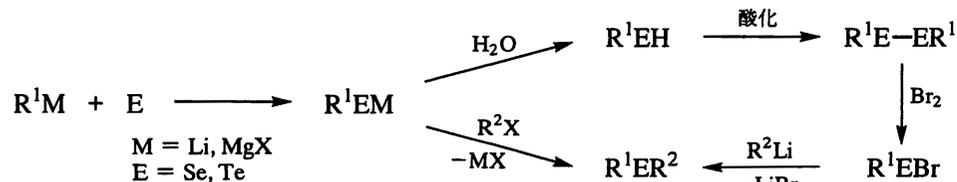


# 16族元素2配位化合物

## 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 :

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：

共役塩基RE<sup>-</sup>の塩基性：

共役塩基RE<sup>-</sup>の求核性：

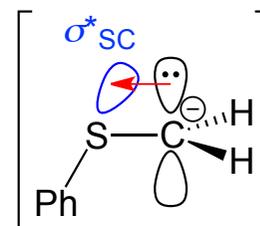
→

→

## 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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>(1) < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>(40) < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SeCH<sub>3</sub>(2×10<sup>7</sup>) < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>3</sub>(2×10<sup>8</sup>)



(括弧内は相対速度)

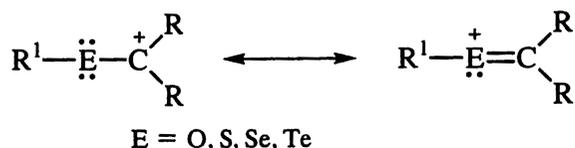
NよりOが

OよりS, Seの方が

C-SeよりC-S結合が

→

## 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

→

加水分解速度

EtSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl >> EtOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl



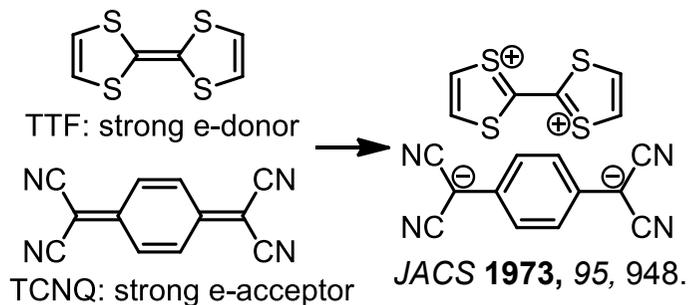
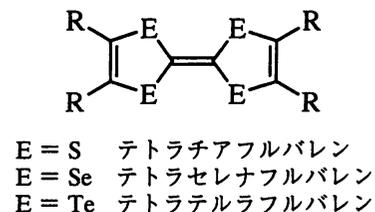
有機元素化学特論

