

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01193

研究課題名(和文)開殻性を有する新規機能性分子の創成

研究課題名(英文)Creation of novel functional molecules with open shell property

研究代表者

山本 陽介 (Yamamoto, Yohsuke)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：50158317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,900,000円

研究成果の概要(和文)：目的：開殻性を有する新規機能性分子の創成。成果A)超原子価化合物5配位窒素ラジカルカチオンの合成に成功。Chem. Sci.誌掲載。その二量体の非線形光学材料への展開についても投稿準備中である。水溶性が高い5配位窒素ラジカルカチオンの合成に成功した。B)16族元素ラジカルポリマーの合成研究を行ったが2-3量体程度にとどまった。C)三重項カルベン合成については、5員環のベンゾフラン骨格を導入した目的化合物を非常に長い工程の末に合成でき、ジクロロメタン中低温で三重項カルベン特有のESRが観測できたものの1分ほどで分解した。D)新規ホウ素化合物については、AngewのVIP paperに採択。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超原子価5配位窒素化合物は世界初の単離・同定であり、その二量体の非線形光学特性は、社会的にも非常に重要な意義を持っていることがわかった。超原子価16族元素ラジカルは、蓄電池として初めての16族元素化合物であったが、電解液への溶解の問題があった。そこでポリマー化を目指したが、ポリマー化には成功しなかった。オリゴマーはできたので、溶解性の問題は少し改善できた。三重項カルベンは、基礎科学の金字塔になる研究であるが、室温での単離にはまだ成功できていない。点温で観測はできているので、溶媒との反応抑制などで、達成したい。達成できれば非常に大きな成果である。

研究成果の概要(英文)：Target: Synthesis of new functional molecules bearing open-shell characters. Results A) Successful in preparation of hypervalent pentacoordinated nitrogen radical cations. Chem. Sci. 2020, 11, 5082. Preparation of the dimer with the backbone was also successful and will be submitted soon. B) Polymerization of hypervalent sulfur radicals was not quite successful (only oligomers). C) Preparation of triplet carbenes have been tried. Preparation of new 5 membered benzofurans was successful but the oxidation to generate a triplet carbene resulted in generation of unstable species which showed very characteristic ESR signals of triplet carbenes. D) New low valent boron species bearing new statically bulky amines could be isolated and characterized. Angew. Chem. VIP paper.

研究分野：有機化学

キーワード：超原子価 ホウ素 カルベン 二光子吸収 蓄電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は 1999 年に、原子価電子を形式的に 10 個有する超原子価 (hypervalent) 5 配位炭素化合物を安定化し、単離、X 線構造解析することに世界で初めて成功した (*JACS*, 1999, 2005)。これは、第二周期元素の超原子価化合物を合成した世界初の例であり、基礎化学分野の金字塔となった。本申請研究は、主に初の超原子価 5 配位窒素化合物(1)の検討から生まれた研究であり、我々がこれまで合成してきた独創的な新規ラジカル (開殻性) 化合物群のさらなる発展を目指すものであった。



2 配位炭素化学種 (カルベン) は電的に中性で、6 個の価電子を持つ電子不足種であり、不安定反応中間体として研究が行われてきた。2 個の空いた軌道と結合に関与しない 2 個の電子をもつため、電子の充填の仕方により、スピンの平行の三重項と、スピンの対となった一重項の 2 種類の電子状態をとる。これらのカルベンは、通常炭素骨格系などでは不安定であるため、電子的な安定化だけでなく、立体保護などの観点からも安定化の試みは古くからおこなわれてきた。1991 年に Arduengo らにより安定な一重項カルベン (*N*-heterocyclic carbene; NHC) が単離されたが、それ以降、NHC は遷移金属配位子等として爆発的に利用されている。これに対して、三重項カルベンは、2001 年に富岡・平井らにより室温・溶液中で二週間程の寿命を持つ三重項ジアントリルカルベンが合成されているものの (富岡; *Nature*, 2001)、未だ固体状態での三重項カルベンの単離は達成されていない。本申請では、我々がすでに合成してきた“アレンを二電子酸化して三重項カルベンを合成するという方法”で、新規で完全に独創的な世界初の三重項カルベン合成を目指した。

