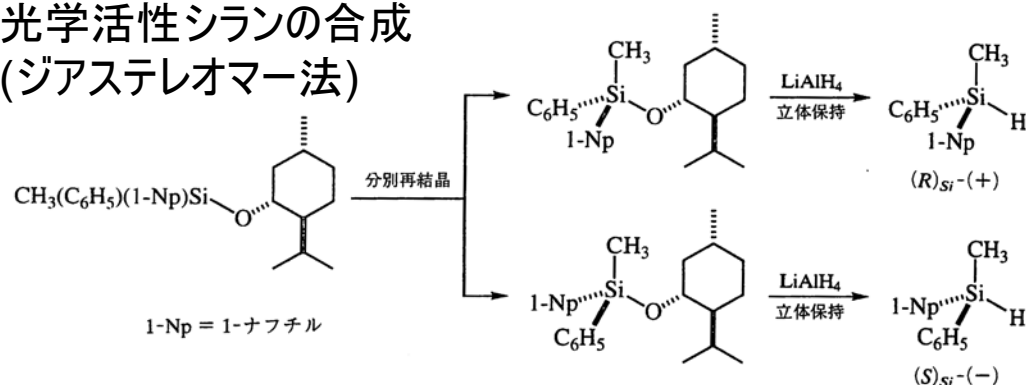


# 有機14族元素化合物の性質：置換反応

## 光学活性シランの合成 (ジアステレオマー法)



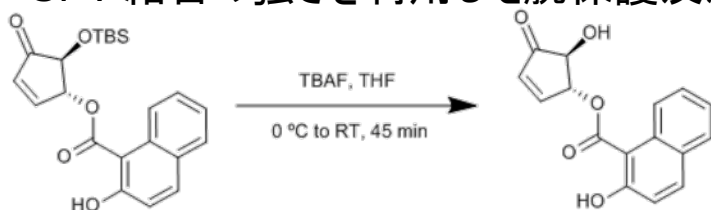
4配位14族元素(Si, Ge, Sn)化合物は四面体構造をとる

## 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

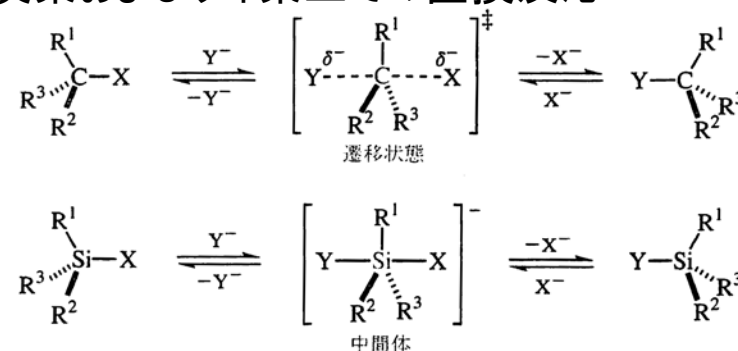
| ケイ素化合物                                   |                         | 炭素化合物                                   |                         |
|------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| 結 合                                      | $D, \text{kJ mol}^{-1}$ | 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.

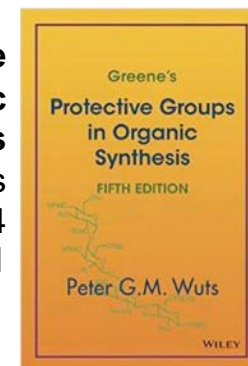
Greene's Protective  
Groups in Organic  
Synthesis

P. G. M. Wuts

John Wiley & Sons, 2014

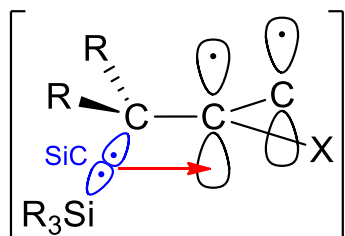
ISBN: 1118057481

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

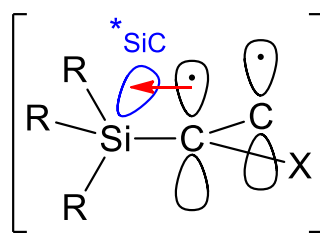


# 有機14族元素化合物の性質：置換基としての効果

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)

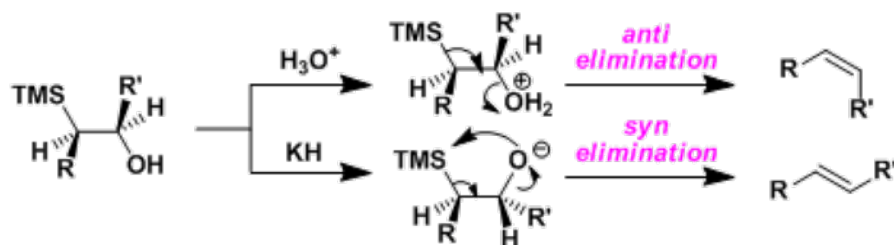


負の超共役  
(α-アニオン安定化効果)

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 <sub>1</sub> , eV | 化合物                                                                             | IP <sub>1</sub> , eV |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>                                                   | 10.5                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H                                                 | 9.24                 |
| H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>3</sub>                                                 | 9.73                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                   | 8.84                 |
| H <sub>2</sub> C=CHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                               | 9.8                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                 | 9.05                 |
| H <sub>2</sub> C=CHGe(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                 | 9.2                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                 | 9.00                 |
| H <sub>2</sub> C=CHSn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>                 | 8.6                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                 | 8.94                 |
| H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | 9.0                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 8.42                 |
| H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 8.8                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 8.40                 |
| H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> | 8.4                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 8.21                 |

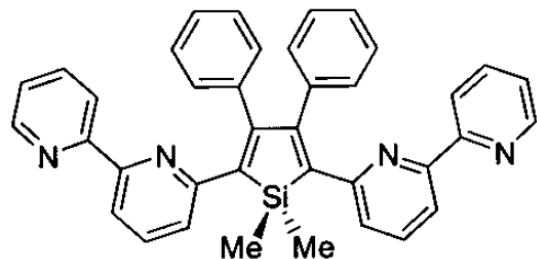
Petersonオレフィン化



酸性条件と塩基性条件で  
生成するアルケンの立体が逆に  
(酸性条件下の中間体は超共役で安定化)

<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.

有機EL素子の  
電子輸送層として利用



玉尾 皓平  
京都大学名誉教授

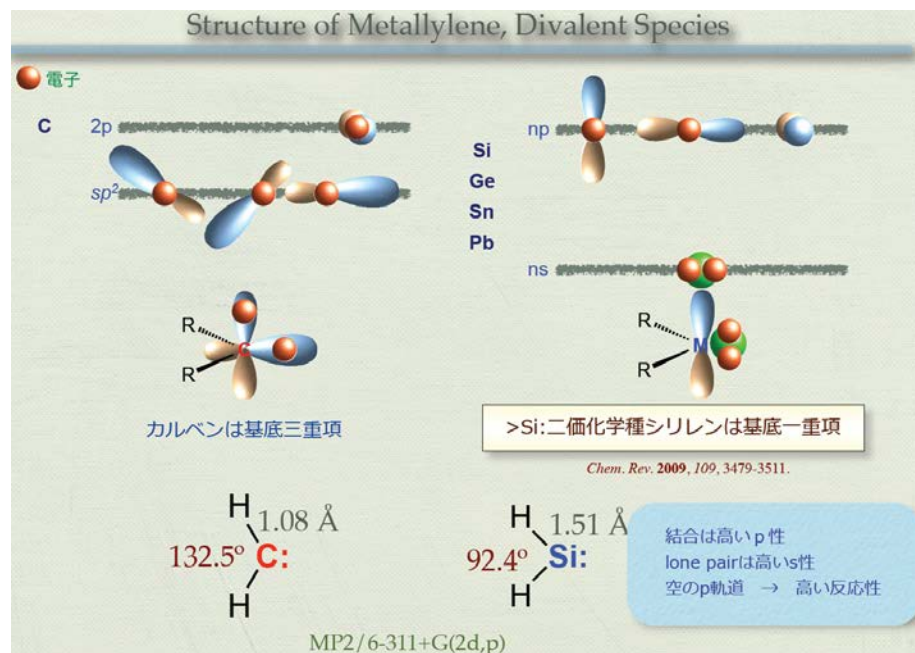


山口 茂弘  
名古屋大学教授

LG電子有機ELテレビ

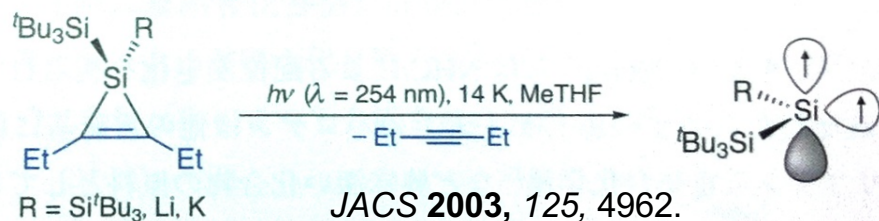


# 14族元素高反応性化学種: 2価化学種

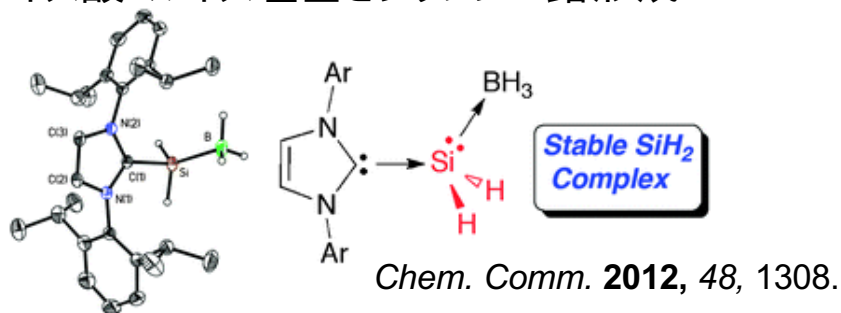


thanks to 笹森貴裕教授(名古屋市立大学)

