

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2019～2023

課題番号：19H05635

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) New Main Group Element Chemistry and Materials Science Based on Heavy Aryl Anions

研究代表者

時任 宣博 (Tokitoh, Norihiro)

京都大学・化学研究所・特任教授

研究者番号：90197864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 154,700,000円

研究成果の概要(和文)：かさ高い置換基を用いずに重いフェニルアニオンを直接合成する手法を種々検討したが、合成中間体の取り扱いが困難であり、完全に立体保護基フリーの合成経路を開拓することはできなかった。しかし、前駆体となる立体保護された重いベンゼン類の合成経路を最適化することで重いフェニルアニオンの大量合成が可能になり、その特異な反応性を反映した新規Ge単原子輸送反応の開発など、元素科学的に大変興味深い応用展開を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GeおよびSnを含む重いフェニルアニオン種の合成と応用の成果を踏まえ、Si類縁体の合成にも挑戦し、Tbt基置換の系ではSiの元素特性を反映した分子内脱プロトン化を経たジアニオン種の生成を、また分子内プロトン源のないEind基置換の系では目的のシラベンゼニルアニオンの発生を示唆する結果を得た。これらの14族元素を俯瞰する系統的研究は、元素特性の体系化と活用という観点から学術的に重要である。

研究成果の概要(英文)：Various methods for the direct synthesis of heavy phenyl anions without using bulky substituents were investigated, but it was not possible to develop a completely protection-group-free synthetic route due to the difficulty in handling intermediates. However, optimization of the synthetic route for stable heavy benzenes protected with a bulky substituent as precursors enabled us to synthesize heavy phenyl anions in a large scale, which led to the development of new single Ge atom transport reactions reflecting their unique reactivity and other very interesting applications from the viewpoints of element chemistry.

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

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

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「ゲルマベンゼニルアニオン」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、種々の核置換、縮合・連結多環、複素環、および から 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た。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。

上記研究計画のもと、Tbt 基等のかさ高い置換基を用いずに重いフェニルアニオンを合成する手法を種々検討したが、合成中間体の取り扱いが困難であり、完全に立体保護基フリーの系を構築することはできなかった。しかし、前駆体となる中性の重いベンゼン類の合成経路を最適化することでその大量合成が可能になり、多くの検討が可能となった。

また、既にその合成・単離を報告しているゲルマニウムおよびスズ類縁体に加え、ケイ素類縁体であるシラベンゼニルアニオンに関しても、Tbt 基置換中性シラベンゼンの還元による合成検討を行った。しかし予想に反し置換基の脱離が進行せず、Tbt 基のオルトベンジルプロトンがケイ素中心に引き抜かれることが明らかとなった。そこで近畿大学・松尾司教授の協力のもと、オルトベンジルプロトンを持たない置換基である Eind を活用し、Eind 置換シラベンゼンの合成およびその還元反応を検討した。その結果、期待通りに置換基の脱離反応が進行した一方、発生したシラベンゼニルアニオンは極めて高反応性であり、その多量体を与えることがわかった。現在その金属錯化等の配位安定化を活用した単量体の発生確認を推し進めている。

4. 研究成果

【重いアリールアニオンの電子状態の自在チューニングを目的とした種々の類縁体合成】

ケイ素核置換誘導体の合成

これまで合成を達成した重いアリールアニオンは、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。重いフェニルアニオンの Si 類縁体であるシラベンゼニルアニオン 1 の単離を目的として、かさ高い芳香族置換基である Tbt 基を有する安定なシラベンゼン 2 の二電子還元反応を行った(図1)。その結果、ジアニオン中間体において置換基の *o*-ベンジルプロトンの Si 中心による引き抜きが進行し、置換基がケイ素上から脱離せずに残ったジアニオン 3²⁻ が得られた。置換基の脱離を伴ってゲルマベンゼニルアニオンが得られる Ge の系とは劇的に異なる結果となった。理論計算による反応機構の調査の結果、ジアニオン中間体における中心元素上の孤立電子対の性質の差異が反応結果を大きく左右していることが明らかとなった。本成果は、その詳細を実験的、理論的に明確に示した点に加え、得られたジアニオン種がこれまで生成機構が不明であったシラベンゼンラジカルアニオン合成時副生成物の中間体であることを突き止めた点が評価されて、掲載誌(*Chem. Asian. J.*誌、IF 4.1)の Very Important Paper に選出された。

