

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01963

研究課題名(和文) 重いフェニルアニオンをビルディングブロックとした新規共役系分子の創製

研究課題名(英文) Creation of novel conjugated molecules with heavy phenyl anions as building blocks

研究代表者

水畑 吉行 (MIZUHATA, Yoshiyuki)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：30437264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルアニオンのアニオン炭素をケイ素に置き換えたシラベンゼニルアニオンの合成を検討し、その発生を示唆する縮合環化したポリアニオンが得られた。ケイ素の系は既報のゲルマニウム、スズの系と異なり極めて反応活性であることが明らかとなった。また、ゲルマベンゼニルアニオンと種々の求電子剤との反応を行い、1,2-ジブロモジメタレンとの反応では、芳香環内の高周期元素の交換という他に例のない反応性を見いだした。またカルコゲン供与体との反応ではフェノキシドの高周期元素核置換体の合成に成功し、「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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重いフェニルアニオンは、母体であるフェニルアニオンとは大きく異なる反応性を示し、それを活用することで種々の未踏分子の合成が可能になった。また安定化に利用可能な置換基が限定的であった「重いベンゼン」の化学をさらに拡張させる点で学術的にも意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of silabenzene anion in which the anion carbon of the phenyl anion was replaced with silicon was investigated, and a cyclic polyanion was obtained, suggesting the formation of silabenzene anion. The silicon system was found to be extremely reactive unlike the previously reported germanium and tin systems. In addition, we investigated the reactions of germabenzene anion with various electrophiles and found a unique reactivity of exchange of heavy elements in the aromatic ring with 1,2-dibromodimethalene. In the reactions with chalcogen donors, we succeeded in the synthesis of heavy analogues of phenoxide, and the concept of "charge repulsion" applied to the stabilization of "heavy phenyl anions" can stabilize other highly reactive species.

研究分野：典型元素化学

キーワード：有機元素化学 高周期14族元素 芳香族化合物 フェニルアニオン 共役形化合物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

応募者らは最近、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。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が必須であると考えられてきたが、かさ高い置換基がなくとも安定な化合物として単離可能であるという常識を覆す結果であり、本化合物においては電子反発により自己多量化が抑制されていると考えている。また、スズ類縁体に関しても安定な化合物として合成・単離することに成功している。

言うまでもなく、フェニルアニオン、特にフェニルリチウムは汎用の有機金属試薬であり、付加、置換、金属化反応等、様々に活用されている。重い類縁体でも類似した反応性が期待できる一方で、その性質を実験および理論化学の観点から検証した結果、重いフェニルアニオンは芳香族性を有するとともに、高周期 14 族元素二価化学種の高い安定性を反映し、アニオンが炭素上に非局在化した二価化学種(カルベン類縁体)型構造の寄与もあることが示唆された。このような二価化学種性の関与はフェニルアニオンではほぼ無視できることから、高周期元素置換の特徴と言える。しかし、それらの性質の解明は緒についたばかりであり、現在、基礎的な反応性の解明(芳香族性・二価化学種の寄与)を重点においた検証を進めている。

### 2. 研究の目的

「重いフェニルアニオン類」は炭素フェニルアニオンとは異なる様式で反応する可能性があり、その違いを理解し、活用することができれば重い元素を含む種々の共役系分子や、これまで合成が困難であった典型元素化合物群の創出が可能となると着想した。特に、重いベンゼン環はベンゼンに比べ高い HOMO および低い LUMO エネルギーレベルを有する。置換や付加といったフェニル基と類似した反応性によって重いフェニル基を導入することが可能となれば、炭素フェニル置換体とほぼ変わらない分子サイズを有する一方、その電子状態を大きく変更することができる。

一方で、二価化学種型(カルベン様)の反応形式を考えることで、高周期元素上は飽和化する一方、炭素骨格にアニオンが非局在化した分子を構築することが可能である。これにより炭素骨格を起点とした分子拡張反応へと展開が可能と考えている。高周期元素の特徴として、その大きく広がった軌道が効果的に炭素系と相互作用することが知られており(シロール等)飽和高周期元素を介するものの、共役の伸長した新規な共役系を構築することができると考えている。また、二価化学種の安定性は高周期元素になるほど高くなることが知られている。すなわち、導入する元素の周期を変更することで、その反応様式をチューニング可能であると考えている。

