

重いアリールアニオンが拓く新しい典型元素化学と材料化学
New Main Group Element Chemistry and Materials Science
Based on Heavy Aryl Anions

課題番号：19H05635

時任 宣博 (TOKITOH Norihiro)

京都大学・化学研究所・教授



研究の概要

本研究では、代表者らがごく最近初めてその合成・単離に成功したフェニルアニオンの高周期14族元素類縁体における安定化の概念を広く拡張し、系統的に誘導体を構築し、その基本的性質、反応性を解明する。それらを活用し、重い元素を含む新規共役系分子、究極的な目標としてグラフェンの骨格炭素を高周期14族元素に置き換えた「重いグラフェン」の構築を目指す。

研究分野：典型元素化学

キーワード：アリールアニオン/芳香族化合物/高周期元素/典型元素/拡張パイ電子系

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは2017年、かさ高いアリール置換基であるTbt基によって安定化された中性ゲルマベンゼンに還元剤を作用させることによって、Tbt基の脱離反応が進行することを見出し、フェニルアニオンのアニオン炭素をゲルマニウムに置き換えた「ゲルマベンゼンアニオン」を熱的に安定な化合物として合成・単離することに成功した。2018年にはスズ類縁体の合成も達成している。本化合物のもつ「重いベンゼン環」は、従来その安定化には多量化を抑制するかさ高い置換基の導入が必須であると考えられてきたが、上記の結果は、かさ高い置換基がなくとも「重いベンゼン環」が安定な化合物として単離可能であるということを示す、従来の常識を覆す発見であった。

2. 研究の目的

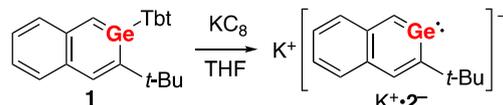
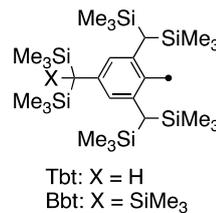
一連の初期研究の成果から、重いフェニルアニオン類はその電荷反発により「かさ高い置換基を用いることなく」「熱的に安定な」化合物として合成・単離できることが明らかとなった。この発見と新事実をさらに「重いアリールアニオンの化学」として展開し、種々の①核置換、②縮合・連結多環、③複素環、および①から③の複合系においても誘導体の合成へと展開し、その電子状態を自在にチューニングする。そしてそれらを踏まえた適切な誘導体設計を可能とし、高次複合体へと研究を展開することによって、グラフェンの骨格炭素を一部高周期14族元素に置き換えた新規材料の創出することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの重いフェニルアニオンの合成は、かさ高い置換基であるTbt基を有する中性の重いベンゼン類を前駆体とする手法に限られているのが現状である。重いアリールアニオンの化学をより汎用性の高いものとするために、まず、立体保護基を用いない、すなわち「安定な重いアレーン類」を経由しない、簡便かつ高効率な合成法開発を行う。それを踏まえ前述の各種誘導体の合成およびその反応性評価を系統的に行い、それらを活用した新規共役系分子を設計・合成する。

4. これまでの成果

Tbt基を有する2-ゲルマナフタレン **1** に対し、還元剤を作用させたところ、期待通り置換基の脱離反応が進行し、2-ゲルマナフタレニルカリウム $K^+ \cdot 2^-$ を単量体として合成・単離することに成功した。

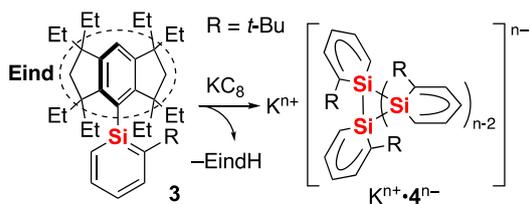


その構造は、母体のナフタレンと同様の結合交替を強く反映していた。当初の予想では、縮環ベンゼン部位の6π芳香族性の増大、すなわちその結合交替の程度の減少を考えていたが、実際には、その寄与は小さく2-ゲルマナフタレン環全体での10π電子系と捉えることが出来る。ベンゼン縮環構造は、重い

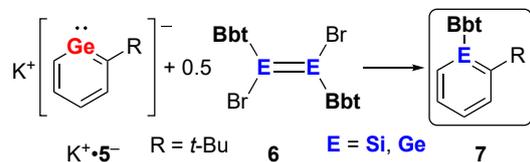
グラフェン構築の際の足かかりとして重要であり、本系を安定な化合物として合成・単離できた意義は大きい。

