

機関番号：32607

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550050

研究課題名（和文）炭素配位子のみからなる新規 4 および 6 価 16 族元素化合物の  
創製と性質の解明研究課題名（英文）Synthesis and Characterization of Novel Group 16 Element Compounds  
with Oxidation State IV or VI Having Carbon Ligands

研究代表者

箕浦 真生 (MINOURA MAO)

北里大学・理学部・准教授

研究者番号：30274046

研究成果の概要（和文）：通常は不安定であると考えられていた電子供与性置換基をもつ超原子価 4 価テルル化合物の合成単離に成功し、4 本の化学結合を持つ分子で、初めて基底状態で四角錐構造を有することを明らかにした。また、電子供与性ジメチルアミノフェニル基を持つテルロニウム塩が、高周期 16 族元素オニウムとして緑青色を示すことを発見し、機能的色素分子として性質を明らかにした。さらに 6 価テルル化合物の置換基上での官能基導入変換方法を確立し、機能的官能基を導入可能な、重要な出発原料となる一連の典型元素オクタヘドラル化合物群の合成単離に成功した。

研究成果の概要（英文）：We report here, 1) the systematic synthesis hypervalent tetraaryltellurium(IV) compounds bearing substituents at the para position of the aryl rings, and the first SP structure of Te(IV) compound was found; 2) Newly prepared organotelluronium salts showed green-blue color in solution as the heavier main group element homologue and analogue instead of the central carbon atom of Crystal Violet; 3) Functionalization reactions of hexaorganotelluriums(VI) were investigated using (4-bromophenyl)pentaphenyltellurium(VI) which was prepared from the reaction of pentaphenyltellurium cation with 4-bromophenyl lithium. Functionalization reactions of the bromo-compound were proceeded to give useful cross-coupling products having octahedral structure around Te(VI).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学、典型元素、超原子価、オニウム塩、結晶構造解析、テルル

## 1. 研究開始当初の背景

第三周期以降の 16 族元素 (Ch = S, Se, Te) は、通常の 2 価の他に 4 価、6 価を有し得るため、化合物群の多様性の観点から興味を持たれている。しかし、いわゆる超原子価化合物

として、炭素配位子のみからなる 4 本の化学結合を有する化合物群 ( $R_4Ch$ ) は熱や空気・酸素等にも不安定であり、限られた系でしか性質や構造が明らかになっていない。また、6 価 16 族元素化合物 ( $R_6Ch$ ) は、いずれも研究例

が少なく、本質的・系統的理解が有機元素化学の分野において必要かつ急務と考えられている。

## 2. 研究の目的

本研究では、アルキル基や芳香族置換基などの炭素配位子のみを有する新しい4および6価16族元素化合物群( $R_4Ch$ ,  $R_5Ch^-$ ,  $R_5Ch^+$ ,  $R_6Ch$ )を新規かつ系統的に合成し、学問的基礎理解の再構築と発展、および未開拓である6価典型元素化合物群の90度に直交する結合の性質を解明することを目的とし、研究を行った。

## 3. 研究の方法

極めて高純度の有機金属試薬を用いて4つの置換基を有する16族元素化合物を合成すると、単離された化合物の熱的安定性が向上することが見出している。また、超原子価化合物を安定化することで知られる電子求引性基や環状配位子を用いずに合成することとした。そこで、まず芳香族置換基のパラ位に電子供与基を導入した $Ar^*_4Ch$ と比較対象化合物を系統的に合成し、固体中の構造変化をX線結晶構造解析によって明らかにする。次いで、4価化合物から炭素配位子のみからなる6価16族元素化合物へと変換し、分子構築素子への応用展開を図ることとした。また中心元素としては16族元素の中でも結合長が長く中心元素周りで立体反発の少ないテルルを選び研究を行うこととした。

## 4. 研究成果

本研究の主な成果は、炭素配位子のみからなる初めての四角錐構造化合物の合成と単離、初めての有色(緑-青)の16族元素オニウム塩の発見と系統的合成、炭素配位子のみからなる6価有機テルル化合物の芳香族環上での官能基導入法の確立、の三点である。

