

修士学位論文

ペンダントアーム型配位子を有する 新規p-ブロック化合物の合成と その配位子の開発

指導教授 佐藤 総一 准教授

令和3年 1月 6日 提出

東京都立大学大学院

理学研究科 化学 専攻

学修番号 19845402

氏名 伊藤 大地

目次

第一章 緒言	- 5 -
1-1 序論	- 5 -
1-1-1 有機典型元素化学	- 5 -
1-2 超原子価化合物とは	- 8 -
1-2-1 三中心四電子結合	- 8 -
1-2-2 超原子価化合物の特徴	- 10 -
1-3 ペンダントアーム型配位子	- 13 -
1-3-1 ペンダントアーム型配位子とは	- 13 -
1-3-2 ピンサー型配位子とは	- 14 -
1-3-3 ピンサー型配位子を有する遷移金属錯体	- 15 -
1-3-4 ピンサー型配位子を有する第 1 3 族元素化合物	- 17 -
1-3-5 ピンサー型配位子を有する第 1 6 族元素錯体	- 19 -
1-4 カルコゲン元素	- 22 -
1-4-1 カルコゲン元素の性質	- 22 -
1-4-2 カルコゲン元素を含んだ有機化合物	- 23 -
1-5 セレン、テルルを中心原子としたカチオン化合物	- 24 -
1-5-1 カルコゲネニウムカチオンの特徴	- 25 -
1-5-2 カルコゲノニウムカチオンの特徴	- 26 -
1-5-3 パーカルコゲノニウムカチオンの特徴	- 28 -
1-6 セレン、テルルを中心原子としたジカチオン化合物	- 29 -
1-6-1 NHC 類縁体	- 30 -
1-6-2 Pinwheel 型化合物	- 31 -
1-6-3 カルコゲヌラニルジカチオン	- 31 -
1-6-4 ペンダントアーム型配位子を有するカルコゲンジカチオン化合物	- 32 -
1-7 まとめ	- 33 -
1-8 参考文献	- 34 -
第二章 piq 配位子を有するカルコゲノニウム塩の合成	- 38 -
2-1 序論	- 38 -
2-2 結果と考察	- 38 -
2-2-1 piq 配位子の合成	- 38 -
2-2-2 テルロニウム塩[(piq) ₃ Te][I] 96a の合成	- 41 -
2-2-3 セレノニウム塩[(piq) ₃ Se][I] 97a の合成	- 42 -
2-2-4 テルロニウム塩の対アニオン交換	- 45 -

2-2-5	テルロニウム塩 96b の構造.....	- 48 -
2-2-6	UV-Vis 測定、発光測定	- 51 -
2-2-7	テルロニウム塩 96b の DFT 計算	- 57 -
2-3	まとめ.....	- 59 -
2-4	実験項.....	- 59 -
2-5	参考文献.....	- 66 -
第三章	NCN ピンサー型配位子を有する新規高配位化学種の創製.....	- 68 -
3-1	序論.....	- 68 -
3-1-1	テルルを中心原子とした新規ジカチオン化学種の合成検討	- 68 -
3-1-2	インジウムを中心原子とした新規カチオン性化学種の合成検討.....	- 69 -
	-	
3-2	<i>m</i> -ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を有する <i>p</i> -ブロック元素錯体の合成	- 69 -
3-2-1	<i>m</i> -ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン 106 の合成	- 70 -
3-2-2	ジエチルジチオカルバミン酸(dtc)を2つ有するテルル化合物の合成	- 74 -
3-2-3	<i>m</i> -ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有する6配位テルルジカチオン化合物の合成検討.....	- 75 -
3-2-4	<i>m</i> -ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有する6配位インジウム化合物 116 の合成検討.....	- 80 -
3-3	<i>m</i> -ビス(2-ピリジル)フェニル配位子とその誘導体の開発.....	- 81 -
3-3-1	<i>m</i> -ビス(2-ピリジル)フェニル配位子の合成	- 81 -
3-3-2	[1] dpb-H 120 のリチオ化検討.....	- 83 -
3-3-3	[2] dpb-H 120 の選択的ヨウ素挿入反応.....	- 85 -
3-3-4	[3] dpb-NH ₂ 誘導体 127 の合成.....	- 87 -
3-3-5	[4] アライン中間体を經由した dpb-I 誘導体の合成	- 90 -
3-4	まとめ.....	- 93 -
3-5	実験項.....	- 94 -
3-6	参考文献.....	- 106 -
総括	- 108 -	
謝辞	- 109 -	

第一章 緒言

1-1 序論

1-1-1 有機典型元素化学

化学という学問域の中の一つである有機化学は、有機化合物の構造・物性・反応性だけでなく、それらが有する機能性の探索、ならびにその応用を取り扱う分野である。有機化合物の骨格は主に炭素、酸素、窒素などの第2周期元素から構成されている。また、炭素-炭素、もしくは炭素-第2周期元素結合エネルギーが比較的大きな値をとることから、安定な化合物として合成可能である。それゆえ、これまでに多種多様な有機化合物が合成されてきた。一方、元素の中には典型元素と呼ばれる元素群が存在し、元素の周期表の第1, 第2および第12~18族

Table 1-1-1-1 13~17族の典型元素の基本的性質

族 周期	13	14	15	16	17
2	0.84 800.6 ₅B 26.7 2.04	0.76 1086.5 ₆C 153.9 2.55	0.71 1402.3 ₇N 7 3.04	0.66 1313.9 ₈O 141 3.44	0.57 1681.0 ₉F 328 3.98
3	1.21 577.5 ₁₃Al 42.5 1.61	1.11 786.5 ₁₄Si 133.6 1.90	1.07 1011.8 ₁₅P 72 2.19	1.05 999.6 ₁₆S 200 2.58	1.02 1251.2 ₁₇Cl 349.0 3.16
4	1.22 578.8 ₃₁Ga 28.9 1.81	1.20 762 ₃₂Ge 119 2.01	1.19 947.0 ₃₃As 78 2.18	1.20 941.0 ₃₄Se 195.0 2.55	1.20 1139.9 ₃₅Br 324.6 2.96
5	1.42 558.3 ₄₉In 28.9 1.78	1.39 708.6 ₅₀Sn 107.3 1.96	1.39 834 ₅₁Sb 103.2 2.05	1.38 869.3 ₅₂Te 190.2 2.10	1.39 1008.4 ₅₃I 295.2 2.66
6	1.45 589.4 ₈₁Tl 19.2 1.62	1.46 715.6 ₈₂Pb 35.1 2.33	1.48 703.0 ₈₃Bi 91.2 2.02	1.40 812.1 ₈₄Po 183.3 2.0	1.50 920 ₈₅At 270 2.2

a	b
fE	
c	d

- a : 共有結合半径 (Å)
- b : 第一イオン化エネルギー (kJ / mol)
- c : 電子親和力 (kJ / mol)
- d : Paulingの電気陰性度
- E : 元素記号
- f : 原子番号

の元素で、全ての非金属元素と亜鉛やアルミニウムなどを含む一部の金属元素から構成されている。また、特に第13~18族元素のことをp-ブロック元素とも呼ぶが、これはこれら元素が持つ電子が収容される最高エネルギー準位の軌道がp軌道であることからこの名が付けられて。第2周期のp-ブロック元素の化学は従来から研究が盛んに行われてきたが、第3周期以降のp-ブロック元素に関しては、化合物の不安定さなどから合成が困難であったため、それら研究と比較すると歴史が浅い。しかしながら、近年では実験技術の向上からその取り扱いが容易となり、これまで不安定とされてきたケイ素-ケイ素二重結合やリン-リン二重結合を有した化合物が単離されるなど、様々な化学種の創製が可能となってきた。加えて、炭素を中心とした有機化合物では起こり得ない高周期p-ブロック元素特有の様々な異常な性質に注目が集まっている。

第13族から第17族までの元素の基本的性質をまとめるとのようになる(Table 1-1-1-1)¹。

各元素の右上には第一イオン化エネルギーを記載した。同族元素同士で比較すると、周期が大きくなるほど第一イオン化エネルギーが減少する傾向がみられる。また同周期元素同士で比較すると、族が大きくなるほど第一イオン化エネルギーが増加する傾向がみられるが、第2~4周期では、第15族元素のほうが、第16族元素よりも値が大きかった不規則な変化がみられる。これは16族元素では、1つのp軌道に2電子を収容することによる電子反発があり、電子を放出しやすいためである。第2周期元素ではこのような傾向ははっきりと表れるが、第3周期以降の元素ではその傾向はより小さく表れる。

次に各元素の左下に記載した電子親和力に着目する。基本的に同族元素同士で比較した第一イオン化エネルギーと同様の傾向を示すことが期待されるが、第17族の第2、3周期元素であるフッ素と塩素を比較すると、塩素の方が電子親和力が高いといった変化がみられる。これは、塩素の原子価軌道である3p軌道のほうが塩素の原子価軌道である2p軌道よりも空間的に広く、電子を受け取った際の電子反発による不安定さの寄与の方が、2p軌道のエネルギー準位の低さに基づくフッ素の安定化の寄与よりも大きいためである。

次に、高周期典型元素化合物にみられる結合の特徴について述べる。第2周期元素が結合を形成する際、原子価軌道の混成が起きることは知られている。しかしながら、第3周期以降の典型元素では、ns軌道とnp軌道の大きさにかかりの

差が生じ、両者のエネルギーの差が広がるため、軌道の混成は起こりにくくなり、本来の電子配置を維持しようとする。第 15, 16 族元素の原子価軌道の大きさを Figure 1-1-1-1 に示した²。

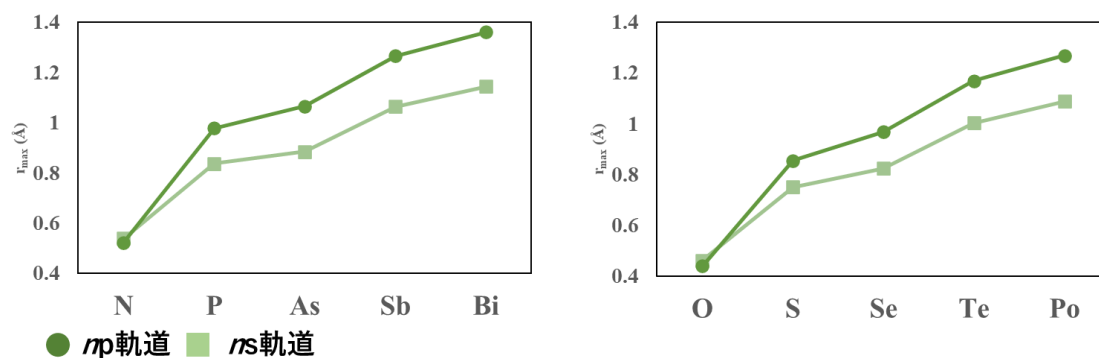


Figure 1-1-1-1 15, 16 族元素の原子価軌道の大きさ

原子価軌道の混成が起こりにくいことによって、化合物の構造に変化が生じる。たとえば、第 16 族元素の水素化物を比較すると、水 **1** の H-O-H 角は 105° であるが、周期が大きくなるほど対応する結合角が小さくなり、水素化テルル **4** の H-Te-H 角は 90° と小さくなる。これは、テルルの基底状態での電子配置を保つことにより、2つの 5p 軌道を用いて水素との結合を形成し、5s 軌道と 5p 軌道に非共有電子対を収容しているためである(Figure 1-1-1-2)³。

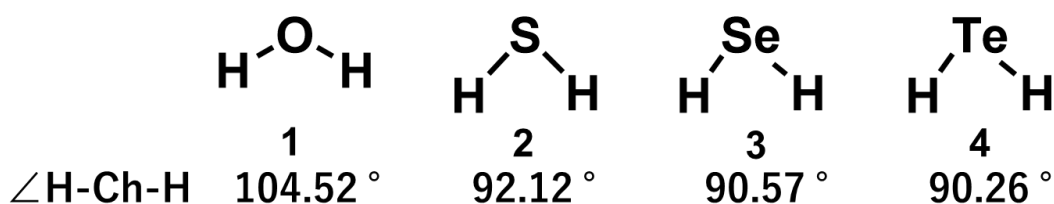


Figure 1-1-1-2 ChH₂ の H-Ch-H 角 (Ch = O, S, Se, Te)

さらに第三周期以降の有機典型元素化合物には同原子間の結合が形成しづらく、そして不飽和結合が不安定という特徴がある。例えば同原子(E)の単結合 E-E についてその結合エネルギー実測値を比較すると、C-C 結合が 346 kJ/mol に比べ、Si-Si 結合は 222 kJ/mol となっている。また理論計算にて二重結合 E-E の π 結合エネルギーを比較すると、C-C 二重結合は 272 kJ/mol であるのに対し、Si-Si 二重結合は 105 kJ/mol となっていることから、その傾向がみてとれる⁴。

これらの違いにより、第3周期以降の典型元素で構成された化合物は、炭素を中心とした化合物の性質とは異なった性質をもつようになる。

1-2 超原子価化合物とは

超原子価化合物とはオクテット則をもとに、中心原子の価電子が9個以上の典型元素化合物を指す⁵。超原子価化合物を分類・表記する方法として、 $N-X-L$ 表記法が用いられる⁶。 X は中心原子、 N は中心原子 X が有する価電子数、 L は配位数を表している。例えば、六フッ化硫黄**5**を $N-X-L$ 表記法を用いて表現する場合、 $[12-S-6]$ となる。本論文ではこの表記法に倣う。このようにオクテット則を超えた価電子を軌道に収容するために、次の2つの方法が提案され、分子の種類によって場合分けされ、用いられてきた。

1. 空のd軌道がs軌道やp軌道と混成した dsp^3 や d^2sp^3 軌道に、電子が収容され原子価拡大が起きる。
2. 結合をイオン性の相互作用とみなす。

しかし、計算化学の進歩によって、典型元素のs, p軌道のd軌道との混成は、極めて起こりにくいことが示されたため⁷、現在では2の考えが受け入れられている。特にその改良型として提唱された三中心四電子結合による説明が支持されている^{8,9}。

1-2-1 三中心四電子結合

三中心四電子結合とは、3つの原子(中心)の軌道同士が相互作用することによって生じる結合様式のことである⁴。ここでは、三ヨウ化カリウム $[I-I-I][K]$ **6**の陰イオン $[I-I-I]^-$ を例に挙げて、その結合形態について説明する。中心のヨウ素原子は2つの結合と3つの非共有電子対が存在し、合計10個の価電子が存在するため、 $[10-I-2]$ 型の超原子価化合物と言える。分子の構造は、3つのヨウ素原子が同一直線上に並んでおり、中心ヨウ素原子の3つの非共有電子対はエクソリアル位に位置している。 $[I-I-I]^-$ の分子軌道は、各ヨウ素原子のp軌道が σ 型

に相互作用することによって形成され、Figure 1-2-1-1 のように結合性軌道、非結合性軌道、反結合性軌道に分裂すると考える。

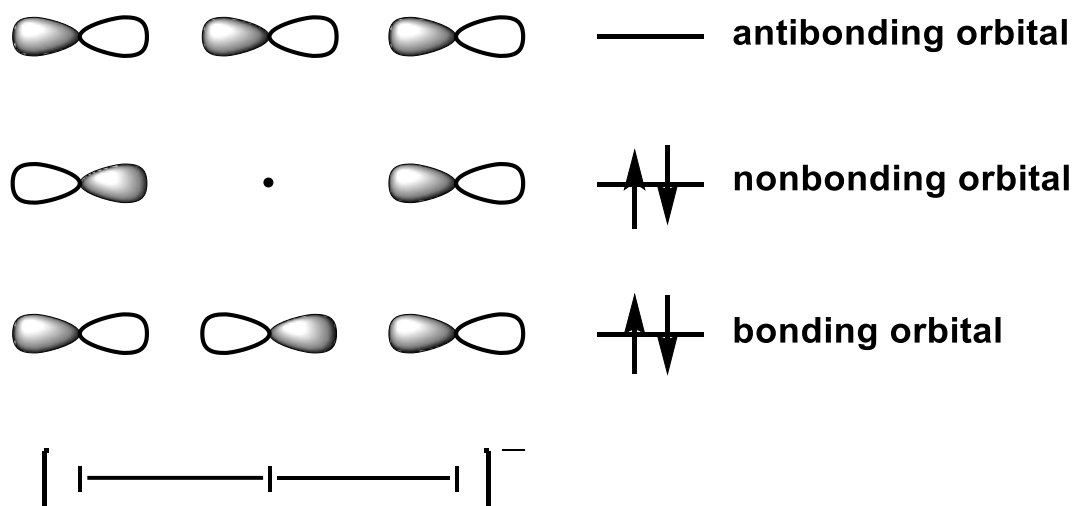


Figure 1-2-1-1 三中心四電子結合の分子軌道

これら軌道のうち2つの軌道に2個ずつ、計4つの電子が収容されるため、三中心四電子結合と呼ばれる。また中心原子上に節面があり、両端の原子の軌道のみから構成される非結合性軌道に2つの電子が収容されるため、ヨウ素分子の結合距離(2.67 Å)と比較して2.82, 3.10 Åと11%ほど伸長しており、両端原子が負電荷を帯び、中心原子が若干正電荷を帯びる。なお、[I-I-I]の結合距離に差が生じているのは、対カチオン(K^+)の存在によって容易に分極し、一方の結合が他

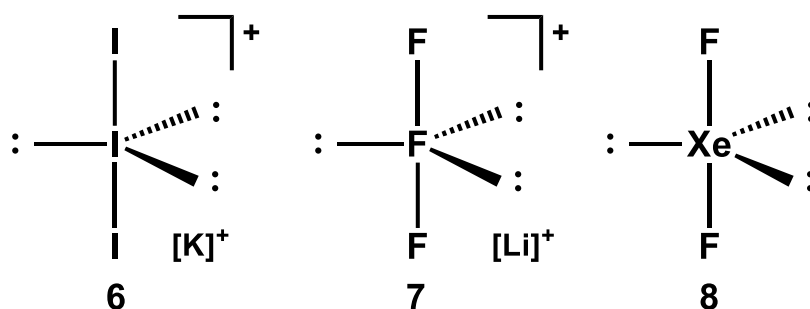


Figure 1-2-1-2 [10-X-2]型の超原子価化合物

方よりも短くなるためである。同様の分子軌道を構成すると考えられる分子と

して、他にも三フッ化リチウム **7**、二フッ化キセノン **8** が挙げられる(Figure 1-2-1-2)。

1-2-2 超原子価化合物の特徴

5 配位超原子価化合物の構造として、正方錐(SP)構造や長方錐(RP)構造が知られているが、一番多く存在している構造は三方両錐(TBP)構造である⁵。5 配位以外にも 3 配位や 4 配位の超原子価化合物も報告されているが、非共有電子対を置換基とみなした場合、TBP 構造と考えることができる。TBP 構造は平面三角形部分を構成するエカトリアル結合と、その平面から垂直に伸びるアピカル結合によって成り立っている。理想的な TBP 構造は中心原子とアピカル位に位置する配位子が成す結合角が 180° であり、中心原子とエカトリアル位に位置する配位子が成す結合角が 120° であることから、この超原子価化合物の結合様式としてエカトリアル結合は sp^2 混成軌道、アピカル結合は三中心四電子結合により形成されていると考えられる(Figure 1-2-2-1)。

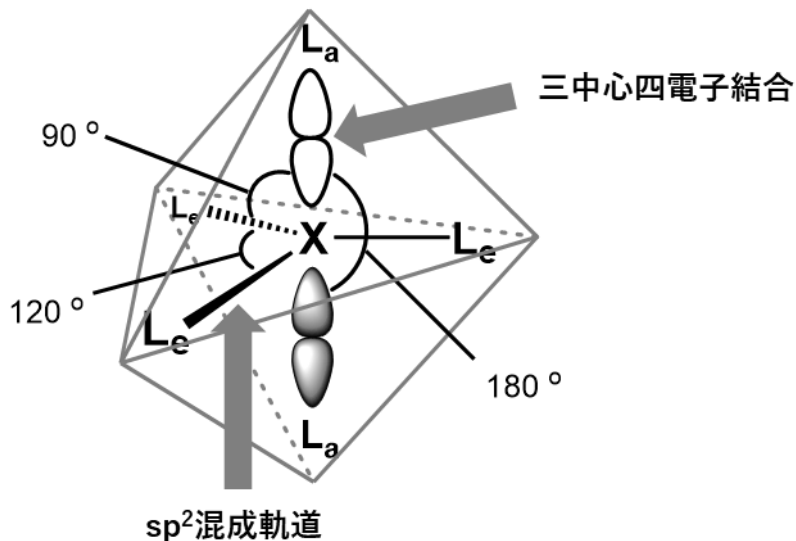


Figure 1-2-2-1 TBP 構造とその結合様式

そして、TBP 構造ではエカトリアル位上の配位子は 2 つの配位子としか 90° の角度で隣接していないのに対し、アピカル位上の配位子は、3 つのエカトリアル位上の配位子と 90° の角度で隣接しているため、より立体的に混雑している。加えて、アピカル結合は三中心四電子結合によって形成されているため、上述した

ようにアピカル位の配位子はより負電荷を帯びやすい。そのため、立体的に小さくて電子求引性の大きい配位子がアピカル位に優先的に配置されることが知られている。このような性質をアピコフィリシティ(apicophilicity)という。ここで、メチルテトラフルオロホスホラン(CH_3PF_4) **9** を 5 配位超原子価化合物の例として挙げる(Figure 1-2-2-2)⁴。

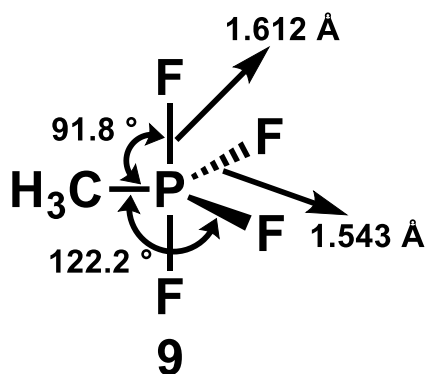


Figure 1-2-2-2 CH_3PF_4 **9** の構造

構造は理想的な TBP 構造に近い。そして、メチル基がエカトリアル位に位置し、電気陰性度が高いフッ素原子がアピカル位に位置しており、アピコフィリシティに準じている。加えて、アピカル結合の方がエカトリアル結合よりも、同様の原子で構成されているにもかかわらず伸長している。これは三中心四電子結合という弱い結合に起因する。

また 5 配位超原子価化合物の構造と安定性についてまとめた **Mutterties** 則が知られている¹⁰。アピコフィリシティと類似した点があるが、以下にその詳細を述べる。

1. 電気陰性な配位子はアピカル位を占める傾向にあり、電気陽性な配位子はエカトリアル位を占める傾向にある。
2. 非共有電子対は常にエカトリアル位を占める。
3. 電子陽性な p-ブロック元素を中心原子とした超原子価化合物はより安定である。
4. 5 員環を形成する配位子を導入することにより、TBP 構造は安定化できる。

6 配位超原子価化合物の一般的な構造は、八面体(Oh)構造である(Figure 1-2-2-3)。

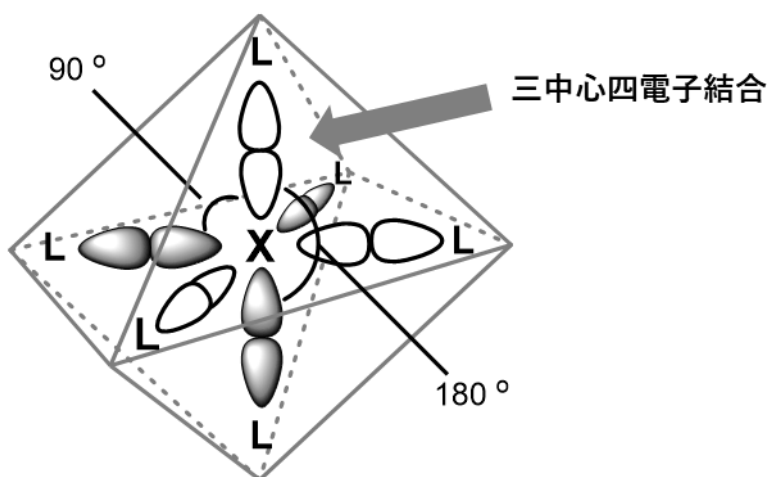


Figure 1-2-2-3 O_h 構造とその結合様式

中心の p-ブロック元素 X が有する 6 つの結合は全て等価であり、その結合様式は 3 組の三中心四電子結合であると考えられる。また、Figure 1-2-1-1 で示した従来の三中心四電子結合の分子軌道に、X の s 軌道が関与することで、Figure 1-2-2-4 で示すような分子軌道となる。この分子軌道モデルを *extended Rundle-Musher Model* という¹¹。