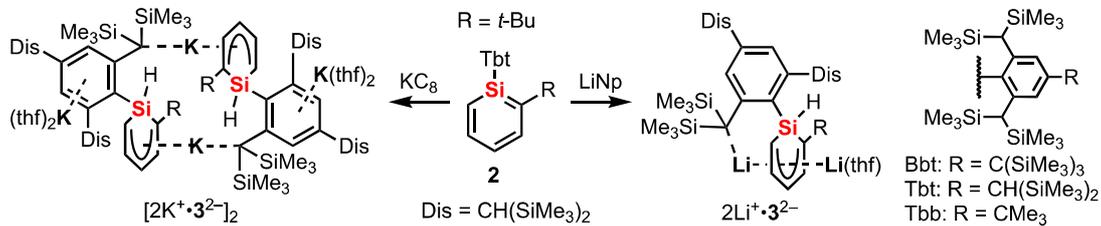


図 1

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 4 の合成を行い、その二電子還元反応を検討した（近畿大学・松尾司教授との共同研究（図 2））。期待通り Eind 基の脱

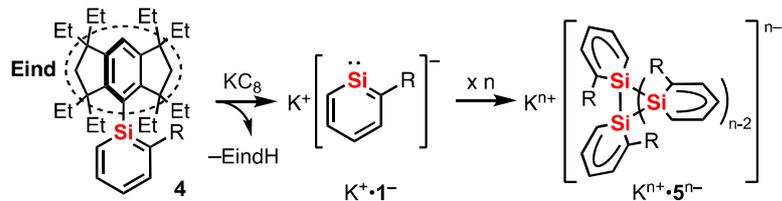


図 2

離反応は進行したものの、系中発生したシラベンゼニルアニオンの多量体 5ⁿ⁻ の発生を強く示唆する結果が得られた。Si の系では、HOMO および HOMO-1 の軌道が Ge および Sn の系とは入れ替わり、その HOMO および LUMO は Si 二価化学種シリレンのものと一致する（図 3）。このことから、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。そこで現在、シラベンゼニルアニオン単量体の安定化を図るべく、遷移金属による配位安定化を受けた誘導体の合成を検討している。

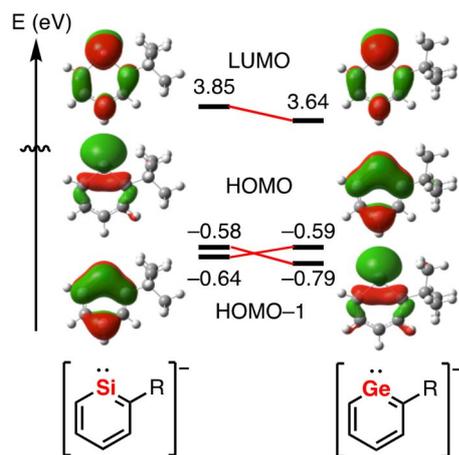


図 3

このように Si 類縁体の合成・単離を達成することはできなかったが、その高い反応性をはじめとした性質の一端を明らかにすることができ、重いアールアニオンの性質の系統的理解において重要な知見を与えたと考えている。

縮合多環誘導体の合成

これまでに、Geを環構成原子として有する系において、ベンゼン骨格を有するゲルマベンゼニルアニオンが熱的に極めて安定な化学種として合成・単離可能である一方で、アントラセン骨格を有する9-ゲルマアントラセニルアニオンにおいては、そのベンゼン縮環の影響でGe二価化学種としての性質が増大し、特異な三量化反応が進行することを明らかにしている。縮環構造の違いによって中心高周期14族元素の性質をチューニング可能であることを示しており、新たにナフタレン骨格における検討を行った。

