

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550060

研究課題名(和文) 6配位カルコゲノニウム塩の創製とその応用を目指した基盤研究

研究課題名(英文) Studies on the generation and application of hexa-coordinated chalcogenonium salts

研究代表者

佐藤 総一 (Sato, Soichi)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：90280908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

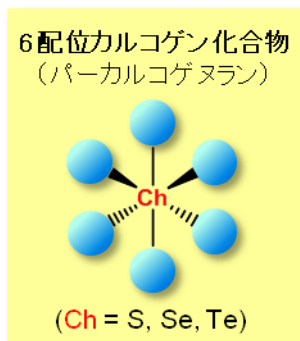
研究成果の概要(和文)：3つのppy配位子を有する6配位カルコゲノニウム塩の合成、単離を試み、対応するテルロニウム塩とセレノニウム塩の合成・単離に成功した。またそれらのX線結晶構造解析にも成功し、いずれもややひずんだ6配位、八面体構造で、facial体のみが生成していることを明らかにした。またそれぞれの化合物についてDFT計算を試み、いずれもHOMOで中心原子上に非共有電子対が存在していることが明らかとなった。これによりこれら化学種が[14-Ch-6]<sup>+</sup>(Ch = Se, Te)という、これまでにない大変珍しい化学種であることがわかった。さらに中心原子と窒素原子間の結合特性を詳細に見積もるため、AIM解析を行った。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded the synthesis, isolation, and structure determination of chalcogenonium (telluronium and selenonium) salts bearing three ppy ligands. These structure have a hexa-coordinated and a distorted octahedral structure with only facial configuration. These properties of compounds were estimated by DFT calculation. We found that the orbital of lone electron pair locate on central chalcogen atoms. These results indicate that these compounds are new species which have [14-Ch-6]<sup>+</sup>(Ch = Se, Te). Furthermore, in order to estimate the bond properties between chalcogen atoms and nitrogens, these compounds were calculated by AIM (Atoms in Molecule) analysis. The Ch-N moieties were characterized by the weak bonds.

研究分野：有機化学

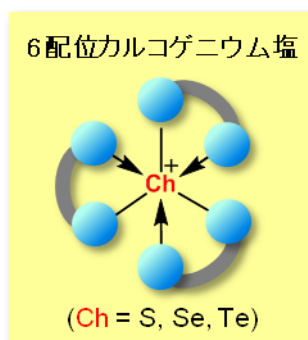
キーワード：カルコゲノニウム塩 テルロニウム塩 セレノニウム塩 6配位 八面体構造 DFT計算 X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景



高周期カルコゲン元素 (Ch: 硫黄、セレン、テルル) を中心とした超原子価化合物は、これまで電子吸引性の配位子を有するものについては多くの化合物が合成されてきた。特に4配位の超原子価カルコゲン化合物は良く知られ、反応性、結合様式、構造や配位子の挙動等についても多くの知見が得られつつある。一方、超原子価カルコゲン化合物の中でも6配位カルコゲン化合物はその研究例が少なく、特に炭素配位子を有する有機6配位カルコゲン化合物となると、ほとんど報告例がない。

申請者はこれまで、6配位有機カルコゲン化合物の研究を主導的に行ってきた。1) 6配位カルコゲン化合物は、対応する4配位化合物に比べて安定な結合を有することが知られている。一般に超原子価カルコゲン化合物は、「3中心4電子結合」という弱い結合を有するが、6配位の場合、中心原子の最外殻s軌道の電子が3組の3中心4電子結合に寄与するため、対応する4配位化合物のものよりも安定化されていることを最近申請者が提唱した。2) 従って、超原子価カルコゲン化合物を礎にした化学を応用展開するためには、比較的安定な6配位化合物の方が有利であることが分かる。しかし、これまで簡便な6配位有機カルコゲン化合物の合成法は無く、ましてや炭素配位子のみの6配位化合物となるとその合成は非常に難しいことが明らかになっている。3)



**ゲニウム塩**の創製とその応用に取り組む。一般に知られるカルコゲニウム塩は3配位で、中心原子に3つの結合、1つの孤立電子対、+1の電荷を有するオクテット則を満たす比較的安定な化合物である。しかし、ここに分子内で孤立電子対を持つ原子が3つ中心原子と静電的な相互作用をすると、中心原子上に存在していた孤立電子対の2電子を含んだ見かけ上6本の結合が形成されると予想さ

