

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109013

研究課題名(和文)高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製

研究課題名(英文)Creation of Novel Catalysts Centered on the Coordination Diversity of Heavy Typical Elements

研究代表者

時任 宣博(TOKITOH, Norihiro)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：90197864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,800,000円

研究成果の概要(和文)：高周期典型元素の多様な配位・酸化状態を活用した分子活性化触媒の創製を目的として、低配位状態の高周期13、14族元素化学種や高周期15族元素配位子の設計、合成、および性質や反応性解明を行った。その結果、低配位リン原子を持つ配位子の開発、トリホスファ[3]ラジアルエンの遷移金属錯体配位子としての応用、特異な電子状態・分子構造を有するケイ素二価化学種の合成、ゲルマニウム間三重結合化合物ジゲルミンによる結合活性化・分子変換反応、アルミニウム化合物による常温・常圧での水素分子活性化反応等、種々の新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：To develop the novel catalysts utilizing the coordination/oxidation state diversity of heavy typical elements, the design, synthesis, and elucidation of the properties of novel low-valent heavy group 13 and 14 compounds and ligand systems containing heavy group 15 elements were investigated. We have revealed the synthesis of novel low-valent phosphorus ligands, the application of triphospha[3]radialene as a ligand, the synthesis of novel silyliumylidene species, novel transformation reactions using digermynes, and the activation of dihydrogen by aluminum compounds at ordinary temperatures and pressures.

研究分野：有機元素化学

キーワード：キレート配位子 低配位化学種 立体保護 触媒 高周期典型元素

## 1. 研究開始当初の背景

有機化学において重要なオレフィンやケトンなど多重結合の化学を高周期典型元素の系へと展開することは元素戦略の観点からも重要視されているものの、これらは非常に反応活性であるためその合成・単離がきわめて困難である。筆者らは、かさ高い置換基による立体保護効果を活用した分子設計により、ケイ素、ゲルマニウムなどの三重結合化合物、カルベンの高周期類縁体であるケイ素二価化学種(シリレン)などを安定な化合物として合成・単離することに成功し、これらの性質を詳細に解明した。その結果、これらの化合物は、高周期典型元素低配位化合物は、共通して高いHOMO、低いLUMOに基づく高い電子供与能と電子受容能を併せ持つことが分かってきた。さらに、それぞれの元素の特性に応じ、光や熱、電気化学的な刺激、配位数変化などによりその電子状態・物理的性質を柔軟に変化する感応性化学種として機能することが分かってきた。

## 2. 研究の目的

高周期典型元素の感応性化学種が取り得る多種多様な配位様式を制御する分子設計により、現在多用されている遷移金属触媒系を超える有用な反応を可能とする感応性典型元素触媒および感応性典型元素配位子の創製とその応用展開を図る。反応設計化学の研究者との共同研究により、効率的な触媒設計を遂行する。

既に、多種多様な高周期典型元素低配位化合物を安定な化合物として合成・単離する手法を確立しており、緻密な分子設計に応じて実際に化合物を合成できる体制が整っている。また、これら感応性化学種の配位数変化、外部刺激による性質変換に関しても、十分な知見が蓄積できている。現在、様々な研究分野において、幅広い元素を活用する広い視点での新たな研究展開が求められており、特に高周期典型元素の機能・物性化学への応用が期待されている。本研究課題により、新規な小分子活性化典型元素触媒、高周期典型元素配位子の合成と、小分子活性化の触媒系構築を達成することでできれば、様々な研究分野において高い波及効果が期待できる。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、高周期典型元素の多様な配位・酸化状態を活用した分子活性化触媒の創製を目的として、低配位状態の高周期 14 族元素化学種や高周期 15 族元素配位子の設計、合成、および性質や反応性解明を行う。

特に、高周期 14 族元素の 2 配位化学種は、適切な配位環境を設定することで、適度な安定性を賦与しつつ種々の結合への付加・挿入が可能である。この性質を利用し、中心元素の配位数とその反応性を制御する適切な分子設計に基づき、水素やアンモニア等の各種小分子を活性化した後、速やかに反応基質へ

