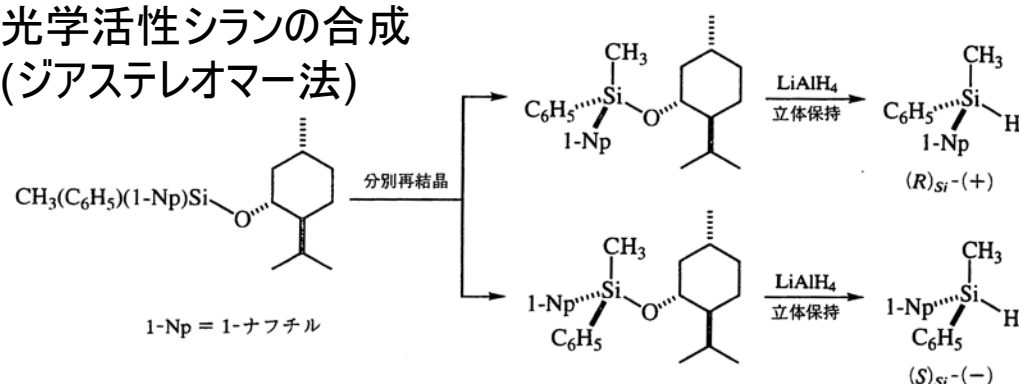


有機14族元素化合物の性質：置換反応

光学活性シランの合成 (ジアステレオマー法)



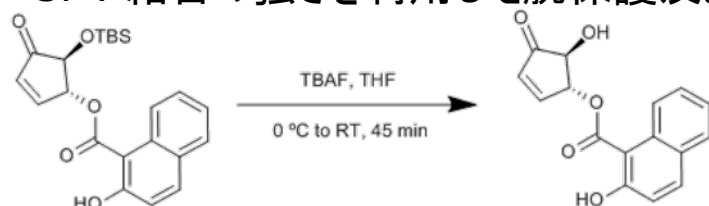
4配位14族元素(Si, Ge, Sn)化合物は四面体構造をとる

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

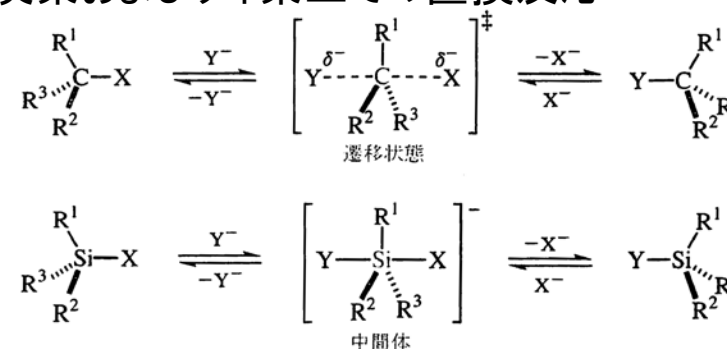
ケイ素化合物		炭素化合物	
結 合	<i>D</i> , kJ mol ⁻¹	結 合	<i>D</i> , kJ mol ⁻¹
(CH ₃) ₃ Si-H	378	(CH ₃) ₃ C-H	387
(CH ₃) ₃ Si-Cl	473	(CH ₃) ₃ C-Cl	335
(CH ₃) ₃ Si-Br	402	(CH ₃) ₃ C-Br	268
(CH ₃) ₃ Si-I	322	(CH ₃) ₃ C-I	213
F ₃ Si-F	669	F ₃ C-F	544
(CH ₃) ₃ Si-OH	536	(CH ₃) ₃ C-OH	381
(CH ₃) ₃ Si-NHCH ₃	418	(CH ₃) ₃ C-NHCH ₃	335

Si-F結合の強さを利用した脱保護反応



TBAF: ⁿBu₄N⁺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

→

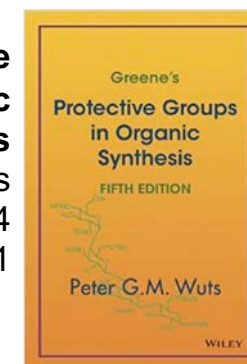
lone pairを持つ元素とSiの結合は
対応する炭素との結合より強い

→ (第2回資料p9参照)

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

Greene's Protective
Groups in Organic
Synthesis

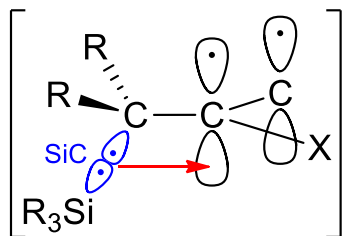
P. G. M. Wuts
John Wiley & Sons, 2014
ISBN: 1118057481



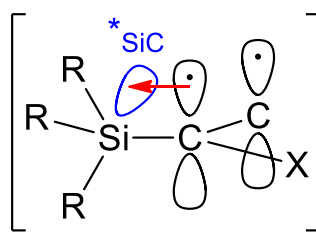
J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2050.

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)

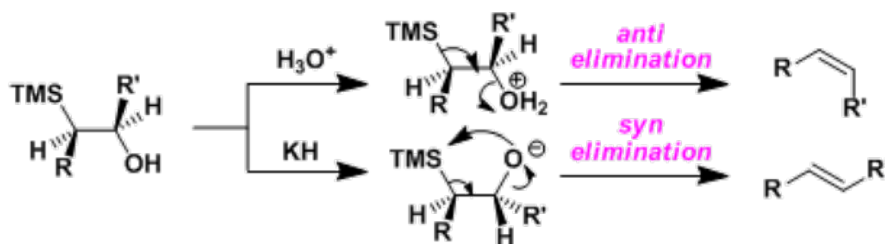


負の超共役
(α-アニオン安定化効果)

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

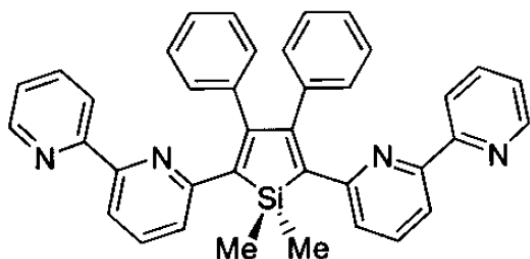
Petersonオレフィン化



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

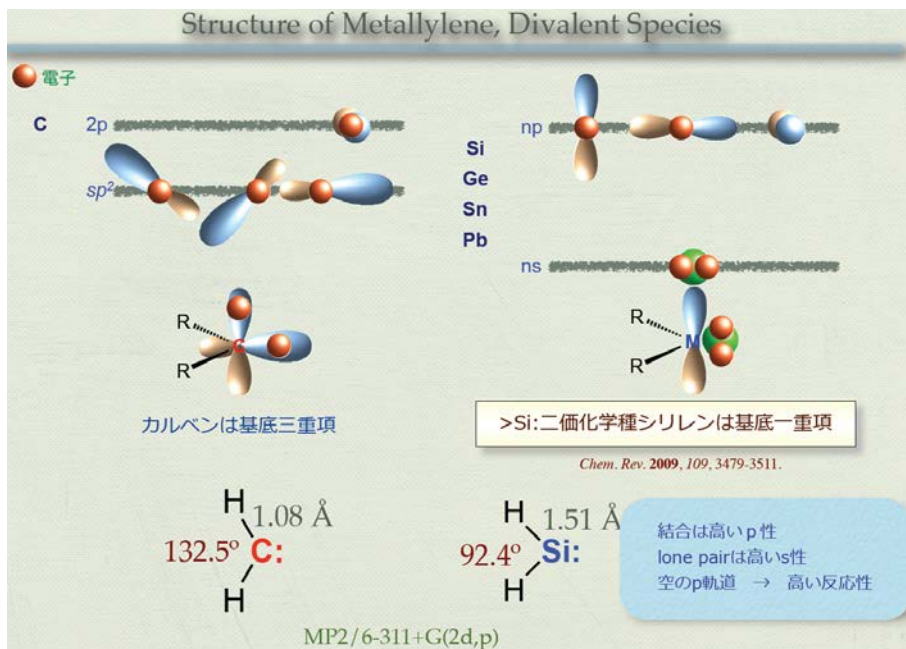


山口 茂弘
名古屋大学教授

LG電子有機ELテレビ

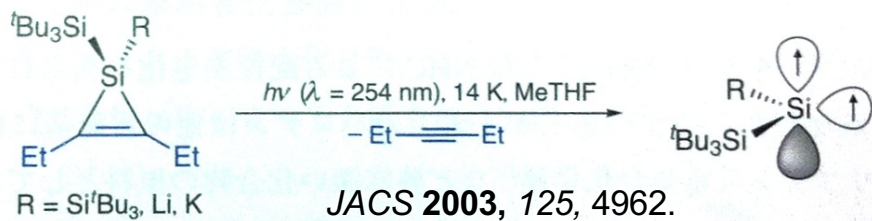


14族元素高反応性化学種: 2価化学種

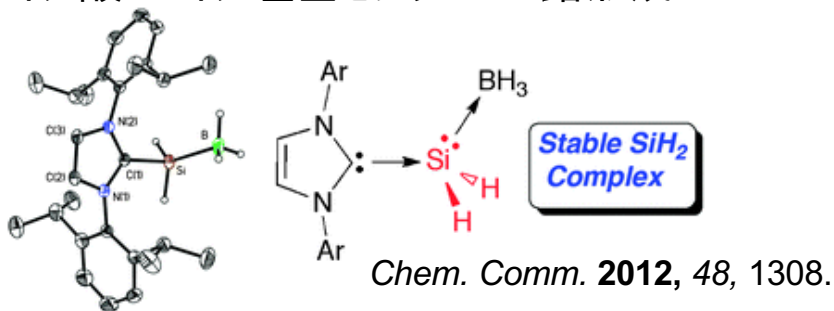


thanks to 笹森貴裕教授(名古屋市立大学)

