

目 次

まえがき i

序 論——超原子価化合物秋葉欣哉... 1

- 1 3中心4電子結合(超原子価結合) 3 文 献 5
- 2 何が本質的に新規なのか 5

I 有機典型元素化合物における超原子価の役割と特徴

1 超原子価を有する有機典型元素化合物の構造と反応の特徴

.....秋葉欣哉, 山本陽介... 9

- 1 はじめに 9
 - 2 2配位超原子価典型元素化合物 10
 - 3 3配位の超原子価有機典型元素化合物 11
 - 4 4配位の超原子価有機典型元素化合物 20
 - 5 5配位の超原子価有機典型元素化合物 23
 - 6 6配位の超原子価有機典型元素化合物 32
 - 7 7配位以上の超原子価典型元素化合物 35
- 文 献 36

2 超原子価を有するカルコゲニド化合物の合成と反応性

.....古川尚道, 佐藤総一... 41

- 1 炭素リガンドのみをもつ高配位カルコゲン化合物 41
 - 2 カルコゲン原子間の空間相互作用を利用した高配位化合物 50
 - 1.1 テトラアリアルカルコゲヌラン 42
 - 2.1 空間相互作用によるジカチオン化合物 50
 - 不安定反応中間体としてのテトラアリアルカルコゲヌラン 42/単離可能なテトラアリアルカルコゲヌラン 43/その他の炭素リガンドのみを有する高配位カルコゲン化合物 46
 - 2.2 3つのカルコゲン原子をもつ高配位ジカチオン化合物 51
 - 1.2 炭素リガンドのみをもつ高配位カルコゲン化合物の挙動および反応性 46
 - 2.2 硫黄, セレン原子をもつ高配位ジカチオン化合物 51/窒素酸素原子をもつ高配位カルコゲンジカチオン化合物 52
 - テトラフェニルカルコゲヌランのリガンドカップリング反応 46/テトラアリアルカルコゲヌランの溶液中での挙動と擬回転 47/炭素リガンドのみを有する高配位カルコゲン化合物の反応性 48
 - 2.3 その他の高配位カルコゲンジカチオン化合物 52
 - 2.4 分子軌道法を用いた高配位カルコゲンジカチオン化合物の理論的考察 52
- 文 献 53

3 超原子価をもつ有機ケイ素およびリン化合物の合成と化学的挙動川島隆幸...57	
1 高配位ケイ素化合物の合成 58	イリドの還元反応 67/渡環相互作用による合成 68/環化脱水反応を用いた合成 68
1.1 5配位ケイ素化合物 58	
1.2 6配位および7配位ケイ素化合物 60	
2 高配位ケイ素化合物の化学的挙動 61	3.2 6配位および7配位リン化合物の合成 69
2.1 疑似回転 61	6配位化合物 69/7配位リン化合物 69
2.2 高配位ケイ素化合物の反応 63	
ハロゲン化反応 63	
2.3 酸化反応 63	3.3 光学活性化化合物の合成 70
2.4 求核試剤との反応 63	4 高配位リン化合物の反応 71
2.5 その他の反応 64	5 5配位1,2-オキサホスフェタンおよび1,2-オキサシレタニドの合成と反応 72
3 高配位リン化合物の合成と反応性 66	5.1 5配位1,2-オキサホスフェタン 72
3.1 5配位リン化合物の合成 66	5.2 5配位1,2-オキサシレタニド 73
ホスホニウム塩と求核剤 66/ホスファイト, ホスホナイト, ホスフィナイトおよびホスフィンの酸化的付加 67/リン	文 献 74
4 スルフランおよびホスホランのリガンドカップリング大饗 茂...79	
1 ハイパーバレントの硫黄原子上のリガンドカップリング反応 81	3 他の原子上のリガンドカップリング反応 89
2 ハイパーバレントのリン原子上のリガンドカップリング反応 86	文 献 89
5 典型元素ポルフィリンの化学山本陽介, 秋葉欣哉...93	
1 アルカリ金属(1族)ポルフィリン 96	4 14族元素ポルフィリン 103
2 アルカリ土類金属(2族)ポルフィリン 98	5 15族元素ポルフィリン 105
3 13族元素ポルフィリン 99	文 献 109
6 高周期典型元素化合物の特徴——理論的考察永瀬 茂...113	
1 原子軌道の周期的傾向 113	5 不飽和化合物 119
2 結合の基本形 115	6 多面体化合物 120
3 結合距離と結合の強さ 116	7 置換基の効果 121
4 超原子価化合物 117	文 献 123

II 超原子価化合物の合成反応への応用

7 超原子価化合物を用いる合成反応の開発とその特徴玉尾皓平, 年光昭夫...127	
1 反応形成の概観 127	応 113
2 高配位ケイ素化合物を用いる有機合成反	2.1 シリル基の水酸基による置換反応 113

- | | |
|---|--|
| 2.2 高配位アリルシランの反応 134 | 2.7 高配位ケイ素ヒドリドによる還元反応 141 |
| 2.3 パラジウム触媒によるクロスカップリング反応 136 | 2.8 5配位フルオロシリカートによるフッ素化反応 143 |
| 2.4 ケイ素を含む4員環内の炭素活性 137 | 2.9 高配位ケイ素化合物を経由するジシランおよびシリルスタンナンの反応 144 |
| 2.5 6配位有機ペンタフルオロシリカートからの電子移動機構による反応 138 | 文 献 145 |
| 2.6 高配位ケイ素によるエノールシリルエーテルの活性化 138 | |