の付加を進行させ、目的生成物の発生とともに 2 配位化学種を再生するような触媒系を構築する。結果として、各種小分子の活性化と付加反応を一挙に達成する有用な典型元素触媒反応の開発が期待される。

## 4. 研究成果

## 低配位リン原子を持つ配位子の開発

特異な電子状態を有する高周期 15 族元素配位子の開発を行った。NaCNac 配位子に代表される *N,N'*-キレート型で配位する一価配位子が様々な触媒反応を効率よく進行させるということで、触媒化学に於いて盛んに活用されている。一方、遷移金属配位子として、N 置換配位子に替えて、極端に  $\pi$  受容性の高い低配位リン置換配位子が活用され注目を集めている。そこでこれまでに例のない、一価ホスフィドと低配位リン(C=P)部位で二座配位する新規 *P,P'*-キレート型配位子の開発を行った。実際 Mes\* = 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl 基の保護効果を利用し、対応する *P,P'*-キレート型一価配位子の合成に成功し、そのロジウムカルボニル錯体の合成に成功した。この新規配位子のカルボニルに対するトランス影響がかなり大きいことを見出し、また、ロジウムカルボニル錯体そのものがヒドロシリル化反応を促進する触媒となることを見出した。今後、他の遷移金属錯体への誘導や各種触媒反応への適用可能性を検討していく。

## 特異な電子状態・分子構造を有するケイ素二価化学種の合成

安定な 1,2-ジブromoジシレン Ar(Br)Si=Si(Br)Ar (Ar:かさ高いアリール基)と *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応によって、二つの NHC がケイ素上に結合した新しいタイプのケイ素カチオン種 [Ar(NHC)<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>の合成に成功した。このケイ素カチオン種は形式的には NHC 配位したシリリウムイリデンカチオン[ArSi]<sup>+</sup>とみなすことができるが、実際には、二つのイミダゾリウム基が置換したシリルアニオン構造の寄与が大きいことが示された。

## ゲルマニウム間三重結合化合物ジゲルミンを感応性化学種とした結合活性化・分子交換反応

安定なジゲルミン ArGeGeAr (Ar:かさ高いアリール基)とアセチレンとの反応によって初めての 1,2-ジゲルマベンゼンの合成に成功し、ジゲルマベンゼン部位が高い芳香族性を持つことを明らかにした。また、アルケンとの反応でもユニークな可逆的結合活性化が起きることを見出した。またジゲルミンとアセチレン類との反応の際に、アセチレンが環化三量化しベンゼンを与えるという反応を見出し、かつジゲルミン由来の中間体が触媒的に作用していることを明らかにした。現在その反応の機構を詳細に明らかにするとともに、基質適応範囲の調査、条件の最適化等

の検討を行っている。

トリホスファ[3]ラジアレンの遷移金属錯体配位子としての応用

三つの C=P 二重結合を[3]ラジアレン骨格に組み込んだ  $\pi$  受容性分子であるトリホスファ[3]ラジアレンと 6 族・10 族遷移金属錯体との反応によって単座または二座で金属へ配位した錯体を合成した。トリホスファ[3]ラジアレンの高い  $\pi$  受容性を反映して、金属からの  $\pi$  逆供与が既存のホスフィン・ホスファアルケン配位子に比べ増大していることが示唆された。

アルミニウム化合物による常温・常圧での水素分子活性化反応

単離困難な高反応 Al 化合物であるアルミニウム間二重結合化合物ジアルメンを、常温・常圧の反応条件で発生させる方法を開発し、ジアルメンの種々の反応性を明らかにした。中でも、ジアルメン前駆体のヘキサソル溶液（暗赤色）を、室温で 1 気圧の水素ガス雰囲気下において、前駆体は消失し、代わって無色のアルミニウムヒドライド化合物が得られることがわかった。すなわち低酸化状態のアルミニウム化合物であるジアルメンを用いることで、穏やかな反応条件での水素分子の還元的な活性化に成功した。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 58 件、全て査読有）

