

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02705

研究課題名(和文) 豊富な典型元素を活用した資源活用を指向する小分子変換反応の開拓

研究課題名(英文) Development of Small-Molecules-Activation Reactions By Utilizing Abundant Main Group Elements

研究代表者

笹森 貴裕 (Sasamori, Takahiro)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：70362390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：エチレンやアセチレンなどの小さな有機分子から機能性ある有機分子を作り上げる有機反応は重要である。これまでは、稀少で毒性ある遷移金属元素の触媒を活用することで有用な小分子変換反応が開拓されてきた。本研究課題では、豊富な典型元素を活用し、小分子変換反応を達成することを目標として研究を行った。その結果、遷移金属ではなく、典型元素のゲルマニウムの二価化学種を使うことで、遷移金属と同じようなアルキンの活性化反応を見出した。また、置換基を工夫することで、本来極めて反応活性で単離困難なケイ素二価化学種やリン二配位カチオン種を温和な条件で発生する安定な等価体の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

稀少な遷移金属を使わなくてはならないと認識されている、有機反応化学において重要な、小分子活性化反応について、豊富に存在する、ケイ素などの典型元素であっても、適切な分子設計を施せば、アルキンやオレフィンなどの中性小分子を活性化することができることを見出した。稀少な元素を豊富な元素で置き換える「元素戦略」の観点からみても、遷移金属が必須と考えられている有機反応を典型元素で代替できる可能性があることを示した本研究課題は、豊富な典型元素の触媒開発にむけて、基盤となる重要な知見と、研究分野に対する大きな波及効果を与えた。

研究成果の概要(英文)：The catalytic activation of neutral small molecules followed by the formation of C-C bonds is a highly important method to increase the complexity and value of simple starting materials. Traditionally, transition-metal catalysts have been used for this purpose. However, similar C-C coupling reactions of neutral small organic molecules in the absence of a transition-metal catalyst remain largely unknown, although such "transition-metal-free" catalytic systems would be highly desirable in order to avoid the use of precious metals. We have found that a bromogermylene, which is a divalent species of main group element "Ge", underwent alkyne activation as well as the reactions of transition metals. In addition, we have succeeded in the synthesis of "bottleable" synthones of a divalent species of "Si" and dicoordinated "P" cation, which are known to be very reactive towards small molecules.

研究分野：典型元素化学、有機化学、有機金属化学

キーワード：典型元素 小分子活性化 ケイ素 リン 立体保護 低配位化学種

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機化学研究においては、小分子の分子変換反応開発は重要な課題であり、特にアミノ化反応、アルケンまたはアルキンの重合、カルボニルの還元 (特に二酸化炭素) などの諸反応は様々な用途から重要視され、研究されている。これらの反応を含め、有機化学において重要と考えられる小分子変換反応は、そのほとんどが適切な遷移金属触媒・配位子の探索・開発により達成されている。一方、元素枯渇の問題を重視し、希少な遷移金属元素を用いた反応を、鉄をはじめとする比較的豊富な遷移金属元素で代替する研究も盛んに行われている。しかし、Si や P、S など、クラーク数の高い高周期典型元素であっても、その小分子変換への活用という観点ではほとんど研究が進んでいない。これは、典型元素化合物の高い安定性から、他の有機小分子を変換するほどの駆動力が得られないことに起因する。

申請者は、C, H, N, O など第二周期元素を基本骨格とする有機化学を幅広い元素へと展開するため、高周期典型元素の基本的性質解明について研究を続けてきた。特に、従来非常に反応活性で単離困難と考えられている、高周期典型元素を含む低配位化学種 (多重結合化合物やカルベン類縁体など) に興味を持ち、かさ高い置換基による立体保護効果を活用する適切な分子設計により、これまでに例のないケイ素、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) をはじめとする安定な高周期典型元素低配位化合物を数多く創出した。特に高周期 14 族元素低配位化学種が、オレフィンやカルボニル、アミンなどと容易に反応することを見出している。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、このような第二周期元素には見られない高周期 14 族元素低配位化合物の活用を目指した。これまで蓄積した高周期 14 族元素低配位化学種に関する系統的な知見とそれに基づく緻密な分子設計を駆使し、遷移金属元素を用いることなく、高周期典型元素の性質を活用した新規な多成分小分子活性化反応を開発することを目的とする。最終的には小分子活性化につぐ分子変換を見出し、「典型元素触媒」の開発を目標とし、触媒開発の基盤となる知見をまとめる。