第10回 2014.12.11



# 16族元素2配位化合物：材料化学への利用

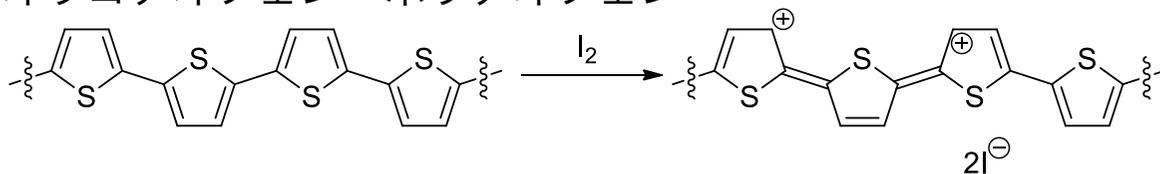
テトラチアフルバレン誘導体：強力な電子供与体



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

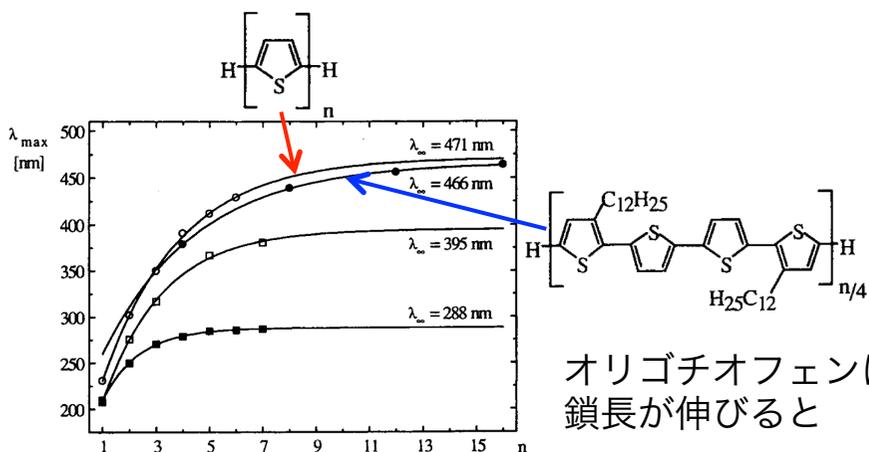


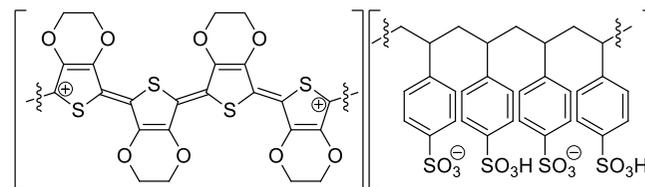
Fig. 5. Convergence of the absorption maxima in the series of the compounds **8** (○, in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), **9** (●, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **10** (□, in CH<sub>3</sub>CN) and **11** (■, in CHCl<sub>3</sub> except N-methylpyrrole (H<sub>2</sub>O)).

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

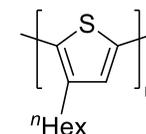
オリゴチオフェンは鎖長が伸びると

最近の応用例

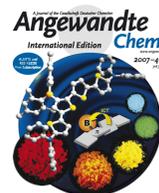
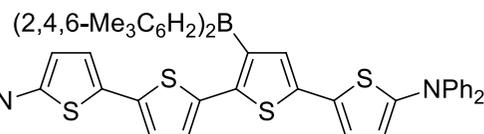
PEDOT/PSS：膜生成が容易な高導電性ポリマー



P3HT：  
p型半導体ポリマー



フルカラー固体発光分子



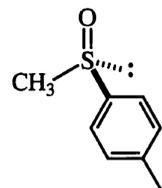
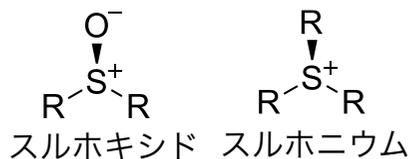
*Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4273.



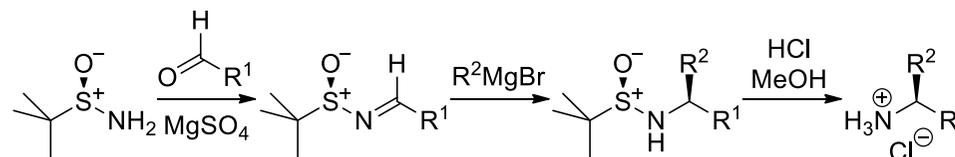
京都大学  
若宮淳志准教授

# 高酸化状態の16族元素化合物①

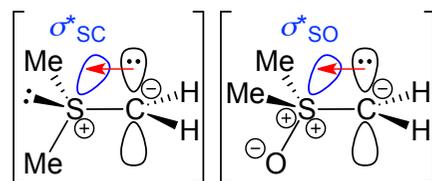
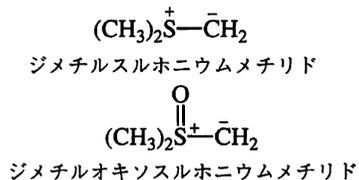
スルホキシド・スルホニウムの立体



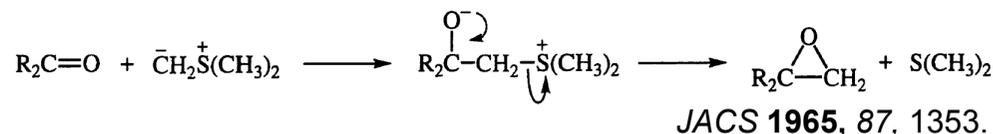
S-キラルスルフィンアミドの不斉合成への応用



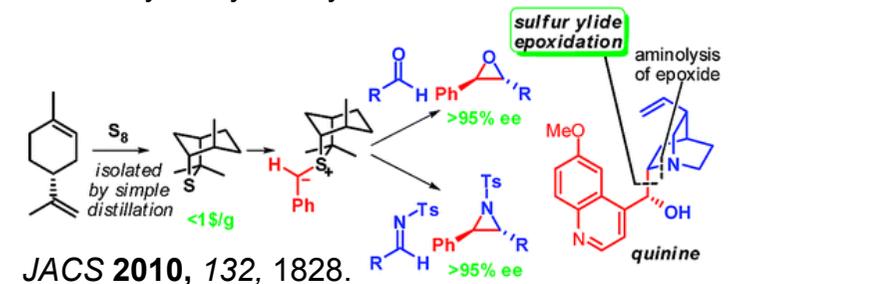
スルホニウムイリド・オキソスルホニウムイリド



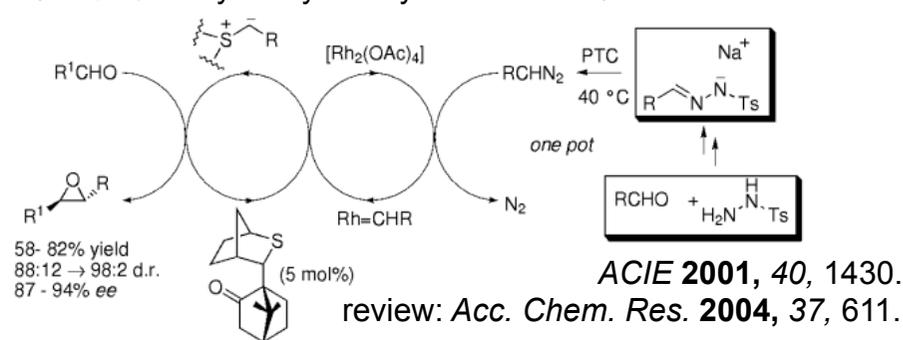
Corey-Chaykovsky反応：アルデヒドとの反応でエポキシド生成



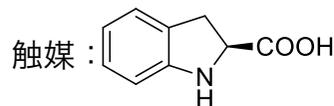
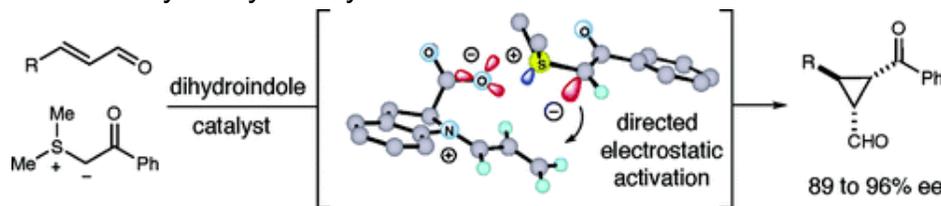
不斉Corey-Chaykovsky反応：キラルなスルフィド前駆体が鍵



触媒的不斉Corey-Chaykovsky反応：Rh触媒とキラルスルフィド



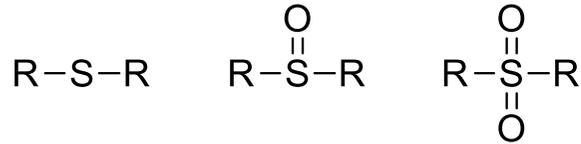
不斉Corey-Chaykovsky反応：キラル有機触媒



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シドとスルホン・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