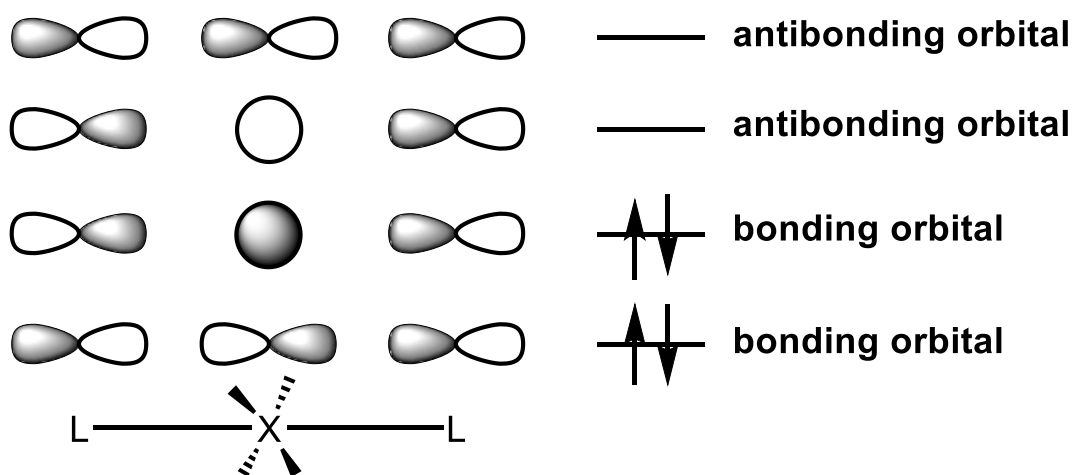


Figure 1-2-2-4 三中心四電子結合の分子軌道(6 配位超原子価化合物の場合)

1-3 ペンダントアーム型配位子

1-3-1 ペンダントアーム型配位子とは

主に炭素で構成されるアーム部位の先端にドナー部位を有する、2座もしくは

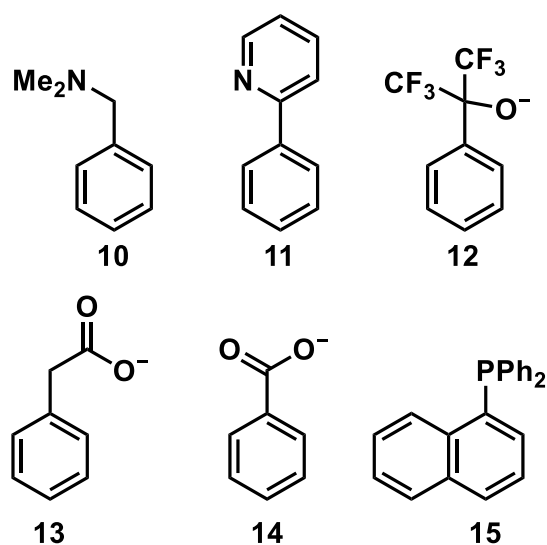


Figure 1-3-1-1 二座ペンダントアーム型配位子の例

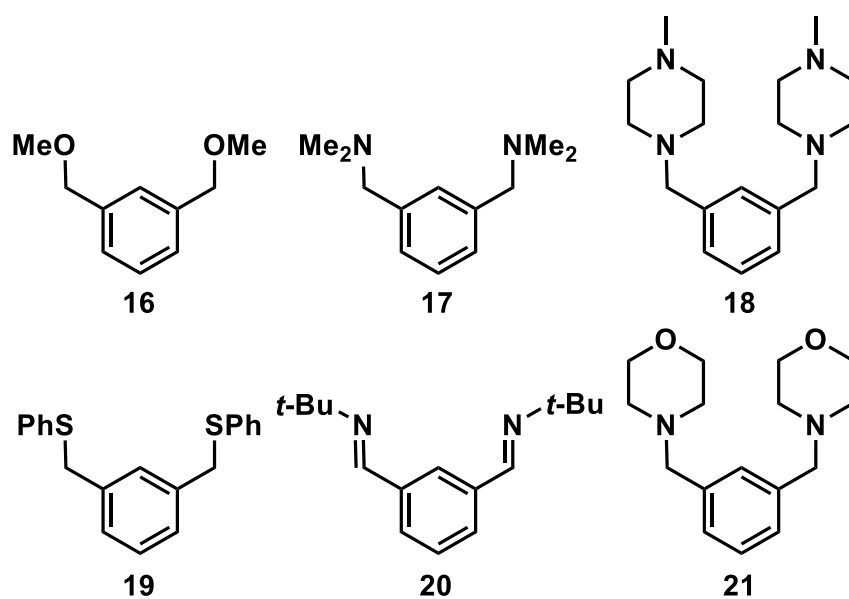


Figure 1-3-1-2 三座ペンダントアーム型配位子の例

は3座配位子を、“ペンダントアーム型配位子”と呼ぶ。現在、様々なペンダントアーム型配位子が開発されており、p-ブロック元素に導入した例が報告されている。その配位子の一部を(Figure 1-3-1-1, Figure 1-3-1-2)に示す¹²⁻²²。

また、p-ブロック元素を中心原子とした不安定なカチオン性化学種に対し、ペンダントアーム型配位子を用いることにより、安定なカチオン性超原子価化合物の単離例が数多く報告されている。例えば、 sp^3 炭素と求核剤によって起こる S_N2 反応での遷移状態は、[10-C-5]型の超原子価状態である(Figure 1-3-1-3 上部)。このように炭素原子を中心原子とした超原子価状態は極めて不安定であるが、ペンダントアーム型配位子による分子内配位の安定化によって、5配位炭素化合物**22**が合成・単離が行われている。中心原子は sp^2 混成軌道を形成したカルボカチオンであり、炭素上の空のp軌道に対し2つの酸素原子が配位することによって、三中心四電子結合が形成され、安定化されている(Figure 1-3-1-3 下部)²³。

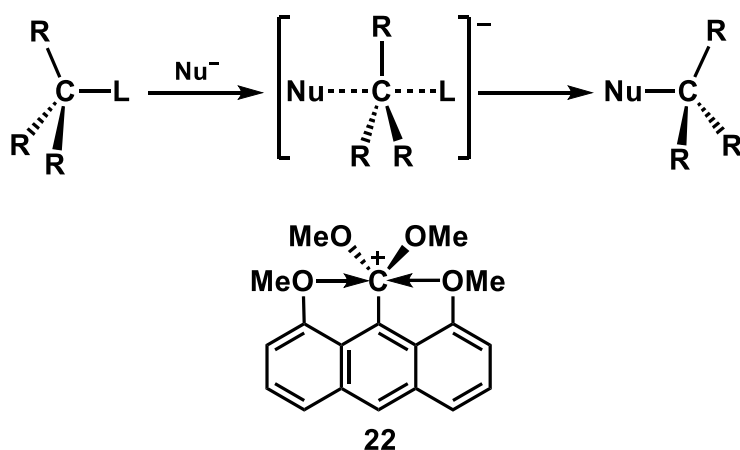


Figure 1-3-1-3 S_N2 反応での遷移状態(上部)と超原子価 5 配位化合物 **22**(下部)

1-3-2 ピンサー型配位子とは

ピンサー型配位子とは、中心原子が主にアニオン性のドナーとなる炭素原子であり、中心原子に隣接する2つの原子が主に中性のドナーとなる窒素原子やリン原子で構成された、アニオン性 *meridional* 型三座配位子の総称である(Figure 1-3-2-1 左)。つまり、3つの配位原子が同一平面上の3方向から結合を形成する

ことから、「挟む」を意味する「ピンサー」が名前に付けられている²⁴。この3つの配位原子の違いを明瞭に表すため、原子を3つ横に並べて記述する方法が一般的である。例えば、中心原子が炭素原子、2つの隣接原子が窒素原子であった場合、NCNと表現できる。現在では、多くのピンサー型配位子が開発されており、隣接原子がリン原子となったPCP型や、中心原子が中性の窒素原子となったNNN型などが存在している。これらピンサー型配位子の特徴として、金属原子に対して2つ隣接原子が配位することによって、2つのキレート環を形成するため、分子全体の剛直性が増し、熱力学的安定化の寄与が得られる。また、アーム部位を変更することで、配位挟角が調節できるといった立体的制御が可能となる。加えて中心の芳香環に置換基を導入すれば、電子的制御も可能となる (Figure 1-3-2-1 右)^{25,26}。

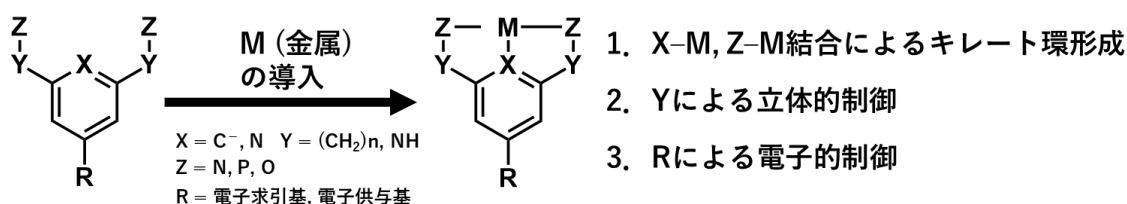
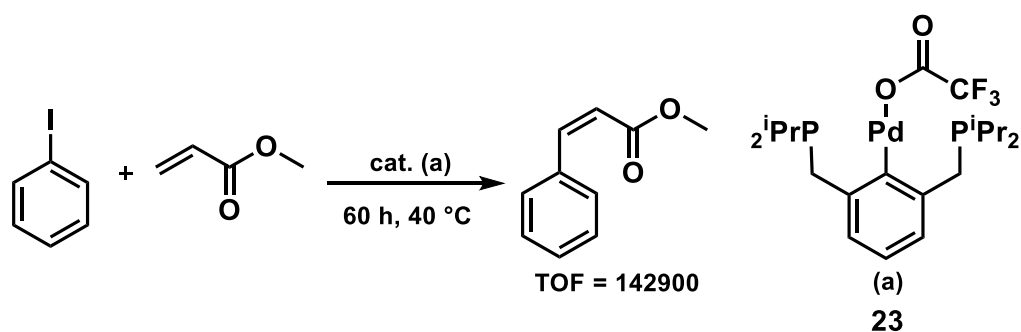


Figure 1-3-2-1 ピンサー型配位子の特徴

1-3-3 ピンサー型配位子を有する遷移金属錯体

ピンサー型配位子は、遷移金属と容易に錯形成し、2つのキレート環を形成す

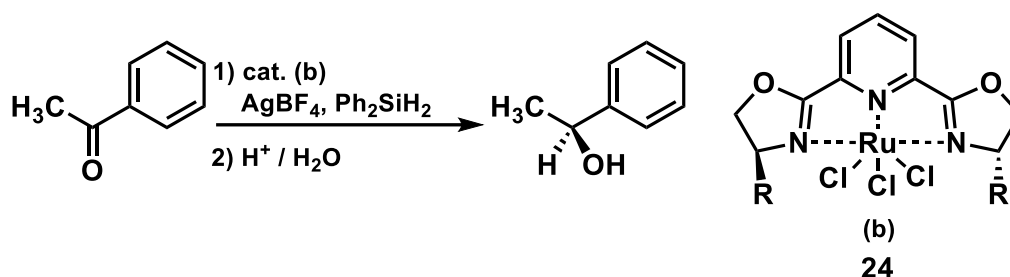


Scheme 1-3-3-1 PCP ピンサー型配位子を有するパラジウム触媒 **23** を用いた

溝呂木-ヘック反応

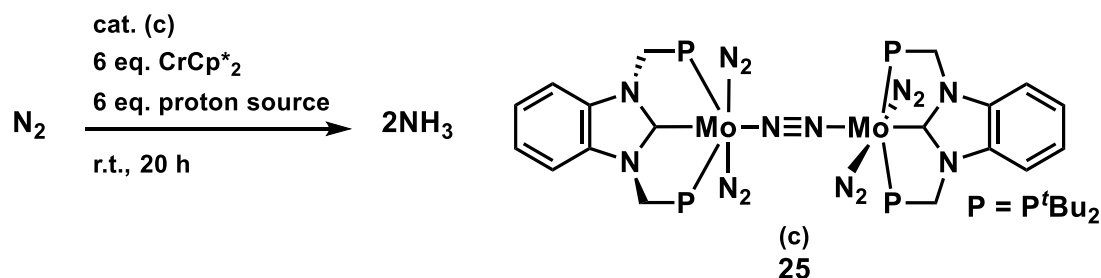
ることにより起因する高い安定性を有することが知られている。これまでに、Pt, Ru, Ir, Pd などの遷移金属を挟んだ錯体の、触媒反応に関する研究が盛んに行われてきた。例えば、クロスカップリング反応として有名な溝呂木-ヘック反応は、パラジウム触媒存在下、置換オレフィンとアルキンとを反応させる反応である。この溝呂木-ヘック反応において、PCP ピンサー型配位子を有したパラジウム錯体 **23** が高い触媒活性を示す(Scheme 1-3-3-1)²⁷。

また、ピンサー型配位子の構造によりこれら遷移金属錯体 C₂ 対称な不斉反応場を形成する。そして、アーム部位および隣接原子に嵩高い置換基を導入すれば、立体障害によるアーム部位の回転が阻害される。そのため、不斉触媒として機能する可能性がある。一例として、NNN ピンサー型配位子を有したロジウム錯体 **24** は、アセトフェノンの不斉ヒドロシリル化反応において優れた触媒活性を示し、対応する還元体が最高収率 91%、94% ee で得られる(Scheme 1-3-3-2)²⁸。



Scheme 1-3-3-2 不斉ヒドロシリル化反応

近年、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)によって安定化された、PCP ピンサー型配位子を有するモリブデン錯体 **25** が合成された。この錯体を触媒として室温常圧下で窒素ガス、還元剤(CrCp*₂, Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子)、



Scheme 1-3-3-3 窒素固定に対して触媒活性を有するモリブデン錯体 **25**

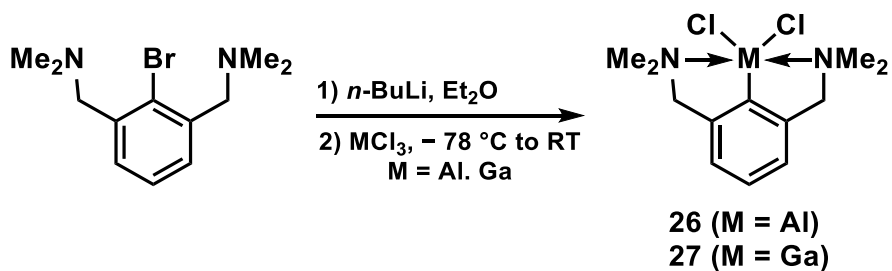
プロトン源と作用させることで、アンモニアが合成できることが明らかになった(Scheme 1-3-3-3)²⁹。

その他にもアルカンの脱水素化反応^{30,31}において、低分子の活性化といった触媒作用を発現する。以上より、ピンサー型配位子を安価かつ効率的に合成することができれば、有機典型元素化学分野においても有用であると考えられる。

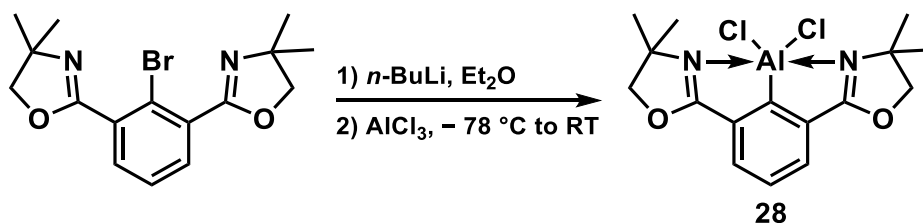
1-3-4 ピンサー型配位子を有する第13族元素化合物

ピンサー型配位子で挟み込む金属が典型元素となった化合物の報告例は、遷移金属の場合よりも数が限られ、高周期になるほど報告例が少なくなっていく。いずれの化合物においても、電子不足な典型元素に対し、隣接原子上の非共有電子対による σ 供与が起き、両原子間で静電相互作用が発生することによって、熱力学的に安定化している。本修士論文では、高周期第13族元素と第16族元素にスポットを当てて紹介していく。

一般的に第13族元素は平面3配位構造を有し、空のp軌道がその面に対し垂直となるように位置している。そのため、ピンサー型配位子を導入した場合、空のp軌道に2つの隣接原子が配位し、アキシアル位に三中心四電子結合が形



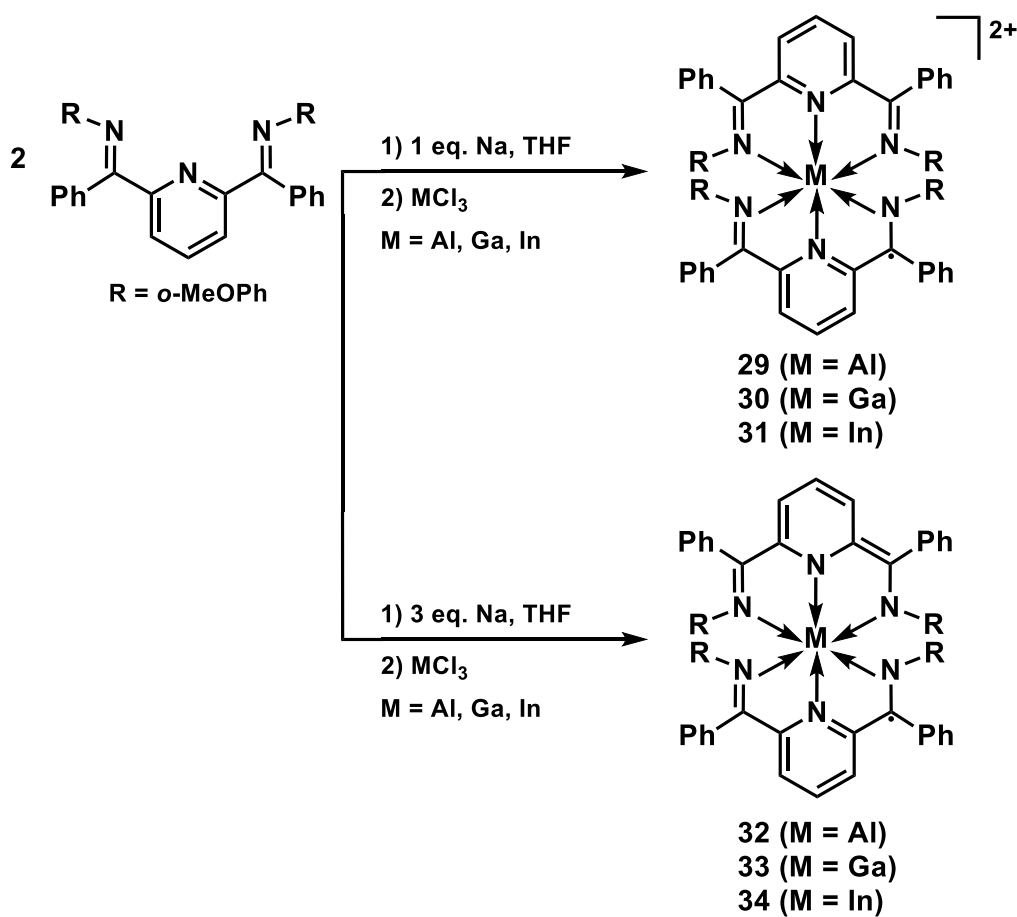
Scheme 1-3-4-1 5配位第13族元素化合物の合成例1



Scheme 1-3-4-2 5配位第13族元素化合物の合成例2

成した 5 配位錯体が合成されている^{18,19,32-34}。ピンサー型配位子の中心原子上が炭素の場合、有機リチウム試薬によって炭素上のプロトンをリチオ化し、第 1 3 族元素に対し求核攻撃することによって合成しているものがほとんどである (Scheme 1-3-4-1, Scheme 1-3-4-2)^{33,34}。

また、ピンサー型配位子を 2 つ有した 6 配位第 1 3 族元素化合物も報告されている^{35,36}。NNN ピンサー型配位子であるビス(イミノ)ピリジン配位子はレドックス活性な配位子であり、これを有する第 1 3 族元素化合物は、金属ナトリウムによって容易に還元され、混合原子価(MV)状態となる(Scheme 1-3-4-3)³⁵。



Scheme 1-3-4-3 様々な電荷状態を持つ第 1 3 族元素化合物

1-3-5 ピンサー型配位子を有する第16族元素錯体

ピンサー型配位子を有するカルコゲン化合物は、隣接する酸素原子との結合を形成し、テルリド種に分類されるか、もしくはカルコゲネニウムカチオン種に分類される。カルコゲネニウムカチオンとはカルコゲン化合物の中で1配位のものに該当し、本来は非常に反応性が高く不安定な化学種であるが、2つの隣接原子によるカルコゲン元素への分子内相互作用によって安定化している(Figure 1-3-5-1)^{14,37-40}。

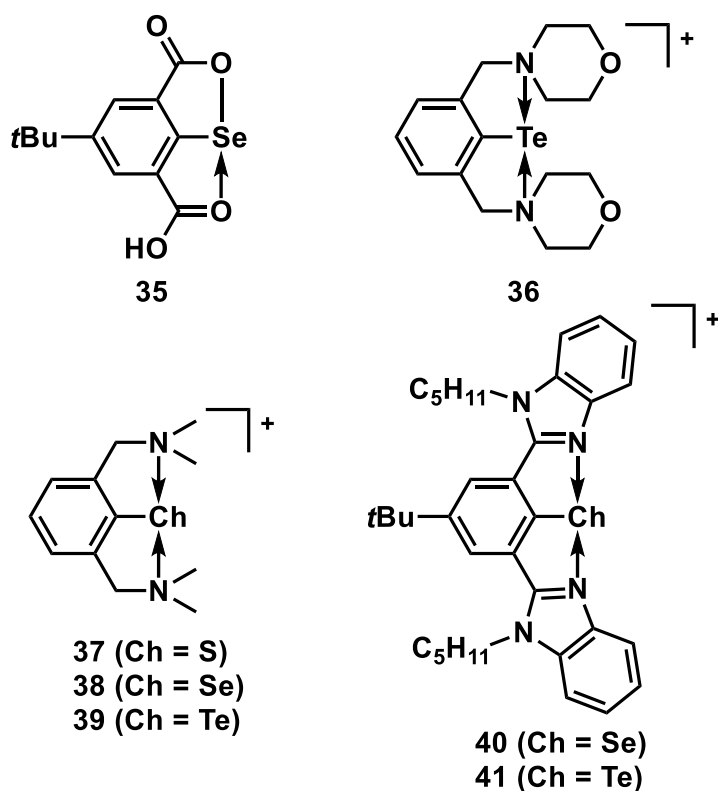
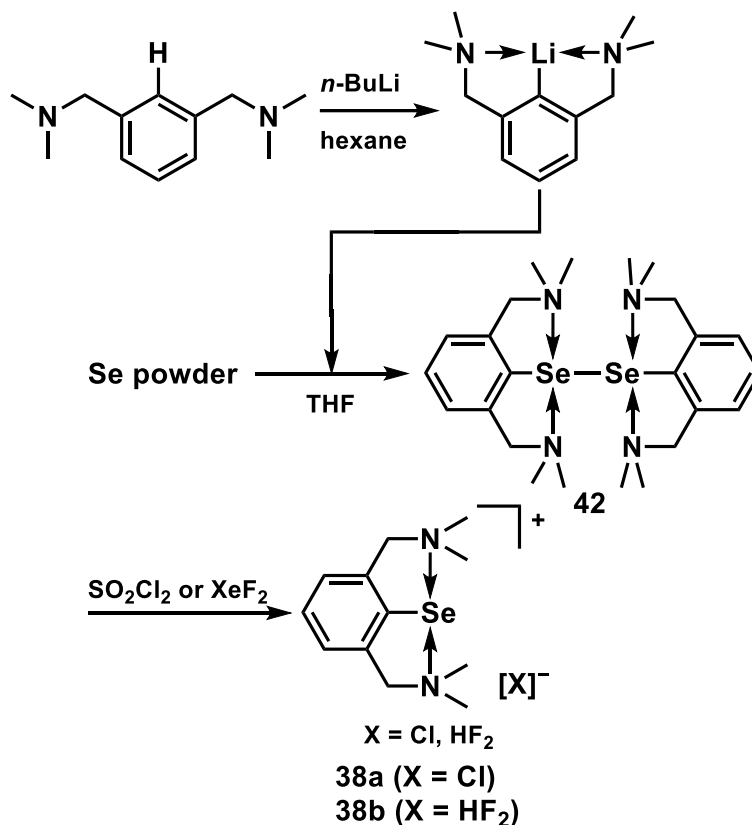


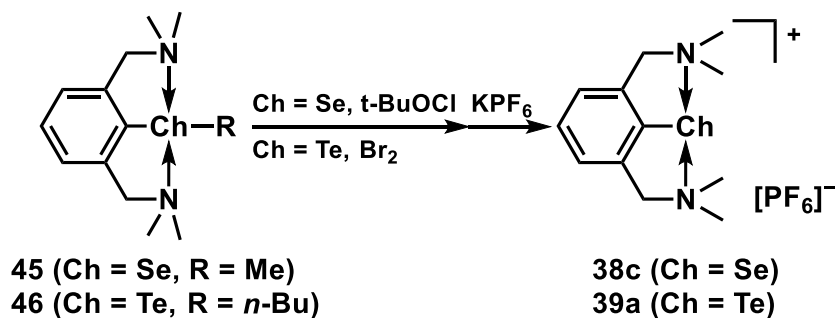
Figure 1-3-5-1 ピンサー型配位子を有する第16族元素化合物の例

これら化合物の合成にはいくつかの手法が存在する。1つ目としてジセレニドを経由した合成法が報告されている(Scheme 1-3-5-1)^{41,42}。まずピンサー型配位子に対し *n*-ブチルリチウムを作用させ、オルト位をリチオ化し、その後セレン粉末と反応させることで、リチウム原子とセレン原子が交換しジセレニド **42** が合成できる。そして塩化スルフリルや2フッ化キセノンを作用させセレン-セレン結合が解離することで、対応するセレネニウムカチオン **38a**, **38b** が得られる。



