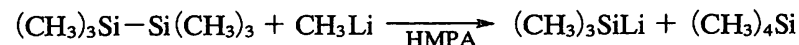
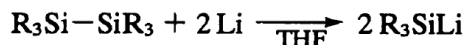
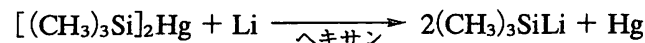


14族元素高反応性化学種：アニオン

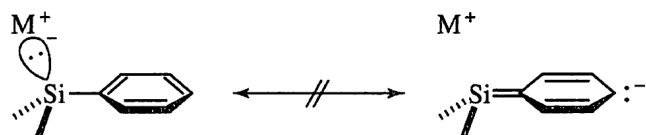
シリルアニオン種の調製



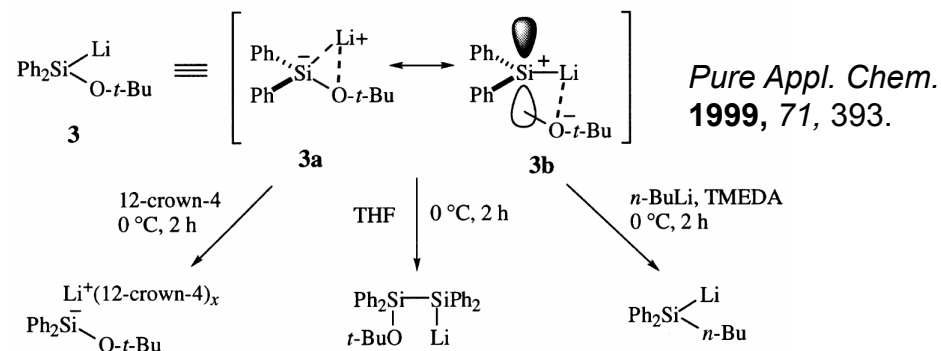
$\text{R}_3\text{Si} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{Si}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}, [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}](\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}, \text{ など}$



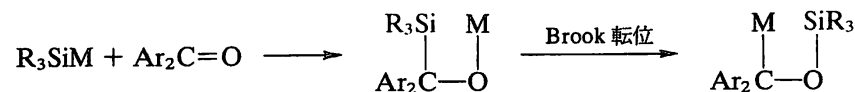
シリルアニオンの立体反転



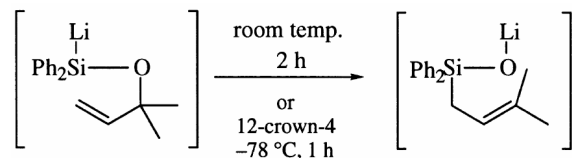
シリレノイド：官能基化シリルアニオン



ケイ素の転位反応：Brook転位とsila-Wittig転位

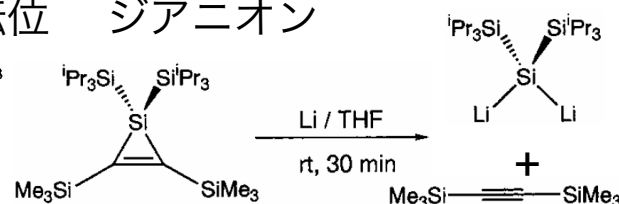


Acc. Chem. Res. **1974**, *7*, 77.



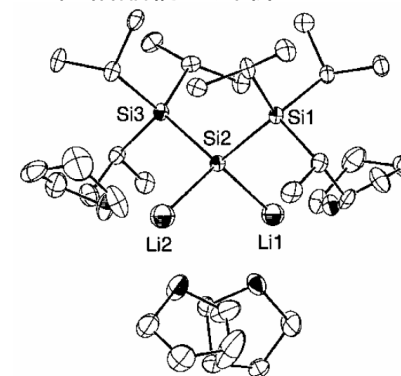
JACS **1997**, *119*, 233.

ジアニオン



JACS **1999**, *121*, 10231.