1. Han, J. S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N., “Evidence for LiBr-Assisted Generation of a Silylene from a 1,2-Diaryl-1,2-Dibromodisilene”, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 298–300, DOI: 10.1002/asia.201100833.
2. Miyake, H.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Synthesis and Properties of 4,5,6-Triphospha[3]radialene”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3458–3461, DOI: 10.1002/anie.201200374.
3. Miyake, H.; Sasamori, T.; Wu, J. I.-C.; Schleyer, P. v. R.; Tokitoh, N., “The 4,5,6-triphospha[3]radialene Dianion: A Phosphorus Analogue of the Deltate Dianion. A NICS(0) $\pi$ zz Examination of Their Aromaticity”, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11440, DOI: 10.1039/c2cc35978b.
4. Sasamori, T.; Sakagami, M.; Niwa, M.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., “Synthesis of a Stable 1,2-Bis(ferrocenyl)diphosphene”, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8562, DOI: 10.1039/c2cc33277a.
5. Agou, T.; Nagata, K.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., “Synthesis, Structure, and Properties of a Stable 1,2-Dibromodisilene(4) Bearing a Bulky Aryl Substituent”, *Organometallics* **2012**, *31*, 3806–3809, DOI: 10.1021/om300237q.
6. Sasamori, T.; Miyamoto, H.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., “1,2-Bis(ferrocenyl)digermene: A D- $\pi$  Electron System Containing a Ge=Ge Unit”, *Organometallics* **2012**, *31*, 3904–3910, DOI: 10.1021/om300064q.
7. Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Synthesis of an Arylbromosilylene-Platinum Complex by Using a 1,2-Dibromodisilene As a Silylene Source”, *Organometallics* **2012**, *31*, 1150–1154, DOI: 10.1021/om201227p.
8. Sugamata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Generation of an Organotellurium(II) Cation”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 775–778, DOI: 10.1002/ejic.201101313.
9. Hamaki, H.; Takeda, N.; Nabika, M.; Tokitoh, N., “Catalytic Activities for Olefin Polymerization: Titanium(III), Titanium(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV)  $\beta$ -Diketiminato, 1-Aza-1,3-butadienyl-Imido, and 1-Aza-2-butenyl-Imido Complexes Bearing an Extremely Bulky Substituent, the Tbt Group (Tbt = 2,4,6-[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)”, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1758–1769, DOI: 10.1021/ma2024107.
10. Agou, T.; Sugiyama, Y.; Sasamori, T.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Takagi, N.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Hashizume, D.; Tokitoh, N., “Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydrodisilenes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4120–4123, DOI: 10.1021/ja300694p.
11. Agou, T.; Wasano, T.; Jin, P.; Nagase, S.; Tokitoh, N., “Syntheses and Structures of an “Alumole” and Its Dianion”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10031–10034, DOI: 10.1002/anie.201304143.
12. Sakagami, M.; Sasamori, T.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., “1,2-Bis(ferrocenyl)dipnictenes: Bimetallic Systems with a Pn=Pn Heavy  $\pi$ -Spacer (Pn: P, Sb, and Bi)”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1132–1143, DOI: 10.1246/bcsj.20130174.
13. Sakagami, M.; Sasamori, T.; Sakai, H.; Furukawa, Y.; Tokitoh, N., “1,2-Bis(ferrocenyl)-Substituted Distibene and Dibismuthene: Sb=Sb and Bi=Bi Units as  $\pi$  Spacers between Two Ferrocenyl Units”, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 690–693, DOI: 10.1002/asia.201201227.
14. Agou, T.; Nagata, K.; Tokitoh, N., “Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818–10821, DOI:

