



## 研究課題名 重いアリアルアニオンが拓く 新しい典型元素化学と材料化学

京都大学・化学研究所・教授

ときとう のりひろ  
時任 宣博

研究課題番号：19H05635 研究者番号：90197864

キーワード：アリアルアニオン、高周期典型元素、芳香族化合物

### 【研究の背景・目的】

高周期典型元素、すなわち「重い典型元素」の多重結合化合物は、その小さな HOMO-LUMO エネルギー差など、ボトムアップで構築した分子化学で取り扱える範囲においても炭素共役系高分子に匹敵する電気的特性を有する。しかし、これらの低配位化合物は一般に超高反応性であり、容易に多量化する。その安定化には、かさ高い置換基による立体保護や、ヘテロ原子置換基および配位子等による電子的摂動によって安定化する手法が必須であり、このような特殊な置換基導入の必須性は、「重い多重結合」の持つ優れた特性のさらなる応用展開を制限していた。

代表者らは、フェニルアニオンのアニオン炭素を Ge および Sn に核置換した「重いフェニルアニオン」の合成・単離に成功している。これらは、芳香族化合物、すなわち含 Ge, Sn 多重結合としての性質を十分に有している一方で、その電荷反発により「かさ高い置換基なくして」「熱的に安定な」化合物として存在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「重いアリアルアニオンの化学」として展開し、炭素類縁体との電子状態の違いを引き出す分子設計を行い、重い元素を含む新規共役系分子の構築、さらには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。

### 【研究の方法】

本研究では主に以下の三項目について検討する。

①種々の電子状態・構造を有する「重いアリアルアニオン」ビルディングブロックの自在な設計・合成：種々の(1)核置換 (Si, Ge, Sn, Pb)、(2)縮合・連結多環、(3)複素環、および(1)から(3)の複合系における誘導体の合成を、効率的かつ体系的に可能とする新規方法論の開拓を行う。

②「重いアリアルアニオン」の性質の見極め：「重いフェニルアニオン」においては、核置換元素の二価化学種性発現という特異な性質を見出している。炭素フェニルアニオンでは無視できるこの性質は、炭素化学とは異なるアプローチでの分子変換の可能性を示し、また核置換元素および環骨格の種類により大きく変更可能であると考えられる。①で得られた化合物群の各種スペクトル測定・構造解析・反応性の検証・理論計算を用いた系統的理解によって、望みの物性・反応性に応じた分子設計につなげる。

③新規な「高次」共役系分子の創出：①、②で得られた重い元素化学アプローチと広く蓄積された炭素化学アプローチを融合することで、「重い PPV (パラ

フェニレンビニレン)」や「重いアリアルアニオン高分子」といった高次複合体へと研究を展開する。

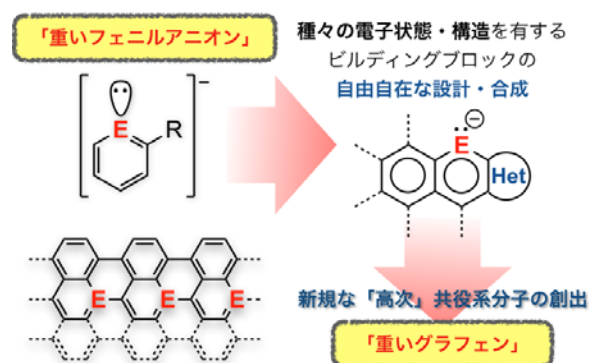


図1 主な研究の概要

### 【期待される成果と意義】

本系における高周期典型元素高反応性化学種の安定化手法は、従来のかさ高い置換基の導入によって多量化を防ぐ速度論的安定化、ヘテロ原子置換基の導入によって中心結合に電子的摂動を与える熱力学的安定化とは、全く異なる、いわば「第3の安定化」とも呼べる新しい概念を確立するものである。本系が一般性を持てば、他の様々な系において同様の検討が行われることが期待され、典型元素化学全体の発展に多大な効果があると考えている。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- “Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion”, Y. Mizuhata, S. Fujimori, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4588.
- “Stannabenzenylpotassium: The First Isolable Tin-Containing Benzene Derivative”, S. Fujimori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17039.

### 【研究期間と研究経費】

令和元年度～令和5年度  
154,700 千円

### 【ホームページ等】

<http://oec.kuicr.kyoto-u.ac.jp/~tokitohlab/>  
[tokitoh@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp](mailto:tokitoh@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp)