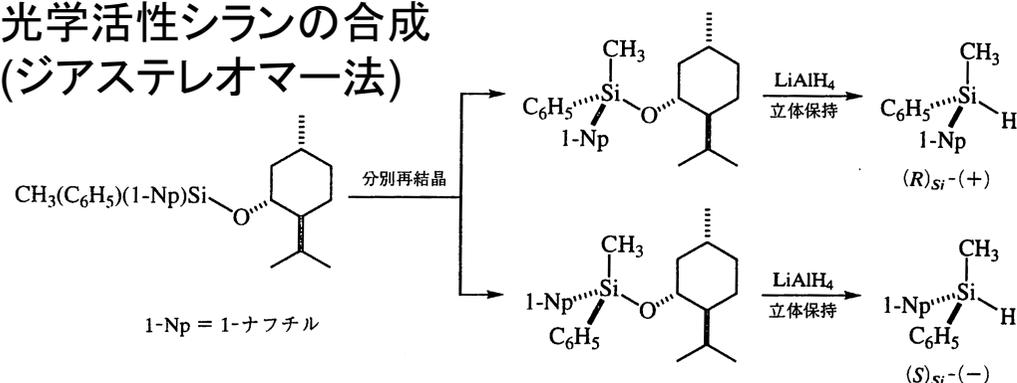


有機14族元素化合物の性質:置換反応

光学活性シランの合成 (ジアステレオマー法)



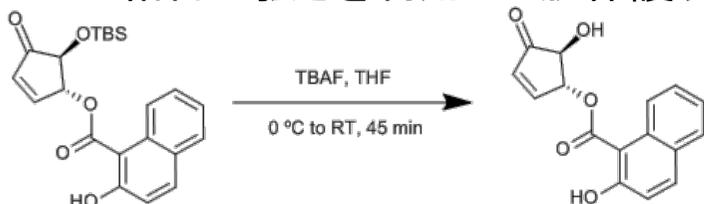
4配位14族元素(Si, Ge, Sn)化合物は四面体構造をとる

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

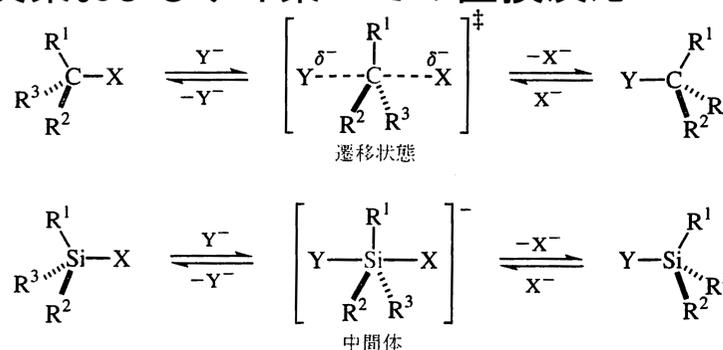
ケイ素化合物		炭素化合物	
結合	$D, \text{kJ mol}^{-1}$	結合	$D, \text{kJ mol}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{H}$	378	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	387
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$	473	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	335
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Br}$	402	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	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



TBAF: $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$
tetra(*n*-butyl)ammonium fluoride

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

→

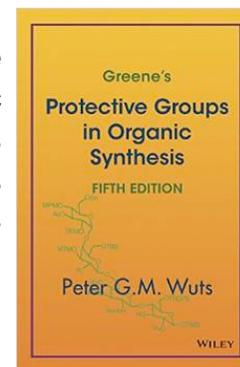
lone pairを持つ元素とSiの結合は
対応する炭素との結合より強い

→ (第2回資料p9参照)

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

Greene's Protective
Groups in Organic
Synthesis

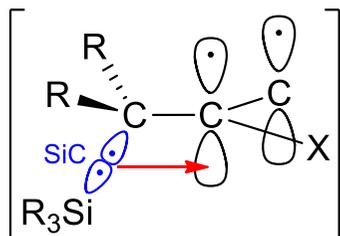
P. G. M. Wuts
John Wiley & Sons, 2014
ISBN: 1118057481



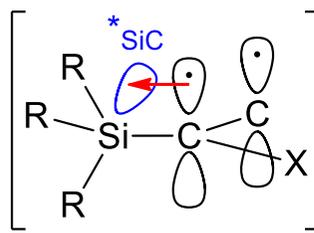
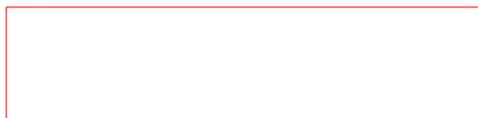
J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2050.