Scheme 1-3-5-1 ジセレニドを経由したセレネニウムカチオン **38a**, **38b** の合成

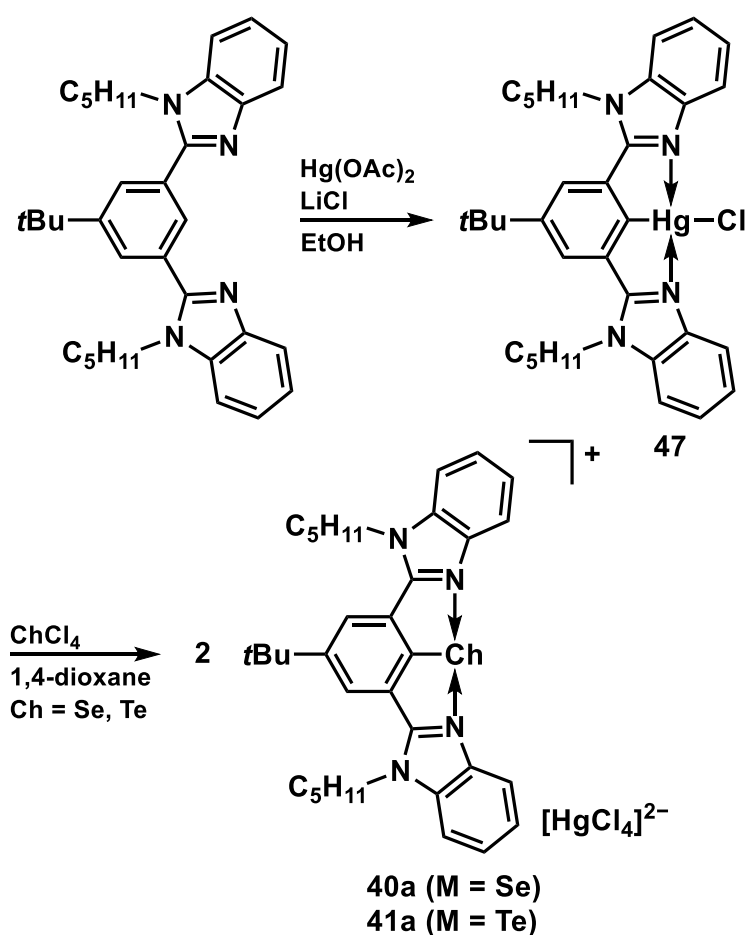
2つ目として、カルコゲニドを経由した合成法が報告されている(Scheme 1-3-5-2)³⁸。ピンサー型配位子から調整した有機リチウム試薬とメチルセレノシアネート(MeSeCN) **43** もしくはノルマルブチルテレンシアネート($n\text{-BuTeCN}$) **44** を反応させカルコゲニド **45**, **46** を合成し、次亜塩素酸 tert-ブチルを作用させること



Scheme 1-3-5-2 カルコゲニドを経由したカルコゲネニウムカチオンの合成

で、カルコゲン元素上の脱アルキル化反応によって対応するカルコゲネニウムカチオン **38c**, **39a** が得られる。

3つ目として有機水銀試薬を調整する手法が挙げられる(Scheme 1-3-5-3)⁴⁰。ピンサー型配位子に対し酢酸水銀(II)、次いで塩化リチウムを作用させることで、炭素-水銀結合を形成し、四塩化セレンもしくは四塩化テルルと反応することでトランスメタル化が進行し対応するカルコゲネニウムカチオン **40a**, **41a** が得られる。



Scheme 1-3-5-3 有機水銀試薬 **47** とカルコゲン元素とのトランスメタル化反応

1-4 カルコゲン元素

1-4-1 カルコゲン元素の性質

カルコゲン元素とは、第 16 族元素(硫黄、セレン、テルル、ポロニウム、リバモリウム)の総称である。また、酸素や放射性元素であるポロニウム、リバモリウムを除外して、硫黄、セレン、テルルの 3 つの元素をカルコゲン元素と呼ぶことが一般的である。カルコゲン元素は酸素とは異なる性質を有している。例えば、高周期になるにつれて、原子の大きさが増大し、電気陰性度が減少することによって、次のような性質が発現する⁴³。

1. 水素化物の熱力学的安定性が減少する。
2. 単体の金属性が増加する。つまり酸化物はイオン性を有し、塩酸と反応し塩化物が生じる。
3. 融点が増加する。
4. SeBr_6^{2-} , TeBr_6^{2-} のような陰イオン性錯体をつくる傾向が増大する。

その他にも三中心四電子結合を形成しやすいといった性質がある。次ページにカルコゲン元素の基本的な性質について示す^{2,44-46}。

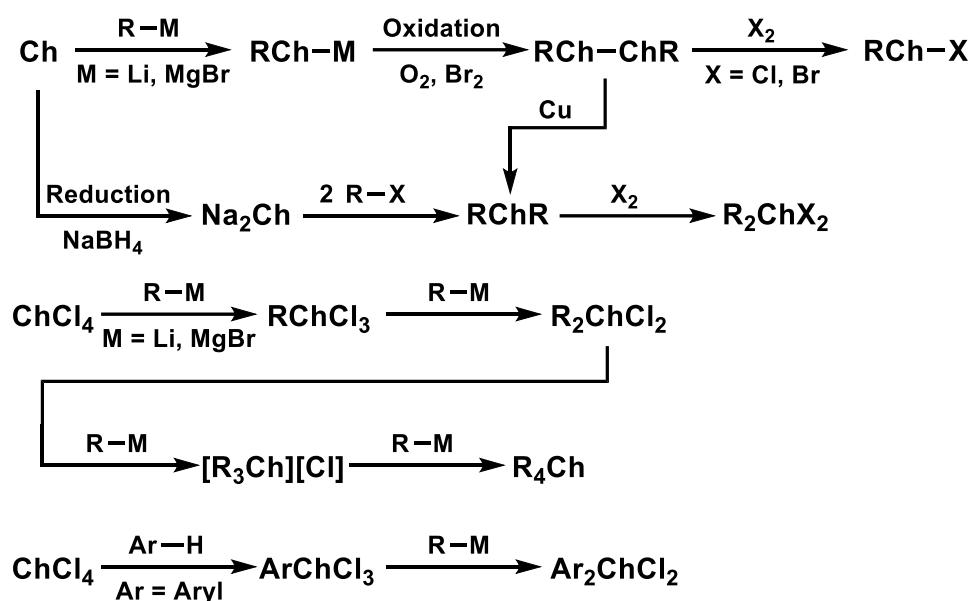
カルコゲン元素に属する NMR 測定可能な核種は、 ^{33}S , ^{77}Se , ^{123}Te , ^{125}Te である。 ^{33}S の核スピン(I)は $3/2$ で天然存在比が 0.75% と比較的 low、 ^{13}C NMR よりも感度が低いため、測定例に限られる。 ^{77}Se の核スピン(I)は $1/2$ で天然存在比が 7.65% あり、NMR 測定上特に問題はない。 ^{125}Te も同様に $I=1/2$ で天然存在比が 7.14% あるため、 ^{13}C NMR よりも感度よく測定することができる。また ^{123}Te も NMR 測定可能であるが、天然存在比が 0.91% と低く、 ^{125}Te と比較して感度はおよそ $1/10$ に下がるため、一般的には感度の高い ^{125}Te が用いられる。

Element	S	Se	Te
原子番号	16	34	52
原子量	32.06	78.971	127.60
天然同位体(存在比)	³² S (95.02) ³³ S (0.75) ³⁴ S (4.21) ³⁶ S (0.02)	⁷⁴ Se (0.88) ⁷⁶ Se (8.95) ⁷⁷ Se (7.65) ⁷⁸ Se (23.51) ⁸⁰ Se (49.62) ⁸² Se (9.39)	¹²⁰ Te (0.10) ¹²² Te (2.60) ¹²³ Te (0.91) ¹²⁴ Te (4.82) ¹²⁵ Te (7.14) ¹²⁸ Te (31.69) ¹³⁰ Te (33.80)
核スピン (<i>I</i>)	3/2 (³³ S)	1/2 (⁷⁷ Se)	1/2 (¹²³ Te), 1/2 (¹²⁵ Te)
電子配置	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[Ar:3d ¹⁰] 4s ² 4p ⁴	[Kr:4d ¹⁰] 5s ² 5p ⁴
共有結合半径 (Å)	1.05	1.20	1.38
ファンデルワールス半径 (Å)	1.89	1.82	1.99
第一イオン化エネルギー (kJ/mol)	999.6	941.0	869.3
電気陰性度 (Pauling)	2.58	2.55	2.1
単結合エネルギー: C-E (kJ/mol)	272	242	

1-4-2 カルコゲン元素を含んだ有機化合物

カルコゲン元素は-2 価から+6 価までの様々な原子価をとり、多様な化合物が合成されている。ここでは、テルル、セレンを例にとって、それらの一般的な合成法について説明する(Scheme 1-4-2-1)^{4,47}。単体セレン、テルルや四塩化物を出発物質として有機セレン、テルル化合物を合成する。2 配位化合物であるカルコゲニドの合成法として主に 2 種類存在する。1 つは単体セレン、テルルに対し、水

素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を作用させ、酸化数が-2 となった無機化合物を合成後、有機ハロゲン化合物との反応によって合成する手法である。もう一つは、グリニャール試薬や有機リチウム試薬へのテルル挿入反応からジカルコゲニドを経由して合成する手法である。また、2つの置換基と2つの塩素を導入した4配位化合物であるカルコゲヌランの合成法として、四塩化テルルに対し有機金属試薬を作用させる手法や、四塩化テルルによる芳香族化合物への芳香族求電子置換反応が知られている。



Ch = Se, Te R = Alkyl, Aryl

Scheme 1-4-2-1 有機セレン、テルル化合物の合成法

1-5 セレン、テルルを中心原子としたカチオン化合物

カルコゲン元素を中心原子としたカチオン化合物は、その電子不足さゆえに高い反応性を示し、求電子剤や酸化剤として様々な合成反応において利用できる可能性を秘めている。ここでは高周期カルコゲン元素であるセレン、テルルに着目し、これらのカチオン化合物について説明する。

1-5-1 カルコゲネニウムカチオンの特徴

カルコゲネニウムカチオンとは、カルコゲン原子上に非共有電子対を2つ有した1配位カチオン化合物である。1-3-5でもふれたが、1995年に初めてNCNピンサー型配位子を有したカルコゲネニウム塩 **38c**, **39a** が単離された(Figure 1-5-1-1)³⁸。

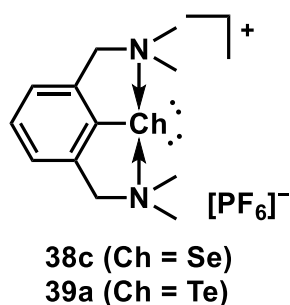


Figure 1-5-1-1 カルコゲネニウム塩の初の合成例

このように近傍の窒素原子が電子不足なセレン上に配位することにより、安定化している。窒素原子以外のドナー部位としてリン、ヒ素、アンチモン、セノンが配位し、安定化しているテルレニウム塩も報告されている(Figure 1-5-1-2)⁴⁸⁻⁵⁰。配位による安定化だけでなく、嵩高い置換基を導入することによる速度論的

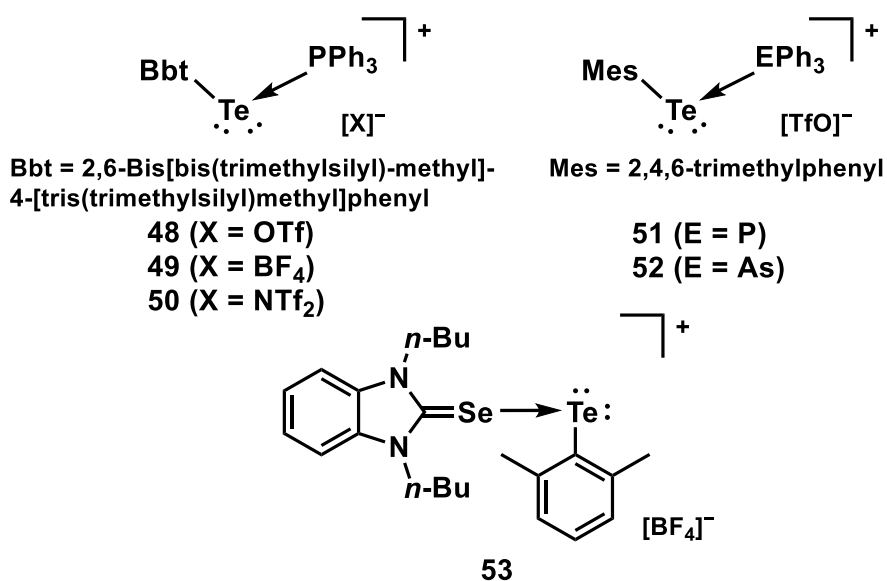


Figure 1-5-1-2 テルレニウム塩の例

安定化の寄与も関連している。

1-5-2 カルコゲノニウムカチオンの特徴

カルコゲノニウムカチオンとは、硫黄、セレン、テルルを中心原子として、その周りに3つの結合と1つの非共有電子対で構成されるカチオン化合物であり、オキソニウムカチオンのカルコゲン類縁体である。また、第15族元素を中心とした3配位化合物であるニクチン R_3Pn ($Pn = N, P, As, Sb, Bi$)と等電子体である。1954年に無機カルコゲノニウム塩としては初となる $[TeCl_3][AlCl_4]$ ⁵⁴ が単離された⁵¹。有機カルコゲノニウム塩に関しては、100年以上も前からその存在が確認されている⁵²。カルコゲノニウムカチオンの構造は、カルコゲン原子を中心として三角錐構造となっている(Figure 1-5-2-1)。

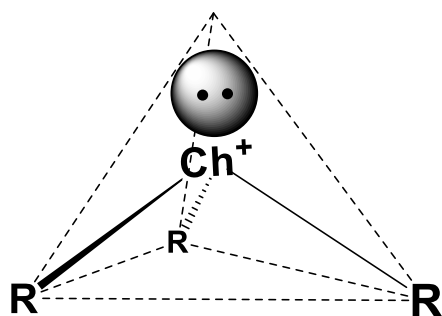


Figure 1-5-2-1 カルコゲノニウムカチオンの構造

前述したように、高周期になるにつれ原子価軌道の混成が起こりにくくなることにより、非共有電子対が収容される軌道はs性が高まるため、求核性が低くなる。なお、求核性の大きさは置換基 R の嵩高さに大きく影響されるため、一概にこの傾向が成り立つとは言えない。また、必然的に3つの結合を形成する軌道

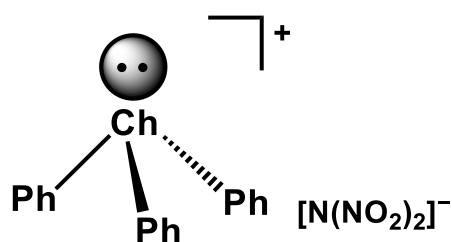


Figure 1-5-2-2 $[Ph_3Ch][N(NO_2)_2]$ ^{55, 56} の構造

Table 1-5-2-1 [Ph₃Ch][N(NO₂)₂] **55**, **56** の構造パラメータ

Compound	Ch-C bond (Å)	C-Ch-C angle (°)
55 : [Ph ₃ Se][N(NO ₂) ₂]	av. 1.925	av. 100.82
56 : [Ph ₃ Te][N(NO ₂) ₂]	av. 2.115	av. 96.70

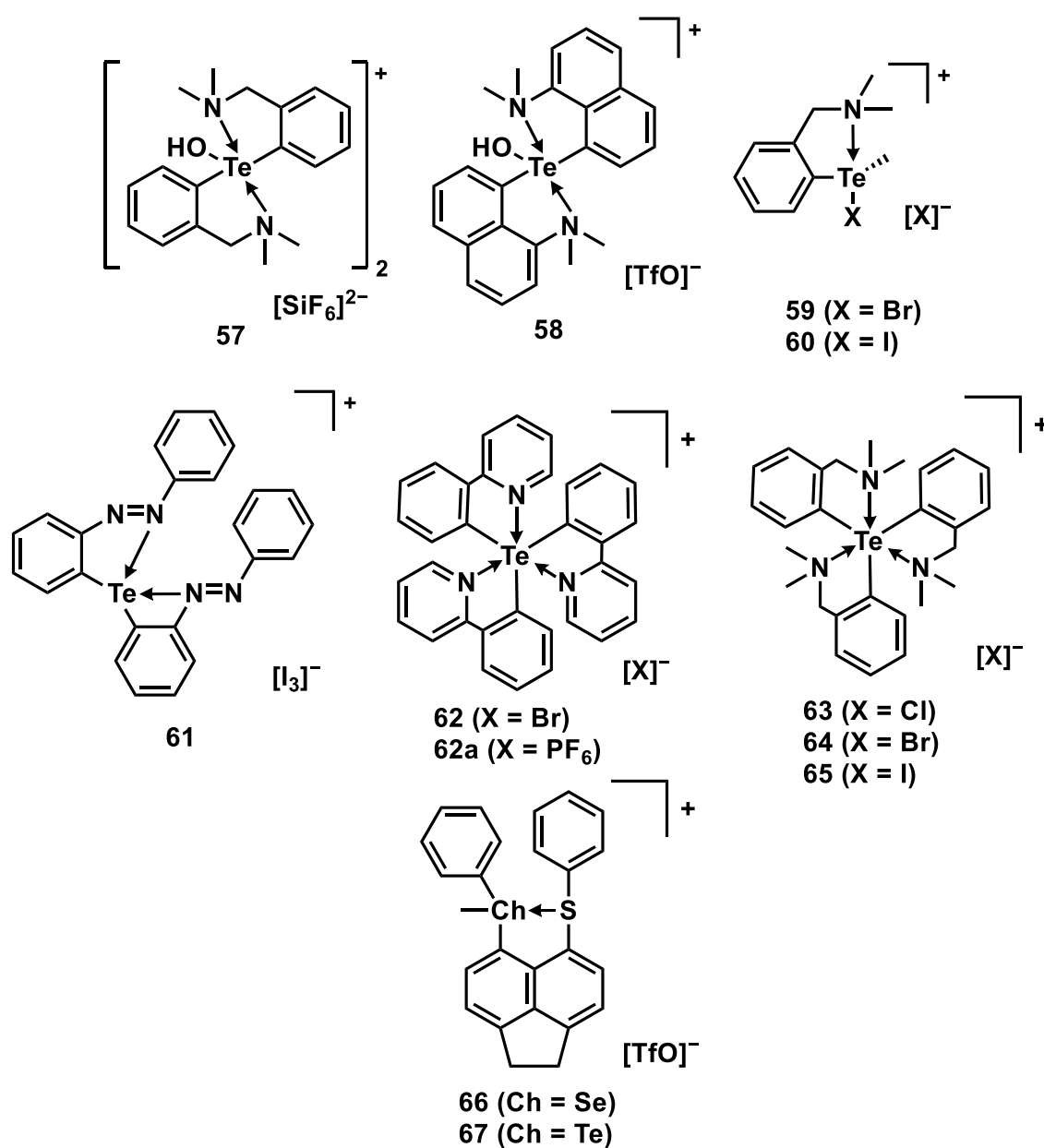


Figure 1-5-2-3 高配位カルコゲノニウム塩の例

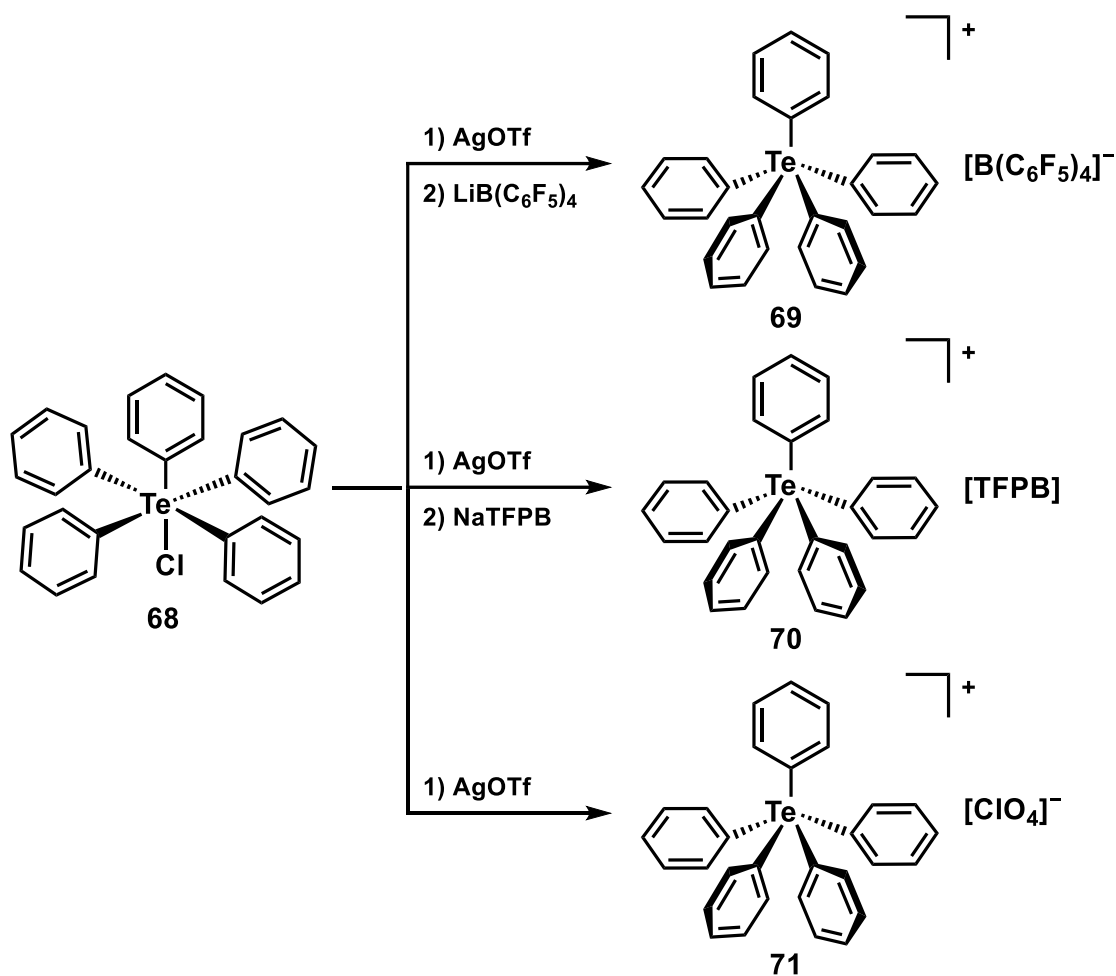
は p 性が高まる。その結果、R–Ch 結合長は伸長していき、R–Ch–R 結合角は 90° に近づいていく。トリフェニルカルコゲノニウム塩[Ph₃Ch][N(NO₂)₂] **55** (Ch = Se), **56** (Ch = Te)の構造とそのパラメータを示す(Figure 1-5-2-2, Table 1-5-2-1)⁵³。

対アニオンとのイオン間相互作用によってこれらの値に若干の変化が現れるが、対アニオンを N(NO₂)₂⁻とした場合、テルロニウム塩のほうがセレノニウム塩よりも Ch–C 結合が伸長し、C–Ch–C 結合角が狭まっている。

このカルコゲノニウム塩を基盤として、分子内配位部位を有した配位子に変換することにより、超原子価化合物を合成した例がいくつか報告されている(Figure 1-5-2-3)^{17,54-60}。

1-5-3 パーカルコゲノニウムカチオンの特徴

パーカルコゲノニウムカチオンとは、配位数が 5 となり、形式上の電荷が +1 となった超原子価化合物である。これは箕浦らによって初めて報告された化学種である。6 配位化合物であるパーテルランに強力な酸化剤を作用させ、さらに嵩高く配位能の低い対アニオンを続けて導入することで、テルル原子上にフェニル基が 5 つ導入されたパーテルロニウム塩が合成された(Scheme 1-5-3-1)^{61,62}。5 配位 p-ブロック元素化合物は、主に TBP 構造を有するが、このパーテルロニウム塩は四角錐型(SP)構造を有しており非常に珍しい。



TFPB = tetrakis(3,5-trifluoromethylphenyl)borate [3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄B⁻

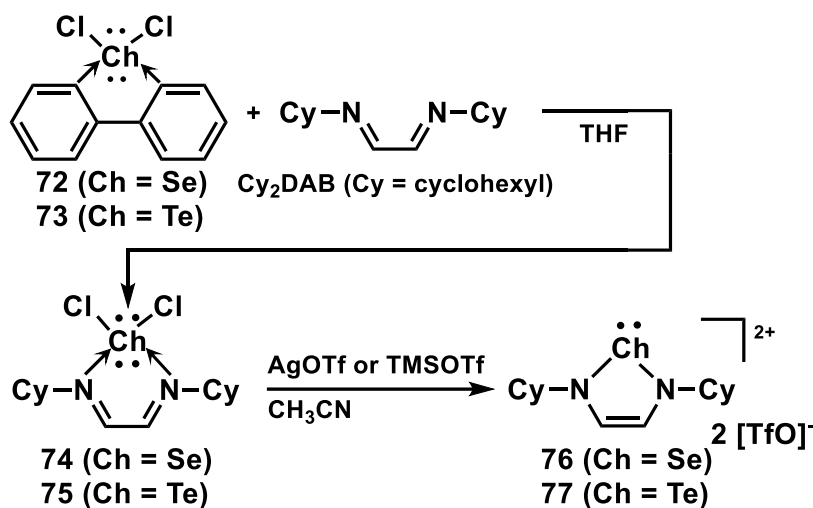
Scheme 1-5-3-1 パーテルロニウム塩の合成例

1-6 セレン、テルルを中心原子としたジカチオン化合物

セレン、テルル原子上の形式電荷が+2 となったジカチオン化合物は、高いLewis酸性を有していることは容易に想像できる。そのため、中心原子を保護するための配位子がなければ単離することは困難である。近年配位子の適切な選択によりジカチオン種が単離され、その構造と性質が明らかになってきている⁶³。ここでは、どのようにしてジカチオン化合物を単離しているのかを説明する。

