

## 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス

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

大学院の講義の目的は

「知識を広げると共に、それを応用した研究戦略を身につける」  
です。

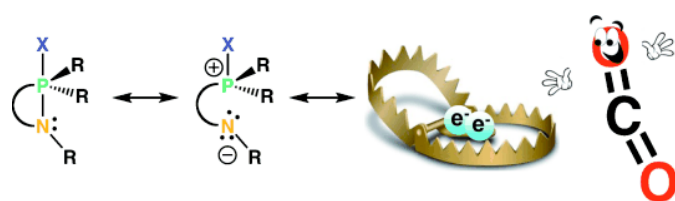
上記赤字の部分を自ら考えなければ、  
高い授業料を払って時間を無駄にするだけ。  
自分の頭を使って考えることに喜びを覚えない人は  
今すぐに化学をやめる方が良いです。

# 最先端有機元素化学①：最新論文からのトピックス

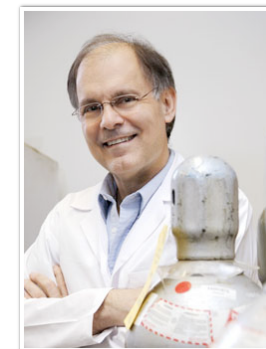
## Phosphorus as a Lewis Acid: CO<sub>2</sub> Sequestration with Amidophosphoranes

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

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



**CO<sub>2</sub>snapper:** Compounds containing both acidic and basic P,N functionalities have been prepared. Of these, two amidophosphoranes containing highly reactive PN bonds within four-membered rings react rapidly with CO<sub>2</sub>, resulting in relief of ring strain. These compounds demonstrate the utility of phosphorus as a Lewis acid for small-molecule

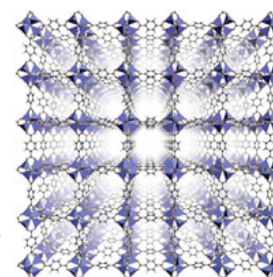


Prof. Stephan  
University of Toronto

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・リン原子がルイス酸になる
- ・五配位のリン化合物(phosphorane)の話

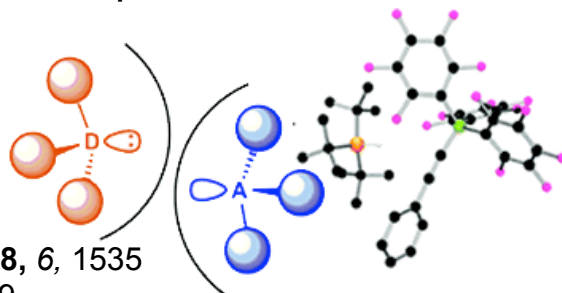
MOF: metal organic framework



Introductionから読み取れること

- ・二酸化炭素の話、特に貯留の話：例としてMOF, FLP

FLP: frustrated Lewis pair



Reviews:

*Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535

*Dalton Trans.* **2009**, 3129

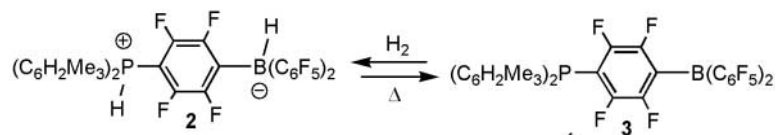
*ACIE* **2010**, 49, 46.



北川進 (京都大学)  
Omar Yaghi (UCLA)

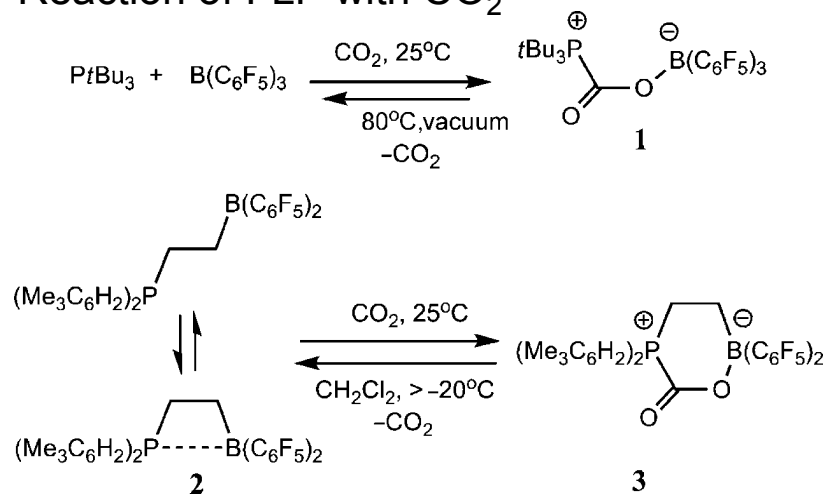
# Introduction: Frustrated Lewis Pair (FLP)

## Reaction of FLP with H<sub>2</sub>



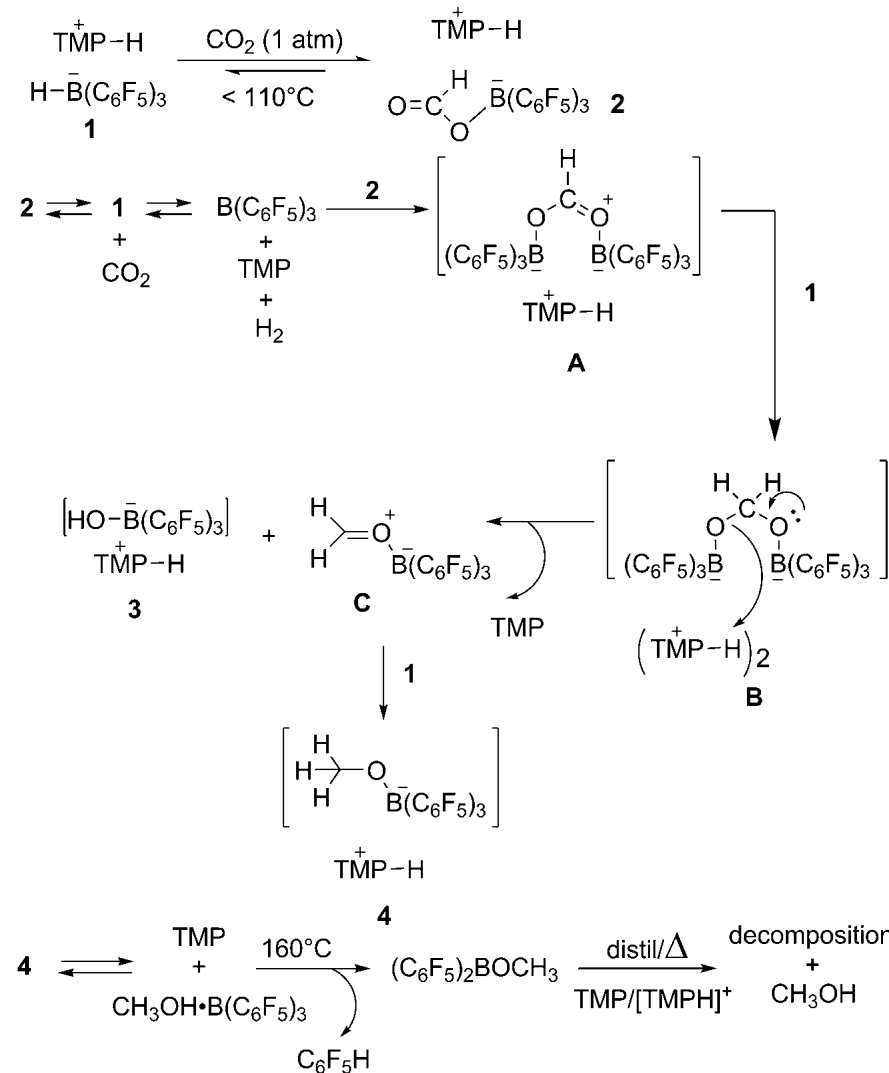
*Science* **2006**, 314, 1124.

## Reaction of FLP with CO<sub>2</sub>



*ACIE* **2009**, 48, 6643.

## Reaction of FLP with H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>



*ACIE* **2009**, 48, 9839.

[illegible]

$\text{Mes}_3\text{P}(\text{AlX}_3)$   
 $\text{X} = \text{Cl, Br}$   
 $\text{PMes}_3 + \text{AlX}_3 \xrightleftharpoons{\text{CO}_2} \text{AlX}_3 \cdot \text{CO}_2$

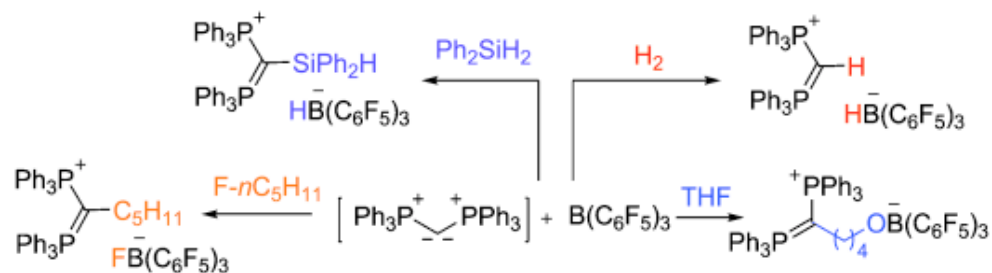
$\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{NH}_3\text{BH}_3} \text{CH}_3\text{OH}$   
*JACS* **2010**, *132*, 1796.

$$2 \text{ Mes}_3\text{P} + 4 \text{ AlX}_3 + 2 \text{ CO}_2 \longrightarrow \text{Mes}_3\text{P}(\text{C}(\text{OAlX}_2)_2\text{O})\text{AlX}_3 + \text{CO}$$
*ACIE* **2011**, 50, 8396.

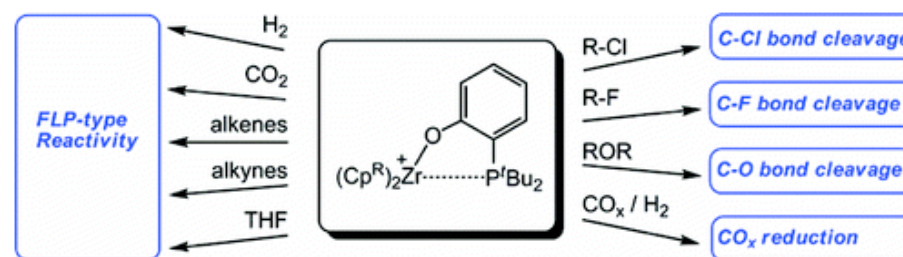


# Introduction 3: FLP other than Group 13/15

## Group 14 Lewis Base

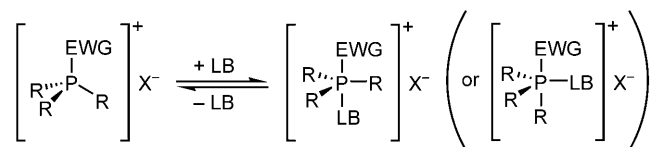


ACIE 2010, 49, 5788.

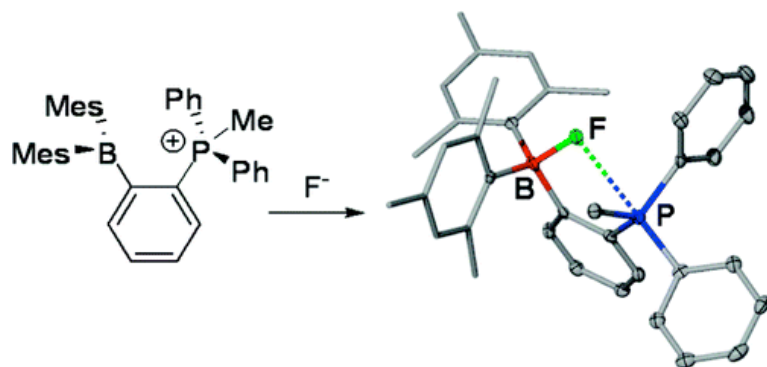


JACS 2011, 133, 18463.

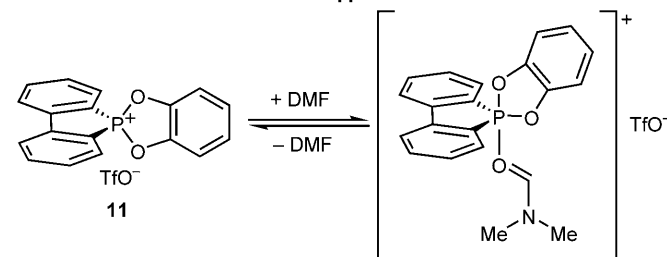
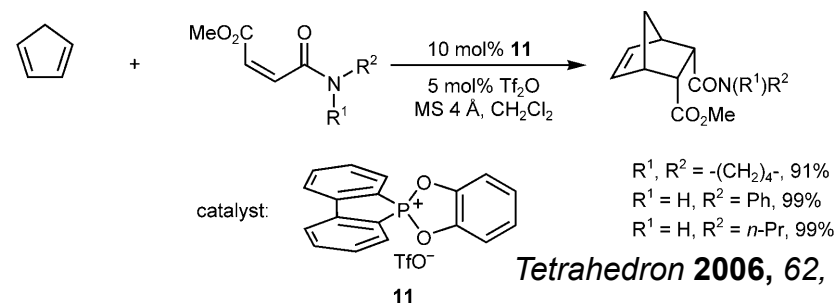
## Lewis酸としてのphosphonium salt



**Scheme 2.** Hypervalent interaction between a phosphonium salt and a Lewis base.



JACS 2008, 130, 10890.