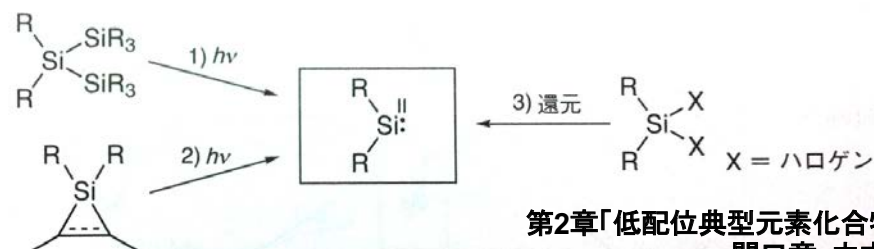
## 基底三重項シリレン



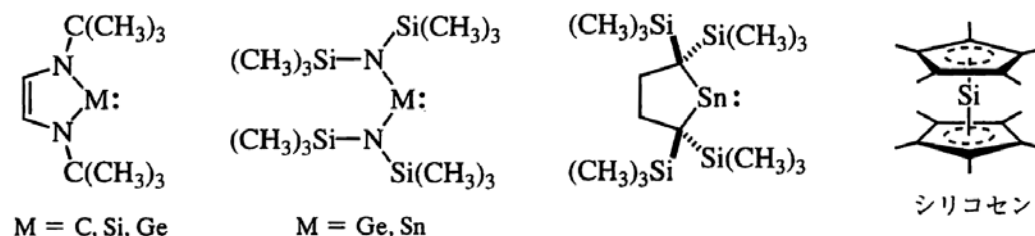
## ルイス酸・ルイス塩基とシリレンの錯形成



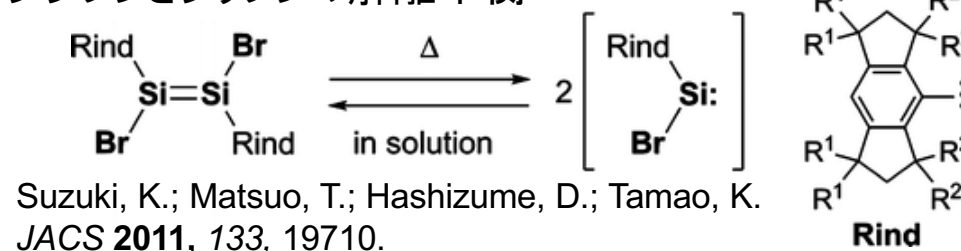
## シリレンの合成法



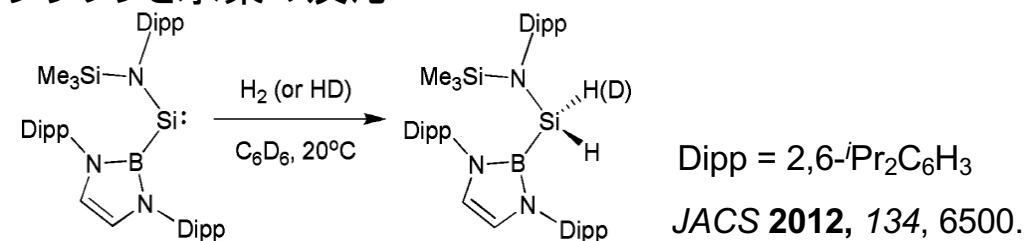
## 単離可能な安定シリレン



## ジシレンとシリレンの解離平衡

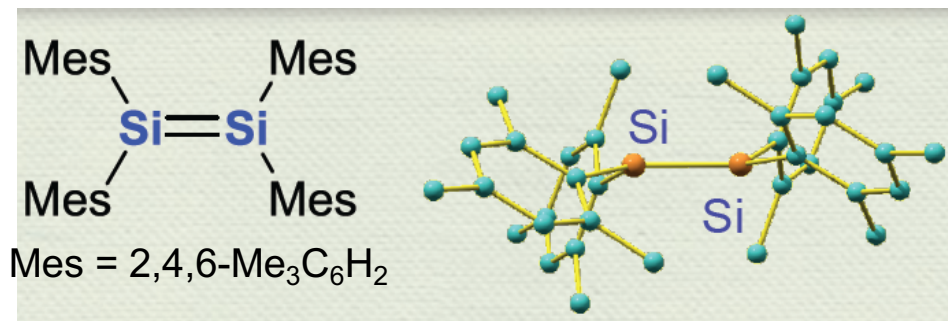


## ジシレンと水素の反応



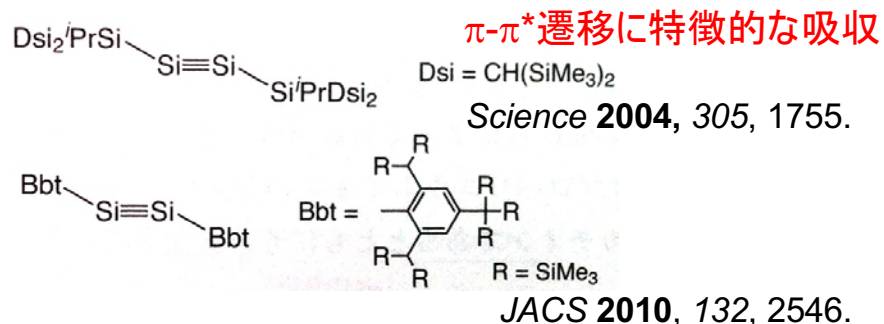
# 14族元素高反応性化学種：多重結合

## Si=Si二重結合化合物ジシレン

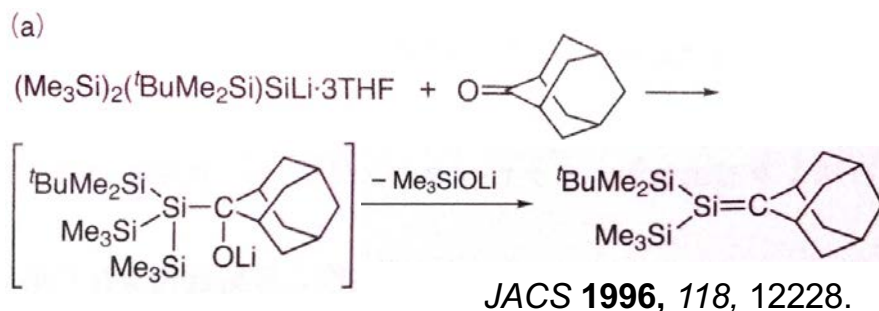


$\pi$ - $\pi^*$ 遷移に特徴的な吸収 *Science* **1981**, 214, 1343.

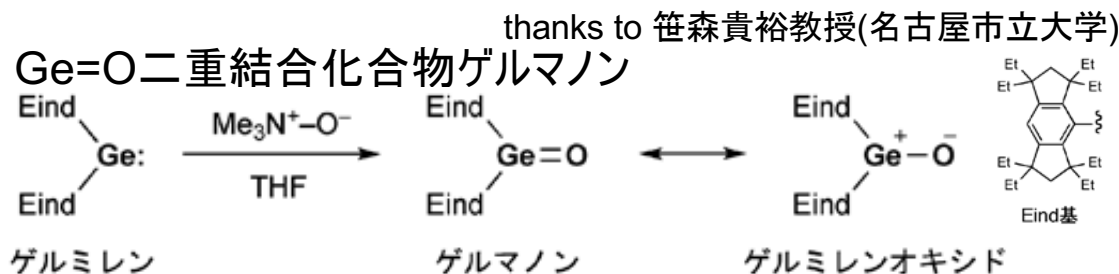
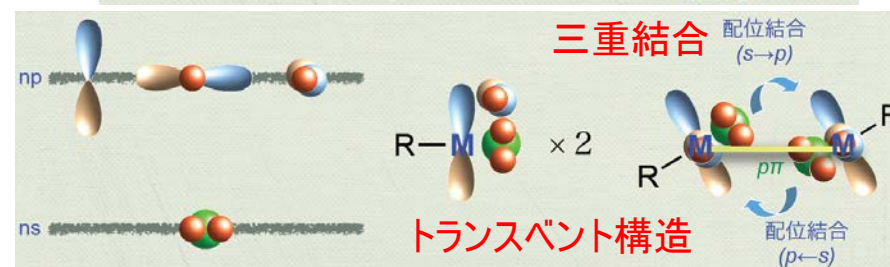
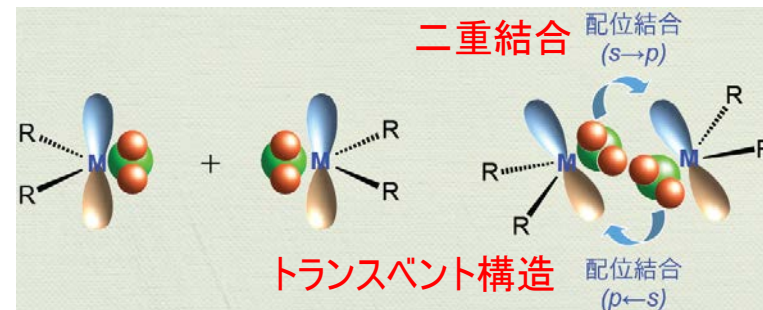
## Si $\equiv$ Si三重結合化合物ジシリン



## Si=C二重結合化合物シレン

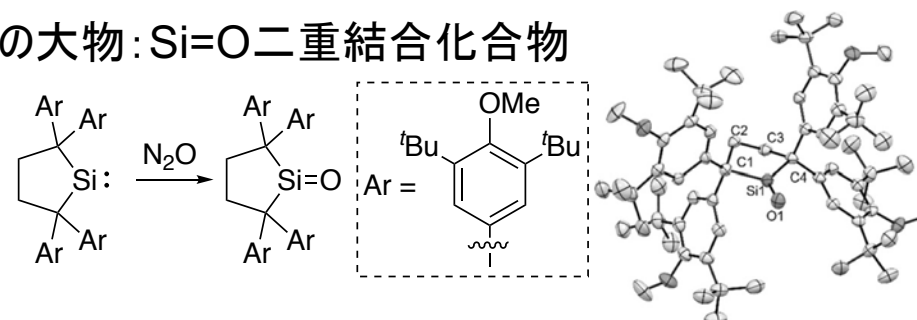


Peterson型脱離反応



ケトンよりもより極性が高い *Nat. Chem.* **2012**, 4, 361.  
 CO<sub>2</sub>や水と容易に反応

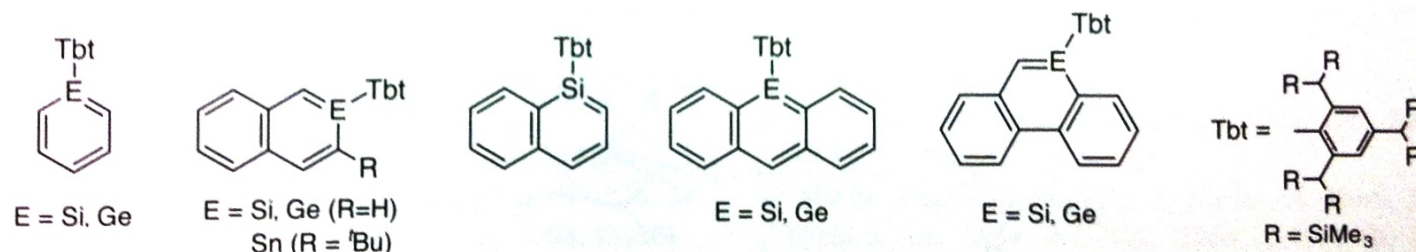
## 最後の大物：Si=O二重結合化合物



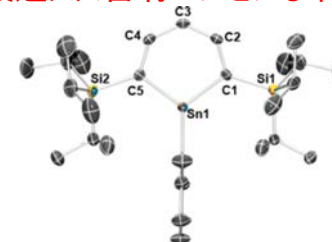
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, doi: 10.1002/anie.201905198.

# 14族元素高反応性化学種：芳香族化合物

中性含ケイ素芳香族 結合交代が無い・遷移金属とπ錯体を形成・特徴的なπ-π\*吸収

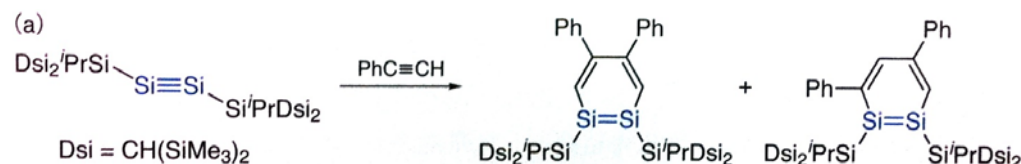


最近スズ含有ベンゼンも単離された



Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, 58, 7749.

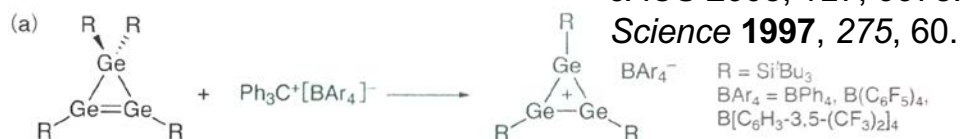
ジシラベンゼン誘導体



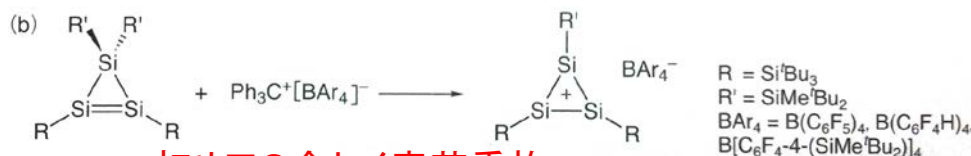
JACS **2007**, 129, 7766.