1-6-1 NHC 類縁体

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)は隣接する2つの窒素原子に挟まれた環状カルベン種である。隣接原子として窒素原子を有することで、カルベンの空の軌道へ窒素の電子対が配位し、加えて窒素原子の電気陰性による誘起効果も相まって、NHCは安定化されている。また不飽和環状構造であることから、共鳴安定化の寄与が得られる。NHC内の炭素原子がセレン、テルル元素に置き換わったNHC類縁体も報告されている^{64,65}。2つの結合と1組の非共有電子対、そして空のp軌道を有しているため、カルベンと等価電子構造となっており、中心原子上の形式電荷は+2である。2,2'-ビピリジン配位子によって安定化された ChCl_2 **72** (Ch = Se), **73** (Ch = Te)にジアザブタジエン(DAB)誘導体を混合することで、配位子交換を行い、強力なハロゲン引き抜き剤であるトリフルオロメタンスルホン酸銀(AgOTf)やトリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル(TMSOTf)を作用させることで、対応するNHC類縁体 **76** (Ch = Se), **77** (Ch = Te)が得られる(Scheme 1-6-1-1)。



Scheme 1-6-1-1 NHC 類縁体の合成

1-6-2 Pinwheel 型化合物

NHC は σ ドナー性と π アクセプター性を併せ持つことから、主に遷移金属と安定に錯形成することが知られている。遷移金属のみならず典型元素に対しても強く配位し、不安定化学種であるカルコゲンジカチオン化合物を安定化することができる。Ch (Ch = Se, Te) 中心に NHC もしくは 4-ジメチルアミノピリジン (4-DMAP) が 4 つ配位したジカチオン化合物が報告されている (Figure 1-6-2-1)^{64,66}。4 つの配位子によって囲まれた Ch 中心周りの角度は 360° であり、平面四角形

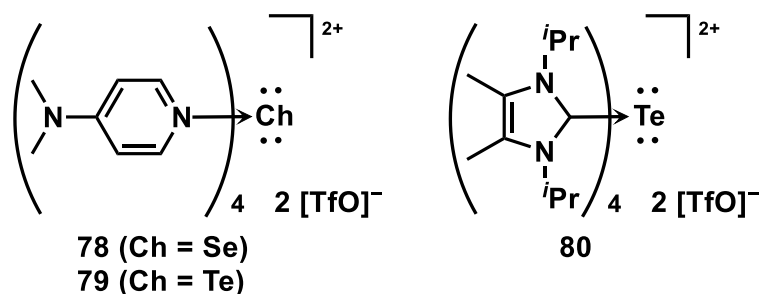


Figure 1-6-2-1 pinwheel 型構造を有するテルルジカチオン化合物の例

構造となっている。この平面構造は「風車」のように見えることから「pinwheel」型構造とも呼ばれる。カルコゲン原子の空の p 軌道と 2 つのドナー原子上の非共有電子対に対応する sp^2 混成軌道が直線的に相互作用し、3 中心 4 電子結合が 2 組形成することによって、平面構造をとると考えられる。典型元素を中心とした pinwheel 型構造を有する化合物は数例のみの報告例にとどまる^{67,68}。

1-6-3 カルコゲヌラニルジカチオン

ドナー部位としてカルベンや窒素を持たないビフェニレン配位子を 2 つ導入したカルコゲヌラニルジカチオンが報告されている⁶⁹。中心原子が硫黄の場合、前述した pinwheel 型化合物とは異なり、非共有電子対による立体的な反発がなく、四面体型構造をとる。一方でテルルを中心原子とした場合、X 線結晶構造解析からテルルとトリフラートアニオンとの強い相互作用により、固体状態では 6 配位八面体構造となることを明らかにした (Figure 1-6-3-1)。

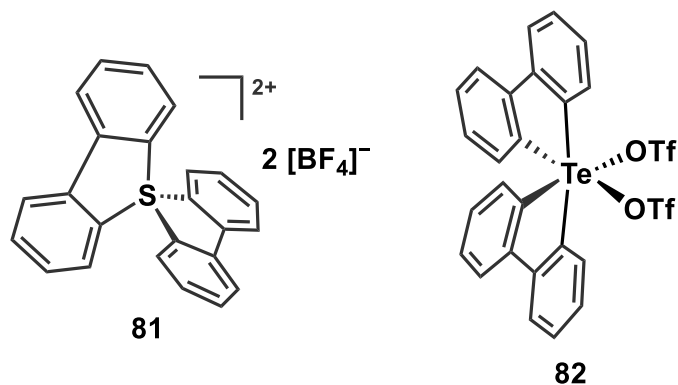


Figure 1-6-3-1 カルコゲヌラニルジカチオンおよびパーテルランの構造

1-6-4 ペンダントアーム型配位子を有するカルコゲンジカチオン化合物

ペンダントアーム型配位子によって安定化されたカルコゲンジカチオン化合物が数例報告されている(Figure 1-6-4-1)^{17,70,71}。Figure 1-6-4-1 中の化合物 **83**, **84**, **85** は、2つの隣接原子に正電荷を帯びたジカチオン化合物であると考えられる。一方で非経験的分子軌道法によって中心原子であるテルル原子の電荷を算出すると、+1.4 (Ch = Se), +1.6 (Ch = S)であった⁷⁰。この結果から ChCCh (Ch = S, Se) ピンサー型配位子による分子内配位結合によって安定化されたテルルジカチオン化合物とも考えることができる。

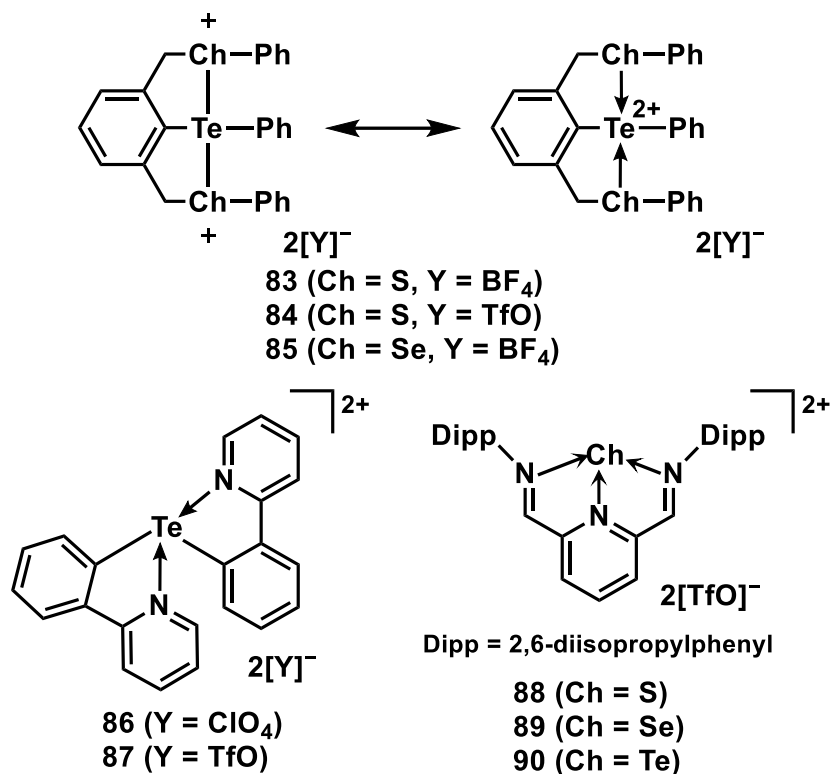


Figure 1-6-4-1 ペンダントアーム型配位子を有するカルコゲンジカチオン化合物の例

1-7 まとめ

本章では、高周期 p-ブロック元素の基本的な性質について説明した。そして超原子価化合物についての概要を説明した。また、ペンダントアーム型配位子の一つであるピンサー型配位子について取り上げ、その特徴や応用例を述べた。本章後半では、p-ブロック元素のうちカルコゲン元素に着目し、現在報告されているカルコゲン元素を中心原子としたカチオンおよびジカチオン化合物について説明した。

第二章ではセレン、テルルを中心原子とした新規カルコゲノニウム塩の合成を試みた。

第三章では NCN ピンサー型配位子を有する新規 p-ブロック化合物の合成に試み、また p-ブロック元素に導入できるように設計した新規 NCN ピンサー型配

位子の開発を試みた。

1-8 参考文献

1. 宮浦憲夫; 鈴木寛治; 小澤文幸. 「有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす—」, 東京化学同人, **2011**.
2. “Web Element”, <https://www.webelements.com/>
3. Pisani, L.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3079–3084.
4. 秋葉欣哉, 「有機典型元素化学」, 講談社サイエンティフィック, **2008**.
5. 日本化学会, 化学総説 No.34, 「有機超原子価化合物」学会出版センター, **1998**.
6. Perkins, C. W.; Martin, J. C.; Arduengo, A. J.; Lau, W.; Alegria, A.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7753–7759.
7. Magnusson, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940–7951.
8. Hach, R. J.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321–4324.
9. Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446–448.
10. Muetterties, E. L.; Schunn, R. A. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 245–299.
11. Sato, S.; Yamashita, T.; Horn, E.; Takahashi, O.; Furukawa, N.; Yokoyama, M.; Yamaguchi, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12183–12194.
12. Kaur, R.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 4755–4763.
13. Perozzi, E. F.; Michalak, R. S.; Figuly, G. D.; Stevenson, W. H.; Dess, D. B.; Ross, M. R.; Martin, J. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049–1053.
14. Agosta, W. C. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 2681–2685.
15. Arias Ugarte, R.; Devarajan, D.; Mushinski, R. M.; Hudnall, T. W. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11150–11161.
16. Deka, R.; Sarkar, A.; Butcher, R. J.; Junk, P. C.; Turner, D. R.; Deacon, G. B.; Singh, H. B. *Organometallics* **2020**, *39*, 334–343.
17. Dostál, L.; Jambor, R.; Růžička, A.; Císařová, I.; Holeček, J. *Main Gr. Met. Chem.* **2004**, *27*, 291–300.
18. Řiřica, T.; Milasheuskaya, Y.; Růžičková, Z.; Němec, P.; Švanda, P.; Zmrhalová, Z. O.; Jambor, R.; Bouška, M. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4229–4235.
19. Vránová, I.; Kremláček, V.; Erben, M.; Turek, J.; Jambor, R.; Růžička, A.; Alonso, M.; Dostál, L. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3556–3568.
20. Furukawa, N.; Kobayashi, K.; Sato, S.; Bergholdt, A. B.; Horn, E.; Takahashi, O. *Paediatr. Perinat. Drug Ther.* **1997**, *1*, 471–474.
21. Strîmb, G.; Pöllnitz, A.; Raț, C. I.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9927–9942.

22. Albrecht, M.; Lindner, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733–8744.
23. Yamashita, M.; Yamamoto, Y.; Akiba, K. Y.; Hashizume, D.; Iwasaki, F.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4354–4371.
24. van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681–1694.
25. Albrecht, M.; Van Koten, G. *Angew. Chem Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.
26. Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968.
27. Hall, C. E.; Jakus, M. A.; Schmitt, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1234–1235.
28. Nishiyama, H.; Sakaguchi, H.; Nakamura, T.; Horihata, M.; Kondo, M.; Itoh, K. *Organometallics* **1989**, *8*, 846–848.
29. Eizawa, A.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Kuriyama, S.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874–14886.
30. Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357–12384.
31. Goldman, A. S.; Krogh-Jespersen, K.; Brookhart, M. *ACS Natl. Meet. B. Abstr.* **2011**, 1761–1779.
32. Contreras, L.; Cowley, A. H.; Gabbai, F. P.; Jones, R. A.; Carrano, C. J.; Bond, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 13–15.
33. Matsumoto, T.; Takamine, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1658–1660.
34. Nishimoto, Y.; Nakao, S.; Machinaka, S.; Hidaka, F.; Yasuda, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10792–10796.
35. Arnold, A.; Sherbow, T. J.; Sayler, R. I.; Britt, R. D.; Thompson, E. J.; Muñoz, M. T.; Fettingner, J. C.; Berben, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15792–15803.
36. Arnold, A.; Sherbow, T. J.; Bohanon, A. M.; Sayler, R. I.; Britt, R. D.; Smith, A. M.; Fettingner, J. C.; Berben, L. A. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 675–682.
37. Selvakumar, K.; Singh, H. B.; Goel, N.; Singh, U. P.; Butcher, R. J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1444–1457.
38. Fujihara, H.; Mima, H.; Furukawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10153–10154.
39. Kobayashi, K.; Sato, S.; Horn, E.; Furukawa, N. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2593–2596.
40. Rani, V.; Boda, M.; Raju, S.; Naresh Patwari, G.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9114–9127.
41. Pop, A.; Silvestru, A.; Juárez-Pérez, E. J.; Arca, M.; Lippolis, V.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2221–2233.
42. Poleschner, H.; Seppelt, K. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.
43. 中原勝儼, 「コットン・ウィルキンソン・ガウス 基礎無機化学」, 培風館, **1998**.

44. 稲本直樹, 化学増刊 115, 「ヘテロ元素の有機化学」, 化学同人, **1988**.
45. 宗像恵, 柴田進, 北川進, 「多核 NMR 入門 状態分析へのアプローチ」, 講談社, **1991**.
46. 大木道則, 田中元治, 大沢利昭, 千原秀昭, 「化学大辞典」, 東京化学同人, **1989**.
47. Uemura, S. *J. Synth. Org. Chem. Japan* **1983**, *41*, 804–813.
48. Sugamata, K.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *6*, 775–778.
49. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A.; Finke, P.; Lork, E.; Lüdtke, C.; Mallow, O.; Mebs, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12395–12406.
50. Yadav, S.; Raju, S.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 8458–8467.
51. Savira, F.; Suharsono, Y. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *1*, 1689–1699.
52. Oilunkaniemi, R.; Pietikäinen, J.; Laitinen, R. S.; Ahlgrén, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 50–56.
53. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scherr, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *28*, 4413–4419.
54. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scherr, M. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, *63*, 4189.
55. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A.; Finke, P. *Organometallics* **2012**, *31*, 238–245.
56. Detty, M. R.; Friedman, A. E.; McMillan, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 3338–3345.
57. Srivastava, K.; Shah, P.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 534–546.
58. Beleagă, A.; Denes, E.; Silvestru, C.; Silvestru, A. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 11585–11595.
59. Knight, F. R.; Randall, R. A. M.; Athukorala Arachchige, K. S.; Wakefield, L.; Griffin, J. M.; Ashbrook, S. E.; Bühl, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11087–11097.
60. Sato, S.; Ooizumi, A.; Sakabe, M.; Funahashi, K.; Fujita, W.; Hayashi, S.; Nakanishi, W. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *in press*.
61. Minoura, M.; Mukuda, T.; Sagami, T.; Akiba, K. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10852–10853.
62. Minoura, M.; Mukuda, T.; Sagami, T.; Akiba, K. *Heteroatom Chem.* **2001**, *12*, 380–384.
63. Dutton, J. L.; Ragogna, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1414–1425.
64. Dutton, J. L.; Battista, T. L.; Sgro, M. J.; Ragogna, P. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1041–1043.
65. Dutton, J. L.; Ragogna, P. J. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 12454–12461.

66. Dutton, J. L.; Tuononen, H. M.; Ragona, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4409–4413.
67. Dimitrov, A.; Heidemann, D.; Kemnitz, E. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10807–10814.
68. Hensen, K.; Stumpf, T.; Bolte, M.; Näther, C.; Fleischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10402–10408.
69. Furukawa, N.; Sato, S. *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 406–413.
70. Bergholdt, A. B.; Kobayashi, K.; Horn, E.; Takahashi, O.; Sato, S.; Furukawa, N.; Yokoyama, M.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1230-1236
71. Martin, C. D.; Le, C. M.; Ragona, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15126–15127.

第二章 piq 配位子を有するカルコゲノニウム塩の合成

2-1 序論

現在、[14-Ch-6]⁺型カルコゲノニウム塩は3例のみ報告されており、そのカルコゲノニウム塩に導入された配位子は、2-(2-ピリジル)フェニル配位子(ppy)と{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子に限られる¹⁻³。そこで本研究では、6配位カルコゲノニウム塩の物性をより深く理解するため、新たな配位子を有する6配位カルコゲノニウム塩の合成を目指した。第二章では、第一章で触れた既知のカルコゲノニウム塩[(ppy)₃Ch][X] **62** (Ch = Te, X = Br)², **62a** (Ch = Te, X = PF₆)³, **62b** (Ch = Se, X = PF₆)³内のppy配位子を、π拡張系芳香族配位子へと変換したテルロニウム塩[(piq)₃Te][X] **96** およびセレノニウム塩[(piq)₃Se][X] **97** を設計、合成・単離することを目的とした(Figure 2-1-1-1)。また、π共役系が拡張したppy系配位子を導入したことによる、フォトルミネセンス特性についても興味もたれるため、光化学的挙動についても調査を行った。

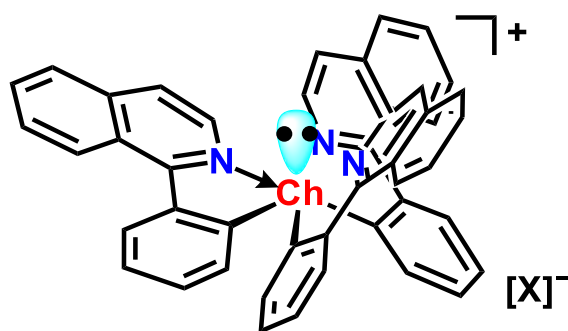


Figure 2-1-1-1 piq 配位子を3つ有する6配位カルコゲノニウム塩

2-2 結果と考察

2-2-1 piq 配位子の合成

本章ではπ共役系ppy系配位子として2-(イソキノリン-1-イル)フェニル配位子(piq)を採用し(Figure 2-2-1-1)、高周期カルコゲン原子上に導入したカルコゲノ

ニウム塩を合成することとした。

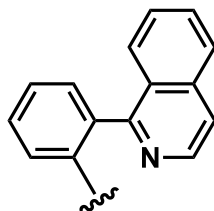
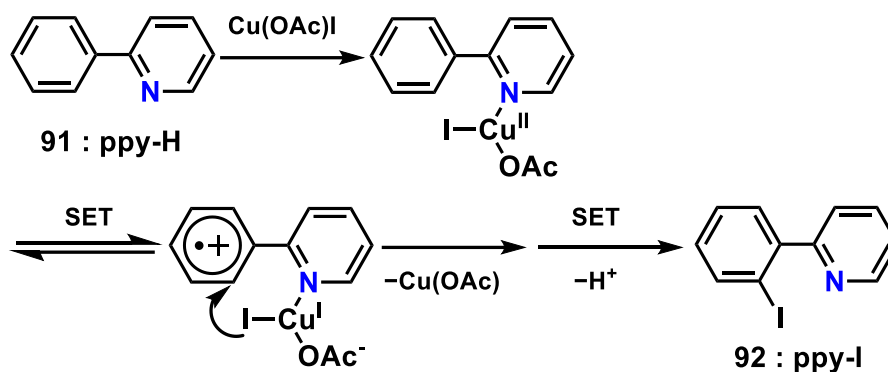
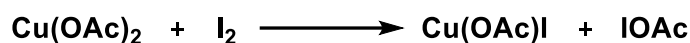


Figure 2-2-1-1 2-(イソキノリン-1-イル)フェニル(piq)配位子の構造

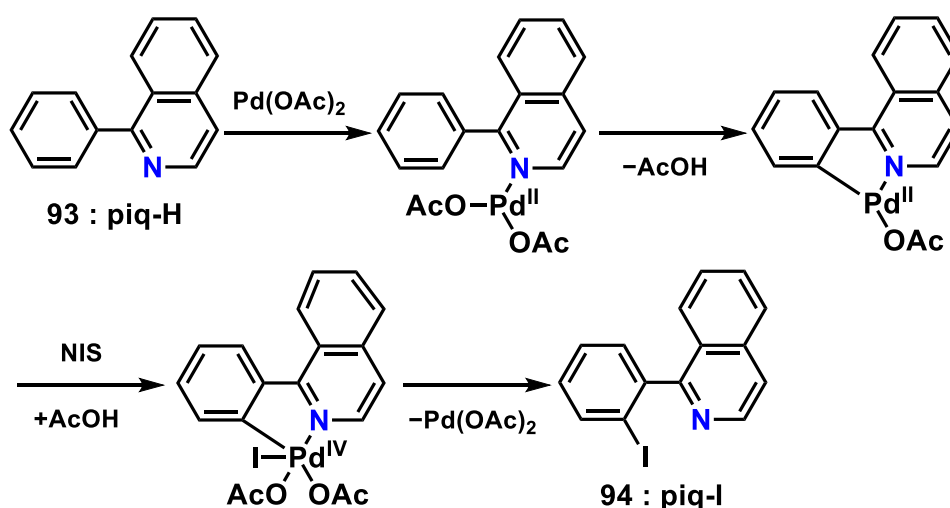
その際、カルコゲン上に piq 配位子を導入するには、ppy 配位子の場合と同様に piq-I **94** を入手し、モノリチオ化による置換反応にて合成することが必要となる。そこでまず piq-I **94** の合成法について調査したが、現時点で効率的合成法については報告例がなかったため、ppy-I **92** の合成法を参考に、新たな合成法を考案した。

2-(2-ヨードフェニルピリジン)**92** は、ppy-H **91** のフェニル基の2位へヨウ素を挿入することで得られる化合物である。つまり、2位の C-H 結合を活性化するため、遷移金属触媒として、酢酸銅(II)を用いた選択的ヨウ素挿入反応によって ppy-I **92** が合成されている⁴。現在のところ、次のような反応機構が考えられている(Scheme 2-2-1-1)。この反応は、ピリジル基の窒素の非共有電子対が Cu (II)に配位することから始まる。次に、フェニル基から Cu (II)への一電子移動(SET)が起きることで、ラジカルカチオン中間体が生じる。なお、この段階が律速段階である。その後、Cu (I)アート錯体からの分子内アニオン移動が生じ、フェニル基の2位へヨウ素が挿入すると考えられている。



Scheme 2-2-1-1 2-(2-ヨードフェニルピリジン)92の予想される反応機構

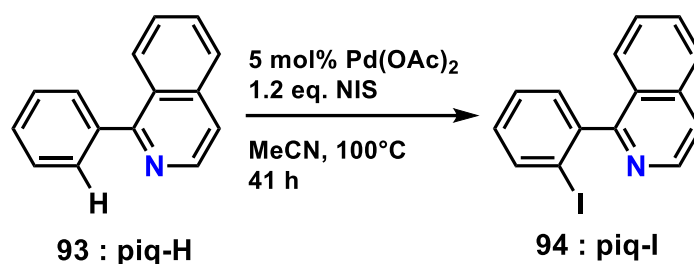
まず、上述した ppy-I 92 合成法を用いて piq-I 94 の合成を試みたが、痕跡量しか得られなかった。そこで、酢酸銅(II)に替わる新たな金属触媒として、酢酸パラジウム(II)を選択し、塩素化試薬として NCS を用いた選択的塩素挿入反応に着目した⁵。この合成法を応用し、NCS を求電子性のヨウ素化剤である NIS に替え、piq-I 94 の合成を試みることにした。予想される反応機構を以下に示す(Scheme 2-2-1-2)。



Scheme 2-2-1-2 piq-I 94 の予想される反応機構

まず、ピリジル基の窒素の非共有電子対が Pd(II)に配位し、フェニル基の2位の C-H 結合を活性化させる。その後、Pd(II)への酸化的ヨウ素化、続いて還元的

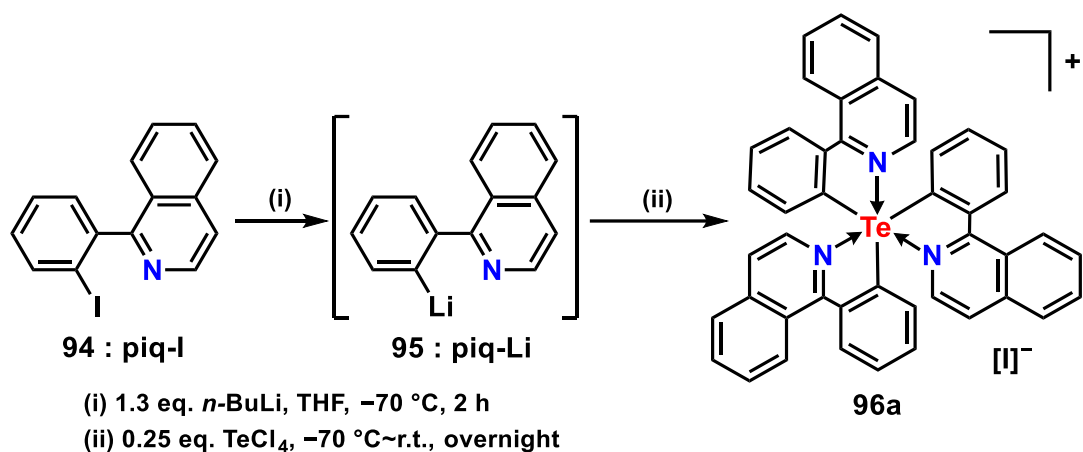
脱離が進行し C-I 結合を形成するというものである。実際、アセトニトリル中、触媒量の酢酸パラジウム(II)存在下、piq-H **93** に対して 1 当量の NIS を加え、4 1 時間加熱還流を行うことで、piq-I **94** を収率 69% で得ることに成功した(Scheme 2-2-1-3)。