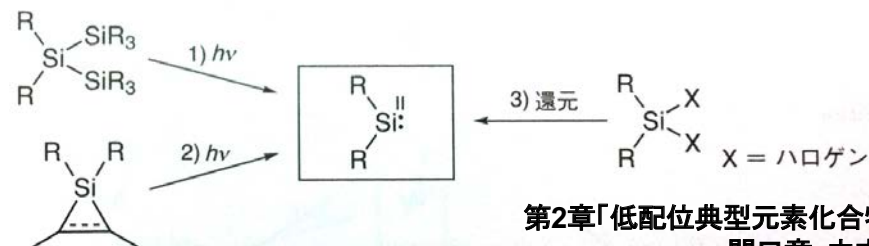
基底三重項シリレン



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



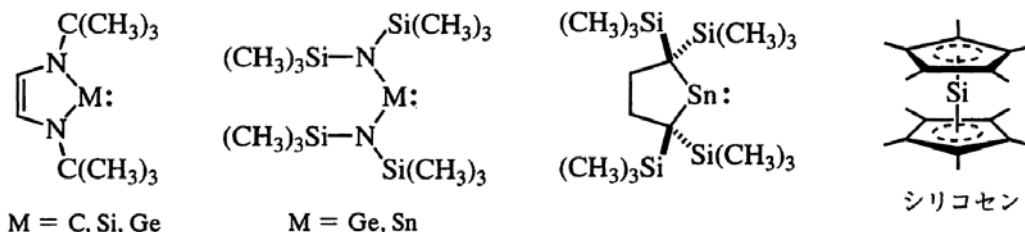
第2章「低配位典型元素化合物の化学」

関口章・中本真晃 著

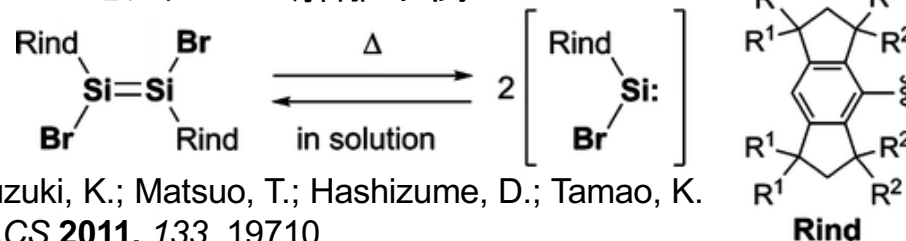
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

東京化学同人 ISBN 978-4807913442

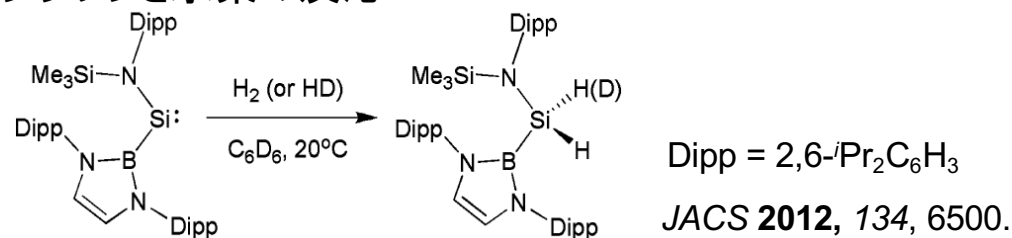
単離可能な安定シリレン



ジシリレンとシリレンの解離平衡

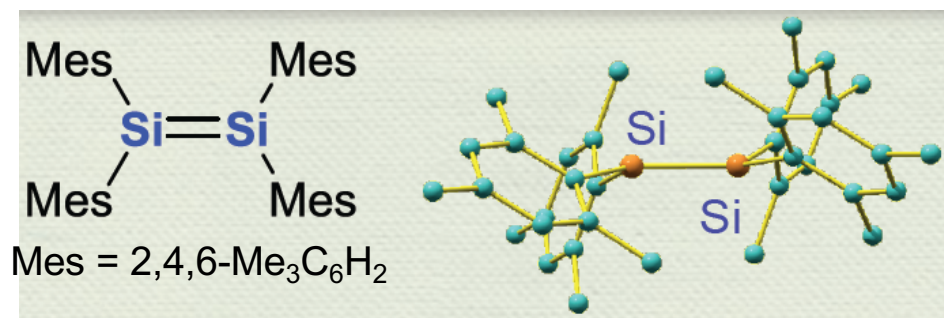


ジシリレンと水素の反応



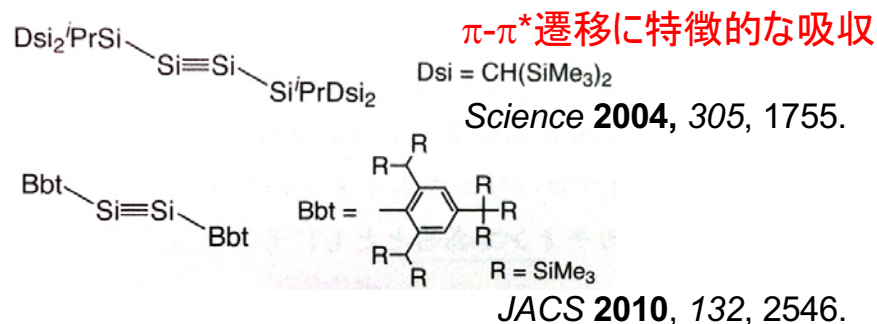
14族元素高反応性化学種：多重結合

Si=Si二重結合化合物ジシレン

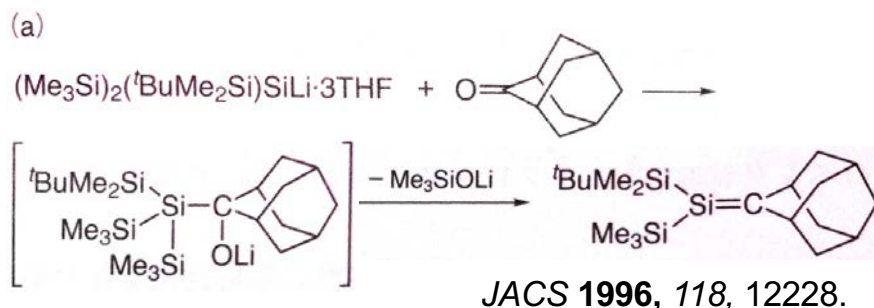


π - π^* 遷移に特徴的な吸収 *Science* **1981**, 214, 1343.

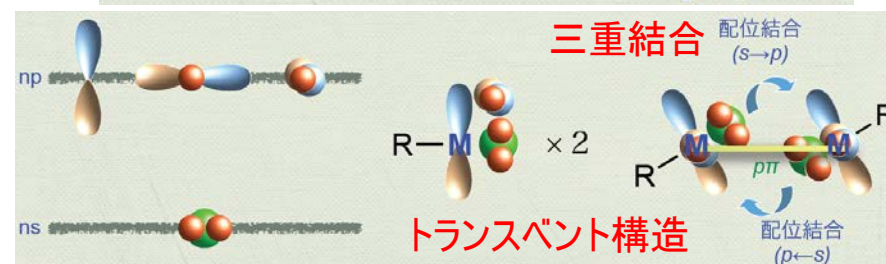
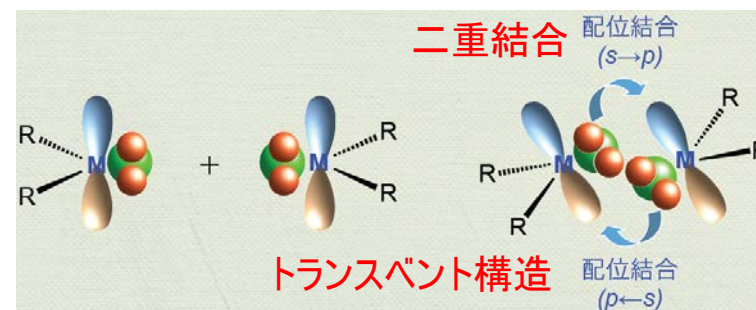
Si $\equiv$ Si三重結合化合物ジシリン



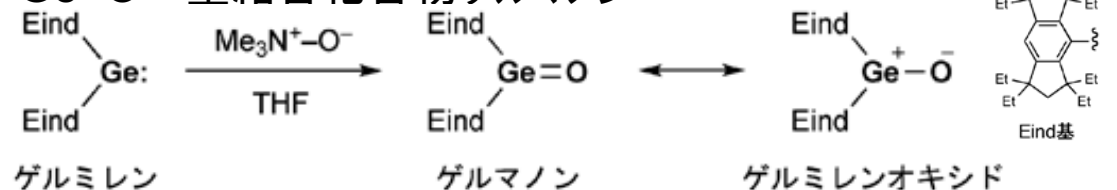
Si=C二重結合化合物シレン



Peterson型脱離反応

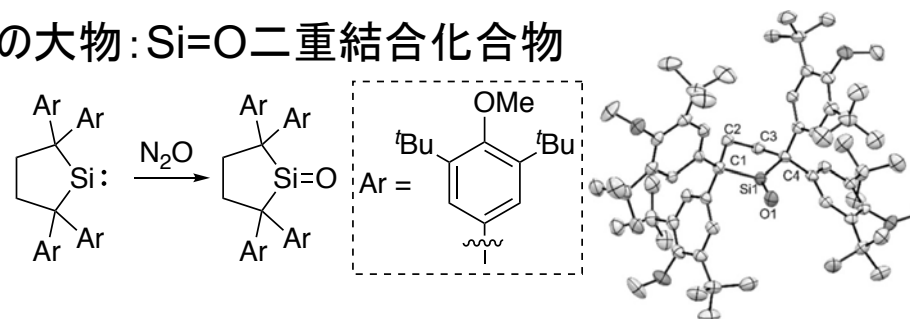


Ge=O二重結合化合物ゲルマノン



ケトンよりもより極性が高い *Nat. Chem.* **2012**, 4, 361.
 CO₂や水と容易に反応

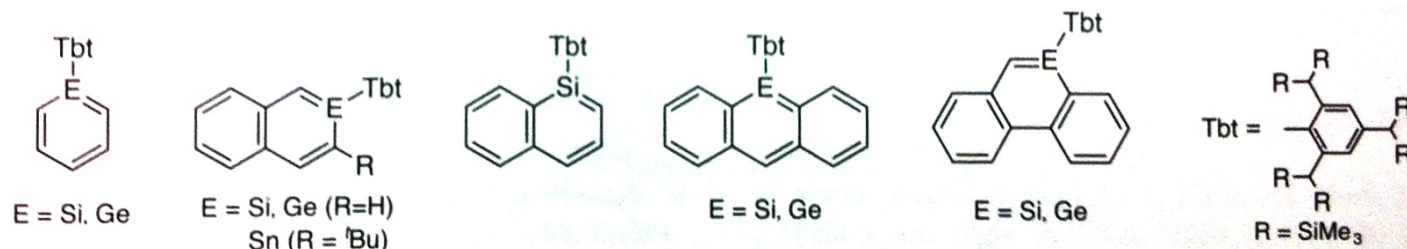
最後の大物：Si=O二重結合化合物



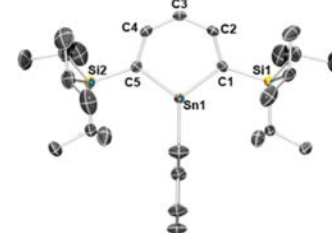
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, 58, doi: 10.1002/anie.201905198.