れる。例えば3つの窒素原子がカルコゲニウム塩の中心原子に配位し6配位となった場合、非常に興味深いことに炭素配位子のみを有する6配位パーカルコゲヌラン ( $R_6Ch$ ) と等電子体となる。しかしこの6配位カルコゲニウム塩は、中心原子上に+1の電荷を有し、対アニオンを持つ化学種である点が、炭素配位子のみを有する6配位パーカルコゲヌランとは異なる。

2個以上の2座配位子を持つ6配位化合物は、位相幾何学的に $\Delta$ ,  $\Lambda$ 体の光学異性体が発生することが知られている。6配位カルコゲニウム塩に光学活性対アニオンを導入しジアステレオマーとすれば、 $\Delta$ ,  $\Lambda$ 間の異性化の速度が遅い場合は $\Delta$ 体、 $\Lambda$ 体を分離可能となり、NMRのタイムスケール付近であれば、温度可変NMR測定により異性化速度を見積もることが可能となる。

また3つの2座配位子内の炭素と窒素が配位し、非対称な2座配位子となることから、同一3配位子が相互にcis型であるfacial構造と3配位子が同一平面上にあるmeridional構造の2つの立体構造が考えられる。もしfac体となれば炭素配位側または窒素配位側のどちらかに置換基を導入し、一方向にみ向きをそろえることができるため、超分子のビルディングブロックとしての応用が期待できる。2座配位子としてppy(2-フェニルピリジン)型配位子を用い、光学特性を持つ分子への変換も試みたい。実際、イリジウムのppy錯体はりん光を発する安定な分子であり、有機ELの原料として利用されていることは周知の事実である。今回、カルコゲン原子上に3つのppy配位子を導入した6配位カルコゲニウム塩でも光学特性の発現を目指す。特にテルル原子を中心とした化合物については、重原子効果によるりん光の発現を期待している。

以上のように、6配位カルコゲン化合物の研究の歴史はまだ浅いためこれまで応用可能な分子の開発が遅れている。本研究で我々がターゲットとする6配位カルコゲニウム塩は、新たなコンセプトのカルコゲン化学種であり、合成法も簡便である。また4配位に比べて安定性も見込め、立体的にも様々な要素を盛り込むことが可能であるため、高配位カルコゲン化合物の応用を踏み出すのに良い資質を備えた化学種と言える。

鏡

$\Delta$ 体  $\Lambda$ 体

また3つの2座配位子内の炭素と窒素が配位し、非対称な2座配位子となることから、同一3配位子が相互にcis型であるfacial構造と3配位子が同一平面上にあるmeridional構造の2つの立体構造が考えられる。もしfac体となれば炭素配位側または窒素配位側のどちらかに置換基を導入し、一方向にみ向きをそろえることができるため、超分子のビルディングブロックとしての応用が期待できる。2座配位子としてppy(2-フェニルピリジン)型配位子を用い、光学特性を持つ分子への変換も試みたい。実際、イリジウムのppy錯体はりん光を発する安定な分子であり、有機ELの原料として利用されていることは周知の事実である。今回、カルコゲン原子上に3つのppy配位子を導入した6配位カルコゲニウム塩でも光学特性の発現を目指す。特にテルル原子を中心とした化合物については、重原子効果によるりん光の発現を期待している。

以上のように、6配位カルコゲン化合物の研究の歴史はまだ浅いためこれまで応用可能な分子の開発が遅れている。本研究で我々がターゲットとする6配位カルコゲニウム塩は、新たなコンセプトのカルコゲン化学種であり、合成法も簡便である。また4配位に比べて安定性も見込め、立体的にも様々な要素を盛り込むことが可能であるため、高配位カルコゲン化合物の応用を踏み出すのに良い資質を備えた化学種と言える。

以上のように、6配位カルコゲン化合物の研究の歴史はまだ浅いためこれまで応用可能な分子の開発が遅れている。本研究で我々がターゲットとする6配位カルコゲニウム塩は、新たなコンセプトのカルコゲン化学種であり、合成法も簡便である。また4配位に比べて安定性も見込め、立体的にも様々な要素を盛り込むことが可能であるため、高配位カルコゲン化合物の応用を踏み出すのに良い資質を備えた化学種と言える。

<引用文献>

- ① Sato, S.; Arakawa, H.; Horn, E.; Furukawa, N. *Chem. Lett.* **1998**, 213–214. Sato, S.; Yamashita, T.; Horn, E.; Takahashi, O.; Furukawa, N.; Yokoyama, M.; Yamaguchi, K. *Tetrahedron* **1997**, 53, 12183–12194.
- ② Sato, S.; Takahashi, O.; Furukawa, N. *Coord.*

Chem. Rev. 1998, 176, 483–514.

