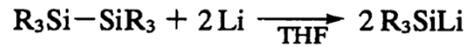
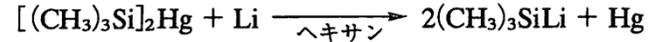


14族元素高反応性化学種: アニオン

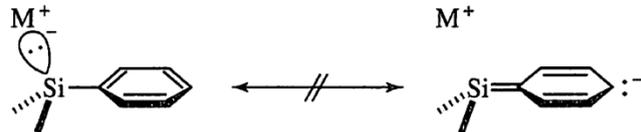
シリルアニオン種の調製



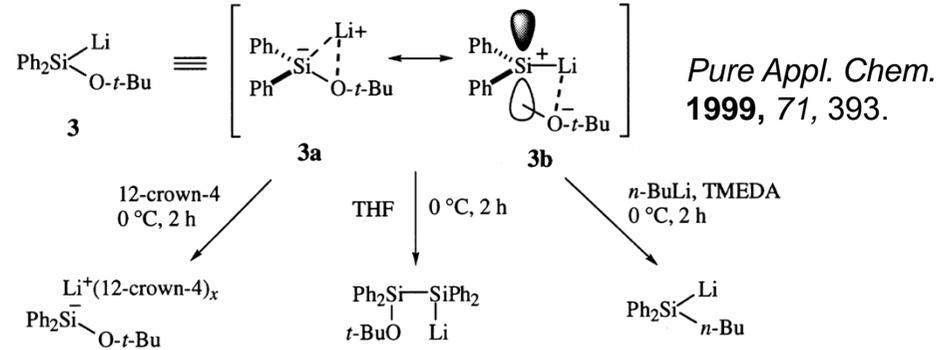
$R_3Si = C_6H_5(CH_3)_2Si, (C_6H_5)_2CH_3Si, (C_6H_5)_3Si, [(C_2H_5)_2N](C_6H_5)_2Si,$ など