ケイ素1原子とアルキンの直接反応を経由

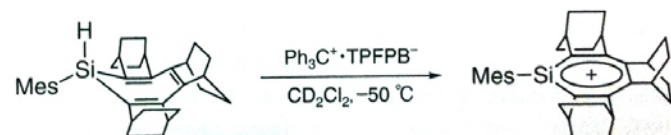
カチオン性芳香族



JACS **2005**, 127, 9978.  
Science **1997**, 275, 60.



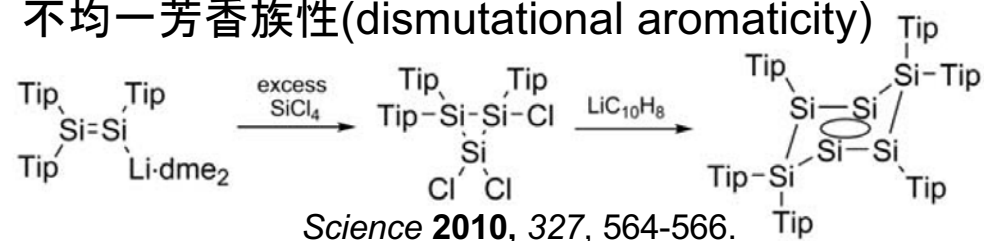
初めての含ケイ素芳香族



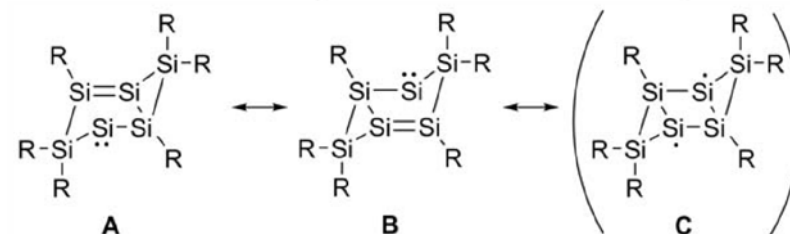
トロピリウムイオンのケイ素版

Tetrahedron **2001**, 57, 3645.

不均一芳香族性(disubstituted aromaticity)

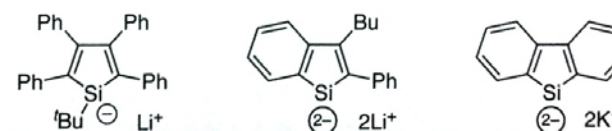
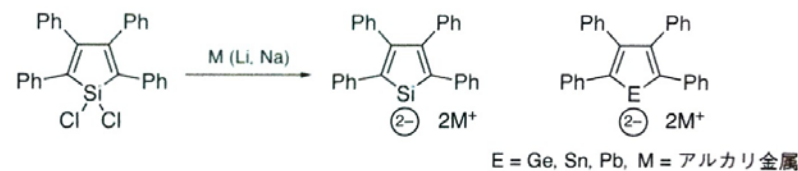


Science **2010**, 327, 564-566.



ヘキサシラベンゼンの異性体

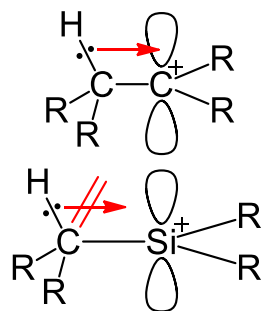
アニオン性芳香族



鉛に関する最近の報告 Science **2010**, 328, 339.

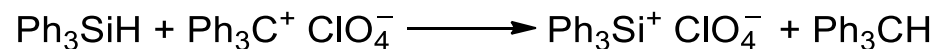
# 14族元素高反応性化学種: カチオン

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

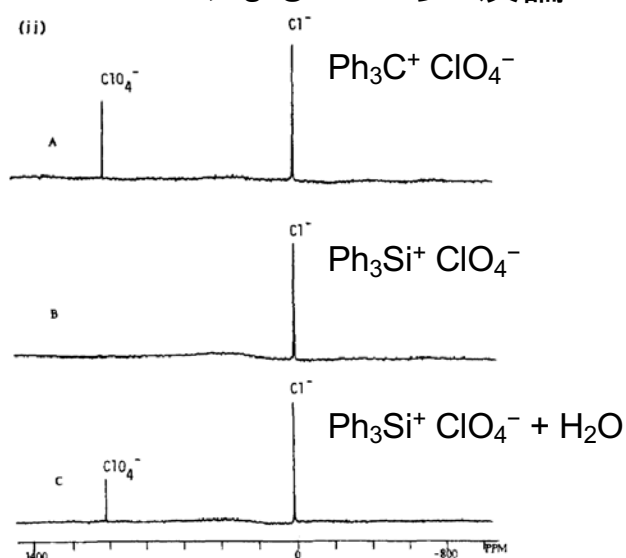
初期の研究:  $\text{Ph}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$



シリルカチオンが発生と主張

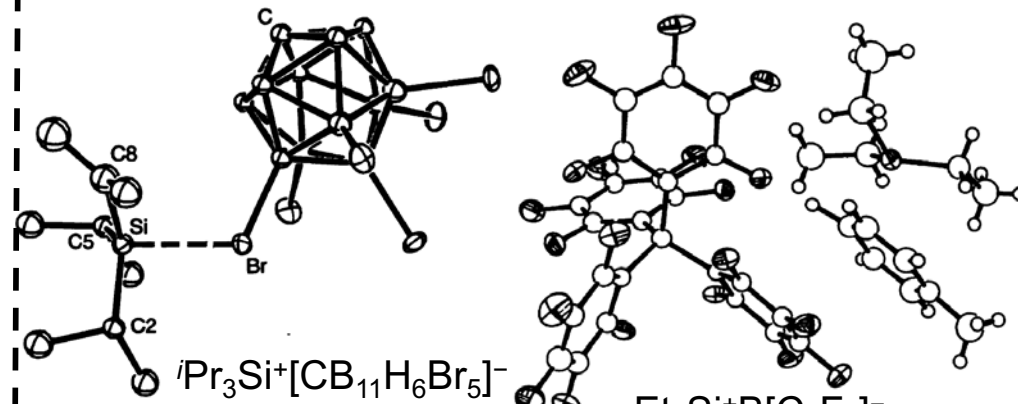
JACS 1986, 108, 2482.

$^{35}\text{Cl}$  NMRによるOlahらの反論



溶液中で $\text{ClO}_4^-$ がSiに結合していたら  
 $^{35}\text{Cl}$  NMRがブロードニングするはず

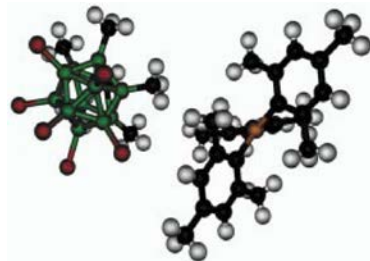
非配位性アニオンを用いる検討



カルボランのBrがSiに配位

Science 1993, 262, 402.

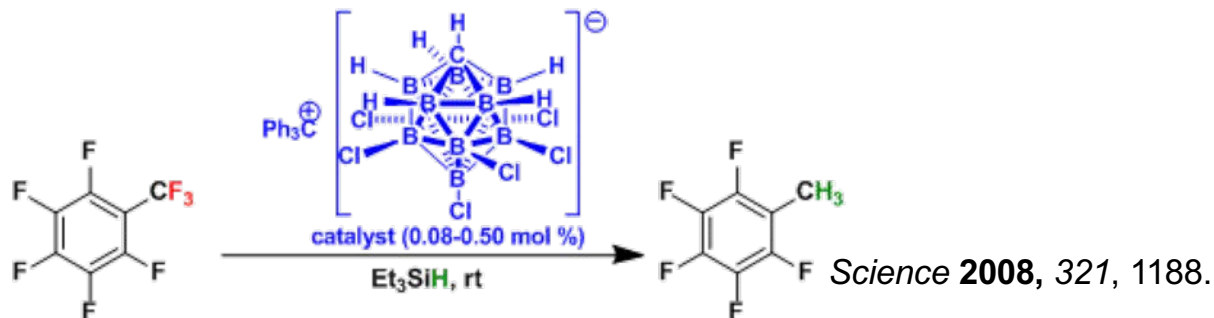
$\text{Et}_3\text{Si}^+\text{B}[\text{C}_6\text{F}_6]^-$   
トルエンがSiと相互作用  
Science 1993, 260, 1917.



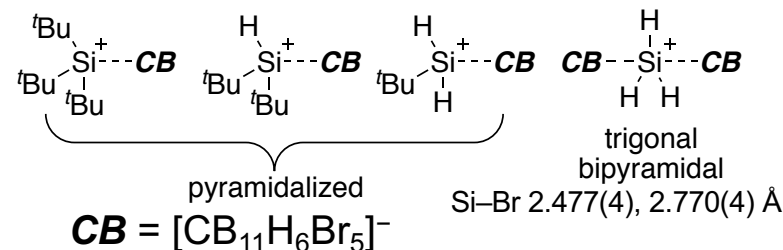
$\text{Mes}_3\text{Si}^+[\text{CB}_{11}\text{HMe}_5\text{Br}_5]^-$   
Science 2002, 297, 825.

メシチル基置換シリルカチオンの単離

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.



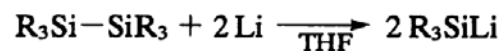
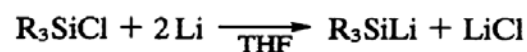
Science 2019, 365, 168.

ヒドリド置換シリルカチオンの単離  
両側から配位された三方両錐構造

# 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

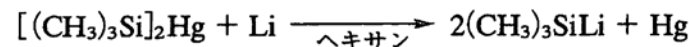
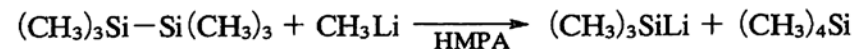
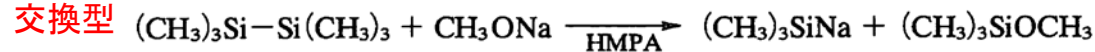
Wurtz型



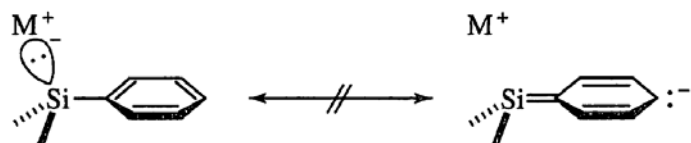
$\text{R}_3\text{Si} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{Si}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}, [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}](\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}, \text{ など}$

金属-ハロゲン

交換型

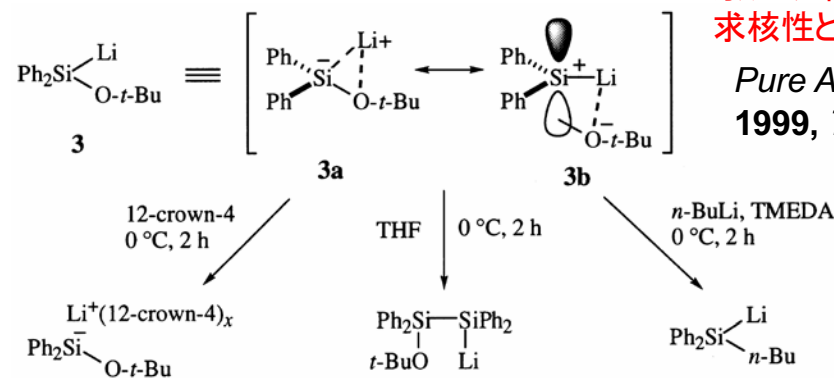


## シリルアニオンの立体反転



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

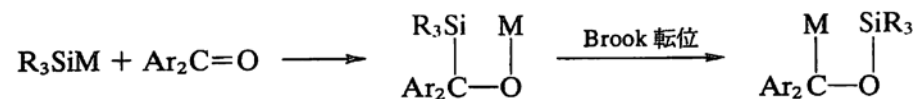
## シリレノイド：官能基化シリルアニオン



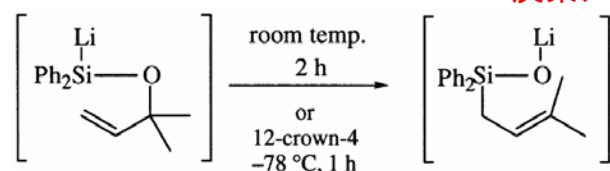
カルベノイドと同様に  
求核性と求電子性を示す

*Pure Appl. Chem.*  
1999, 71, 393.