Scheme 2-2-1-3 piq-I **94** の合成

2-2-2 テルロニウム塩[(piq)₃Te][I] **96a** の合成

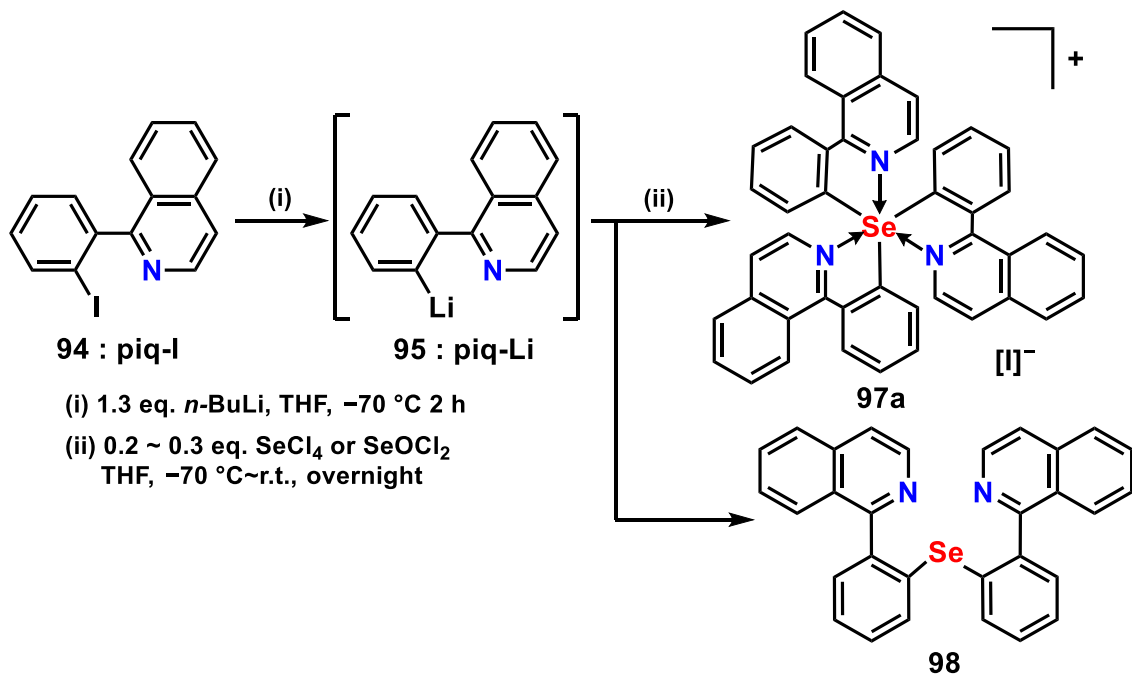
3 配位テルロニウム塩は 3 当量以上のリチオ体や Grignard 試薬といった金属アルキル化合物を四塩化テルルと反応させることで合成できることが知られている。本研究では、有機リチウム試薬を採用し、合成した piq-I **94** を用いてテルロニウム塩[(piq)₃Te][I] **96a** の合成を試みた(Scheme 2-2-2-1)。まず、精製した piq-I **94** を *n*-BuLi によりリチオ化し、piq-Li **95** へと変換した後、四塩化テルルと反応させることで対応するテルロニウム塩 **96a** を合成した。この場合、対アニオンとして塩素アニオンとヨウ素アニオンの 2 種類考えられる。しかし、ヨウ素アニオンは塩素アニオンよりも原子半径が大きいため、分極率が大きくなり、ソフトなイオン対として安定化されやすい。また、[ppy³Te]⁺の先行実験結果では、同じ合成法で生じた化合物が、暫定的な X 線結晶構造解析の結果、ヨウ素を対アニオンとしたテルロニウム塩であることを確認している。これら結果から、ヨウ素アニオンが対アニオンであると推測されるが、これ以上の同定は行わず、次の対アニオン交換反応(Scheme 2-2-4-1)に用いた。



Scheme 2-2-2-1 テルロニウム塩[(piq)₃Te][I] **96a** の合成

2-2-3 セレノニウム塩[(piq)₃Se][I] **97a** の合成

中心原子をセレンであるセレノニウム塩[(piq)₃Se][I] **97a** の合成法は、テルロニウム塩 **96a** と同じ手法で行った。出発原料である四塩化セレンに *n*-BuLi によってリチオ化した piq-Li **95** を 3 当量以上作用させることで、対応するセレノニウム塩 **97a** の合成を試みた(Scheme 2-2-3-1)。



Scheme 2-2-3-1 セレノニウム塩 **97a** の合成ルート 1

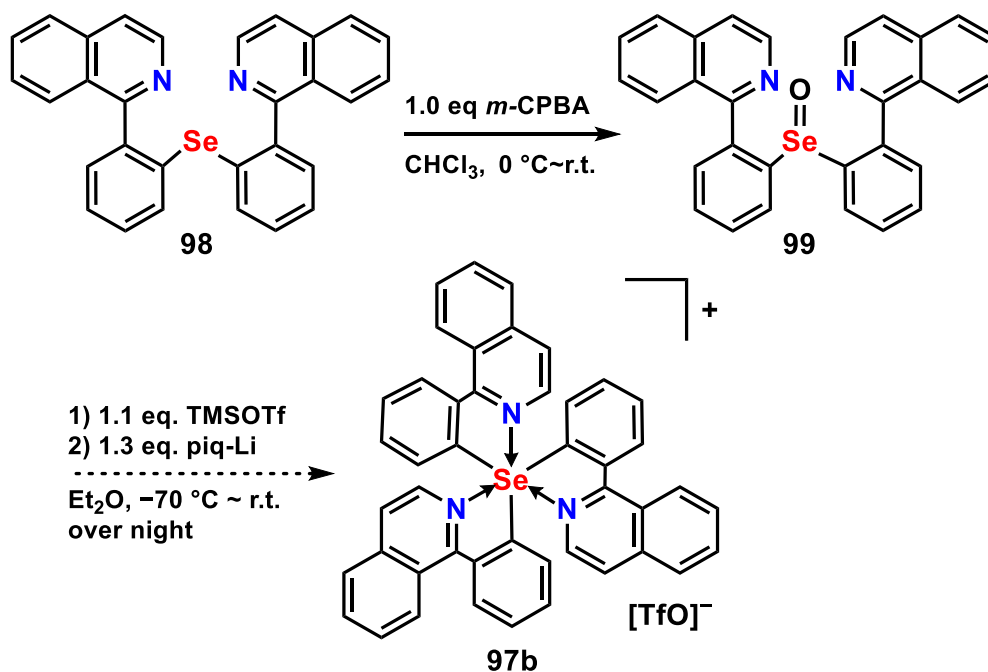
同様の反応を何度か試み、ジエチルエーテル、トルエンの順に洗浄し、クロロホルムで溶出することによって精製を行い、最終的にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によりさらに精製を行った。四塩化セレンもしくはオキシ塩化セレンに対して3当量以上の **piq-Li 95** を作用させているにも関わらず、目的化合物であるセレノニウム塩 **97a** は痕跡量しか得られず、その代わりにセレニド **98** が主生成物として得られた。セレニド **98** の同定は X 線結晶構造解析、各種 NMR 測定、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)にて行った。セレノニウム塩 **97a** は少量しか得られなかったため、その同定は ^1H NMR スペクトル測定と大気圧化学イオン化質量分析(APCI-MS)にて行った。テルロニウム塩[(**piq**)₃Te][I] **96a** の合成と比較してセレノニウム塩 **97a** の合成収率が低下した原因として、セレン原子の方が原子軌道の広がり狭く、中心原子周りが高配位となった場合、配位子間の立体障害の影響でテルル原子の場合よりも不利になることが考えられる。

セレノニウム塩 **97a** の収率を向上させるため、得られたセレニド **98** を出発物質とした新たな合成ルートを考案した(Scheme 2-2-3-2)。セレン原子上に置換基が2つ結合した有機化合物をセレニドと呼ぶが、セレニドが酸化され4価となった有機化合物をセレノキシドと呼ぶ。つまりセレノキシドはスルホキシドのセレン類縁体と言える化合物である。このセレノキシドをトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf₂O)やトリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル(TMSOTf)といったルイス酸で活性化し、求核剤と反応させることでセレノニウム塩を合成できることが報告されている⁶⁻⁸。そこでこの合成手法を用いて対応するセレノニウム塩 **97b** の合成を試みた。

まずセレニド **98** に対し、1当量のメタクロロ過安息香酸(*m*-CPBA)を用いてセレン上を酸化することで、対応するセレノキシド **99** の合成を試みた。ゲル浸透クロマトグラフィーによって精製後、収率 12%でセレノキシド **99** を得た。セレノキシド **99** の同定は、各種 NMR 測定、APCI-MS 測定にて行った。

その後、得られたセレノキシド **99** に対し、トリメチルシリルトリフラート(TMSOTf)を作用させた。すると、TfO⁻部位がよい脱離基として働き、TMS 部位がセレン上の酸素に付加することで、セレン-酸素結合がさらに分極し、セレノニウム塩となる。このようにして活性化した中心原子のセレンに対して *n*-BuLi によってリチオ化された **piq-Li 95** を作用させることで、対アニオンがトリフラ

ートアニオンとなったセレンニウム塩[(piq)₃Se][TfO] **97b** が合成できると考え、試みた。



Scheme 2-2-3-2 セレンニウム塩 **97b** の合成ルート 2

反応終了後、反応系中に沈殿した固体を回収し、¹H NMR スペクトルを測定すると、室温で全体的にブロードしたシグナルが観測された(Figure 2-2-3-1)。下記の 2-2-4 項で示したテルロニウム塩 **96b** はシャープなシグナルであることから、室温溶液中における piq 配位子の動的挙動が異なることを示唆している。

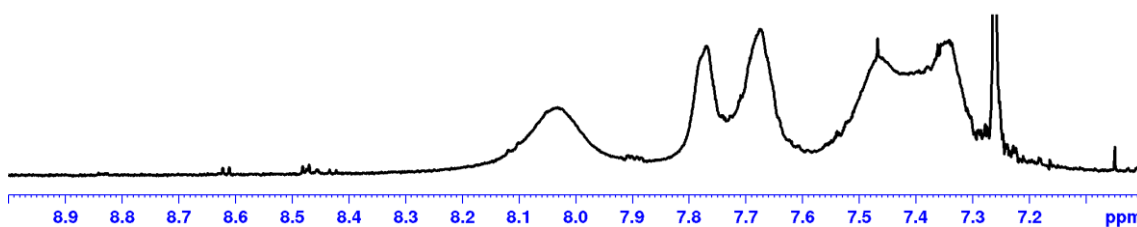


Figure 2-2-3-1 セレンニウム塩 **97b** と思われる化合物の ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

この生成物に関しては未だ同定には至っていない。

2-2-4 テルロニウム塩の対アニオン交換

対アニオンを分子サイズが大きく配位能の低いアニオン(WCA)に変換することで、対アニオン自身もしくは配位能のある溶媒や空気中の酸素から、電子不足なカチオンへの求核攻撃を防ぐことができる^{9,10}。これは、WCA 全体に電荷が非局在化することによる配位能の低下や、その立体障害のために配位することが困難になることに起因している(Figure 2-2-4-1)。加えて、アニオン-カチオン間の静電相互作用が弱まることで、非極性かつ配位能の低い溶媒に溶解するようになるため、取り扱いが容易になる。

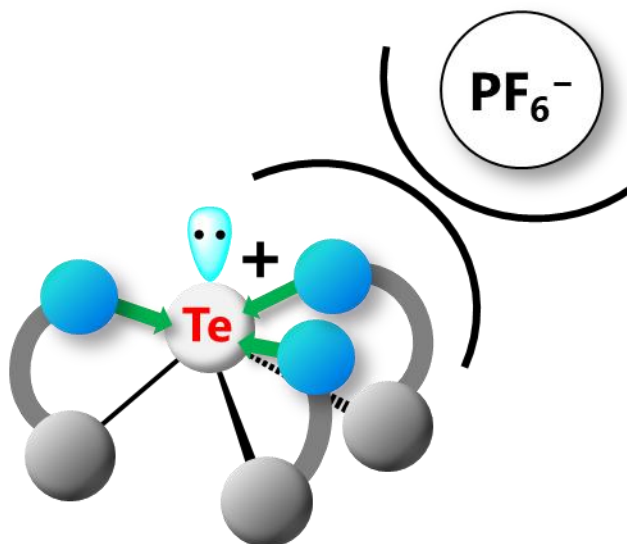
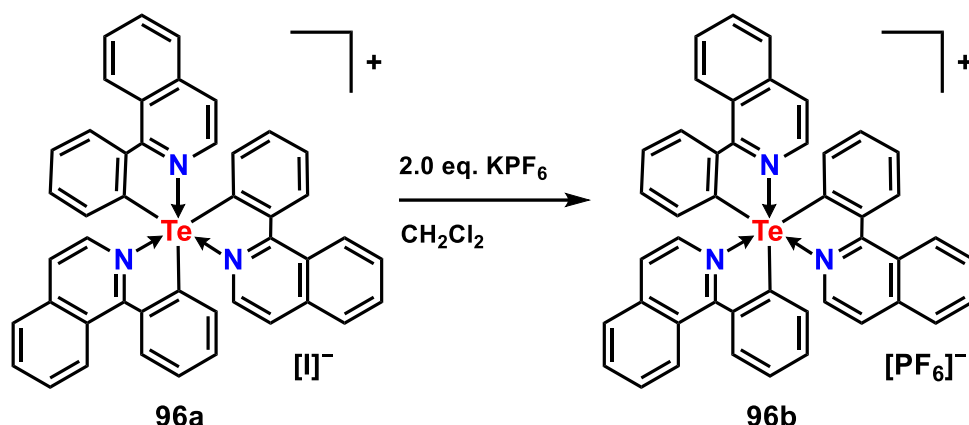


Figure 2-2-4-1 PF_6^- とテルロニウム塩上のペンダントアーム型配位子との立体反発

そこで、WCA として一般的に用いられている、嵩高いヘキサフルオロリン酸アニオンを選択し、ヨウ素アニオンとの交換反応を試みた。テルロニウム塩 **96a** とヘキサフルオロリン酸カリウム(KPF_6)を溶媒中にて攪拌することにより、対アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオン(PF_6^-)へと変換されたテルロニウム塩 $[(\text{piq})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **96b** が最高収率 32%で得ることに成功した(Scheme 2-2-4-1)。



Scheme 2-2-4-1 テルロニウム塩 **96a** の対アニオン交換

テルロニウム塩 **96b** の同定は、X 線結晶構造解析、各種 NMR、APCI-MS 測定にて行った。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルから、3つの piq 配位子由来のシグナルが等価に観測された(Figure 2-2-4-2, Figure 2-2-4-3)。 ^{125}Te NMR スペクトルでは、単一線が δ 801.8 に観測された(Figure 2-2-4-4)。これは、トリフェニルテルロニウム塩 $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{Cl}]$ **100** の ^{125}Te NMR の化学シフト δ 788.4¹¹ より低磁場側に観測されており、 $[(\text{ppy})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **62a** の ^{125}Te NMR の化学シフト δ 867.5³ より高磁場側にあることがわかった。 ^{31}P NMR スペクトルにおいては、対アニオンであるヘキサフルオロリン酸アニオン上のフッ素原子とのカップリングを示す七重線 ($^1J_{\text{P-F}} = 713 \text{ Hz}$) が観測され(Figure 2-2-4-5)、 ^{19}F NMR スペクトルにおいてもリン原子とのカップリングを示す二重線 ($^1J_{\text{F-P}} = 713 \text{ Hz}$) が観測された(Figure 2-2-4-6)。これらの結果は、対アニオンがヘキサフルオロリン酸アニオンに変換されたことを示唆している。

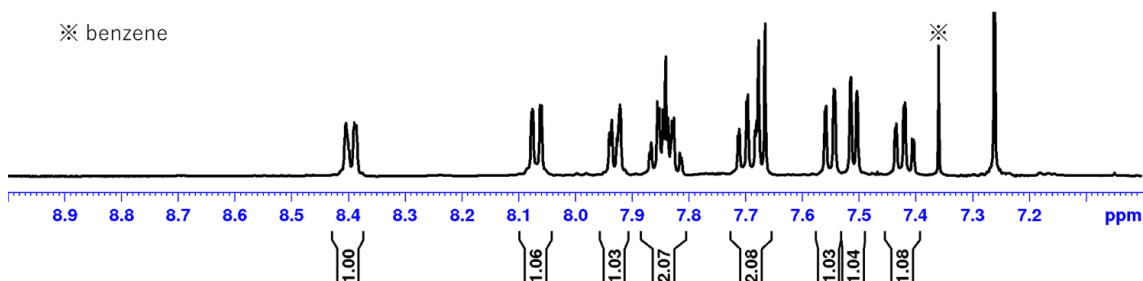


Figure 2-2-4-2 テルロニウム塩 **96b** の ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3)

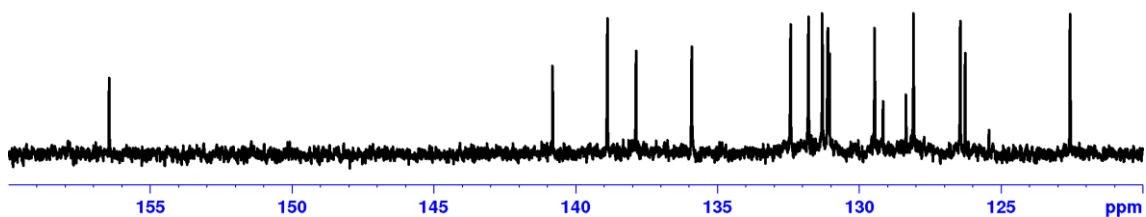


Figure 2-2-4-3 テルロニウム塩 **96b** の ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3)

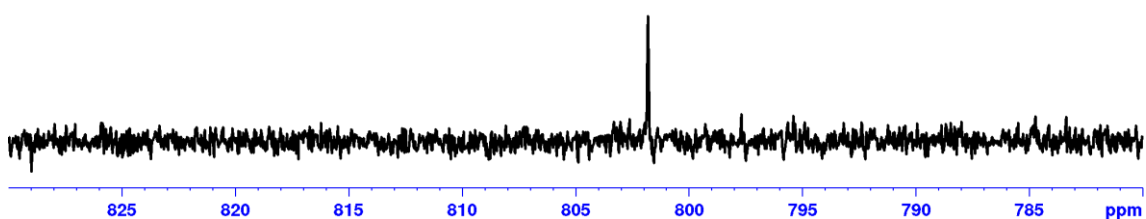


Figure 2-2-4-4 テルロニウム塩 **96b** の ^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3)

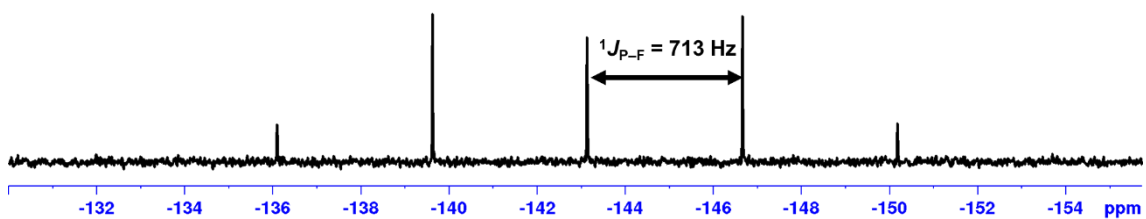


Figure 2-2-4-5 テルロニウム塩 **96b** の ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3)

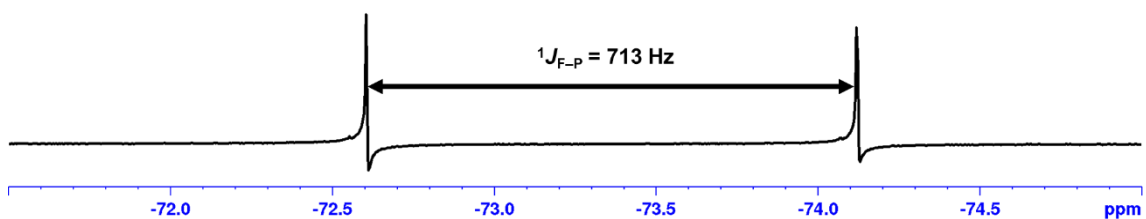


Figure 2-2-4-6 テルロニウム塩 **96b** の ^{19}F NMR (470 MHz, CDCl_3)

2-2-5 テルロニウム塩 96b の構造

X線結晶構造解析により、テルロニウム塩 **96b** の詳細な構造を明らかにすることとした。単結晶は貧溶媒をエタノール、良溶媒をクロロホルムとした溶媒拡散法によって作成しようとしたが、良質なものを得ることができなかったため、Figure 2-2-5-1 には予備的な構造を示す。

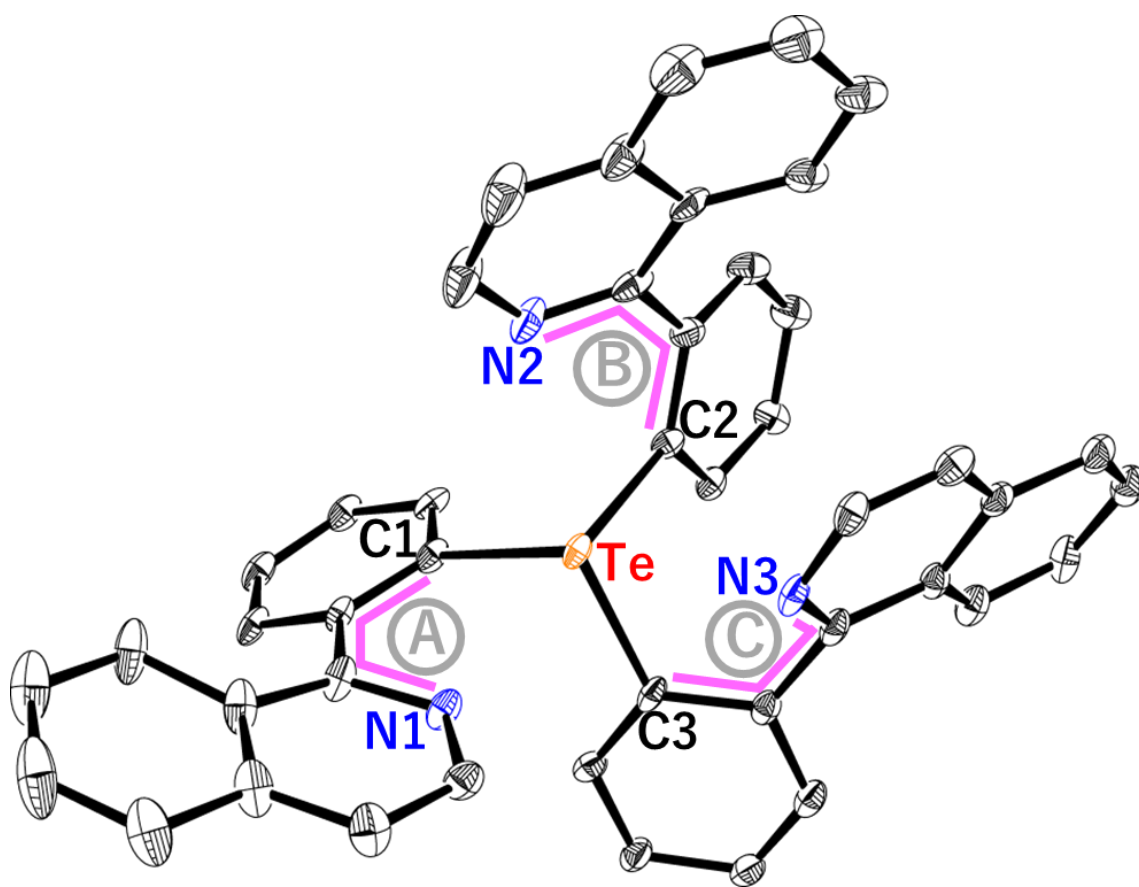


Figure 2-2-5-1 テルロニウム塩 **96b** の ORTEP 図(水素原子、対アニオンは省略している)

テルロニウム塩 **96b** の構造は、3つの piq 配位子の窒素原子がそれぞれ中心テルル原子の非共有電子対側に向いており、歪んだ 6 配位八面体構造を取っており、立体異性体は Facial 体であった。さらに Space filling model で全体像を俯瞰すると、窒素原子の非共有電子対側からテルル原子におおよそ配位していることがわかった。また NNN 面側は Te 原子周りがよく見える状態となっており、