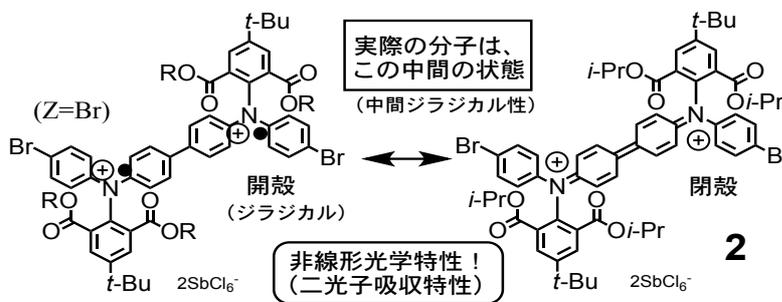
2. 研究の目的

目的をまとめると以下の 4 つであった。

- A) 超原子価化合物 5 配位窒素ラジカルカチオンの非線形光学材料・電子材料への展開とともに、5 配位窒素ラジカルカチオンの水溶化研究、
- B) 超原子価化合物 16 族元素ラジカルポリマーの合成、
- C) 三重項カルベンの固体状態での単離、
- D) ラジカル性を有する新規ホウ素化合物の性質と反応性の研究。

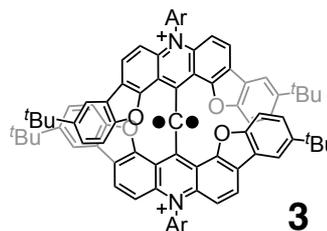
3. 研究の方法

A) すでに合成法が確立できていた 1 については、ごく最近 *Chem. Sci.* 誌に論文が掲載された (*Chem. Sci.* 2020)。また、*para* 置換基 Z=Br において酸化反応を行ったところ、二量化反応が進行し、2 が得られた (X 線構造解析で確認)。

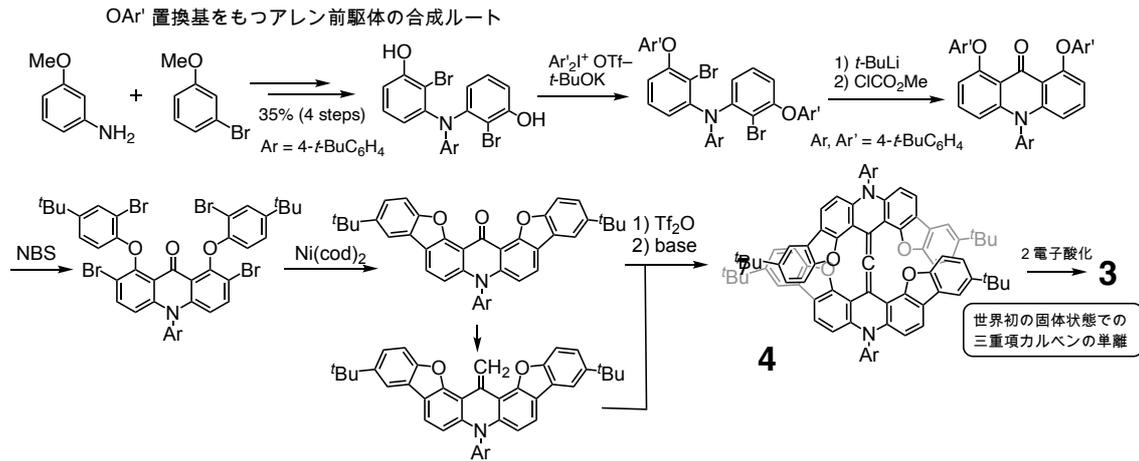


B) すでに蓄電池として機能することを報告した世界初の超原子価 16 族元素ラジカルは、高性能ではあったが、電解液への溶解が問題であった。そこで、ビニル基を導入して、ポリマー化研究を行った。が、2-3 量体程度にとどまった。それでも溶解度の問題はある程度解決した。

