

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288021

研究課題名(和文)高周期14族元素芳香族化合物の置換基導入・元素置換による電子状態制御

研究課題名(英文) Electron-state Control of Aromatic Compounds Containing Heavier Group 14 Elements by Substituent introduction and Element Substitution

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) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：種々の置換様式を有する含スズおよびゲルマニウム芳香族化合物を合成し、その物性を系統的に明らかにした。特にその金属との相互作用様式について明らかにすべく、種々の6族金属錯体の合成を行い、その構造・性質を明らかにした。またゲルマベンゼンの還元反応によりフェニルアニオンのゲルマニウム類縁体の合成に成功し、その構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the synthesis of a series of germanium- or tin-containing aromatic compounds and revealed their properties systematically. The reduction of germabenzenes afforded the germanium analogue of phenyl anion.

研究分野：有機化学

キーワード：有機元素化学 スズ ゲルマニウム 芳香族化合物 電子受容性物質

1. 研究開始当初の背景

高い電子受容性を有する化合物群は、有機電池やキャパシターの構成材料として重要であることから、近年様々な化合物が設計・合成されている。有機電子受容体に求められる性質として、低いLUMOエネルギーレベルを有するのみならず、電子の授受の制御が可能であること、また中性・アニオン状態ともに高い安定性を有することが挙げられる。フラレン等の炭素拡張π電子系は広く研究され、その有用性が示されているが、構成中心元素は炭素のみの系に限られている。

近年、低配位の高周期典型元素を含むπ電子系化合物が高い注目を集めており、その構造・反応性等盛んに研究が行われている。これらは、ルイス酸性が高く、またLUMOエネルギーレベルが極めて低いといった性質を有し、かつ置換基修飾によってその電子状態を制御可能な電子受容性化合物として有望な特徴を有している一方、極めて反応活性であり、従来安定な化合物としての合成・単離はきわめて困難であるとされてきた。しかし、かさ高い置換基を導入して中心部を立体的に保護することで安定化する「速度論的安定化」の手法が確立しつつあり、これまでに様々な化合物が合成・単離され、「適切な立体保護基を用いれば、低配位含高周期典型元素π電子系化合物を安定な化合物として手に取ることができる」ことが実証された。

高周期典型元素π電子系化合物の中でも、芳香環の構成原子を高周期14族元素(Si, Ge, Sn, Pb)で置換した芳香族化合物群が、その芳香族性への関心から近年盛んに研究されている。これら一連の含高周期14族元素芳香族化合物群の中で、特に中性含Sn芳香族化合物を新規な電子受容性物質群として展開できるのではないかと着想した。これらの化合物は、アニオン種とは異なり、中性種であることから電子受容の際に静電反発を考慮しなくてよい。また、これらに対応する炭素芳香環に匹敵する芳香族性を示す。すなわち、かさ高い置換基による立体保護に加えて「芳香族安定化」による熱力学的安定化の寄与があると考えられる。このような高い安定化効果は高周期典型元素π電子系化合物の化学を機能性化学へと展開する上で重要であると考え、含高周期14族元素中性芳香環骨格を基盤にすることによって、含高周期π電子系化合物の電子的特徴を生かした安定性の高い分子合成へとつながるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

電子受容性化合物という観点で有用なSnの系においては、安定な化合物として2-スタンナナフタレン(*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128* (4), pp 1050–1051)が合成・単離されたのみであり、その包括的な研究は未だ不十分である。

本研究では、特に含Sn芳香族化合物の電子状態制御を目的に、含高周期14族元素芳

香族化合物骨格の電子状態(特にLUMOエネルギーレベル)およびその一電子還元体の安定性等、電子受容性化合物として重要な性質の系統的評価を行う。

3. 研究の方法

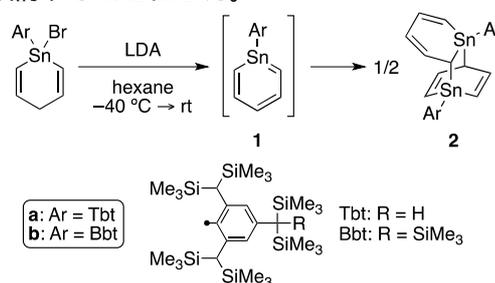
導入する高周期14族元素および置換基の種類、数、位置の違う誘導体を種々合成し、物性の変化を詳細に検証する。