CCC 面側は配位子によって Te 原子周りが覆い隠されている状態となっていた (Figure 2-2-5-2)。

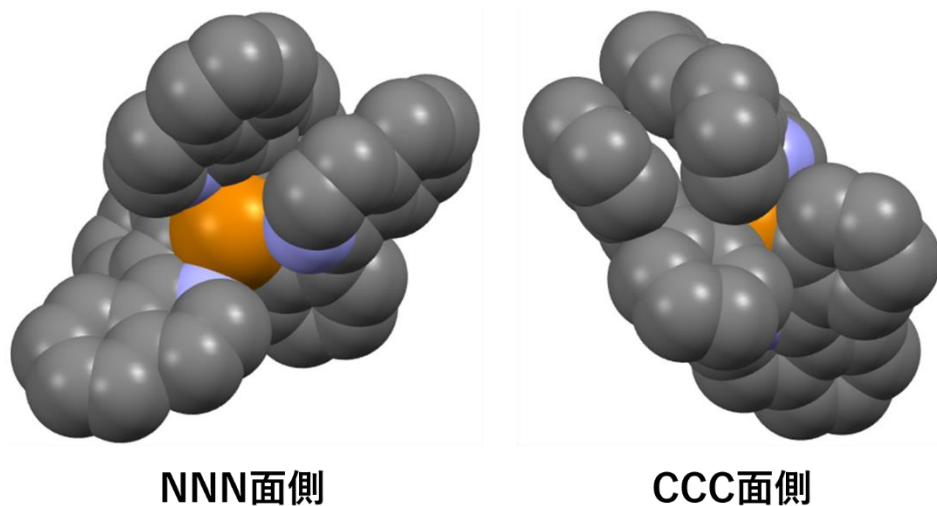


Figure 2-2-5-2 テルロニウム塩 96b の Space filling model

結晶のパッキング構造から一組のイソキノリン環同士の距離が約 3.4 Å であり、炭素原子同士のファンデルワールス半径の和 ($\sum r_{vdw}(C, C) = 3.54$)¹² よりも短いことから、分子間で piq 配位子間の π - π 相互作用が存在していると考えられる (Figure 2-2-5-3)。

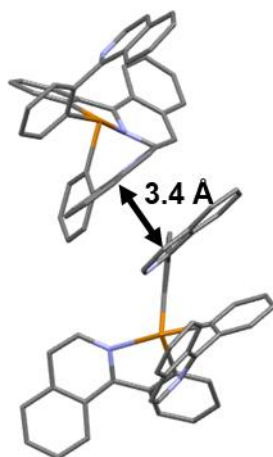


Figure 2-2-5-3 イソキノリン環同士の π - π 相互作用

テルル原子周りの結合角、結合距離、そして配位子のベンゼン環とイソキノリン環との二面角を Table 2-2-5-1, Table 2-2-5-2 に示す。前述したように、テルロニ

ウム塩 **96b** のカチオン部位は予備的な構造であるため、各構造パラメータに対応する標準偏差は省略した。

Table 2-2-5-1 テルル中心回周りの結合長

Te-C1	Te-C2	Te-C3	Te-N1	Te-N2	Te-N3
2.13 Å	2.15 Å	2.14 Å	2.59 Å	2.80 Å	2.83 Å

Table 2-2-5-2 テルル中心周りの結合角と配位子の二面角

∠ C1-Te- N3	∠ C2-Te- N1	∠ C3-Te- N2	∠ Ⓐ	∠ Ⓑ	∠ Ⓒ
166°	165°	160°	26°	39°	41°

テルル-窒素原子間の平均距離は 2.74 Å であり、テルル-窒素原子のファンデルワールス半径の和($\sum r_{vdw}(N, Te) = 3.65$)¹² よりも短く、C1-Te-N3、C2-Te-N1、C3-Te-N2 の結合角がいずれも 160°程であることから、テルル-窒素原子間に piq 配位子のイソキノリン部位の窒素上の非共有電子対が、Te-C 結合の σ^* 軌道に相互作用した N(LP)→ $\sigma^*(Te-C)$ が存在すると考えられる。また、 $[(ppy)_3Te]PF_6$ **62a** のテルル-窒素原子間距離(2.689 Å)³ よりも若干伸長していることが明らかになった。ここで piq 配位子のベンゼン環とイソキノリン環のねじれ具合を評価するため、対応する二面角を算出したところ、二面角はいずれも 25°以上となっている。その結果から、ベンゼン環とイソキノリン環はねじれていることがわかった。比較として $[(ppy)_3Te]PF_6$ **62a** を例に挙げると、ベンゼン環とピリジン環との二面角は、7.6°³であった。これは、piq 配位子の場合、以下の Figure 2-2-5-4 で示したプロトン同士の立体障害が大きくなったため、二面角が ppy 配位子の場合よりも大きくなったと考えられる。また、 π - π 相互作用が生じたイソキノリン環と、直接結合しているベンゼン環はさらに大きくねじれており、その二面角は最も大きく 41.3°であった。

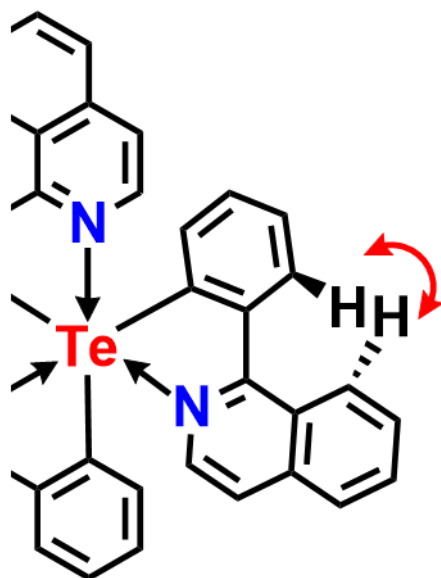


Figure 2-2-5-4 ベンゼン環とイソキノリン環上のプロトン同士の立体障害

2-2-6 UV-Vis 測定、発光測定

近年、チオフェンの硫黄原子をテルル原子に置き換えたテルロフェンの優れたフォトルミネセンス特性に対して注目が集まっている¹³⁻¹⁵。テルロフェン骨格を有する π 共役系分子は、他のカルコゲン原子(S, Se)が含まれる場合と比較して、HOMO-LUMO ギャップが小さいことが知られている¹⁶。また、テルル原子による重原子効果によってスピン-軌道相互作用が大きくなり、三重項励起状態の形成を促すため、リン光を発しやすくなることが知られる(Figure 2-2-6-1)¹³。

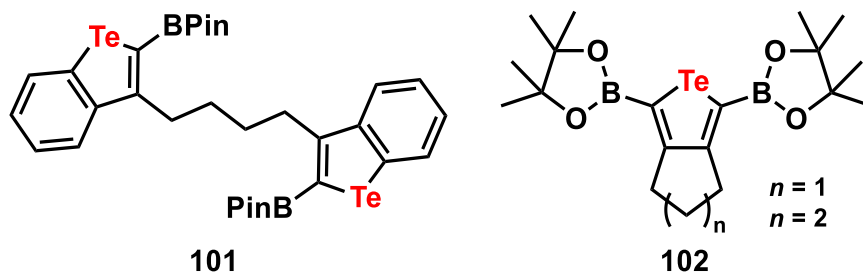


Figure 2-2-6-1 リン光を発するテルロフェン誘導体

加えて、ペンダントアーム型配位子を有するイリジウム錯体は強いリン光を

発することが知られている¹⁷⁻²⁰。これらイリジウム錯体の内、テルロニウム塩 **96b** の中心原子をイリジウムに置き換えた類縁体 **104** も、有機 EL 材料への応用が期待されているものの一つである²¹。この錯体 **104** の発光特性は、イリジウム上の d 軌道から piq 配位子上の π^* 軌道への MLCT 遷移によって生じる。また、ppy 配位子を 3 つ有したイリジウム錯体 **103** における極大発光波長を比較すると、配位子の π 共役が拡張したことによって、長波長側にシフトしている (Figure 2-2-6-2)。その結果、緑色のリン光から赤色のリン光といった色の変化を生み出すことができる。

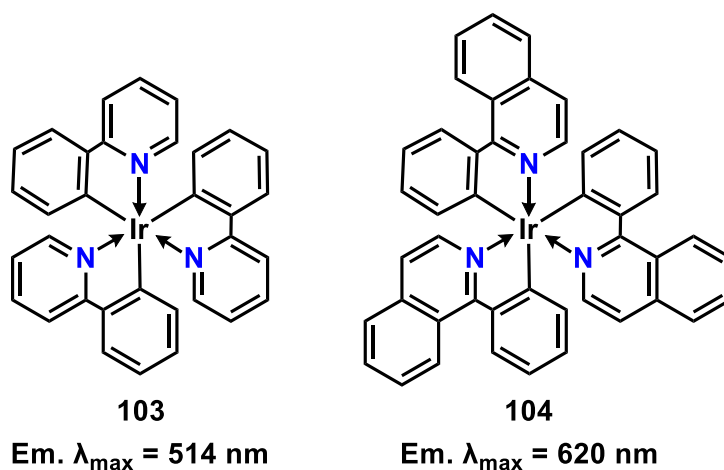


Figure 2-2-6-2 π 共役系の拡張による極大発光波長のシフト

以上で示したイリジウム錯体の光学特性は、イリジウムと窒素との間の相互作用によって引き起こされ、配位子固有の極大吸収波長、発光波長は大きく長波長側へシフトする。そこで、同様のペンダントアーム型配位子を有する超原子価テルル化合物の光化学的挙動についても大変興味をもたれる (Figure 2-2-6-3)。この項ではテルロニウム塩 **96b** および piq-H **93** の吸収、発光スペクトルについて記述する。

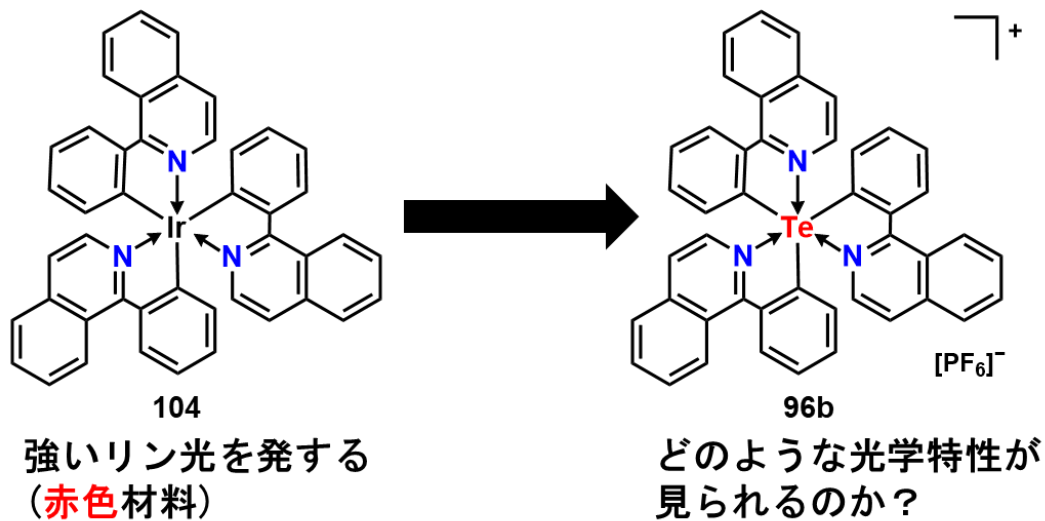


Figure 2-2-6-3 piq 配位子を有するテルロニウム塩 **96b** とイリジウム錯体 **104**

テルロニウム塩 **96b** をアセトニトリルに溶解し 4.61×10^{-5} M に調製した溶液と、piq-H **93** をアセトニトリルに溶解し 9.74×10^{-5} M に調製した溶液を調整し、UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。またテルロニウム塩 **96b** をアセトニトリルに溶解し 0.922×10^{-5} M に調製した溶液と、piq-H **93** をアセトニトリルに溶解し 1.95×10^{-5} M に調製した溶液を用い、発光スペクトルを測定した。テルロニウム塩 **96b** と piq-H **93** における UV-vis 吸収スペクトルを Figure 2-2-6-4 に示す。

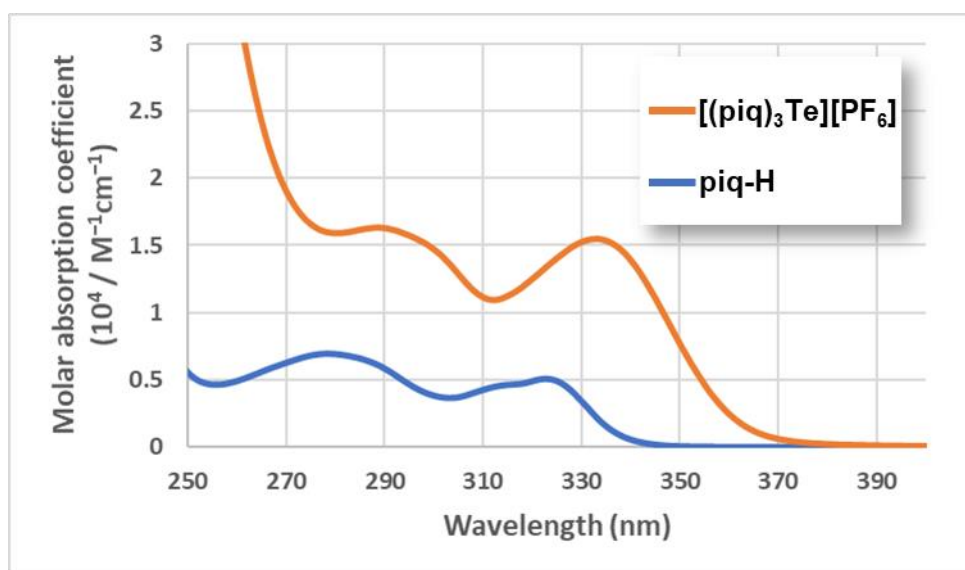


Figure 2-2-6-4 テルロニウム塩 **96b** と piq-H **93** の吸収スペクトル

UV-Vis 吸収スペクトルの測定では piq-H **93**、テルロニウム塩 **96b** とともに紫外領域にシグナルが観測された。一方で可視領域にはピークは一切検出されなかった。piq-H **93** の場合は、279 nm と 323 nm に 2 つの吸収ピークが観測された、これは π - π^* 遷移由来の吸収であると考えられる。テルロニウム塩 **96b** の場合は、piq-H **93** の吸収スペクトルと比較して、全体的にモル吸光係数が大きくなっているが、スペクトルの形状に大きな変化は見られなかった。piq 配位子を有するイリジウム錯体 **104** は、MLCT 遷移によって遊離の配位子よりも長波長側にシフトし、可視領域に吸光が生じることが報告されている。しかしながら、piq 配位子が導入されたテルロニウム塩 **96b** については、テルル原子からの相互作用を受けていないと考えられ、観測されたスペクトルは配位子内遷移(LC 遷移)由来であると考えられる²²。

Figure 2-2-6-5 は、 $[(\text{piq})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **96b** と $[(\text{ppy})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **62a** の吸収スペクトルを比較するため、両者を並べたスペクトル図を示した。 $[(\text{ppy})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **62a** の吸収スペクトルよりも $[(\text{piq})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **96b** のほうが長波長側にシフトしていることがわかった。これは、配位子の π 共役系が拡張したことによって、共鳴安定化による LUMO のエネルギーが減少し、HOMO-LUMO ギャップが減少したことに起因していると考えられる。

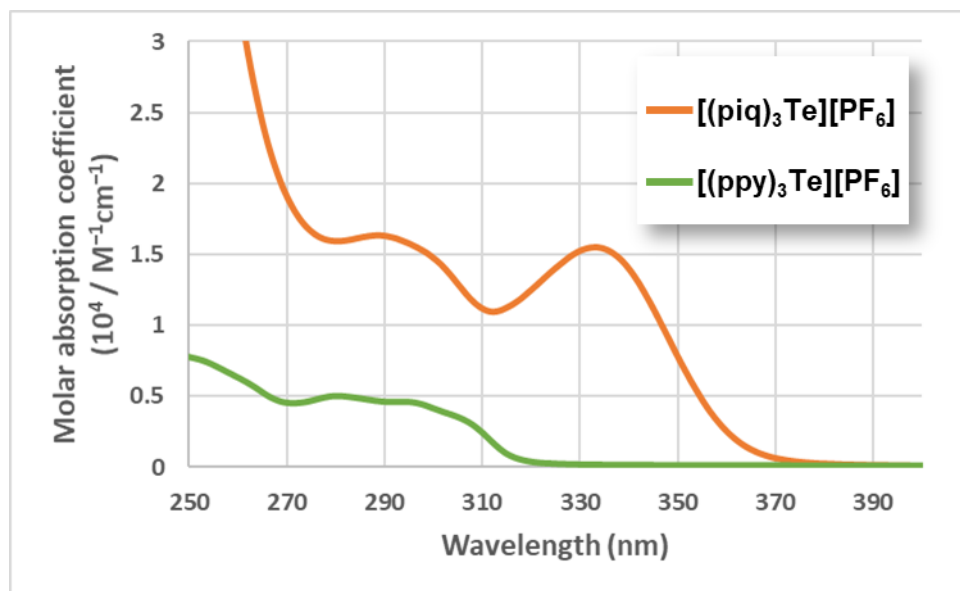


Figure 2-2-6-5 $[(\text{piq})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **96b** と $[(\text{ppy})_3\text{Te}][\text{PF}_6]$ **62a** の吸収スペクトル

次にテルロニウム塩 **96b** と piq-H **93** に対し発光スペクトル測定を行った。(なお、励起波長の整数倍のピークが検出されているので、それについては※を付している。)piq-H **93** の場合、励起光を 279 nm と 323 nm に固定して測定すると、それぞれ 340–480 nm に幅広いピーク、330–360 nm に強いピークが観測された (Figure 2-2-6-6, Figure 2-2-6-7)。

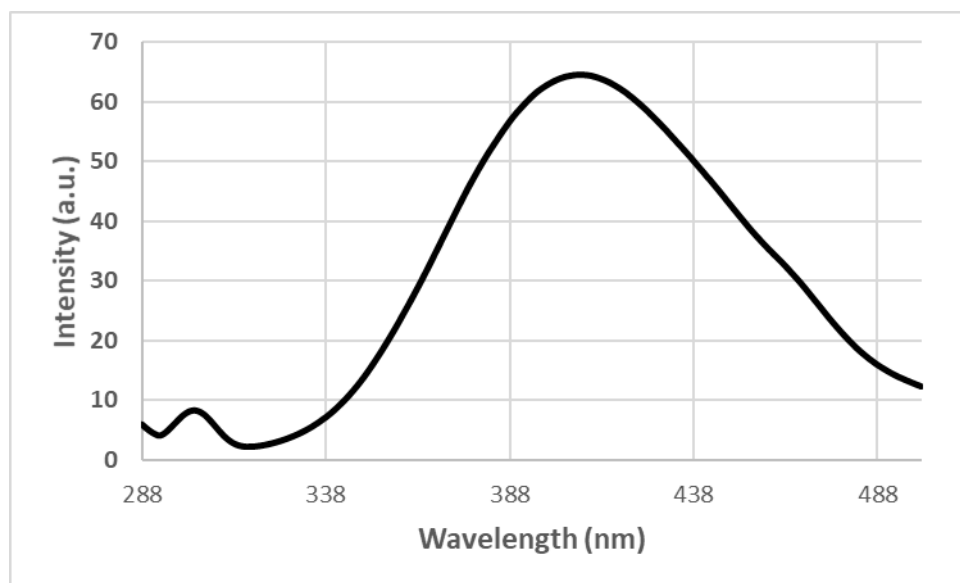


Figure 2-2-6-6 piq-H **93** の励起光 279 nm による発光スペクトル

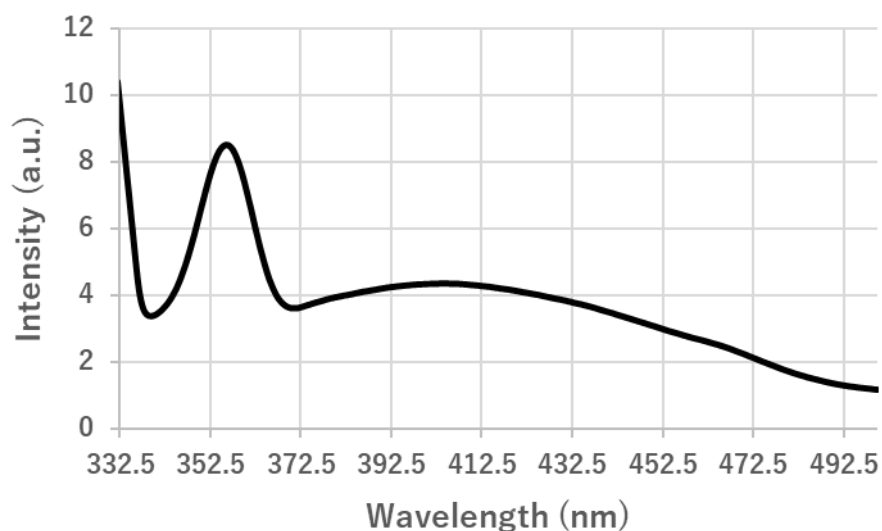


Figure 2-2-6-7 piq-H **93** の励起光 323 nm による発光スペクトル

テルロニウム塩 **96b** の場合は、励起光を 289 nm と 333 nm に固定して測定し、それぞれ 310–480 nm, 350–470 nm に幅広いピークが観測された(Figure 2-2-6-8, Figure 2-2-6-9)。

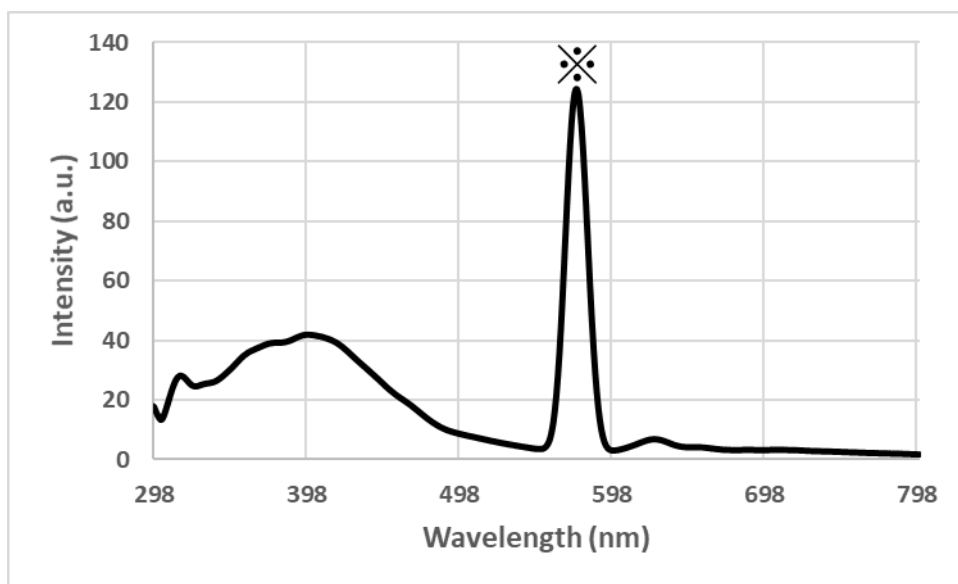


Figure 2-2-6-8 テルロニウム塩 **96b** の励起光 289 nm による発光スペクトル

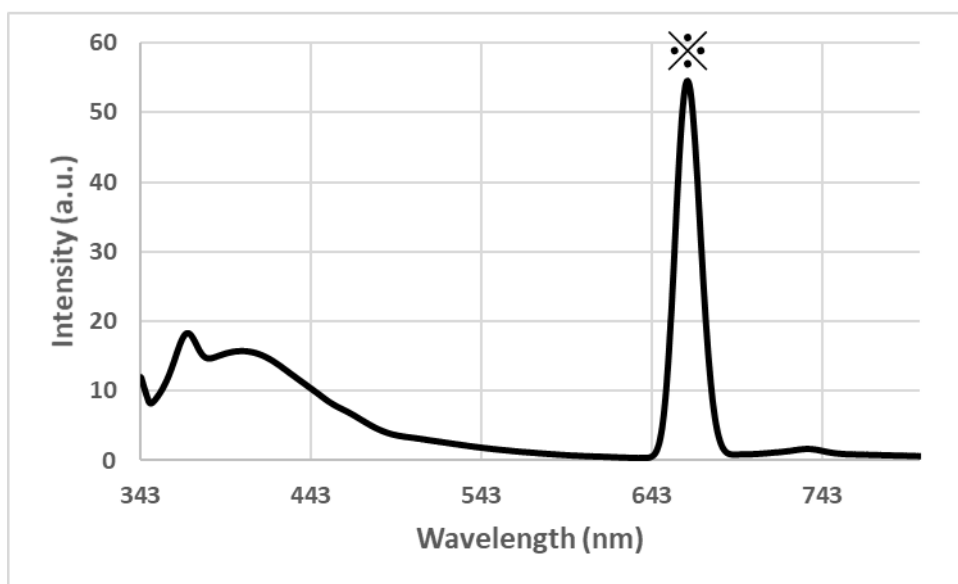


Figure 2-2-6-9 テルロニウム塩 **96b** の励起光 333 nm による発光スペクトル

以上より、piq-配位子がテルロニウム塩上の配位子として導入しても発光スペ

クトルにも大きな変化が現れないことがわかった。

2-2-7 テルロニウム塩 96b の DFT 計算

X 線結晶構造解析で得られたテルロニウム塩 **96b** のカチオン部位の構造を基に、理論計算ソフト Gaussian 09 を用いた DFT 計算による構造最適化と、NBO 解析による Wiberg 結合指標、各原子の電荷分布の算出を行った。(計算手法：B3PW91, 基底関数：cc-pVTZ-pp (Te), 6-31G(d) (C, H, N))