以上を踏まえ、一連の「重いフェニルアニオン類」の基礎的性質を反応性の観点から系統的に理解することで元素特性を明確にし、また生成物の有する電子状態を詳細に解明することで、新たな分子設計により新規共役系分子を創出することを目的とする。

### 3. 研究の方法

重いフェニルアニオンの中で、未知であるケイ素および鉛類縁体の合成・単離を行い、その性質を各種スペクトル測定・X線結晶構造解析により明らかにする。

一連の重いフェニルアニオンと求電子剤、ハロゲン化アリールおよび多重結合化合物との反応を系統的に検証し、元素による反応形式および生成物の電子状態の違いを明確にする。一方で、ハロゲン化アリールとの反応で得られる置換生成物は中性化するため、かさ高い置換基による保護が必須であると考えている。その安定化に必要な立体保護効果を見極め、以後の分子設計に活用する。

の結果を踏まえ、高次の新規共役系分子を設計・合成し、その物性を評価する。以下には多官能性基質との反応による高次共役系分子合成の計画を示す。多置換ベンゼン等を原料にすることにより、立体保護効果を付与する。

### 4. 研究成果

#### ケイ素類縁体(シラベンゼニルアニオン)の合成検討

まず、Ge, Snの系に倣い、かさ高いアリール置換基である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、置換基のベンジル位からのプロトン引き抜き反応が進行したジアニオン化合物を与えた。そこで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Eind置換シラベンゼンに対し、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、得られた化合物は目的の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であった。構造解析に適した単結晶が得られなかったため、その多量化数は明らかにできていないが、ほぼ単一の生成物が得られていること、シラベンゼン ( $\text{SiC}_5$ ) 骨格を保持していることを $^1\text{H}$ および $^{29}\text{Si}$  NMRから確認し、また求電子剤との捕捉反応がSiに対し、4位の炭素上で進行することは、アニオン種であることおよびSi上が既に飽和化していることを支持している。

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は一致する。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。

#### 重いフェニルアニオンの反応性の検証

ゲルマベンゼニルアニオン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(1,2-ジブromoジメタレン、 $\text{Ar}(\text{Br})\text{E}=\text{E}(\text{Br})\text{Ar}$ :  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ )との反応を行った。本反応においては、当初Br基とゲルマベンゼニル部位の置換反応が進行し、ゲルマベンゼニル置換ジメタレンもしくはそれらが解離した二価化学種の生成を予想していたが、実際にはゲルマベンゼニルアニオン由来のGeが脱離し、ジメタレン由来の14族元素を環内を含むシラベンゼンおよびゲルマベンゼンが得られることが明らかとなった。ゲルマベンゼニルアニオン由来の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が、本系は形式的にGe(0)の還元的脱離と見なすことができ、重要な知見であると考えている。また芳香環から芳香環へと変換される核置換反応は、 $0 \rightarrow \text{P}$ 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、種々のカルコゲン(16族元素)供与体との反応を行うことで「重いフェノキシド」が生成することを明らかにした。 $0$ 供与体として $\text{N}_2\text{O}$ ガスとの反応を行ったところ、Ge=0部位での[2+2]二量体ジアニオンを与えた一方で、Se供与体である $\text{Se}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ との反応においては、中性ゲルマベンゼンと同様の[4+2]二量体ジアニオンを与えた。興味深いことに、[4+2]二量体ジアニオンは大環状エーテルの添加により単量体の重いフェノキシド( $\text{C}-\text{Ge}, 0-\text{Se}$ )へと解離する。その極限構造として、重いカルボニル構造の寄与が考えられるが、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。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 28件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujimori Shiori, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 25
2. 論文標題 A Mixed-Anion System Consisting of a Germyl Anion and Anions Delocalized on Conjugated Carbon Ring Skeletons	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 6284 ~ 6289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900699	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 Miki Koji, Noda Takeru, Gon Masayuki, Tanaka Kazuo, Chujo Yoshiki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Ohe Kouichi	4. 巻 25
2. 論文標題 Near-Infrared Circularly Polarized Luminescence through Intramolecular Excimer Formation of Oligo(p-phenyleneethynylene)-Based Double Helicates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9211 ~ 9216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901467	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 7
2. 論文標題 Syntheses and Structures of Novel 3, 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, 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 -

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-Heteraborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime	5. 発行年 2020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 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 $\alpha,\omega$ -diynes bearing a perfluoroalkylene linker $-(CF_2)_n-$ ( $n = 4, 6$ ) and their application for Co- or Rh-catalyzed $[2+2+2]$ 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, Ohata Ryo, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 210
2. 論文標題 Synthesis of a new highly-fluorinated cis-1,2-cyclopentanediol and its application for fluorinated oligoesters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 78 ~ 82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jfluchem.2018.03.002	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 47
2. 論文標題 Heavy Phenyllithium and -sodium: Synthesis and Characterization of Germanium Analogues of Phenyl Anion ( ' Germabenzanyl Anions ' )	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 708 ~ 710
掲載論文のDOI ( デジタルオブジェクト識別子 ) 10.1246/cl.180170	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 54
2. 論文標題 Ru-Complexes of an anionic germabenzanyl ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8044 ~ 8047
掲載論文のDOI ( デジタルオブジェクト識別子 ) 10.1039/C8CC02845A	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, Wada Nao, Fujisawa Kiyoshi, Hosoya Takaaki, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 57
2. 論文標題 Syntheses and Structures of d10 Coinage Metal Complexes of Electron-Accepting Phosphine Ligands Featuring a 3,3,4,4,5,5-Hexafluorocyclopentene Framework	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9105 ~ 9114
掲載論文のDOI ( デジタルオブジェクト識別子 ) 10.1021/acs.inorgchem.8b01111	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, Aso Daisuke, Kataoka Shoji, Tuchimochi Ryota, Fukumoto Hiroki, Yamazaki Takashi, Kawasaki-Takasuka Tomoko, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Kubota Toshio	4. 巻 213
2. 論文標題 Facile transformation of 2H,3H-decafluoropentane (HFC-4310mee) into (Z)-2H-nonafluoropent-2-ene and its application to the synthesis of polyfluorinated homoallylic ketones by Claisen rearrangement	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Fluorine Chemistry	6. 最初と最後の頁 74 ~ 79
掲載論文のDOI ( デジタルオブジェクト識別子 ) 10.1016/j.jfluchem.2018.07.006	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 644
2. 論文標題 Synthesis of Dodecaallylhexasilacyclohexane and Its Convertibility	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Zeitschrift f?r anorganische und allgemeine Chemie	6. 最初と最後の頁 930 ~ 934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/zaac.201800171	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 Hashimoto Sigma, Kayahara Eiichi, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Takeuchi Katsuhiko, Ozawa Fumiyuki, Yamago Shigeru	4. 巻 20
2. 論文標題 Synthesis and Physical Properties of Polyfluorinated Cycloparaphenylenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5973 ~ 5976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02715	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, Noda Naoya, Kanesato Shuhei, Tokitoh Norihiro	4. 巻 47
2. 論文標題 Generation of stannabenzenes and their monomer-dimer equilibration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14436 ~ 14444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT02994F	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 24
2. 論文標題 Stannabenzenyliopotassium: The First Isolable Tin Containing Benzene Derivative	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17039 ~ 17045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201804858	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, Nemoto Seiya, Yamada Shigeyuki, Konno Tsutomu, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Ebina Ryota, Ishii Akihiko, Hosoya Takaaki, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio	4. 巻 7
2. 論文標題 A Straightforward Synthesis of Polyfluorinated Furan Derivatives and Their Property	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2484 ~ 2489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201800454	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 29
2. 論文標題 Dibromometallyl-iron complexes generated by the recombination of an alumanyl-iron complex with EBr3 (E = Al, Ga)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heteroatom Chemistry	6. 最初と最後の頁 e21465 ~ e21465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21465	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 Yanagisawa Tatsuya, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Additive Free Conversion of Internal Alkynes by Phosphanylalumanes: 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 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 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 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 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 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 2021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 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 -

