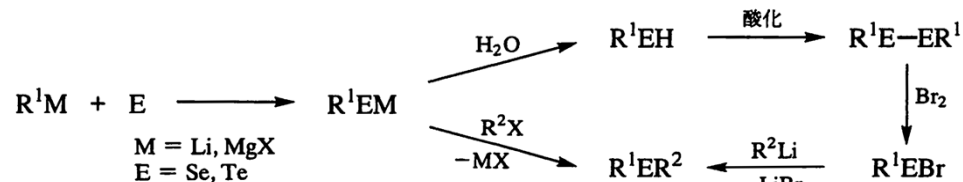


16族元素2配位化合物

16族2配位化合物の相互変換



化合物の命名

RSH :	RSR :	RSSR :
RSeH :	RSeR :	RSeSeR :
RTeH :	RTeR :	RTeTeR :

REH (E = O, S, Se, Te)の性質

酸性度:

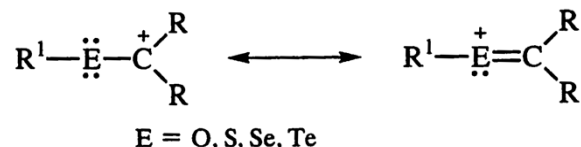
共役塩基RE⁻の塩基性:

共役塩基RE⁻の求核性:

→

→

カルボカチオンと16族元素置換基

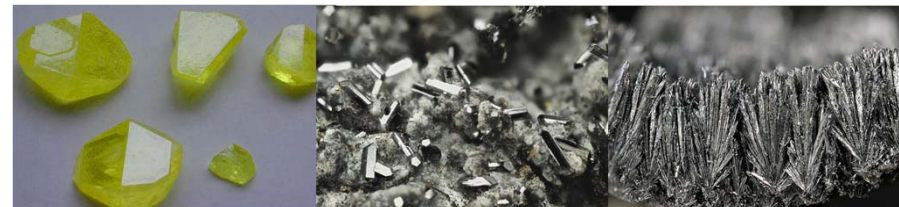


重い16族元素は

隣接カルボカチオンを安定化しない

→

おまけ: 硫黄・セレン・テルルの単体の写真



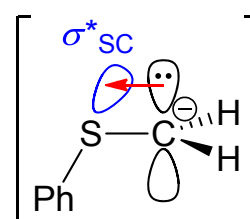
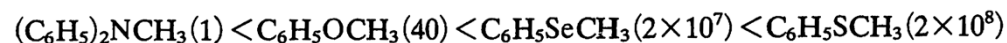
参考: 結晶美術館ウェブサイト

(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/>

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



(括弧内は相対速度)

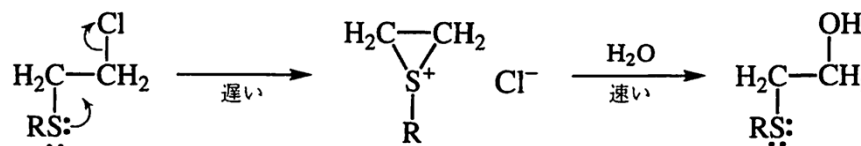
NよりOが

OよりS, Seの方が

C-SeよりC-S結合が

→

加水分解速度

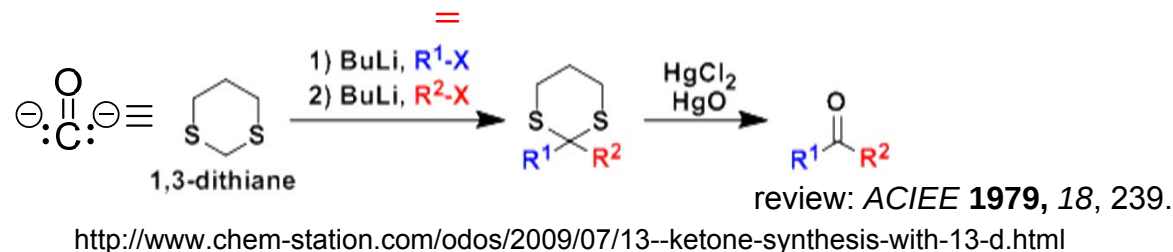


エピスルホニウムイオン

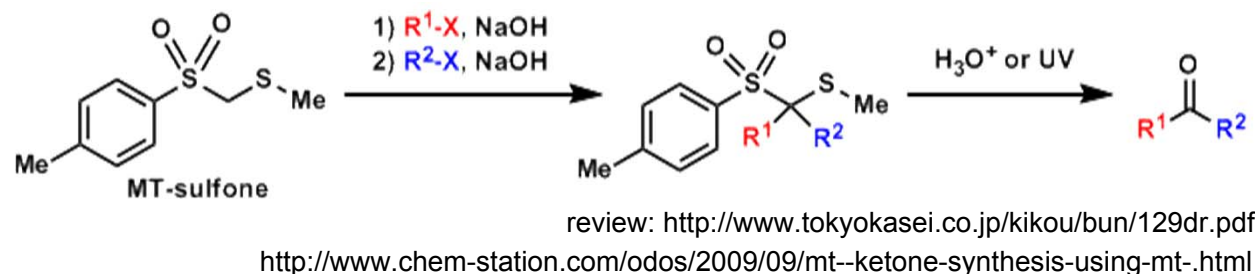
有機元素化学特論
第10回 2012.6.21

16族元素2配位化合物: 合成化学への利用

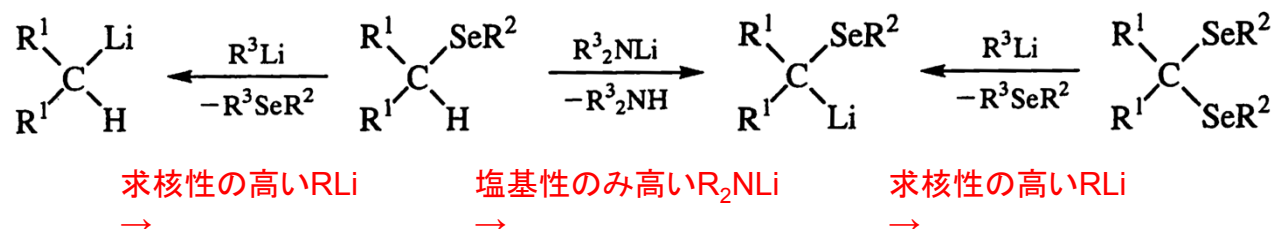
硫黄置換 α -アニオンの利用 ジチオアセタールは脱プロトン化しやすい



改良版ジチオアセタール: MT-スルホン

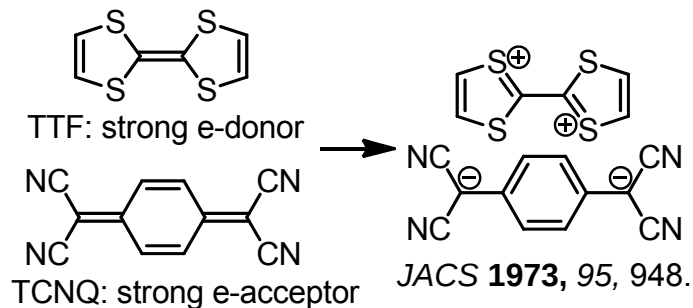
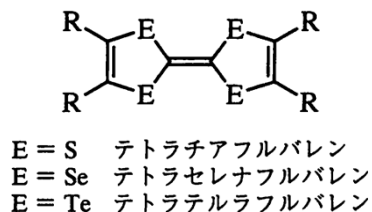


セレン置換基の利用: α -アニオン安定化vs. Se-Li交換反応



16族元素2配位化合物:材料化学への利用

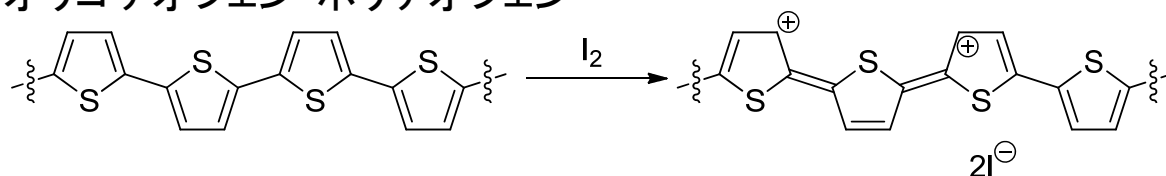
テトラチアフルバレン誘導体:強力な電子供与体



有機物のみからなる塩で

reviews:
Chem. Rev. **2004**, 104, 4891.
Chem. Rev. **2004**, 104, 5085.

