

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 23 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350029

研究課題名（和文） スフェランドの新規誘導体合成を基盤とする新規超原子価アト錯体合成への応用

研究課題名（英文） Synthesis of New Spherand Derivatives and Application to Synthesis of New Hypervalent Ate Complexes

研究代表者

山本 陽介（YAMAMOTO YOSUKE）

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50158317

研究成果の概要（和文）：

Cram らが 1985 年に合成したスフェランドは、現在知られている Li^+ に対する包接化合物の中で最も大きな錯形成力を持つが、有機溶媒に対する溶解度が低いために、この化合物を用いた展開研究は行われてこなかった。報告されている合成法は、再現性に乏しく、また非効率であったため、合成法の見直し及び改良に取り組んで、新たな誘導体の合成に成功した。有機溶媒に対する溶解度が向上したため、新しく合成したシクロヘキシル誘導体を用いて、これまで低温でのみ安定であった 5 配位スズアト錯体の室温での観測に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Although spherand developed by Cram et al in 1985 has been known as the most powerful clathrate toward lithium cation, almost no application has been reported. We developed synthetic routes of spherand because the literature method was inefficient and poorly reproducible, and new series of spherand derivatives were prepared in order to improve the solubility to organic solvents. Newly prepared spherand derivatives with cyclohexyl substituents were applied to stabilize pentacoordinate tin ate complexes. As expected, tin ate complexes became much more stable thermally in the presence of the spherand.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：有機典型元素化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：超原子価・アニオン・錯形成能力・スフェランド・合成

1. 研究開始当初の背景

Cram らが 1985 年に合成した合成したスフェランドは、現在知られている Li^+ に対する包接化合物の中で最も大きな錯形成力を持ち、例えば Li^+ を取り込む化合物としてよく知られている 15-Crown-5 に比べて平衡定数の値が 3000 億倍以上、[2.1.1]-クリプタンドに対しても 3 万倍以上高いことが知られているが、この化合物を用いた展開研究は行われてこなかった。

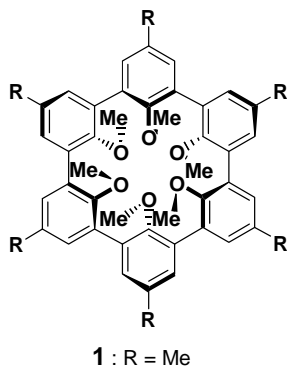
2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでのクラウンエーテルやクリプタンドではなし得なかった、スフェランドでしか出来ないと考えられる下記の 3 項目の目標を達成するのが目的である。箇条書きで示すと、1. 反応中間体であると考えられてきた不安定アニオンの単離と反応性の研究、2. そのための新規スフェランド誘導体合成 (Cram のスフェランドは Me のみ)、3. RLi とスフェランドの相互作用の検討

3. 研究の方法

当初は、Cram の報告に従って、スフェランド (**1**; R=Me) を合成したところ、合成法の効率と再現性が悪いことがわかった。有機溶媒に対する溶解度を向上させるために、R=メチル基以外の誘導体合成に取り組んだ。

その際に、Cram の方法とは異なる新たな合成法を開発することが出来た。誘導体合成においては、それぞれの置換基系について、さまざまな合成上の困難に遭遇したが、一つずつ解決した。その結果、R が tert ブチル基やシクロヘキシル基を持つスフェランドの新規合成に成功した。特に、シクロヘキシル基を持つスフェランド系については、まずまずの有機溶媒への溶解度を示すことがわかり、これまで反応中間体として、低温でのみ観測されていた 5 配位スズアート錯体が室温でも安定に存在することを見いだした。しかし、シクロヘキシル基を持つスフェランド系で



も、やはりまだ低温での溶解度は低く、リチウムカチオンの取り込み速度が極めて遅いこともわかった。そのため、スズ以外の反応中間体の安定化には成功していない。そこで、最終年度は、新たな考え方でアルキルエーテル置換基系の開発を行ってきたが、まだスフェランド誘導体合成には到達していないが、リチウム錯体の生成は確認できた。有機溶媒への溶解度は、期待通り確実に向上していることもわかった。