有機14族元素化合物の性質：置換基としての効果

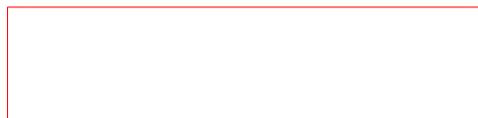
14族元素の置換基効果：超共役と負の超共役(第1回資料p21参照)



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)

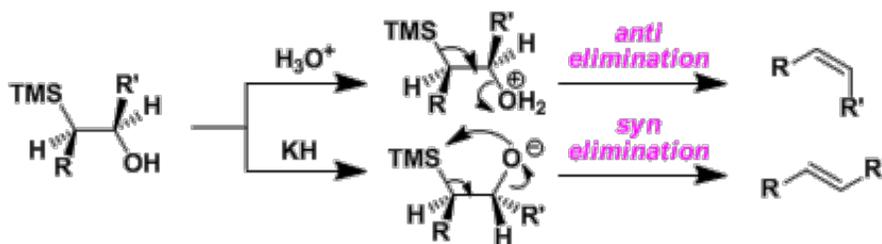


有機14族元素化合物の第1イオン化ポテンシャル

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

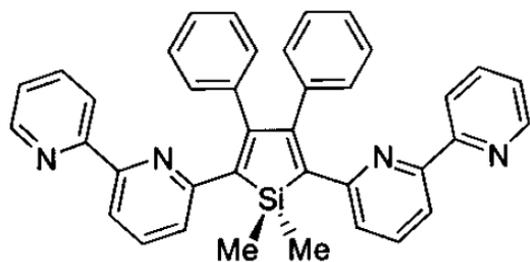


Petersonオレフィン化



<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

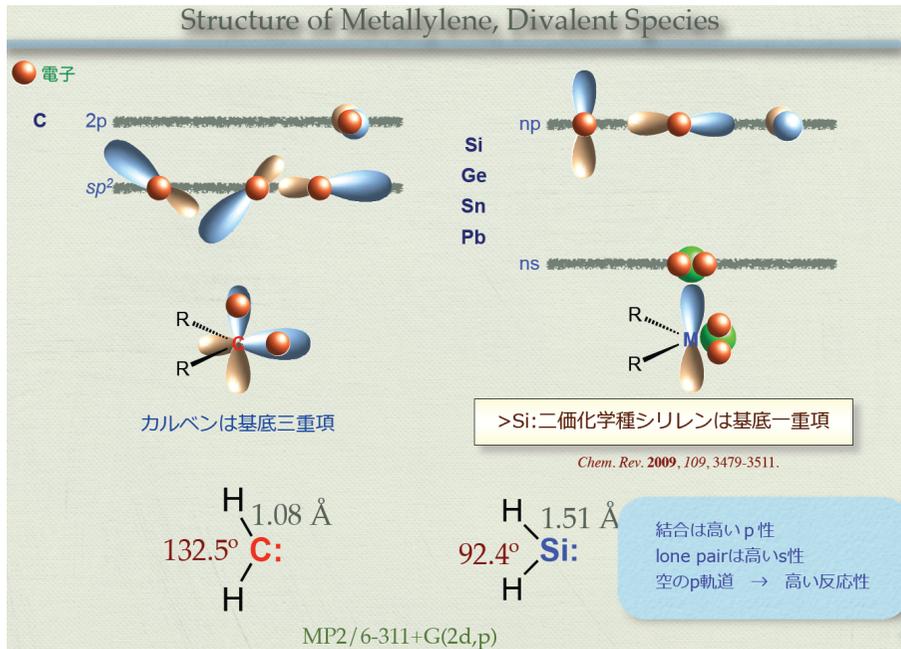


山口茂弘
名古屋大学教授

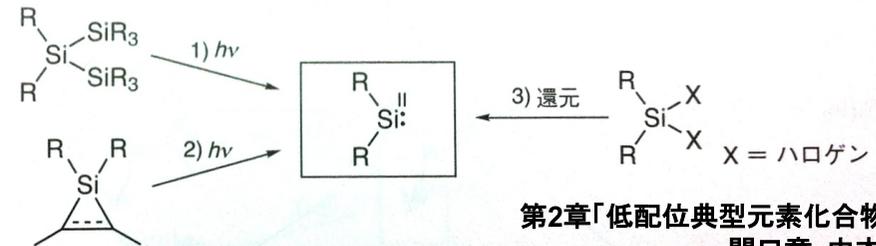
LG電子有機ELテレビ



14族元素高反応性化学種: 2価化学種



シリレンの合成法



第2章「低配位典型元素化合物の化学」

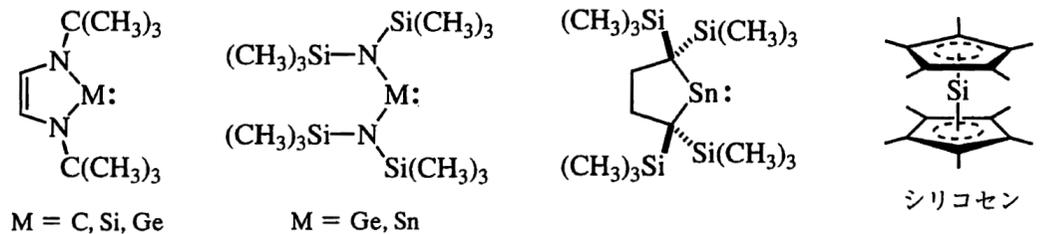
関口章・中本真晃 著

有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

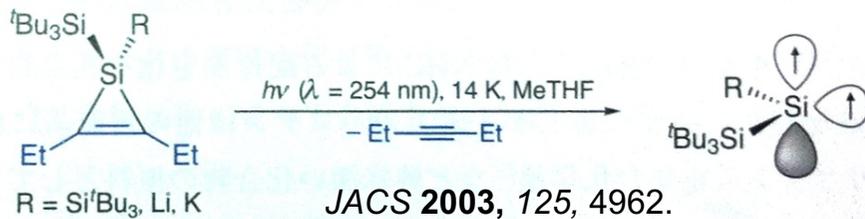
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