オリゴチオフェン・ポリチオフェン



ポリチオフェンは

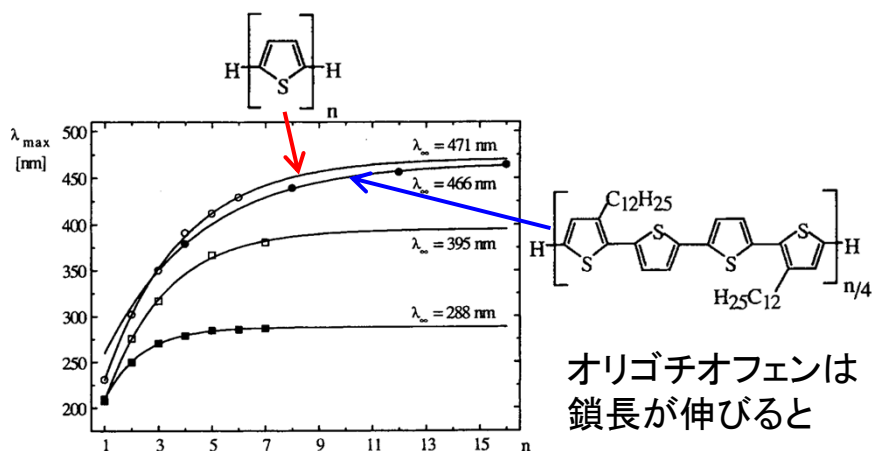


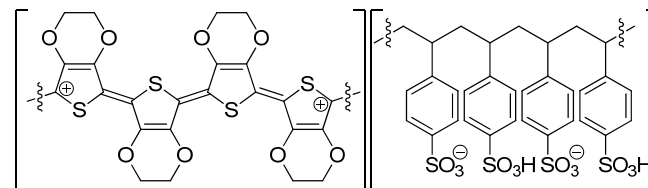
Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds **8** (○, in C_6H_6), **9** (●, in CH_2Cl_2), **10** (□, in CH_3CN) and **11** (■, in CHCl_3 except N-methylpyrrole (H_2O)).

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

オリゴチオフェンは鎖長が伸びると

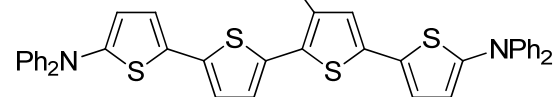
最近の応用例

PEDOT/PSS: 膜生成が容易な高導電性ポリマー



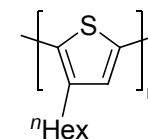
フルカラー固体発光分子

(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂B



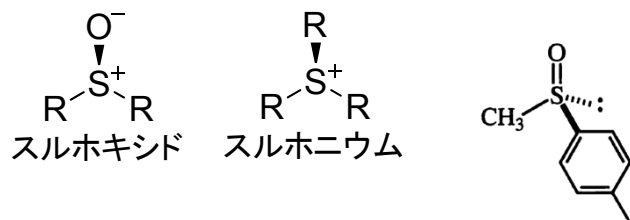
ACIE **2007**, 46, 4273.

P3HT: p型半導体ポリマー

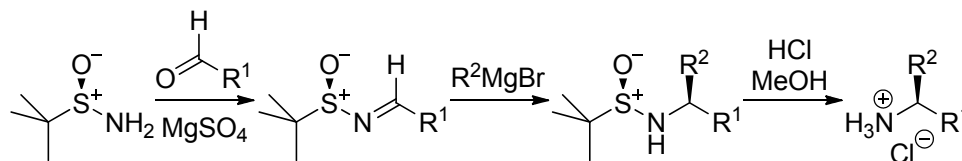


高酸化状態の16族元素化合物①

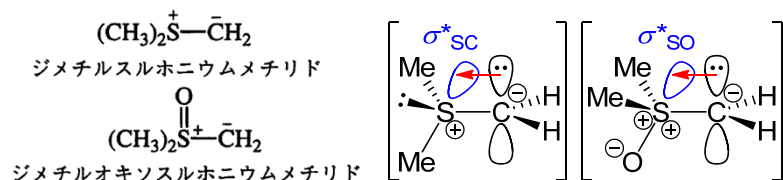
スルホキンド・スルホニウムの立体



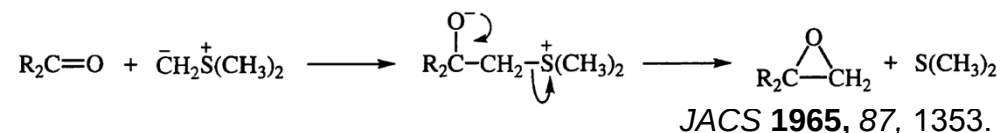
S-キラルスルフィンアミドの不斉合成への応用



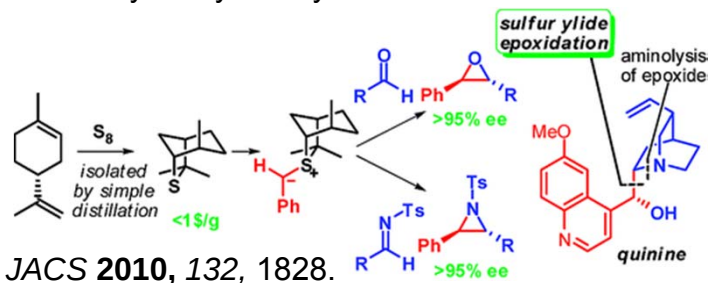
スルホニウムイリド・オキソスルホニウムイリド



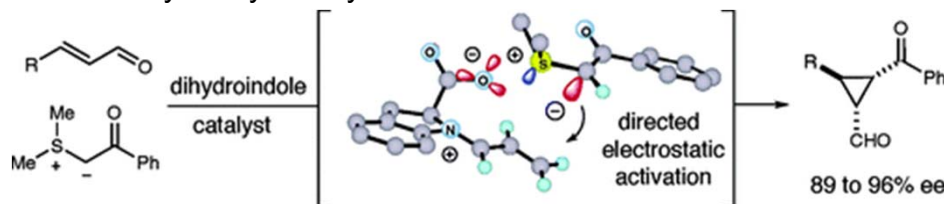
Corey-Chaykovsky反応: アルデヒドとの反応でエポキシド生成



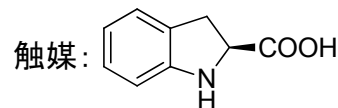
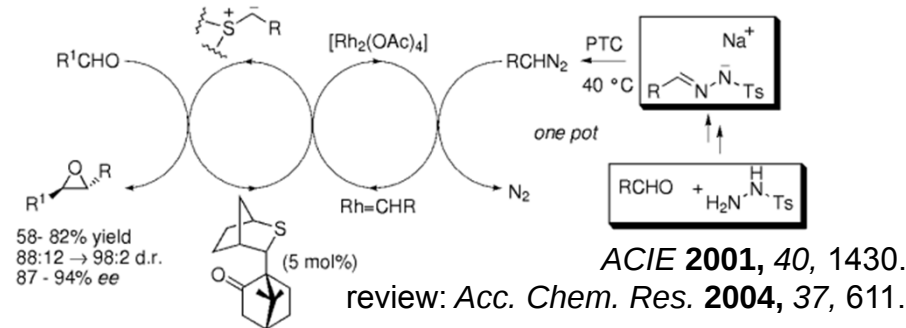
不斉Corey-Chaykovsky反応: キラルなスルフィド前駆体が鍵



不斉Corey-Chaykovsky反応: キラル有機触媒



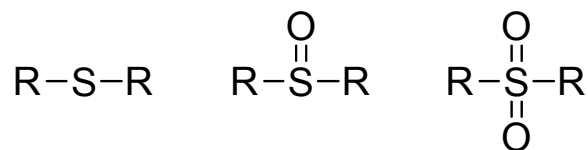
触媒的不斉Corey-Chaykovsky反応: Rh触媒とキラルスルフィド



JACS **2005**, 127, 3240.