- 10.1002/anie.201305228.
15. Sasamori, T.; Tokitoh, N., "A New Family of Multiple-Bond Compounds between Heavier Group 14 Elements", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1005–1021, DOI: 10.1246/bcsj.20130134.
  16. Wasano, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Synthesis, Structure and Reactivity of a 1-Bromoalumole", *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148, DOI: 10.1039/c4cc03470h.
  17. Mizuhata, Y.; Inamura, K.; Tokitoh, N., "Coordination Chemistry of 9-Sila- and 9-Germa-Phenanthrenes – Unique Coordination Modes in Their Metallene Complexes", *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 441–446, DOI: 10.1139/cjc-2013-0501.
  18. Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Syntheses and Structures of Stable 1-Aminoalumole Derivatives", *Organometallics* **2014**, *33*, 6963–6966, DOI: 10.1021/om501055f.
  19. Agou, T.; Hayakawa, N.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Hashizume, D.; Tokitoh, N., "Reactions of Diaryldibromodisilenes with *N*-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations", *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9246–9249, DOI: 10.1002/chem.201403083.
  20. Nagata, K.; Agou, T.; Tokitoh, N., "Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3881–3884, DOI: 10.1002/anie.201310559.
  21. Tsurusaki, A.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Synthesis and Structure of a 1-Phospha-2-Boraacenaphthene Derivative and Its Chalcogenation Reactions", *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3752–3758, DOI: 10.1002/chem.201304644.
  22. Matsumoto, T.; Sasamori, T.; Miyake, H.; Tokitoh, N., "Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type *N,N'*-Chelating Monoanionic Ligands", *Organometallics* **2014**, *33*, 1341–1344, DOI: 10.1021/om500065n.
  23. Sasamori, T.; Suzuki, Y.; Tokitoh, N., "Isolation and Structural Characterization of a Lewis Base-Free Monolithioferrocene", *Organometallics* **2014**, *33*, 6696–6699, DOI: 10.1021/om500898v.
  24. Agou, T.; Nagata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Reaction of a Dialumene-Benzene Adduct with Diphenylacetylene: Formation of 3,4-Dialuminacyclobutene and 5,6-Dialuminabicyclo[2.1.1]hex-2-Ene Derivatives", *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3099–3101, DOI: 10.1002/asia.201402798.
  25. Fuku-en, S.; Furukawa, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Abe, M.; Yamamoto, Y., "Oxidation of an Allene Compound Bearing 1,8-Dichloroacridene Moieties and Photolysis of the Halogenated Allene Compound for the Generation of Triplet Carbenes", *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 79–87, DOI: 10.1002/poc.3398.
  26. Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., "Ring Expansion to 1-Bromo-1-Alumacyclonona-2,4,6,8-Tetraene by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al–C Bonds", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9568–9571, DOI: 10.1002/anie.201504468.
  27. Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Sugamata, K.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., "Reaction of a Diaryldigermene with Ethylene", *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5526–5530, DOI: 10.1039/C5SC01266J.
  28. Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N., "Synthesis and Characterization of a 1,2-Digermabenzene", *Organometallics* **2015**, *34*, 2106–2109, DOI: 10.1021/om501204u.
  29. Swarnakar, A. K.; Hering-Junghans, C.; Nagata, K.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Tokitoh, N.; Rivard, E., "Encapsulating Inorganic Acetylene, HBNH, Using Flanking Coordinative Interactions", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669, DOI: 10.1002/anie.201504867.
  30. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Hasegawa, S.; Miwa, Y.; Kutsumizu, S.; Maruyama, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "5-*N*-Arylaminothiazoles as Highly Twisted Fluorescent Monocyclic Heterocycles: Synthesis and Characterization", *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10742–10756, DOI: 10.1021/acs.joc.5b01963.
  31. Sasamori, T.; Villalba Franco, J. M.; Guo, J.-D.; Sugamata, K.; Nagase, S.; Streubel, R.; Tokitoh, N., "Selenium-Substituted Phosphaalkenes Obtained through 1,2-Elimination of Chlorosilanes from Selenenylchlorophosphines", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 678–684, DOI: 10.1002/ejic.201500989.
  32. Agou, T.; Yanagisawa, T.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., "Synthesis and Structure of an Iron-Bromoalumanyl Complex with a Tri-Coordinated Aluminum Center", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1184–1186, DOI: 10.1246/bcsj.20160151.
  33. Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Karatsu, Y.; Furukawa, Y.; Ferao, A. E.; Nagase, S.; Tokitoh, N., "Reaction of a Stable Digermene with Acetylenes: Synthesis of a 1,2-Digermabenzene and a 1,4-Digermabarrelene", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