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

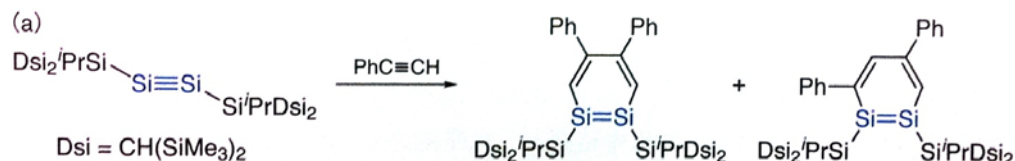


最近スズ含有ベンゼンも単離された



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

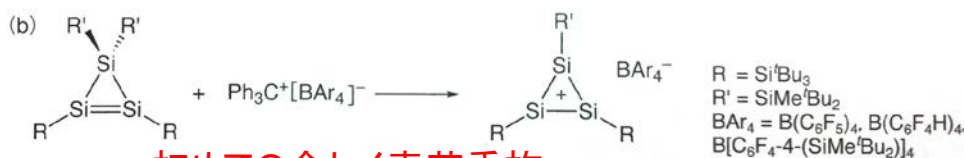
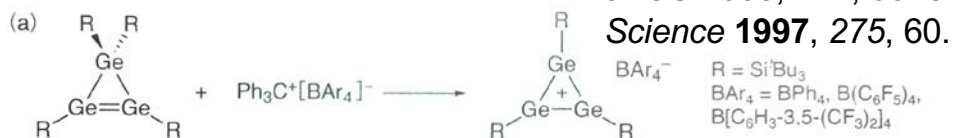
ジシラベンゼン誘導体



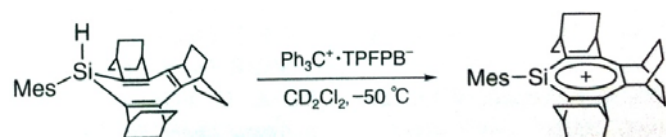
JACS **2007**, 129, 7766.

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



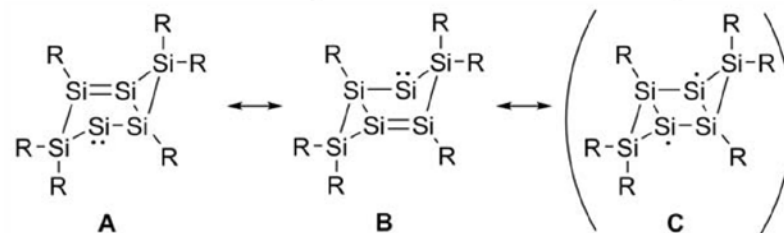
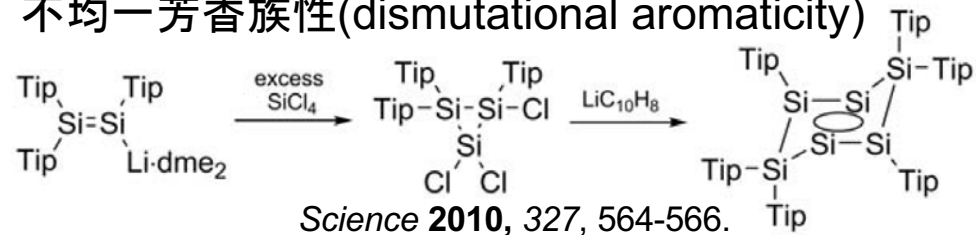
初めての含ケイ素芳香族



トロピリウムイオンのケイ素版

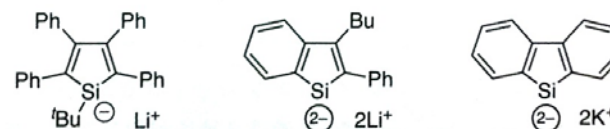
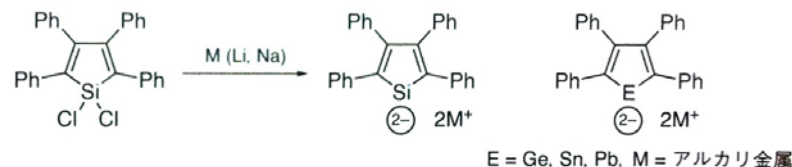
Tetrahedron **2001**, 57, 3645.

不均一芳香族性(disubstituted aromaticity)



ヘキサシラベンゼンの異性体

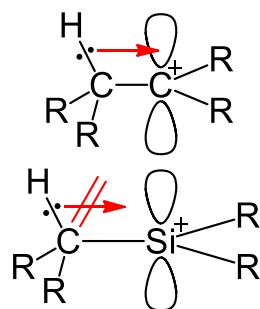
アニオン性芳香族



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

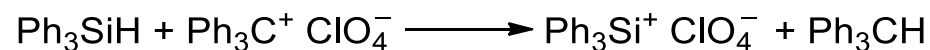
14族元素高反応性化学種: カチオン

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

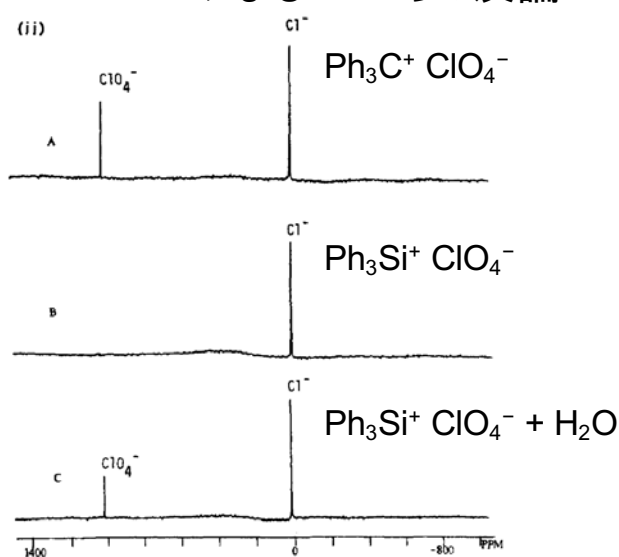
初期の研究: $\text{Ph}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$



シリルカチオンが発生と主張

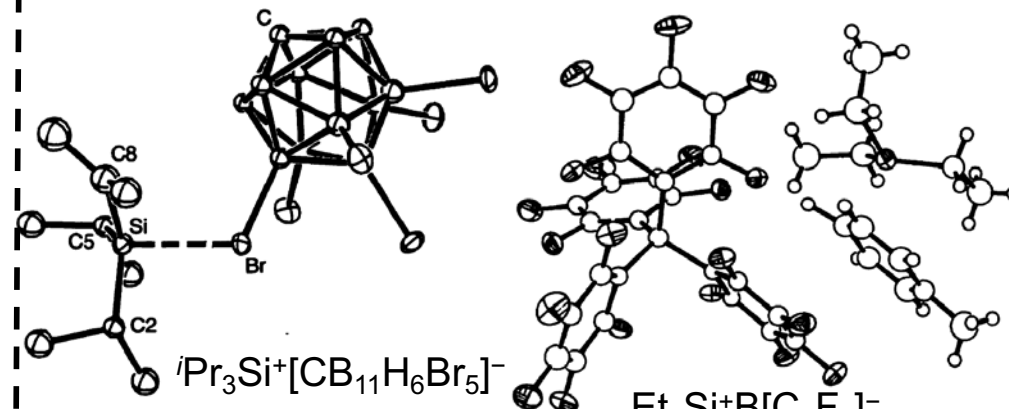
JACS 1986, 108, 2482.

^{35}Cl NMRによるOlahらの反論



溶液中で ClO_4^- がSiに結合していたら
 ^{35}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

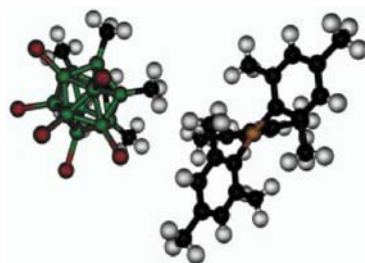


カルボランのBrがSiに配位

Science 1993, 262, 402.

トルエンがSiと相互作用

Science 1993, 260, 1917.

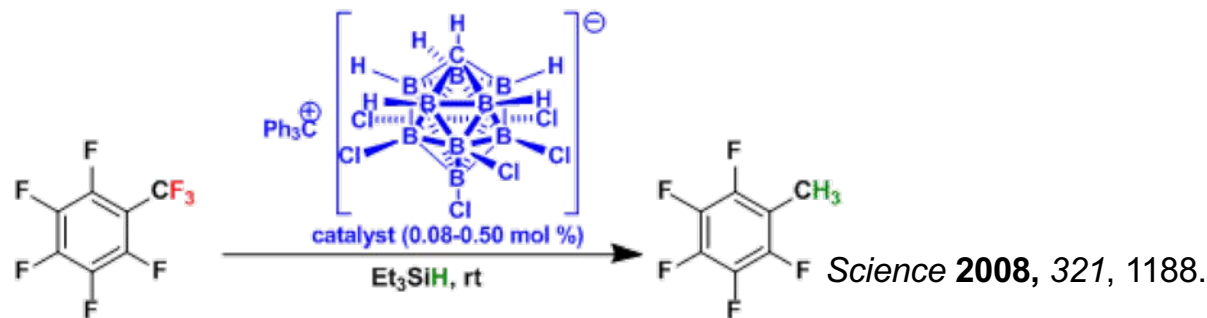


$\text{Mes}_3\text{Si}^+[\text{CB}_{11}\text{HMe}_5\text{Br}_5]^-$

Science 2002, 297, 825.

メシチル基置換シリルカチオンの単離

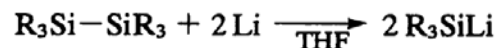
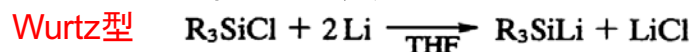
おまけ: シリルカチオン触媒による脱フッ素水素化



Science 2008, 321, 1188.