高酸化状態の16族元素化合物②

スルフィドとスルホキンドとスルホン・スルフェン酸とスルフィン酸とスルホン酸



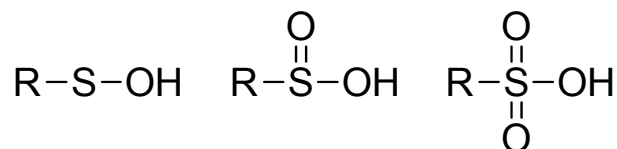
スルホンは二つのS=O結合により極性が高い

→

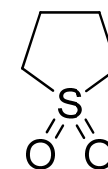
一般にセレンやテルルは

オキソ酸は高酸化状態の方が安定

→



→



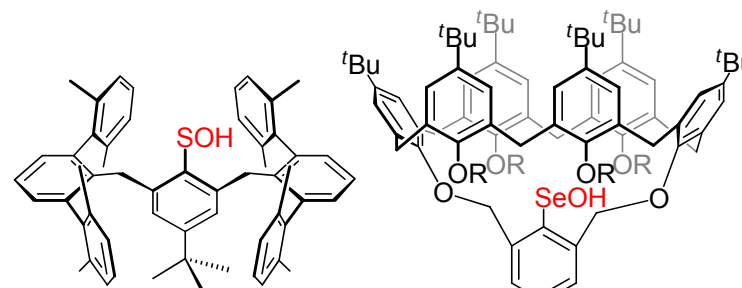
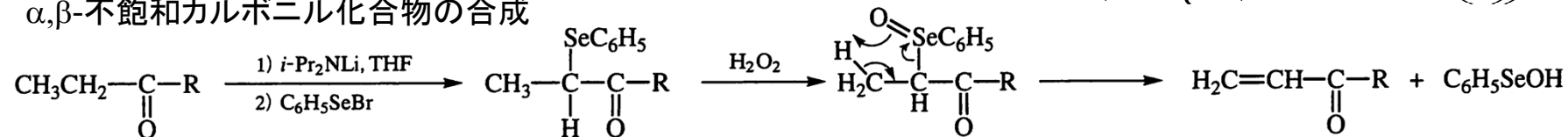
スルホラン

セレネン酸脱離による

α,β-不飽和カルボニル化合物の合成

JACS **1997**, 119, 1460.

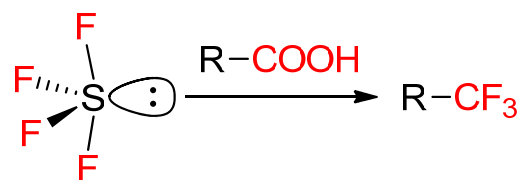
ACIEE **1997**, 36, 2223.



超原子価16族元素化合物

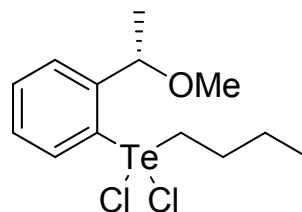
16族元素は価電子を6個持つため

カルボン酸のトリフルオロメチル化



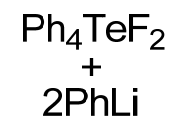
Org. Synth. Coll. Vol. 5: 1082.

チロシンホスファターゼ阻害剤

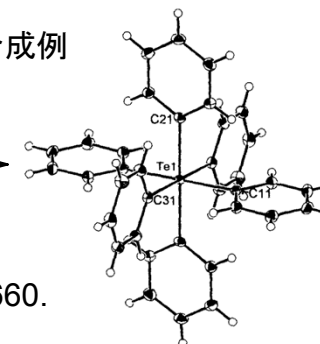


Org. Biomol. Chem. **2011**, 9, 1347.

ヘキサフェニルテルルの合成例



ACIEE **1996**, 35, 2660.