単離可能な安定シリレン

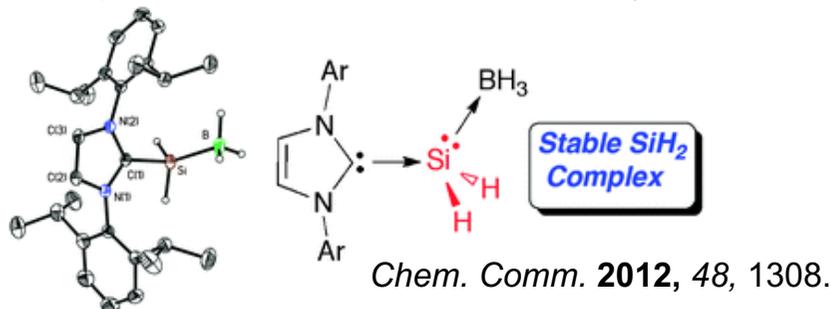


thanks to 笹森貴裕教授(名古屋市立大学)

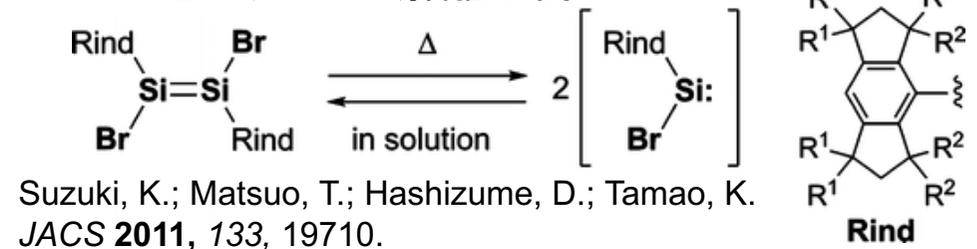
基底三重項シリレン



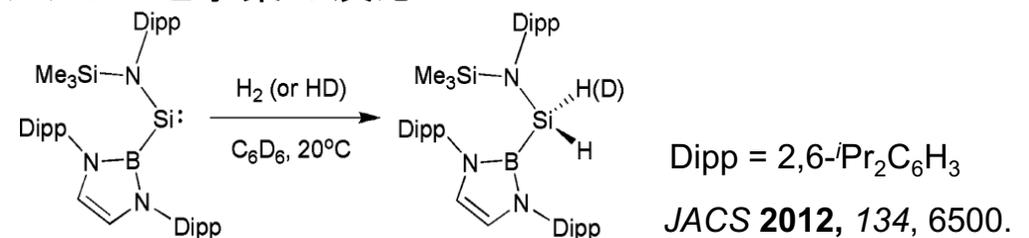
ルイス酸・ルイス塩基とシリレンの錯形成



ジシレンとシリレンの解離平衡

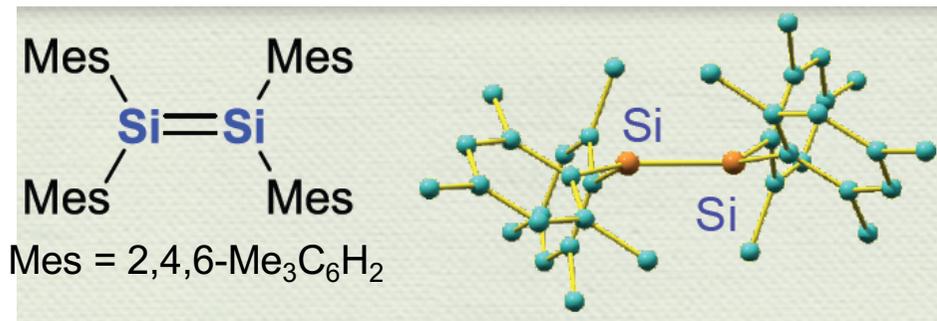


ジシレンと水素の反応

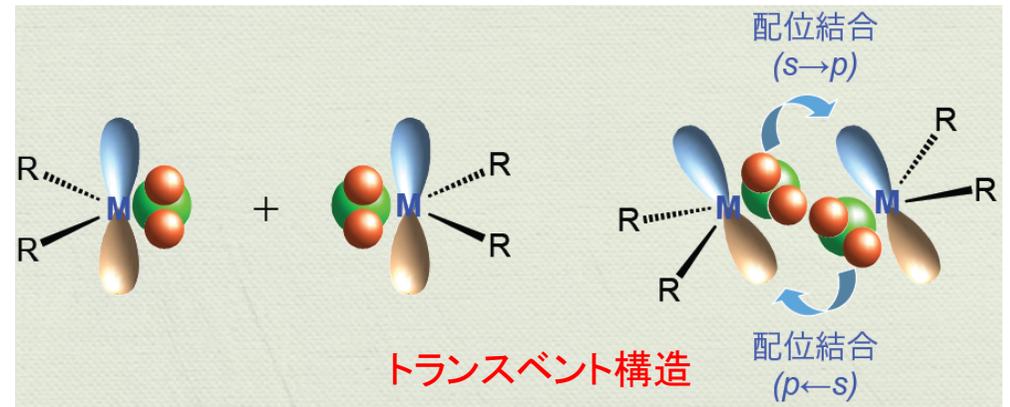


14族元素高反応性化学種：多重結合