4. 研究成果

当初の目的通り、新規スフェランド誘導体合成に成功し、これまで低温でのみ安定であった 5 配位スズアート錯体の室温での観測に成功した。期待通りの成果であり、重要な成果であったが、スズ以外の系には応用できていないので、さらに一段と有機溶媒への溶解度を高めた系の開発を行っている。

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)

[雑誌論文] (計 22 件)

1. Intramolecular H-Ar Ligand Exchange between Silicon and Boron: Functionality Transfer of Si-H to B-H., A. Kawachi, H. Morisaki, N. Nishioka, Y. Yamamoto, *Chemistry - An Asian Journal*, **2012**, 7(3), 546-553. (査読有) DOI: 10.1002/asia.201100678
2. Synthesis, Characterization and Spectroscopic Analysis of Antiaromatic Benzofused Metalloporphyrin Species, S. Sugawara, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, E. Miyazaki, K. Takimiya, S. Matsukawa, D. Hashizume, J. Mack, N. Kobayashi, Z. Fu, K. M. Kadish, Y. M. Sung, K. S. Kim, D. Kim, *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18(12), 3566-3581. (査読有) DOI: 10.1002/chem.201101846
3. Synthesis and Characterization of the Most Distorted 16π porphyrin: 16π Octaisopropyltetraphenylporphyrin (OiPTPP), S. Sugawara, M. Kodama, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Porph. Phthalocyanines*, **2011**, 15(11-12), 1326-1334. (査読有) DOI: 10.1142/S1088424611004233
4. Generation of Triplet Carbenes by Oxidation of an Allene Compound, Shin-ichi Fuku-en, T. Yamaguchi, S. Kojima, and Y. Yamamoto, *Journal of Physical Organic Chemistry*,