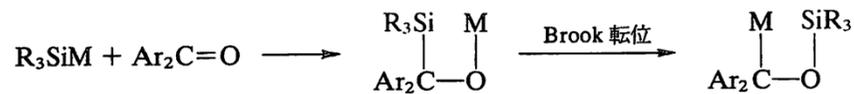
シリルアニオンの立体反転



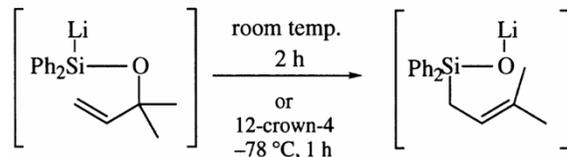
シリレノイド: 官能基化シリルアニオン



ケイ素の転位反応: Brook転位とsila-Wittig転位

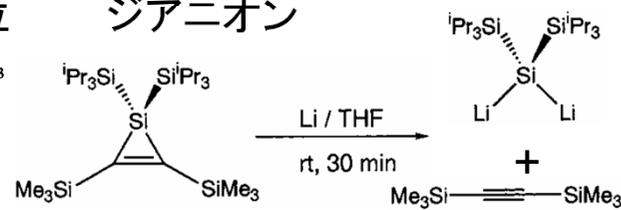


Acc. Chem. Res. **1974, 7, 77.**



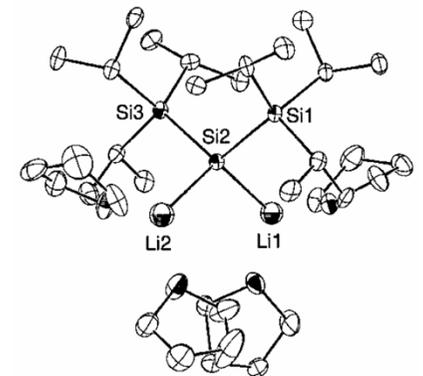
JACS **1997, 119, 233.**

ジアニオン



JACS **1999, 121, 10231.**

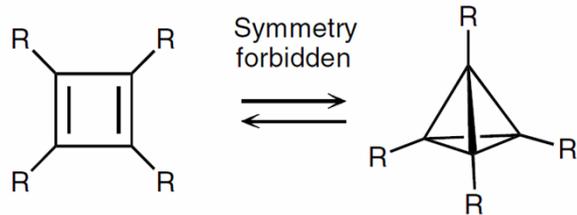
X線結晶構造解析



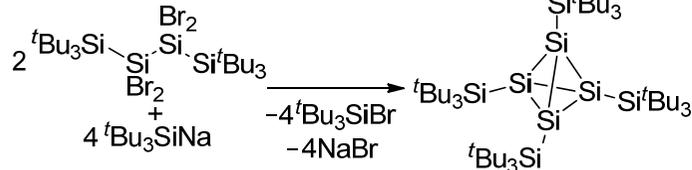
有機元素化学特論
第8回 2012.6.7

14族元素高反応性化学種: 反芳香族? イオン?

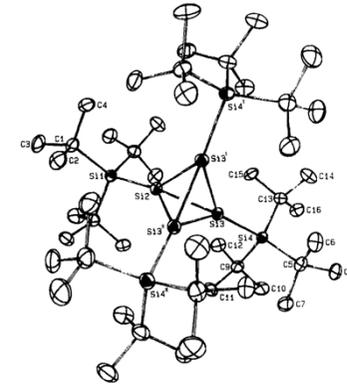
異性体: シクロブタジエン vs. テトラヘドラン



ケイ素でシクロブタジエンは合成できないのか……

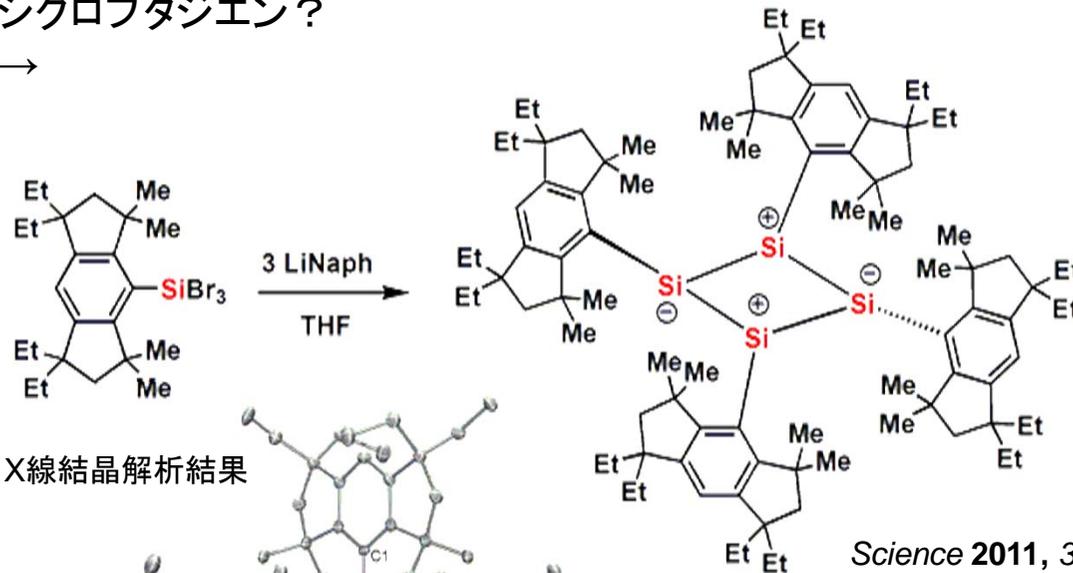


ACIEE 1993, 32, 1054. JACS 2003, 125, 13328.

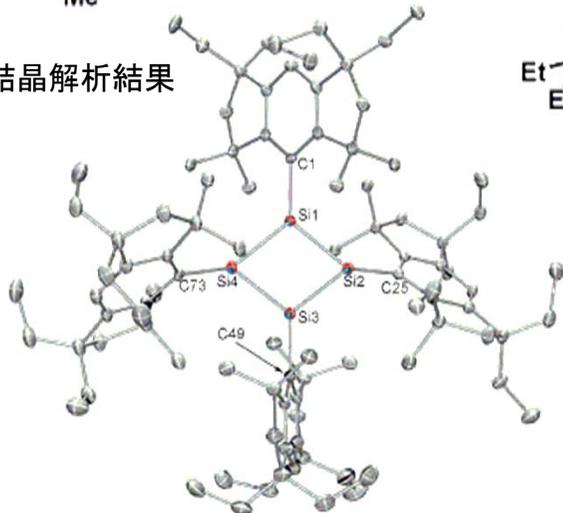


シクロブタジエン?

→



X線結晶解析結果



Science 2011, 331, 1306.

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

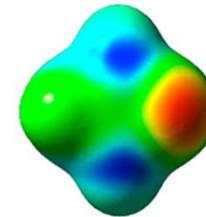


パイ電子が対角に集まる

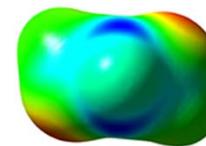


ダイヤ形 (ひし形)
プラスとマイナスに
電荷が分かれる
(ケイ素の系)

静電ポテンシャル図



上から見た図

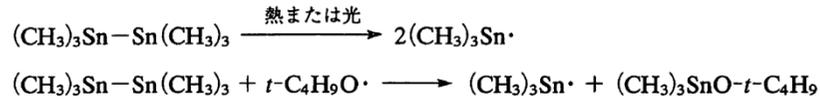
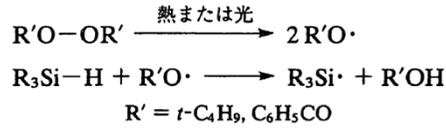


横から見た図

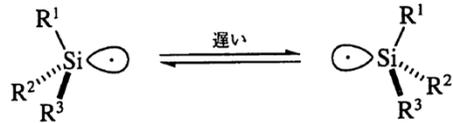
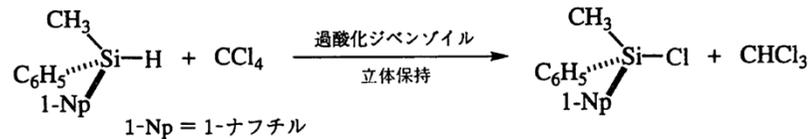
-12.53 kcal/mol
赤がマイナス
12.53 kcal/mol
青がプラス

14族元素高反応性化学種:ラジカル

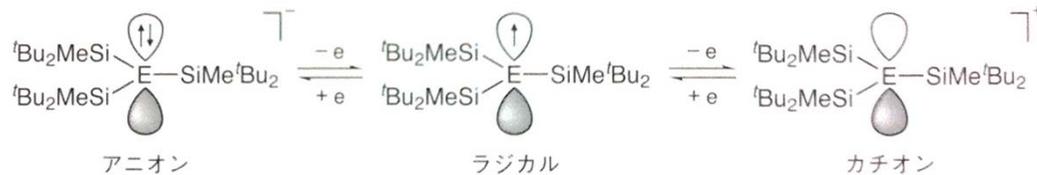
M-Hは容易に引き抜かれて14族ラジカルを形成



14族ラジカルの反転は遅い

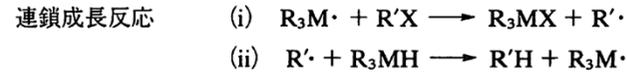
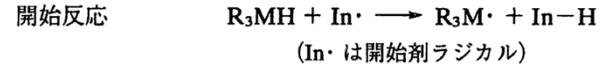
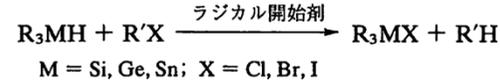