C) 計画していた以下の 3 の合成ルートに従い、非常に苦労して新しいアレン 4 の合成に成功した。酸化については、結果の項で



示す。



4. 研究成果

- A) 我々は、この **2** が、実験的にも中間ジラジカル性を有する化合物であり、二光子吸収断面積を大幅に増大することを見出した。中野教授の理論予測の実証(産総研鎌田教授との共同研究)に成功した(投稿準備中)。
- B) ビニル基を導入して、ポリマー化研究を行ったが、2-3 量体程度にとどまった。それでも溶解度の問題はある程度解決した。
- C) 酸化検討の際、**4** を脱気塩化ジクロロメタン中でアミニウムアンチモネートを用いて-78°C で二電子酸化し低温 ESR 測定を行ったときに、富岡らによって報告されているスペクトルに非常に類似した目的の三重項カルベン **3** に帰属される $\Delta m_s = 2$ の禁制遷移シグナルを観測することができた。同時に一電子酸化体由来と思われるピークも確認できたため、反応の進行を期待して室温付近でさらなる反応を行ったが、徐々に三重項カルベン **3** 由来のピークが消失したため **3** の単離には至らなかった。
- D) 我々の単離した新規ホウ素化合物については非常に反応性が高いことがわかり、Angew の VIP paper に採択された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Jiang Xin-Dong, Toya Yuya, Matsukawa Shiro, Kojima Satoshi, Jimenez-Halla J. Oscar C., Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a pair of 0-fac/0-mer 12-P-6 alkyloxaphosphates with a POCC four-membered ring	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3466 ~ 3472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc05158e	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Sihan, Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Adachi Yohei, Ohshita Joji	4. 巻 58
2. 論文標題 Luminescent Di- and Tetranuclear Gold Complexes of Bis(diphenylphosphinyl)-Functionalized Dipyrido-Annulated N-Heterocyclic Carbene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6328 ~ 6335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00514	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Sihan, Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Adachi Yohei, Ohshita Joji	4. 巻 48
2. 論文標題 Bis(diphenylphosphinyl)-functionalized dipyrido-annulated NHC towards copper(i) and silver(i)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12250 ~ 12256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02435B	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yan Chenting, Shang Rong, Nakamoto Masaaki, Yamamoto Yohsuke, Adachi Yohei	4. 巻 49
2. 論文標題 The Substituent Effect of Bridged Triarylamine Helicenes on Light-emitting and Charge Transfer Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 457 ~ 460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1246/cl.200089	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shang Rong, Souta Saito, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto	4. 巻 47
2. 論文標題 Facile reactions of gold(i) complexes with tri(tert-butyl)azadiboriridine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5181 ~ 5188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00697K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xin-Dong Jiang, Yuya Toya, Shiro Matsukawa, Satoshi Kojima, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Rong Shang, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a pair of 0-fac/0-mer 12-P-6 alkyloxaphosphates with a P-O-C-C four-membered ring	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3466-3472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc05158e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Morisako, R. Shang, Y. Yamamoto, H. Matsui, M. Nakano	4. 巻 56
2. 論文標題 Triaminotriborane(3): A Homocatenated Boron Chain Connected by B-B Multiple Bonds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed	6. 最初と最後の頁 15234-5240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201708215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yohta Fukuda, Yoshimasa Miura, Eiichi Mizohata, Tsuyoshi Inoue	4. 巻 591(16)
2. 論文標題 Structural insights into a secretory abundant heat soluble protein from an anhydrobiotic tardigrade Ramazzottius varieornatus.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 FEBS Letters, .	6. 最初と最後の頁 2489-2469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/1873-3468.12752.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hidese R, Tse KM, Kimura S, Mizohata E, Fujita J, Horai Y, Umezawa N, Higuchi T, Niitsu M, Oshima T, Imanaka T, Inoue T, Fujiwara S.	4. 巻 284(21)
2. 論文標題 Active site geometry of a novel aminopropyltransferase for biosynthesis of hyperthermophilespecific branched-chain polyamine.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The FEBS Journal	6. 最初と最後の頁 3684-3701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/febs.14262.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計36件(うち招待講演 2件/うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Rong Shang, Souta Saitou, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Gold(I) facilitated Formation of A Heterocyclic 5-Membered Ring From (tri(tert-butyl)Azadiboriridine and Isonitrile
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shuhei Maeda, Tomomi Kukita, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Phosphorus Compounds with a Tridentate Ligand
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西 一貴, 前田 直人, Shang Rong, 中本 真晃, 山本 陽介
2. 発表標題 ジピリド縮環型NHCを用いた新規イリジウム錯体の合成
3. 学会等名 第53回有機反応若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rong Shang, Souta Saitou, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Facile Reactions of Gold (I) Complexes with Tri(tert-butyl)azadiboriridine
3. 学会等名 the 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Sugiyama, Yasuyuki Imada, Tomomi Kukita, Takako Nishii, Masaaki Nakamoto, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Development of a New Tridentate Ligand and Synthesis of Hypervalent Sulfur Compounds
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤洋介・山本純基・福圓真一・山口虎彦・中本真晃・山本陽介
2. 発表標題 安定な三重項カルベンの単離検討
