

医薬化学 1

遷移金属触媒化学の基礎

2019 年度 A1 前半 (9/26, 10/3, 10/10, 10/17) : 合成・金井担当

木曜 2 限 10:25~12:10 (10/17 は 10:25~11:15)

スケジュール

- 9月26日 触媒の概念、遷移金属と配位子の結合、Cu 触媒による共役付加と Pd 触媒による Wacker 酸化：金属- π 錯体
- 10月3日 Pd 触媒によるクロスカップリング反応と応用：熊田-玉尾-Corriu, 小杉-右田-Stille, 根岸, 鈴木-宮浦, 檜山, 菌頭 coupling
- 10月10日 Pd 触媒によるクロスカップリング反応と応用：Heck 反応, 辻-Trost 反応
- 10月17日 オレフィンメタセシス、触媒化学と生命科学の接点

表 1・1 遷移金属の酸化数と d 電子数との関係

族番号	6	7	8	9	10	11
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
酸化数	d 電子数					
0	6	7	8	9	10	11
I	5	6	7	8	9	10
II	4	5	6	7	8	9
III	3	4	5	6	7	8
IV	2	3	4	5	6	

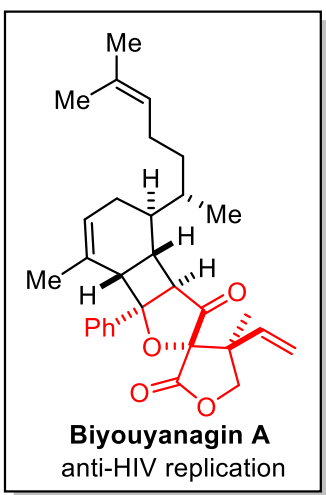
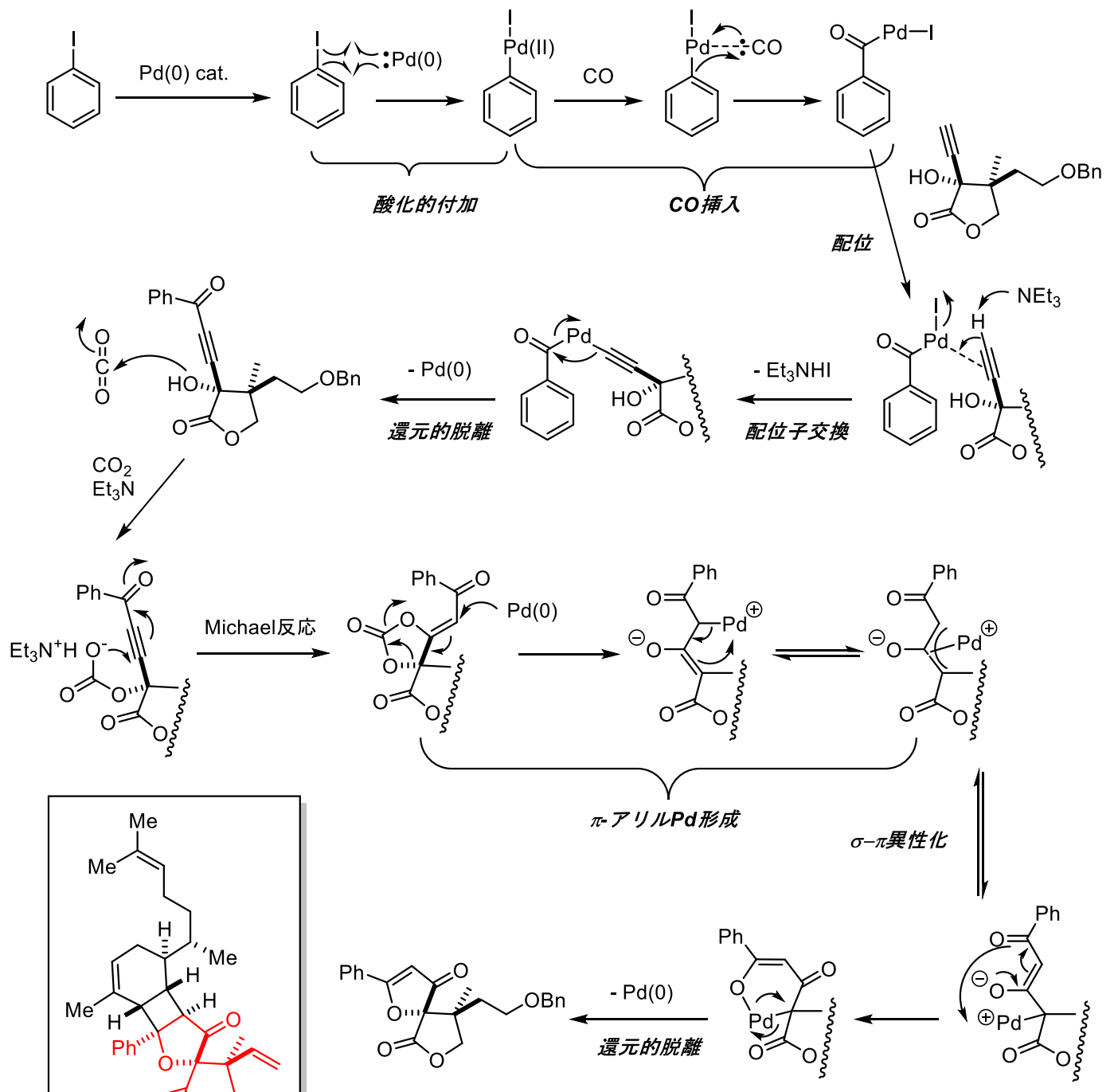
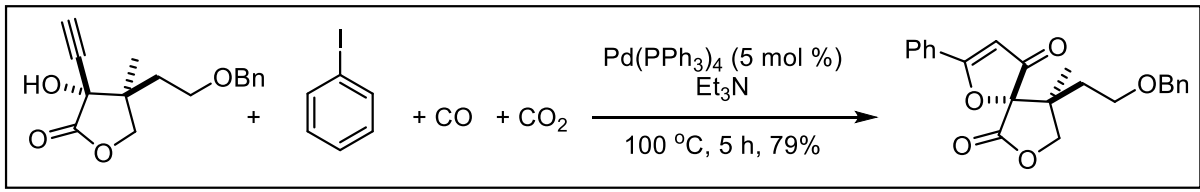
表 1・2 電子数 16 および 18 の錯体