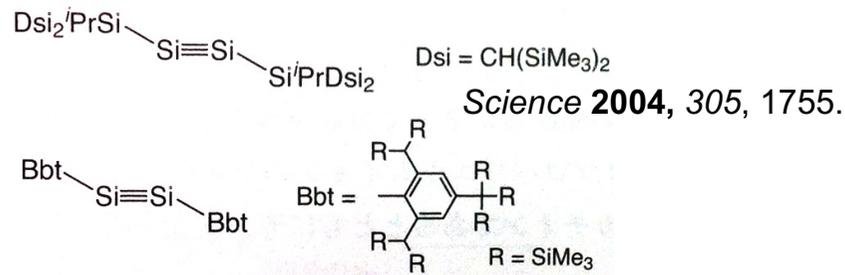
Si=Si二重結合化合物ジシレン



Science **1981**, 214, 1343.

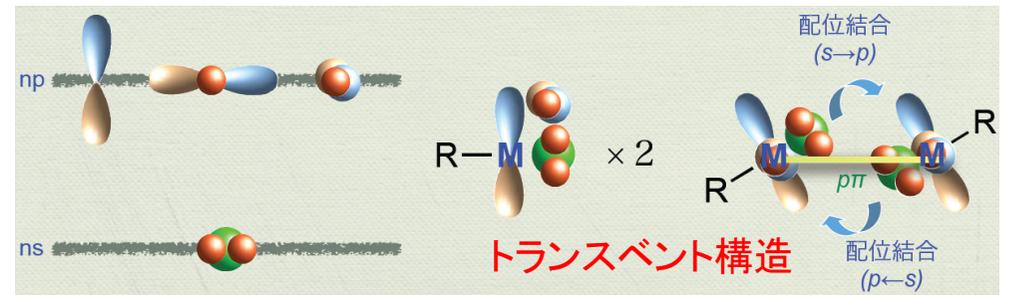


Si≡Si三重結合化合物ジシリン



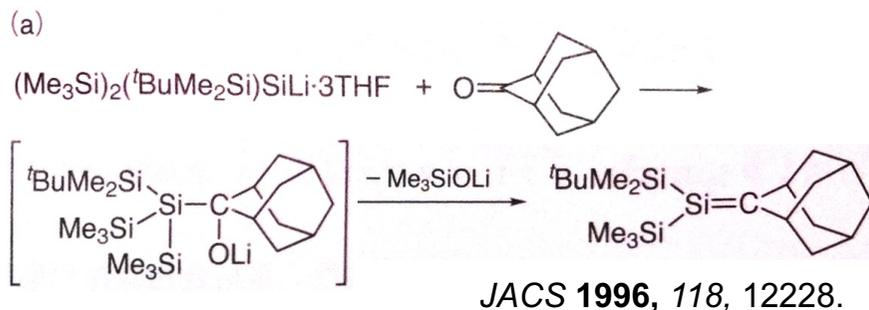
Science **2004**, 305, 1755.

JACS **2010**, 132, 2546.

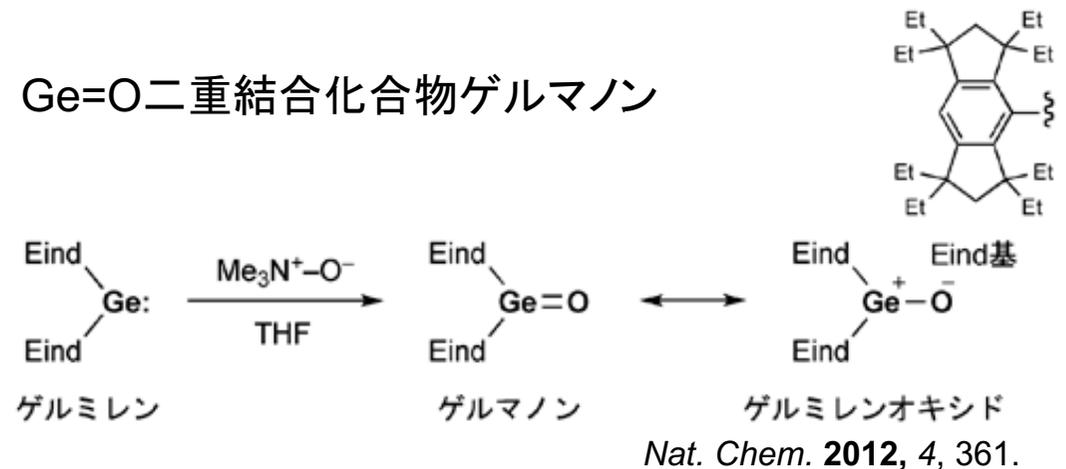


thanks to 笹森貴裕教授(名古屋市立大学)