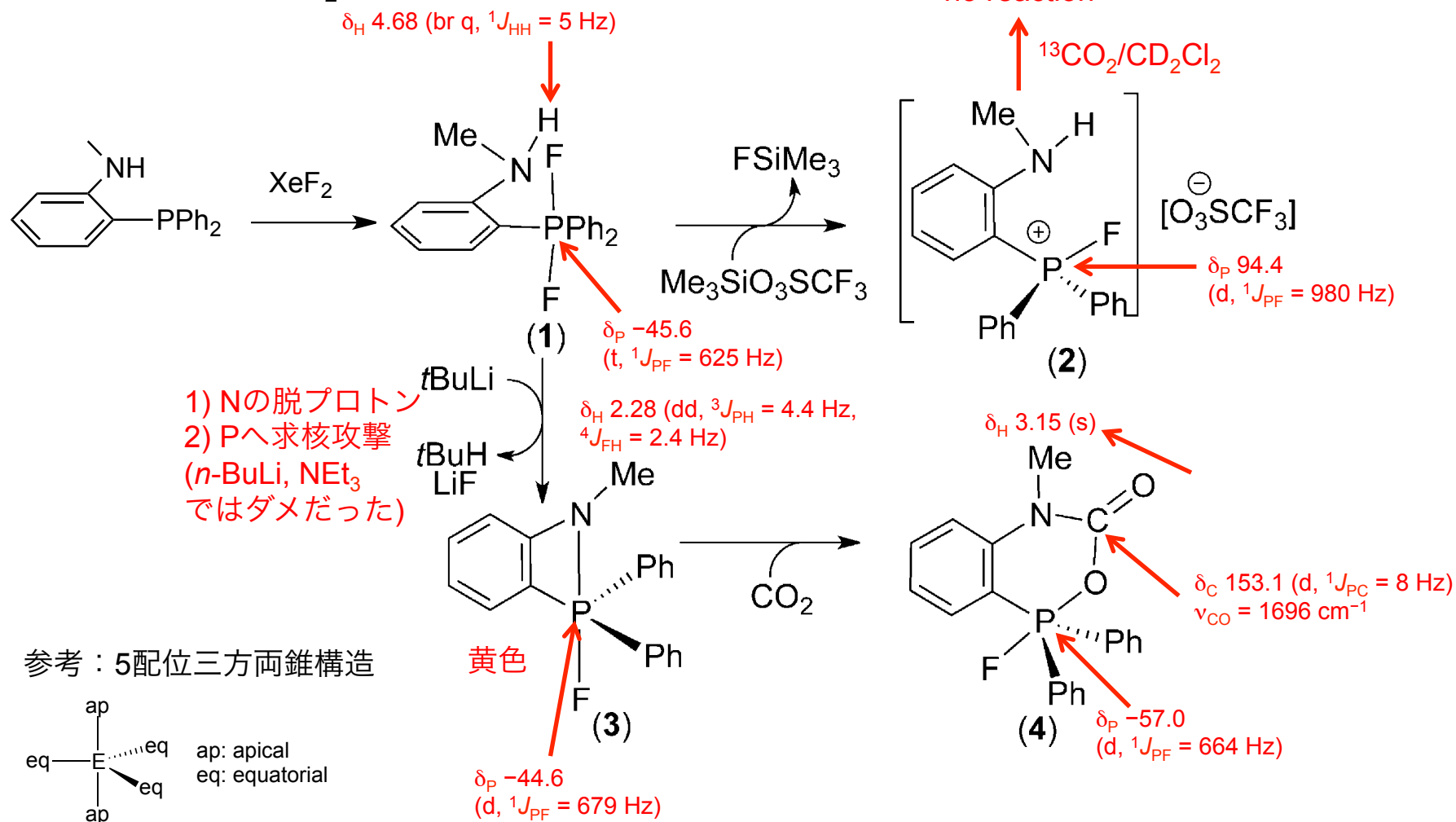
**Scheme 11.** Formation and coordination mode of the DMF/phosphonium salt **11** complex.

この論文を読む上での鍵

→

# This Work 1: Synthesis of Amidophosphorane

Synthesis of ring-strained amidophosphorane  
and its reaction with CO<sub>2</sub>



# This Work 2: Crystal Structure of 3 and 4

## Crystal Structure of 3

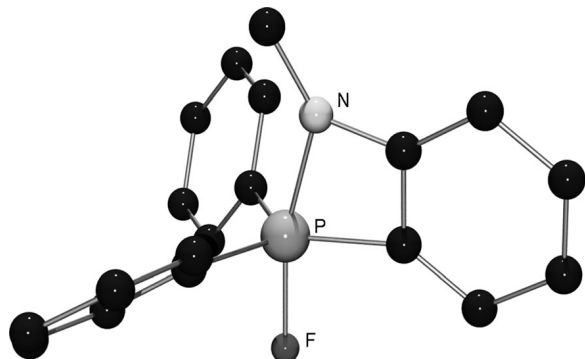


Figure 1. POV-ray depiction of 3.

two crystallographically independent molecules

=

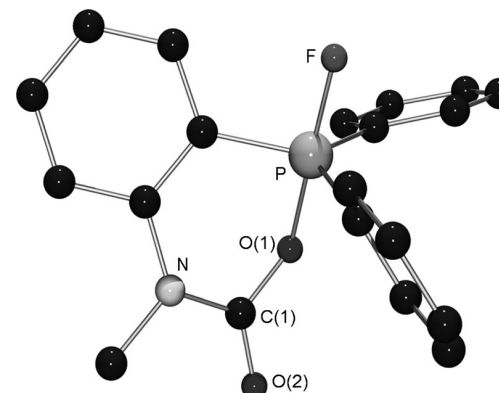
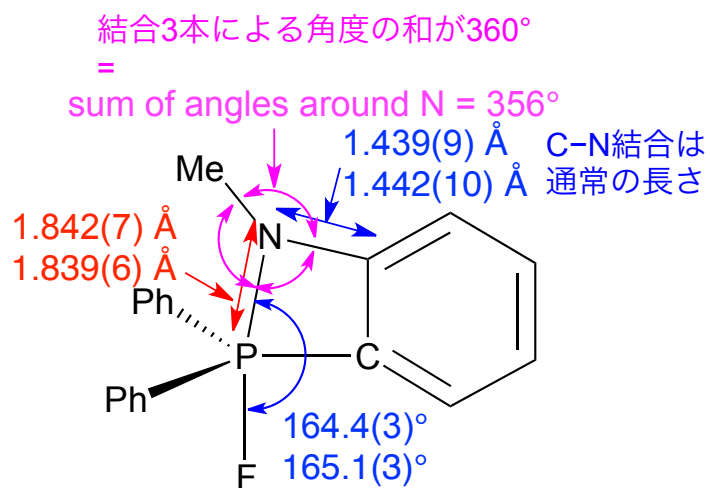
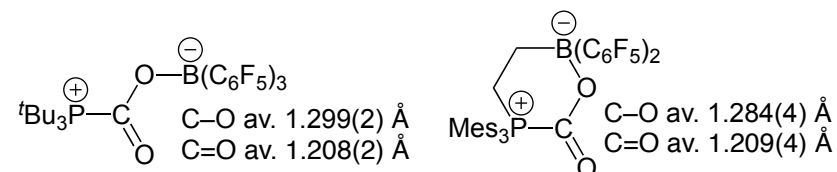
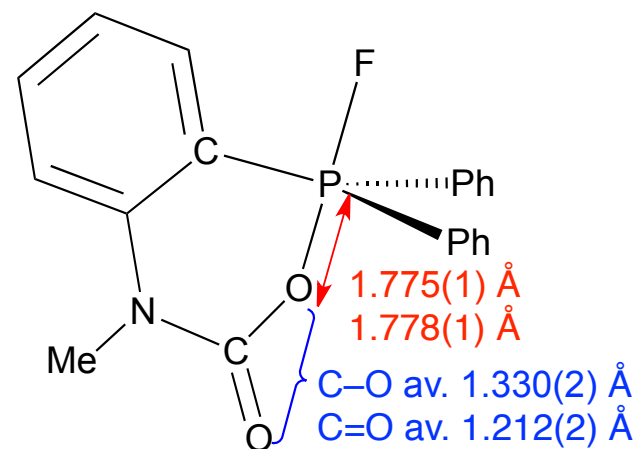


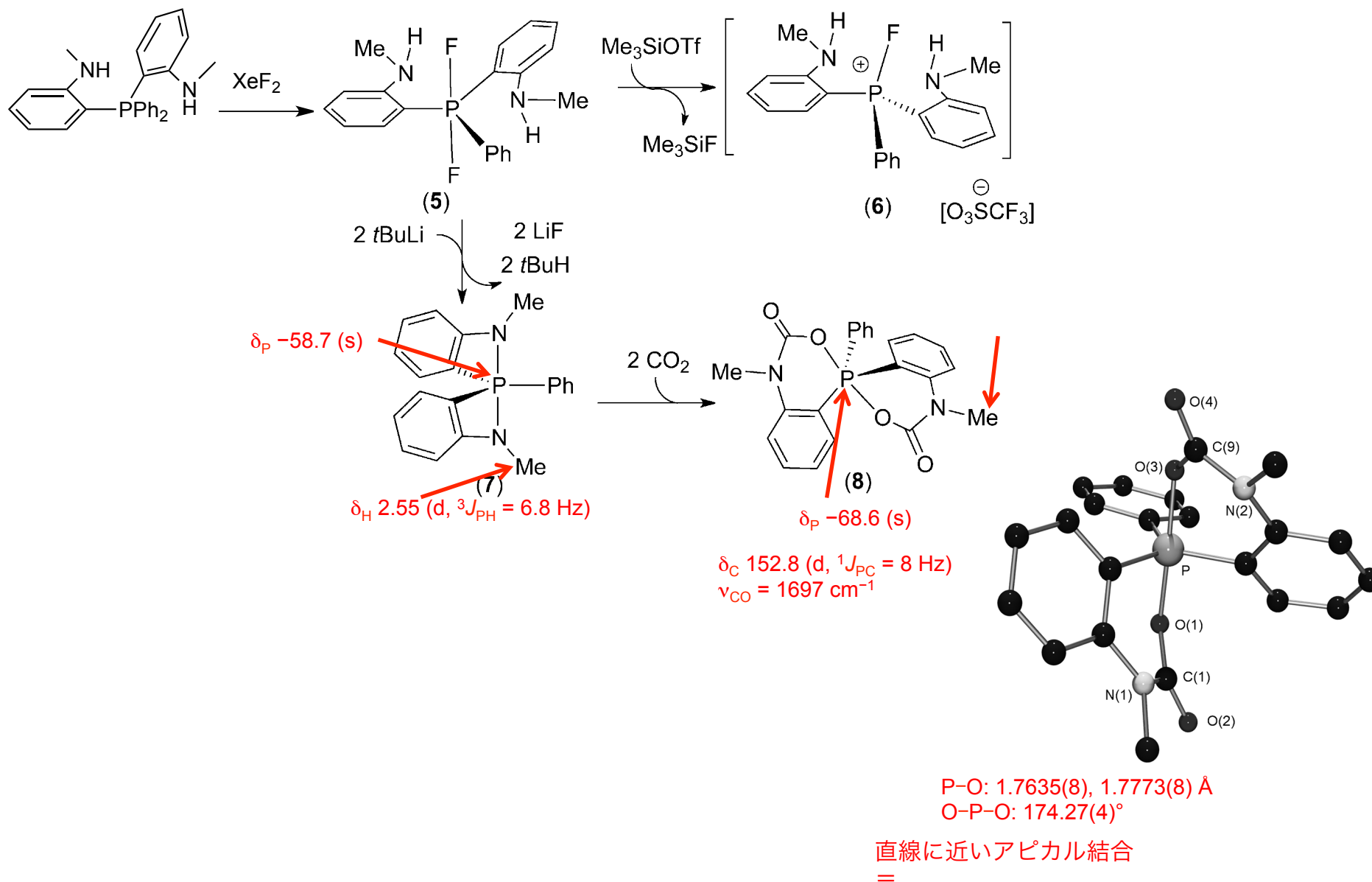
Figure 2. POV-ray depiction of 4.



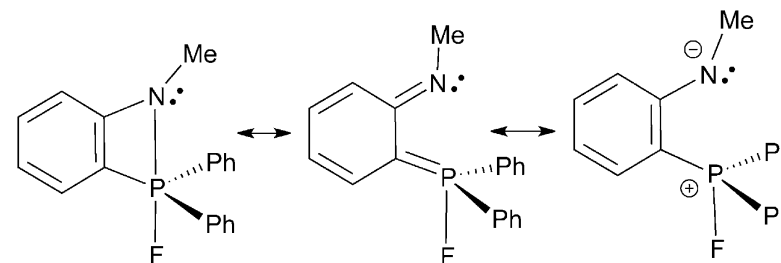
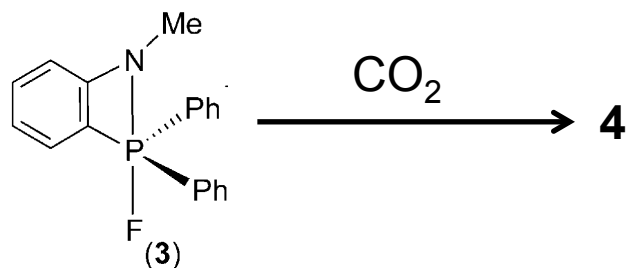
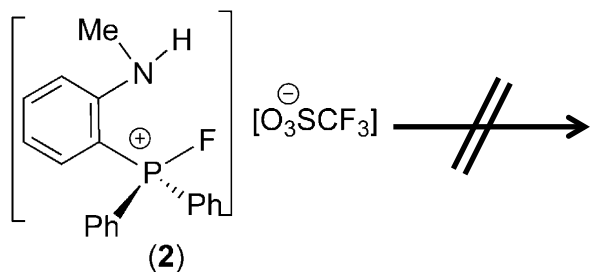
X線で得られる結合距離・角度は  
末尾の桁の後ろに括弧書きで  
標準偏差が記されている



# This Work 3: Double Insertion of CO<sub>2</sub>



# Consideration about FLP Reactivity

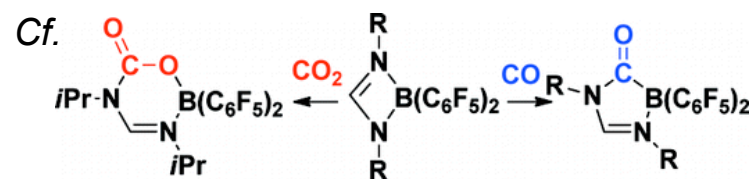


**Scheme 3.** Resonance forms of **3**.

It can be considered that **3** is in resonance with ring-opening and charge-separated form



amidophosphorane showed FLP property



JACS 2010, 132, 13559.

What can we do next?.....

# 現代化学における情報戦①：ChemDrawを使いこなせ

## ChemDrawショートカット

Table 1. 原子ラベルの変更

| Key    | Label  | Key    | Label | Key | Label |
|--------|--------|--------|-------|-----|-------|
| a      | A      | h      | H     | r   | R     |
| A or 5 | Ac     | i      | I     | s   | S     |
| b      | Br     | k      | K     | S   | Si    |
| B      | B      | m      | Me    | t   | TMS   |
| c      | C      | n      | N     | T   | OTs   |
| C or l | Cl     | o      | O     | x   | X     |
| d      | D      | N      | Na    | 1   | n-Bu  |
| e      | Et     | p      | P     | 2   | s-Bu  |
| E      | COOCH3 | P or 4 | Ph    | 3   | t-Bu  |
| f      | F      | q      | Q     | 6   | CH2OH |

Table 2. ボンドの作成

| Key          | Function                   |
|--------------|----------------------------|
| 8            | 選択した原子から結合を3本伸ばす           |
| 9            | 選択した原子から結合を2本伸ばす           |
| 0            | 選択した原子から結合を1本伸ばす           |
| . (ピリオド)     | 選択した原子の位置にアタッチメントポイントをつくる  |
| ' (シングルクォート) | 選択した原子に番号を付与する (1,2,3,...) |
| - (マイナス)     | チャージを減らす                   |
| + (プラス)      | チャージを増やす                   |

例：酸素を書く

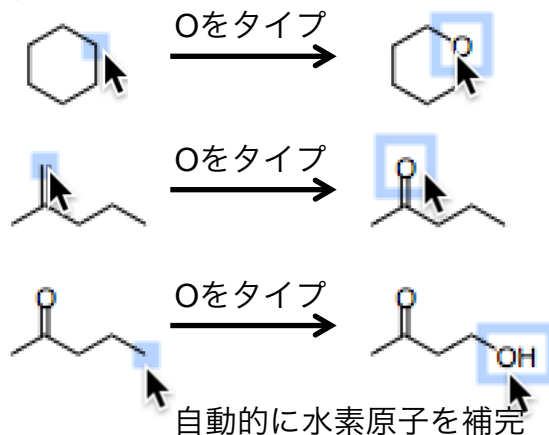


Table 3. ボンドの表示方法の変更

| Key | Function   |
|-----|--|
| f   | 結合が重なっているとき、選択した結合を前にもってくる                                       |
| l   | 二重結合を左にもってくる。ここで言う「左」とは、結合の基点（その結合を書いたときの始点）に立って結合の終点を見たときの方向のこと |
| r   | 二重結合を右にもってくる   |
| c   | 二重結合を中央にもってくる  |

Table 4. ボンドの種類の変更

| Key | Function                 |
|-----|--------------------------|
| 1   | 結合を単結合にする                |
| 2   | 結合を二重結合にする               |
| 3   | 結合を三重結合にする               |
| 4   | 結合を四重結合にする               |
| d   | 結合を破線にする                 |
| h   | 結合を、基点から紙面の奥へと伸びる破線にする   |
| H   | 結合を、紙面の奥を紙面と平行に通る破線にする   |
| w   | 結合を、基点から紙面の手前へと伸びるくさびにする |
| b   | 結合を、紙面の手前を紙面と平行に通る太線にする  |
| y   | 結合を波線にする                 |

<http://pute.seesaa.net/article/152301606.html>

<http://pute.seesaa.net/article/152727364.html>

<http://d.hatena.ne.jp/gyrase/20120303>

化学ポータルサイトChem-Station紹介記事

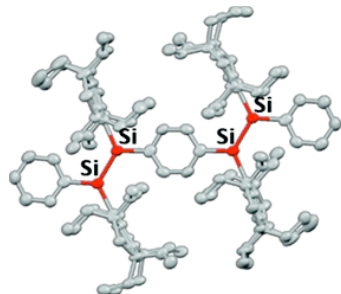
<http://www.chem-station.com/blog/2012/12/post-466.html>

# 最先端有機元素化学②：最新論文からのトピックス

## 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.



The silicon analogues of the oligo(p-phenylenevinylene)s (Si-OPVs) with highly planar structures have been synthesized using a newly developed ligand, the 1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-s-hydrindacen-4-yl (Eind) group. Their X-ray crystal structures and spectroscopic data demonstrate that the  $\pi$ -conjugation effectively extends over the Si-OPV framework. Notably, tetrasiladistyrylbenzene exhibits an orange fluorescence even at room temperature both in solution and in the solid state, which is attributable to the effective extension of conjugation. To the best of our knowledge, the tetrasiladistyrylbenzene is the first emissive Si=Si derivative even at room temperature.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

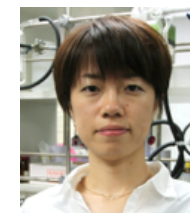
- OPV[oligo-(p-phenylenevinylene)]のケイ素誘導体の話  
Si=Si二重結合がベンゼンを挟んでいる
- Eind基という配位子が新しく合成された
- この化合物は溶液状態・固体状態でオレンジの蛍光を発する



玉尾 皓平  
京都大学名誉教授



辻 勇人  
東京大学准教授



深澤 愛子  
名古屋大学准教授

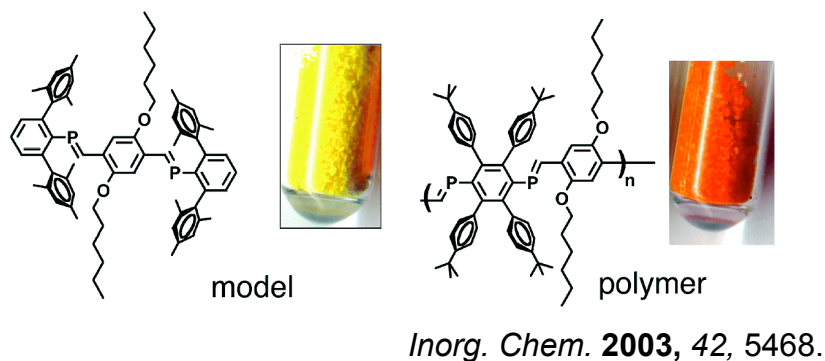
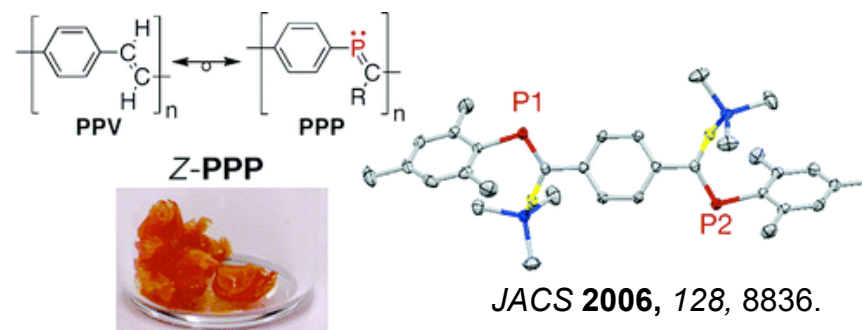
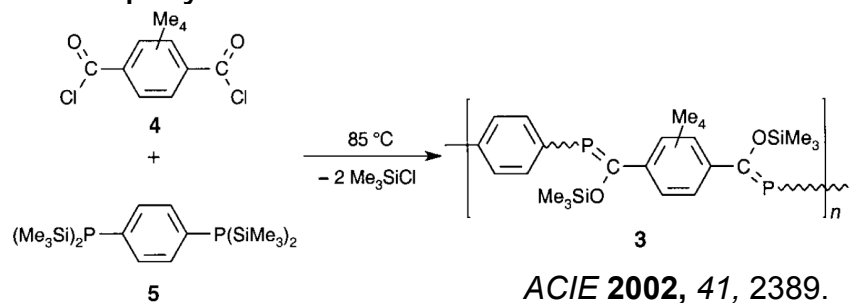
Introductionから読み取れること

- Si=C, P=P, Si=Siなどの重い二重結合は
- P=C, P=P, Si=Si, Ge=C, Ge=Geのオリゴマーやポリマーが合成されたが

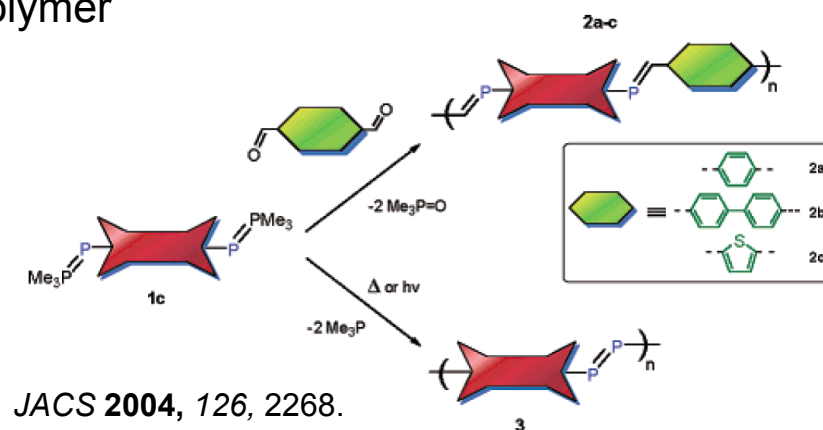


# Oligomer and Polymer of Heavy Double Bond

## P=C polymer

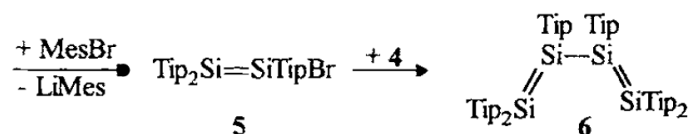
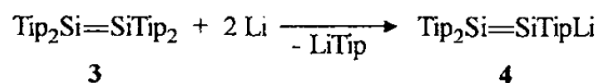


## P=P polymer

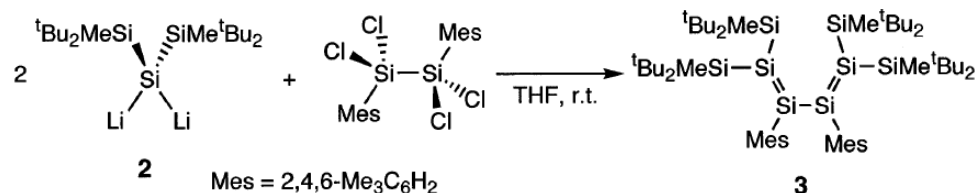


# Oligomers of Group 14 Double Bonds

Conjugated Si=Si bonds



Tip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> *ACIE* **1997**, 36, 2503.

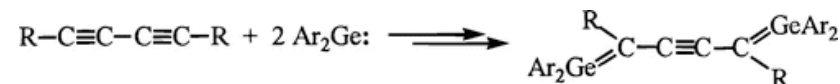


*Organometallics* **2004**, 23, 3088.



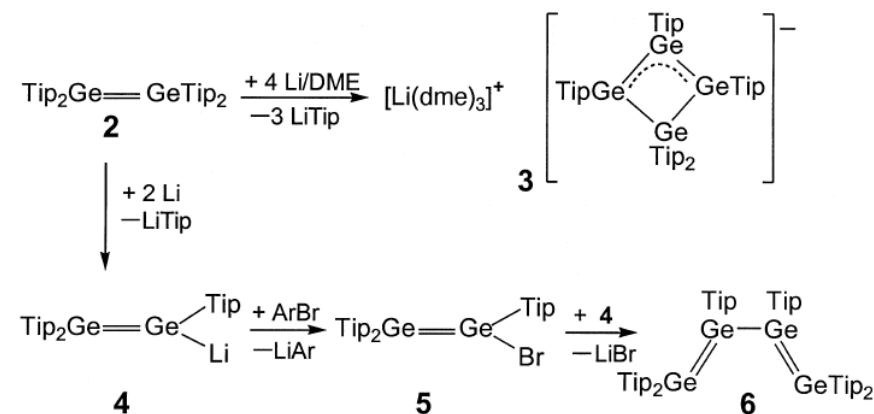
*ACIE* **2007**, 46, 5783.

Conjugated Ge=C, Ge-Ge bond



*Organometallics* **2000**, 19, 2835.

6a R = *n*C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
6b R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

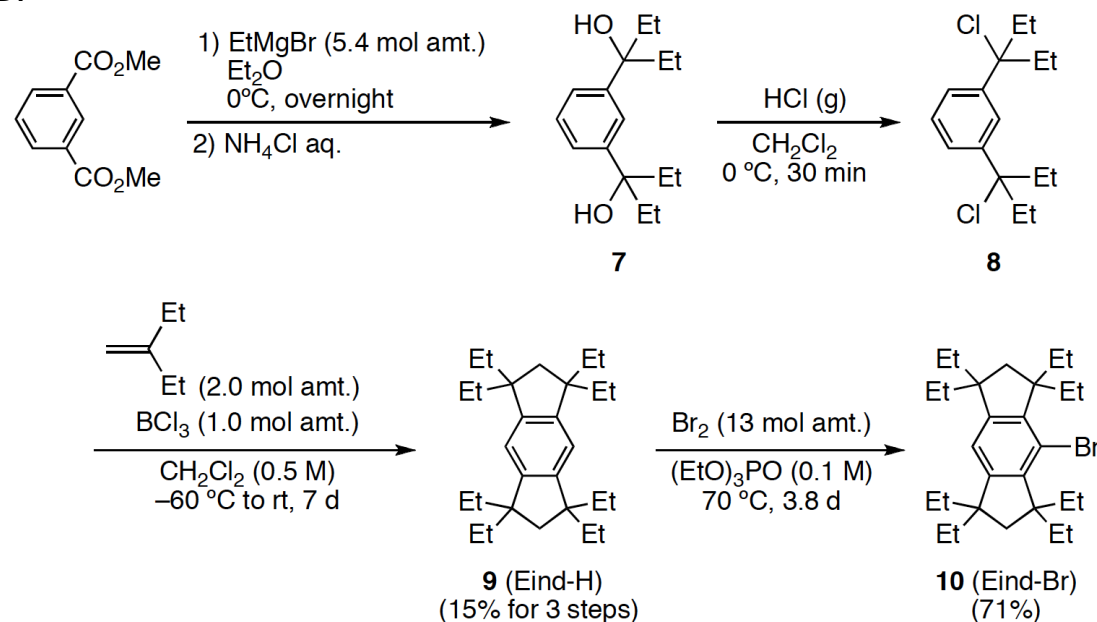


Scheme 1. Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Mes), 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (Tip).

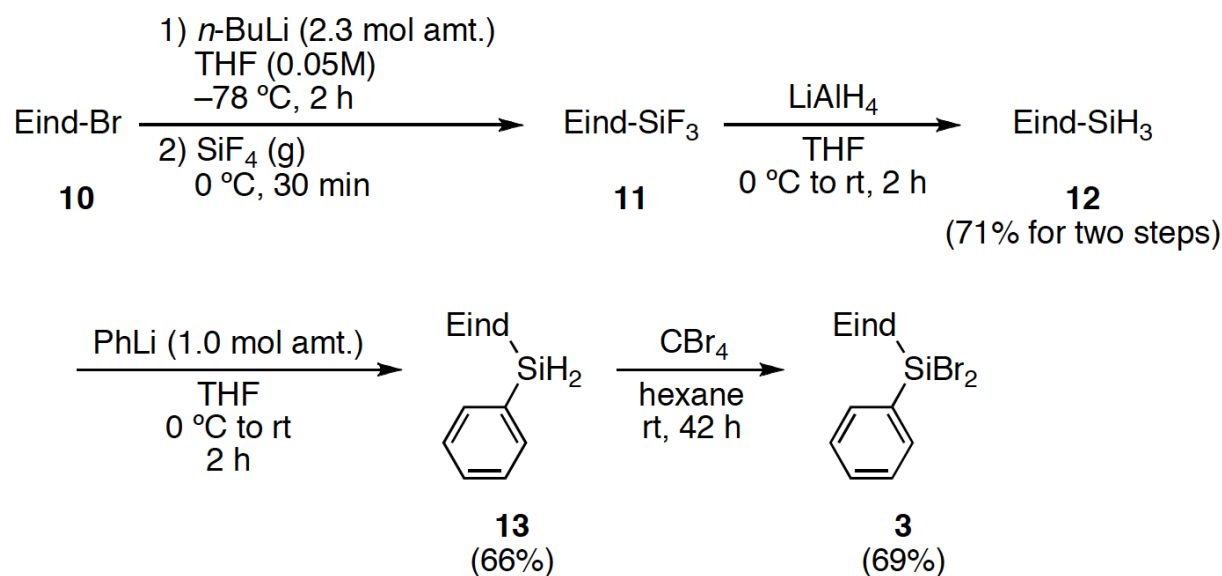
*ACIE* **2000**, 39, 3703.

# This Work 1: Synthesis of Dibromosilane 3

## Synthesis of Eind-Br

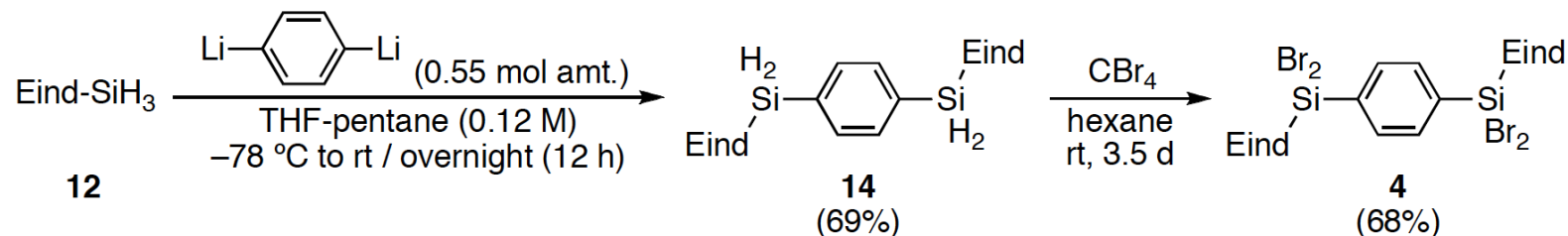


## Synthesis of 3

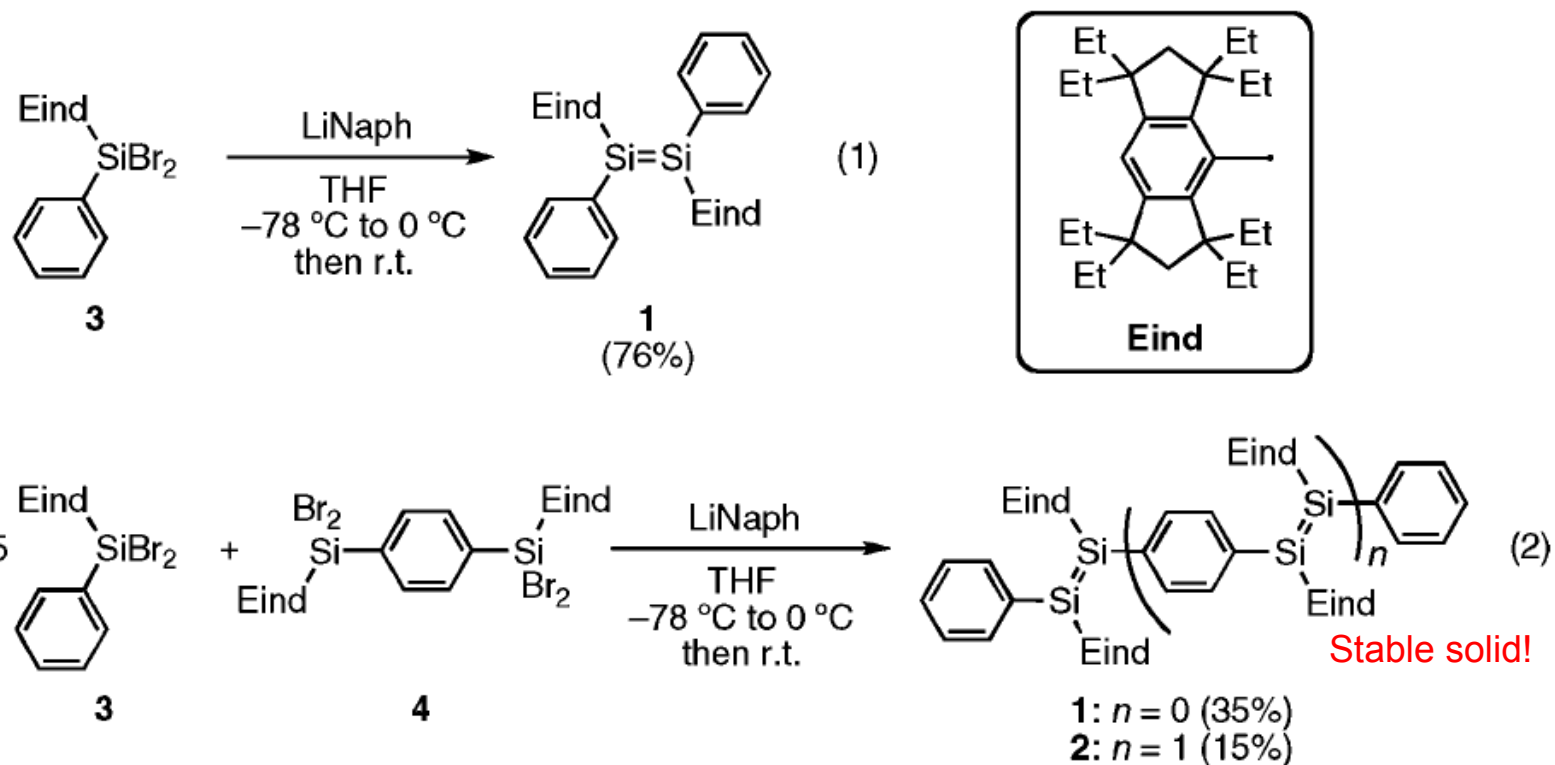


# This Work 2: Synthesis of Disilene and Bis(disilene)

## Synthesis of bis(dibromosilane) **4**

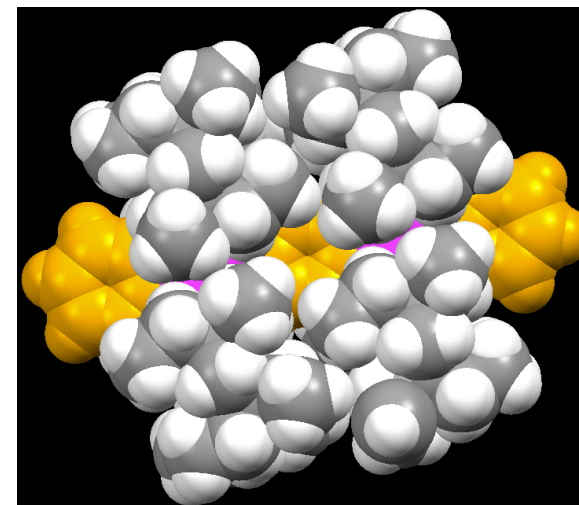
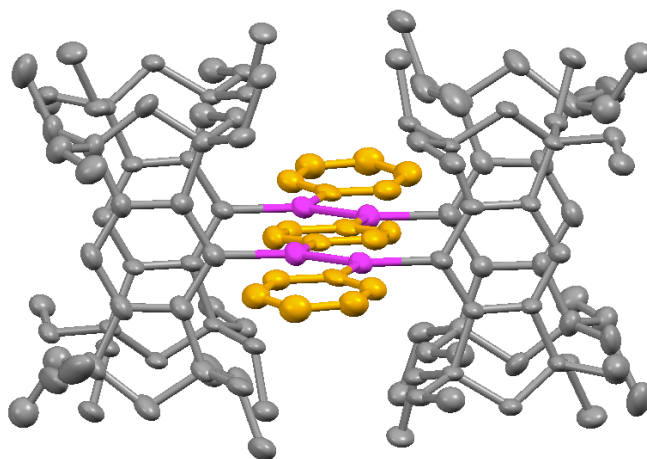
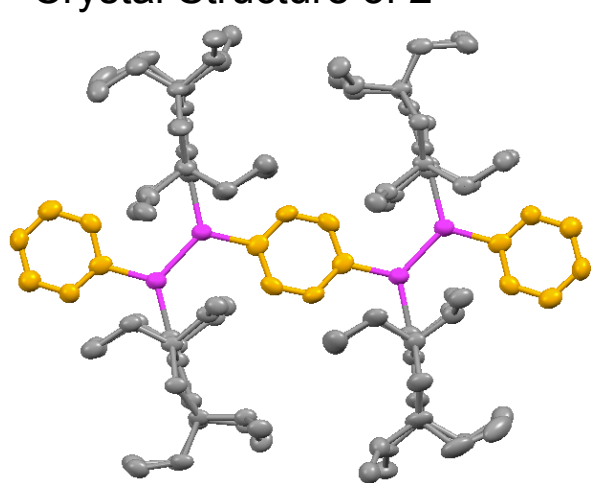