### 3. 研究の方法

新規な高周期 14 族元素低配位化学種を活用した小分子活性化反応開発研究として、カルベンの高周期類縁体である高周期 14 族元素二価二配位化学種「メタリレン」 (>E:, E = Si, Ge, Sn) に対象を絞り、その化合物合成と性質解明、小分子活性化反応の検討を行う。メタリレンは、極めて求電子性の高い空の p 軌道と、求核性のある lone pair を併せ持ち、小分子活性化反応に適した電子構造をしている<sup>1</sup>。

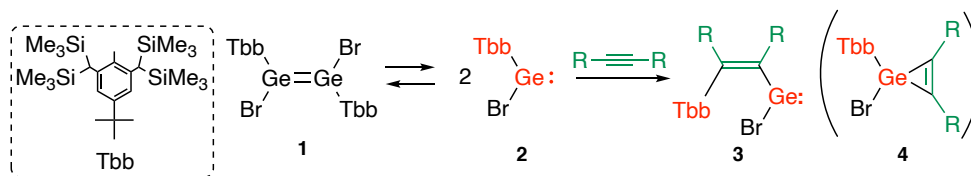
(i) まず、安定なメタリレン化学種を合成・単離し、小分子との反応について検討を行うことで、メタリレンの求電子性、求核性に関する基礎的知見を固める。特に素反応を精査する必要があるため、かさ高い置換基により速度論的に安定化されたメタリレンを単離し、湿気や酸素が厳密に除かれた雰囲気下で、小分子との反応を純粋に検証する必要がある。こうして基礎知見を集積した上で、(ii) 目的に合致した新規なメタリレン化学種的设计、合成検討、小分子活性化反応の検討を行う。特に、小分子活性化反応がスムーズに進行する化合物の要件として、高い求電子性と求核性を併せ持つことが考えられるが、その求電子性・求核性の制御のために、電子的な影響を考慮したフェロセニル基を活用することとした。フェロセニル基は、Fe 原子や、シクロペンタジエニル基の電子供与性による、電子不足中心を熱力学的に安定化する効果に加え、柔軟な d 軌道によるアニオン種の安定化効果もあり、小分子活性化反応における各種活性中間体の安定化効果が期待できる<sup>2</sup>。まずは、二価と四価の二つの安定な酸化状態をもつゲルマニウムにもとづいた基礎研究として (i) (ii) について研究を進める。具体的には、アルケン、アルキン、カルボニル化合物、アミン類、との反応性を検討し、最終的には水素ガスによる還元や、芳香族化合物共存下で反応を行うことで、芳香族置換反応への適用の可能性について検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) ブロモゲルミレン (R(Br)Ge:) とアルキンとの反応 : Ge-C 結合へのアルキン挿入反応

ゲルマニウム二価化学種 (ゲルミレン) は、窒素やハロゲンなど、隣接する非共有電子対の共鳴安定化の効果により単離可能な化学種として取り扱うことができるものの、炭素置換の有機ゲルミレンは、高い反応性のため、一般には単離困難な化学種であった<sup>1</sup>。しかし、かさ高い置換基による速度論的安定化効果を活用した分子設計をほどこせば<sup>3</sup>、有機ゲルミレンは安定な化