Tbt 基を有する2-ゲルマナフタレン 6Ge 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⁺L_n·7 を単量体として合成・単離することに成功した（図4）。その構造はX線結晶構造解析によって明らかにした。その構造においては、母体のナフタレンと同様の結合交替を強く反映し、二つのGe-C結合長は 1.879(1) および 1.979(1) Å と顕著に異なっており、ゲルマベンゼニルカリウムのもの [1.9167(13) および 1.9439(13) Å] と比べて、その二重結合、単結合としての性質が強く発現していることがわかる。当初の予想では、縮環ベンゼン部位の 6 芳香族性の増大、すなわちその結合

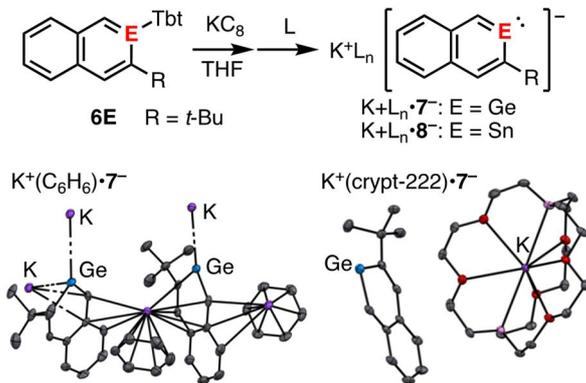


図 4 (E = Ge or Sn)

交替の程度の減少を考えていたが、実際には、その寄与は小さく環全体での10 電子系と捉えることができ、ベンゼン、アントラセン骨格とは大きく異なる電子状態が実現できたこととなる。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。本成果は、*Inorganic Chemistry Frontiers*誌 (IF: 7.0)に掲載され、Front Coverに採択された。

また、Sn類縁体である2-スタンナナフタレニルアニオン 8^- についてもその発生を確認しているが、X線結晶構造解析に成功しておらず現在論文作成中である。

加えて、ナフタレンの構造異性体にあたり代表的な非ベンゼン系芳香族化合物であるアズレンに対しても、SiおよびGeを導入し、アリアルアニオン化する試みを行った。2位にGeを有する2-ゲルマアズレン 9 においては、その発生を確認(*Chemistry Letters*誌)したが(図5)、そのアリアルアニオン化は達成できなかった。

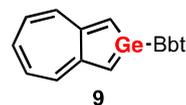


図 5

【重いアリアルアニオン類の反応性の検証】

重いアリアルアニオン類の分子修飾手法の開拓のため、種々の反応性を検討した。

「重いフェノキシド」 10 の生成を期待して、ゲルマベンゼニルアニオン 11^- とカルコゲン(16族元素)供与体との反応を行った(図6)。O供与体として N_2O ガスとの反応を行ったところ、Ge=O部位での[2+2]二量体ジアニオン 12 を与えた一方で、Se供与体である $Se=P(NMe_2)_3$ との反応においては、中性ゲルマベンゼンと同様の[4+2]二量体ジアニオン 13 を与えた(図7)。興味深いことに、 13 は大環状エーテルの添加により単量体 14 へと解離する。 10 はその極限構造として、重いカルボニル構造 $10'$ の寄与が考えられ、NBO計算による結合評価からもその二重結合性が示されている。同様の構造を有する化合物群は極めて反応活性であり多量化するため、通常その安定化には非常にかさ高い置換基による立体保護を必要とする。本系においては分子内炭素骨格に非局在化したアニオン電荷の存在がその多量化を抑制していると考えることが可能であり、「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。