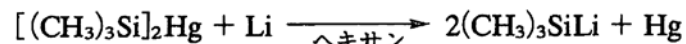
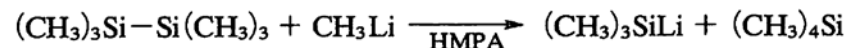
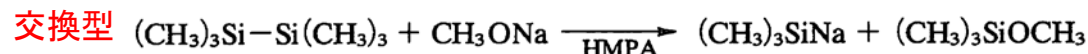
14族元素高反応性化学種：アニオン

シリルアニオン種の調製

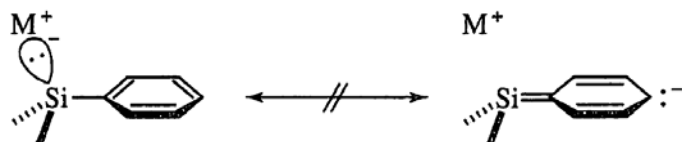


$R_3Si = C_6H_5(CH_3)_2Si, (C_6H_5)_2CH_3Si, (C_6H_5)_3Si, [(C_2H_5)_2N](C_6H_5)_2Si$, など

金属-ハロゲン

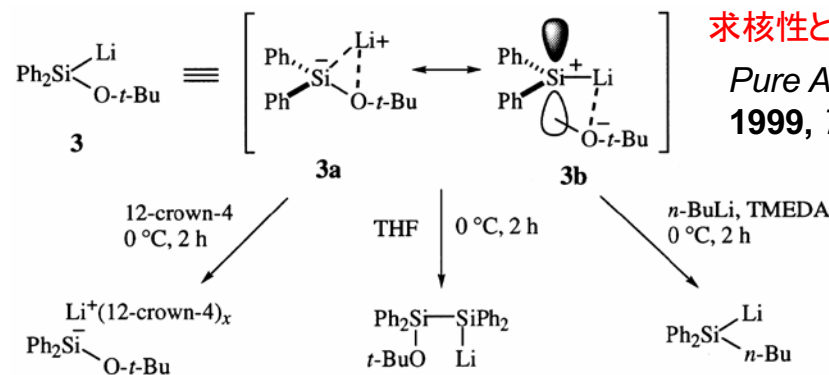


シリルアニオンの立体反転



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

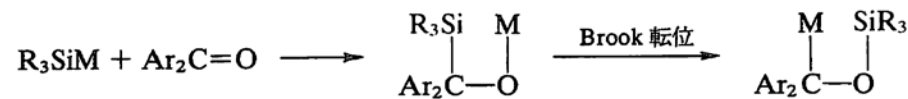
シリレノイド：官能基化シリルアニオン



カルベノイドと同様に
求核性と求電子性を示す

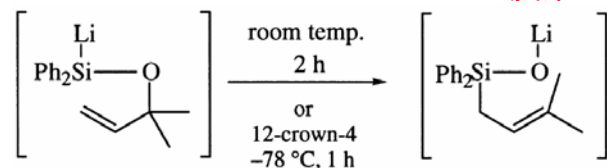
Pure Appl. Chem.
1999, 71, 393.

ケイ素の転位反応：Brook転位とsila-Wittig転位



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

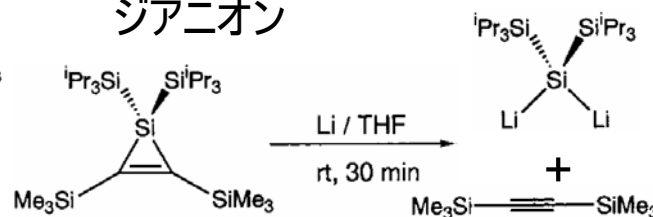
酸素アニオンから
炭素アニオン生成



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)

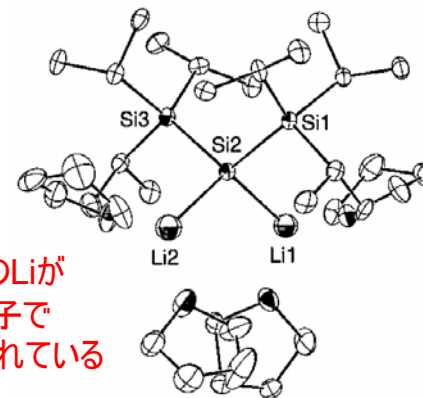
ジアニオン



JACS 1999, 121, 10231.

それぞれのLiが
THF2分子で
溶媒和されている

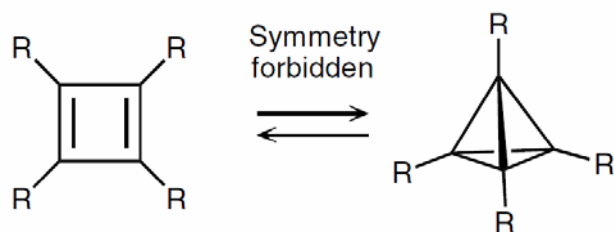
X線結晶構造解析



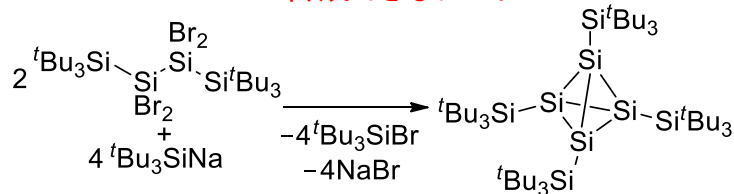
ケイ素と炭素の違い：大きなケイ素は
アニオン電荷を非局在化しやすい

14族元素高反応性化学種：反芳香族？イオン？

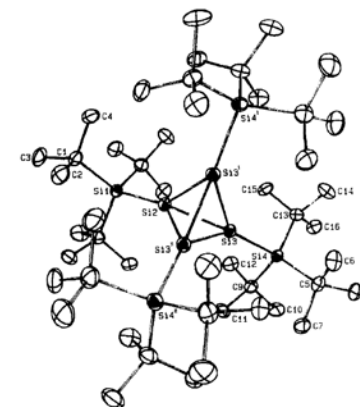
異性体：シクロブタジエンvs.テトラヘドラン



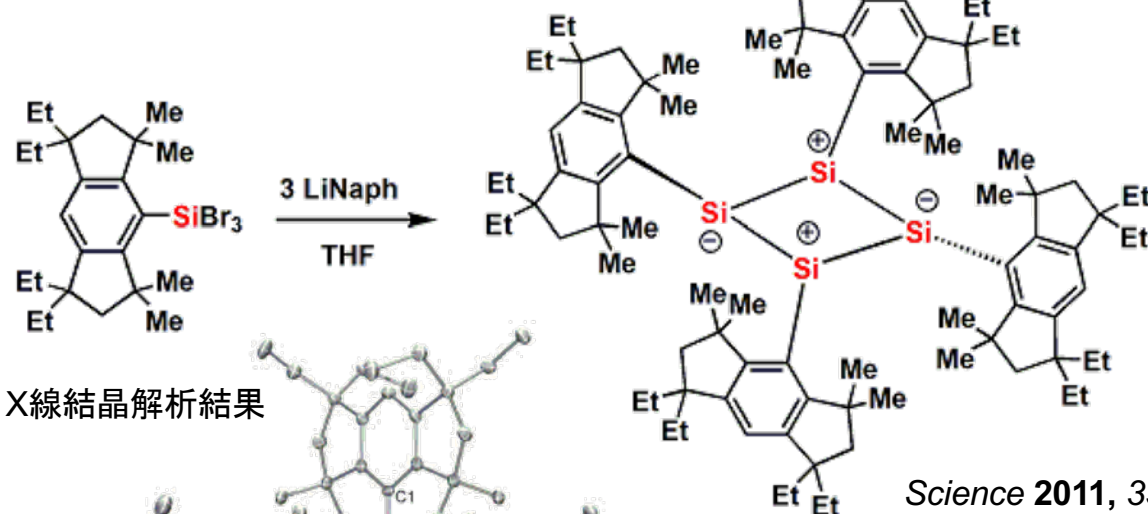
ケイ素でシクロブタジエンは合成できないのか？



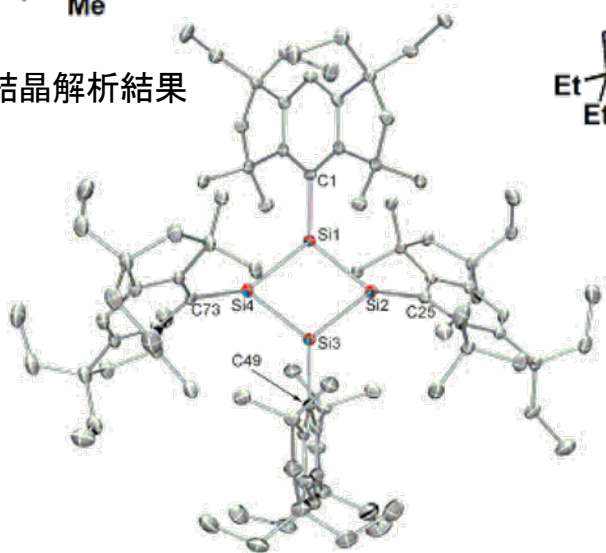
ACIEE 1993, 32, 1054. JACS 2003, 125, 13328.



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



安定化のための変形①



パイ電子が結合を作る

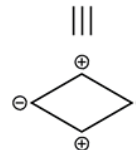


長方形
二重結合を形成する
(炭素の系)

安定化のための変形②

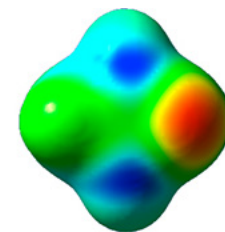


パイ電子が対角に集まる

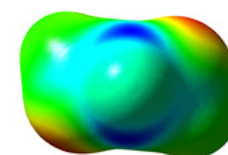


ダイヤ形（ひし形）
プラスとマイナスに
電荷が分かれる
(ケイ素の系)

静電ポテンシャル図



上から見た図



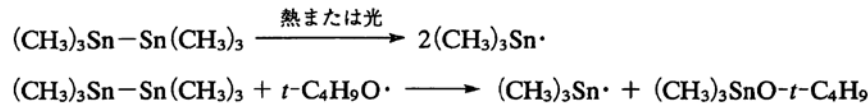
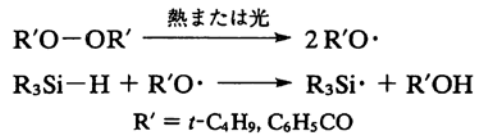
横から見た図

-12.53 kcal/mol
赤がマイナス
12.53 kcal/mol
青がプラス

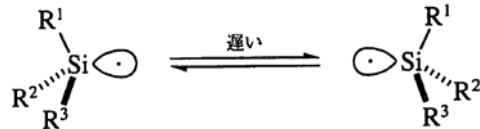
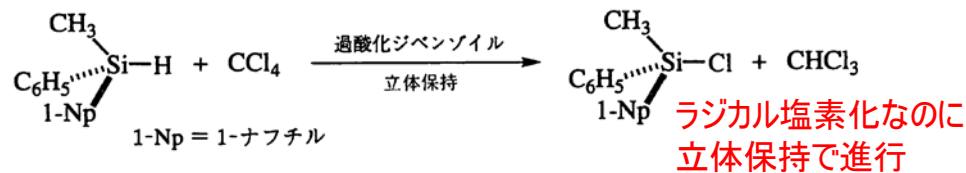
Science 2011, 331, 1306.