特に金属との相互作用、また電気化学的性質の観点から詳細な検討を行う。

4. 研究成果

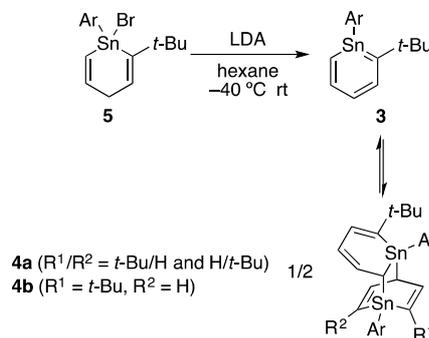
スタンナベンゼンの発生

最も単純な芳香族化合物であるベンゼンのスズ類縁体であるスタンナベンゼンの合成・単離を目的に検討を行った。これまでに、TbtやBbt基を用いたスタンナベンゼン**1**の合成が検討されたが、容易に自己二量化してしまいその観測には至っていない(Scheme 1)。そこで本研究では、スズ上の保護基に加え、炭素骨格上にもさらなる置換基を導入することで、スタンナベンゼンの安定性向上を検討することにした。



Scheme 1. Generation of stannabenzene **1**

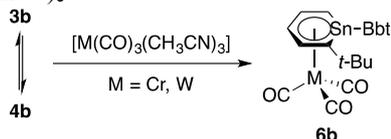
スズ上にTbtあるいはBbt基を、2位に t -ブチル基を導入したプロモスタンナン**5**に対して、リチウムジイソプロピルアミドを作用させたところ、[4+2]付加環化二量体**4**の生成とともに、スタンナベンゼン単量体**3**の発生が確認された。種々検討した結果、スタンナベンゼン**3**は二量体**4**と平衡状態にあることが明らかとなった(Scheme 2)。



Scheme 2. Generation of stannabenzene **3**.

また、スタンナベンゼン**3b**と二量体**4b**の平衡混合物に対して、トリスアセトニトリルトリカルボニルクロムやトリスアセトニト

リトリカルボニルタングステンを作用させると、 η^6 -型で配位した π -アレーン錯体 **6b** が生成することを ^1H , ^{119}Sn NMR スペクトルおよび X 線結晶構造解析から明らかにした (Scheme 3)。



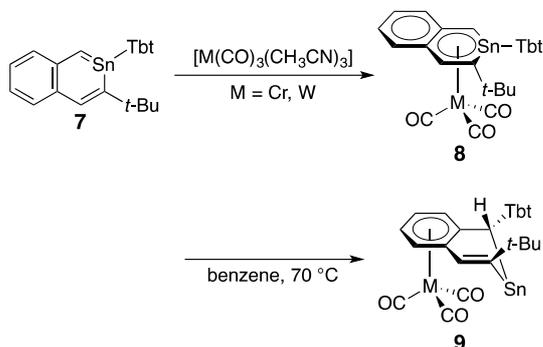
Scheme 3. Synthesis of stannabenzene complexes

6b.

単量体の観測に成功したことから、さらなる置換基の導入によって二量体の形成を抑制できると考え、2,6 位二置換の誘導体の合成を検討したが、骨格形成が困難であり、その合成には至っていない。

スタンナナフタレン-6 族金属錯体の合成
2-スタンナナフタレンと金属との相互作用を検証すべく、錯体形成反応を検討した。

2-スタンナナフタレン **7** に対し、トリス(アセトニトリル)トリカルボニルクロムおよびタングステンを加える事で 2-スタンナナフタレン錯体 **8** の合成・単離に成功した。X 線結晶構造解析によりそれらの構造を明らかにしたところ、Sn 原子を含む 6 員環側での配位が選択的に起こっていることがわかった (Scheme 4)。これらの錯体は熱的に不安定であり、徐々に別の化学種に変化する。そこで、加熱条件に付すことで反応を完結させたところ、スズの二価化学種であるスタンニレンを含む錯体 **9** が生成していることを明らかとなった。この反応では金属トリカルボニル部分が炭素 6 員環側に移動するのみならず、Sn 原子上の Tbt 基が隣接炭素上に転位するという非常に興味深い反応であり、現在その生成機構を詳細に検証している。



Scheme 4. Synthesis of stannanaphthalene complexes **8** and their thermal reactions giving **9**.