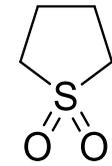
→

一般にセレンやテルルは

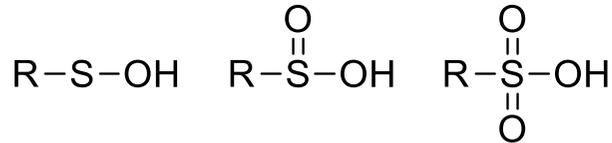
オキソ酸は高酸化状態の方が安定

→

→

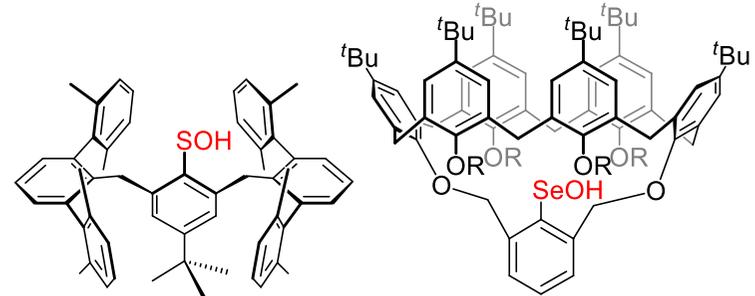
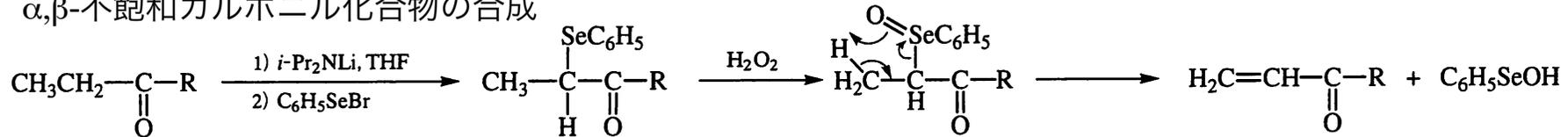


スルホラン



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

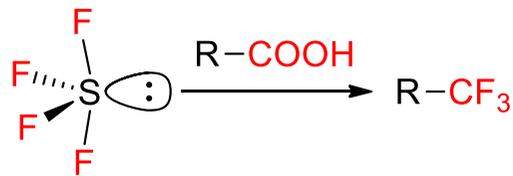
JACS 1997, 119, 1460.  
ACIEE 1997, 36, 2223.



## 超原子価16族元素化合物

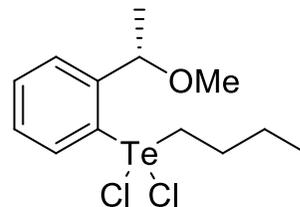
16族元素は価電子を6個持つため

カルボン酸のトリフルオロメチル化



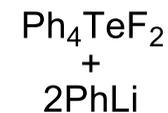
Org. Synth. Coll. Vol. 5: 1082.

チロシンホスファターゼ阻害剤

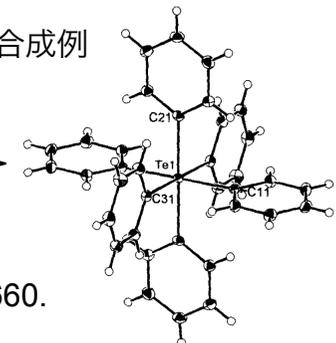


Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 1347.

ヘキサフェニルテルルの合成例



ACIEE 1996, 35, 2660.

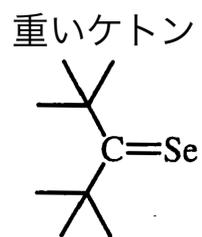
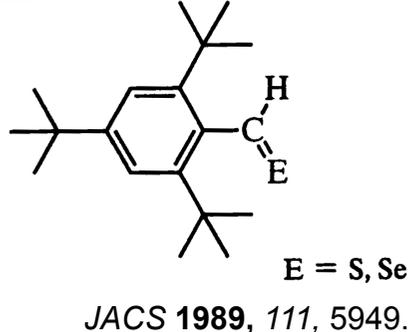