安定な14族ラジカル



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

ハロゲン化アルキルのラジカル還元反応

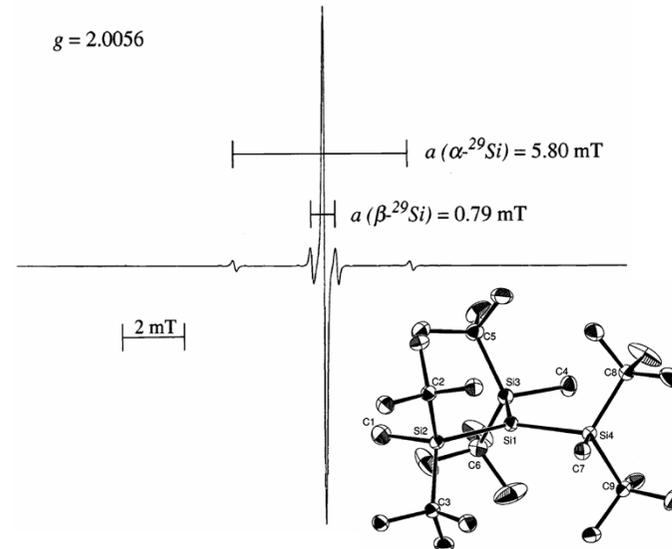


M-H結合解離エネルギー(kJ/mol)

(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

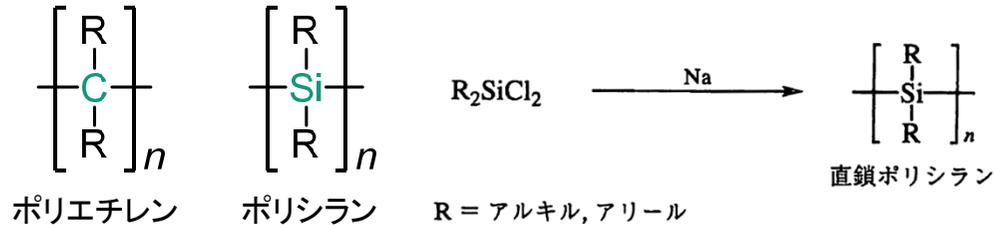
J. Org. Chem. 1991, 56, 678.

ケイ素ラジカルのESRスペクトルとX線結晶構造

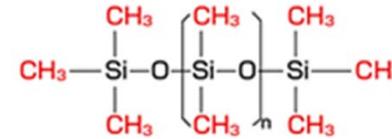


14族元素化学: σ共役

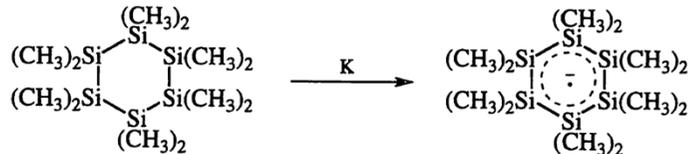
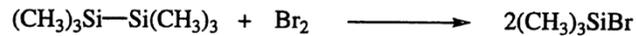
カテナーション(catenation):
同じ元素が連結して鎖を作る現象



関連ポリマー: ポリシロキサン



14族σ結合の特異な反応性:

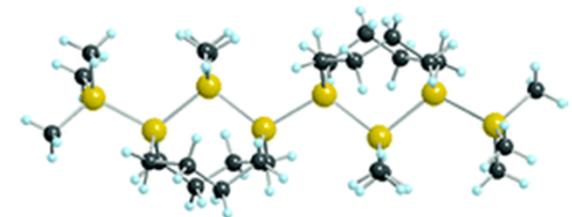
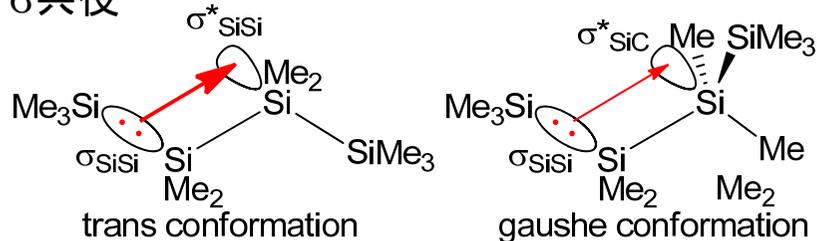


14族σ結合のイオン化ポテンシャルは小さい

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 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



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

JACS **2006**, 128, 6800.