8 超原子価有機アンチモンおよびビスマス化合物を用いる有機合成

.....侯野善博, 鈴木仁美...149

- | | |
|------------------------------|--------------------|
| 1 超原子価有機アンチモン化合物を用いる有機合成 151 | 機合成 156
文 献 161 |
| 2 超原子価有機ビスマス化合物を用いる有 | |

9 テルル-リチウム交換反応の合成化学的応用とアート型中間体の

生成ならびに構造神戸宣明, 園田 昇...167

- | | |
|---|--|
| 1 テルル-リチウム交換反応によるアルキル, アルケニル, アルキニル, アリールリチウム類の生成と合成化学的利用 168 | 4.2 カルバモイルリチウム類の生成 173 |
| 2 Te-Li 交換反応によるベンジル, アリル, プロパルギルリチウム類の生成 169 | 5 テルル-メタル交換反応を利用する種々の典型有機金属化合物の生成と利用 173 |
| 2.1 ベンジルリチウム類の生成とその利用 169 | 5.1 1族および2族有機金属化合物の生成 173 |
| 2.2 アリルリチウム類の生成 170 | 5.2 有機アルミニウムおよび亜鉛化合物の生成 174 |
| 2.3 アレニルおよびプロパルギルリチウム類の生成 170 | 5.3. アルケニルプラートの生成と利用 174 |
| 3 ヘテロ元素官能基を有するメチルリチウム類の生成と利用 171 | 6 Se-Li および S-Li 交換反応 175 |
| 4 カルボニルリチウム類の生成と利用 172 | 7 交換反応速度およびアート錯体中間体 175 |
| 4.1 アシルおよびアロイルリチウム類の生成 172 | 7.1 交換反応速度 175 |
| | 7.2 アート錯体中間体 176 |
| | 文 献 178 |

10 超原子価ヨウ素反応剤を活用する有機合成落合正仁...181

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| 1 3価ヨウ素置換基の超脱離能 181 | (III)クライゼン転位 188 |
| 2 アルケニルヨードニウム塩 183 | 4 アルケニルヨードニウム塩 191 |
| 2.1 合成法 183 | 4.1 合成法 191 |
| 2.2 アルケニルヨードニウム塩の求核置換反応 183 | 4.2 アルケニルヨードニウム塩の Michael 型付加反応 191 |
| 2.3 アルキリデンカルベン発生反応 186 | 文 献 192 |
| 3 アレニルヨードガンの発生と還元的ヨウ素 | |

11 活性酸素増産剤としての超原子価化合物のデザイン・合成・

生物活性評価 長野哲雄, 廣部雅昭...195

- 1 はじめに 195
 - 1.1 活性酸素について 195
 - 1.2 ヘテロペンタレン化合物のスーパーオキシド増産剤仮説 196
- 2 超原子価化合物ヘテロペンタレンのスーパーオキシド増産活性と生物活性 197
 - 2.1 1,6,6a-トリチア-3,4-ジアザペンタレン 197
 - 2.2 1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン 197
 - 1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン化合物の酸化還元電位 198/1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン化合物の大腸菌増殖に対する効果 199/1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン化合物の生物活性に対する考察 200
 - 2.3 修飾可能な新規1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン誘導体 200
 - 新規1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン誘導体の合成 201/新規1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン誘導体の酸化還元電位 202/新規1,6-ジオキサ-6a-チア-2,5-ジアザペンタレン誘導体の生物活性 202
- 3 なぜ超原子価化合物はスーパーオキシド増産能をもつのか 203
- 4 おわりに 205
- 文 献 205

III 異常原子価典型元素化合物と遷移金属化合物の接点

12 遷移金属錯体と超原子価典型元素化合物 中村 晃...209

- 1 5族有機金属錯体 209
- 2 5族アミド錯体とジチオカルバマト錯体 212
- 3 カルボン酸塩と硝酸塩 213
- 4 アルコキシ錯体とチオラト錯体 214
- 5 3員環キレート錯体 216
- 6 4員環キレート錯体 217
- 7 ポルフィリナト錯体 217
- 8 結 論 217
- 文 献 218

13 メタラペンタレン骨格を有する新規金属錯体の構造 岩崎不二子...219

- 1 メタラペンタレン骨格構造 219
- 2 カルベン錯体の配位子交換 224
- 3 嵩高い側鎖 R 226
- 4 側鎖にカルボニル基がある場合 227
- 5 出発物質の半経験的分子軌道計算と反応経路 229
- 文 献 232

14 低原子価ケイ素, ゲルマニウム, スズおよび鉛化学種を配位した

遷移金属錯体 荻野 博...235

- 1 はじめに 235
- 2 2価の14族元素化学種を配位した錯体の化学 235
 - 2.1 2価の14族元素化学種 236
 - 2.2 ゲルミレン, スタニレンおよびプルンビレン錯体の合成と性質 238
 - R₂Eと金属の結合 238/ゲルミレン錯体 239/スタニレン錯体 240/プルンビレン錯体 240
 - 2.3 シリレン錯体 241
 - シリレン錯体の模索時代 241/塩基で安定化されたシリレン錯体 242/塩基をもたないシリレン錯体 246
 - 2.4 シリレン錯体とゲルミレン錯体 246
- 文 献 247

15 典型元素と遷移金属化合物の電子状態と反応性の類似性と相違点	古賀伸明	251
1 三方両錐5配位構造をもつ化合物の結合 251	ド化合物	256
2 脱離反応 252	5 アセチレンのビニリデンへの異性化にお ける触媒作用	259
3 オレフィン挿入反応 254	文 献	260
4 カルベン化合物——遷移金属錯体とイリ		
ABSTRACTS : Chemistry of Hypervalent Organic Compounds		263
索 引		269
著者紹介 250, 262		