- 2011, 24(10), 1009-1017 (Special issue for Pacificchem 2010 symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules). (査読有) DOI :10.1002/poc.1870
5. Ortho Magnesium of Boron-substituted Benzenes by Using (TMP)₂Mg, A. Kawachi, S. Nagae, Y. Onoue, O. Harada, and Y. Yamamoto, *Chemistry - A European Journal*, **2011**, 17(29), 8005-8008. (査読有) DOI 10.1002/chem.201101022
 6. Anti-aromatic 16 π Porphyrin Metal Complexes with meso-Alkyl Substituents, T. Kakui, S. Sugawara, Y. Hirata, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chemistry - A European Journal*, **2011**, 17(28), 7768-7771. (査読有) DOI 10.1002/chem.201101061
 7. A Tribute to Professor Kin-ya Akiba on the Occasion of His 75th Birthday, Y. Yamamoto, A. Ishii, *Heteroatom Chemistry*, **2011**, 22(3/4), 205-206 (dedicated to Professor Kin-ya Akiba) (査読有) DOI 10.1002/hc.20732
 8. Reaction of *o*-(HSiR₂)(BMes₂)C₆H₄ with a Fluoride Ion: Fluoride Attack at Silicon and Hydride Transfer from Silicon to Boron to Form F-Si · · · H-B Interaction, A. Kawachi, H. Morisaki, A. Tani, M. Zaima, and Y. Yamamoto, *Heteroatom Chemistry*, **2011**, 22(3/4), 471-475 (dedicated to Professor Kin-ya Akiba) (査読有) DOI 10.1002/hc.20709
 9. Crystallographic and NMR Studies on Species Intermediate Between Haloalkoxyphosphoranes and Alkoxyphosphonium Halides, Y. Yamamoto, K. Nakao, T. Hashimoto, S. Matsukawa, N. Suzukawa, S. Kojima, K-y. Akiba, *Heteroatom Chemistry*, **2011**, 22(3/4), 523-530 (dedicated to Professor Kin-ya Akiba) (査読有) DOI 10.1002/hc.20717
 10. Structure and Dynamic Behavior of Neutral Hexacoordinate Antimony Compounds with Intramolecular Coordination, H. Yamamichi, S. Matsukawa, S. Kojima, K. Ando, Y. Yamamoto, *Heteroatom Chemistry*, **2011**, 22(3/4), 553-561 (dedicated to Professor Kin-ya Akiba). (査読有) DOI 10.1002/hc.20721
 11. A Hypervalent Pentacoordinate Boron Compound with an N-B-N Three-Center Four-Electron Bond, Y. Hirano, S. Kojima, Y. Yamamoto, *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 2123-2131. (査読有) dx.doi.org/10.1021/jo1024656
 12. Demethylation of an Allene Bearing Two Dimethoxythioxanthene Groups by Oxidation via a Vinyl Cation Intermediate, T. Yamaguchi, S. Fuku-en, S. Sugawara, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Australian Journal of Chemistry*, **2010**, 63(12), 1638-1644. (査読有) DOI:10.1071/CH10297
 13. Synthesis, Reactions, and Electronic Properties of 16 π -electron Octaisobutyl-tetraphenylporphyrin (OiBTPP), Y. Yamamoto, Y. Hirata, M. Kodama, T. Yamaguchi, S. Matsukawa, K.-y. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, A. Muranaka, M. Uchiyama, P. Chen, K. M. Kadish, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(36), 12627-12638. (査読有) DOI: 10.1021/ja102817a
 14. Efficient synthesis of tetradecafluoro-4-phenylheptan-4-ol by a Cannizzaro-type reaction and application of the alcohol as a bulky Martin ligand variant for a new anti-apicophilic Phosphorane, X.-D. Jiang, S. Matsukawa, K. Kakuda, Y. Fukuzaki, W.-L. Zhao, L.-S. Li, H.-B. Shen, S. Kojima and Y. Yamamoto, *Dalton Transactions*, **2010**, 39(41), 9823-9829. (査読有) DOI: 10.1039/c0dt00539h
 15. Synthesis and Structures of *o*-(Dihydrosilyl)(dimesitylboryl)benzenes, A. Kawachi, H. Morisaki, M. Zaima, T. Teranishi, Y. Yamamoto, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695(19-20), 2167-2171. (査読有) DOI:10.1016/j.jorganchem.2010.06.007
 16. Formation of Epoxides from Pentacoordinated Organoarsenic Compounds with a β -Hydroxyethyl Group, X.-D. Jiang, S. Matsukawa, Y. Fukuzaki, Y. Yamamoto, *New Journal of Chemistry*, **2010**, 34, 1623-1629. (査読有) DOI:10.1039/C0NJ00035C
 17. Synthesis and Characterization of Monohaloalkoxyarsoranes Bearing a Novel Tridentate Ligand Occupying One Apical and Two Equatorial Sites, H. Yamamichi, S. Matsukawa, and Y. Yamamoto, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2010**, 185, (dedicated to Professor N. Furukawa), 974-982. (査読有) DOI: 10.1080/10426501003772003

18. Synthesis and Structure of Boron Compounds Bearing Tridentate Ligands with 1,3-Bicarbonylbenzene Skeleton, J. Nakatsuji, Y. Yamamoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2010**, *83*, 767-776. (Selected Paper に選出) (査読有) DOI:10.1246/bcsj.20090342
19. Synthesis, Structure and Reactions of Triarylgermyl Anion with α,δ -ambiphilic Character, A. Kawachi, K. Machida, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **2010**, *46(11)*, 1890-1892. (査読有) DOI: 10.1039/b923606f
20. Synthesis, Structure, and Reaction of Tricoordinate Stibine and Tetracoordinate Stiborane, X.-D. Jiang, Y. Yamamoto, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, *695(5)*, 740-746. (査読有) DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.12.009
21. Reactions of [*o*-(Fluorodimethylsilyl)phenyl]lithium with GeCl_2 and SnCl_2 : Preparation of Polyfunctionalized Four-Membered and Five-Membered Cyclic Linkages of Heavier Group 14 Elements, A. Kawachi, K. Machida and Y. Yamamoto, *Organometallics*, **2009**, *28(21)*, 6347-6351. (査読有) DOI: 10.1021/om900694u
22. Synthesis and Structure of Pentacoordinate Hypervalent Boron Compounds Bearing a 1,8-Dimethoxy-10-methylacridinium Skeleton, T. Yano, T. Yamaguchi, and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **2009**, *38(8)*, 794-795. (査読有) DOI: 10.1246/cl.2009.794.