## ケイ素の転位反応：Brook転位とsila-Wittig転位



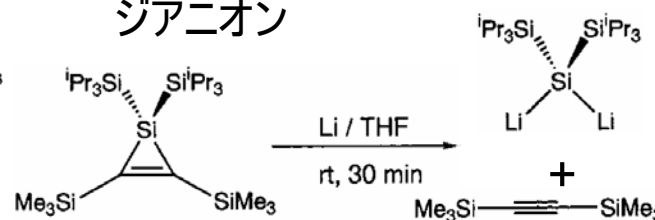
*Acc. Chem. Res.* 1974, 7, 77. 酸素アニオンから  
炭素アニオン生成



*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)

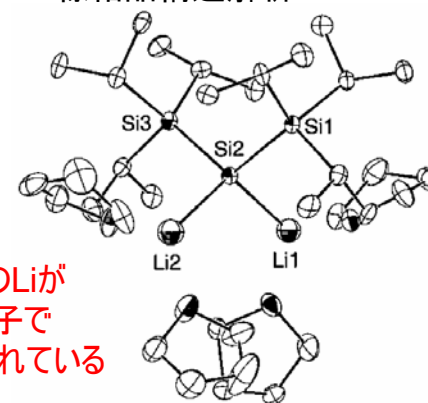
## ジアニオン



*JACS* 1999, 121, 10231.

それぞれのLiが  
THF2分子で  
溶媒和されている

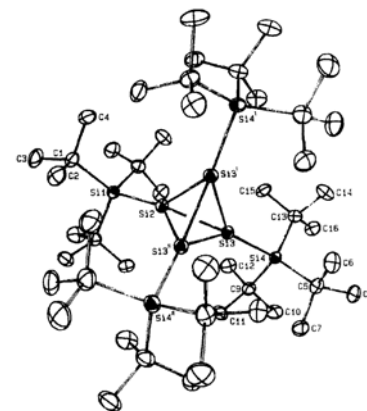
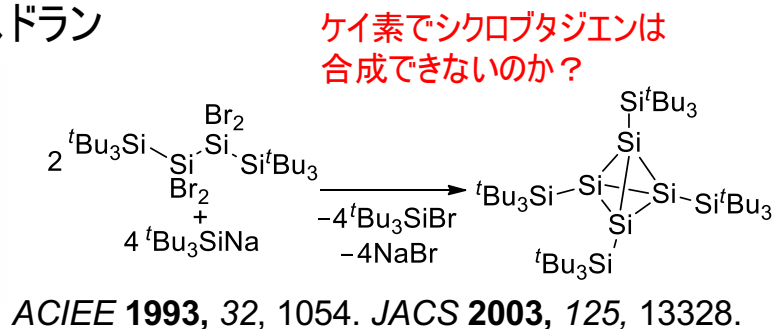
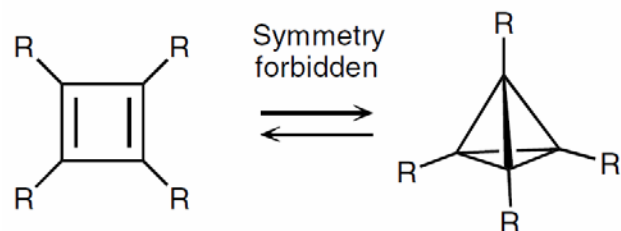
## X線結晶構造解析



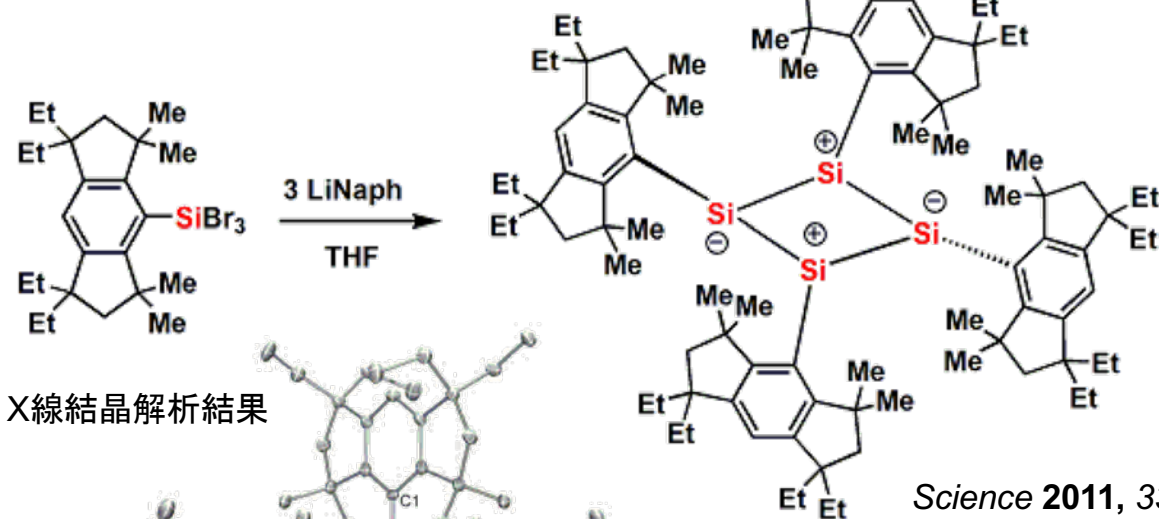
ケイ素と炭素の違い：大きなケイ素は  
アニオン電荷を非局在化しやすい

# 14族元素高反応性化学種：反芳香族？イオン？

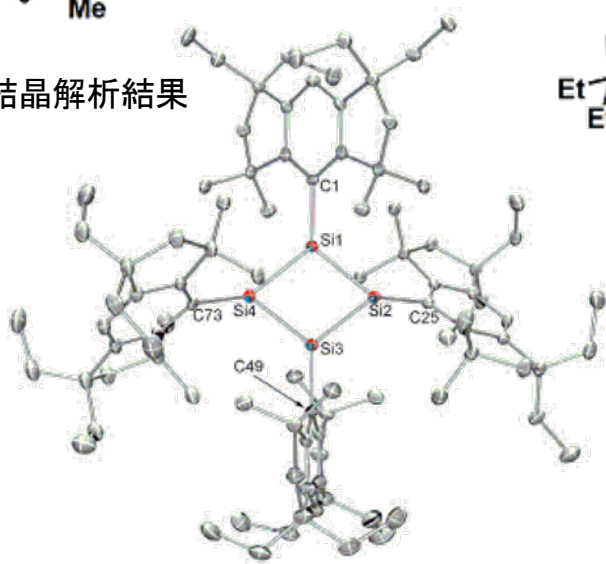
異性体：シクロブタジエンvs.テトラヘドラン



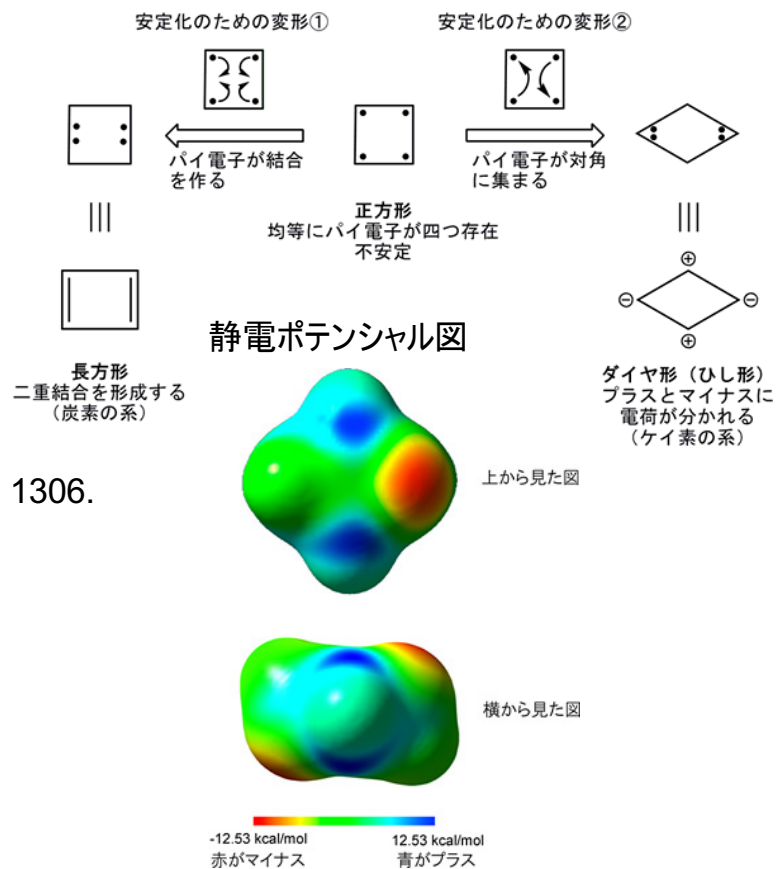
シクロブタジエン？  
→菱形のイオン構造だった



X線結晶解析結果

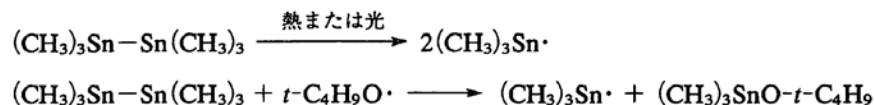
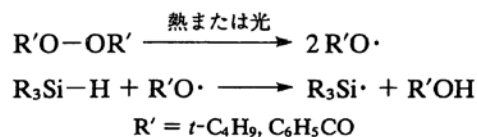


Science 2011, 331, 1306.

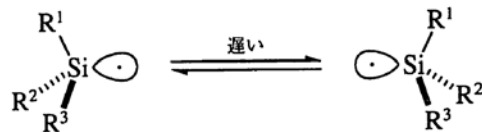
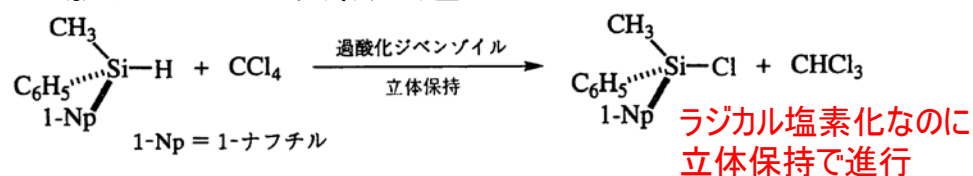


# 14族元素高反応性化学種：ラジカル

M-Hは容易に引き抜かれて14族ラジカルを形成



14族ラジカルの反転は遅い



安定な14族ラジカル

ケイ素置換基によりカチオン・ラジカル・  
アニオンが安定化。相互変換が可能

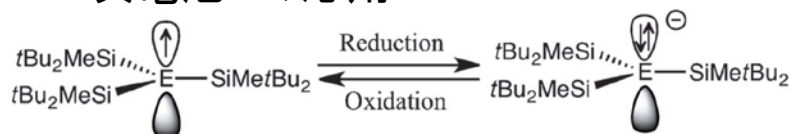


JACS 2002, 124, 9865. JACS 2002, 124, 15160.