- 2016, 89, 1375–1384, DOI: 10.1246/bcsj.20160269.
34. Kyri, A. W.; Majhi, P. K.; Sasamori, T.; Agou, T.; Nesterov, V.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N.; Streubel, R., “Synthesis of a 1-Aryl-2,2-Chlorosilyl(phospha)silene Coordinated by an *N*-Heterocyclic Carbene”, *Molecules* **2016**, *21*, 1309, DOI: 10.3390/molecules21101309.
  35. Klein, M.; Schnakenburg, G.; Espinosa Ferao, A.; Tokitoh, N.; Streubel, R. Reactions of Li/Cl Phosphinidenoid Complexes with 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-Ylidene: A New Route to *N*-Heterocyclic Carbene Adducts of Terminal Phosphinidene Complexes and an Unprecedented Transformation of an Oxaphosphirane Complex”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 685–690, DOI: 10.1002/ejic.201500959.
  36. Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., “Isolation and Ambident Reactivity of a Chlorogermolenoid”, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13784–13788, DOI: 10.1002/chem.201602601.
  37. Nagata, K.; Murosaki, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Tokitoh, N., “Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12877–12880, DOI: 10.1002/anie.201606684.
  38. Agou, T.; Ikeda, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Synthesis and Structure of Lewis-Base-Free Phosphinoaluminum Derivatives”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 623–627, DOI: 10.1002/ejic.201501141.
  39. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-*N*-Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid”, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 434–438, DOI: 10.1002/open.201600059.
  40. Majhi, P. K.; Ikeda, H.; Sasamori, T.; Tsurugi, H.; Mashima, K.; Tokitoh, N., “Inorganic-Salt-Free Reduction in Main-Group Chemistry: Synthesis of a Dibismuthene and a Distibene”, *Organometallics* **2017**, *36*, 1224–1226, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00147.
  41. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Kutsumizu, S.; Miwa, Y.; Ebihara, M.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N., “Experimental and Theoretical Examination of the Radical Cations Obtained from the Chemical and Electrochemical Oxidation of 5-Aminothiazoles”, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 282–287, DOI: 10.1002/open.201700016.
  42. Yamaguchi, K.; Murai, T.; Tsuchiya, Y.; Miwa, Y.; Kutsumizu, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Pyridinium 5-Aminothiazoles: Specific Photophysical Properties and Vapochromism in Halogenated Solvents”, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 18132–18135, DOI: 10.1039/C7RA01896G.
  43. Mizuhata, Y.; Fujimori, S.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., “Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588–4592, DOI: 10.1002/anie.201700801.
- [学会発表](招待講演のみ・計22件)
- 時任宣博, “典型元素多重結合の化学における最近の進歩”, 学習院大学理学部講演会, 東京, 2013/1/25.
- Tokitoh, N.; Sugamata, K.; Sasamori, T. “New Approach towards Tellyrenyl Cation Species (R<sup>+</sup>Te<sup>+</sup>): Trapping as 2,5-Dihydrotellurophenium Salts and Their Retro Cycloaddition”, The 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), Cardiff, Wales, United Kingdom, 2013/7/24.
- Tokitoh, N., “Recent progress in the chemistry of heavy aromatics”, Institute Colloquium & SFB 813 Lecture, Universität Bonn, Bonn, Germany, 2013/10/17.
- Tokitoh, N., “Overview of Organic Chemistry at Kyoto University”, The 1st Swiss-Kyoto Symposium, Organic Chemistry and Materials Chemistry”, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, 2013/11/21.
- Tokitoh, N.; Miyake, H.; Sasamori, T., “Triphospha[3]radialene and Its Anionic Species”, The 1st Swiss-Kyoto Symposium, Organic Chemistry and Materials Chemistry, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, 2013/11/22.
- 時任宣博, “典型元素多重結合の化学の最近の進歩”, 東京工業大学・大学院理工学研究科・化学専攻招待講演, 東京, 2013/11/17.
- Tokitoh, N.; Agou, T.; Wasano, T., “Synthesis and Structure of a Gallole Dianion Bearing a Bulky Aryl Substituent”, The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules 2014 (ISRIUM2014), Hiroshima, Japan, 2014/4/6.
- Tokitoh, N., Agou, T.; Hayakawa, N.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Hashizume, D. “Reactions of Stable Diaryldibromodisilenes with *N*-Heterocyclic Carbene”, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, Berlin, Germany, 2014/8/5.
- Tokitoh, N., “New Aspects in the Coordination Chemistry of Stannaromatics”, Sweden-Kyoto Symposium, Stockholm, Sweden, 2014/9/11.