## Synthesis of disilene **1** and bis(disilene) **2**



## This Work 3: Crystal Structure of 2

Crystal Structure of 2



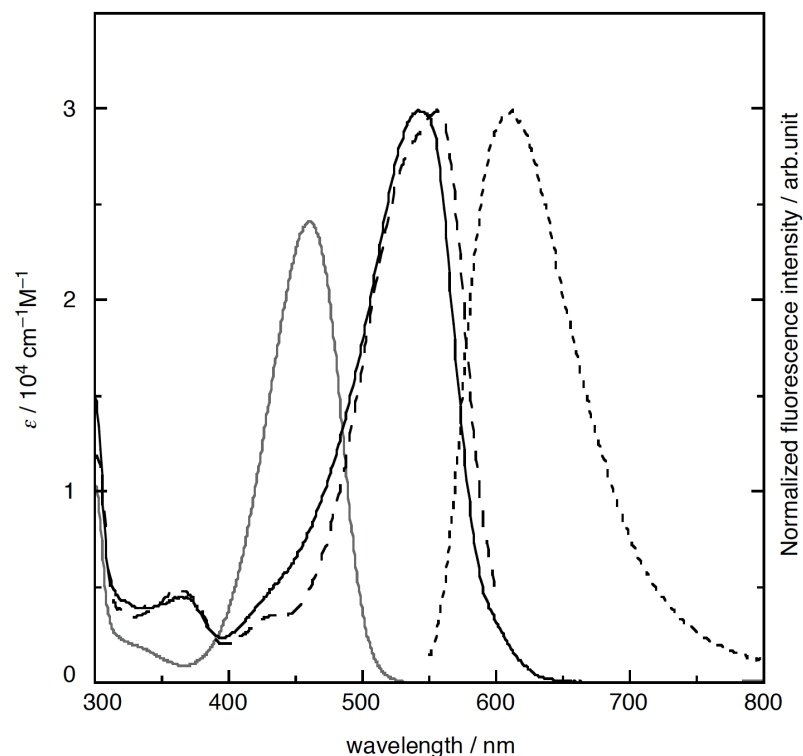
真ん中のベンゼン環の中心に $C_2$ 対称軸が存在  
=

Si-Si 2.156(2) Å

Si-C 1.860(6); 1.876(6); 1.911(5); 1.902(5) Å

Si周りの結合角の和=両方360°

# This Work 4: Photophysical Properties of 2



**Figure S4.** Electronic spectra of Si-OPVs **1** and **2** in *n*-hexane at ambient temperature.  
UV-vis absorption of **1** (gray) and **2** (black solid line)  
luminescence spectrum of **2** (black dotted line, excited at 460 nm)  
excitation spectrum of **2** (black broken line, observed at 620 nm)

luminescence spectrum:

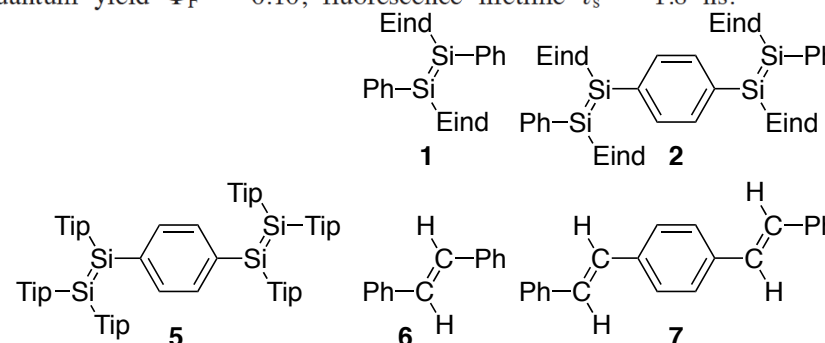
excitation spectrum:

**Table 1.** Photophysical Data of Disilenes **1** and **2** and Related Compounds<sup>a</sup>

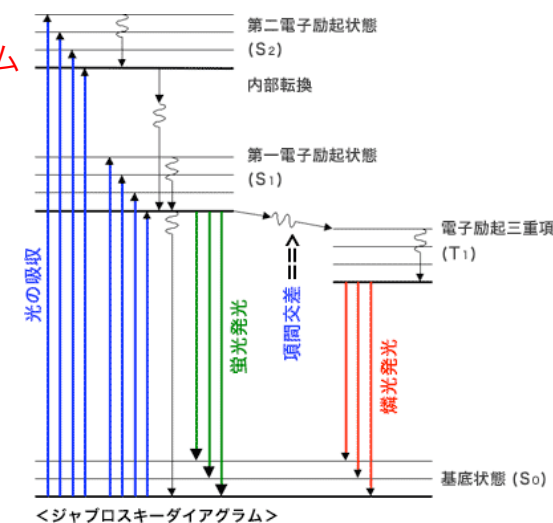
| compd                 | UV-vis absorption  |   | fluorescence   |
|-----------------------|--|---|--|
|                       | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) | $\epsilon/\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ) |
| <b>1</b>              | 461 (21700)  | $2.4 \times 10^4$                       | n.d. <sup>b</sup>  |
| <b>2</b>              | 543 (18400)  | $3.0 \times 10^4$                       | 612 <sup>c</sup> (16300)   |
| <b>5</b> <sup>d</sup> | 508 (19700)  | $2.7 \times 10^4$                       | —  |
| <b>6</b> <sup>e</sup> | 295 (33900)  | —                                       | 335 (29900)  |
| <b>7</b> <sup>f</sup> | 350 (28600)  | —                                       | 385 <sup>g</sup> (26000)   |

<sup>a</sup> Measured in *n*-hexane at room temperature. <sup>b</sup> Not detected. <sup>c</sup> Fluorescence quantum yield  $\Phi_F = 0.10$ , fluorescence lifetime  $\tau_s = 1.8$  ns.

**1 vs 2:**  
**5 vs 2:**  
**7 vs 2, 6 vs 1:**



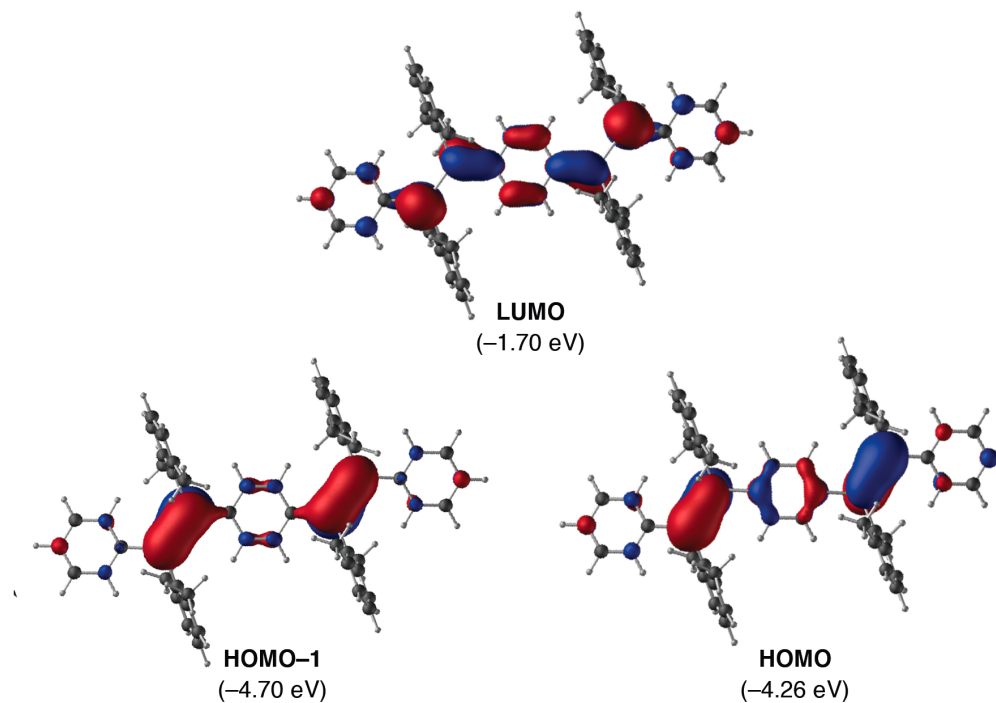
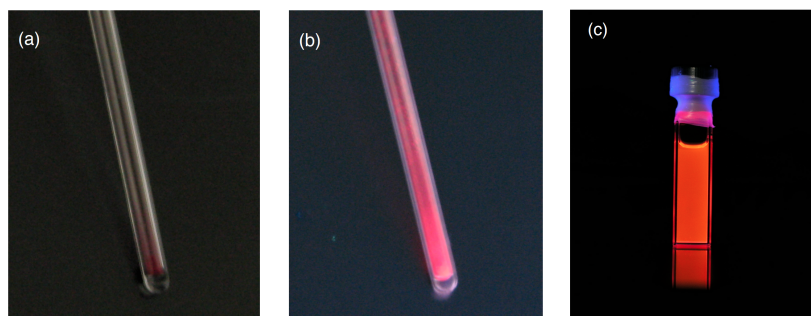
参考：蛍光発光のメカニズム  
(Jablonski図)



## This Work 5: Luminescence and MOs

**Figure S5.** Photographs of compound **2**.

- (a) solid in sealed tube in the dark
- (b) solid under irradiation at 254 nm
- (c) solution in hexane under irradiation at 254 nm



**Figure S7.** Plots of selected MOs of **2'** (isosurface at  $\pm 0.03$  a.u.).  
計算レベルはB3LYP/6-31G(d)

What can we do next?.....

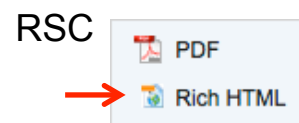
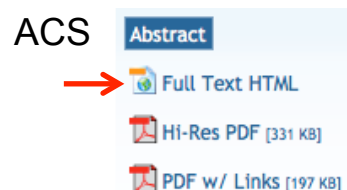


# 現代化学における情報戦②：webを最大限活用せよ

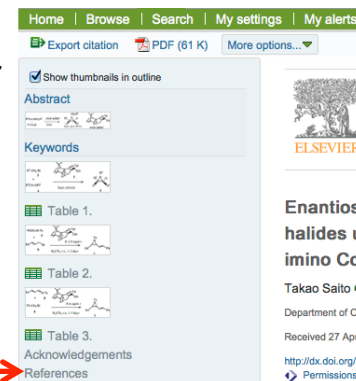
## 参考文献の探し方

### 1. 元の論文のURLがわかっている場合

その論文の引用文献にリンクが張ってある場合が多い



Elsevier



各参考文献へのリンクが羅列されているところで  
Ctrlキーやappleキーを押しながらリンクをクリックしていくと、タブが連続して開く

### 2. 元の論文のURLがわからない場合

参考：山下研website: <http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~element/>

#### 2-1. Article LocatorやOrganic Chemistry reference resolverを使う



有機元素化学研究室へようこそ！  
Welcome to OrganoElement Chemistry Lab!

このあたりに参考文献書式をコピー&ペーストして  
searchボタンをクリック(J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7004.)

それぞれオリジナルのwebsiteをbookmarkしても良い  
<http://alocator.web.fc2.com/>  
<http://chemsearch.kovskiy.net/>

化学ポータルサイトChem-Stationにも紹介記事あり

<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/-chemistry-reference-resolver.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/post-243.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2011/02/-firefox.html>

#### 2-2. DOI (digital object identifier)を使う

現在発行されている全ての論文にはdoiという  
固有の文字列が与えられている

(書式：雑誌を表す数字/論文番号, 例：10.1021/ja9100276)

<http://www.doi.org/>へアクセスし、論文に記載されているdoiを入力

自動的に該当する論文のウェブページへ移動できる

なお、ページ番号が決定する前後でdoiは不変(=ASAP時点で登録も可能)

#### The DOI System

This is the web site of the International DOI Foundation (IDF), which provides information and use of persistent interoperable identifiers for use on digital networks. The IDF is the governance and management body for the federation of Registrars. For information on the DOI system as a whole, consult the [Handbook](#), [FAQs](#) and [other resources](#).

#### Resolve a DOI Name

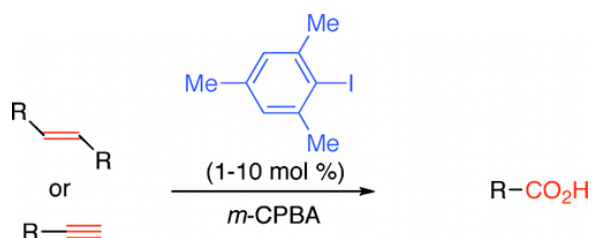
Type or paste a DOI name (e.g., 10.1000/182) into the text box below.

## 最先端有機元素化学③：最新論文からのトピックス

### 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.



Transition metal-catalyzed oxidative cleavage of carbon–carbon multiple bonds has emerged as a powerful tool in organic synthesis. High-valent oxometals, mostly of Ru, Os, Mn, Mo, W, and Re, were used catalytically as reactive oxygen transfer agents to the multiple bonds. Reported here for the first time are the organocatalytic versions of the oxidative cleavage reactions. Our method involves use of iodomesitylene as an effective organocatalyst, which generates an active aryl(hydroxy)- $\lambda^3$ -iodane **5** in situ, and *m*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA) as a terminal oxidant under metal-free conditions. Cyclic and acyclic olefins as well as aliphatic and aromatic alkynes were smoothly cleaved to carboxylic acids under the organocatalytic conditions.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ・ アルケンやアルキンのC-C結合を切断してカルボン酸にできる
- ・ 触媒はヨードメシチレンで酸化剤がmCPBA

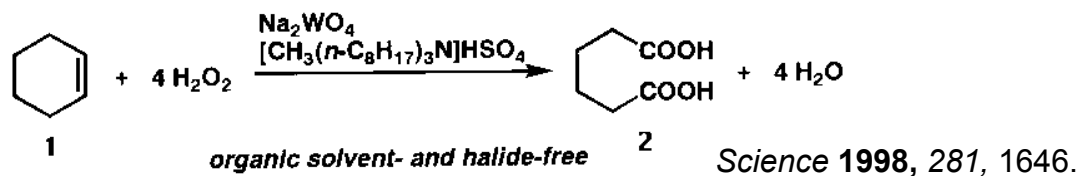
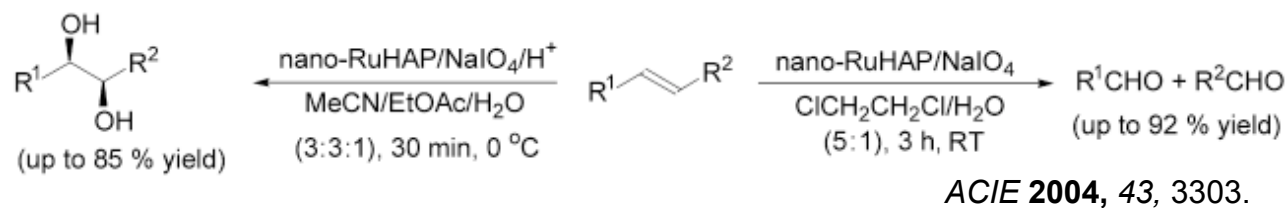
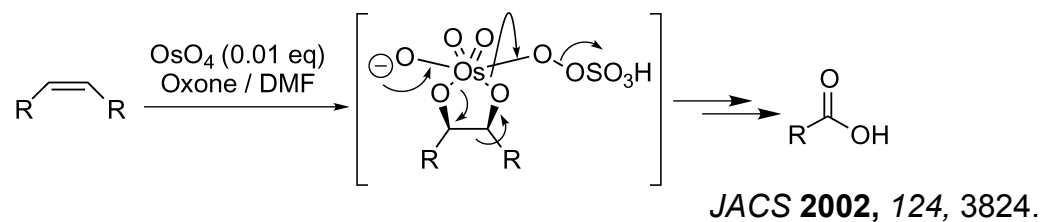
TOCから読み取れること

- ・ 遷移金属、特に高原子価金属オキソ錯体での
- ・ 酸化的切断の
- ・ 鍵はmCPBAにより

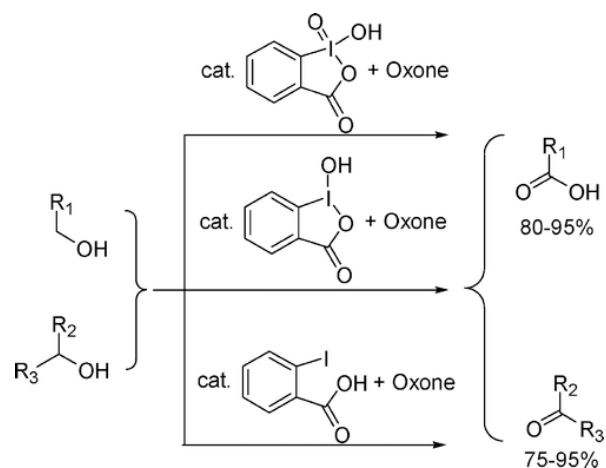
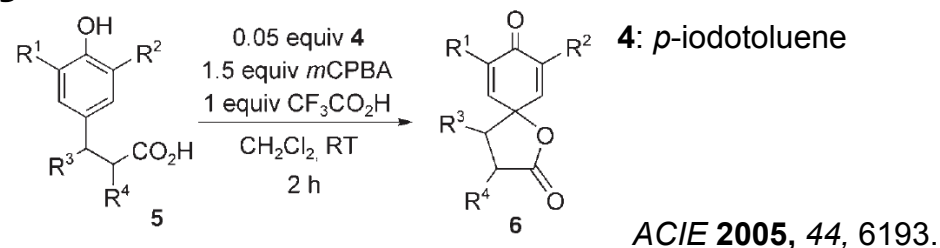
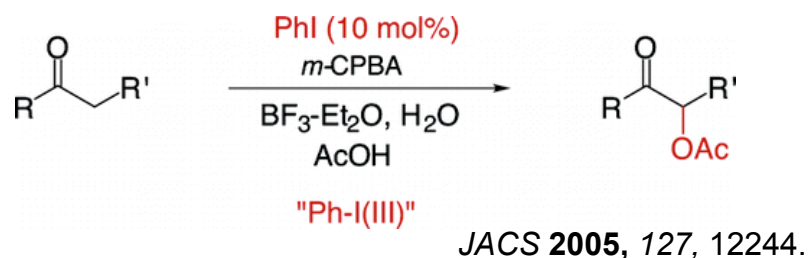


落合正仁  
徳島大学教授

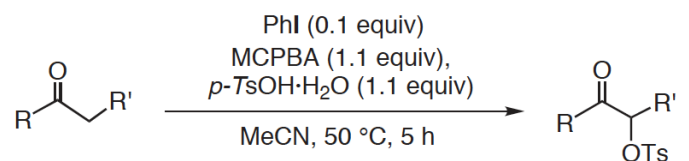
# Oxidative Cleavage of C-C Multiple Bonds



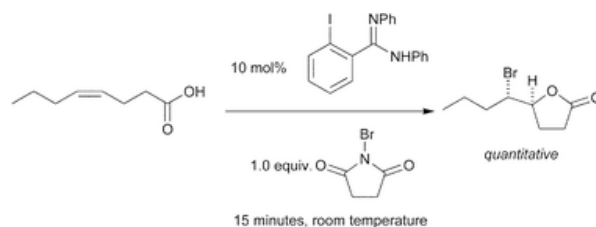
# Iodobenzene-Catalyzed Oxidation Reaction



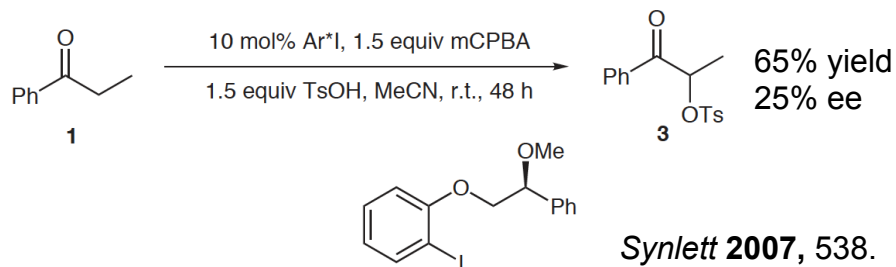
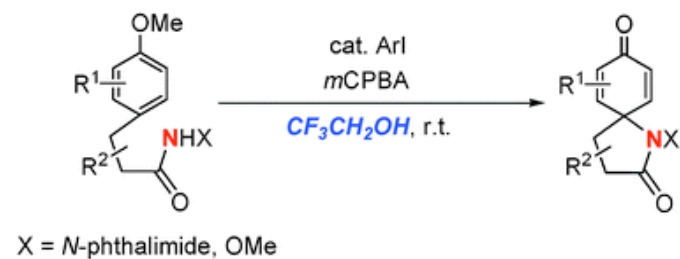
*Org. Lett.* **2005**, 7, 2933.



*Synlett* **2006**, 798.

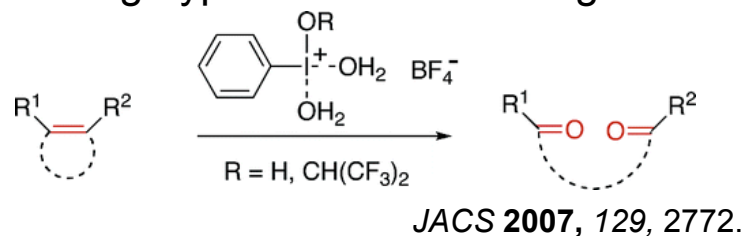


*Chem. Commun.* **2006**, 2483.

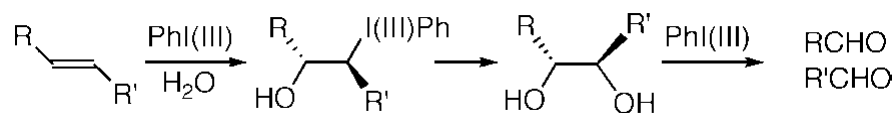


# This Work 1: Optimization of Condition

Directly related stoichiometric oxidation using hypervalent iodine reagent



possible mechanism for oxidative cleavage



Tableより、

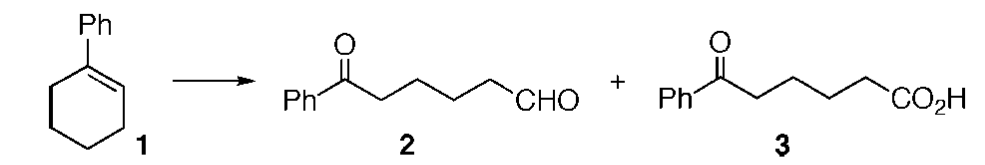
- 
- =
- =
- 
- 
- 

添加剤等について

- 
- 
- 

Assumption: Can PhI be oxidized in situ?

**Table 1.** Iodoarene-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefin **1**<sup>a</sup>



| entry | Arl   | (equiv) | m-CPBA (equiv) | time (h) | yield (%) <sup>b</sup> |                      |
|-------|---|---------|----------------|----------|------------------------|----------------------|
|       |   |         |                |          | 2                      | 3                    |
| 1     | —   |         | 2.2            | 2.5      | —                      | —                    |
| 2     | PhI   | (2.2)   | 2.2            | 2        | 72                     | 5                    |
| 3     | PhI   | (0.3)   | 2.2            | 2.5      | 57                     | 29                   |
| 4     | PhI   | (0.1)   | 2.2            | 2.5      | 36                     | 36                   |
| 5     | PhI   | (0.1)   | 3.1            | 5        | —                      | 91 (88)              |
| 6     | PhI   | (0.05)  | 3.1            | 7        | —                      | 93 (85)              |
| 7     | PhI   | (0.01)  | 3.1            | 24       | —                      | 86 (75) <sup>c</sup> |
| 8     | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I                            | (0.01)  | 3.1            | 24       | —                      | 18 (23) <sup>c</sup> |
| 9     | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I                             | (0.01)  | 3.1            | 24       | —                      | 91 (85) <sup>c</sup> |
| 10    | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I                             | (0.01)  | 3.1            | 30       | —                      | 83 (81) <sup>c</sup> |
| 11    | 3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> I             | (0.01)  | 3.1            | 22       | —                      | 94 (83) <sup>c</sup> |
| 12    | 2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> I           | (0.01)  | 3.1            | 14       | —                      | 96 (88) <sup>c</sup> |
| 13    | 2,3,4,5,6-Me <sub>5</sub> C <sub>6</sub> I                      | (0.01)  | 3.1            | 48       | —                      | 35 (36) <sup>c</sup> |
| 14    | 2,4,6- <i>t</i> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> I | (0.01)  | 3.1            | 24       | —                      | 93 (89) <sup>c</sup> |

<sup>a</sup> Conditions: 1/ArI/*m*-CPBA/48% aq HBF<sub>4</sub> (2.2 equiv)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—HFIP—H<sub>2</sub>O 9:3:1/room temperature/N<sub>2</sub>. <sup>b</sup> <sup>1</sup>H NMR yields. Parentheses are isolated yields after methylation with TMSCHN<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Yields of **4**: 5–6% (entries 7–10, 13, and 14), 3% (entry 11), and <1% (entry 12).

# This Work 2: Substrate Scope of Oxidation

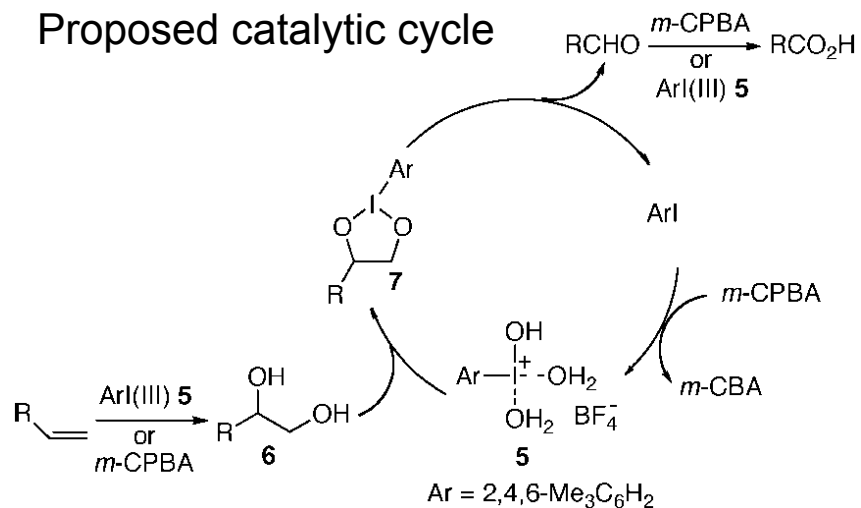
| entry           | olefin |   | method <sup>a</sup> | equiv <sup>b</sup> | time h | yield (%) <sup>c</sup> |
|-----------------|--------|---|---------------------|--------------------|--------|------------------------|
| 1               |        | R = H   | A                   | 4.1                | 168    | 40 (40)                |
| 2               |        | Me  | A                   | 3.1                | 9      | 67 (59)                |
| 3               |        | R = H   | A <sup>d</sup>      | 4.1                | 42     | 49                     |
| 4               |        | Me  | A                   | 3.1                | 49     | 84(79)                 |
| 5               |        | <i>n</i> -Bu  | A                   | 3.1                | 19     | 70(66)                 |
| 6               |        | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | A                   | 3.1                | 14     | 76(73)                 |
| 7               |        | <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               | A                   | 3.1                | 14     | 86(85)                 |
| 8               |        | <i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | A                   | 3.1                | 25     | 79(61)                 |
| 9               |        | R = H   | A                   | 2.2                | 12     | 88 (60)                |
| 10              |        | SO <sub>2</sub> Ph                                      | A                   | 2.2                | 36     | 89 (93)                |
| 11              |        |   | A <sup>d</sup>      | 4.1                | 48     | (48)                   |
| 12 <sup>e</sup> |        |   | B                   | 4.1                | 10     | 77 (65)                |
| 13              |        |   | A                   | 4.1                | 48     | 19                     |
|                 |        |   | B                   | 4.1                | 10     | 84 (67) <sup>f</sup>   |
| 14              |        |   | B                   | 4.1                | 10     | 75 (74) <sup>f</sup>   |
| 15              |        |   | B                   | 4.1                | 12     | 87 (71) <sup>f</sup>   |

|                 |  |   |   |     |    |                      |
|-----------------|--|---|---|-----|----|----------------------|
| 16 <sup>g</sup> |  |   | B | 4.1 | 13 | 82 (70) <sup>f</sup> |
| 17              |  |   | B | 3.1 | 10 | 90 (57)              |
| 18              |  |   | A | 2.2 | 21 | 87 (69) <sup>f</sup> |
| 19              |  |   | B | 4.1 | 10 | 57 (42)              |
| 20              |  | R = OH  | B | 4.1 | 10 | 78 (67)              |
| 21              |  | OAc   | B | 4.1 | 10 | 73 (67) <sup>h</sup> |
| 22              |  | NHCOCF <sub>3</sub>                                     | B | 4.1 | 10 | 78 (68)              |
| 23              |  | NHTs  | B | 4.1 | 10 | 98 (95)              |
| 24              |  | R = H   | B | 4.1 | 10 | 93 (81) <sup>f</sup> |
| 25              |  | CH <sub>2</sub> OH                                      | B | 4.1 | 10 | 72 (60)              |
| 26              |  | CH <sub>2</sub> Cl                                      | B | 4.1 | 10 | 91 (82)              |
| 27              |  | CO <sub>2</sub> Me                                      | B | 4.1 | 10 | 84 (88)              |
| 28              |  | Ar = Ph   | B | 4.1 | 10 | 66 (62) <sup>f</sup> |
| 29              |  | <i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | B | 4.1 | 10 | 58 (58) <sup>f</sup> |
| 30              |  |   | B | 4.1 | 10 | 68 (43) <sup>f</sup> |

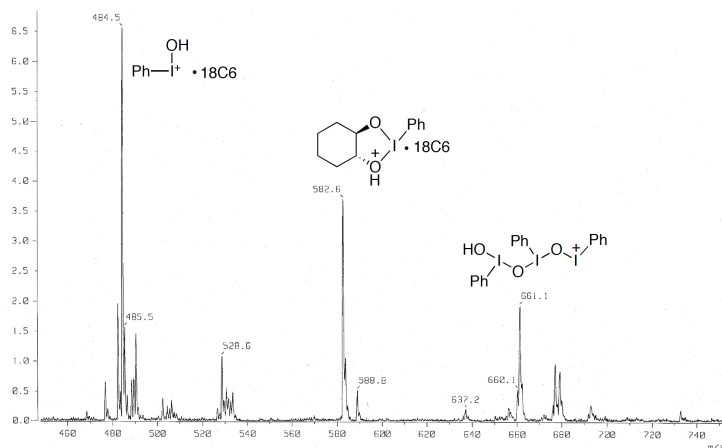
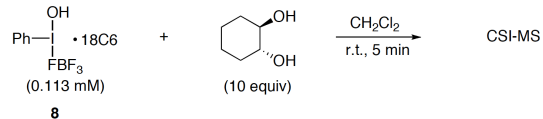
<sup>a</sup> Method A: iodomesitylene (1 mol %)/*m*-CPBA/48% aq HBF<sub>4</sub> (2.2 equiv)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-HFIP-H<sub>2</sub>O 9:3:1/room temperature/N<sub>2</sub>. Method B: iodomesitylene (10 mol %)/*m*-CPBA/48% aq HBF<sub>4</sub> (2.2 equiv)/MeCN-H<sub>2</sub>O 9:1/50 °C/N<sub>2</sub>. <sup>b</sup> *m*-CPBA. <sup>c</sup> <sup>1</sup>H NMR yields. Parentheses are isolated yields of diketones or methyl esters obtained after methylation with TMSCHN<sub>2</sub>. For structures of products, see Scheme S2. <sup>d</sup> Iodomesitylene (10 mol %). <sup>e</sup> *E*:*Z* = 3:7. <sup>f</sup> GC yields. <sup>g</sup> *E*:*Z* = 72:28. <sup>h</sup> Methyl 11-hydroxyundecanoate was obtained.

# This Work 3: Proposed Catalytic Cycle

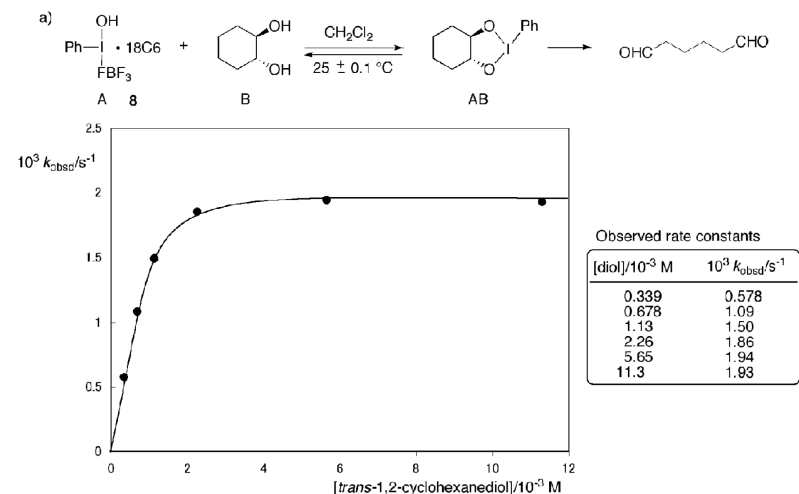
## Proposed catalytic cycle



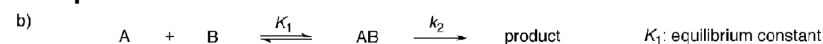
## Detection of intermediate by CSI-MS



## Kinetics to show the pre-equilibrium

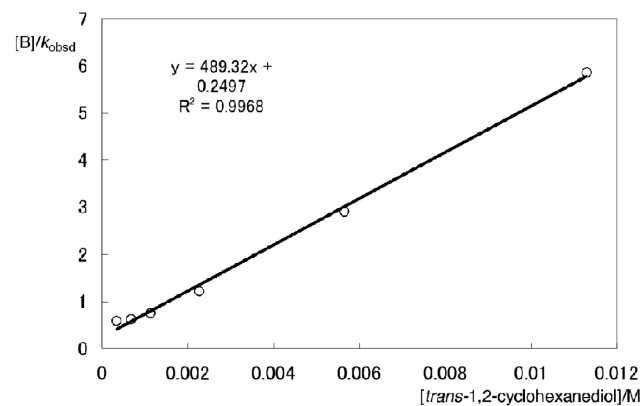


## special case of Michaelis-Menten



$$k_{obsd} = K_1 k_2 [B] / (1 + K_1 [B])$$

$$\text{Eadie-Hofstee plot: } [B]/k_{obsd} = [B]/k_2 + 1/K_1 k_2$$



$$K_1 = 1.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$$

$$k_2 = 2.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

What can we do next?.....



# 現代化学における情報戦③：参考文献デジタルライブラリ

26

参考文献を紙で整理するのはもう古い？



化学ポータルサイトChem-Station紹介記事

<http://www.chem-station.com/blog/2011/11/-readcube.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2010/04/post-155.html>

<http://www.chem-station.com/blog/2009/03/-evernotepdf.html>



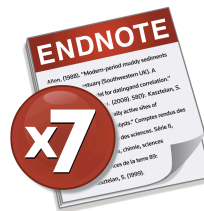
Evernote



Mendeley



Papers



EndNote

紙でプリントアウトする利点もまだまだある

- ・パソコンやタブレットが無くても読める
- ・一部切り抜いて実験ノートに貼り付け可能
- ・ペンで書き込みすることが可能

新着論文チェックはRSSで！



RSS

XML

化学ポータルサイトChem-Station紹介記事

[http://www.chem-station.com/yukitopics/topic\\_lifhack\\_1.htm](http://www.chem-station.com/yukitopics/topic_lifhack_1.htm)

<http://www.chem-station.com/blog/2009/11/rss.html>

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

Chem-Stationより

「ものすごくかいつまんで言うなら、RSSとは「ニュースやブログなどの**最新見出しだけ**」を記述したコード」のことです。別の見方をすれば「更新状況に応じて最新の状態に保たれる、リアルタイム性のあるブックマーク」でもあります。」

RSSリーダーと呼ばれるソフトやウェブサイトを活用すると、自分が気になるブログやウェブサイトの更新状況がチェックできる→ジャーナルの新着論文チェックに最適！いろいろなものが出回っているので「RSSリーダー」で検索すべし



他にも「有機化学美術館」など、普段からチェックすべきウェブサイトを自分で見つけて化学を最大限楽しむべし！



Chem-Station代表  
山口潤一郎 准教授  
(名古屋大学伊丹研究室)  
専門は新規合成反応開発を  
基盤とした天然物合成など

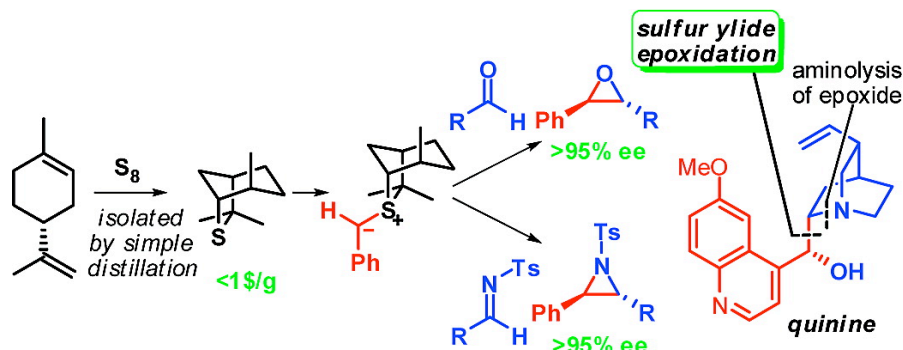
# 最先端有機元素化学④：最新論文からのトピックス

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

**“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”**

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

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること



TOCから読み取れること

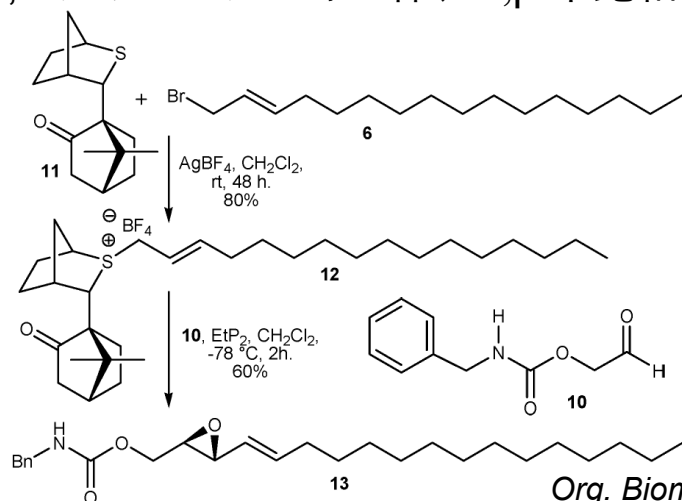
Heating one of the most abundant naturally occurring inorganic chemicals (elemental sulfur) with one of the most readily available homochiral molecules (limonene) gives a one-step synthesis of a chiral sulfide which exhibits outstanding selectivities in sulfur ylide mediated asymmetric epoxidations and aziridinations. In particular reactions of benzyl and allylic sulfonium salts with both aromatic and aliphatic aldehydes gave epoxides with perfect enantioselectivities and the highest diastereoselectivities reported to date. In addition reactions with imines gave aziridines again with the highest enantioselectivities and diastereoselectivities reported to date. The reactions are scalable, and the sulfide can be reisolated in high yield. The epoxidation has been used as the key step in a convergent and stereoselective synthesis of each of the diastereoisomers of the cinchona alkaloids, quinine and quinidine.



V. K. Aggarwal  
University of Bristol

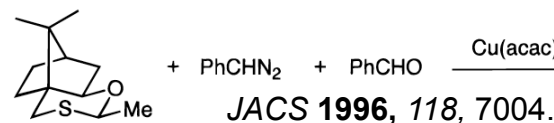
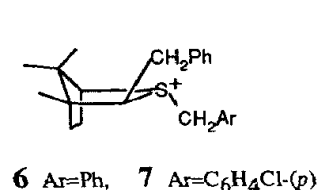
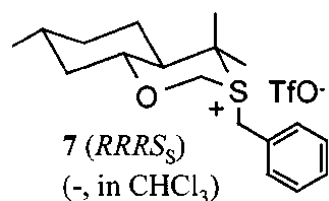
# Limitation of Current Epoxidation By Sulfur Ylide

1,2-ジアリールエポキシドしか合成できない：  
1,2-アリールアルキル体、 $\alpha,\beta$ -不飽和体などは良い基質に

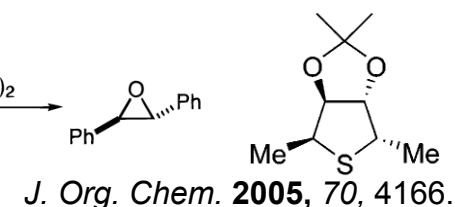


*Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 4502.

キラルなスルフィドの合成法が多段階に及ぶことが多い



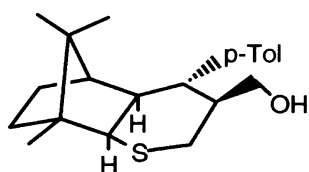
*JACS* **1996**, 118, 7004.



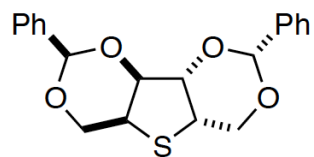
*J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4166.

*Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1077. *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, 2, 367.

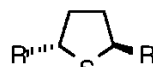
*Synlett* **1999**, 1328.



*Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 57.

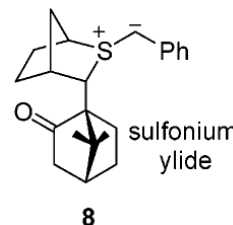


*Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5427.



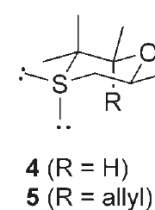
1: R = Me  
2: R = Et

*J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5620.