ACIE 2003, 42, 1143. JACS 2003, 125, 9250.

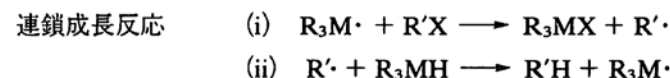
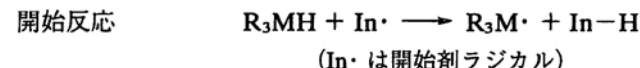
二次電池への応用

ラジカルとアニオンの可逆性が鍵



E = Si (1), Ge (2), Sn (3) ACIE 2014, 53, 1324.

ハロゲン化アルキルのラジカル還元反応

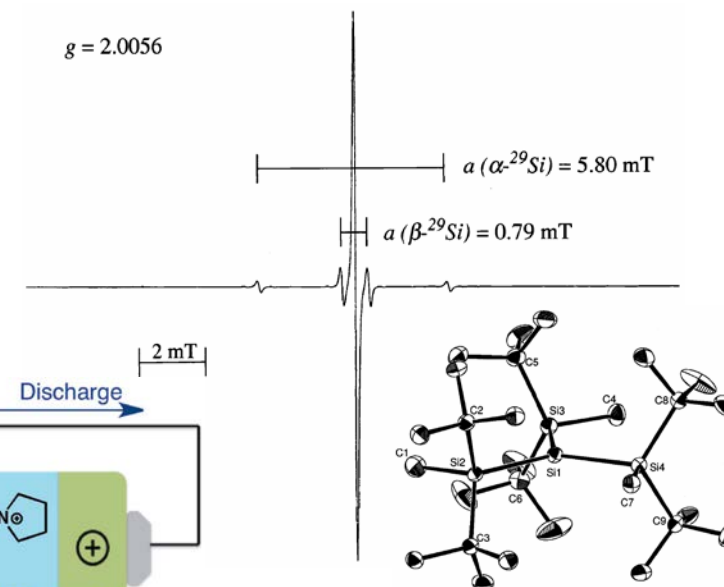


M-H結合解離エネルギー(kJ/mol)

| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>3</sub> Si | (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Ge | (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn |
|------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 378                                | 331                                                  | 347 (推定)                                           | 310                                                |

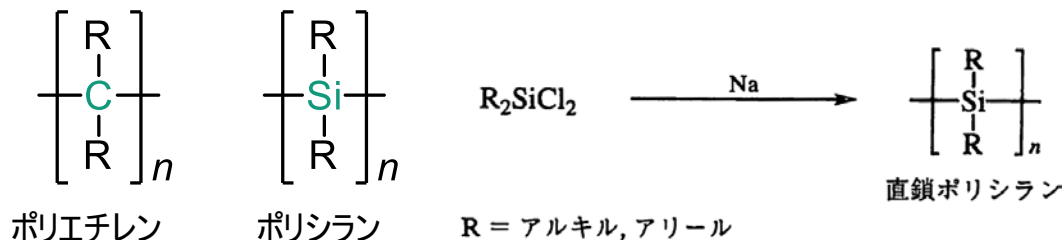
毒性の低いケイ素を使用    J. Org. Chem. 1991, 56, 678.  
ケイ素置換基でSi-H結合弱くなる  
TCIやAldrichで市販している

ケイ素ラジカルのESRスペクトルとX線結晶構造

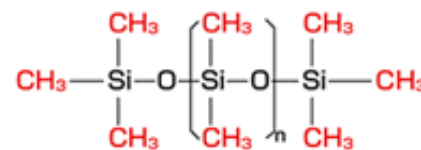


# 14族元素化学:σ共役

カテネーション(catenation):  
同じ元素が連結して鎖を作る現象

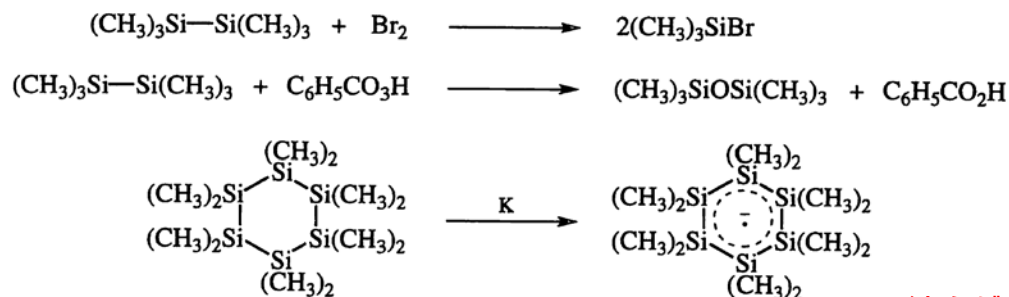


関連ポリマー: ポリシロキサン



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:



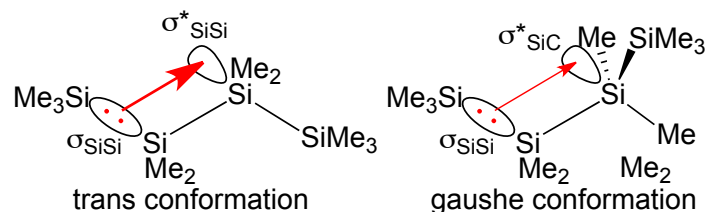
14族σ結合のイオン化ポテンシャルは小さい

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 <sub>1</sub> , eV | λ <sub>max</sub> , nm (ε) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                                                                                         | 8.69                 | 197 (8500)                |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                                                       | 8.19                 | 215 (9000)                |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                     | 7.98                 | 235 (14700)               |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                   | 7.79 (推定)            | 250 (18400)               |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | —                    | 260 (21100)               |

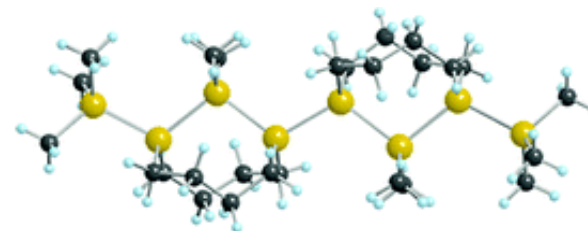
Si-Si結合が弱いことに起因

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.

# 15族元素3価3配位化合物

## アミンとホスフィンの違い

表 8・12 トリメチルアミンとトリメチルホスフィンの比較

|                                   | IP <sub>1</sub> , eV | 共役酸の pK <sub>a</sub> | 反転障壁, kJ mol <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N | 8.44                 | 9.76                 | 34                         |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P | 8.60                 | 8.65                 | 133                        |

イオン価ポテンシャルの違い＝軌道の混成の違い

NH<sub>3</sub>のNH結合はsp<sup>2.90</sup>混成＝lone pairはsp<sup>2.37</sup>

PH<sub>3</sub>のPH結合はsp<sup>3.83</sup>混成＝lone pairはsp<sup>0.95</sup>

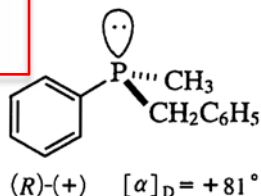
→lone pairのs性が高い

=

リンは反転障壁が窒素よりも高い

→平面構造に必要なsp<sup>2</sup>混成軌道をとりにくい

=



15族3価3配位化合物の構造の違い

|           | r                   | θ     |
|-----------|---------------------|-------|
| Phosphine | 1.419Å <sup>a</sup> | 93.5° |
| Arsine    | 1.523Å              | 92.0° |
| Stibine   | 1.712Å              | 91.5° |

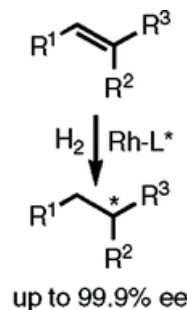
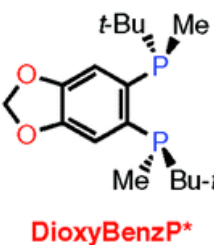
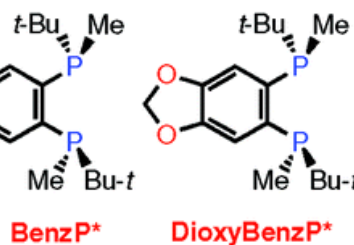
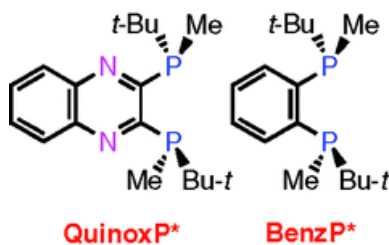
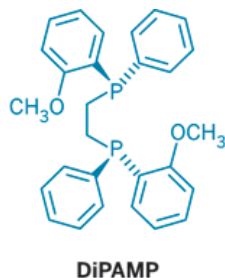
Phys. Rev. **1951**, 81, 798.

重い元素の方が

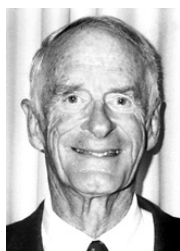
結合が長い＝

結合角小さい＝

Pキラルリン化合物の不斉配位子としての応用



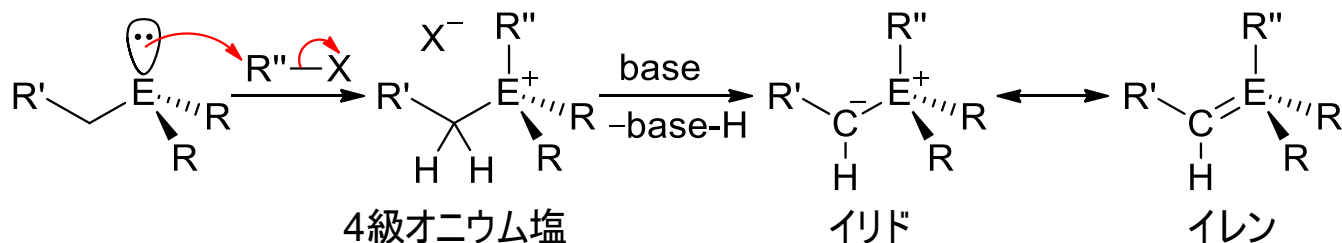
今本恒雄  
千葉大学  
名誉教授



William S. Knowles  
Nobel Prize 2001

# 15族元素オニウム塩とイリド

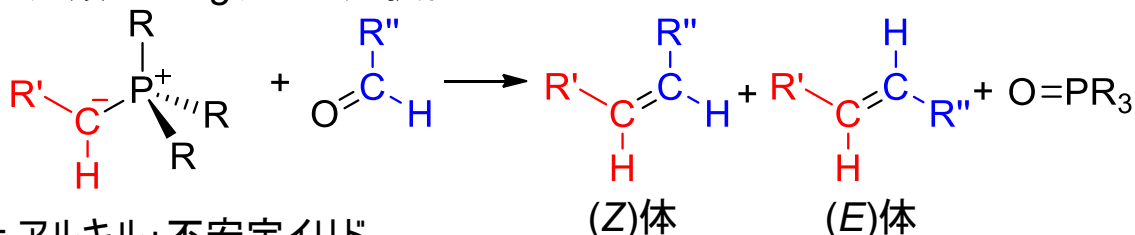
4級オニウム塩の生成 (E = N, P, As, Sb, Bi)