DFT 計算によって得られた最適化構造は、X 線結晶構造解析によって得られた構造と同様、歪んだ 6 配位八面体構造を示した(Figure 2-2-7-1)。

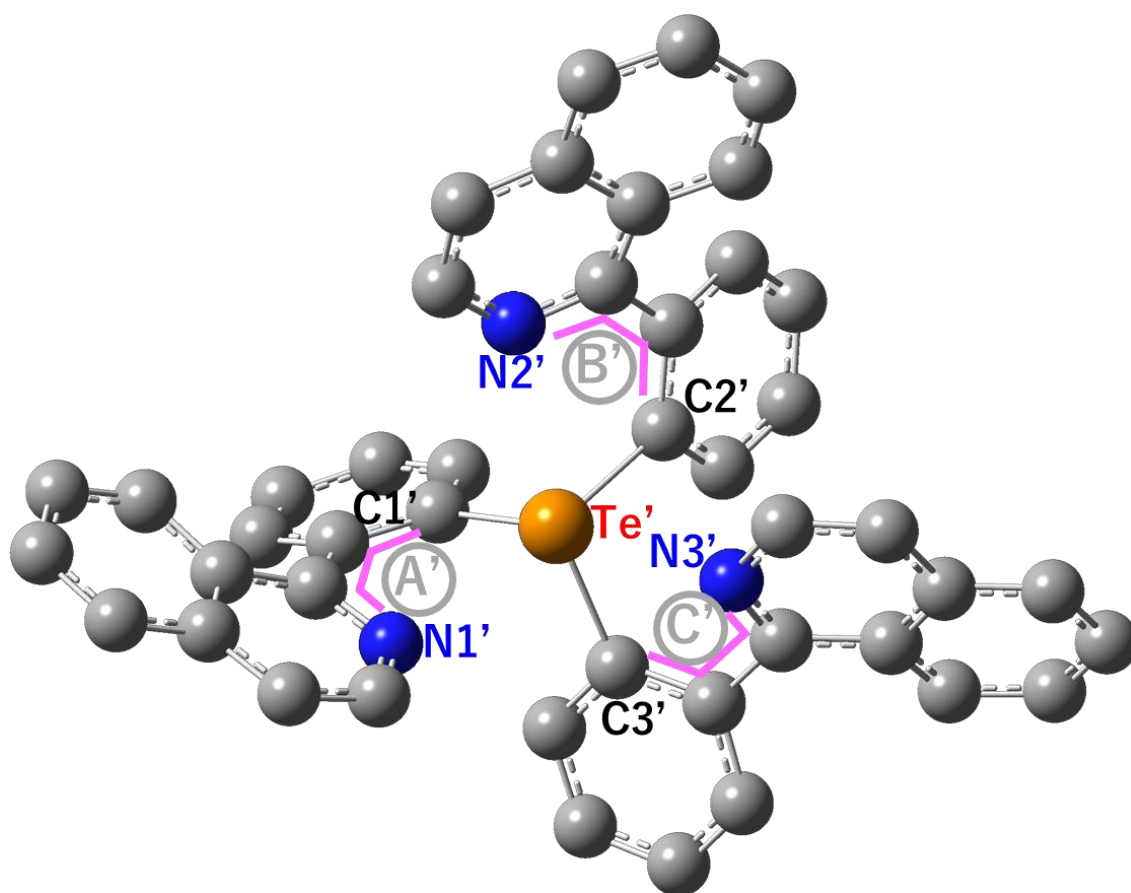


Figure 2-2-7-1 DFT 計算によるテルロニウム塩 **96b** の最安定構造

しかし、構造最適化により算出されたテルル原子周りの結合角、結合距離、そして配位子のベンゼン環とイソキノリン環との二面角の値は、実際の X 線結晶

構造解析の結果と若干異なっていた(Table 2-2-7-1, Table 2-2-7-2)。これは結晶のパッキングエネルギーによる構造の歪みに関与していると考えられる。特に顕著な変化として、piq 配位子内の二面角 \angle^{C} が X 線結晶構造解析の結果と比較して小さくなっていた。これは前述したように、結晶中では分子間でイソキノリン環同士の π - π 相互作用が生じ、フェニル基との二面角が大きくなるためである。

Table 2-2-7-1 テルル中心回周りの結合長

Te'-C1'	Te'-C2'	Te'-C3'	Te'-N1'	Te'-N2'	Te'-N3'
2.151 Å	2.148 Å	2.150 Å	2.740 Å	2.755 Å	2.760 Å

Table 2-2-7-2 テルル中心周りの結合角と配位子の二面角

\angle C1'-Te'-N3'	\angle C2'-Te'-N1'	\angle C3'-Te'-N2'	\angle (A')	\angle (B')	\angle (C')
164.1 °	164.7 °	164.7 °	34.2 °	33.5 °	32.0 °

Natural population analysis 計算の結果、中心のテルル原子の正電荷は+1.588 であり、形式的な+1 の正電荷を大きく超えた。ここで比較対象として[(ppy)₃Te]⁺, トリス [2-{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル]テルロニウム [(2-Me₂NCH₂)C₆H₃]₃Te]⁺, トリフェニルテルロニウム[Ph₃Te]⁺を選択し NBO 解析によるテルル原子の正電荷を算出したところ、それぞれ+1.599, +1.519, +1.401 となった。[Ph₃Te]⁺と比較するとより大きな値をとったが、その他のペンダントアーム型配位子を有するテルロニウム塩とは類似した値となった。テルル原子と窒素原子間(Te'-N1', Te'-N2', Te'-N3')の Wiberg 結合指標はそれぞれ 0.1013, 0.0971, 0.0981 と小さい値を示した。また窒素の非共有電子対と、その対角線上に存在するテルル-炭素反結合性軌道との間に生じるドナー・アクセプター相互作用(N1'→Te'-C2', N2'→Te'-C3', N3'→Te'-C1')の大きさを見積もるため、二次の摂動エ

エネルギーを計算したところ、それぞれ 10.47, 10.24, 11.97 (kcal/mol)となった。以上の計算結果から、テルル原子-窒素間には弱い相互作用が存在することが示唆される。また、 $[(ppy)_3Te]^+$ に対してテルル原子と窒素原子間の Wiberg 結合指標を算出したところ、0.1368, 0.1372, 0.1363 となった。加えて対応する軌道間のドナー・アクセプター相互作用の大きさを算出したところ、13.66, 13.72, 13.57 (kcal/mol)となり、 $[(piq)_3Te]^+$ と比較して大きな値をとることがわかった。

2-3 まとめ

以上、 π 拡張系芳香族配位子である piq 配位子を 3 つ有するテルロニウム塩 **96b** およびセレノニウム塩 **97a** の合成・単離に成功した。テルロニウム塩 **96b** の構造は 6 配位、歪んだ八面体構造であった。また、理論計算から得られた WBI より、テルル-窒素間に弱い相互作用が存在することを確認した。融点測定によってテルロニウム塩 **96b** は熱的に極めて高い熱安定性を有していた。得られたテルロニウム塩 **96b** に対して UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った結果、遊離の配位子とほぼ同様のスペクトルが得られたことから、MLCT 遷移は存在せず、配位子内遷移に由来する吸収であることが示唆された。

2-4 実験項

各種 NMR 測定には Bruker Avance III 500 を用いた。融点測定には Yanako MP-J3 融点測定器を用いた。反応混合物の精製には、日本分析工業社製リサイクル分取液体クロマトグラフィー(LC-9210NEXT)を用いた。湿式カラムクロマトグラフィーの充填剤は、関東化学株式会社製 Silica gel 60N (球状、中性、粒子径 63~210 μm)を用いた。低温反応には NESLAB 社製クライオクール CC-100II を用いて冷エタノールバスを作製した。UV-vis 吸収スペクトル測定には、島津製作所製可視紫外吸収装置(UV-3600)を用いた。発光スペクトル測定には、日本分光社製蛍光光度計(JASCO FP-6500)を用いて測定をした。

試薬は、和光純薬工業株式会社、関東化学株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、Aldrich Chemical Company, Inc.製のものを用いた。

実験で用いた溶媒は、各種乾燥剤により乾燥、蒸留したものを使用し、Et₂O、THF、CH₂Cl₂に関しては関東化学株式会社製の脱水溶媒を使用した。

1-フェニルイソキノリン(piq-H) **93** の合成

200 mL 三口フラスコに攪拌子とイソキノリン(20.7 g, 160 mmol)を入れて真空乾燥、アルゴン置換を行ってから乾燥トルエン(50 mL)を加えた。その後、キャニューラーを通じて 1.6 M のフェニルリチウム溶液(50 mL, 80 mmol)を加えた。そして、100 °C で終夜還流した。室温まで放冷後、反応溶液を氷水にあげ攪拌すると、暗紫色から橙色に変化した。次に、2 M の塩化アンモニウム水溶液を加え、分液した。水層は塩化メチレンにて三度洗浄し、全ての有機層を回収した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行った後、溶媒留去、真空乾燥を行うと濃橙色の粘稠性液体を 28.0 g 得た。この濃橙色の粘稠性液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(Hex / AcOEt = 2 / 1)で精製することで、黄色固体として piq-H **93** (11.7 g, 35%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.52–7.56 (m, 4H), 7.65 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.62 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 120.03, 126.84, 127.09, 127.28, 127.70, 128.45, 128.69, 130.03, 130.12, 136.98, 139.69, 142.33, 160.87. (下線 : ipso 炭素)

N-ヨードスクシンイミド(NIS)の合成

500 mL マイヤーフラスコに攪拌子、I₂ (76.2 g, 300 mmol)、N-ブロモスクシンイミド(51.2g, 282 mmol)、四塩化炭素(300 mL)を入れた。そして、60 °C に加熱しながら 25 時間攪拌した。室温まで放冷後、自然濾過によって濾別し、残渣をジエチルエーテルで洗浄した。この残渣に対し真空乾燥することで、淡紫色固体の N-ヨードスクシンイミド (59.9 g, 93%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 2.81 (s, 4H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ 30.05, 180.30. (下線 : ipso 炭素)

1-(2-ヨードフェニル)イソキノリン(piq-I) **94** の合成

100 mL三口リアクターに攪拌子、1-フェニルイソキノリン **93** (3.02 g, 14.7 mmol)、NIS (4.01 g, 17.8 mmol)、酢酸パラジウム(II) (164 mg, 0.730 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして、アセトニトリル(70 mL)を加え、100 °Cで41時間還流した。反応溶液に対し、溶媒留去、真空乾燥後、塩化メチレンに溶解した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え分液し、水層を塩化メチレンで三度洗浄した。全ての有機層を回収後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行い、溶媒留去、真空乾燥を行うと褐色の粘稠性液体を5.16 g得た。この褐色の粘稠性液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂ only)で精製し、ジエチルエーテル、ヘキサンの順に洗浄することで、橙色固体の1-(2-ヨードフェニル)イソキノリン(3.37 g, 69%) **94**を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.19 (td, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.49–7.53 (m, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.69–7.73 (m, 2H), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.01 (dd, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 8.63 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 97.95, 120.68, 126.82, 127.00, 127.37, 127.42, 128.11, 129.96, 130.34, 130.36, 136.48, 139.26, 142.10, 144.15, 162.39. (下線 : ipso 炭素)

テルロニウム塩[(piq)₃Te][I] **96a** の合成

100 mLリアクターAに piq-I **94** (1.01 g, 3.02 mmol)、攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして、乾燥ジエチルエーテル(50 mL)を加え、-70 °Cまで冷却した。その後、*n*-ブチルリチウム(1.59 M, 2.5 mL, 3.98 mmol)をゆっくり滴下し、3時間攪拌した。一方別の100 mLリアクターBを真空乾燥、アルゴン置換し、グローブボックス中にて四塩化テルル(223 mg, 0.828 mmol)を測り入れた。その後再び真空乾燥、アルゴン置換をしてから乾燥ジエチルエーテルを加え、-70 °Cまで冷却した。キャニュラーを用いてリアクターAの溶液をリアクターBにトランスファーした。-70 °C下で3時間攪拌した後、室温まで昇温し終夜攪拌した。反応溶液にシリンジで蒸留水を数滴加えクエンチした。その後、エーテルで洗浄した。得られた残渣を塩化メチレンに溶解し、塩化アンモニウム水溶液を加え、分液した。有機層を回収し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過後、溶媒留去し得られた混合物を、次のテルロニウム塩[(piq)₃Te][PF₆] **96b** の

合成に使用した。

テルロニウム塩[(piq)₃Te][PF₆] **96b** の合成

100 mL マイヤーフラスコにテルロニウム塩[(piq)₃Te][I] **96a** の合成で得られた混合物、塩化メチレン(50 mL)を入れ溶解した。そして KPF₆ (450 mg, 2.44 mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。この反応溶液を分液漏斗に移し、飽和食塩水を加え分液した。水層を塩化メチレンで2回洗浄し、有機層を全て回収した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行い、溶媒留去、真空乾燥後、エタノールで洗浄することで、淡黄色固体のテルロニウム塩 [(piq)₃Te][PF₆] **96b** (234 mg, 32%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.43 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.71 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 8.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 122.4, 126.1, 126.3, 128.0, 129.3, 1630.9, 131.0, 131.2, 131.7, 132.3, 135.8, 137.8, 138.8, 140.7, 156.3. (下線 ipso 炭素)

¹⁹F NMR (470 MHz, CDCl₃) δ -73.1 (sep, ¹*J*_{P-F} = 713 Hz) (relative to CF₃COOH).

³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃) δ -141.4 (d, ¹*J*_{F-P} = 713 Hz) (relative to H₃PO₄).

¹²⁵Te NMR (158 MHz, CDCl₃) δ 801.8 (relative to Me₂Te).

MS (APCI) *m/z* 742 ([(piq)₃Te]⁺), 539 ([piq₂Te+1]⁺), 334 ([piqTe]⁺).

m.p. 196–198 °C

結晶学データは以下の通り

Chemical Formula	C ₄₅ H ₃₀ N ₃ F ₆ PTe
Formula Mass	885.32
Crystal System	monoclinic
<i>a</i> (Å)	30.944(4)
<i>b</i> (Å)	13.7412(13)
<i>c</i> (Å)	33.443(4)
<i>α</i> (deg)	90.0000
<i>β</i> (deg)	94.876(10)

γ (deg)	90.0000
Space Group	I 2/a
Z value	8
R values	0.0944
wR values	0.2664

セレニド piq₂Se **98** 合成

50 mL リアクターA に攪拌子、piq-I **94** (1.00 g, 3.02 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。次に、乾燥テトラヒドロフラン(20 mL)を加え、-70 °C 下で n-ブチルリチウム(1.57 M, 2.5 mL, 3.9 mmol)を滴下すると橙色溶液から黄褐色溶液へと変化した。その後-70 °C 下で 2 時間攪拌すると黄褐色溶液から黄色懸濁液へと変化した。一方、別の 100 mL リアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして、グローブボックス内にて 100 mL リアクターB に SeCl₄ (199 mg, 0.901 mmol)を測り入れ、再び真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥テトラヒドロフラン(30 mL)を加え、-80 °C 下で 50 mL リアクターA の溶液を、100 mL リアクターB へトランスファーした。-70 °C 下で 30 分間攪拌後、室温に戻し終夜で攪拌した。そして、室温に戻るまで攪拌すると、黄色懸濁液から茶色懸濁液へと変化した。その後、得られた反応溶液に対し、溶媒留去、真空乾燥を行った。次に、ジエチルエーテル、トルエンの順に洗浄し、塩化メチレンやアセトニトリルで溶出した溶液を溶媒留去、真空乾燥した。その後、ゲル浸透クロマトグラフィーによってさらに精製を行うことで、黄色固体のセレニド piq₂Se **98** (204 mg, 62%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.28 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.60 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 5.7 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ . 120.16, 126.77, 126.92, 126.95, 127.06, 127.31, 129.11, 129.87, 130.20, 133.19, 134.95, 136.32, 141.66, 141.86, 160.51. (下線 ipso 炭素)

⁷⁷Se NMR (95 MHz, CDCl₃) δ . 383 (relative to Me₂Se).

MS (ESI) m/z 489 ([piq₂Se+1]⁺).

m.p. 83–85 °C

結晶学データは以下の通り

Chemical Formula	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ Se
Formula Mass	487.48
Crystal System	monoclinic
<i>a</i> (Å)	30.944(4) 11.143(2)
<i>b</i> (Å)	13.7412(13) 7.9473(14)
<i>c</i> (Å)	33.443(4) 25.724(5)
α (deg)	90.0000
β (deg)	94.876(10) 97.192(4)
γ (deg)	90.0000
Space Group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i> value	4
<i>R</i> values	0.1125
<i>wR</i> values	0.2949

セレノキシド piq₂Se=O **99** の合成

200 mL マイヤーフラスコに攪拌子、セレニド piq₂Se **98** (897 mg, 1.84 mmol)、クロロホルム(100 mL)を入れた。0 °C まで冷却し、メタクロロ過安息香酸(*m*-CPBA) (488 mg, 1.84 mmol)をクロロホルムに溶解した溶液を、パスツールピペットでフラスコ内にゆっくりと滴下した。すると、黄褐色懸濁液だった反応溶液がさらに懸濁し、赤褐色懸濁液となった後、赤色懸濁液となった。また、適宜反応溶液を取り出し、TLC にて反応追跡を行った。反応が完全に終了したところで室温まで昇温し、終夜攪拌した。その後、赤色懸濁液から橙色懸濁液となった。その後蒸留水を加え分液した。水層をクロロホルムで 2 回洗浄し、有機層のみを回収後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行い、溶媒留去、真空乾燥をした。そして、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂ / EtOH = 7 / 1) やゲル浸透クロマトグラフィーによって精製を行うことで、セレノキシド piq₂Se=O **99** (120 mg, 13%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.35 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.44 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.49 (m,

2H), 7.55 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 120.6, 126.2, 127.0, 127.2, 127.5, 129.3, 129.75, 129.83, 130.3, 130.8, 136.9, 138.6, 141.1, 144.7, 156.7. (下線 ipso 炭素)

^{77}Se NMR (95 MHz, CDCl_3) δ 864.7 (relative to Me_2Se).

MS (APCI) m/z 488 ($[(\text{piq})_2\text{Se}=\text{O}-16]^+$).

m.p. 60–62 °C

セレンニウム塩 $[(\text{piq})_3\text{Se}][\text{I}]$ **97a** 合成

50 mL リアクターA に攪拌子、**piq-I 94** (1.01g, 3.04 mmol)を入れ、真空乾燥、窒素置換を行った。次に、乾燥テトラヒドロフラン(20 mL)を加え、 -70 °C 下で *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 2.5 mL, 3.9 mmol)を滴下すると黄色溶液から黄褐色溶液へと変化した。そのまま -70 °C 下で 3 時間攪拌すると、黄褐色溶液から黄色懸濁液へと変化した。

一方、別の 100 mL リアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、窒素置換を行った。そして、グローブボックス内にて SeCl_4 (140 mg, 0.634 mmol)を測り入れ、再び真空乾燥、窒素置換を行った。乾燥テトラヒドロフラン(20 mL)を加え、 -70 °C 下で 50 mL リアクターA の溶液を、100 mL リアクターB へトランスファーした。その後、 -70 °C 下で 1 時間攪拌後、室温に戻し終夜で攪拌した。すると、黄色懸濁液だった反応溶液が、黄褐色溶液に変化していた。反応溶液を氷浴で冷却し、パスツールピペットで蒸留水を 2 滴加えることで、クエンチした。溶媒留去、真空乾燥後、ジエチルエーテル、トルエンの順に洗浄し、クロロホルムで溶出した溶液に対し溶媒留去、真空乾燥を行った。得られたクロロホルム溶出分に対し、ゲル浸透クロマトグラフィーによってさらに精製を行うことで、淡黄色固体のセレンニウム塩 $[(\text{piq})_3\text{Se}][\text{I}]$ **97a** (8.7 mg, 0.35%)を得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.34 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 7.68 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.76 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.82 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H).

MS (APCI) m/z 692 ($[(\text{piq})_3\text{Se}]^+$), 489 ($[(\text{piq})_2\text{Se}+1]^+$).

セレンニウム塩[(piq)₃Se][TfO] **97b** 合成

30 mL リアクターA に攪拌子、piq-I **94** (87.2 mg, 0.263 mmol)を入れ、真空乾燥、窒素置換を行った。次に、乾燥ジエチルエーテル(15 mL)を加え、-70 °C まで冷却し、*n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.22 mL, 0.34 mmol)を滴下した。そのまま-70 °C 下で2時間攪拌すると黄色溶液から黄色懸濁液へと変化した。

一方、別の50 mL リアクターB に攪拌子、セレンキシド piq₂Se=O **99** (102.1 mg, 0.203 mmol)を入れ、真空乾燥、窒素置換を行った。乾燥ジエチルエーテル(20 mL)を加えた後、室温でトリメチルシリルトリフラート(TMSOTf) (39 μL, 0.22 mmol)を加え、5分間攪拌すると、白色懸濁液から淡黄色懸濁液へと変化した。

次に、-70 °C 下で30 mL リアクターA の溶液を、50 mL リアクターB へトランスファーし、30分間攪拌後、室温に戻し終夜で攪拌した。すると、淡黄色懸濁液からクリーム色懸濁液へと変化した。その反応溶液を吸引濾過することで、クリーム色固体のセレンニウム塩[(piq)₃Se][TfO] **97b** (130.2 mg)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.03 (br.), 7.74 (br.), 7.41 (br.)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 120.9, 126.0, 126.6, 127.3, 127.8, 129.0, 129.8, 129.9, 130.6, 130.9, 136.9, 137.9, 140.5, 143.5, 156.2. (下線 ipso 炭素)

⁷⁷Se NMR (95 MHz, CDCl₃) δ 865.1 (relative to Me₂Se).

MS (APCI) *m/z* 708 ([piq₃Se-OLi]⁺), 488 ([piq₂Se=O-16]⁺).

2-5 参考文献

1. Beleagă, A.; Denes, E.; Silvestru, C.; Silvestru, A. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 11585–11595.
2. Deka, R.; Sarkar, A.; Butcher, R. J.; Junk, P. C.; Turner, D. R.; Deacon, G. B.; Singh, H. B. *Organometallics* **2020**, *39*, 334–343.
3. Sato, S.; Oozumi, A.; Sakabe, M.; Funahashi, K.; Fujita, W.; Hayashi, S.; Nakanishi, W. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *in press*.
4. Chen, X.; Hao, X. S.; Goodhue, C. E.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790–6791.
5. Kalyani, D.; Dick, A. R.; Anani, W. Q.; Sanford, M. S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2523–2526.

6. Hartke, K.; Wendebourg, H. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, *1989*, 415–422.
7. Loskutov, V. A.; Balina, S. V.; Russkikh, V. V.; Shelkovnikov, V. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1093–1097.
8. Kataoka, T.; Watanabe, S. I.; Yamamoto, K.; Yoshimatsu, M.; Tanabe, G.; Muraoka, O. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6382–6386.
9. Riddlestone, I. M.; Kraft, A.; Schaefer, J.; Krossing, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024.
10. Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.
11. Jones, C. H. W.; Sharma, R. D. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 115–121.
12. Alvarez, S. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
13. Hupf, E.; Tsuchiya, Y.; Moffat, W.; Xu, L.; Hirai, M.; Zhou, Y.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Murai, T.; He, G.; Rivard, E. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 13323–13336.
14. Rivard, E. *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 640–648.
15. He, G.; Torres Delgado, W.; Schatz, D. J.; Merten, C.; Mohammadpour, A.; Mayr, L.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Brown, A.; Shankar, K.; Rivard, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4587–4591.
16. Salzner, U.; Lagowski, J.; Pickup, P.; Poirier, R. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 177–189.
17. Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377–7387.
18. Liu, B.; Lystrom, L.; Kilina, S.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 476–488.
19. Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P. L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martín, J.; Oliván, M.; Onate, E.; Palacios, A. U.; San-Torcuato, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10744–10760.
20. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Onate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3720–3730.
21. Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971–12979.
22. Neve, F.; La Deda, M.; Crispini, A.; Bellusci, A.; Puntoriero, F.; Campagna, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 5856–5863.