# 16族元素多重結合：カルボニル類縁体の化学

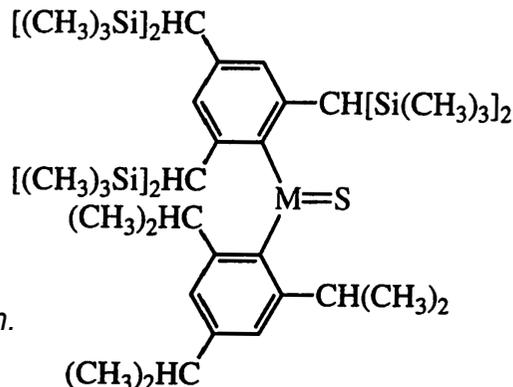
カルボニル基の酸素を重い16族元素に

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

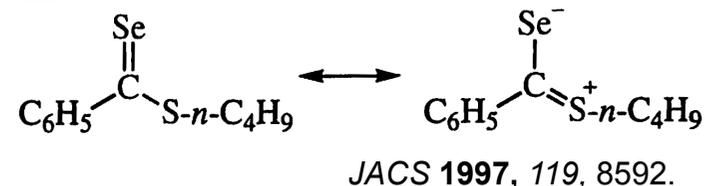


J. Chem. Soc.,  
Chem. Commun.  
1975, 539.



電子効果で反応性を低下

=  
重いエステル



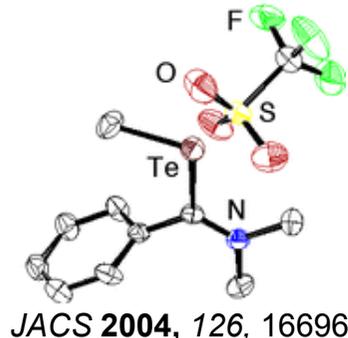
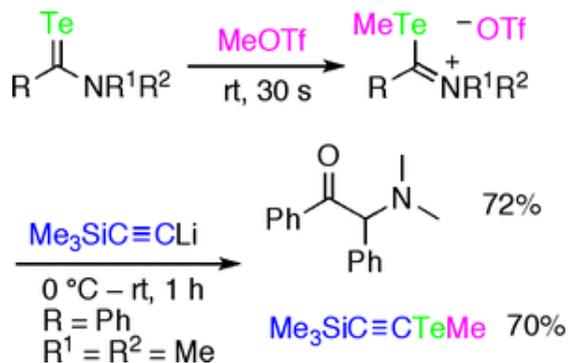
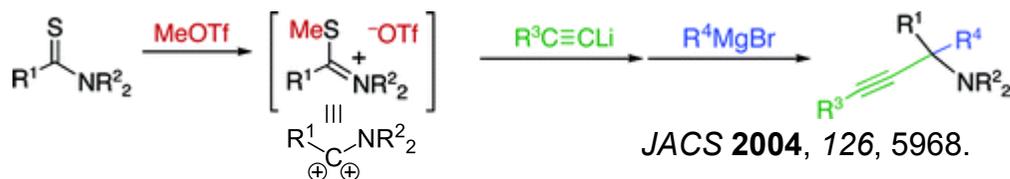
村井利昭教授  
(岐阜大学)