時任宣博, “良い論文を書こう!”, 第4回化学フェスタ「アピール力を磨こう - 競争社会における科学者・技術者の生き残り術 - », 東京, 2014/10/14.

Tokitoh, N.; Nagata, K.; Sasamori, T.; Agou, T., “Synthesis and Properties of a Dialumene Featuring a Barrelene-type Scaffold”, The 11th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-11), Caen, France, 2015/6/18.

Tokitoh, N.; Wasano, T.; Agou, T.; Sasamori, T., “Synthesis and Properties of Stable Alumole”, The 14th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-14), Regensburg, Germany, 2015/7/31.

時任宣博, “高周期典型元素を含む新規な $\pi$ 電子系の創出”, 第23回触媒化学融合研究センター講演会, 産総研・つくば, 2015/8/21.

Tokitoh, N., “Synthesis, Structures, and Properties of Stable 1,2-Disila- and 1,2-Digermbenzenes”, The 5th Asian Silicon Symposium (ASiS-5), Jeju, Korea, 2015/10/20.

時任宣博, “高周期 14 族元素低配位化学種の化学における新展開”, 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖・守山, 2015/10/24.

時任宣博, “高周期典型元素を含む新規な $\pi$ 電子系の創出とその構造・性質: 「重い芳香族」化合物の最近の展開”, 2015 未来分子研究センター特別講演会, 立教大学・豊島区西池袋, 2015/12/5.

Agou, T.; Wasano, T.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N., “Ring Expansion of 1-Bromoalumole to 1-Bromoaluminonin by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al-C Bonds”, The 70<sup>th</sup> Fujihara Seminar, The Luigans Spa & Resort, Fukuoka, Japan, 2016/4/18.

Tokitoh, N., “Sulfurization of Low-coordinated Heavier Main Group Element Compounds and Comparison with That of Lighter Congeners”, 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, Jena, Germany, 2016/7/26.

Tokitoh, N., “Structure and Reactivity of Germabenzenylpotassium”, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL 2016), Pardubice, Czech Republic, 2016/8/31.

Tokitoh, N., “Activation of Dihydrogen by Masked Al=Al Doubly Bonded Species”, The 17th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Busan, Korea, 2016/11/4.

21 時任宣博, “良い論文を書こう!”, 第 6

回 CSJ 化学フェスタ 2016, タワーホール船堀・東京都江戸川区, 2016/11/16.

22 時任宣博, “高周期典型元素を含む新規な $\pi$ 電子系の創出”, 大学院理学研究科化学専攻講演会, 2016/11/30.

〔図書〕(計 1 件)

1. Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Streubel, R., “p-ELECTRON REDOX SYSTEMS OF HEAVIER GROUP 15 ELEMENTS”, in *ORGANIC REDOX SYSTEMS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS*, ed. by Nishinaga, T., 2016, pp. 563–578.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 変性ポリマーの製造方法  
発明者: 田邊祐介・中川隆太郎・時任宣博・  
笹森貴裕・水畑吉行・吾郷友宏  
権利者: 横浜ゴム株式会社・京都大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-155152  
出願年月日: 平成 27 年 8 月 5 日  
国内外の別: 国際

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等  
<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

時任 宣博 (TOKITOH, Norihiro)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号: 9 0 1 9 7 8 6 4

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

笹森 貴裕 (SASAMORI, Takahiro)  
京都大学・化学研究所・准教授  
研究者番号: 7 0 3 6 2 3 9 0

水畑 吉行 (MIZUHATA, Yoshiyuki)

京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 3 0 4 3 7 2 6 4

吾郷 友宏 (AGOU, Tomohiro)

京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 9 0 4 6 6 7 9 8

(4) 研究協力者

なし