重いEほどイリドが安定  
イレン構造の寄与は小さい

Wittig反応とHorner-Wadsworth-Emmons反応

イリドの分類とWittig反応の選択性

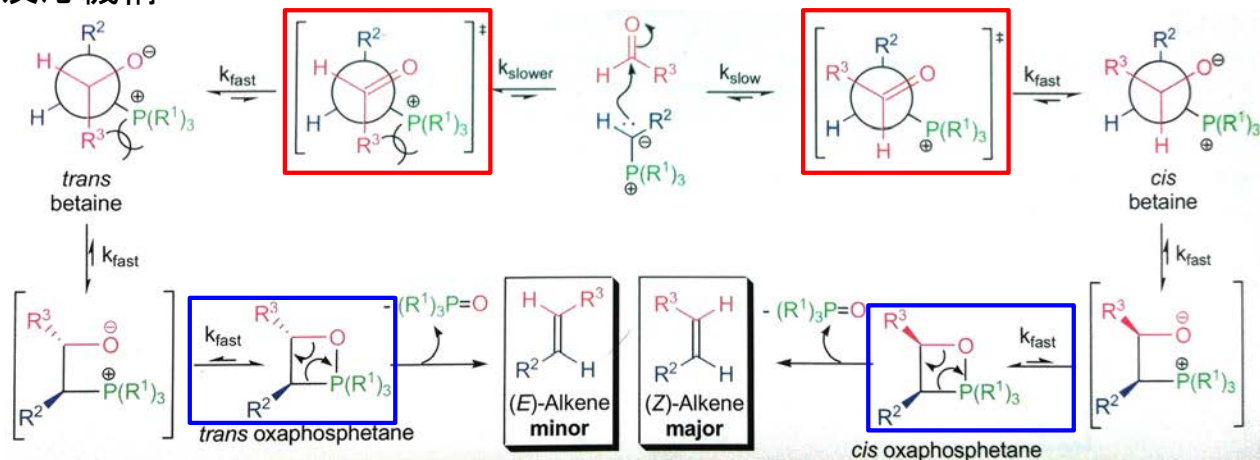


R' = アルキル: 不安定イリド  
R' = 電子求引基: 安定イリド  
(エステル・スルホニルなど)

不安定イリド:  
安定イリド:

安定リンイリドの代わりに  
ホスホン酸エステルを用いても  
(E)体が優先して生成  
= Horner-Wadsworth-Emmons 反応

反応機構



不安定イリド: オキサホスフェタンの  
生成までが不可逆 →

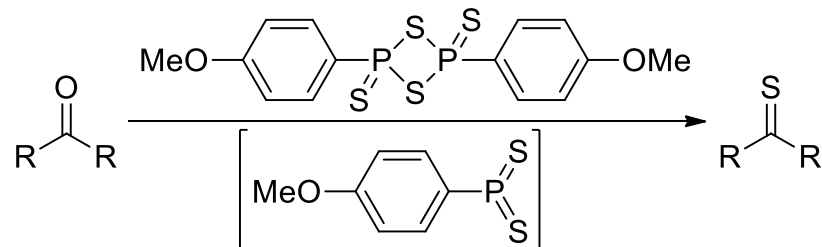
安定イリド: 最終段階以外は可逆

テキスト

大学院講義有機化学IIのp37-参照

# 15族元素を含有した多重結合①

P=S二重結合を有するLawesson反応剤：  
ケトンをチオカルボニルに変換できる



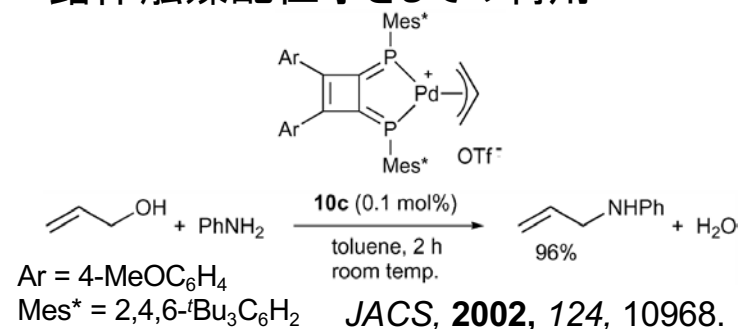
Org. Synth. **1984**, 62, 158.

P=Se二重結合を有するホスフィンセレニド：  
NMRにおける $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$ カップリング定数の値が  
リン配位子の電子供与性評価に使用される

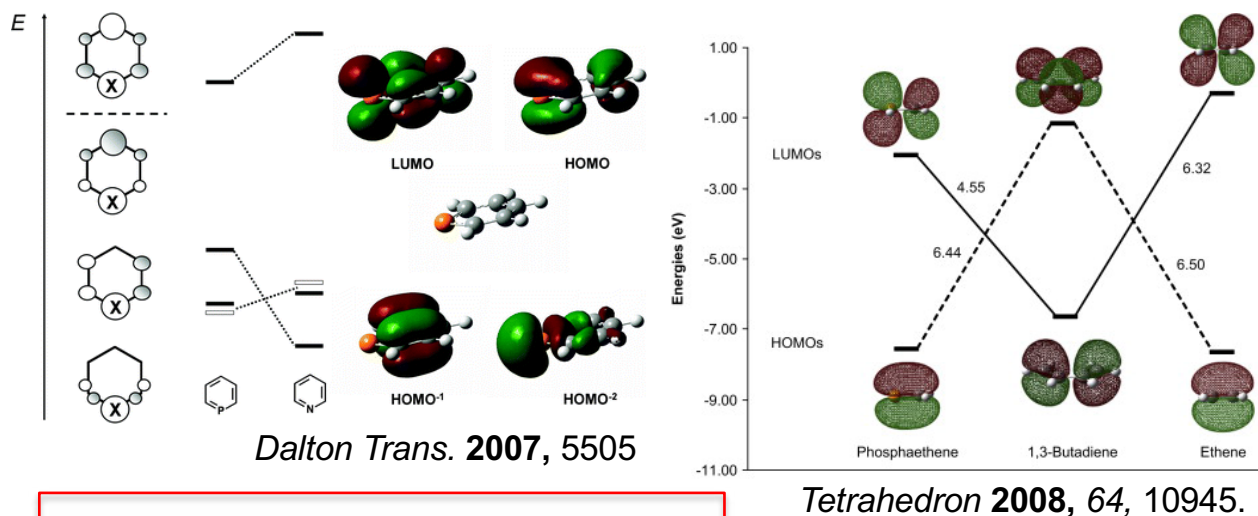
| No. | Compound                | $\delta\text{P(III)}$ (ppm) | $\delta\text{P(V)}$ (ppm) | $^1J_{\text{Se-P}}$ /Hz |
|-----|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1   | $\text{PPh}_3$          | -5.31                       | 36.77                     | 728.9                   |
| 2   | $\text{PPh}_2\text{Cy}$ | -1.33                       | 46.25                     | 724.9                   |
| 3   | $\text{PPhCy}_2$        | 4.98                        | 55.87                     | 701.2                   |
| 4   | $\text{PCy}_3$          | 11.13                       | 59.18                     | 672.9                   |

*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 51.  
*Dalton Trans.* **2008**, 650.

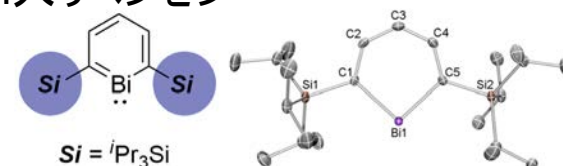
錯体触媒配位子としての利用



P=C二重結合：ホスファアルケン・ホスファベンゼン



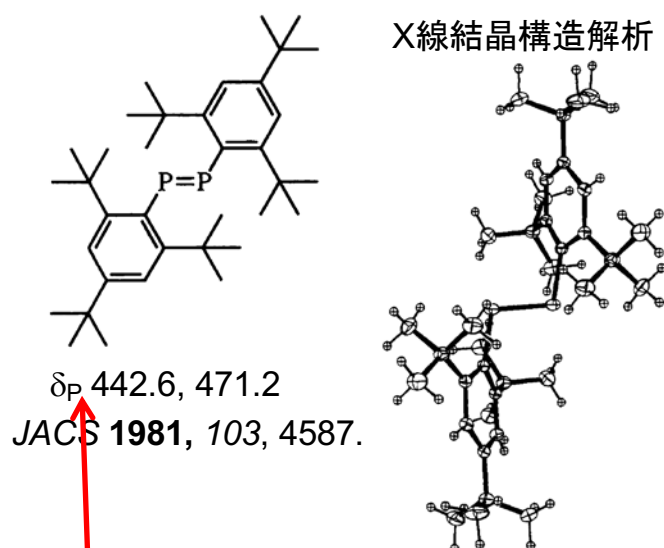
Bi入りベンゼン



*JACS* **2016**, 138, 12787.

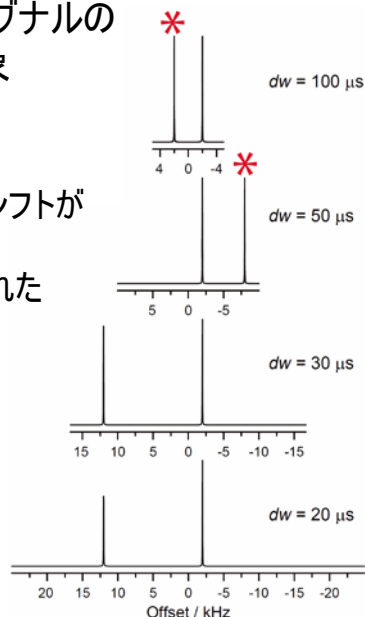
# 15族元素を含有した多重結合②

P=P二重結合：重いアゾ化合物



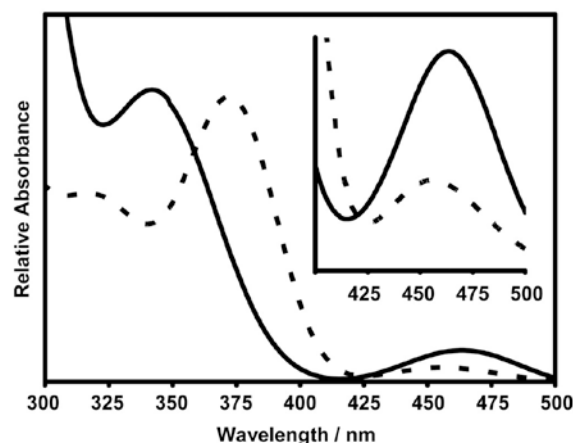
$^{31}\text{P}$  NMRシグナルの  
折り返し現象

最初の報告では  
 $^{31}\text{P}$  NMR化学シフトが  
 $\delta_P$  -59.0と  
間違って報告された

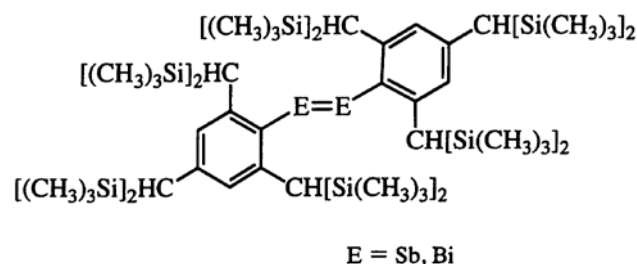


多核NMRでは測定範囲外のシグナルが  
端から折り返して出てくる現象がある

ジホスフェンのUV/visスペクトル



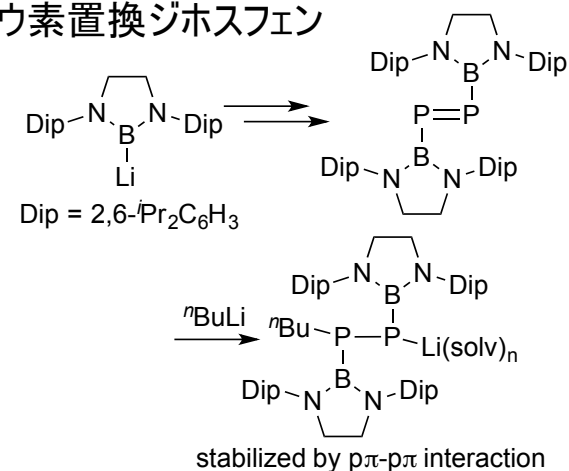
さらに重い同族体



JACS **1998**, 120, 433.  
Science **1997**, 277, 78.