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



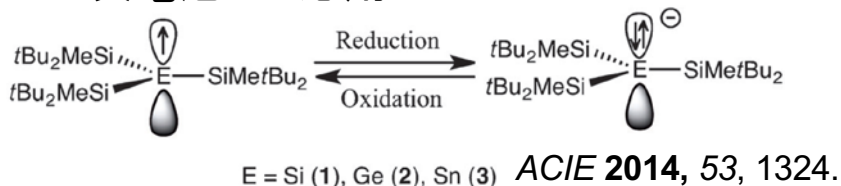
安定な14族ラジカル



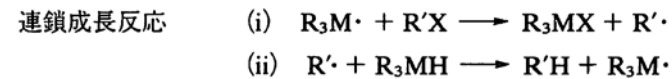
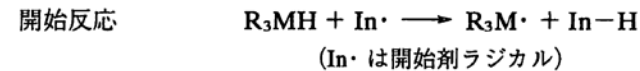
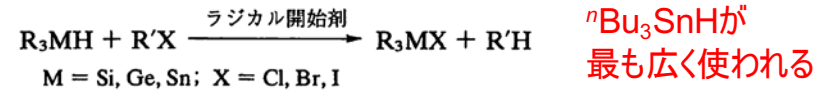
JACS 2002, 124, 9865. JACS 2002, 124, 15160.
ACIE 2003, 42, 1143. JACS 2003, 125, 9250.

二次電池への応用

ラジカルとアニオンの可逆性が鍵



ハロゲン化アルキルのラジカル還元反応

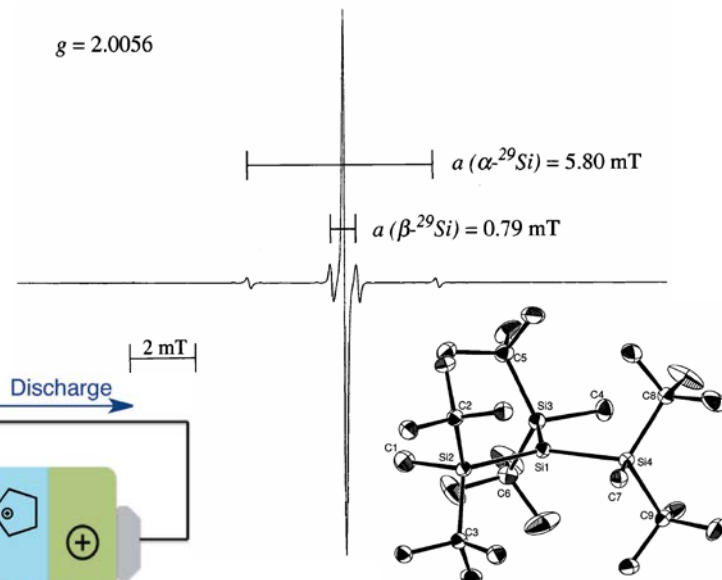


M-H結合解離エネルギー(kJ/mol)

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

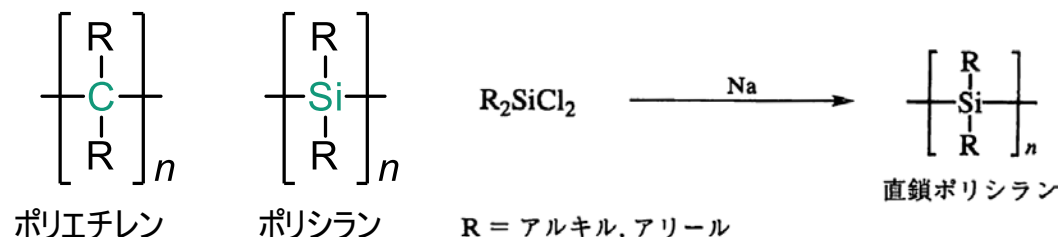
毒性の低いケイ素を使用 J. Org. Chem. 1991, 56, 678.
ケイ素置換基でSi-H結合弱くなる
TCIやAldrichで市販している

ケイ素ラジカルのESRスペクトルとX線結晶構造

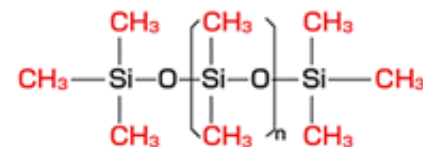


14族元素化学: σ共役

カテナーション(catenation):
同じ元素が連結して鎖を作る現象

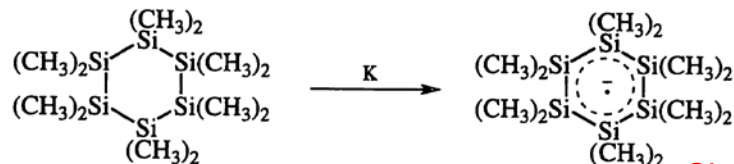
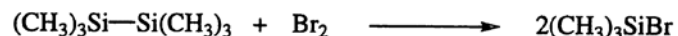


関連ポリマー: ポリシロキサン



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:



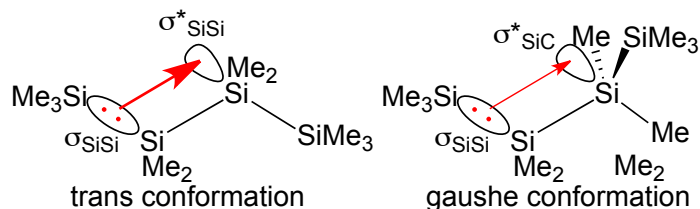
Si-Si結合が弱いことに起因

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

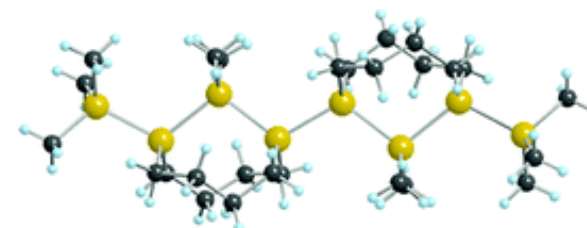
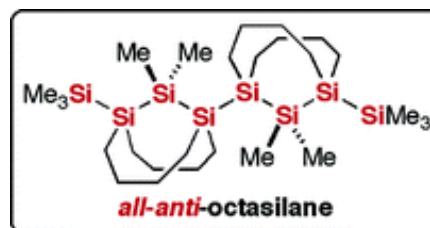
化合物	IP ₁ , eV	λ _{max} , nm (ε)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	8.69	197 (8500)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	8.19	215 (9000)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.98	235 (14700)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃	7.79 (推定)	250 (18400)
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂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

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 ₁ , eV	共役酸の pK _a	反転障壁, kJ mol ⁻¹
(CH ₃) ₃ N	8.44	9.76	34
(CH ₃) ₃ 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

NH₃のNH結合はsp^{2.90}混成＝lone pairはsp^{2.37}
 PH₃のPH結合はsp^{3.83}混成＝lone pairはsp^{0.95}

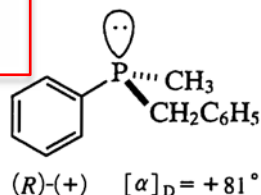
→lone pairのs性が高い

=

リンは反転障壁が窒素よりも高い

→平面構造に必要なsp²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

	<i>r</i>	<i>θ</i>
Phosphine	1.419Å ^a	93.5°
Arsine	1.523Å	92.0°
Stibine	1.712Å	91.5°

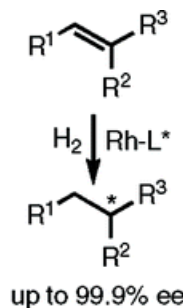
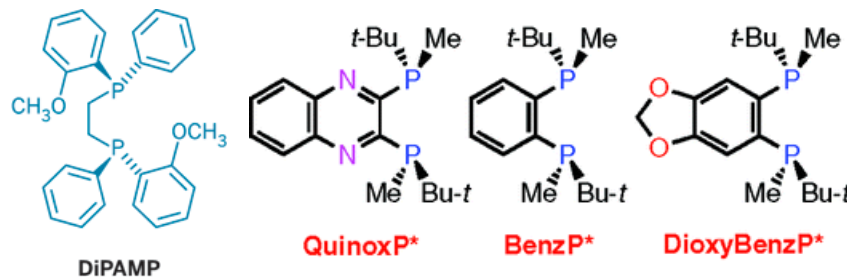
Phys. Rev. 1951, 81, 798.

重い元素の方が

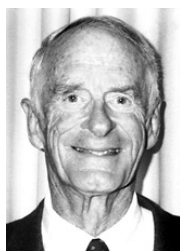
結合が長い＝

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



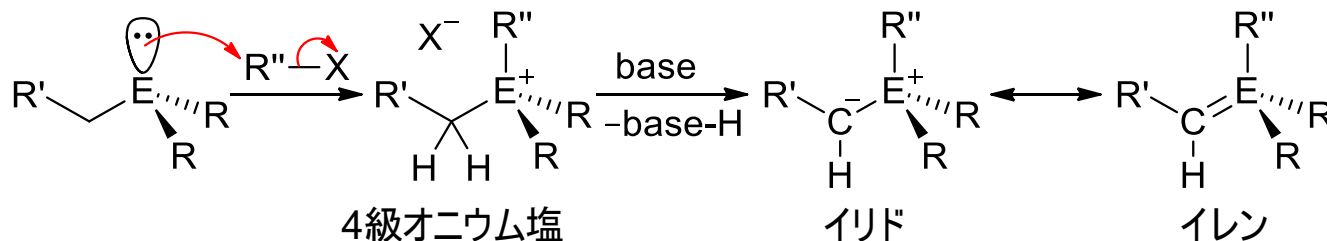
今本恒雄
千葉大学
名誉教授



William S. Knowles
Nobel Prize 2001

15族元素オニウム塩とイリド

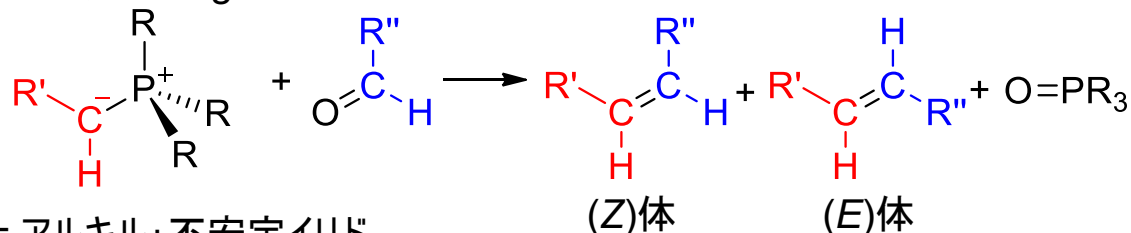
4級オニウム塩の生成 (E = N, P, As, Sb, Bi)