ゲルマベンゼンの還元によるゲルマベンゼンアニオンの生成とその合成・単離

ゲルマベンゼンの系においても、置換基導入の効果を評価すべく、2 位に *t*-ブチル基を

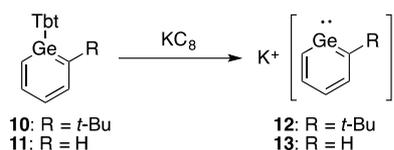
導入した新規ゲルマベンゼン **10** を合成・単離した。合成は、既報の Tbt 置換ゲルマベンゼン **11** のものを踏襲したが、炭素骨格の導入法を種々検討することにより、より短行程かつ効率よく合成することが可能になった。

得られたゲルマベンゼン **10** に関しては各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析によってその構造を明らかにした。**11** と比して、その電子状態に置換基導入の効果は明確に現れなかったものの、X 線結晶構造解析結果においては、**11** がほぼ等しい Ge-C および C-C 結合長を示すのに対し、明らかに異なるものであった。

t-ブチル基の導入により、電子受容の際の化合物安定性の向上を期待したが、サイクリックボルタンメトリーの結果は、**11** の場合と同様、還元側に不可逆な酸化還元波を示した。

この結果は、還元体が別の化学種へ変換されていることを示唆しており、実際に化学的な還元反応を検討した。

10 に対し、2 当量のカリウムグラファイトを作用させたところ、ゲルマニウム上の置換基である Tbt 基の脱離反応が進行し、フェニルアニオンのゲルマニウム類縁体であるゲルマベンゼンカリウム **12** が生成していることが明らかとなった (Scheme 5)。1 当量のカリウムグラファイトを用いた際には、原料 **10** および **12** の混合物を与え、二電子還元が同時もしくは速やかな段階を経て進行していることを意味している。



Scheme 5. Synthesis of germabenzenylpotassiums **12** and **13**.

化合物 **12** の構造は、各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析 (Figure 1) により決定し、カリウム原子は、ゲルマニウム原子に対し η^1 配位およびゲルマベンゼン環に対し η^6 配位しており、結晶中の充填構造において層状構造を有していた。

大環状エーテル類の添加により、カリウム原子とゲルマベンゼン環の相互作用の状態を変化させることが可能であり、特に 2.2.2-クリプタンドの添加によって、完全にカリウム原子とゲルマベンゼン環が離れた分離イオン対として構造解析が可能であった。

X 線結晶構造解析の結果、ゲルマベンゼン環の構造パラメータはカリウム原子の状態によらずほぼ同じであり、カリウム原子の相互作用は小さいものと考えられる。

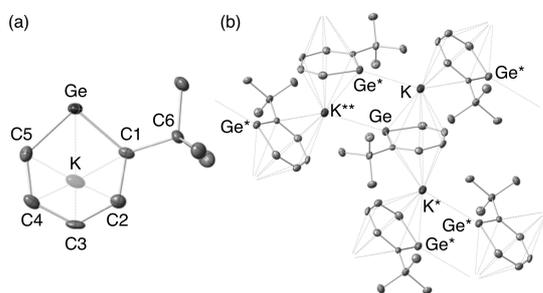


Figure 1. Unit structure (a) and packing form (b) of **2** with thermal ellipsoids at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

ゲルマベンゼニル環は完全な平面構造であり、環内の Ge–C および C–C 結合はそれぞれほぼ等しく、かつ単結合長と二重結合の間の値であった。これらの結果から π 電子が環全体に非局在化した芳香族性の発現が示唆される。理論計算によっても芳香族性の指標である NICS 値も十分な芳香族性を示した。

一方で、中性のゲルマベンゼン **10** に比べて、Ge–C 結合長の伸長および C–Ge–C 結合角の減少が顕著であり、Ge–C 結合における Ge 価電子軌道の p 性が増加していることが示唆された。このことは **12** が Ge 二価化学種としての性質も併せ持っていることを示唆しており、現在、反応性の観点から検証を行っている。