X線結晶構造解析

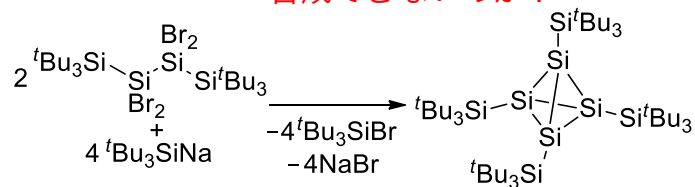
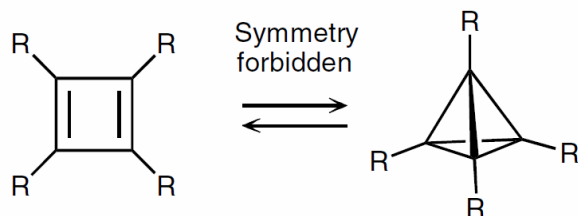


有機元素化学特論
第8回 2014.11.20

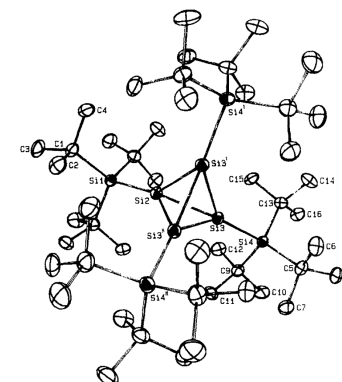
14族元素高反応性化学種：反芳香族？イオン？

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？

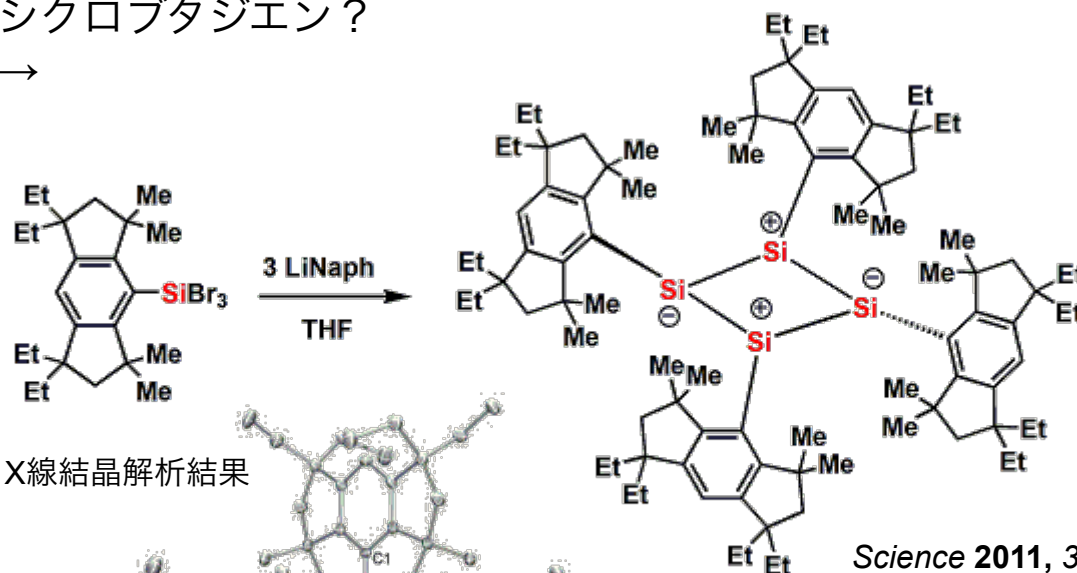


ACIEE 1993, 32, 1054. JACS 2003, 125, 13328.

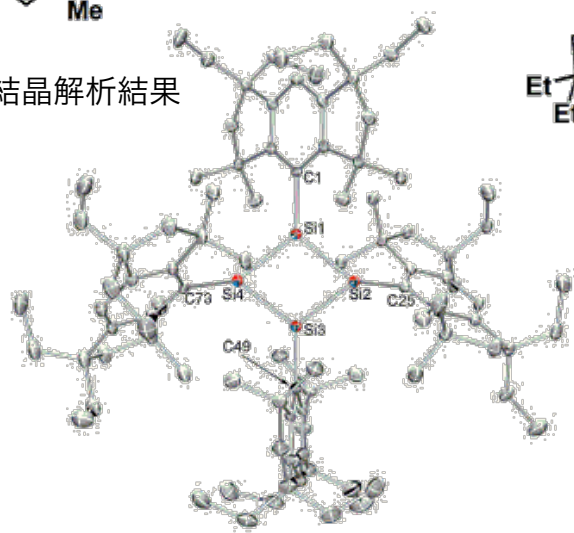


シクロブタジエン？

→

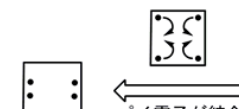


X線結晶解析結果



Science 2011, 331, 1306.