Si=C二重結合化合物シレン

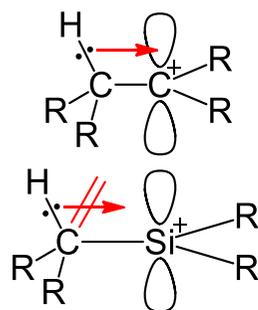


Ge=O二重結合化合物ゲルマノン



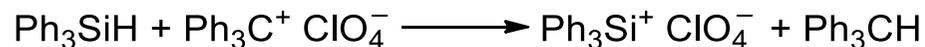
14族元素高反応性化学種:カチオン

シリルカチオンの不安定性



カルボカチオンでは
超共役による安定化があるが
シリルカチオンはSi-C結合が長いので
超共役による安定化を得にくい

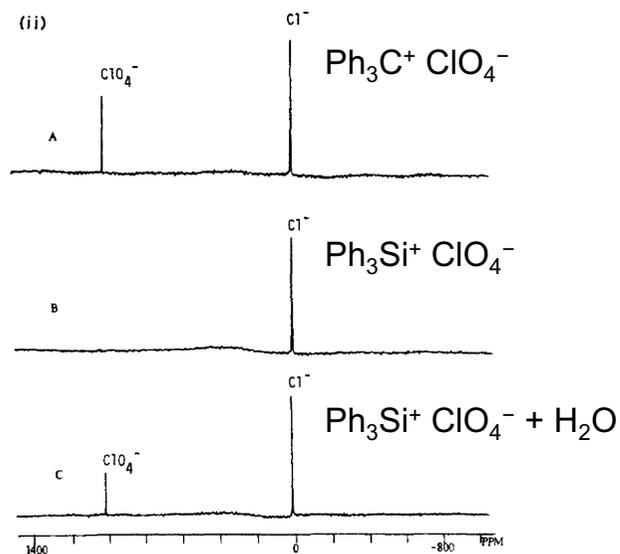
初期の研究: $\text{Ph}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$



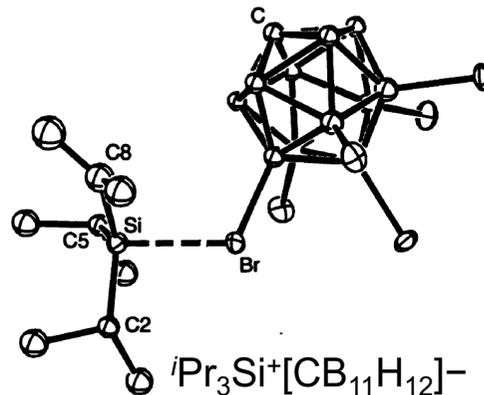
シリルカチオンが発生と主張

JACS 1986, 108, 2482.

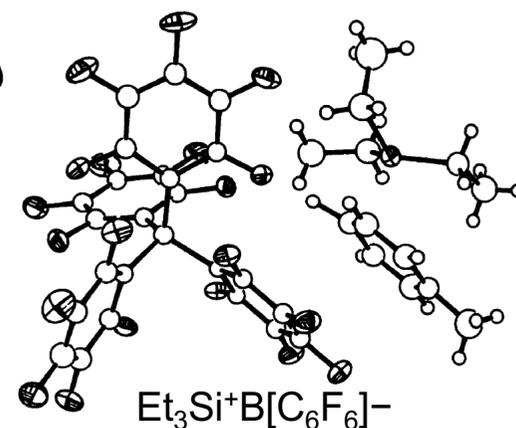
^{35}Cl NMRによるOlahらの反論



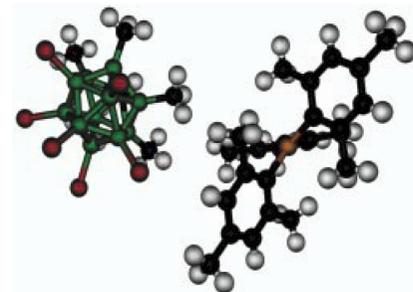
非配位性アニオンを用いる検討



Science 1993, 262, 402.

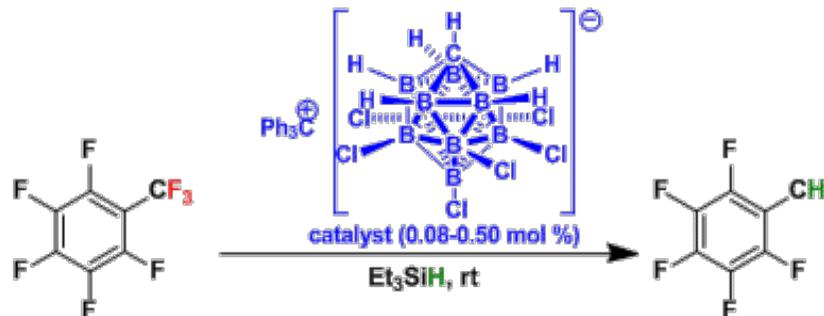


Science 1993, 260, 1917.



Science 2002, 297, 825.

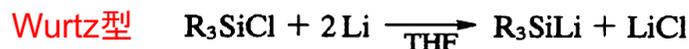
おまけ:シリルカチオン触媒による脱フッ素水素化



Science 2008, 321, 1188.

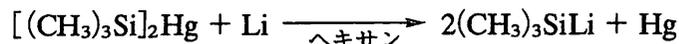
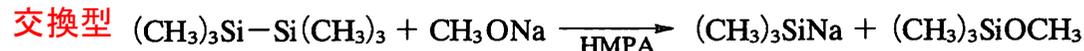
14族元素高反応性化学種：アニオン

シリルアニオン種の調製

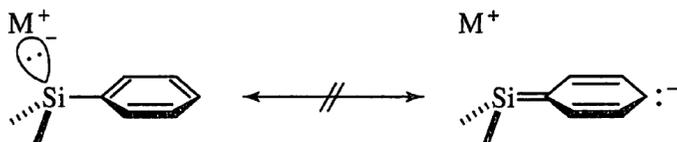


$R_3Si = C_6H_5(CH_3)_2Si, (C_6H_5)_2CH_3Si, (C_6H_5)_3Si, [(C_2H_5)_2N](C_6H_5)_2Si, \text{ など}$

金属-ハロゲン

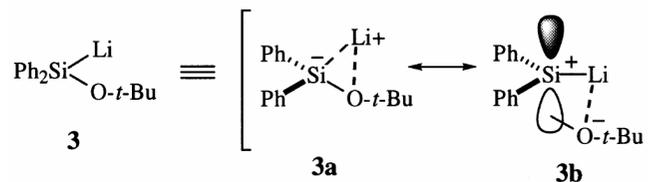


シリルアニオンの立体反転



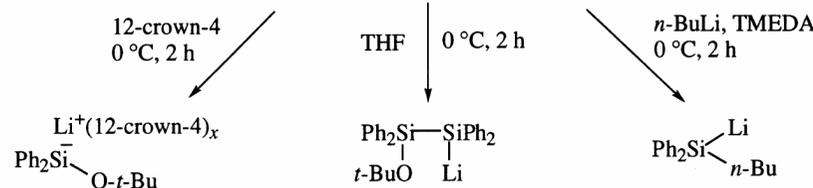
C=Si二重結合が不安定であるため
共鳴が書けず、立体は反転しにくい

シリレノイド：官能基化シリルアニオン

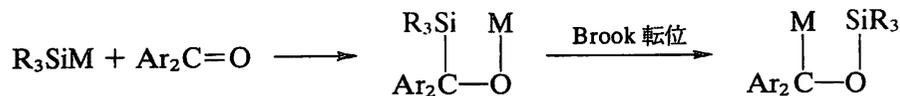


カルベノイドと同様に
求核性と求電子性を示す

Pure Appl. Chem.
1999, 71, 393.

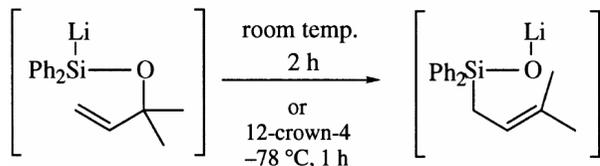


ケイ素の転位反応：Brook転位とsila-Wittig転位



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

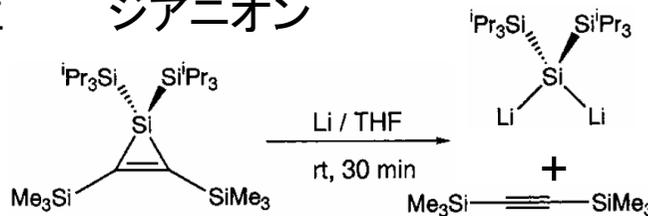
酸素アニオンから
炭素アニオン生成



JACS 1997, 119, 233.

ケイ素アニオンから
酸素アニオン生成
(sila-Wittig転位)

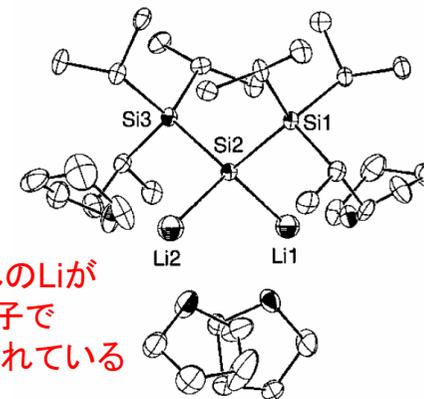
ジアニオン



JACS 1999, 121, 10231.

それぞれのLiが
THF2分子で
溶媒和されている

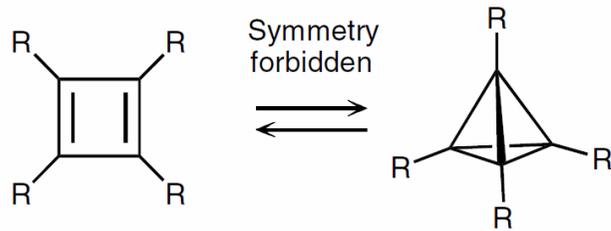
X線結晶構造解析



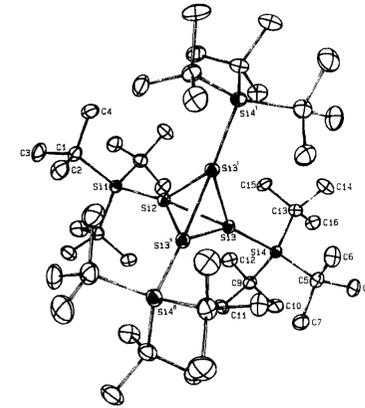
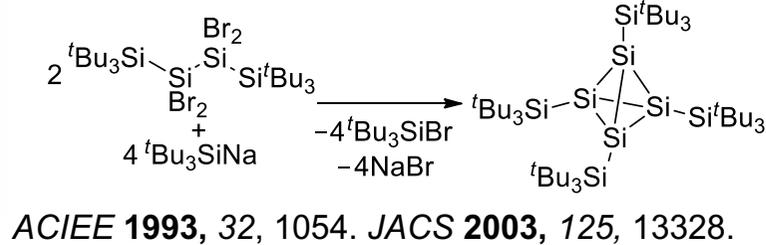
ケイ素と炭素の違い：大きなケイ素は
アニオン電荷を非局在化しやすい