これまで合成を達成した重いアリアルアニオンは、第4, 5周期元素であるGe, Snの系に限られていた。一方、第2周期元素化学との接点となる第3周期元素Siの導入は極めて重要である。そこでGe, Snの系に倣い、Tbt基を有するシラベンゼンと還元剤との反応を行った。しかし予想に反して、期待した置換基の脱離反応は進行せず、置換基からのプロトン引き抜き反応が進行した。

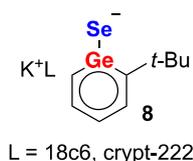
シラベンゼニルアニオン合成実現のため、反応活性なベンジルプロトンを持たない置換基であるEind基を用いたシラベンゼン**3**の合成を行った(近畿大学松尾司教授との共同研究)。得られた**3**に対し、還元剤を作用させたところ、想定通り置換基の脱離反応は進行したが、得られた化合物はシラベンゼニルアニオンがSi間で縮合環化したと考えられるポリアニオン**4ⁿ⁻**であった。Siの系ではより二価化学種としての性質が強く顕れ、多量化反応が進行したものと考えられる。



興味深い反応性として、ゲルマベンゼニルアニオン**5**と置換基として臭素原子を有する高周期14族元素間二重結合化合物(ジメタレン)**6**との反応において、**5**由来のGeが脱離し、**6**由来の14族元素を環内に含むシラベンゼンおよびゲルマベンゼン**7**が得られることが明らかとなった。**5**由来のGeの脱離過程については現在実験、理論の両面から検証を進めている。芳香環から芳香環へと変換される核置換反応は、O→P変換等において見られるものであるが、高周期14族元素を含む系では全く例のないものであり、意義が大きい。



また、「重いフェノキシド」**8**を単量体として合成可能であることを明らかにし、「重いフェニルアニオン」の安定化に適用した「電荷反発」の概念が他の高反応性化学種の安定化にも展開可能であることを示した。



5. 今後の計画

特に重いアリアルアニオン類の立体保護基を用いない別途合成法の開発に注力する。これまでの検討結果も踏まえ、ルイス塩基により配位安定化を受けた二価化学種の活用、または四価の安定骨格を経由する手法などを検討する。本手法を確立した際には、後の「重いグラフェン」合成を指向して、周辺修飾可能な種々の誘導体の合成を検討する。また引き続き、得られた重いアリアルアニオンの反応性を系統的に検討する。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- 2-ゲルマアズレンの合成、大城卓・水畑吉行・時任宣博、第24回ケイ素化学協会シンポジウム、2020年11月(学生講演賞)
- Reaction of germabenzenylpotassium with TBDMSCl: Unusual trimerization of germabenzene skeletons, Y. Mizuhata, S. Fujimori, N. Tokitoh, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. **2020**, *195*, 936-939.
- Recent Progress in the Chemistry of Heavy Aromatics, Norihiro Tokitoh, PBSi 2019, Rome, Italy, December 2019 (Plenary Lecture)
- 高周期14族元素に核置換したアリアルアニオンの開発、水畑吉行、第17回有機合成化学協会関西支部受賞講演会、2019年11月、大阪(受賞講演)
- In Pursuit of Unsaturated Heavier Main Group Element Compounds, Norihiro Tokitoh, Workshop 2019 (DAAD/IPID4all funding program), Bonn, Germany, October 2019 (Invited Lecture)
- New Insights in the Chemistry of Heavy Aryl Anions, Norihiro Tokitoh, Shiori Fujimori, Yoshiyuki Mizuhata, ICCOC-GTL 2019, September 2019, Saitama, Japan (Invited Lecture)
- A Systematic Study on Metallabenzene Anions Substituted by a Heavier Group 14 Element, Norihiro Tokitoh, Shingo Tsuji, Shiori Fujimori, Yoshiyuki Mizuhata, ASiS-7, July 2019, Singapore (Plenary Lecture)
- New Developments in the Chemistry of Heavy Aryl Anions, Norihiro Tokitoh, June 2019 Prague, Czech Republic (Plenary Lecture)
- 高周期典型元素を含む新規なπ電子系の創出: 「重い芳香族化合物」の化学を中心に、時任宣博、第52回有機金属若手の会夏の学校、2019年6月、倉敷(招待講演)
- ホームページ等
<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/>