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

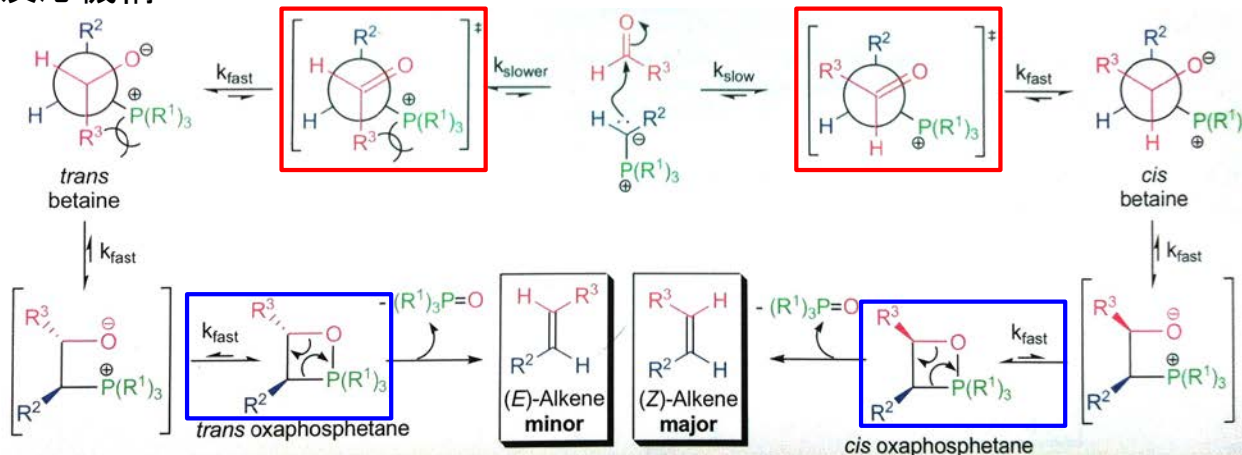


R' = アルキル: 不安定イリド
R' = 電子求引基: 安定イリド
(エステル・スルホニルなど)

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



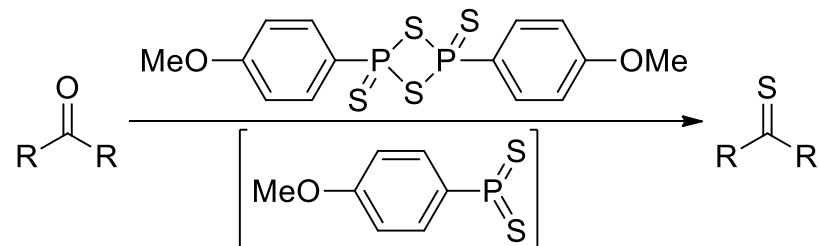
不安定イリド: オキサホスフェタンの生成までが不可逆 →

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.

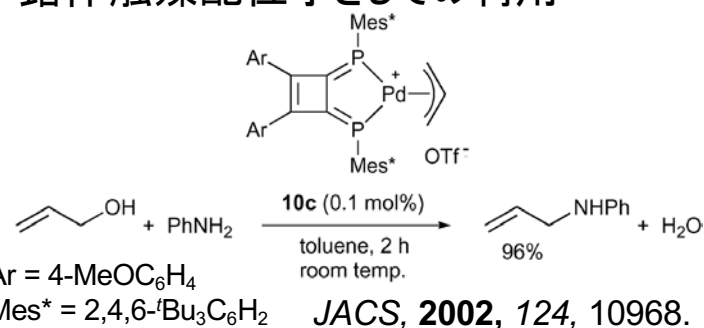
P=Se二重結合を有するホスフィンセレニド：
NMRにおける ^{31}P – ^{77}Se カップリング定数の値が
リン配位子の電子供与性評価に使用される

No.	Compound	$\delta\text{P(III)}$ (ppm)	$\delta\text{P(V)}$ (ppm)	$^1J_{\text{Se-P/Hz}}$
1	PPh_3	–5.31	36.77	728.9
2	PPh_2Cy	–1.33	46.25	724.9
3	PPhCy_2	4.98	55.87	701.2
4	PCy_3	11.13	59.18	672.9

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

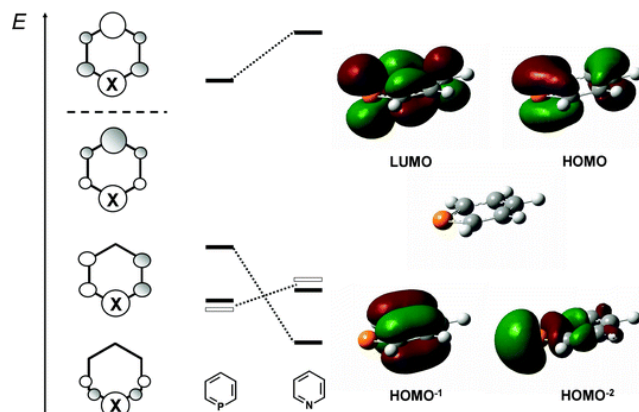
Dalton Trans. **2008**, 650.

錯体触媒配位子としての利用

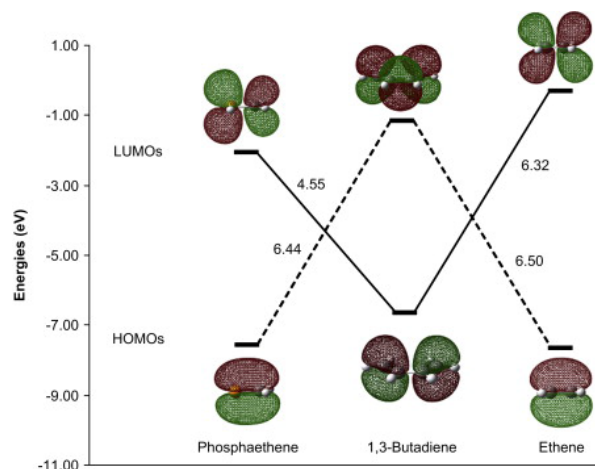


JACS, **2002**, 124, 10968.

P=C二重結合：ホスファアルケン・ホスファベンゼン

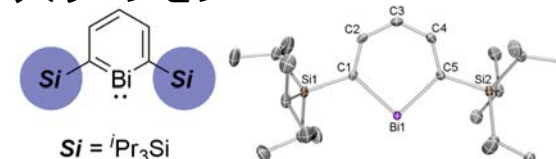


Dalton Trans. **2007**, 5505



Tetrahedron **2008**, 64, 10945.

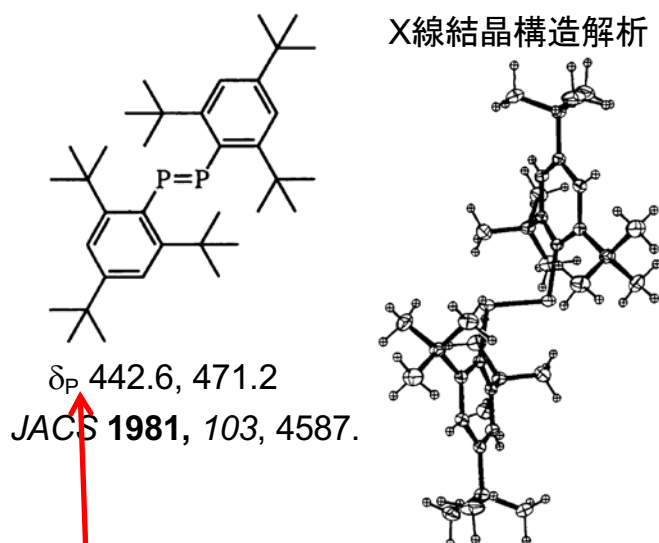
Bi入りベンゼン



JACS **2016**, 138, 12787.

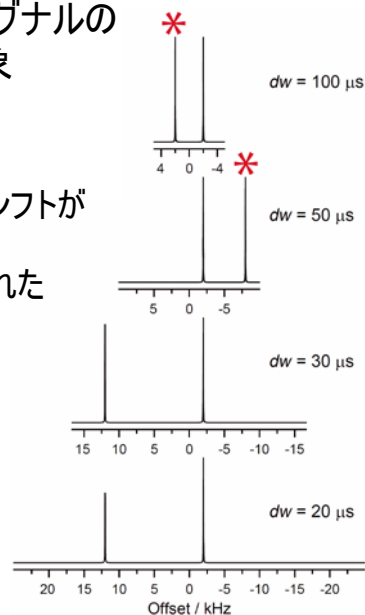
15族元素を含有した多重結合②

P=P二重結合：重いアゾ化合物



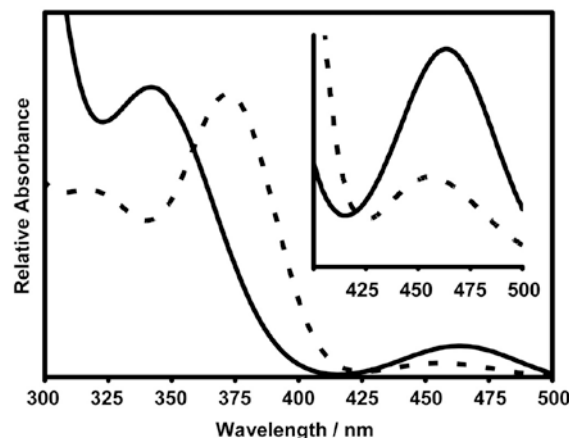
^{31}P NMRシグナルの 折り返し現象

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

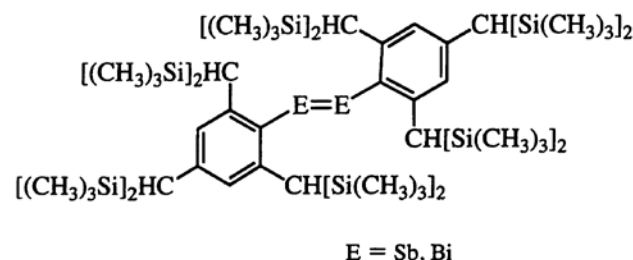


多核NMRでは測定範囲外のシグナルが
端から折り返して出てくる現象がある

ジホスフェンのUV/visスペクトル



さらに重い同族体

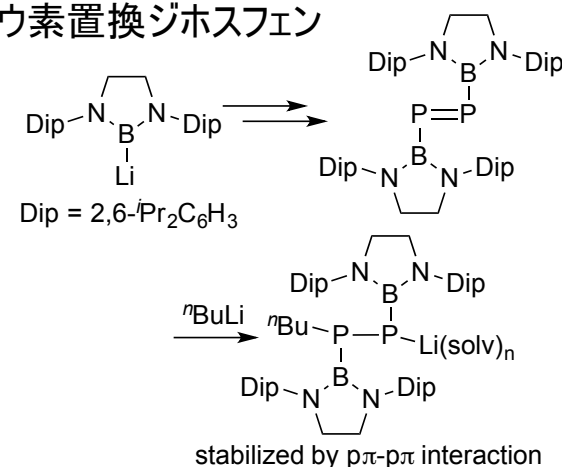


JACS 1998, 120, 433.