### (1) 炭素配位子のみからなる初めての四角錐構造化合物の合成と単離

形式的にオクテット則を越え、超原子価となる4価有機テルル化合物の歴史は古く、すでに1952年にはWittigらによってテトラフェニルテルル( $Ph_4Te$ )の合成が報告されている。しかしながら、酸素・水等に高反応性であり、還元的脱離を起こすなど熱的にも不安定であるため、関連化合物の研究例は限られていた。

電子求引性配位子を有する超原子価化合物は一般に高い安定性を有することが知られており、広く研究がなされているものの、電子供与性置換基を有する化合物は不安定化が予想され、研究は立ち後れていた。本研

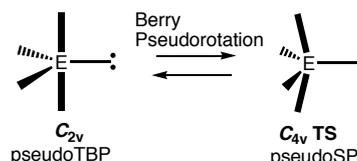
究では、電子供与性置換基を有するテトラアリールテルル化合物の合成・構造について研究を行った。

電子供与性基としてパラ-メトキシまたはメチルチオ基を有するテトラアリールテルル $[(p-R-C_6H_4)_4Te]$ ,  $R = -OCH_3, -SCH_3$ の合成を行った。四塩化テルルに4等量の対応するアリールリチウム試剤を $-70^\circ C$ で加えることで合成し、いずれも淡黄色固体として単離した。固体中の構造は、X線結晶構造解析の結果、チオメチル体では擬三方両錐(TBP)構造を有しており、4つの置換基を有する16族超原子価化合物の構造的特徴を示した。

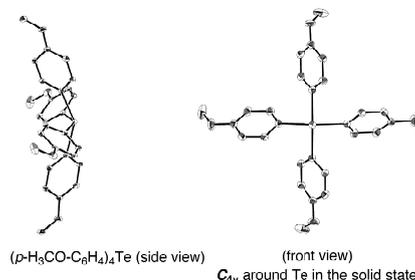
ところが、 $(p-H_3CO-C_6H_4)_4Te$  ( $An_4Te$ )の単結晶はテルルを中心対称点とする正方晶系であり、4本のC-Te結合長はすべて等価であった。通常は遷移状態として扱われる擬四角錐構造を有する化合物が安定に基底状態で得られたことは興味深く、4本の化学結合を1つの原子上にもつ化合物の中で、初めての四角錐構造である。

溶液中ではNMR測定より他の類似体同様、一種類の芳香環のみが観測されベリーの擬回転状態にあると考えられる。

従って四角錐構造は固体中の分子パッキングによって発現したものと考えている。



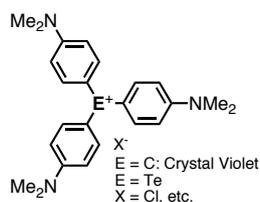
注意深く合成条件を探ることで、通常は不安定とされる電子供与性置換基を有する超原子価化合物を単離することが出来るようになり、関連する芳香族環のパラ位に置換基を有するテトラアリールテルル化合物群 $[(p-R-C_6H_4)_4Te]$ ,  $R = H, H_3C, F_3C, t-Bu$ の系統的な合成・構造についても明らかにした。 $An_4Te$ の構造解析により、四角錐構造は遷移状態であるとされてきた従来の定説とは全く逆の新しい知見を得た。



### (2) 初めての有色(緑-青)の16族元素オニウム塩の発見と系統的合成

電子供与性置換基を導入し前述の新しい

知見を得たことに関連し、ジメチルアミノ基をパラ位に導入することとした。テルル上の芳香族環のパラ位にジメチルアミノ基を導入したテトラアリアルテルルは熱的に極めて不安定であったが、各種スペクトルデータにより構造決定をおこなった。この化合物のクロホルムによる加溶媒分解生成物であるトリスジメチルアミノフェニルテルロニウムクロリドは、対アニオンをトリフラートやボラートなどの配位性の弱いものに変更することで、青色から緑色に呈色することがわかった。従来の 16 族元素オニウム種が無色または淡黄色であることとは対照的であり、高周期オニウム種が強い呈色を示す初めての例である。