③ Sato, S.; Matsunaga, K.; Horn, E.; Furukawa, N.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6778–6779.

## 2. 研究の目的

高周期 16 族元素（カルコゲン元素）を中心原子とした、6 配位カルコゲノニウム塩の創製とその性質解明、ならびに応用について研究を行う。目的化合物は、1 つのカルコゲン原子に対して 3 つの 2 座配位子が、一座目は炭素との結合、二座目は窒素が配位した化合物で、一般の 3 配位カルコゲノニウム塩に 3 つの窒素原子が分子内配位した非常に珍しい 6 配位カルコゲン化学種である。①この化合物の合成、および構造決定、ならびに光学的性質の解明②溶液中での動的挙動、③理論計算によるカルコゲン周りの結合様式の解明、④光学異性化のエネルギー障壁の見積もりについて研究を行う。

## 3. 研究の方法

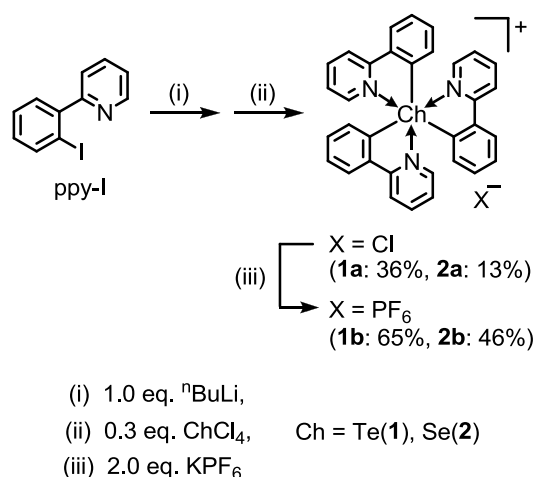
目的化合物である 6 配位カルコゲノニウム塩の合成のために、原料である各種配位子の合成を行う。本研究では配位子として ppy (2-フェニルピリジン) 型配位子を用いることとする。アリアルピリジン誘導体へのヨウ素導入を行い、それを原料として目的の 6 配位カルコゲノニウム塩の合成を行う。合成・単離した目的物は、各種スペクトルにて構造解析し、単結晶作製の後、X 線結晶構造解析を行う。また蛍光・りん光特性についても各種スペクトルによってその発現を検討する。6 配位カルコゲノニウム塩の化学種としての結合様式等を理論計算にて解明する。光学活性対アニオンを導入し、ジアステレオマーとし、温度可変 NMR にて光学異性化のエネルギー障壁を見積もる。サイクリックボルタンメトリーを用いて、目的物の酸化還元挙動を測定する。

## 4. 研究成果

(1) 6 配位カルコゲノニウム塩 (Ch = Te, Se) の合成とその構造

合成した 2-(2-ヨードフェニル)ピリジン (ppy-I) をリチオ化し、四塩化テルルおよび四塩化セレンと反応させたところ、生成物 **1a**, **2a** を得た。これらを  $KPF_6$  にて対アニオン交換反応を行ったところ、目的のカルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** を合成、単離することに成功した (Scheme 1)。生成物 **1**, **2** について各種 NMR スペクトル測定を行ったところ、3 つの ppy 配位子はいずれも等価であることが分かった。次に生成物 **1b**, **2b** について単結晶を作成し、X 線結晶構造解析を行った。カルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** は、いずれも 3 つの ppy 配位子内のピリジル基の窒素原子が中心原子上に配位しており、6 配位で歪んだ八面体構造をしていることが分かった。またそのコンホメーションは両者 fac 型のみであり、 $\Delta$ ,  $\Lambda$  ラセ