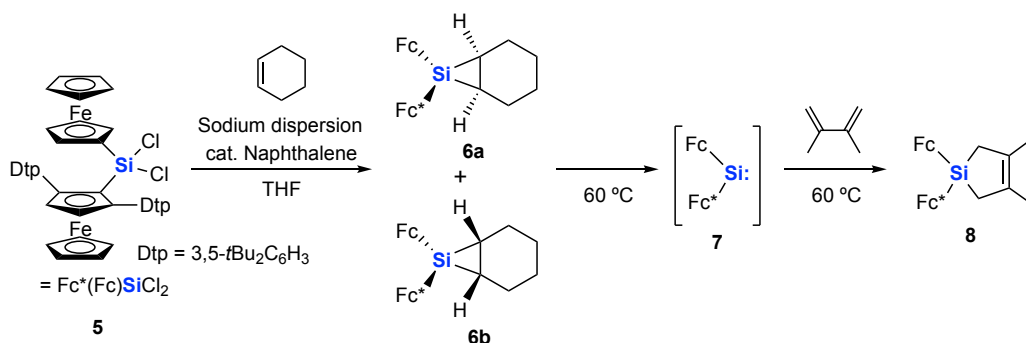
化合物として単離可能であることが知られている<sup>1</sup>。既に我々は、かさ高いアリール基 (Tbb = 4-*t*Bu-2,6-[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) とブロモ基を有するジブロモジゲルメン (Tbb(Br)Ge=Ge(Br)Tbb, **1**) の合成・単離を報告している<sup>4</sup>。さらに、紫外可視吸収スペクトル測定等の結果から、ジブロモジゲルメン **1** は、溶液中で容易に対応するブロモゲルミレン (Tbb(Br)Ge:, **2**) へと解離することを明らかとしている<sup>5</sup>。こうして生じるブロモゲルミレン **2** に対して種々のアルキンを作用させたところ、アリール基の転位を経て、対応する種々のブロモビニルゲルミレン **3** が生じることを見出した<sup>6</sup>。これは、遷移金属-炭素結合へのアルキンの 1,2-挿入反応と同様の反応であり、典型元素でも遷移金属と同様のアルキン活性化反応が進行した、という点で興味深い結果である。



本反応について、中間体の単離や捕捉を丁寧に行い、またモデル分子を用いた詳細な理論計算を行うことで、反応機構を明らかとした。この反応では、速度論生成物として、ゲルミレンとアルキンの [1+2] 付加環化生成物であるゲルミラン **4** が生じる。しかし、この [1+2] 付加環化は可逆であり、最終的にはゲルミレンの lone pair とアリール基の  $\pi$  電子からなる HOMO と、アルキンの  $\pi^*$  軌道の相互作用により、アルキンの 1,2-挿入が協奏的に進行し、ビニルゲルミレン **3** が生じることが分かった。これらの知見は、高周期典型元素低配位化学種が、遷移金属元素と同様の軌道相互作用によりアルキンを活性化できることを示した結果であり、国内外の典型元素化学者に大きなインパクトを与え、今後の分子設計の基本となる設計指針を示す結果となった。

## (2) 温和な条件でのビス (フェロセニル) シリレンの発生

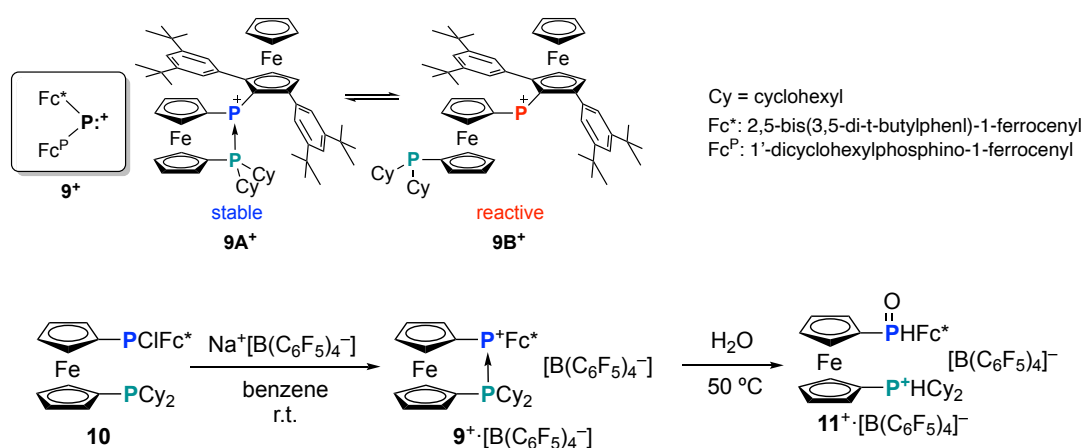
ケイ素二価化学種であるシリレン ( $R_2Si:$ ) は、ゲルミレン ( $R_2Ge:$ ) と比較しても非常に反応性が高く、特に有機置換基をもつシリレンは極めて単離が困難である。しかし、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法が確立されて以来、いくつか安定なシリレンの合成および性質について報告されている。シリレンの極めて高い反応性を、小分子活性化反応に活用することを着想し、かさ高いフェロセニル基による立体保護・電子的安定化の両方を駆使した分子設計により、単離可能なビス (フェロセニル) シリレン等価体を合成することとした。