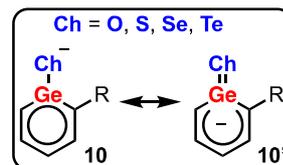


図 6

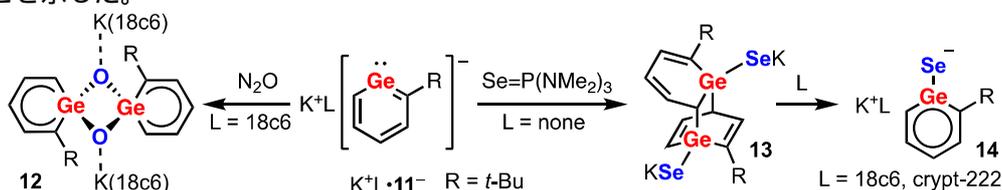


図 7

反応性の検証の中で、Ge 誘導体 11^- と臭素置換高周期 14 族元素間二重結合化合物 $15E$ ($E = Ge$ or Sn)との反応において、芳香環内の高周期元素が、二重結合由来のものに置き換わった中性の重いベンゼン 16 を与えるという新奇な反応性を示すことを明らかにした(図 8) [*Nature Communications* 誌 (IF 16.6)、京都大学よりプレスリリース]。

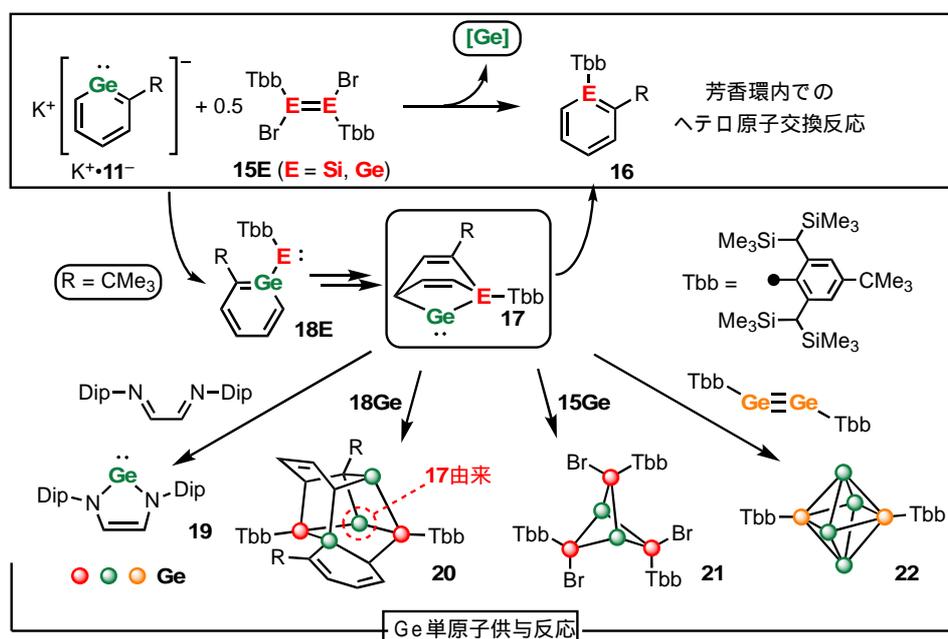


図 8

この過程において、17 が重要な中間体であることを実験および理論計算による検証から明らかにし、17 からの芳香族化を駆動力とする Ge 単原子の供与が起こっていることが示唆された。17 の単離は困難であったが、18E の各種ルイス塩基錯体は単離可能であり、同じ反応性を示すことを確認している。実際に、ジイミンを共存させることで単原子 Ge の捕捉が可能(19)であるばかりでなく、種々の高反応性化学種と反応することで、Ge/C 混合クラスター20、Ge₅-[1.1.1]プロペラン 21、Ge₆八面体クラスター22 等、種々の Ge メタロイドクラスター群を構築可能であることを見いだしている。