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

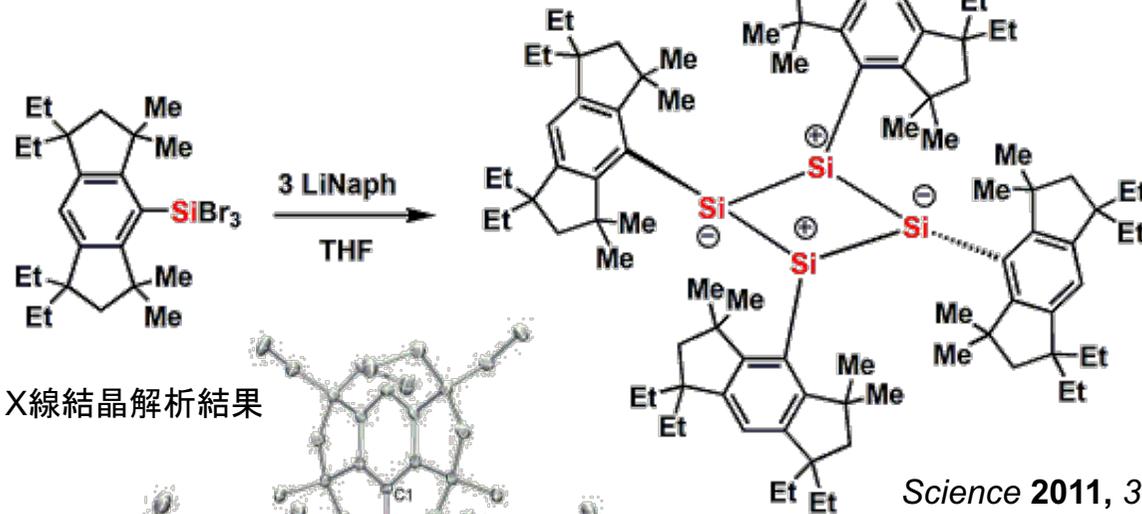


ケイ素でシクロブタジエンは合成できないのか？

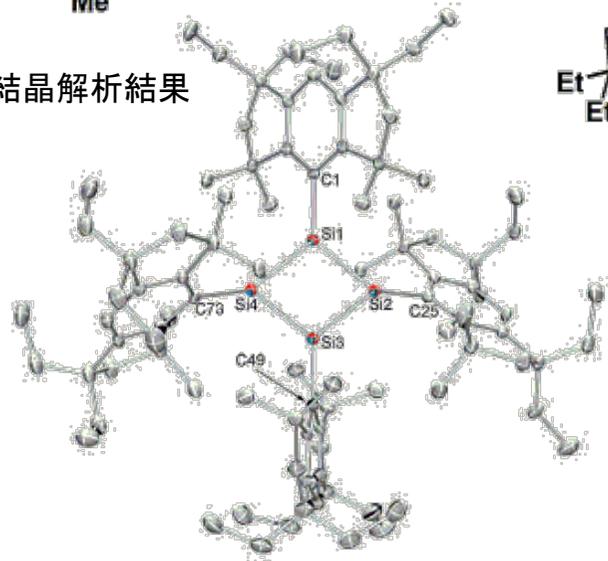


シクロブタジエン？

→菱形のイオン構造だった



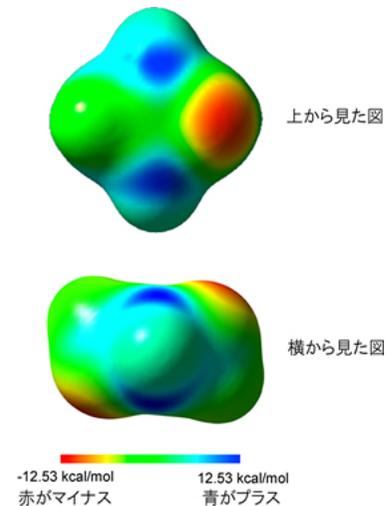
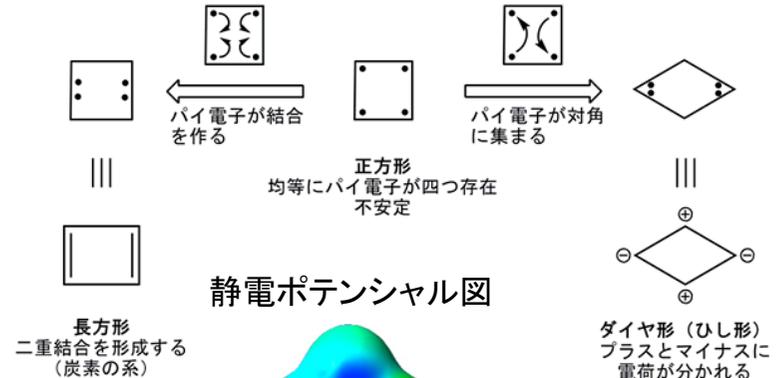
X線結晶解析結果



Science 2011, 331, 1306.