「世界で最も重い二重結合」として報告された

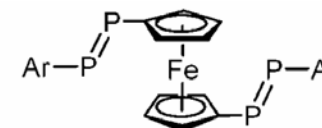
ホウ素置換ジホスフェン



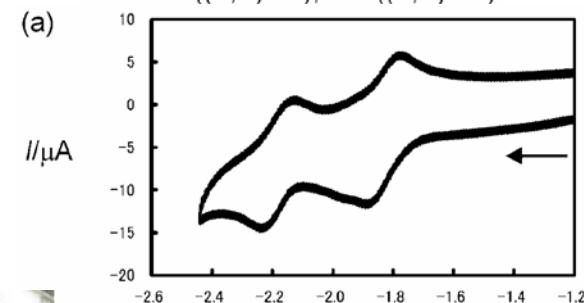
ホウ素の置換基効果で  
付加体が安定化して得られる

ACIE **2016**, 55, 12827.

d電子系化合物との共役



$\text{Ar} = \text{Tbt } ((E,E)\text{-1a}), \text{Bbt } ((E,E)\text{-1b})$



二段階の還元が観測されるが  
二回目の還元は起こりやすい  
=

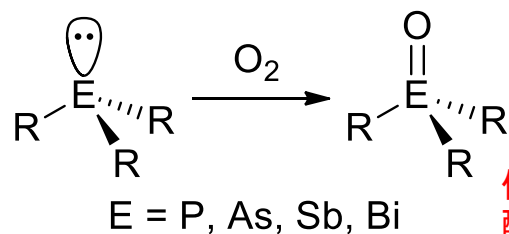
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2007**, 80, 1884.

名古屋市立大学  
笹森貴裕教授

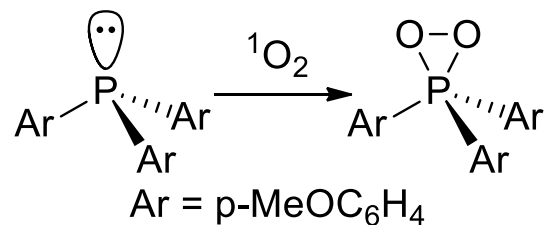


# 15族元素中心の酸化と還元

15族3価3配位化合物は酸素と容易に反応してオキシドを与える



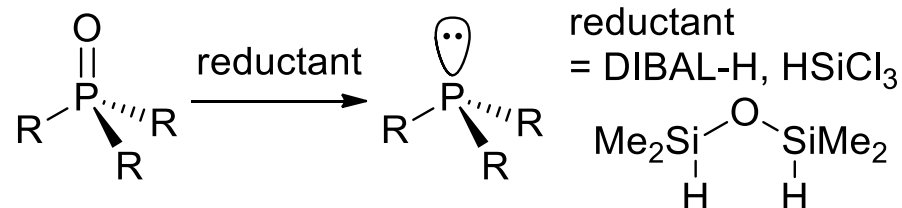
他の16族元素による  
酸化も容易に進行  
( $\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{P}=\text{Se}$ ,  $\text{P}=\text{Te}$ )



一重項酸素とホスフィンの反応で  
中間体と考えられる三員環化合物が  
合成された

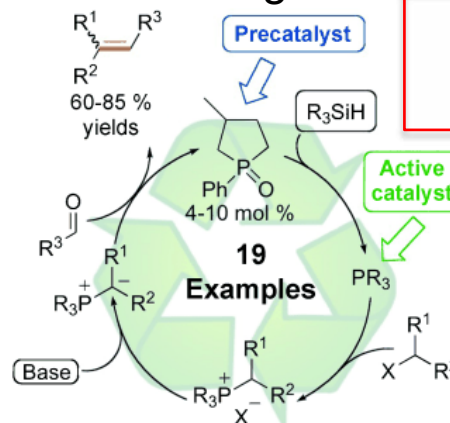
*Science* **2003**, 302, 259.

逆反応(還元)は比較的強い条件が必要



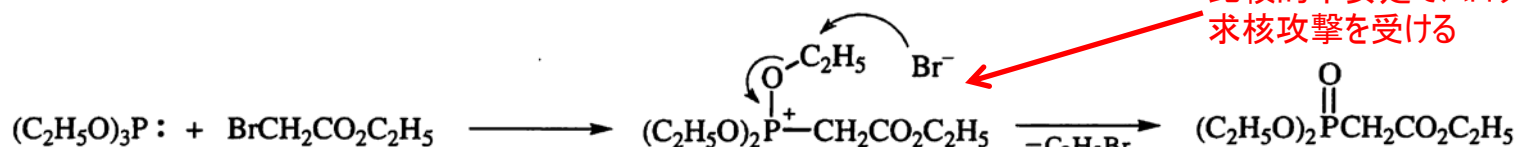
一般的にはケイ素やアルミニウムの塩が副生し  
分離が困難になる場合が多い

触媒的Wittig反応



*ACIE* **2009**, 48, 6836.

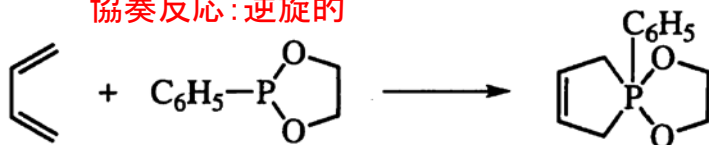
Arbuzov反応: ホスファイトとハロゲン化アルキルの反応



トリアルコキシホスホニウム塩は  
比較的不安定でハロゲン化物イオンの  
求核攻撃を受ける

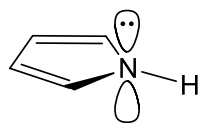
酸化的環化とりガンドカップリング

協奏反応: 逆旋的

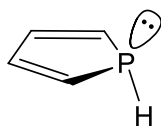


# リン含有有機材料とσ-π共役：ホスホール

pyrrole vs. phosphole

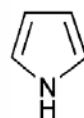
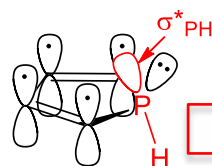


planar at N

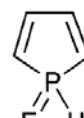


pyramidalized P

ホスホールはリン原子がピラミッド化しているので  
芳香族ではない＝反応性が高い

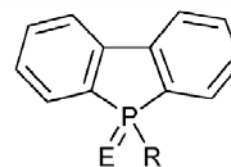


1



2 (E = l.p.)

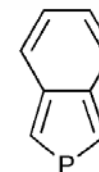
3 (E = O)



4 (R = Me; E = l.p.)

5 (R = Ph; E = l.p.)

6 (R = Ph; E = O) (l.p. = lone pair)

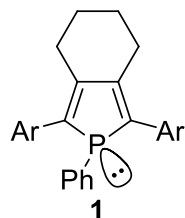


7

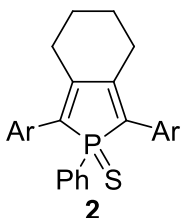
| Compd                   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $E_{\text{LUMO}}$       | 1.39  | -1.02 | -2.10 | -0.98 | -0.97 | -1.48 | -1.97 |
| $E_{\text{HOMO}}$       | -5.48 | -6.25 | -6.91 | -5.93 | -5.91 | -6.23 | -5.26 |
| $\Delta E_{\text{H-L}}$ | 6.87  | 5.23  | 4.81  | 4.95  | 4.94  | 4.75  | 3.29  |

Org. Biomol. Chem. **2009**, 7, 1258.

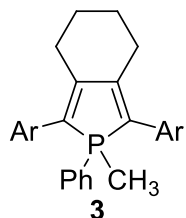
置換基効果による吸収スペクトル変化



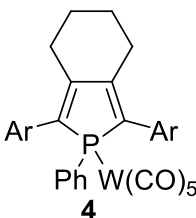
1



2



3



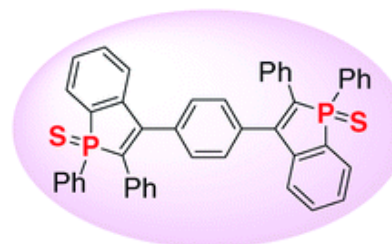
4

|   | $\lambda_{\text{max}}^a$<br>(nm) | $\lambda_{\text{onset}}^a$<br>(nm) | $\log \epsilon$ | $\lambda_{\text{em}}^a$<br>(nm) | $\phi_f^b$           | $E_{\text{pa}}^c$<br>(V) | $E_{\text{pc}}^c$<br>(V) |
|---|----------------------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 412                              | 468                                | 3.93            | 501                             | $5.0 \times 10^{-2}$ | +0.40                    |                          |
| 2 | 432                              | 496                                | 3.98            | 548                             | $4.6 \times 10^{-2}$ | +0.68                    | -1.95                    |
| 3 | 442                              | 528                                | 3.92            | 593                             | $0.8 \times 10^{-2}$ | +0.92                    | -1.66                    |
| 4 | 408                              | 475                                | 4.04            | 506                             | $1.3 \times 10^{-2}$ | +0.70                    | -2.20                    |

リン原子のlone pairを反応させた誘導体へと導くと  
LUMOが下がる＝  
＝

応用：

n型有機半導体



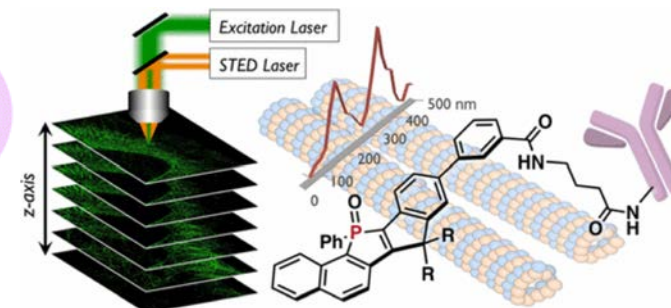
$$\mu_e = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$T_g = 148^\circ\text{C}$$

J. Mater. Chem.  
**2009**, 19, 3364.

ホスホールスルフィドの  
電子受容性を活かした  
n型有機半導体

耐光性蛍光色素

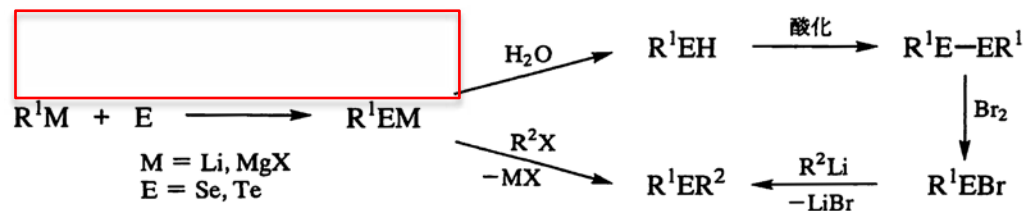


J. Am. Chem. Soc.  
**2017**, 139, 10374.

ホスホールオキシドの低いLUMOと  
剛直な骨格で高効率蛍光発光と  
耐光性と水溶性を同時達成  
＝STED顕微鏡の励起レーザーにも安定

# 16族元素2配位化合物

## 16族2配位化合物の相互変換



## 化合物の命名

$\text{RSH}$  : チオール       $\text{RSR}$  : スルフィド  
 $\text{RSeH}$  : セレノール       $\text{RSeR}$  : セレニド  
 $\text{RTeH}$  : テルロール       $\text{RTeR}$  : テルリド

$\text{RSSR}$  : ジスルフィド  
 $\text{RSeSeR}$  : ジセレニド  
 $\text{RTeTeR}$  : ジテルリド

おまけ: 硫黄・セレン・テルルの単体の写真



参考: 結晶美術館ウェブサイト  
 (各種単体・鉱物・有機物の結晶の写真多数あり)  
<https://sites.google.com/site/fluordoublet/>

