF-Py, SF₄, Et₂NSF₃ (DAST)]

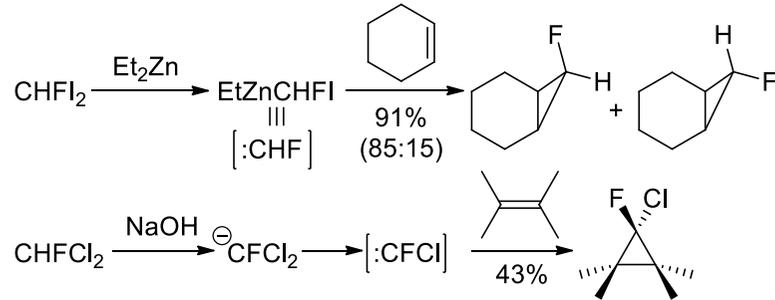


フッ素化反応：合成素子を用いる方法①

含フッ素有機化合物シントン(合成素子)

1個のFを持った合成素子

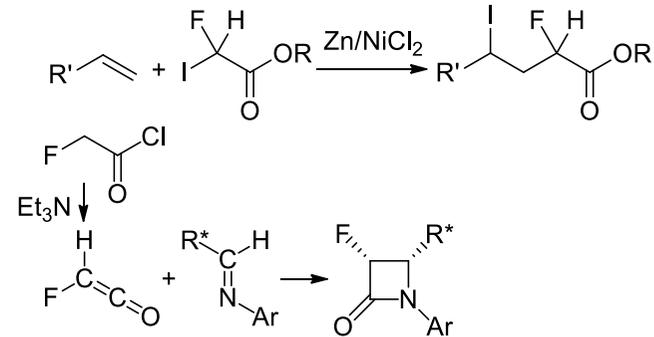
1炭素合成素子：フッ素置換カルベン



Chem. Rev. **1996**, *96*, 1585.

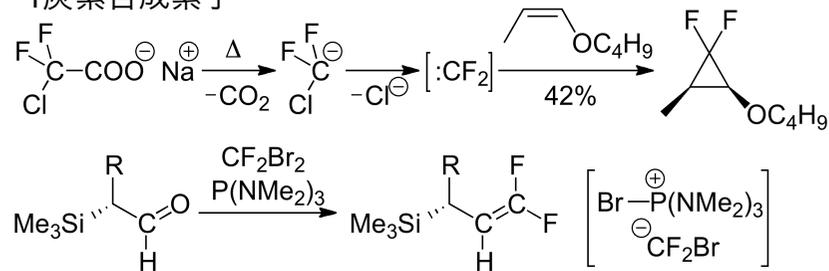
有合化 **1993**, *51*, 232.

2炭素合成素子：フルオロ酢酸誘導体



2個のFを持った合成素子

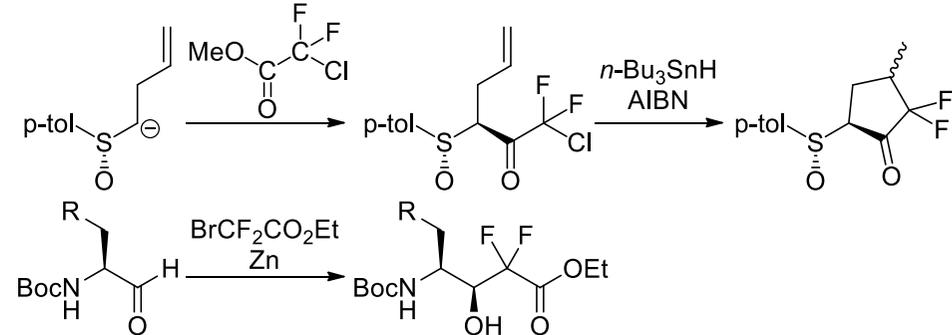
1炭素合成素子



Chem. Rev. **1996**, *96*, 1585.

有合化 **1993**, *51*, 232.

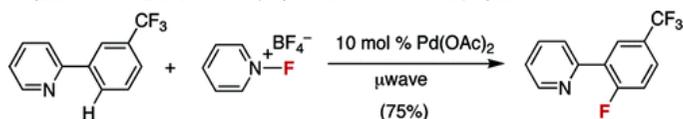
2炭素合成素子：ジフルオロ酢酸誘導体



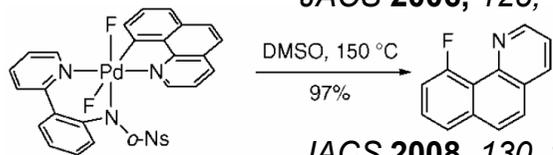
フッ素化反応：最近の触媒反応の進歩

芳香族化合物の触媒的フッ素化

配向基を持つ基質のC-Hフッ素化



JACS 2006, 128, 7134.

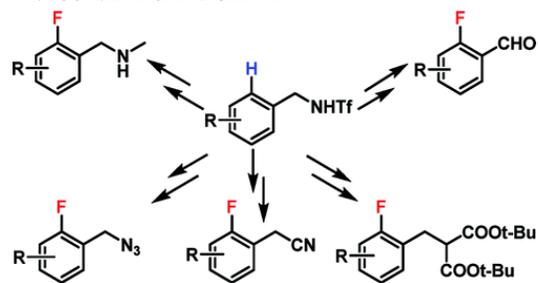


JACS 2008, 130, 10060.

JACS 2009, 131, 3796.