我々が独自に開発した、かさ高いフェロセニル基である Fc\*基 (2,5-(3,5-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-1-ferrocenyl)<sup>7</sup> とフェロセニル基を有するジクロロシラン (Fc\*(Fc)SiCl<sub>2</sub>, **5**) を合成した。これに対し、大過剰のシクロヘキセン存在下でナトリウム分散体 (sodium dispersion) を用いて還元反応を行ったところ、対応する SiCC 三員環化合物シリラン **6a** および **6b** がそれぞれ得られた。この立体異性体 **6a** および **6b** を単離し、各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により分子構造を明らかとした。これらは空気中取り扱い可能な安定な化合物であった。さらに、ジメチルブタジエン等の各種捕捉剤共存下で 40~60°C で加熱したところ、対応するシリレン **7** が発生することがわかった。すなわち、シリレン **6a** および **6b** は空気中で取り扱えるほど安定であり、かつ温和な条件下でシリレン **7** を発生するシリレン等価体として機能することを見出した<sup>8</sup>。この結果は、単離が極めて困難なシリレンをオレフィンで捕捉したシリランが、適切なシリレン等価体として機能することを示しており、不安定化学種でも適切な等価体を合成できれば反応に活用できることを示す一例として多くの研究者の注目を集めた。

### (3) 分子内のホスフィン配位により安定化されたビス(フェロセニル)ホスフェニウムの合成

ホスフェニウムイオン ( $R_2P^+$ ) は、ケイ素二価化学種であるシリレン ( $>Si:$ ) と等電子体であり、空の p 軌道に由来する高い求電子性のみならず、中心のカチオン電荷によりさらに高い求電子性を有する活性化学種である<sup>9</sup>。これまで、ドナー分子の配位安定化、あるいは窒素等のヘテロ原子置換による共鳴安定化により、熱力学的安定化を施されたホスフェニウムイオンの合成・単離が数多く報告され、その分子構造や反応性が報告されている<sup>9</sup>。また、ごく最近では、非常にかさ高いアリール基を用いて、速度論的に安定化されたホスフェニウムイオンの単離が報告され、注目されている<sup>10</sup>。高周期 14 族元素二価化学種メタリレンの等電子体として、高周期 15 族元素二配位カチオン種についても、小分子活性化反応試剤としての機能を期待し、その単離を目指すこととした。(2)での検討から、ビス(フェロセニル)シリレン **7** は極めて高い反応性を示し、その等価体 **6** の合成に成功したものの、シリレン **7** そのものの単離には至らなかった<sup>9</sup>。そこで単離可能な安定性を有しながらも、フェロセン部位の Cp 環の回転を経て高活性なホスフェニウム中心を生じる、スイッチング可能な新規ホスフェニウムイオンとして、[2]フェロセノファン骨格を持つ、図に示す **9<sup>+</sup>** を設計した。ホスフェニウム **9<sup>+</sup>** は、分子内のホスフィン部位の配位安定化により、ホスホニウム **9A<sup>+</sup>** として安定な化合物として存在できると考えられる一方、加熱などの外部刺激によりその分子内ホスフィン配位が外れれば **9B<sup>+</sup>** というホスフェニウムイオンとして高い反応性を示す化学種となると期待した。



既に我々のグループで合成を報告している、フェロセニルジクロロホスフィン (Fc\*PCL<sub>2</sub>)<sup>11</sup> を用い、ビス(フェロセニル)クロロホスフィン (Fc\*(Fc<sup>p</sup>)PCl, **10**) を合成した。この化合物は空气中で速やかに加水分解が進行し、対応する亜リン酸 Fc\*(Fc<sup>p</sup>)P(O)H を与えた。化合物 **10** に対し、Na<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> を反応させたところ、対応するホスフェニウムイオン **9<sup>+</sup>**·[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> が、オレンジ色固体として得られた<sup>12</sup>。これは、空气中でも取り扱えるほどの高い安定性を有しており、ホスフィンの分子内配位が安定化に大きく寄与しているものと考えられる。一方、水の存在下で加熱したところ、速やかに加水分解が進行し、対応する加水分解体 **11<sup>+</sup>**·[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> が得られた。これは、加熱により **9<sup>+</sup>** の分子内配位が外れ、活性なホスフェニウムイオンが生じ、水への挿入反応が進行したものと考えている。