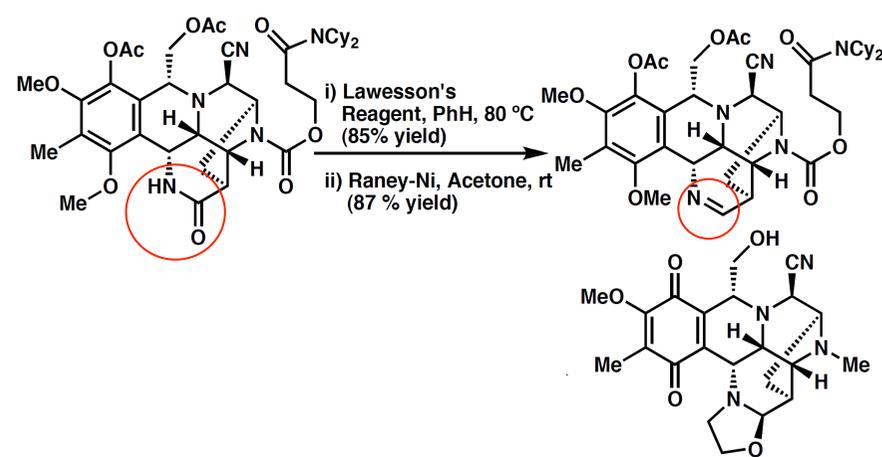
村井君のブログ

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

重いアミドの合成化学的応用



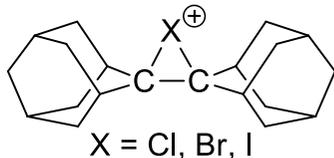
医薬品合成への応用



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物

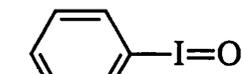
ハロニウムイオン：  
アルケンのハロゲン化反応中間体



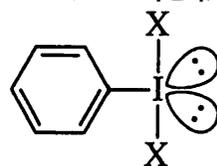
JACS **1994**, 116, 2448.

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

高酸化状態のハロゲン化物

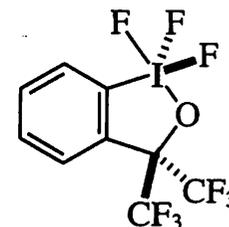


ヨードシルベンゼン



X = F, Cl, Br, OCOCH<sub>3</sub>

有機ヨージナン



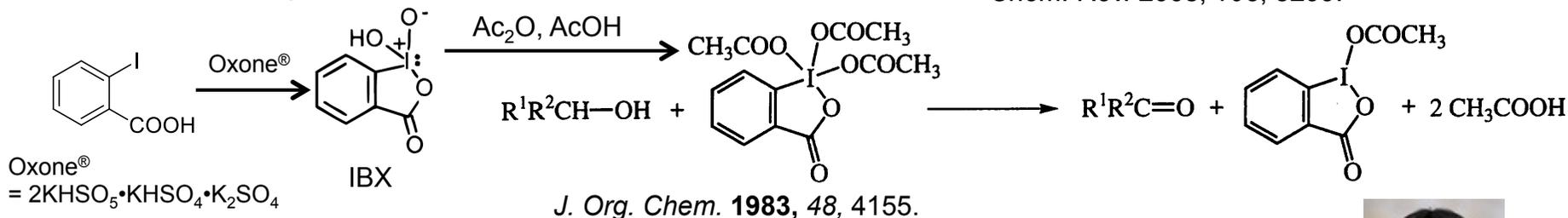
有機ペルヨージナン

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.

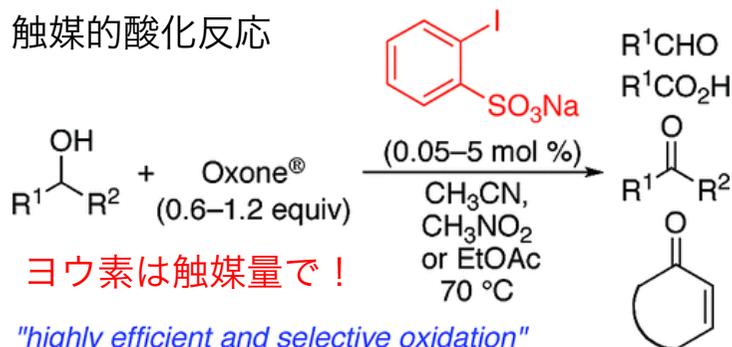
Chem. Rev. **2002**, 102, 2523.

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

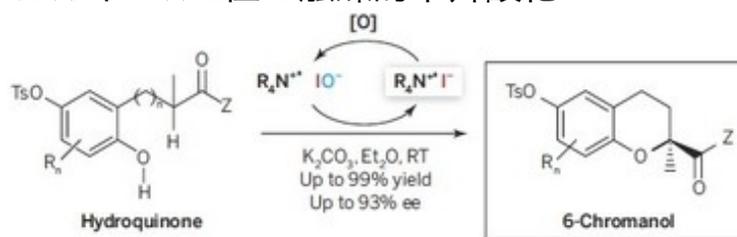


高酸化状態ハロゲン化合物による酸化反応の最近のトピックス

触媒的酸化反応



カルボニルα位の触媒的不斉酸化



Science **2014**, 345, 291.