また **11** もカリウムグラファイトによる還元によって対応するアニオン種 **13** を与えるが、その安定性は **12** よりも低く、*t*-ブチル基による安定化効果が示唆される。

今後は、他の高周期 14 族元素 (Si, Sn, Pb) を含む系にも展開を図り、その系統的な性質検証を行う予定である。

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 25 件、**全て査読有**)

Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, and Takahiro Sasamori, Synthesis and Properties of Stable Alumoles, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191 (2016), 584–87
<http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2015.1128911>

Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Reactivities of a Barrelene-Type Dialumane as an Equivalent of an Al=Al Doubly-Bonded Species, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191 (2016), 588–90
<http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2015.1128912>

Tomohiro Agou, Shin Ikeda, Takahiro

Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Synthesis and Structure of Lewis-Base-Free Phosphinoalumane Derivatives, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016), 623–27

<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201501141>

Takahiro Sasamori, José Manuel Villalba Franco, Jing-Dong Guo, Koh Sugamata, Shigeru Nagase, Rainer Streubel, and Norihiro Tokitoh, Selenium-Substituted Phosphaalkenes Obtained through 1,2-Elimination of Chlorosilanes from Selenenylchlorophosphines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016), 678–84

<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201500989>

Koichi Nagata, Tomohiro Agou, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Formation of a Diaminoalkyne Derivative by Dialumane-Mediated Homocoupling of *t*-Butyl Isocyanide, *Chemistry Letters*, 44 (2015), 1610–12

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.150688>

Takahiro Sasamori, Koki Hirano, Hideaki Miyake, and Norihiro Tokitoh, Photochemical (*E*)-(Z) Isomerization of the P=C Double Bond in Triphospha[3]-radialene-[M(CO)₅] (M = W, Cr) Complexes, *Chemistry Letters*, 44 (2015), 1240–42

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.150422>

Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, Jing-dong Guo, Shigeru Nagase, and Norihiro Tokitoh, Ring Expansion to 1-Bromo-1-Alumacyclonona-2,4,6,8-Tetraene by Insertion of Two Alkyne Molecules into the Al–C Bonds, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015), 9568–71

<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201504468>

Hideaki Miyake, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Sulfurization of 4,5,6-Triphospha[3]Radialene, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 190 (2015), 1247–50

<http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2014.991828>

Takahiro Sasamori, Tomohiro Sugahara, Tomohiro Agou, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase, Rainer Streubel, and Norihiro Tokitoh, Synthesis and Characterization of a 1,2-Digermabenzene, *Organometallics*, 34 (2015), 2106–9

<http://dx.doi.org/10.1021/om501204u>

Yasunobu Egawa, Yoshiyuki Mizuhata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Unexpected Photochemical Reactions of 2-Aryl-2-Ethynyltrisilane Derivative, *Main Group Metal Chemistry*, 38 (2015), 51–55

<http://dx.doi.org/10.1515/mgmc-2014-0042>

Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of a Stable Gallole Free of Lewis Base Coordination and Its Dianion, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28 (2015), 104–7
<http://dx.doi.org/10.1002/poc.3344>
Takahiro Sasamori, Tomohiro Sugahara, Tomohiro Agou, Koh Sugamata, Jing-Dong Guo, Shigeru Nagase, and Norihiro Tokitoh, Reaction of a Diaryldigermene with Ethylene, *Chemical Science*, 6 (2015), 5526–30
<http://dx.doi.org/10.1039/C5SC01266J>
Tomohiro Agou, Tatsuya Wasano, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of Stable 1-Aminoalumole Derivatives, *Organometallics*, 33 (2014), 6963–66
<http://dx.doi.org/10.1021/om501055f>
Michiyasu Sakagami, Takahiro Sasamori, Heisuke Sakai, Yukio Furukawa, and Norihiro Tokitoh, 1,2-Bis(ferrocenyl)-Substituted Distibene and Dibismuthene: Sb=Sb and Bi=Bi Units as π Spacers between Two Ferrocenyl Units, *Chemistry - An Asian Journal*, 8 (2013), 690–693
<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201201227>
Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, A New Family of Multiple-Bond Compounds between Heavier Group 14 Elements, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 86 (2013), 1005–21
<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20130134>
Tomohiro Agou, Koichi Nagata, and Norihiro Tokitoh, Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013), 10818–21
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201305228>
Norihiro Tokitoh, Yoshiyuki Mizuhata, Yasunobu Egawa, and Takahiro Sasamori, Synthesis of 1,2-Dialkynyldisilanes Incorporated in 10-Membered-Ring System, *HETEROCYCLES*, 90 (2015), 1111–23
[http://dx.doi.org/10.3987/COM-14-S\(K\)81](http://dx.doi.org/10.3987/COM-14-S(K)81)
Takahiro Sasamori, Yuko Suzuki, and Norihiro Tokitoh, Isolation and Structural Characterization of a Lewis Base-Free Monolithioferrocene, *Organometallics*, 33 (2014), 6696–99
<http://dx.doi.org/10.1021/om500898v>
Takahiro Sasamori, Michiyasu Sakagami, and Norihiro Tokitoh, Bromination of a Stable 1,2-Bis(ferrocenyl)dibismuthene: Synthesis of a 1,2-Dibromodibismuthane Derivative, *Heteroatom Chemistry*, 25 (2014), 306–12
<http://dx.doi.org/10.1002/hc.21154>