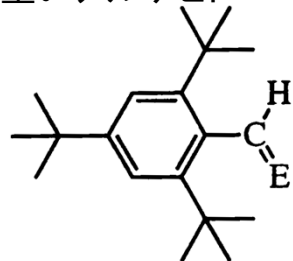
16族元素多重結合:カルボニル類縁体の化学

カルボニル基の酸素を重い16族元素に

かさ高い置換基で多量化や他の分子との反応を防ぐ

=

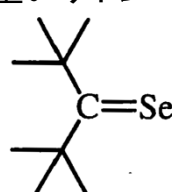
重いアルデヒド



E = S, Se

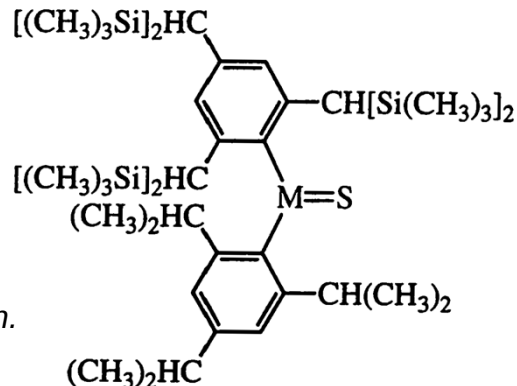
JACS 1989, 111, 5949.

重いケトン



J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.

1975, 539.



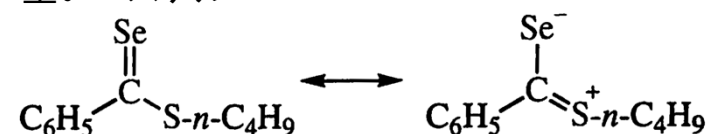
M = Si, Ge

JACS 1998, 120, 11096.

電子効果で反応性を低下

=

重いエステル



JACS 1997, 119, 8592.

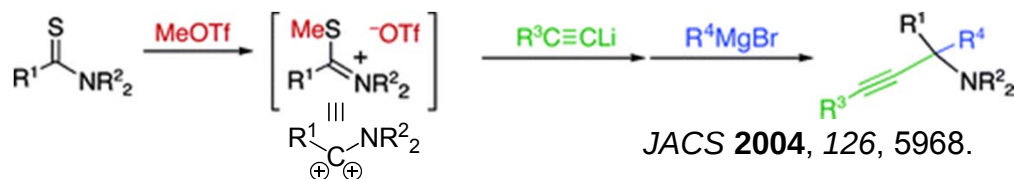
村井利昭教授
(岐阜大学)



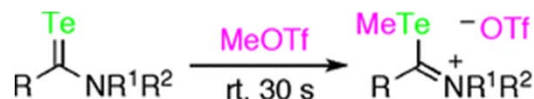
村井君のブログ

<http://murai-kun.cocolog-nifty.com/blog/>

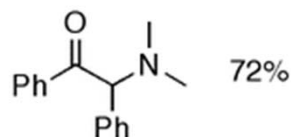
重いアミドの合成化学的応用



JACS 2004, 126, 5968.



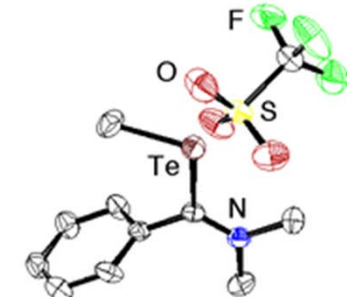
0 °C – rt, 1 h
R = Ph
R¹ = R² = Me



72%

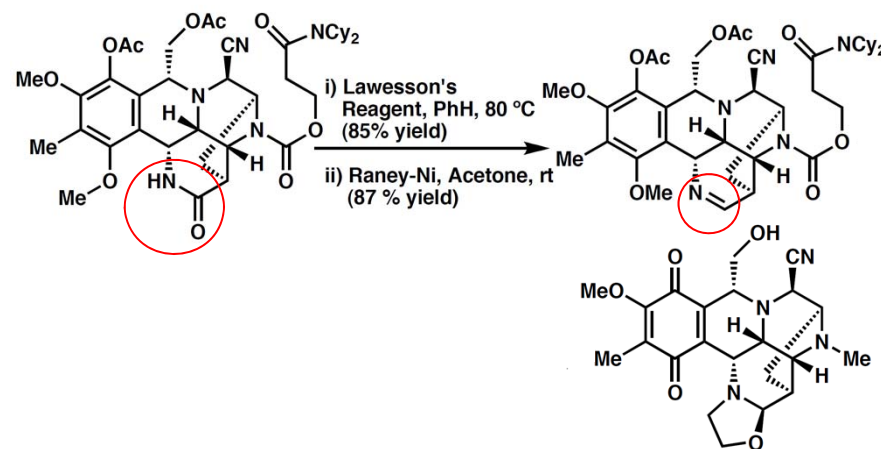


70%



JACS 2004, 126, 16696.