Science **2010**, 328, 1376.



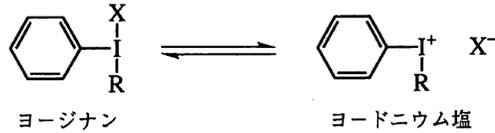
名古屋大学  
石原一彰教授



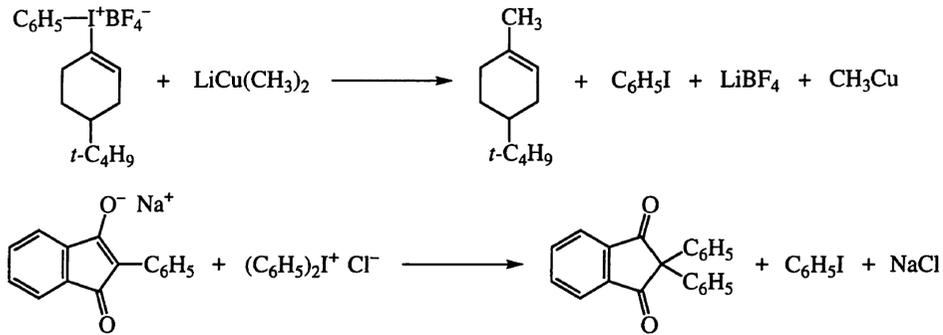
名古屋大学  
ウヤヌク・ムハメット助教

# 高酸化数ハロゲン化物の高い脱離能

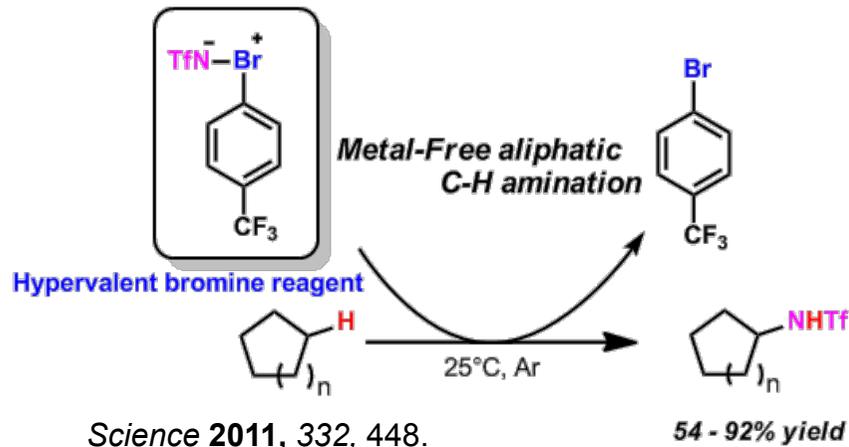
高酸化数ヨウ素化合物からの脱離は平衡反応



ヨードニウム塩からのヨードベンゼン脱離:



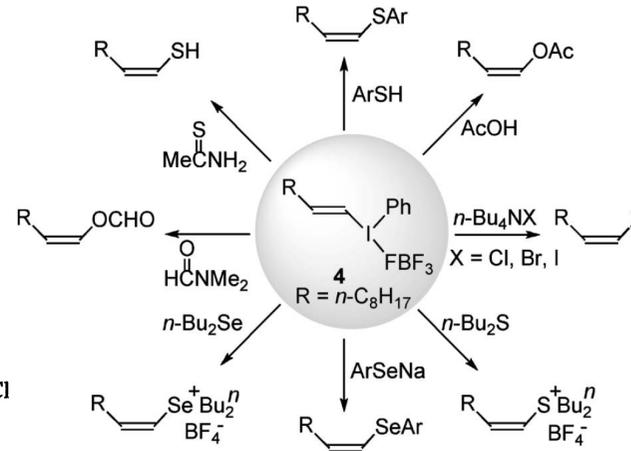
ブロモベンゼン脱離を伴うアルカンの直接アミノ化



Science 2011, 332, 448.

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

ビニル位S<sub>N</sub>2反応:



Yakugaku Zasshi 2009, 129, 321.

収率向上の鍵・添加剤HFIPの役割