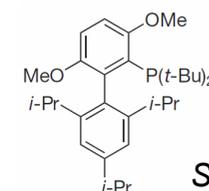
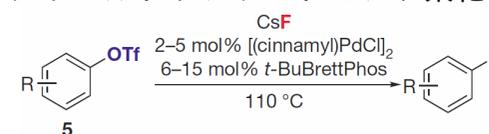
JACS 2010, 132, 3793.

脱保護可能な配向基



JACS 2009, 131, 7520.

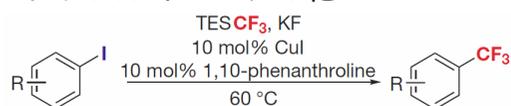
アリールトリフラートのフッ素化



Science 2009, 325, 1661.

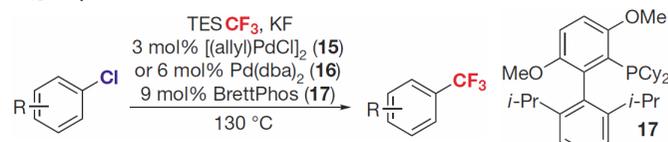
芳香族化合物の触媒的トリフルオロメチル化

銅触媒によるヨードアレーンのトリフルオロメチル化



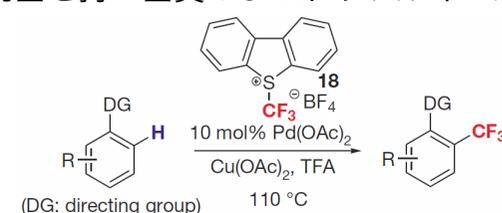
Chem. Commun. 2009, 1909.

Pd触媒によるクロロアレーンのトリフルオロメチル化



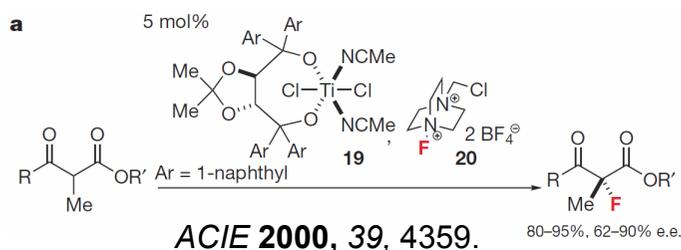
Science 2010, 328, 1679.

配向基を持つ基質のC-Hトリフルオロメチル化

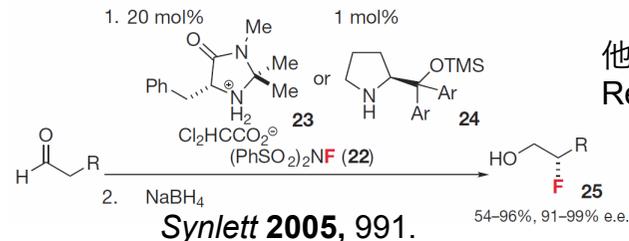


脂肪族化合物の触媒的フッ素化

ルイス酸触媒によるエノラートの不斉フッ素化 有機触媒によるエノラートの不斉フッ素化



ACIE 2000, 39, 4359.



Synlett 2005, 991.

他にも脂肪族トリフルオロメチル化など
Review: Nature 2011, 473, 470.

ACIE 2005, 44, 3703, 2005, 44, 3706, 2008, 47, 4157. JACS 2005, 127, 8826, 2011, 133, 1738.

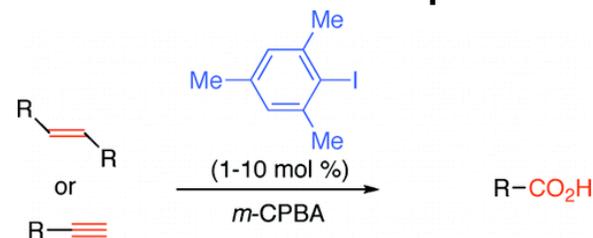
本日の宿題：論文を1報読んでまとめる

Iodomesitylene-Catalyzed Oxidative Cleavage of Carbon-Carbon Double and Triple Bonds Using *m*-Chloroperbenzoic Acid as a Terminal Oxidant

Miyamoto, K.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Ochiai, M.

J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 1382-1383.

学籍番号末尾が奇数の人はこの論文

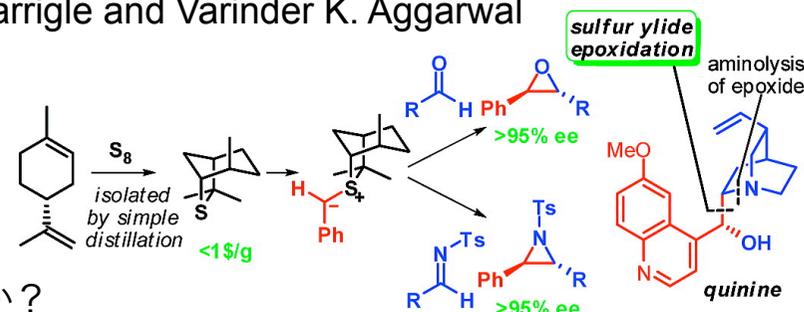


“Practical and Highly Selective Sulfur Ylide Mediated Asymmetric Epoxidations and Aziridinations Using an Inexpensive, Readily Available Chiral Sulfide. Applications to the Synthesis of Quinine and Quinidine”

Ona Illa, Muhammad Arshad, Abel Ros, Eoghan M. McGarrigle and Varinder K. Aggarwal

J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 1828.

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