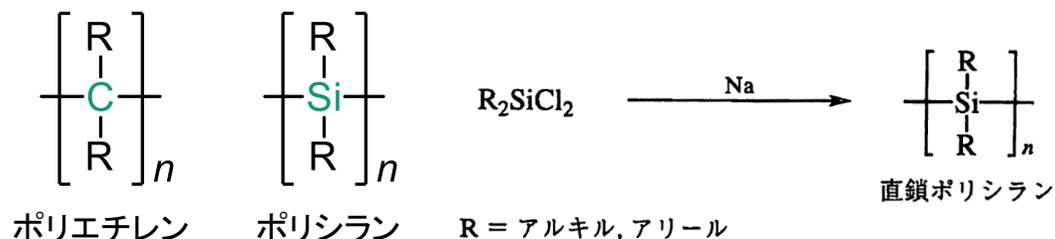
安定化のための変形①

安定化のための変形②

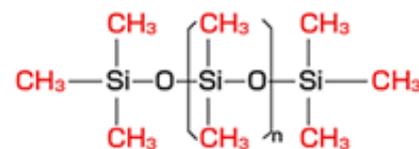


14族元素化学:σ共役

カテナーション(catenation):
同じ元素が連結して鎖を作る現象

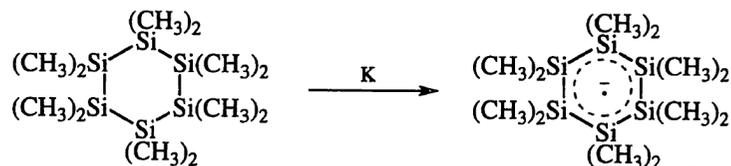
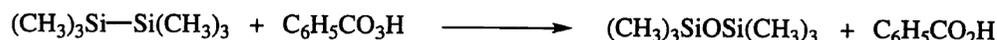
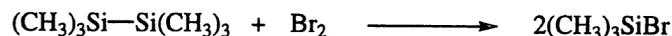


関連ポリマー: ポリシロキサン



シリコングリース・シリコンオイル・
GC固定相・化粧品・酸素透過コンタクトレンズ
などに利用されている

14族σ結合の特異な反応性:



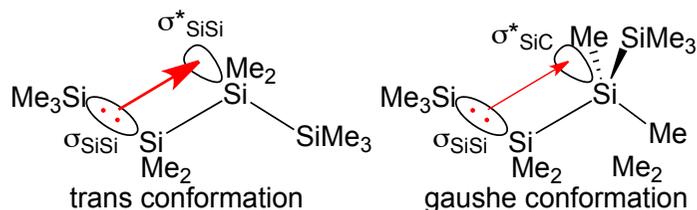
Si-Si結合が弱いことに起因

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

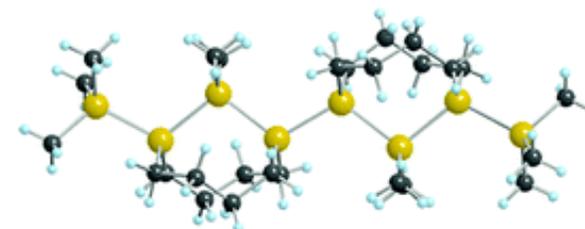
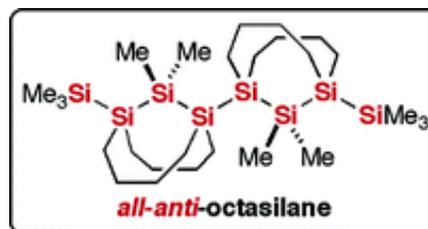
化合物	IP ₁ , eV	λ _{max} , nm (ε)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	8.69	197 (8500)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	8.19	215 (9000)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.98	235 (14700)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.79 (推定)	250 (18400)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂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

σ共役



UV,IRによりそれぞれの異性体を帰属
trans異性体はよりred shiftした吸収を示す

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



全てtransに固定されたオクタシランを単離・構造決定
フリーのオクタシランに比べてred shiftした吸収を観測
モル吸光係数の増大も観測された

JACS 2006, 128, 6800.

明日の授業(第7回)について(研究提案へ向けての訓練)

以下の論文1報を隅々まで読んでくること(最低でも4-5時間はかけよう)

A Phosphetane Catalyzes Deoxygenative Condensation of α -Keto Esters and Carboxylic Acids via $P^{III}/P^V=O$ Redox Cycling

Zhao, W.; Yan, P. K.; Radosevich, A. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 616-619.

論文を読む際の注意

タイトルと概要を何度か読む

背景となる参考文献はその概要を読んで自分の言葉(一言でよい)でまとめる

(参考文献PDFは入手可能なものを全て山下研ウェブサイトの書類コーナーに置いてます。要password: 3335)

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・

光電子物性などを理解すると共に、本文に戻って化合物そのもの位置づけ・論文そのものの位置づけを再確認

これらのことより、以下について自分なりにまとめてくる(第7回講義で解説)

- ・この論文は化学全体の中でどの分野のものか？
- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
- ・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？

以下は次回の講義では当てられたら答えるようにしておくこと

- ・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はあるか？
あるならそれはどの論文に書いてある？この段階で文献検索が必要。

これらが研究提案を行う上で最低限必要な手順ですので第7回の講義で体得すべく努力せよ
講義の最後にはレポートを課します(採点済過去レポートも山下研ウェブサイトに置いておきます)