安定化のための変形①

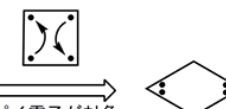


パイ電子が結合を作る



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

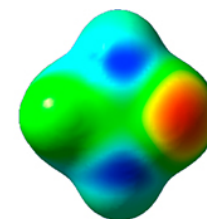


パイ電子が対角に集まる

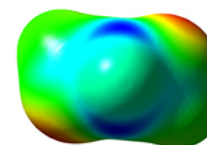


ダイヤ形（ひし形）
プラスとマイナスに
電荷が分かれる
(ケイ素の系)

静電ポテンシャル図



上から見た図

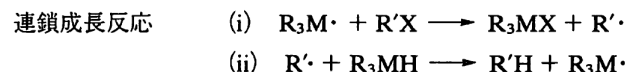
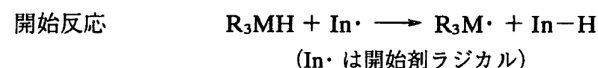
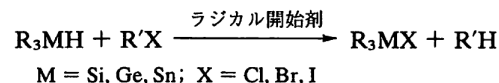
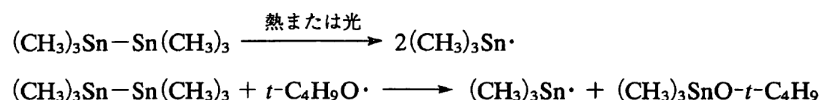
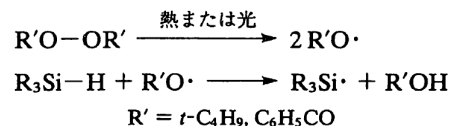


横から見た図

-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 ハロゲン化アルキルのラジカル還元反応

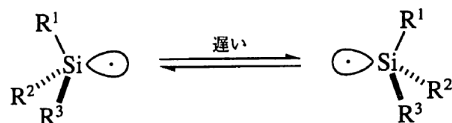
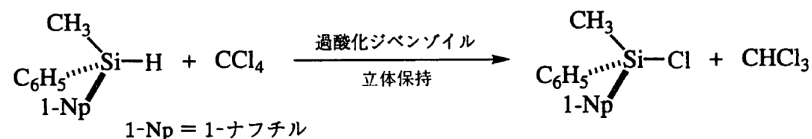


M-H結合解離エネルギー(kJ/mol)

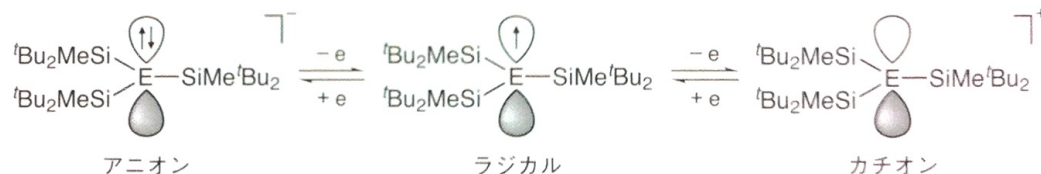
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{Si}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$
378	331	347 (推定)	310

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

14族ラジカルの反転は遅い



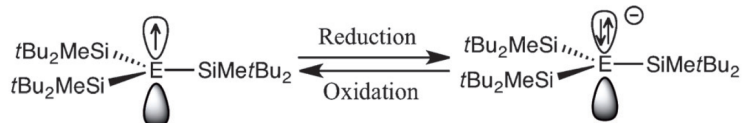
安定な14族ラジカル



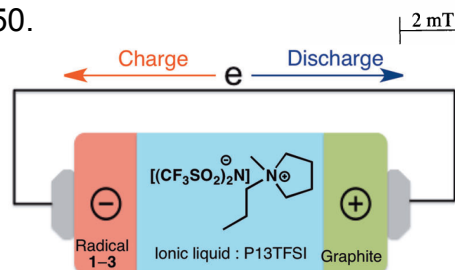
JACS **2002**, 124, 9865. *JACS* **2002**, 124, 15160.

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

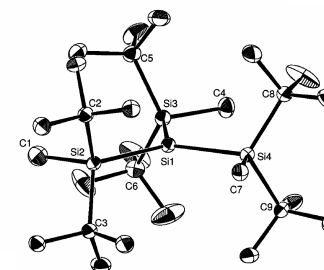
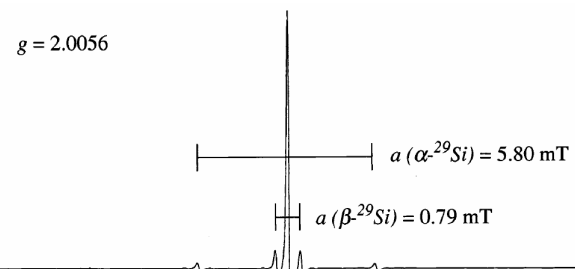
二次電池への応用



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

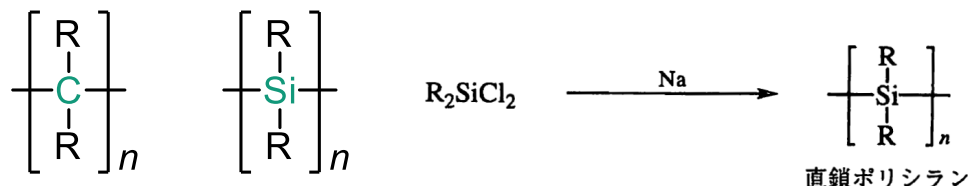


ケイ素ラジカルのESRスペクトルとX線結晶構造



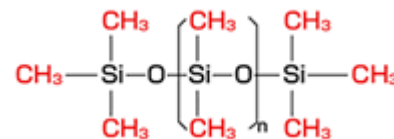
14族元素化学：σ共役

カテナーション(catenation)：
同じ元素が連結して鎖を作る現象



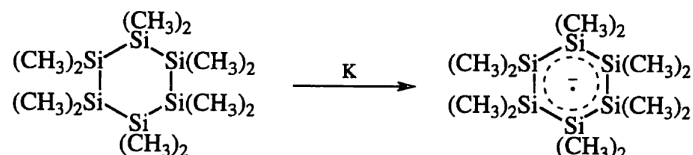
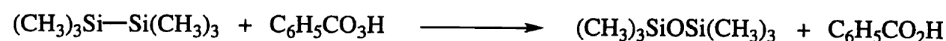
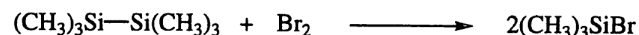
ポリエチレン ポリシラン R = アルキル, アリール

関連ポリマー：ポリシロキサン



直鎖ポリシラン

14族σ結合の特異な反応性：

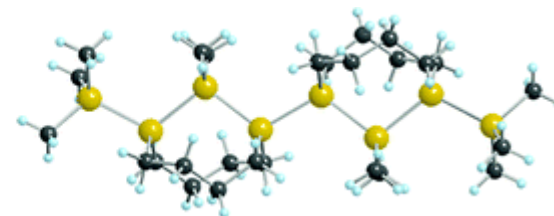
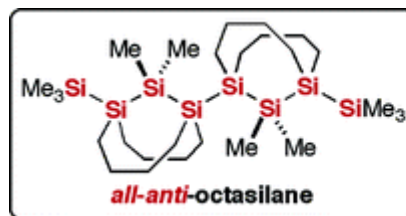
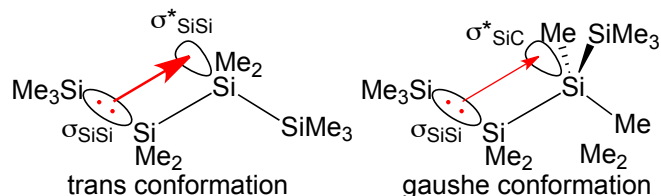


14族σ結合のイオン化ポテンシャルは小さい

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.