この結果は、ホスフィノフェロセニル基が、そのフレキシブルな分子内配位により、活性種を動的に安定化可能な配位子として機能することを示しており、この点も多くの研究者の注目を集めた。また、空气中でも安定なホスフェニウムイオン等価体として、**9<sup>+</sup>**·[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> の単離は高いインパクトを与えた。種々の小分子活性化反応について、いくつか検討を行ったが、最終的な反応生成物の同定には至っていない。現在もこのホスフェニウムイオンを活用した小分子活性化反応について検討を続けている段階であり、今後の展開には典型元素化学の多くの研究者から期待されている。

#### <引用文献>

- ① Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N., Stable Heavier Carbene Analogues, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479-3511.
- ② Sasamori, T., Ferrocenyl-substituted low-coordinated heavier group 14 elements, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 8029-8035.

- ③ Fischer, R. C.; Power, P. P.,  $\pi$ -Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds Involving Heavier Main Group Elements: Developments in the New Millennium, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3877-3923.
- ④ (a) Sugahara, T.; Guo, J.-D.; Sasamori, T.; Karatsu, Y.; Furukawa, Y., *et al.*, 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. (b) Sasamori, T.; Sugahara, T.; Agou, T.; Guo, J.-D.; Nagase, S., *et al.*, Synthesis and Characterization of a 1,2-Digermabenzene, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2106-2109.
- ⑤ Sasamori, T.; Sugiyama, Y.; Takeda, N.; Tokitoh, N., Structure and Properties of an Overcrowded 1,2-Dibromodigermene, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3309-3314.
- ⑥ Sugahara, T.; Ferao, A. E.; Planells, A. R.; Guo, J.-D.; Aoyama, S., *et al.*, 1,2-Insertion reactions of alkynes into Ge-C bonds of arylbromogermylene, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 7189-7196.
- ⑦ (a) Sasamori, T.; Suzuki, Y.; Tokitoh, N., Isolation and Structural Characterization of a Lewis Base-Free Monolithioferrocene, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6696-6699. (b) Suzuki, Y.; Sasamori, T.; Guo, J.-D.; Tokitoh, N., A Redox-Active Bis(ferrocenyl)germylene and Its Reactivity, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 364-368.
- ⑧ Pan, Y.; Morisako, S.; Aoyagi, S.; Sasamori, T., Generation of Bis(ferrocenyl)silylenes from Siliranes, *Molecules*, **2020**, *25*, 5917.
- ⑨ Gudat, D., A very peculiar family of N-heterocyclic phosphines: unusual structures and the unique reactivity of 1,3,2-diazaphospholenes, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 5896-5907.
- ⑩ Olaru, M.; Mebs, S.; J. Beckmann, Cationic Carbene Analogues: Donor-Free Phosphenium and Arsenium Ions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 19133-19138.
- ⑪ 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.
- ⑫ Zhang, T.; Lee, V. Y.; Morisako, S.; Aoyagi, S.; Sasamori, T., Ferrocene-Based Phosphenium Ion with Intramolecular Phosphine Coordination, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *2021*, 3988-3991.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Pan Yang, Morisako Shogo, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro	4. 巻 25
2. 論文標題 Generation of Bis(ferrocenyl)silylenes from Siliranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5917 ~ 5917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25245917	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 Banerjee Atanu, Mohanty Monalisa, Lima Sudhir, Samanta Rajib, Garribba Eugenio, Sasamori Takahiro, Dinda Rupam	4. 巻 44
2. 論文標題 Synthesis, structure and characterization of new dithiocarbazate-based mixed ligand oxidovanadium(IV) complexes: DNA/HSA interaction, cytotoxic activity and DFT studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 10946 ~ 10963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj01246g	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 Takeuchi Hironori, Fujimori Yusuke, Ueda Yoshihiro, Shibayama Hiromitsu, Nagaishi Masaru, Yoshimura Tomoyuki, Sasamori Takahiro, Tokitoh Norihiro, Furuta Takumi, Kawabata Takeo	4. 巻 22
2. 論文標題 Solvent-Dependent Mechanism and Stereochemistry of Mitsunobu Glycosylation with Unprotected Pyranoses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 4754 ~ 4759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01549	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 -
1. 著者名 Sugahara Tomohiro, Espinosa Ferao Arturo, Rey Planells Alicia, Guo Jing-Dong, Aoyama Shin, Igawa Kazunobu, Tomooka Katsuhiko, Sasamori Takahiro, Hashizume Daisuke, Nagase Shigeru, Tokitoh Norihiro	4. 巻 49
2. 論文標題 1,2-Insertion reactions of alkynes into Ge-C bonds of arylbromogermylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7189 ~ 7196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT01223H	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 Fukazawa Mizuki, Takahashi Fumiya, Nogi Keisuke, Sasamori Takahiro, Yorimitsu Hideki	4. 巻 22
2. 論文標題 Reductive Difunctionalization of Aryl Alkenes with Sodium Metal and Reduction-Resistant Alkoxy-Substituted Electrophiles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2303 ~ 2307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00490	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 -