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shuhei Maeda, Tomomi Kukita, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Phosphorus Compounds with a Tridentate Ligand
3. 学会等名 The 15th Nano Bio Info Chemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chenting Yan, Masato Takeshita, Akihiro Kurosaki, Kaoko Sato, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Hypervalent Pentacoordinate Nitrogen Radical Cations and Its Dimer Bearing Carboxy Tridentate Ligands
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大石拓実, Shang Rong, Jing Yichuan, 山本陽介
2. 発表標題 2つのLewis酸を有するambiphilic配位子の合成及び錯体化
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shang Rong, 斎藤 聡太, 山本陽介
2. 発表標題 Boron-Boron Bond Heterolytic Cleavage in Tri(tert-butyl)azadiboriridines by gold(I) complexes
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中西一貴, 前田直人, Shang Rong, 山本陽介
2. 発表標題 4,8位にアリール基を持つジピリド縮環型N-ヘテロ環状カルベンを用いたイリジウム錯体の合成
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rong Shang, Souta Saitou, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Novel Boron-ligated Transition Metal Complexes
3. 学会等名 The 12th International Conference of Heteroatom Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Morisako, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto, Hiroshi Matsui, Masayoshi Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of An Amino-Substituted Low-Coordinate Boron Species
3. 学会等名 The 12th International Conference of Heteroatom Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Morisako, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto, Hiroshi Matsui, Masayoshi Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Attempts to Synthesize Ligand-Free Diaminodiborenes
3. 学会等名 The 16th International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON XVI) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rong Shang, Souta Saitou, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis Towards Boryl Metallaborate Complexes
3. 学会等名 Gorden Research Conference on Organometallic Chemistry (Organometallics in Catalysis, Materials Chemistry, Energy and More) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤 純
2. 発表標題 協働効果を発揮する求核触媒を用いたアシル化反応
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 斎藤 聡太
2. 発表標題 Synthesis of Boryl-ligated FLP Complexes
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 和田佳奈子
2. 発表標題 新規スフェランドを用いた超原子価Te 化合物の合成
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤洋介
2. 発表標題 三重項カルベンの固体状態での単離検討
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大石拓実
2. 発表標題 Acceptor-Donor-Acceptor 配位子を持つ遷移金属錯体に向けての合成
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 薄田康平
2. 発表標題 金属からガリウムへの相互作用を有する遷移金属錯体の合成検討
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中西一貴
2. 発表標題 新規ジピリド縮環型一重項カルベンの合成と応用
3. 学会等名 第52回有機反応若手の会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 棟田絵美子、岡田和朗、山本陽介
2. 発表標題 超原子価5配位リンラジカルカチオンの合成の試み
3. 学会等名 第33回若手化学者のための化学道場
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Chenting Yan, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis and Application of Nitrogen Radical Cations
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤洋介、山本純基、福圓真一、山本陽介
2. 発表標題 熱的に安定な三重項カルベンの固体状態での単離検討
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Tridentate Ligands with Alkyl or Perfluoroalkyl Substituents
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rong Shang, Souta Saitou, J. Oscar C. Jimenez-Halla, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Novel Boron-ligated Transition Metal Complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takumi Oishi, Jing Yichuan, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis towards BPB ambiphilic ligand for transition metal complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kohei Susukida, Souta Saito, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto
2. 発表標題 Synthesis towards gallium containing complexes bearing with Metal Lewis acid interactions
3. 学会等名 錯体化学会 第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Souta Saito, Rong Shang, Yohsuke Yamamoto, J. Oscar C. Jimenez-Halla
2. 発表標題 Complexation of Tri-tert-butylazadiboriridine with Au(I) Complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本 陽介、竹下 将人、多田 航、Yan Chenting、中野 雅由、鎌田 賢司
2. 発表標題 超原子価 5 配位窒素ラジカルカチオン化合物およびその二量体
3. 学会等名 第66回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉山 大、西井 隆子、Rong Shang、山本 陽介
2. 発表標題 新規三座配位子を有する硫黄カチオンの合成の試み
3. 学会等名 2017年日本化学会中国四国支部大会 鳥取大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森迫祥吾・Shang Rong・山本陽介・松井啓史・岸亮平・中野雅由
2. 発表標題 新規多重結合性ホウ素化合物の合成および反応性
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森迫祥吾・Shang Rong・山本陽介・松井啓史・中野雅由
2. 発表標題 新規カチオン性ホウ素化合物の合成および性質
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 棟田絵美子・岡田和朗・山本陽介
2. 発表標題 三座配位子を用いた超原子価5配位リンラジカルカチオンの合成の試み
3. 学会等名 第44回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 MORISAKO, Shogo; SHANG, Rong; YAMAMOTO, Yohsuke; MATSUI, Hiroshi; NAKANO, Masayoshi
2. 発表標題 Synthesis and Reactivities of Compounds Containing Boron-Boron Multiple Bonds
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>山本陽介研究室ホームページ https://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero2/ 山本陽介研究室HP http://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero2/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	井上 豪 (Inoue Tsuyosi) (20263204)	大阪大学・薬学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	S H A N G R O N G (shan ron) (70754216)	広島大学・理学研究科・助教 (15401)	
研究分担者	中本 真晃 (Nakamoto Masaaki) (90334044)	広島大学・理学研究科・准教授 (15401)	