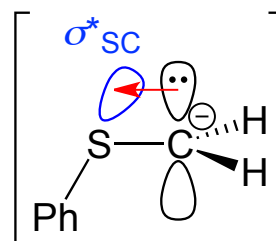
## REH (E = O, S, Se, Te)の性質

酸性度:  $\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$   
 共役塩基 $\text{RE}^-$ の塩基性:  $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$   
 共役塩基 $\text{RE}^-$ の求核性:  $\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$   
 →  $\boxed{\phantom{\text{RE}^- \text{の求核性はO} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}}}$   
 →  $\text{RE}^-$ の安定性も  $\text{O} < \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$

## α-アニオン安定化効果(14,15族を参照)

メチルプロトンの脱プロトン化速度

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3 (1) < \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 (40) < \text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_3 (2 \times 10^7) < \text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3 (2 \times 10^8)$

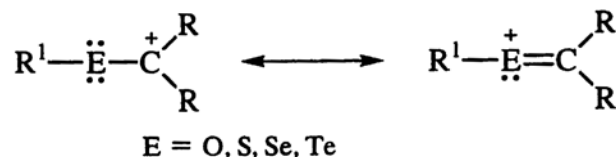


(括弧内は相対速度)

NよりOが電気陰性度が高い  
 OよりS, Seの方が $\sigma^*$ が低い  
 C-SeよりC-S結合が短い

→  $\boxed{\phantom{\text{C-Se結合が長い}}}$

## カルボカチオンと16族元素置換基

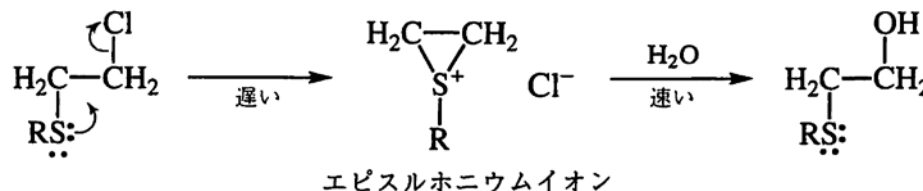


重い16族元素は  
 隣接カルボカチオンを安定化しない

→  $\boxed{\phantom{\text{重い16族元素は隣接カルボカチオンを安定化しない}}}$

## 加水分解速度

$\text{EtSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \gg \text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$



エピスルホニウムイオン

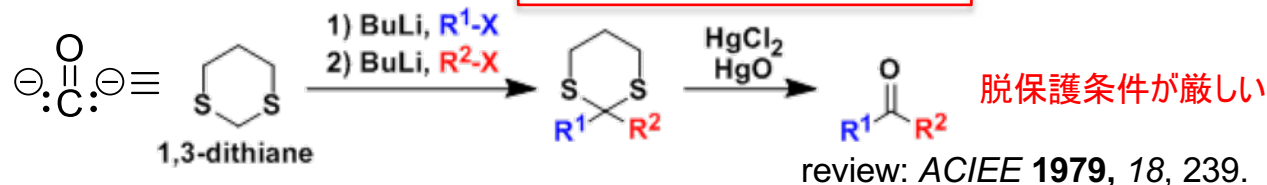
→  $\boxed{\phantom{\text{エピスルホニウムイオン}}}$

# 16族元素2配位化合物: 合成化学への利用

硫黄置換 $\alpha$ -アニオンの利用

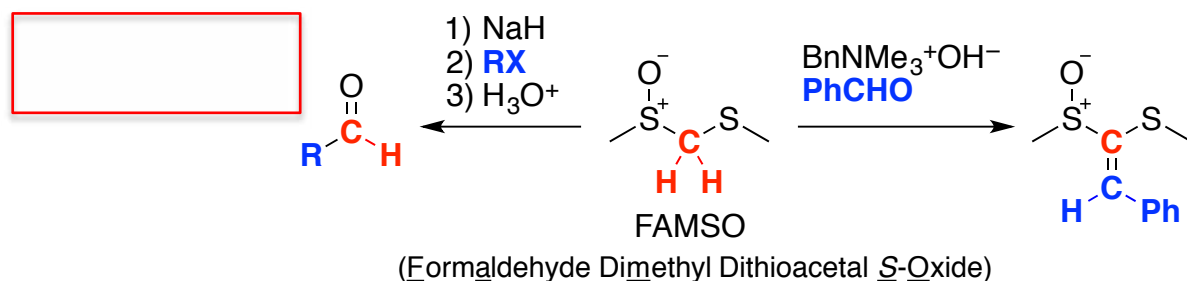
ジチオアセタールは脱プロトン化しやすい

=



<http://www.chem-station.com/odos/2009/07/13--ketone-synthesis-with-13-d.html>

改良版ジチオアセタール: FAMSO



*Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 3151.

*Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 1383.

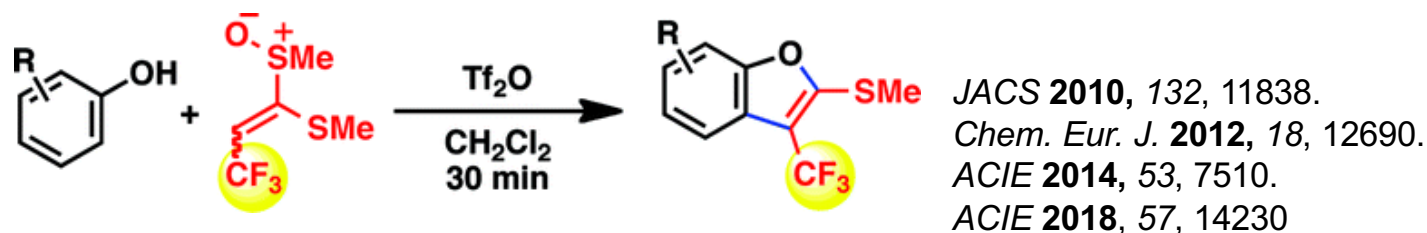
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2013.

review: <http://www.tokyokasei.co.jp/kikou/bun/129dr.pdf>



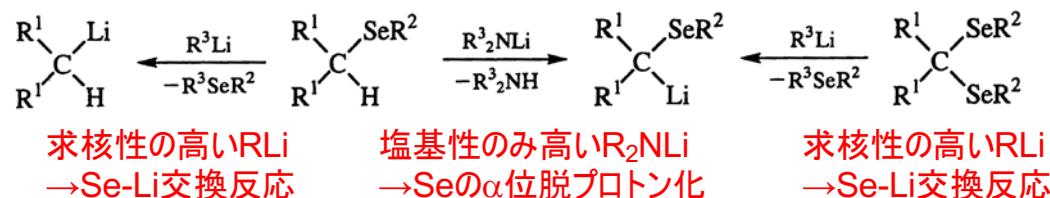
千葉大学  
小倉克之名誉教授

FAMSO由来のketene dithioacetal monoxideを活用したベンゾフラン合成



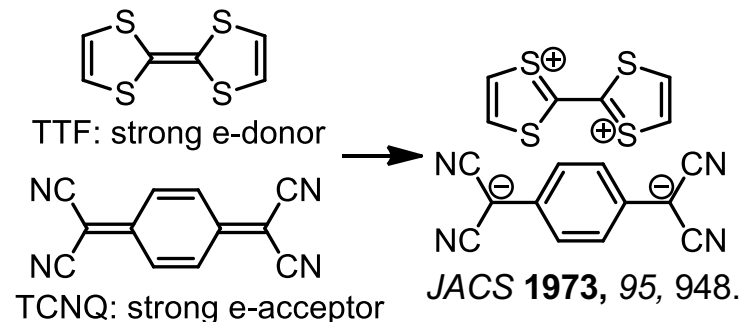
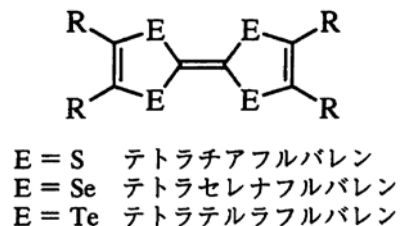
京都大学  
依光英樹教授

セレン置換基の利用:  $\alpha$ -アニオン安定化vs. Se-Li交換反応



# 16族元素2配位化合物:材料化学への利用

テトラチアフルバレン誘導体:強力な電子供与体



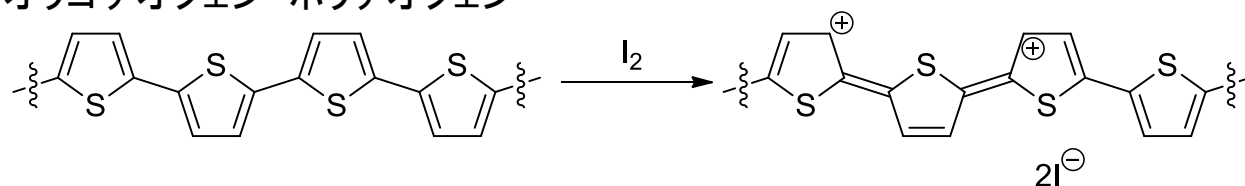
有機物のみからなる塩で電気伝導性を示す  
同種イオンが連なるカラム構造が特徴

reviews:

Chem. Rev. **2004**, 104, 4891.

Chem. Rev. **2004**, 104, 5085.

オリゴチオフエン・ポリチオフエン



ポリチオフエンは酸化剤や還元剤を添加すると

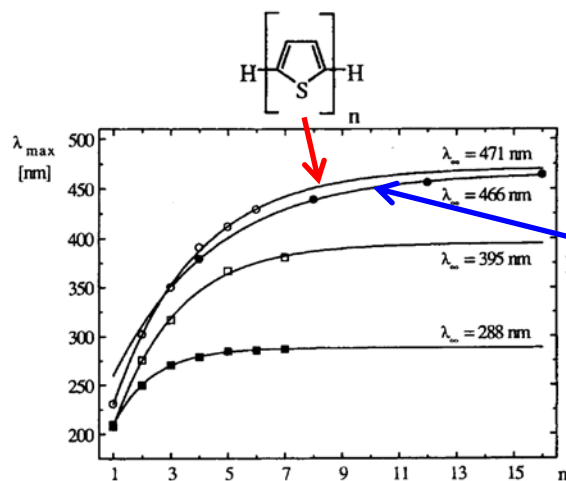


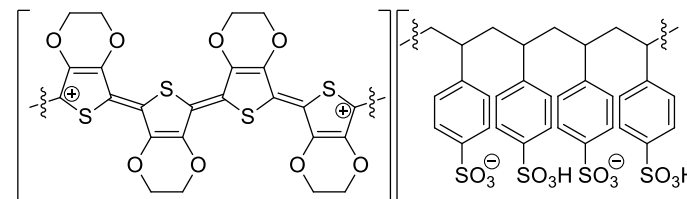
Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds **8** (○, in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), **9** (●, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **10** (△, in CH<sub>3</sub>CN) and **11** (■, in CHCl<sub>3</sub> except N-methylpyrrole (H<sub>2</sub>O)).

Acta Polymerica **1997**, 48, 379.

オリゴチオフエンは  
鎖長が伸びると  
共役も大きくなるので  
吸収は長波長シフト

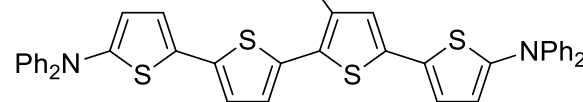
最近の応用例

PEDOT/PSS: 膜生成が容易な高導電性ポリマー



フルカラー固体発光分子

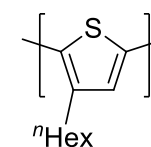
(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B



ACIE **2007**, 46, 4273.

P3HT:

p型半導体ポリマー



京都大学  
若宮淳志教授