新しく発見された窒素置換基を有するテルロニウム化合物は、いずれも X 線結晶構造解析によりその構造を確定し、固体中でカチオン-アニオン間が十分に離れていることが判明した。クリスタルバイオレットの炭素オニウム塩のテルロニウム類似体と見なすことができ、機能的色素としてとしての可能性を秘めていると考えられ、新規 16 族元素オニウム種の合成として特許出願を行なった。

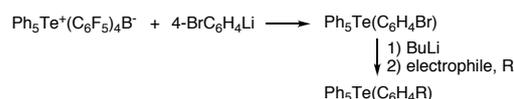
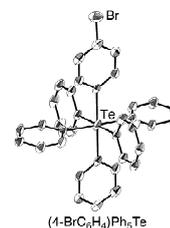
(3) 炭素配位子のみからなる 6 価有機テルル化合物の芳香族環上での官能基導入法の確立

炭素配位子のみからなる 6 価超原子価有機テルル化合物がテルルを中心とするオクタヘドラル構造を有しており、極めて高い安定性をもっていることを明らかにしてきた。この直交する化学結合を化学修飾し分子配列素子として利用すべく、ヘキサフェニルテルル  $\text{Ph}_6\text{Te}$  を母核とする、分子構築ユニットの開発を行なった。

6 価超原子価有機テルル化合物を用いることで、テルル原子上ではなくその置換基上での反応が可能となり、オクタヘドラル構造を保ったままの分子変換を行なうことが出来るようになった。官能基化可能な超原子価化合物として  $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{Ph}_3\text{Te}$  を選び、これまでに我々が開発した方法を基盤として、対応する  $\text{Ph}_5\text{Te}^+(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$  と  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Li}$  の反応によりこれを合成した。このプロモ体を出発物質とし、リチオ化を行なうと、芳香環上でのみ反応が起きた。通常の有機テルル(2, 4 価)

化合物では、テルル上での反応が進行する点で全く異なっており、6 価テルル-炭素結合は化学的に安定であることを実証した。次に、この芳香環上を官能基化し、テルルを中心とする 90 度に直交する結合を官能基配列制御に活用する検討を行った。

プロモ体のリチオ化後、ヨウ素化反応またはジメチルホルムアミドとの反応では、それぞれ対応するヨード体およびホルミル体を与えた。次にプロモ体とトリブチルスタンニルチオフェンとの反応ではパラジウム触媒下でカップリング反応が進行し、対応するチエニル体を得られた。また、リチオ化後トリブチルスタンニルクロリドとの反応によりブチルスズ基を芳香族環上に導入出来ることが分かった。これら芳香環上にさらなる機能的官能基を導入可能な、重要な出発原料となる一連の典型元素オクタヘドラル化合物群の合成単離に成功した。



今後、6 本の直交する化学結合をもつこれらの超原子価化合物の分子構築素子としての応用展開を図ると共に、学術的基礎理解のための物質群の創製へと繋げる予定である。

## 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)

[学会発表] (計 15 件)

1. Minoura Mao, "Synthesis and Structure of Colored Organotellurium Salts Having N,N-Dialkyl-aminoaryl Groups", 11th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, 2010年8月1日, Oulu, Finland.
2. 箕浦真生, 「芳香族置換基を有する超原子価有機テルル化合物の合成と構造」, 第六回有機元素化学セミナー, 2010年2月19日, 京都大学, 京都
3. Minoura Mao, "Synthesis and Structure of Color-tunable Organotellurium Salts", 9th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2009年7月3日, Oviedo, Spain.
4. Minoura Mao, "Synthesis of Hypervalent Organotellurium (IV) Anion", Dalton Discussion 11: The Renaissance of Main Group Chemistry, 2008年7月23日, UC Berkeley, USA.

[産業財産権]

○出願状況（計1件）

名称：「新規有機テルロニウムおよびセレノ  
ニウム化合物」

発明者：箕浦 真生・石井 華・山本 学・  
真崎 康博

権利者：北里大学

種類：特許願

番号：2009-210669

出願年月日：2009年9月10日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

箕浦 真生 (MINOURA MAO)

研究者番号：30274046