医薬品合成への応用

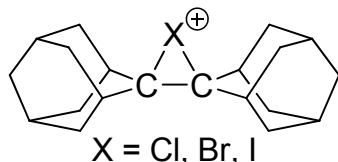


JACS 1987, 109, 1587.

Cyanocycline A

17族ハロニウムイオンと高配位ハロゲン化合物

ハロニウムイオン:
アルケンのハロゲン化反応中間体

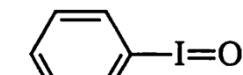


X = Cl, Br, I

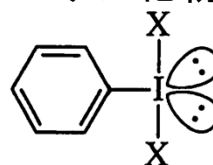
JACS **1994**, 116, 2448.

Chem. Commun. **1998**, 927.

高酸化状態のハロゲン化合物

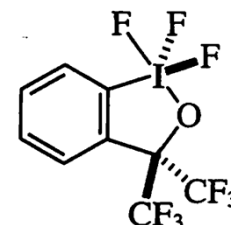


ヨードシルベンゼン



X = F, Cl, Br, OCOCH₃

有機ヨージナン



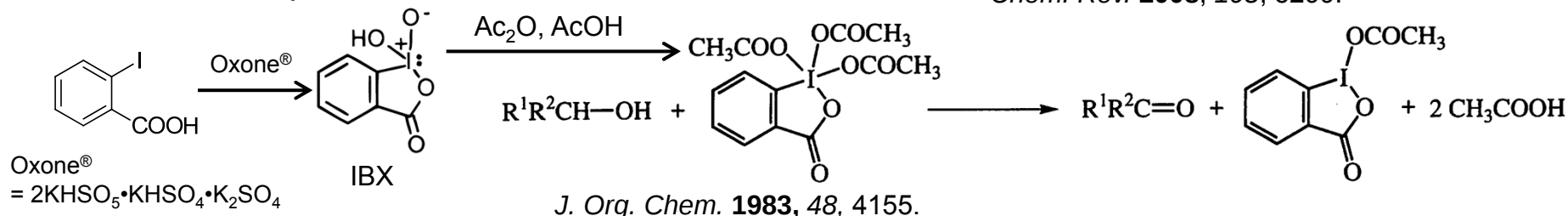
有機ペルヨージナン

高酸化状態のヨウ素化合物の合成化学的応用:
IBX, Dess-Martin periodinane

Chem. Rev. **1996**, 96, 1123.

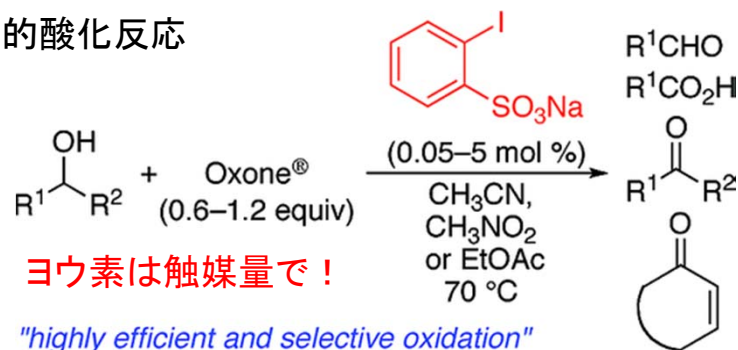
Chem. Rev. **2002**, 102, 2523.

Chem. Rev. **2008**, 108, 5299.



高酸化状態ハロゲン化合物による酸化反応の最近のトピックス

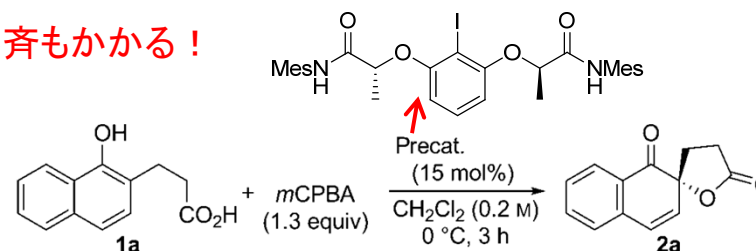
触媒的酸化反応



JACS **2009**, 131, 251.

