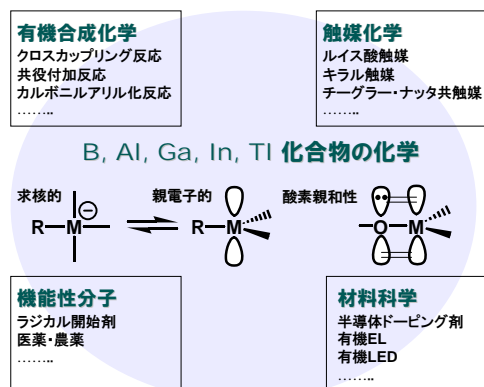


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	9. 有機典型元素化学
中項目	9-2. 13 族元素化学
小項目	9-2-1. B, Al, Ga, In, Tl

### 概要（200字以内）

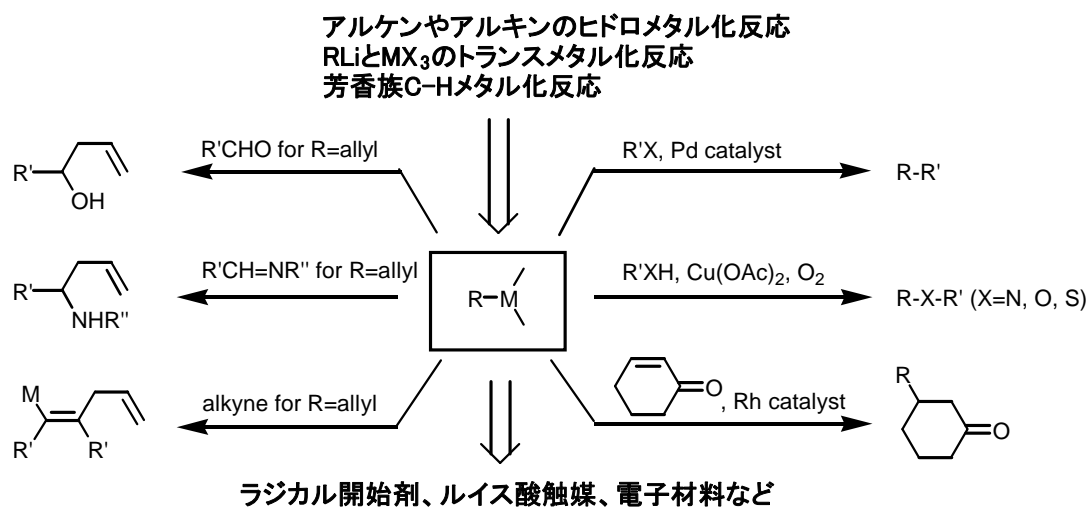
13族有機金属化合物はヒドロメタル化反応、トランスメタル化反応、芳香族C-H結合メタル化反応などで合成される。これらの化合物はオクテット未充足であり高いルイス酸性和酸素原子に対する高い親和性を有する。また、4配位錯体の有機基は求核性を示す。これらの性質を利用して、ルイス酸触媒、酸素で誘起されるラジカル開始剤、遷移金属触媒結合形成反応やカルボニルアルキル化反応における求核剤、半導体材料におけるドーピング剤などが開発されている。



### 現状と最前線

理論研究にはオクテットを拡大した5配位ホウ素錯体の合成と結合に関する理論研究がある。13族化合物の合成研究には、ヒドロメタル化法、トランスメタル化法、芳香族C-H結合メタル化法の開発がある。アルケンやアルキンに対するB, Al水素化物の付加反応はC-C多重結合の官能基化法として有機合成に利用されてきた。反応は最近触媒的付加反応に拡張され、不斉反応やジアステレオ選択的反応が触媒的に達成できるようになった。また、関連する研究にビスメタル化反応の開発があり、B-B, B-Si, B-Sn化合物のアルケンやアルキンに対する付加がPt, Pd, Rh触媒で達成されている。Tl(III)塩は芳香族C-H結合を直接メタル化することができ、芳香族化合物の官能基化法として利用されてきた。最近Ir触媒とB-BあるいはH-B化合物を用いるホウ素化反応が開発され、芳香族ボロン酸誘導体の直接合成が行われるようになった。有機合成反応への利用にはクロスカップリング反応の開発があり、PdあるいはNi触媒を用いるB, Al, Ga, In, Tl化合物と有機ハロゲン化物のC-Cカップリング反応が開発された。特に、有機ボロン酸の反応は鈴木カップリングと呼ばれ、基礎研究から工業的製造プロセスまで広範に利用されている。関連する研究にRh触媒共役付加反応の開発があり、キラル触媒を用いてB, Al, In化合物の不斉共役付加が達成された。また、芳香族ボロン酸を用いるN-H, O-H, S-H結合のアリール化反応が銅触媒で達成されている。アルキル剤としての利用にはアリル型B, Al, Ga, In化合物のC=O, C=N, C=C, C≡C結合に対する付加反応がある。特にアリル

型ホウ素化合物はカルボニル化合物のジアステレオ選択的アリル化剤として広範に利用されている。また、低塩基性かつ高い酸素親和性を示すアリル型 In 化合物は相当するハロゲン化合物と In 金属から容易に調製でき、多様な多重結合に付加反応を行う。ラジカル開始剤としての利用に  $\text{Et}_3\text{B}$  を用いた水中ラジカル反応の開発があり、1 3 属有機金属化合物の特性を利用した有機合成化学が広範に展開されてきた。触媒化学的利用には、キラル触媒を含むルイス酸型触媒が多数開発されている。材料科学的利用には、B, Ga 化合物の電子欠損性を利用した半導体ドーピング剤への利用が特筆される。



#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

現状では有機合成への利用が中心であるが、今後はこれに加えて材料科学的利用が広範に展開されると予測される。例えば、有機ボロン酸誘導体の医農薬品としての利用、光応答性 B-N あるいは Al-N 錯体、有機 In 錯体の青色有機 EL 材料としての利用などがある。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

有機ボラジンの製造法と超耐熱性 B-N 材料や半導体絶縁材料としての利用、高純度有機 Ga 化合物の製造法と高速デバイス半導体レーザー、超高輝度 LED、太陽電池などのオプトデバイスへの利用などが期待される。

#### キーワード

炭素-炭素結合形成反応、アリル化剤、ルイス酸触媒、ラジカル開始剤、電子材料

(執筆者：宮浦憲夫)