1. 著者名 Barik Tulasi, Ghosh Avishek, Mishra Abtar, Dhiman Rohan, Sasamori Takahiro, Chatterjee Saurav	4. 巻 908
2. 論文標題 Bioactive 1,1 -unsymmetrical bi-functional ferrocenyl compounds using a novel solvent free one pot multicomponent reaction method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121095 ~ 121095
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.121095	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 Sasamori Takahiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Ferrocenyl-substituted low-coordinated heavier group 14 elements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT01426E	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 -

1. 著者名 Sugahara Tomohiro, Sasamori Takahiro, Tokitoh Norihiro	4. 巻 48
2. 論文標題 The formation of a 1,4-disilabenzene and its isomerization into a disilabenzvalene derivative	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9053 ~ 9056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT01322A	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 -

1. 著者名 Sasamori Takahiro, Ueno Hiromu, Morisako Shogo	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and Structure of a Ferrocenylsilane-Bridged Bisphosphine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 22 ~ 22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics10020022	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 Morisako Shogo, Noro Kohsuke, Sasamori Takahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Facile Synthesis and Redox Behavior of an Overcrowded Spirogermabifluorene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 75 ~ 75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9100075	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 Zhang Tianqing, Lee Vladimir Ya., Morisako Shogo, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro	4. 巻 2021
2. 論文標題 Ferrocene Based Phosphenium Ion with Intramolecular Phosphine Coordination	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3988 ~ 3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100615	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 -

1. 著者名 Nagahora Noriyoshi, Hirano Koki, Yasuda Akira, Sasamori Takahiro, Shioji Kosei, Okuma Kentaro	4. 巻 102
2. 論文標題 The Electronic Structure of Thioxanthylum Scaffolds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 451 ~ 451
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-20-14372	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 -



1. 著者名 Miwa Kazuhira, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro, Morisako Shogo, Ueno Hiroshi, Matsuo Yutaka, Yorimitsu Hideki	4. 巻 27
2. 論文標題 Facile Multiple Alkylations of C60 Fullerene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 450 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27020450	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 Sasamori Takahiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Disila- and digermabenzenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6507 ~ 6517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC00130B	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4件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 森迫祥吾、野呂幸佑、笹森貴裕
2. 発表標題 5H-ジベンゾゲルモール-5-イリデン誘導体の発生
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Small-molecules-activation by the 1,2- and 1,4-Digermabenzenes
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and lead ( ICCOC-GTL-16 ) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Formation of 1,2- and 1,4-Disilabenzenes
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (ASiS-7) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Sasamori
2. 発表標題 Synthesis and Properties of a 2,5-Digermaselenophene
3. 学会等名 International Conference of Heteroatom Chemistry 2019 (ICHAC-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://www.chem.tsukuba.ac.jp/~sasamori_lab/index.html">https://www.chem.tsukuba.ac.jp/~sasamori_lab/index.html</a>
---

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スペイン	ムルシア大学			