[学会発表] (計 14 件)

1. Yohsuke Yamamoto, The Chemistry of Hypervalent Second Row Main Group Element Compounds and Recent Developments, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10) 2012 年 5 月 25 日, 京都府宇治市 (Plenary lecture)
2. 山本陽介, 超原子価 5 配位及び 6 配位炭素・ホウ素化合物の合成とその後の展開, 第 37 回反応と合成の進歩シンポジウム, 2011 年 11 月 7 日, 徳島市 (特別講演)
3. Yohsuke Yamamoto, Synthesis and Properties of 16 π -electron Porphyrins, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC), Sep. 8, 2011, Bangkok, Thailand (Invited lecture)
4. Yohsuke Yamamoto, Synthesis and Properties of 16 π -electron Porphyrins, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC), Sep. 7, 2011, Bangkok, Thailand (Poster)
5. Yohsuke Yamamoto, 16 π -Electron Porphyrins, The 6th Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Aug. 19, 2011, Higashi-Hiroshima, Hiroshima (invited lecture)
6. 山本陽介, 超原子価 5 配位及び 6 配位炭素・ホウ素化合物の合成とその後の展開, 第 59 回白鷺セミナー, 2010 年 10 月 12 日, 大阪府立大 (大阪府堺市) (招待講演)
7. 山本陽介, 安定な三重項カルベンの合成の試み, 第 45 回ヘテロ原子化学セミナー, 2010 年 9 月 3 日, つくば市, (口頭発表)
8. Yohsuke Yamamoto, Synthesis of Iridium complexes with a Novel Pincer Type Tridentate Ligand and Application to Catalysts for Dehydrogenation of Alkanes, 24th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-24), Jul. 19, 2010, Taiwan, (Poster)
9. 山本陽介, 16 π ポルフィリンの安定化と金属錯体の合成. 特定領域研究「元素相乗系の化学」第 5 回シンポジウム (2010 年 3 月 9 日, 京都府宇治市) (ポスター発表)
10. Yohsuke Yamamoto, Synthesis and Structure of Hypervalent Penta- and Hexacoordinate Carbon and Boron Compounds. Symposium on Creation of Functional Materials (Dec. 3, 2009, Tsukuba) (招待講演)
11. Yohsuke Yamamoto, Synthesis and Properties of 16 π Porphyrins, 第 14 回有機金属および配位化学に関する日韓合同シンポジウム (The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry)(Oct. 9, 2009, Nagoya) (ポスター発表)
12. 山本陽介, 角井 隆功, 菅原 峻, 平田 祐介, 小林 長夫, 橋爪 大輔, 内山 真伸, 村中 厚哉: 16 π ポルフィリンの合成と性質. 第 20 回基礎有機化学討論会 (2009 年 9 月 29 日, 桐生市) (一般講演)
13. 山本陽介, 偶然の発見: 非芳香族性 16 π ポルフィリンの合成とその後の展開. 第 25 回若手研究者のための化学道

場(2009年9月7日,松山市)(特別指南講演)

14. Yohsuke Yamamoto, Isomerization of Pentacoordinate Antimony Compounds by Turnstile Rotation. The 3rd International Symposium on Synergy of Elements, Aug. 29, 2009, Sapporo (一般講演)

[図書] (計1件)

- 1 宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫編、東京化学同人、有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす (現代化学増刊 44) 224(37-48), 2011

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hetero/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 陽介 (YAMAMOTO YOHSUKE)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50158317

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：