- Tomohiro Agou, Koichi Nagata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Reaction of a Dialumene-Benzene Adduct with Diphenylacetylene: Formation of 3,4-Dialuminacyclobutene and 5,6-Dialuminabicyclo[2.1.1]hex-2-Ene Derivatives, *Chemistry - An Asian Journal*, 9 (2014), 3099–3101
<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201402798>
21 Takahiro Sasamori, Yuko Suzuki, Michiyasu Sakagami, Hideaki Miyake, and Norihiro Tokitoh, Structure of Stable Telluradiphosphirane Bearing Bulky Ferrocenyl Ligands, *Chemistry Letters*, 43 (2014), 1464–66
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.140483>
22 Yoshiyuki Mizuhata, Koji Inamura, and Norihiro Tokitoh, Coordination Chemistry of 9-Sila- and 9-Germa-Phenanthrenes — Unique Coordination Modes in Their Metallene Complexes, *Canadian Journal of Chemistry*, 92 (2014), 441–46
<http://dx.doi.org/10.1139/cjc-2013-0501>
23 Koichi Nagata, Tomohiro Agou, and Norihiro Tokitoh, Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014), 3881–84
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201310559>
24 Akihiro Tsurusaki, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Synthesis and Structure of a 1-Phospha-2-Boraacenaphthene Derivative and Its Chalcogenation Reactions, *Chemistry - A European Journal*, 20 (2014), 3752–58
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201304644>
25 Koh Sugamata, Takahiro Sasamori, and Norihiro Tokitoh, Unique Synthetic Approach toward a Phosphaalkene: Synthesis of a Selenium-Substituted Phosphaalkene with Bulky Substituents, *Chemistry Letters*, 43 (2014), 95–96
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.130862>

〔学会発表〕(招待講演 計13件)

時任宣博、高周期典型元素を含む新規な π 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
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 π 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.; 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

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

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., New Aspects in the Coordination Chemistry of Stannaromatics, Sweden-Kyoto Symposium, Stockholm, Sweden, 2014/9/11

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.; 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

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.; 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

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.; Sugamata, K.; Sasamori, T., New Approach towards Tellyrenyl Cation Species (R_Te⁺): 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

Norihiro Tokitoh and Takahiro Sasamori, Low-Coordinate Main Group Compounds – Group 14 (Si, Ge), in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Elsevier, 2013), xiv, 567–77

<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00122-4>

Norihiro Tokitoh, and Yoshiyuki Mizuhata, Low-Coordinate Main Group Compounds – Group 14 (Sn, Pb), in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Elsevier, 2013), xiv, 579–85

<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00150-9>

水畑吉行、時任宣博、化学同人、ケイ素芳香族化合物、現代ケイ素化学(吉良満夫、玉尾皓平編)、2013、151-16

笹森貴裕、時任宣博、化学同人、ケイ素-炭素、ケイ素-ヘテロ元素多重結合化合物、現代ケイ素化学(吉良満夫、玉尾皓平編)、2013、167-185

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp/www/index.html>

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
なし

〔図書〕(計 4件)