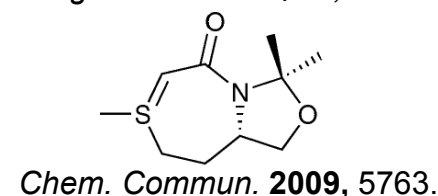
8

*JACS* **2003**, 125, 10926.

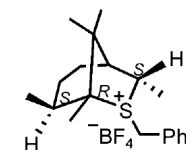


4 (R = H)  
5 (R = allyl)

*Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1657.



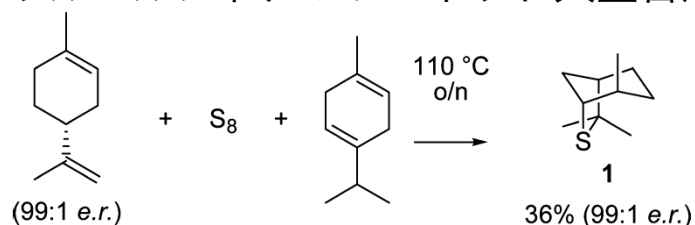
*Chem. Commun.* **2009**, 5763.



*Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2483.

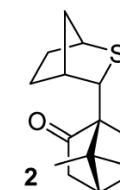
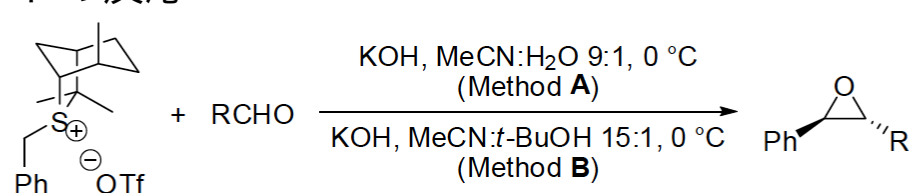
# This Work 1

## キラルスルフィドのワンポット大量合成



Original report: *JACS* **1959**, *81*, 3430.

## ベンジルスルホニウムイリドの反応



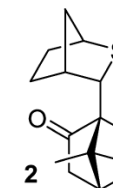
| Entry | Aldehyde                                     | Sulfide <b>1</b> |                 |                          |                          | Catalytic with Sulfide <b>2</b> <sup>d</sup> |                          |             | Stoichiometric with Sulfide <b>2</b> <sup>e</sup> |                          |             |
|-------|--|------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|-------------|---|--------------------------|-------------|
|       |  | Method           | Yield (%)       | <i>d.r.</i> <sup>a</sup> | <i>e.r.</i> <sup>b</sup> | Yield (%)                                    | <i>d.r.</i> <sup>a</sup> | <i>e.r.</i> | Yield (%)   | <i>d.r.</i> <sup>a</sup> | <i>e.r.</i> |
| 1     | Benzaldehyde                                 | A                | 77              | >95:5                    | 99:1                     | 87   | 98:2                     | 97:3        | 75  | 98:2                     | 99:1        |
| 2     | ( <i>E</i> )-PhCH=C(Me)CHO                   | A                | 84 <sup>c</sup> | >95:5                    | 98:2                     |  |                          |             |   |                          |             |
| 3     | ( <i>E</i> )-Cinnamaldehyde                  | A                | 88 <sup>c</sup> | >95:5                    | 99:1                     | 70 <sup>c</sup>                              | >98:2                    | 93.5:6.5    |   |                          |             |
| 4     | ( <i>E</i> )-Crotonaldehyde                  | A                | 86 <sup>c</sup> | >95:5                    | 97:3                     |  |                          |             | 72  | 98:2                     | 95:5        |
| 5     | <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CHO | B                | 62              | 93:7                     | 99:1                     | 58   | 88:12                    | 95:5        |   |                          |             |
| 6     | <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO  | B                | 56              | 91:9                     | 99:1                     | 46   | 75:25                    | 94.5:5.5    | 58  | 60:40                    | 95:5        |

<sup>a</sup> *trans:cis*. <sup>b</sup> Determined by chiral HPLC. <sup>c</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR with an internal standard; <sup>d</sup> Obtained using sulfide **2** as a catalyst (5-20 mol%); see Aggarwal, V. K.; Alonso, E.; Bae, I.; Hynd, G.; Lydon, K. M.; Palmer, M. J.; Patel, M.; Porcelloni, M.; Richardson, J.; Stenson, R. A.; Studley, J. R.; Vasse, J.-L.; Winn, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10926 and Aggarwal, V. K.; Aragoncillo, C.; Winn, C. L. *Synthesis* **2005**, 1378 for details. <sup>e</sup> Obtained using the benzyl sulfonium salt derived from sulfide **2** with method A, see Aggarwal, V. K.; Bae, I.; Lee, H.-Y.; Richardson, J.; Williams, D. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3274.

# This Work 2

## アリルスルホニウムイリドの反応

| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                           | Sulfide 1 |                        |                          | Sulfide 2 <sup>g</sup> |                        |                          |             |
|-----------------|----------------|--|-----------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-------------|
|                 |                |  | Method    | Yield (%) <sup>a</sup> | <i>d.r.</i> <sup>b</sup> | <i>e.r.</i>            | Yield (%) <sup>a</sup> | <i>d.r.</i> <sup>b</sup> | <i>e.r.</i> |
| H <sup>c</sup>  | Ph             | Ph                                       | A         | 65                     | 80:20                    | 85:15 <sup>d</sup>     |                        |                          |             |
| Me <sup>c</sup> | Ph             | Ph                                       | A         | 97                     | >95:5                    | 99:1 <sup>d</sup>      | 96                     | 96:4                     | 95:5        |
| Me <sup>e</sup> | H              | Ph                                       | A         | 80                     | >95:5                    | 99:1 <sup>d</sup>      | 37                     | 97:3                     | 98.5:1.5    |
| Me <sup>c</sup> | Ph             | <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | B         | 77                     | >95:5                    | 98:2 <sup>d</sup>      |                        |                          |             |
| Me <sup>e</sup> | H              | <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | B         | 77                     | >95:5                    | 97:3 <sup>f</sup>      |                        |                          |             |

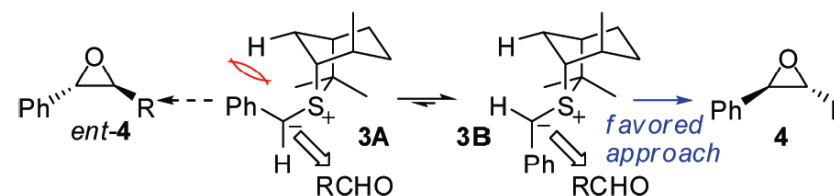


<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR with an internal standard. <sup>b</sup> *trans*:*cis*. <sup>c</sup> X = BF<sub>4</sub>. <sup>d</sup> Determined by chiral HPLC. <sup>e</sup> X = OTf. <sup>f</sup> Determined by chiral GC.

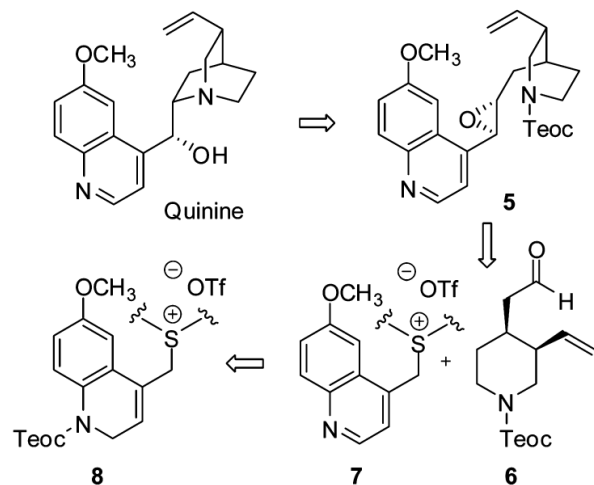
<sup>g</sup> Obtained using allylic sulfonium salt derived from sulfide **2** using method A, see Aggarwal, V. K.; Bae, I.; Lee, H.-Y.; Richardson, J.; Williams, D. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3274.

## ベンジルスルホニウムイリドの反応によるアジリジン合成選択性の起源

|   | R  | yield (%) | <i>trans</i> / <i>cis</i> | <i>e.r.</i> <sup>a</sup> |
|---|--|-----------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | Ph   | 72        | 85:15                     | 99:1                     |
| 2 | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 63        | 86:14                     | 99:1                     |
| 3 | <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 65        | 75:25                     | 99:1                     |
| 4 | <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 80        | 83:17                     | 99:1                     |
| 5 | ( <i>E</i> )-PhCH=CH                       | 78        | >99:1                     | 98:2                     |
| 6 | ( <i>E</i> )-TMSCH=CH                      | 78        | 87:13                     | 99:1                     |



# This Work 3

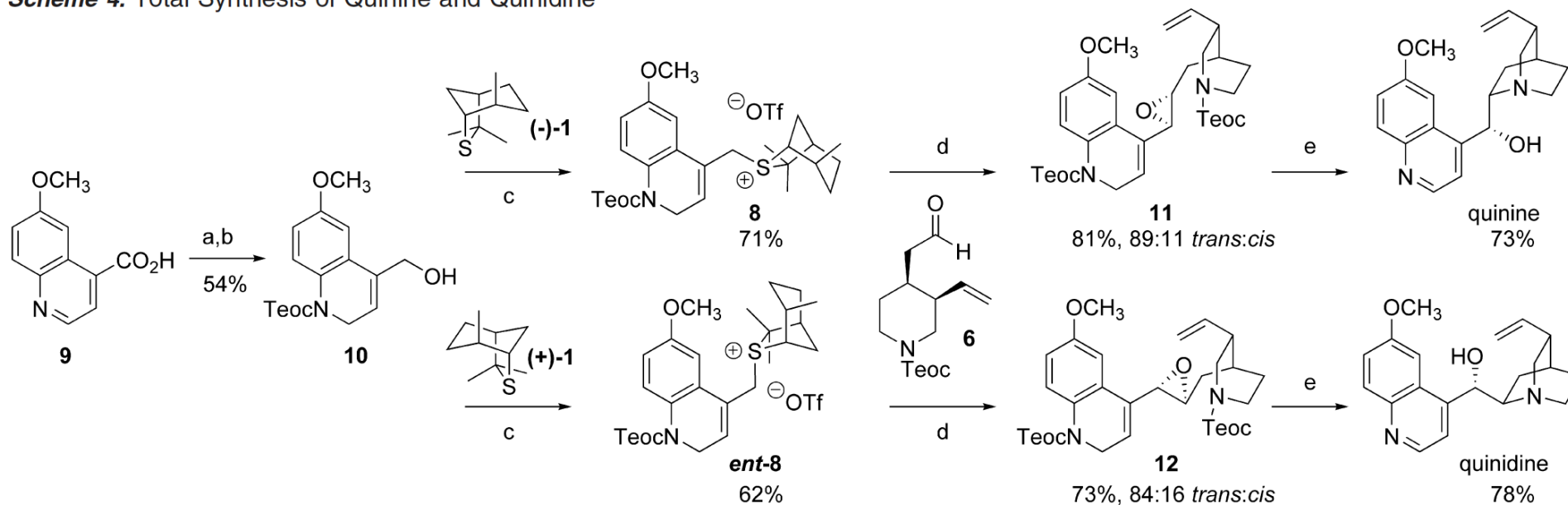


合成戦略

Teoc :

Wikipediaにキニーネの全合成に関する面白い話が・・・

**Scheme 4.** Total Synthesis of Quinine and Quinidine<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Reagents and conditions: (a)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , THF, r.t. 16 h, 69%; (b)  $\text{TMS}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , triphosgene,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF, r.t. 1 h, followed by  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , r.t. 4 h, 79%; (c) 2,6-di-*tert*-butylpyridine,  $\text{Ti}_2\text{O}$ , sulfide (–)-**1**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-45^\circ\text{C}$  to r.t. 16 h, 71% (**8**), and sulfide (+)-**1**, 62% (**ent-8**); (d)  $\text{KOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$  15:1,  $0^\circ\text{C}$ , 24 h, 81%, 89:11 *trans:cis*, (**11**), 73%, 84:16 *trans:cis* (**12**); (e)  $\text{CsF}$ , DMF, MW,  $180^\circ\text{C}$ , 15 min, then stir under  $\text{O}_2$ , r.t. 24 h, 73% quinine, 78% quinidine.



# レポート課題について

s-またはp-ブロック元素の化合物に関する過去5年以内の論文を読み、  
以下の点に関してA4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、  
**WORDおよびPDFの両方を8/15までに山下へemailで提出(学籍番号と名前を明記のこと)**  
**makoto@oec.chem.chuo-u.ac.jp**  
**(email提出後には一日以内に山下より返信します。無ければ届いていないので成績がつきません。)**  
各項目は後ろに行けば行くほど重要

- ・ 論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？  
要点を整理してまとめる。TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明でもOK
- ・ この論文において得られた結果は何か？
- ・ この論文において何がこれまでの報告と違うのか？
- ・ それはどのような工夫によって得られたものか？
- ・ 得られた結果を説明するための実験は他に考えられるか？
- ・ **自分ならこの論文に何を足してさらに次のアプローチを考えるか？**  
**またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文から探して**  
**実現可能性に関して論ぜよ**

ただし他の人と論文が重なってはいけない。  
**読むべき論文を決定した時点で山下へメールして重複の有無を確認すること。(学籍番号と名前を明記)**  
早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。  
ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションはもちろんOKですが  
最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

成績評価は出欠代わりの小テストに加えて  
レポート内容の論理性・妥当性を判定して絶対評価でつけます  
(=全員Sも全員Dもありうる)