〔学会発表〕 計37件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Y. Mizuhata, S. Fujimori, N. Tokitoh
2. 発表標題 The Reaction of Heavy Phenyl Anions with Chalcogen Source
3. 学会等名 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-13), Prague, Czech Republic (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Omatsu, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Novel Cyclic Oligosilanes
3. 学会等名 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-13), Prague, Czech Republic (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Addition Reactions of Phosphinoalmanes to C-C Unsaturated Bonds
3. 学会等名 13th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-13), Prague, Czech Republic (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Tokitoh, S. Tsuji, S. Fujimori, Y. Mizuhata
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), Singapore (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Tsuji, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Synthetic Studies on Silabenzenyl Anion
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (ASiS-7), Singapore (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Tokitoh, S. Fujimori, Y. Mizuhata
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 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Mizuhata, S. Fujimori, N. Tokitoh
2. 発表標題 Generation and Properties of Heavy Phenoxide
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 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Oshiro, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Synthetic Studies of 1-Germaazulene
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 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳澤達也, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 ホスフィノアルマンとアルケンとの反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会, 八王子
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城卓, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 高周期14族元素で核置換された1-および6-メタラアズレンの合成検討
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会, 大阪
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩井健人, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 アニオン性置換基としてボラヌイジル基を有するジシレン合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会, 大阪
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻紳吾, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 重いアリールアニオン類の合成研究
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会, 大阪
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 順井裕太, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 変換容易なp-アニシル基を有するケイ素活性種の合成検討
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会, 大阪
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾松大和, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 かさ高いアルキル基を有する環状オリゴシランの合成とその反応性
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 宮崎
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水畑吉行
2. 発表標題 高周期14族元素に核置換したアリールアニオンの開発
3. 学会等名 第17回有機合成化学協会関西支部賞受賞講演会, 大阪 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳澤達也, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 ホスフィノアルマンとC-C不飽和結合化合物との反応
3. 学会等名 IRCCS第5回国内シンポジウム, 札幌
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾松大和, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 官能基変換可能な環状オリゴシランの合成研究
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会, 松山
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Mizuhata, S. Fujimori, S. Tsuji, R. Sasayama, N. Tokitoh
2. 発表標題 Development of "Heavy Aryl Anions"
3. 学会等名 IRCCS The 3rd Joint International Symposium, Nagoya, Japan (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩井健人, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 アニオン性置換基を有するケイ素化学種の反応性の検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 順井裕太, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 リン核置換ポルフィリンの合成検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 尾松大和, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 ケイ素上にアルキル基とクロロ基を有する環状オリゴシランの反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城卓, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 1-ゲルマズレン骨格を基盤とした低配位ゲルマニウム化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻紳吾, 水畑吉行, 時任宣博
2. 発表標題 2-ゲルマナフタレニルアニオンの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Small molecule activation reactions by a single bond between heavier main group elements
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Sasayama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh
2. 発表標題 Reactivity of Germabenzenylpotassium
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会, 野田
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fujimori Shiori, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions
3. 学会等名 Second Interdisciplinary and Research Alumni Symposium iJaDe2018 -From Molecules to Materials: Synthesis, Catalysis, Energy and Sustainability- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fujimori Shiori, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro
2. 発表標題 Heavier Group 14 Element Analogues of Aryl Anions
3. 学会等名 Aromaticity 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤森詩織・水畑吉行・時 任宣博
2. 発表標題 重いフェノキシドの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城卓・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 2-ゲルマアズレンの合成
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辻 紳吾・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 2-ゲルマナフタレニルアニオンの合成と性質
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yamato Omatsu, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh
2. 発表標題 Synthesis of Unsaturated Silicon Clusters Utilizing Asymmetrically Substituted Disilanes
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻 紳吾・水畑吉行・松尾 司・時任宣博
2. 発表標題 ケイ素核置換フェニルアニオンの合成研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹山瑠人・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 ゲルマベンゼニルカリウムと種々の求電子剤との反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大城 卓・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 ケイ素およびゲルマニウムを骨格元素として含む2-ヘテラアズレン類の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楊 奕・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 2-スタンナナフタレン-6族金属錯体の熱異性化によるスタンニレン錯体の生成とその反応性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩井健人・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 テトラアリアルポラート骨格を分子内に有する双性イオン型トリアリアルメチリウム塩の合成と分光学的特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 順井裕太・水畑吉行・時任宣博
2. 発表標題 芳香族性を有するノルコロールリン錯体の合成研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

時任研究室 <a href="http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/">http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/</a> 「重いフェニルアニオン」の錯体ビルディングブロックとしての活用 <a href="https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/180803/">https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/180803/</a> 初めての安定なスズ核置換ベンゼン誘導体の合成 ~新たな低配位スズ導入試剤として期待~ <a href="https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/181207/">https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/181207/</a>
---

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

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