ミ結晶であることも明らかになった (Figure 1)。



Scheme 1. カルコゲノニウム塩 **1** (Ch = Te)、**2** (Ch = Se) の合成

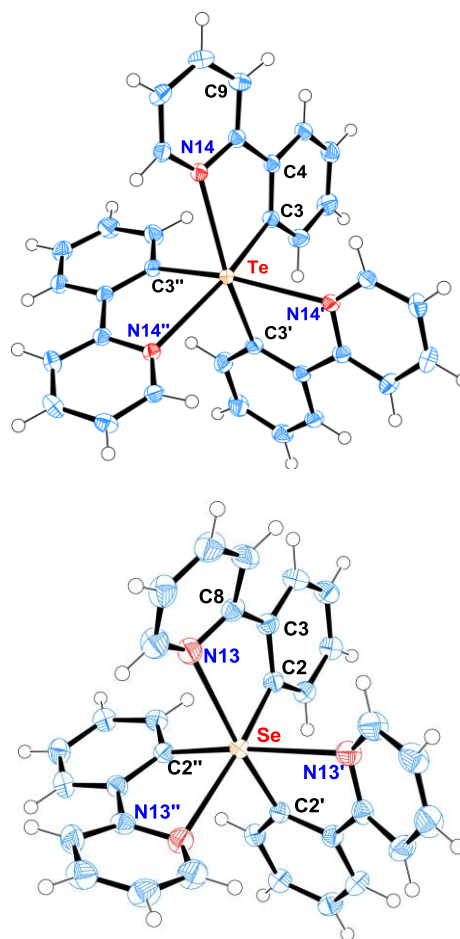


Figure 1. カルコゲノニウム塩 **1b** (Ch = Te、上図)、**2b** (Ch = Se、下図) の ORTEP 図

Ch-C 結合長は、いずれも既知の単結合長と同等であった。Ch-N 結合長については、van der Waals 半径の和よりは短くなっていたが、通常の単結合長に比べるとかなり長いこと

が分かった。また ppy 配位子内の芳香環どうしの二面角はセレンニウム塩の方が大きくなっていることが分かった。

(2) DFT 計算によるカルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** の性質の見積もり

X線結晶構造解析により得られた構造をもとに1点計算でDFT解析を行い、それぞれのHOMOを算出したところ、いずれもカルコゲン原子上に非共有電子対に相当する軌道が見て取れた(Figure 2)。このことから、これら化学種は、中心原子周りに6つの結合と非共有電子対を有する、価電子が14電子存在する新規化学種[14-Ch-6]<sup>+</sup>であると考えられる。

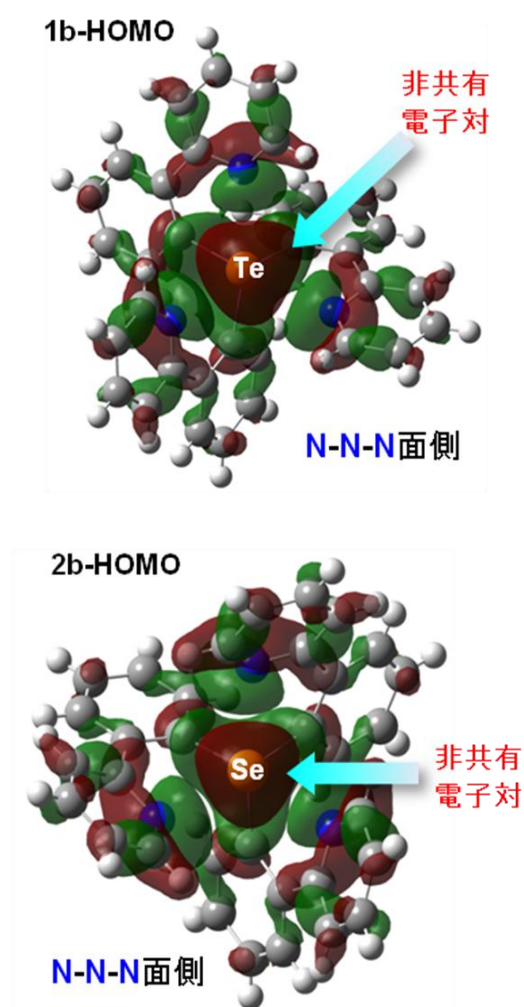


Figure 2. カルコゲノニウム塩 **1b** (Ch = Te)、**2b** (Ch = Se)の HOMO 軌道図

(3) AIM 計算によるカルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** の解析

各カルコゲノニウム塩中の Ch-N 間における結合の性質を AIM2000 により解析した。その結果、**1b**, **2b** とともに電子密度の鞍点(BCP)が見つかった(Figure 3)。BCPにおける全電子

エネルギー密度  $H$  の値が、**1b** は 0 以下、**2b** は 0.001 であったことから、Ch-N 原子間に弱い結合が存在することが示唆された。これは C-Te-N 間に非対称な 3 中心 4 電子結合が形成されていることを意味する。また興味深いことに、**1b**, **2b** の結晶構造を基に理論計算の結果から、HOMO に非共有電子対の存在が認められた。本研究で得られた新規 6 配位カルコゲニウム塩 **1**, **2** は、中心原子周りに 6 つの結合と非共有電子対を有する、価電子が 14 電子存在する新規化学種[14-Ch-6]<sup>+</sup>であると考えられる。