Science 1997, 277, 78.

「世界で最も重い二重結合」として報告された

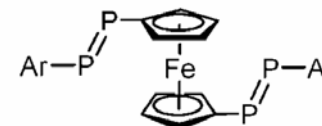
ホウ素置換ジホスフェン



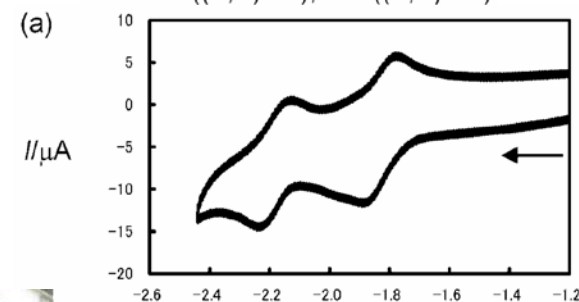
ホウ素の置換基効果で
付加体が安定化して得られる

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
=

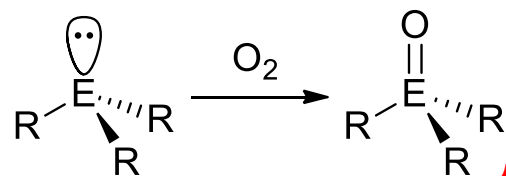
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 1884.

名古屋市立大学
笹森貴裕教授



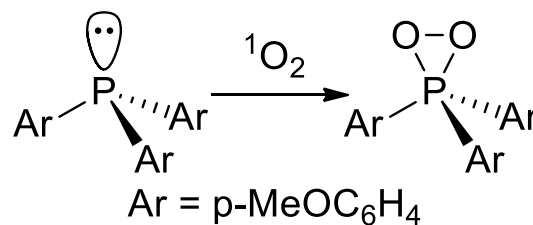
15族元素中心の酸化と還元

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



E = P, As, Sb, Bi

他の16族元素による
酸化も容易に進行
(P=S, P=Se, P=Te)

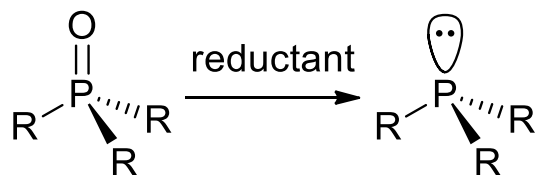


Ar = p-MeOC₆H₄

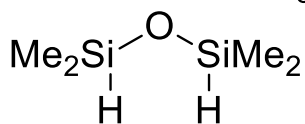
Science **2003**, 302, 259.

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

逆反応(還元)は比較的強い条件が必要

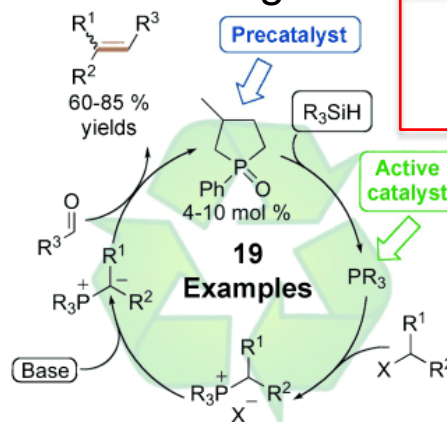


reductant
= DIBAL-H, HSiCl₃



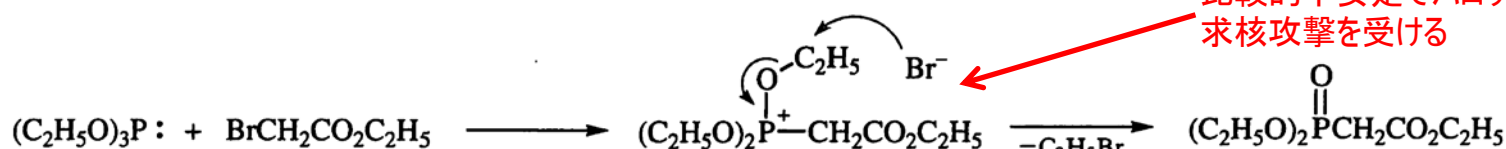
一般的にはケイ素やアルミニウムの塩が副生し
分離が困難になる場合が多い

触媒的Wittig反応



ACIE **2009**, 48, 6836.

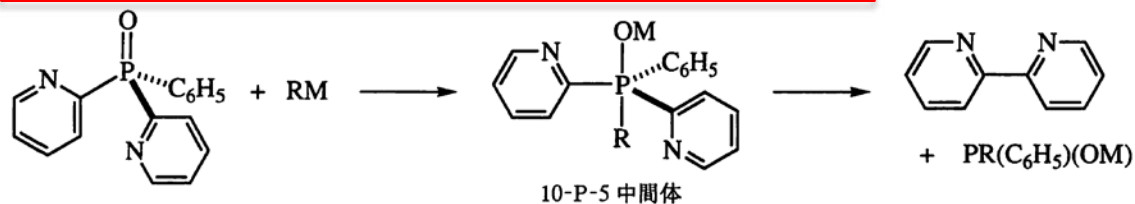
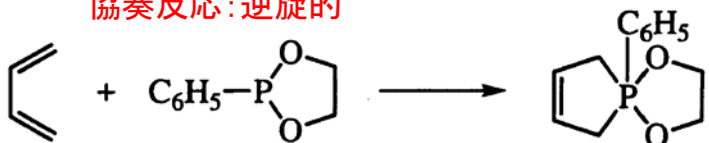
Arbuzov反応: ホスファイトとハロゲン化アルキルの反応



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

酸化的環化とリガンドカップリング

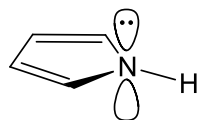
協奏反応: 逆旋的



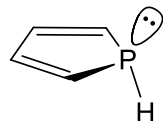
10-P-5 中間体

リン含有有機材料とσ-π共役: ホスホール

pyrrole vs. phosphole

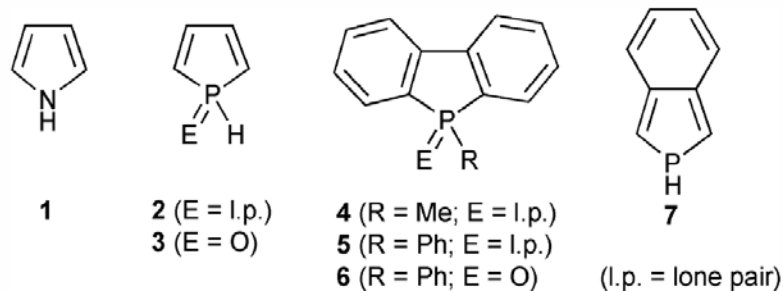
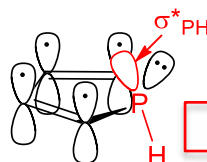


planar at N



pyramidalized P

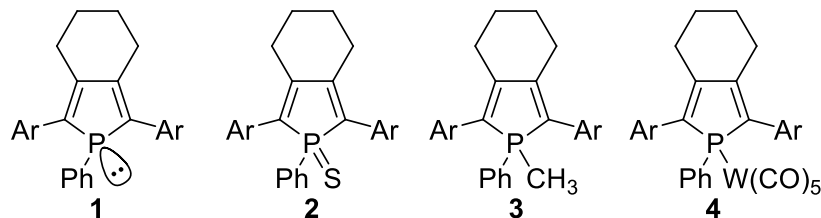
ホスホールはリン原子がピラミッド化しているので
芳香族ではない＝反応性が高い



Compd	1	2	3	4	5	6	7
E_{LUMO}	1.39	-1.02	-2.10	-0.98	-0.97	-1.48	-1.97
E_{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



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

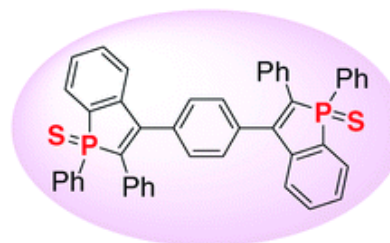
リン原子のlone pairを反応させた誘導体へと導くと
LUMOが下がる＝

＝

＝

応用:

n型有機半導体



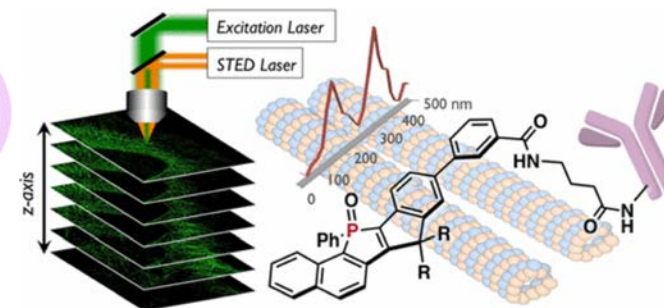
$$\mu_e = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

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

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

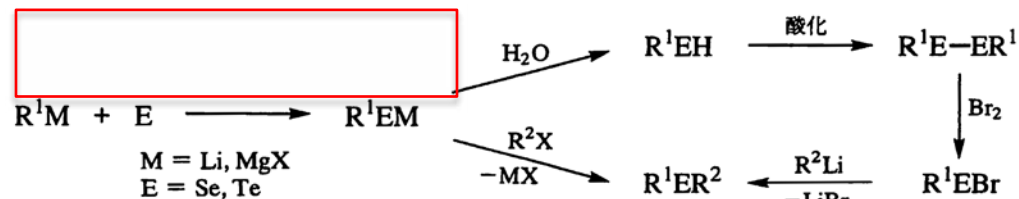


J. Am. Chem. Soc.
2017, 139, 10374.

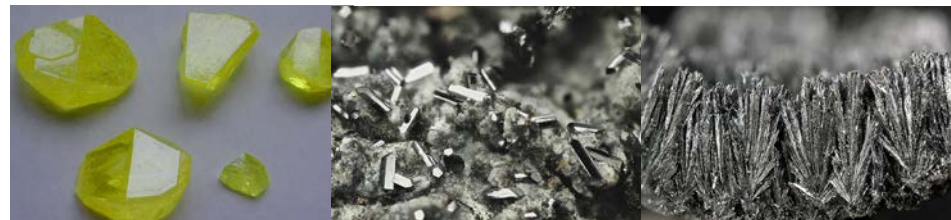
ホスホールオキシドの低いLUMOと
剛直な骨格で高効率蛍光発光と
耐光性と水溶性を同時達成
＝STED顕微鏡の励起レーザーにも安定