錯体	酸化数	配位数	金属からの d 電子数	配位子からの電子数	全電子数
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	0	4	Pd(0) 10	4(PPh_3) $2 \times 4 = 8$	18
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	II	4	Pd(II) 8	2(Cl), 2(PPh_3) $2 \times 4 = 8$	16
$\text{Ni}(\text{cod})_2$	0	4	Ni(0) 10	4(二重結合) $2 \times 4 = 8$	18
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0	4	Ni(0) 10	4(CO) $2 \times 4 = 8$	18
Cp_2Fe フェロセン	II	6	Fe(II) 6	2(Cp アニオン), 4(二重結合) $2 \times 6 = 12$	18
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0	5	Fe(0) 8	5(CO) $2 \times 5 = 10$	18
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	0	6	Mo(0) 6	6(CO) $2 \times 6 = 12$	18
$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ (カルベン) Grubbs 触媒	II	5	Ru(II) 6	2(Cl), 2(PCy_3), カルベン $2 \times 5 = 10$	16
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ Wilkinson 錯体	I	4	Rh(I) 8	Cl, 3(PPh_3) $2 \times 4 = 8$	16

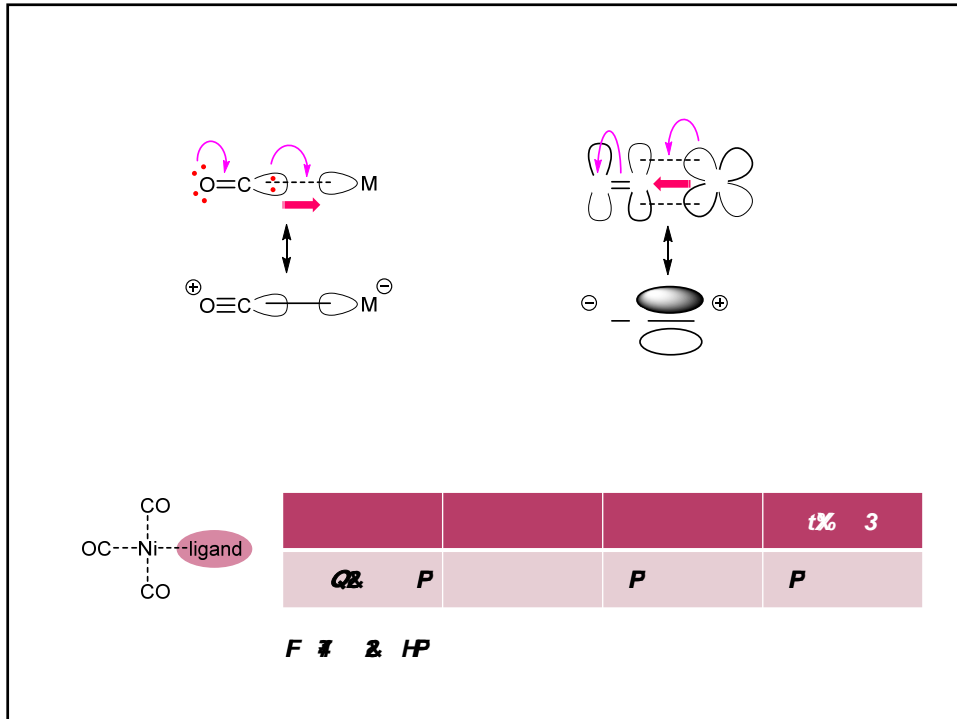
医薬化学 1 金井担当分

「遷移金属触媒化学の基礎」キーワード

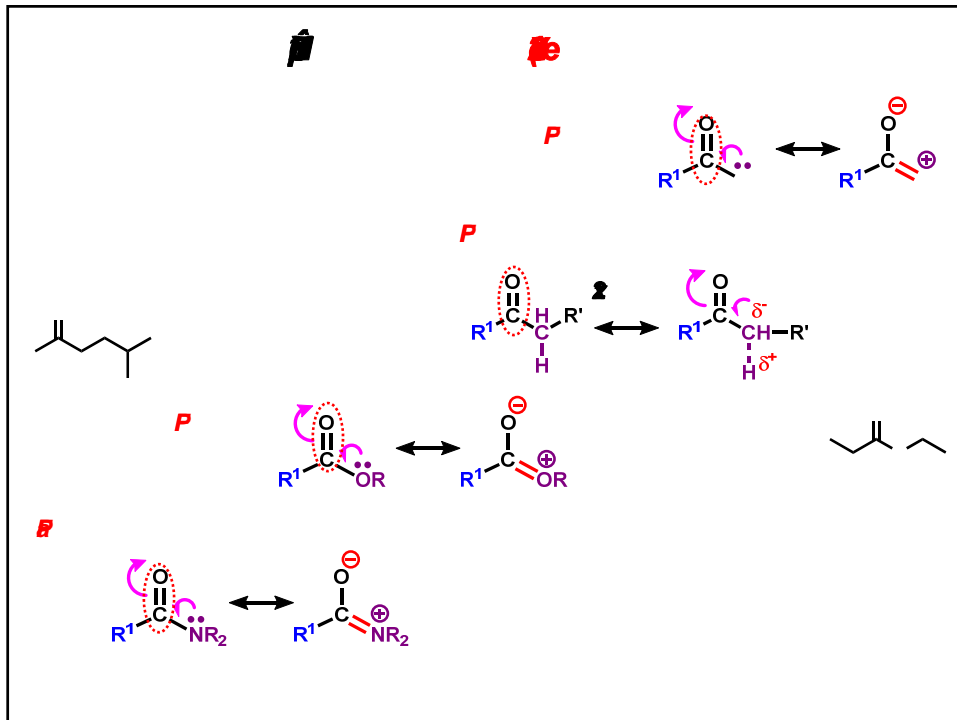
1. 遷移金属と配位子の結合
オクテット則、18 電子則、逆供与 (back donation)、Tolman のパラメーター
2. Cu 触媒による共役付加：逆供与型金属-オレフィン錯体
金属交換 (transmetalation)、アート錯体、d- π^* 錯体、野依 3 成分プロスタグランジン合成、
3. Pd 触媒による Wacker 酸化：供与型金属-オレフィン錯体 2
 β -ヒドリド脱離、還元的脱離、化学選択性 (末端 C=C 選択的)、ヒドロホウ素化
4. Pd 触媒によるクロスカップリング反応
熊田-玉尾-Corriu coupling, 小杉-右田-Stille coupling, 根岸 coupling, 鈴木-宮浦 coupling, 檜山 coupling, 菌頭 coupling、酸化的付加、金属交換、還元的脱離
5. Heck 反応
酸化的付加、*syn*-オレフィン挿入、*syn*- β -ヒドリド脱離、還元的脱離、立体化学、連続反応、カルボニル化反応、CO 挿入
6. π -アリル Pd を経由するアリル化反応
辻-Trost 反応、酸化的付加、異性化、 π -アリルパラジウム中間体、ソフト/ハード求核剤、アリル炭酸エステル、塩基、Curtius 転位
7. オレフィンメタセシス
Grubbs 触媒、Schrock 触媒、メタルカルベノイド、重合、ROMP、[2+2]環化、逆[2+2]



10 events in one pot !



ö



i