類似の Si/Ge/Pb 単原子供与体に関する報告は、2019 年以降にいくつか報告されてきたが、その利用はジイミン、アジドといった有機小分子との反応があるのみであり、極めて限定的であった。様々な分子に単原子ゲルマニウムを導入できることを示した本研究成果は、重いグラフェンをはじめとしたゲルマニウムを含む拡張電子系に対して新たな合成手法を提示したと言え、意義が大きいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計41件（うち査読付論文 40件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Tsuji Shingo, Tokitoh Norihiro, Yamada Hiroko, Mizuhata Yoshiyuki	4. 巻 19
2. 論文標題 The Reduction of Metallabenzenes: Different Scenarios Highly Dependent on the Central Group 14 Elements, Si vs. Ge	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202300945
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202300945	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 Yanagisawa Tatsuya, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 97
2. 論文標題 Small molecule activation based on novel heavier group 13/15 interelement compounds, 3, 3-phosphanylalumanes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 bcsj.20230186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/bcsj.20230186	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 Yukimoto Mariko, Kanda Kazuaki, Aoki Takamasa, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis of 1 Adamantylaminogermylene and Its Chalcogenation Reactions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300663
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300663	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 FUJIMORI Shiori, MIZUHATA Yoshiyuki, TOKITOH Norihiro	4. 巻 99
2. 論文標題 Recent progress in the chemistry of heavy aromatics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceedings of the Japan Academy, Series B	6. 最初と最後の頁 480 ~ 512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2183/pjab.99.027	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 Tsuji Shingo, Tokitoh Norihiro, Yamada Hiroko, Mizuhata Yoshiyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Potassium 2-germanaphthalenide: an isolable polycyclic system of germanium-incorporated anionic benzenoid	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 400 ~ 408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3qi02183a	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 Iwai Kento, Mizuhata Yoshiyuki, Nakamura Tomoya, Goto Masato, Wakamiya Atsushi, Shimakawa Yuichi, Tokitoh Norihiro	4. 巻 26
2. 論文標題 Solid-state Chromism of Zwitterionic Triarylmethyl Salts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202300337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300337	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 Tanaka Hiroyuki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Miyamoto Riichi, Kanamori Kazuyoshi, Kaji Hironori	4. 巻 127
2. 論文標題 Multiple Stimuli-Responsive Supramolecular Organic Framework under Concomitant Emission Color Changes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20459 ~ 20465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c03459	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 Mizuhata Yoshiyuki, Ijichi Wataru, Nishino Ryohei, Kato Tatsuhisa, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Tokitoh Norihiro	4. 巻 244
2. 論文標題 Synthesis and characterization of novel hydrodigermenide and digermyne radical anion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 116614 ~ 116614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2023.116614	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 Nishino Ryohei, Tokitoh Norihiro, Sasayama Ryuto, Waterman Rory, Mizuhata Yoshiyuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Unusual nuclear exchange within a germanium-containing aromatic ring that results in germanium atom transfer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-40188-y	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 Chiga Yuki, Takahata Ryo, Suzuki Wataru, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Teranishi Toshiharu	4. 巻 62
2. 論文標題 Isomer-Selective Conversion of Au Clusters by Au(I) Thiolate Insertion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10049 ~ 10053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c01442	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 Terabayashi Tomoaki, Kayahara Eiichi, Zhang Yichen, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Nishinaga Tohru, Kato Tatsuhisa, Yamago Shigeru	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis of Twisted [n]Cycloparaphenylene by Alkene Insertion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202214960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202214960	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 Hisa Tatsuro, Kanno Yasunori, Shirai Tomohiro, Oshiki Toshiyuki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Fukumoto Hiroki, Agou Tomohiro	4. 巻 265
2. 論文標題 Synthesis and characterization of a polystyrene-type polymer bearing a cyclic perfluoroalkylene group	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 125588 ~ 125588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.125588	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 Tsukada Hiroto, Hisa Tatsuro, Shirai Tomohiro, Oshiki Toshiyuki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Fukumoto Hiroki, Agou Tomohiro	4. 巻 261-262