触媒的不斉ラクトン化反応

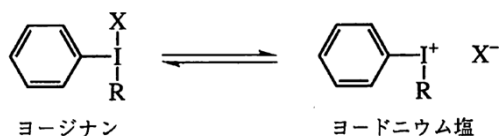
不斉もかかる!



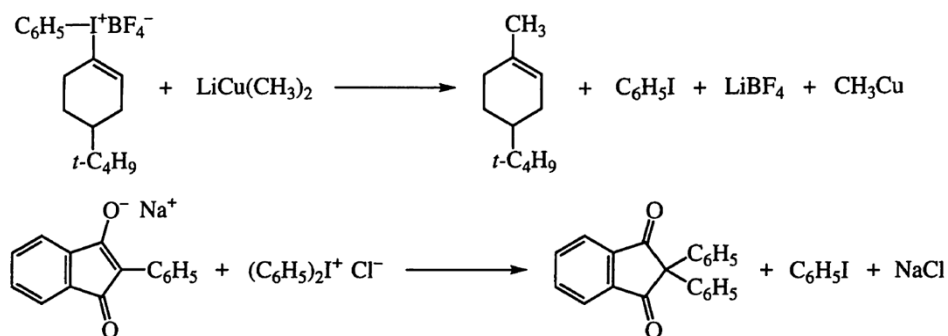
ACIE **2010**, 49, 2175.

高酸化数ハロゲン化物の高い脱離能

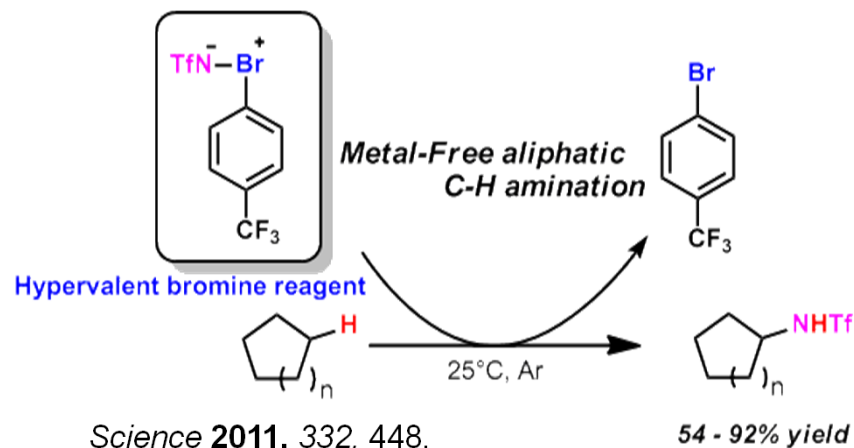
高酸化数ヨウ素化合物からの脱離は平衡反応



ヨードニウム塩からのヨードベンゼン脱離:



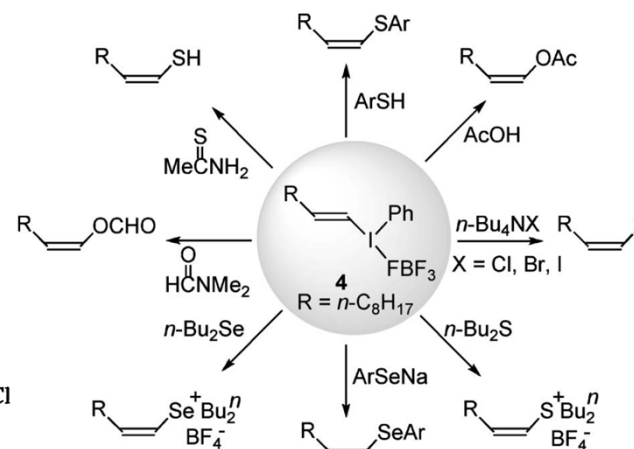
ブロモベンゼン脱離を伴うアルカンの直接アミノ化



Science **2011**, 332, 448.

<http://www.chem-station.com/blog/2011/05/c-h.html>

ビニル位S_N2反応:



Yakugaku Zasshi **2009**, 129, 321.

収率向上の鍵・添加剤HFIPの役割