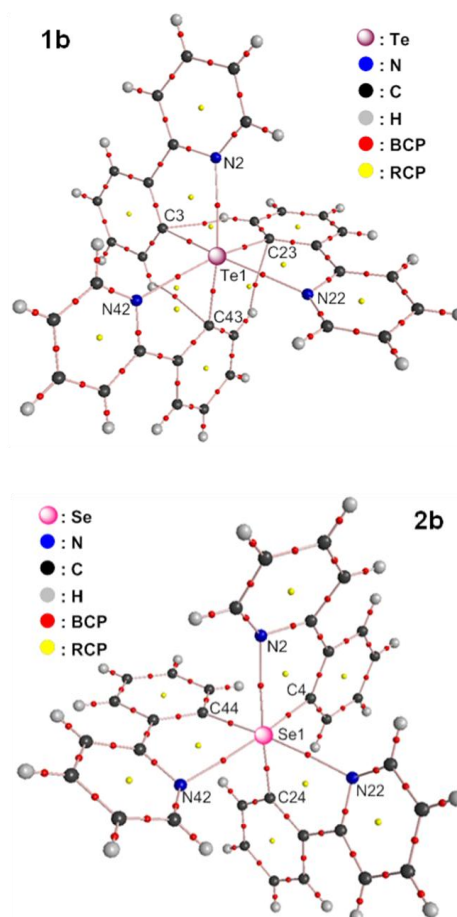


Figure 3. カルコゲノニウム塩 **1b** (Ch = Te)、**2b** (Ch = Se)の AIM 解析による鞍点の分布図

(4) カルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** の溶液中での  $\Delta$ ,  $\Lambda$  体間の異性化挙動の解明

カルコゲノニウム塩 **1b** (Ch = Te)、**2b** (Ch = Se)に対してそれぞれ当量の TRISPHAT を加え、VT-<sup>1</sup>H-NMR (温度可変 <sup>1</sup>H NMR) を行った。温度を室温から -40 °C まで変化させたがシグナルの変化は現れなかった。おそらく **1b**, **2b** の  $\Delta$ ,  $\Lambda$  体間の異性化速度が NMR のタイムスケールより早い場合有意なシグナルの波形変化を検出できなかったものよ予想される。

(5) カルコゲノニウム塩 **1b**, **2b** の電氣的酸化挙動の解明

カルコゲノニウム塩 **1b** (Ch = Te)、**2b** (Ch = Se) に対してそれぞれ当量のサイクリックボルタンメトリー(CV)の測定を行った。しかし、0~2 V の範囲でいずれも酸化波が見られなかった。

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)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 佐藤総一, 大泉明久, 舟橋洗, 藤田渉, 野村琴広, 杉林裕至, 林聡子, 中西和郎  
2-フェニルピリジン配位子を有する 6 配位カルコゲノニウム塩の合成とその性質  
第 41 回有機典型元素化学討論会  
(山口県・宇部市文化会館文化ホール, 2014 年 11 月 29 日).
- ② 大泉明久, 藤田渉, 野村琴広, 佐藤総一  
6 配位カルコゲニウム塩の合成とその構造  
日本化学会第 94 春季年会  
(愛知県、名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日).
- ③ 大泉明久, 舟橋洗, 藤田渉, 野村琴広, 佐藤総一  
“2-フェニルピリジン配位子を有する 6 配位カルコゲニウム塩の合成とその構造”  
第 40 回有機典型元素化学討論会  
(大阪府、近畿大学, 2013 年 12 月 6 日).
- ④ 大泉明久, 舟橋洗, 藤田渉, 佐藤総一  
2-フェニルピリジン配位子を有するテルロニウム塩の合成とその構造  
第 39 回有機典型元素化学討論会  
(岩手県、いわて県民情報センター、2012 年 12 月 7 日).
- ⑤ 大泉明久, 舟橋洗, 佐藤総一  
2-フェニルピリジン(ppy)型配位子を有するテルロニウム塩の合成とその構造  
日本化学会第 91 春季年会  
(東京都、慶応大学、2012 年 3 月 25 日).

[図書] (計 3 件)

- ① 佐藤総一 他、化学同人  
現代有機硫黄化学～基礎から応用まで～、2014、434.
- ② S.Sato, Wiley,  
“Positively charged selenium- and tellurium-stabilized species” in The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 4, 2013, 1676.
- ③ 佐藤総一 他、朝倉書店、  
基礎から学ぶ有機化学” 2012、182.

[その他]

ホームページ等

<http://www.se.tmu.ac.jp/chem/Japanese/m>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 総一 (SATO, Soichi)

首都大学東京、准教授

研究者番号：90280908