2. 論文標題 Synthesis of perfluoroalkylene-vinylene-arylene copolymers via the Mizoroki-Heck co-polymerization of 1,4-divinylperfluorobutane and 1,6-divinylperfluorohexane with dihalogenated arylene monomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 110033 ~ 110033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2022.110033	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 Garcia Julius Adrie, Yasui Yuji, Yukimoto Mariko, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of a Kinetically Stabilized 2,2-Dihydrosilene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 898 ~ 901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220275	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 Nakamura Marika, Hyakutake Risa, Morisako Shogo, Sasamori Takahiro, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Nakashima Kouichi, Fukumoto Hiroki, Agou Tomohiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Boron complexes of π -extended nitroxide ligands exhibiting three-state redox processes and near-infrared-II (NIR-II) absorption properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13675 ~ 13680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt02545k	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 Suzuki Wataru, Takahata Ryo, Chiga Yuki, Kikkawa Soichi, Yamazoe Seiji, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Teranishi Toshiharu	4. 巻 144
2. 論文標題 Control over Ligand-Exchange Positions of Thiolate-Protected Gold Nanoclusters Using Steric Repulsion of Protecting Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12310 ~ 12320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c03670	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 Noda Naotaka, Jung Yejin, Ado Genyir, Mizuhata Yoshiyuki, Higuchi Masakazu, Ogawa Tetsuya, Ishidate Fumiyoshi, Sato Shin-ichi, Kurata Hiroki, Tokitoh Norihiro, Uesugi Motonari	4. 巻 17
2. 論文標題 Glucose as a Protein-Condensing Cellular Solute	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Chemical Biology	6. 最初と最後の頁 567 ~ 575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscchembio.1c00849	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 Oshiro Taku, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 51
2. 論文標題 2-Germaazulene: Synthesis and Properties of 2-Heteraazulene Containing a Germanium Atom as a Skeletal Element	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 312 ~ 316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210773	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 Jun i Yuta, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 2022
2. 論文標題 Convergent Synthesis of E Disilene by the Reduction of Diastereomerically Separable 1,2 Dichlorodisilanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202100962
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100962	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 Jun i Yuta, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 2022
2. 論文標題 Template Synthesis of Novel Norcorrole Complexes with a Phenyl substituted Phosphorus Center	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202101312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202101312	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 Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro、Oshiro Taku	4. 巻 104
2. 論文標題 Reaction of an Overcrowded 1,2-Diaryl-1,2-dibromodisilene with 1-Vinylcyclohepta-1,3,5-triene: Isolation of a 2-Vinylsilacyclopropane Derivative and Its Thermal Conversion to a Silacyclopent-3-ene Derivative	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 389 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/com-21-14585	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 Garcia Julius Adrie、Yukimoto Mariko、Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro	4. 巻 956
2. 論文標題 A unique 1,4-silyl group migration from carbon to carbon: Formation of benzylic silane in the reaction of sterically hindered benzylic telluride with alkyllithium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 122119 ~ 122119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2021.122119	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 Nagata Masakazu、Min Hyukgi、Watanabe Erika、Fukamoto Hiroki、Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro、Agou Tomohiro、Yasuda Takuma	4. 巻 60
2. 論文標題 Fused Nonacyclic Multi Resonance Delayed Fluorescence Emitter Based on Ladder Thiaborin Exhibiting Narrowband Sky Blue Emission with Accelerated Reverse Intersystem Crossing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 20280 ~ 20285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202108283	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 Yanagisawa Tatsuya、Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro	4. 巻 27
2. 論文標題 A Novel Reactivity of Phosphanylalumane (>P-Al<): Reversible Addition of a Saturated Interelement Bond to Olefins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11273 ~ 11278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101649	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 Omatsu Yamato, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 2021
2. 論文標題 Easily Separable Cyclic Oligosilanes with p-Methoxyphenyl Groups and Their Stereoselective Functionalization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1005 ~ 1012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202001076	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 Iwai Kento, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 40
2. 論文標題 Alkali-Metal-Ion-Centered Sandwich Structures of 4-Bromophenyl[tris(pentafluorophenyl)]borates and Their Synthetic Utility	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 570 ~ 577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00711	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 Nagata Masakazu, Oshiro Taku, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Hosoya Takaaki, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio, Agou Tomohiro	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Carbazole-Fused Azaborines via a Pd-Catalyzed C-H Activation-Cyclization Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 21 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200129	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 Jin Shuyu, Vu Hue Thi, Hioki Kou, Noda Naotaka, Yoshida Hiroki, Shimane Toru, Ishizuka Shigenari, Takashima Ippei, Mizuhata Yoshiyuki, Beverly Pe Kathleen, Ogawa Tetsuya, Nishimura Naoya, Packwood Daniel, Tokitoh Norihiro, Kurata Hiroki, Yamasaki Sho, Ishii Ken J., Uesugi Motonari	4. 巻 60