16族元素2配位化合物

16族2配位化合物の相互変換



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/>

化合物の命名

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

RSSR: ジスルフィド
RSeSeR: ジセレニド
RTeTeR: ジテルリド

REH (E = O, S, Se, Te)の性質

酸性度: $O < S < Se < Te$

共役塩基 RE^- の塩基性: $O > S > Se > Te$

共役塩基 RE^- の求核性: $O < S < Se < Te$

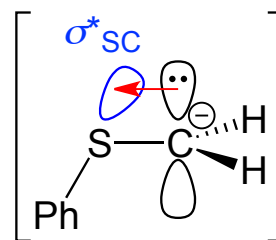
→ $\boxed{}$

→ $RE^\cdot$ の安定性も $O < S < Se < Te$

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

$(C_6H_5)_2NCH_3(1) < C_6H_5OCH_3(40) < C_6H_5SeCH_3(2 \times 10^7) < C_6H_5SCH_3(2 \times 10^8)$



(括弧内は相対速度)

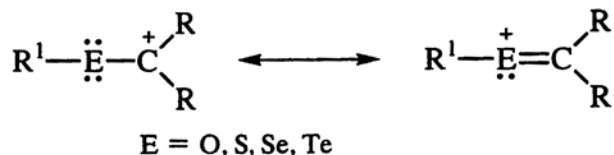
NよりOが電気陰性度が高い

OよりS, Seの方が σ^* が低い

C-SeよりC-S結合が短い

→ $\boxed{}$

カルボカチオンと16族元素置換基



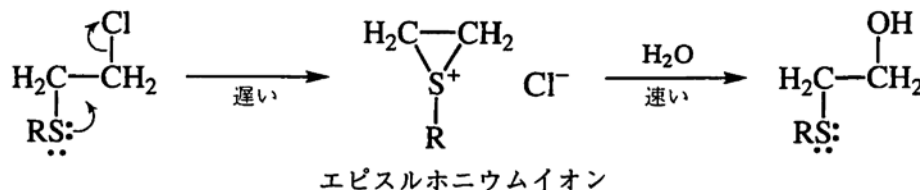
重い16族元素は

隣接カルボカチオンを安定化しない

→ $\boxed{\phantom{R^1-\ddot{E}-C^+(R)_2}}$

加水分解速度

$EtSCH_2CH_2Cl \gg EtOCH_2CH_2Cl$



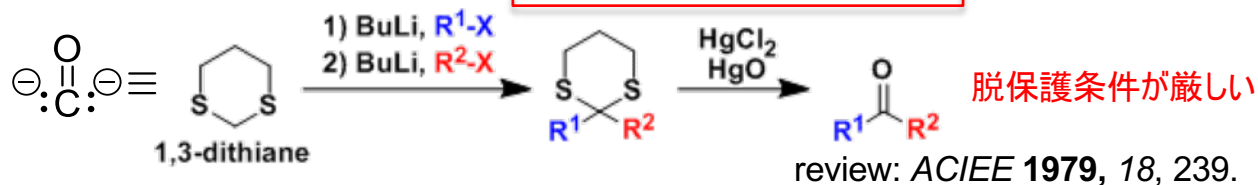
エピスルホニウムイオン

$\boxed{}$

16族元素2配位化合物: 合成化学への利用

硫黄置換 α -アニオンの利用

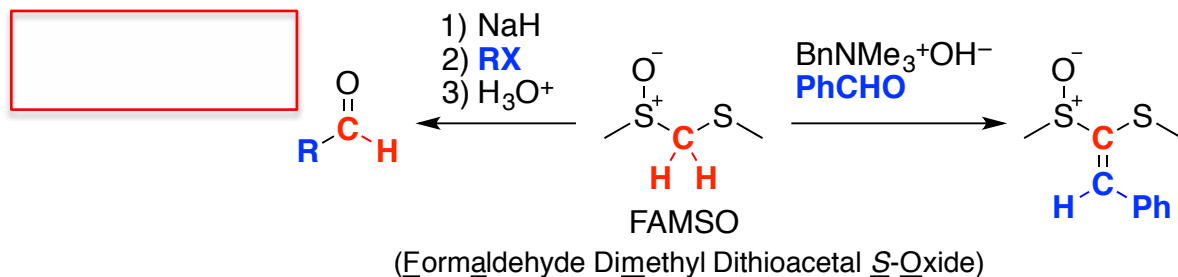
ジチオアセタールは脱プロトン化しやすい
=



review: *ACIEE* **1979**, 18, 239.

<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.

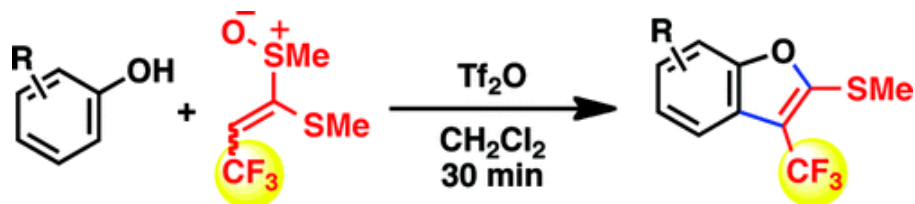
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1979**, 52, 2013.

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



JACS **2010**, 132, 11838.

Chem. Eur. J. **2012**, 18, 12690.

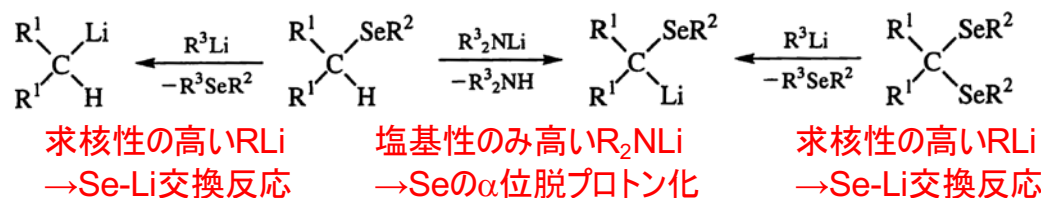
ACIE **2014**, 53, 7510.

ACIE **2018**, 57, 14230



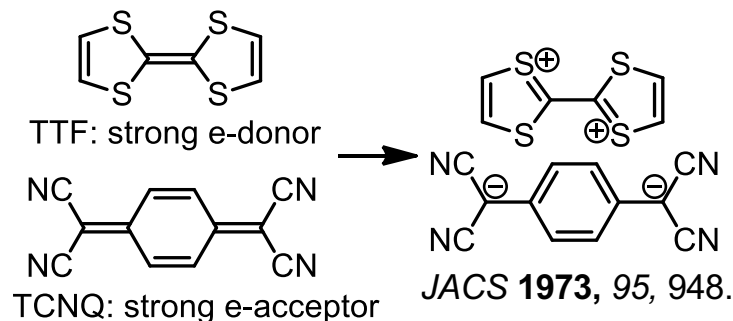
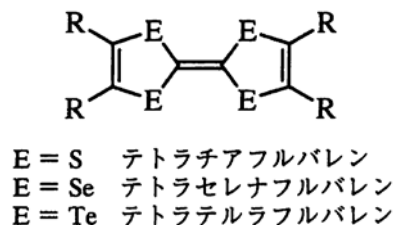
京都大学
依光英樹教授

セレン置換基の利用: α -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



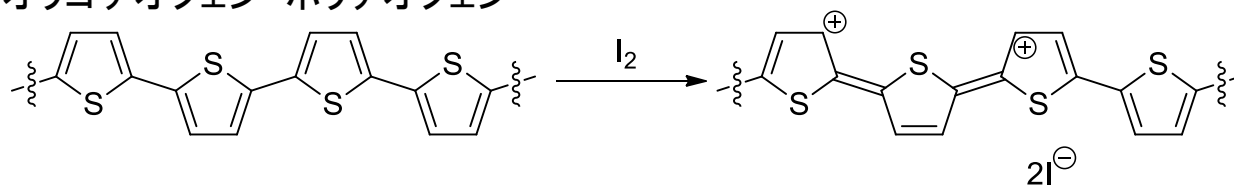
有機物のみからなる塩で電気伝導性を示す
同種イオンが連なるカラム構造が特徴

reviews:

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

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

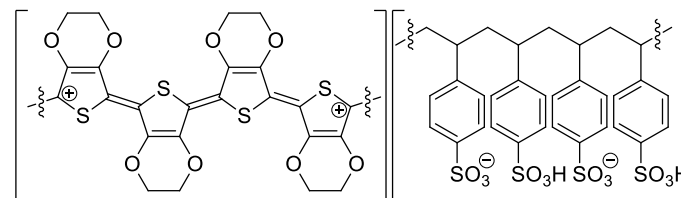
オリゴチオフエン・ポリチオフエン



ポリチオフエンは酸化剤や還元剤を添加すると

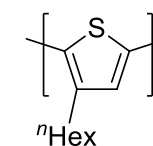
最近の応用例

PEDOT/PSS: 膜生成が容易な高導電性ポリマー



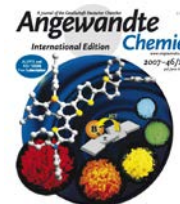
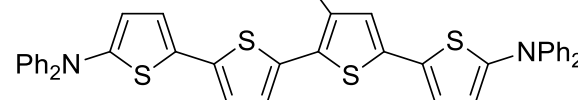
P3HT:

p型半導体ポリマー



フルカラー固体発光分子

(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂B



ACIE **2007**, 46, 4273.

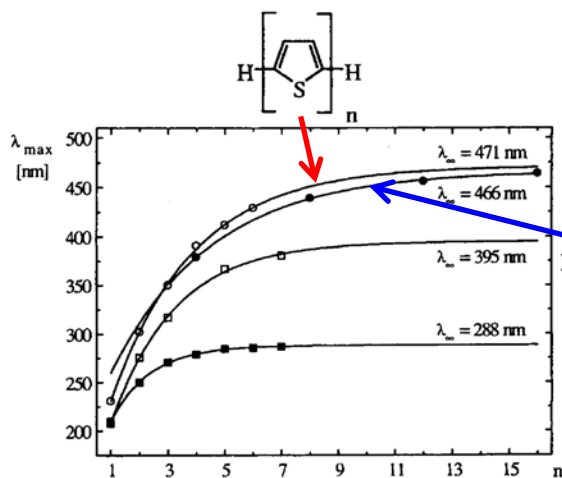


Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds **8** (○, in C₆H₆), **9** (●, in CH₂Cl₂), **10** (□, in CH₃CN) and **11** (■, in CHCl₃ except N-methylpyrrole (H₂O)).

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



京都大学
若宮淳志教授