2. 論文標題 Discovery of Self-Assembling Small Molecules as Vaccine Adjuvants	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 961 ~ 969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011604	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 Mizuhata Yoshiyuki、Fujimori Shiori、Tokitoh Norihiro	4. 巻 195
2. 論文標題 Reaction of germabenzeylpotassium with TBDMSCl: Unusual trimerization of germabenzene skeletons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements	6. 最初と最後の頁 936 ~ 939
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10426507.2020.1804187	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 Mizuhata Yoshiyuki、Iwai Kento、Tokitoh Norihiro	4. 巻 5
2. 論文標題 2,2-Bis[3,5-bis(dimethylamino)phenyl]-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x201299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/s2414314620012997	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 Nagahora Noriyoshi、Kitahara Kana、Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro、Shioji Kosei、Okuma Kentaro	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Thiophene-Fused Thiopyrylium Salts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7748 ~ 7756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00364	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 Mizuhata Yoshiyuki、Tokitoh Norihiro、Yanagisawa Tatsuya	4. 巻 100
2. 論文標題 Insertion Reaction of Chalcogens into an Al-P Bond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1084 ~ 1084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/com-20-14255	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 Iwamoto Takahiro, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Nakamura Masaharu	4. 巻 39
2. 論文標題 Development of P- and N-Chirogenic Ligands Based on Chiral Induction from a Phosphorus Donor to a Nitrogen Donor in Palladium Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1672 ~ 1677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00154	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 Yanagisawa Tatsuya, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Additive Free Conversion of Internal Alkynes by Phosphanylaluminanes: Production of Phosphorus/Aluminum Frustrated Lewis Pairs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 933 ~ 942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202000239	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 Agou Tomohiro, Yoshinari Kazuto, Shirai Tomohiro, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Yasuda Sana, Yamazaki Takashi, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 53
2. 論文標題 Visible-Transparent Aromatic Polymers Obtained by the Polycondensation of a Bis(trifluorovinyl)benzene with Bisphenols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2942 ~ 2949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00157	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 Agou Tomohiro, Kohara Masaki, Tamura Yuuki, Yamada Keisuke, Shiitsuka Kazuki, Hosoya Takaaki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Hayashi Yuki, Moronuki Yusuke, Ishii Akihiko, Tanaka Yusuke, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 2020
2. 論文標題 Helicenes Fused with Hexafluorocyclopentene (HFCEP): Synthesis, Structure, and Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1871 ~ 1880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202000152	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 Agou Tomohiro, Saruwatari Shogo, Shirai Tomohiro, Kumon Tatsuya, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Sei Yoshihisa, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 234
2. 論文標題 Facile preparation of α,ω -diynes bearing a perfluoroalkylene linker $-(CF_2)_n-$ ($n = 4, 6$) and their application for Co- or Rh-catalyzed $[2+2]$ cycloaddition reactions affording aromatic compounds with perfluoroalkylene units	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 109512 ~ 109512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2020.109512	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 Agou Tomohiro, Matsuo Kyohei, Kawano Rei, Park In Seob, Hosoya Takaaki, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Yasuda Takuma	4. 巻 2
2. 論文標題 Pentacyclic Ladder-Heteroborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 28 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.9b00433	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 Yanagisawa Tatsuya, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Syntheses and Structures of Novel β , γ -3-Phosphanylalumanes Fully Bearing Carbon Substituents and Their Substituent Effects	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 132 ~ 132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics7110132	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 Agou Tomohiro, Wada Nao, Komatsu Momoko, Nohara Miki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Hosoya Takaaki, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 1
2. 論文標題 Phosphines featuring a hexafluorocyclopentene skeleton: Synthesis, coordination properties, and applications for Lewis-acidic transition-metal catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Results in Chemistry	6. 最初と最後の頁 100008 ~ 100008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.rechem.2019.100008	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 Agou Tomohiro, Suzuki Seima, Kanno Yasunori, Hosoya Takaaki, Fukumoto Hiroki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Suda Yuki, Furukawa Shunsuke, Saito Masaichi, Kubota Toshio	4. 巻 75
2. 論文標題 Synthesis and properties of perfluoroalkylated TIPS-pentacenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 130678 ~ 130678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2019.130678	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 -

[学会発表] 計11件 (うち招待講演 11件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Unusual Heteroatom Exchange of a Germabenzenyl Anion Leading to a Novel Ge Transfer Reaction
3. 学会等名 Achievements in Molecular Inorganic Chemistry, Bonn, Germany, September 11, 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Systematic Studies on Heavy Germaneamides
3. 学会等名 The 17th International Conference on Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL 2023), Wellington, New Zealand, Aug 27-Sept 1, 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Oshiro Taku, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 In Pursuit of Heteraazulenes Containing a Heavier Group 14 Element
3. 学会等名 International Conference on Main Group Synthesis and Catalysis (ICMGSC-2023), IISER TVM, India, February 9-12, 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Oshiro Taku, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 In Pursuit of Heteraazulenes Containing a Heavier Group 14 Element
3. 学会等名 The 19th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Incheon, Korea, November 23-26, 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Progress in the Chemistry of Stable Silenes
3. 学会等名 The 8th Asian Silicon Symposium (ASiS-8), Taipei, Taiwan, October 28-31, 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuya Yanagisawa, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Unique Reactions of a Phosphanylalumine: New Insight in the Chemistry of Group13/15 Interelement Compounds,
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS-16), TU Graz, Austria, July 24-29, 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tsuji Shingo, Fujimori Shiori, Mizuhata Yoshiyuki, Matsuo Tsukasa, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 New Insight in the Chemistry of Metallabenzene Anions: In Pursuit of a Stable Silabenzene Anion
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS 2020), Toulouse, France (online), July 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Recent Progress in the Chemistry of Heavy Aromatics
3. 学会等名 International Conference on Phosphorus, Boron and Silicon (PBSi 2019), Rome, Italy, December 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 In Pursuit of Unsaturated Heavier Main Group Element Compounds
3. 学会等名 Workshop 2019 (DAAD/IPID4all funding program), Bonn, Germany, October 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 New Insights in the Chemistry of Heavy Aryl Anions
3. 学会等名 The 16th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin, and Lead (ICCOG-GTL 2019), Saitama, Japan, September 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 A Systematic Study on Metallabenzoyl Anions Substituted by a Heavier Group 14 Element
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (ASiS-7), Nanyang, Singapore, July 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 発行年 2022年
2. 出版社 John Wiley & Sons, Inc.	5. 総ページ数 30
3. 書名 Germaaromatic Compounds, in "Organogermanium Compounds: Theory, Experiment, and Applications", ed. by Vladimir Ya. Lee	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>有機元素化学研究室 https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~oec/index.html</p> <p>https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2023-08-02 単原子ゲルマニウム導入反応の開発 - 「裸のゲルマニウム」を持つ分子群の自在合成に期待 -</p> <p>P-AI結合を利用したアルキンの変換で反応性化学種を創製 ~新たな小分子活性化の展開~ https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/200629/</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	水畑 吉行 (Mizuhata Yoshiyuki) (30437264)	京都大学・化学研究所・准教授 (14301)	
研究分担者	行本 万里子 (Yukimoto Mariko) (70822964)	京都大学・化学研究所・助教 (14301)	

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
---------	---------