第三章 NCN ピンサー型配位子を有する新規高配位化学種の創製

3-1 序論

第三章では、新規化学種の合成を目指し、p-ブロック元素を NCN ピンサー型配位子によって高配位化させた化合物の設計、そして合成することを目標とした。またよく知られる *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子に替わる新たな NCN ピンサー型配位子として、*m*-ビス(2-ピリジル)フェニル(dpb)を選択し、p-ブロック元素に導入するため、この配位子の合成法探索を行った。

3-1-1 テルルを中心原子とした新規ジカチオン化学種の合成検討

本研究では、典型元素を中心原子とした新たな結合形態を有する超原子価化合物を合成し、その構造、性質を明らかにし、安定な新規高配位化学種を発掘することを目的にしている。今回、分子内配位部位を2ヶ所有する NCN ピンサー型配位子をテルル原子に二つ導入し、2電子酸化によって非共有電子対を引き抜くことで得られる、オクテット則を超えた価電子を有する $[14\text{-Te-6}]^{2+}$ 型のテルルジカチオン化学種を設計した(Figure 3-1-1-1)。この分子設計から、高配位化によるテルル周りの速度論的安定化に加え、形式的にジカチオンとなったテルルと分子内配位部位とのより強固な静電的相互作用による熱力学的安定化の相乗効果が望める。

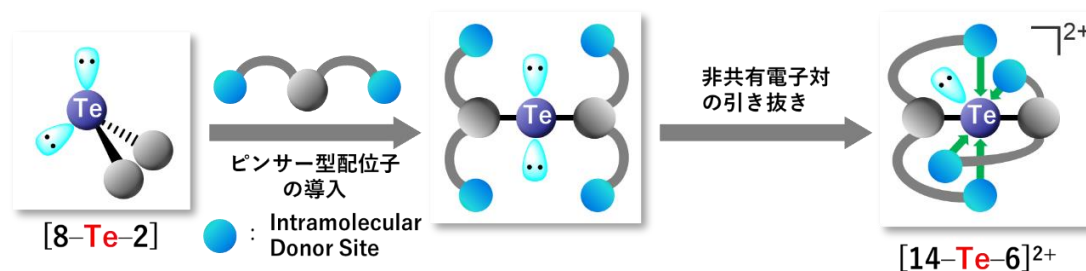


Figure 3-1-1-1 $[14\text{-Te-6}]^{2+}$ 型化学種の合成検討

3-1-2 インジウムを中心原子とした新規カチオン性化学種の合成検討

次に、テルルと同周期の元素であるインジウム(In)を中心原子とした新規高配位化学種の創製を目指した。仮に ppy 配位子のような二座配位子を 3 つ導入した場合、電子不足なインジウム上に分子内配位部位の配位が予想されるが、テルルとは異なり正電荷を持たない状態となる。そのため、静電的相互作用により後押しされる強固な配位が期待できない。そこで、対応する 2 配位ポリニウムカチオン種に着目した(Figure 3-1-2-1 左)¹。このポリニウムカチオンは、2 つの共有結合を有する直線構造をとり、さらに空の p 軌道が 2 つ、互いに垂直に位置するような状態で存在する化学種である。同じ 13 族元素であるインジウムにおいても同様の結合形態を構成することが推測できる。つまり 2 配位インジウムカチオンの置換基を、分子内配位部位を 2 ヶ所有するピンサー型配位子に変換することができれば、インジウム原子の 2 つの空の p 軌道に、合計 4 つのドナー原子が強く相互作用によって安定化できると予測できる。このようなドナー・アクセプター相互作用が生じれば、[12-In-6]⁺型の 6 配位八面体型構造を有する新規カチオン性化学種が合成できると考えられる (Figure 3-1-2-1 右)。

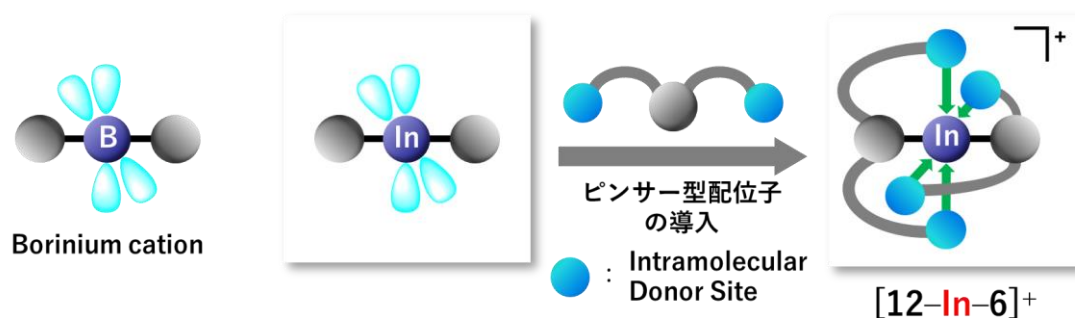


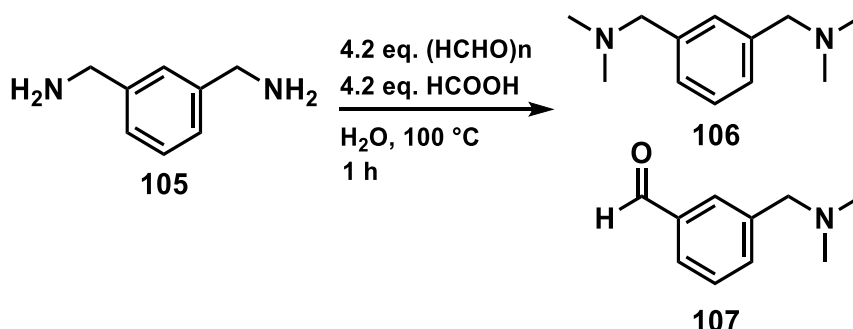
Figure 3-1-2-1 [12-In-6]⁺型化学種の合成検討

3-2 *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を有する p-ブ

ロック元素錯体の合成

3-2-1 *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** の合成

合成の簡便さや、原料の入手し易さを考慮し、*N,N*-ジメチルアミノメチル基をアーム部位として2つ有する *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** を NCN ピンサー型配位子として選択した。**106** は、三座配位子としてよく知られた配位子であり、その合成法もすでに確立されている。その合成法の一つとして Eschweiler-Clarke 反応を用いたメタキシリレンジアミン **105** の *N,N*-ジメチル化が報告されている²。合成の簡便さや原料の入手し易さを考慮した結果、この合成法を選択し、**106** の合成を試みた(Scheme 3-2-1-1)。しかし、今回筆者が既報の手法²を用いても、効率的な生成が見られなかった。そこで本研究では、**106** の詳細な合成手法の改良を行った。



Scheme 3-2-1-1 Eschweiler-Clarke 反応による *N,N*-ジメチル化反応

Scheme 3-2-1-1 では具体的に次のような結果を得た。目的物である **106** を得ることは成功したが、副生成物として一方のジメチルアミノメチル部位がアルデヒド化された 3-{(*N,N*-ジメチルアミノ)メチル}ベンズアルデヒド **107** が同時に得られた。最も効率よく合成できた場合、¹H NMR スペクトルの積分比より、**106** と **107** がおよそ 80 : 20 の割合で含まれていることが明らかになった。化合物 **107** が生じる原因として次のように考察した。まず Eschweiler-Clarke 反応は下の図のような反応機構で記述できる(Figure 3-2-1-1)。

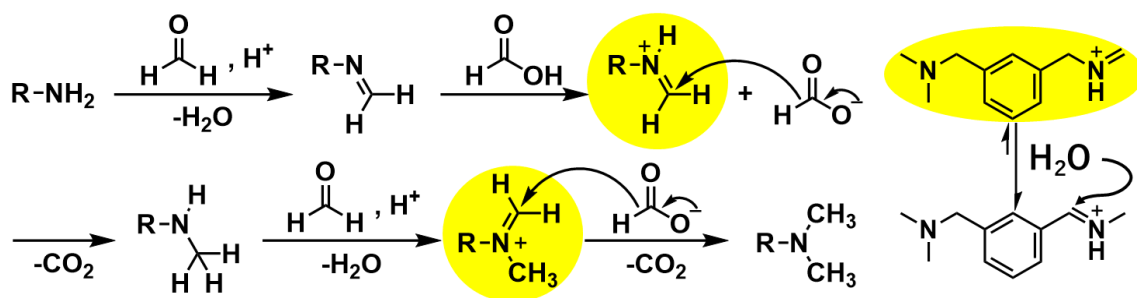


Figure 3-2-1-1 Eschweiler-Clarke 反応の反応機構

この反応が2度進行することで、両側のアミノ基がすべてジメチル化される。この反応過程で発生する中間体であるイミニウムは、Figure 3-2-1-1 の右図で示したような共鳴構造式で表現され、より安定な共役イミニウムである構造に対し、水が求核攻撃し脱ジメチル化が進行することによって **107** が生成すると考えられる。化合物 **106** の合成過程で化合物 **107** が混成してしまうため、各種精製操作を試みた。まず、既報の手法²に従い、減圧蒸留精製を試みたが、化合物 **106** と **107** の沸点がほぼ等しい値を取っていたため、蒸留で **106** を単離することはできなかった。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離を試みたが、**106** がシリカゲルに非常に強く吸着したため、**106** を溶出することができなかった。次にゲル浸透クロマトグラフィーによって精製を行った結果、**106** を単離することに成功した。しかしながらこの精製方法は、1回の操作で得られる量が200 mg程度と少量である点や時間がかかってしまうという点から効率的な方法とはいえない。そこで、安価かつ、短時間で完結するような分離精製手法を模索した。そして以下に示した溶媒抽出法を試みた(Figure 3-2-1-2)。

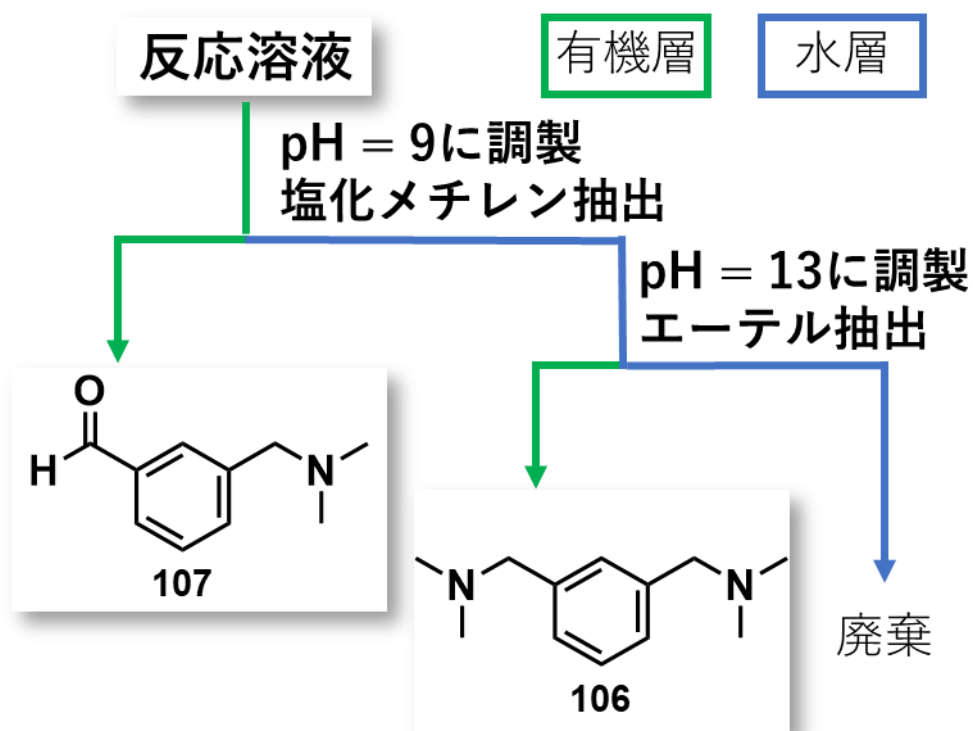


Figure 3-2-1-2 溶媒抽出法による *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** の単離

得られた反応溶液の pH が 9 となるように調製し、その後、塩化メチレンに抽出した。pH を調節した水に対する **106** と **107** の溶解度の差を利用することで、**107** を塩化メチレンに抽出することに成功した。次に水層の pH が 13 となるように調整しその後エーテルで抽出することで、単離収率 74% で目的物 **106** のみをグラム単位で得ることに成功した。

化合物 **106** の更なる収率向上のため、反応条件の検討を行った結果を以下に示す。

1. ギ酸に対し三酸化二ホウ素(B_2O_3)を加えよく乾燥させたものとそうでないものを反応に使用した。それぞれの 1H NMR スペクトルのシグナルの積分比から、**106** と **107** のモル比を算出したところ、よく乾燥したギ酸を用いたほうが **106** の **107** に対する生成比(モル比)が大きいことがわかった(Table 3-2-1-1)。

Table 3-2-1-1 乾燥剤の有無における化合物 **106** と **107** のモル比への影響

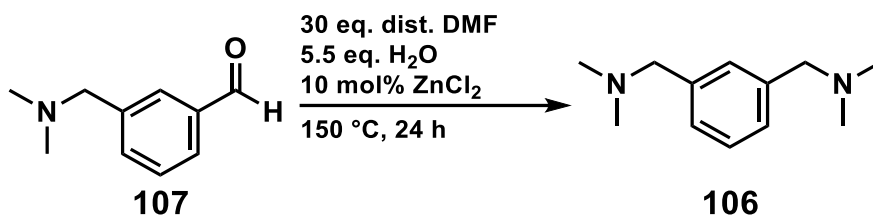
Run	ギ酸	パラホルムアルデヒド	還流時間	反応溶媒	106 : 107 (モル比)
1	4.2 当量	4.0 当量	4 時間	H ₂ O	33 : 67
2	4.2 当量 (乾燥済み)	4.0 当量	4 時間	H ₂ O	80 : 20

2. 還流時間における化合物 **106** と **107** のモル比への影響を調べるため、還流を 1 時間行ったところで反応溶液の一部を取り出したものと、還流を 18 時間行った反応溶液を比較した。その結果僅かな差ではあるが、1 時間還流を行ったもののほうが、**106** の **107** に対するモル比が大きいことがわかった(Table 3-2-1-2)。

Table 3-2-1-2 還流時間における化合物 **106** と **107** のモル比への影響

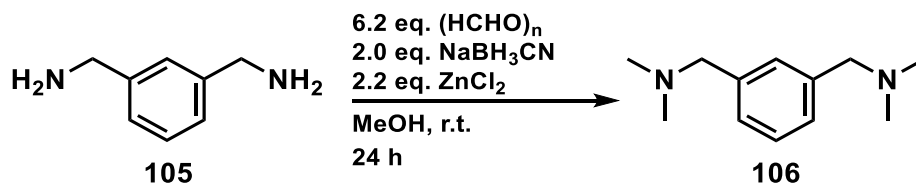
Run	ギ酸	パラホルムアルデヒド	還流時間	反応溶媒	106 : 107 (モル比)
3	4.2 当量 (乾燥済み)	4.0 当量	1 時間	H ₂ O	74 : 26
4	4.2 当量 (乾燥済み)	4.0 当量	18 時間	H ₂ O	72 : 28

3. 化合物 **106** と **107** の混合物から **106** のみを得る方法を検討した。そこで、DMF に二塩化亜鉛(ZnCl₂)を作用させ、加水分解によってジメチルアミンとギ酸を発生させ、化合物 **107** 内のホルミル基に対する *N,N*-ジメチル化反応を進行させることで、**106** を合成する反応機構を選択した(Scheme 3-2-1-2)³。しかしながら、¹H NMR スペクトルのシグナルの積分比から **106** の増加はさほどみられなかった(33 : 67 → 56 : 44)。



Scheme 3-2-1-2 DMF を溶媒かつ還元剤として用いたホルミル基の *N,N*-ジメチル化反応

4. Eschweiler-Clarke 反応の場合、ギ酸を還元剤として *N,N*-ジメチル化反応が進行するが、シアノ水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_3CN)を還元剤として用いる反応を特にボーチ反応と呼ぶ⁴。このボーチ反応によりメタキシリレンジアミンを原料とした *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** の合成を試みた (Scheme 3-2-1-3)⁵。この反応では、**106** と不純物を含んだ混合物が得られた。現在、この不純物の同定には至っていない。

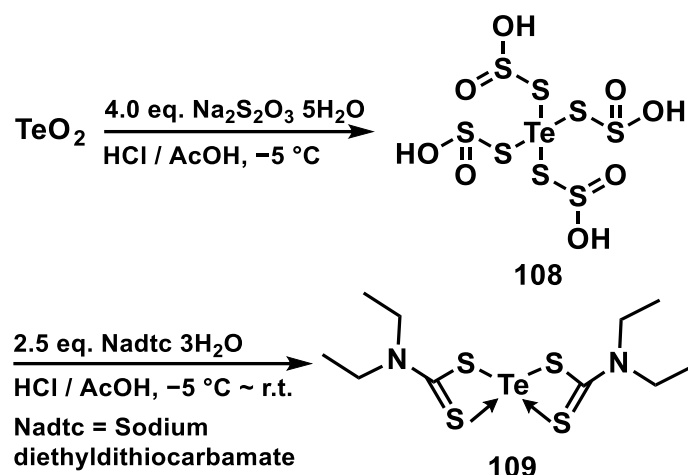


Scheme 3-2-1-3 ボーチ反応による *N,N*-ジメチル化反応

3-2-2 ジエチルジチオカルバミン酸(dtc)を2つ有するテルル化合物の合成

前述したように、 $[\text{14-Te-6}]^{2+}$ 型テルルジカチオン化合物を合成するため、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有するテルリド($\{\text{2,6-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$) **111** を合成する必要がある。このテルリド **111** の前駆体として、4価の四塩化テルルではなく、 Te^{2+} に相当する2価のテルル化合物が適切であると考えた。そこで、空气中で安定であることや合成や精製の容易さを条件に2価のテルル化合物を模索したところ、ジエチルジチオカルバミン酸(dtc)を2つ有したテルル化合物(Te(dtc)_2) **109** が適切であると結論に至り、合成を試みた。既報に従い⁶、2酸化テルルに対し4当量のチオ硫酸ナトリウム・5水和物を酸性条件下で反応させることで、テルルのチオ硫酸塩 **108** とする。その後還元的

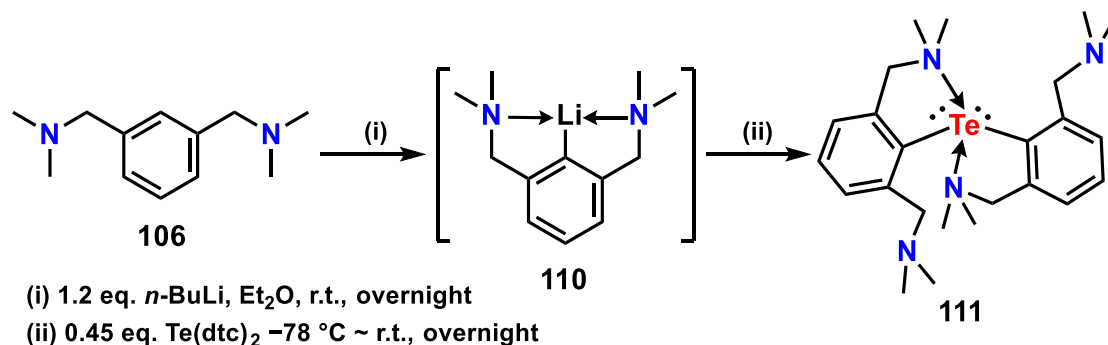
脱離によって、2つのチオ硫酸が外れ、2.5 eq.のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(Nadtc)を作用させることで、目的物である $\text{Te}(\text{dte})_2$ **109** を収率 98%で得ることに成功した(Scheme 3-2-2-1)。その後の反応においては、トルエンとヘキサンとの混合溶媒によって再結晶し、得られた赤色結晶を使用した。



Scheme 3-2-2-1 $\text{Te}(\text{dte})_2$ **109** の合成

3-2-3 *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有する6配位テルルジカチオン化合物の合成検討

既報の手法を参考にし⁷、溶媒抽出法によって単離した *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ導入したテルリド **111** の合成を試みた。まずフェニル基の2位のプロトンが有機リチウム試薬によってリチオ化する。これは、リチウムにアーム部位の窒素原子が配位し、近傍のプロトンが選択的にリチウムに置き換わるオルトリチオ化を利用している⁸。その後 $\text{Te}(\text{dte})_2$ **109** と反応させることで対応するテルリド **111** を収率 29%で得ることに成功した。また四塩化テルルと反応させることでも収率 12%と低収率ながらテルリド **111** を得ることに成功した(Scheme 3-2-3-1)。



Scheme 3-2-3-1 テルリド **111** の合成

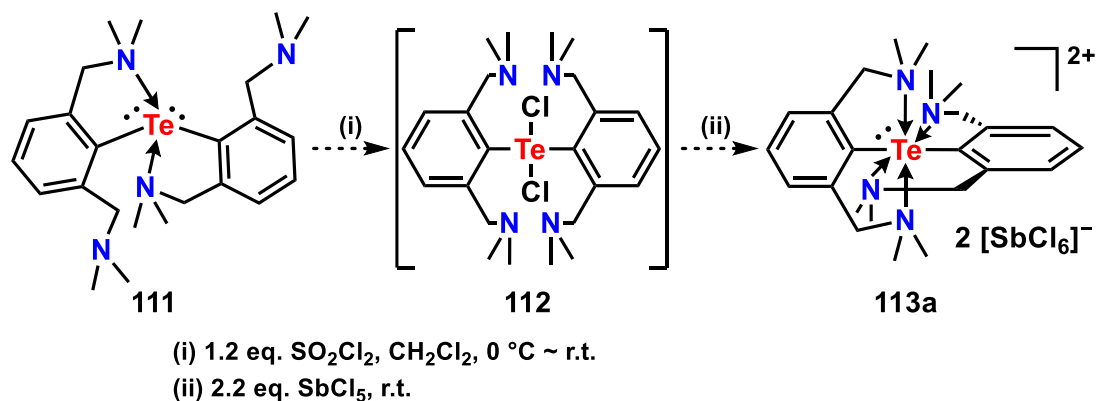
以下に示すように、先に得られたテルリド **111** からテルルジカチオン化合物 **113** を合成するルートを3つ考案した。

ルート1. 塩素の酸化的付加ならびに五塩化アンチモンによる脱塩素化反応

ルート2. フッ素の酸化的付加ならびに三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体による脱フッ素化反応

ルート3. 2当量の1電子酸化剤であるテトラフルオロホウ酸ニトロソニウムとの反応

まずルート1の合成を試みた。テルリド **111** に対し、塩素の発生源である塩化スルフリルを1当量作用させ、テルル原子上へ塩素の酸化的付加を行い、対応するジクロロ化合物 **112** を合成・単離を試みた。しかしながら、テルリド **111** と塩化スルフリルとの反応で得られた白色固体は、猛烈な吸湿性を有していたため単離には至らなかった。そのため、ジクロロ化合物 **112** を単離せずに反応系中で発生させ、2当量の五塩化アンチモンによる脱塩素化反応を行うことで、対アニオンが六塩化アンチモンアニオンとなったテルルジカチオン化合物 **113a** の合成を試みた(Scheme 3-2-3-2)。



Scheme 3-2-3-2 テルルジカチオン化合物 **113a** の合成ルート 1

しかしながら、 ^1H NMR スペクトルから複雑な混合物が得られたことがわかった。特に 3.3 ~ 2.0 ppm 付近には多数のピークが観測された(Figure 3-2-3-1)

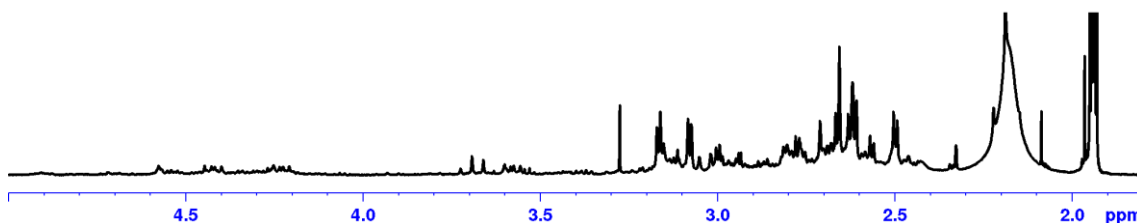
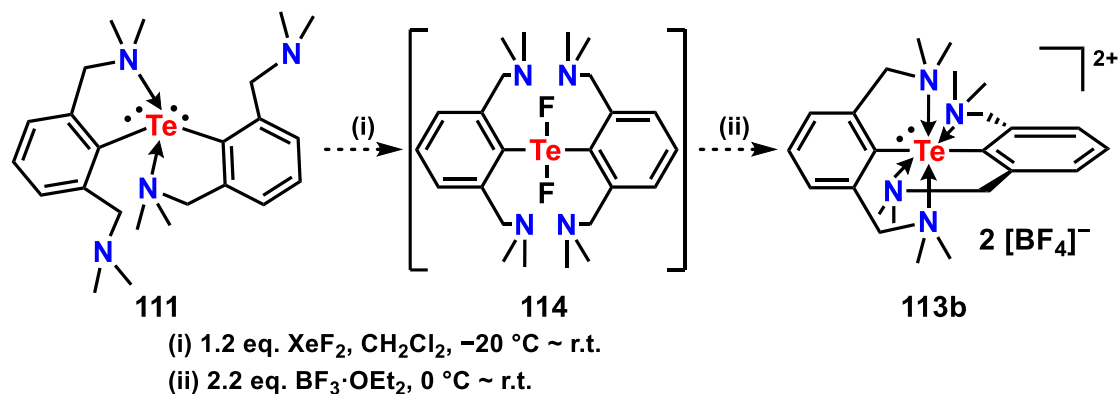


Figure 3-2-3-1 合成ルート 1 により得られた固体の ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) (5.0 ~ 1.8 ppm 拡大)

次にルート 2 の合成を試みた。得られたテルリド **111** に対し 1 当量の 2 フッ化キセノン を作用させ、フッ素の酸化的付加を行い、対応するジフルオロ化合物 **114** を反応系中で発生させた。その後 2 当量の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を作用させることで、2 つのフッ化物アニオンとして引き抜き、テトラフルオロホウ酸アニオンを対アニオンに持つテルルジカチオン化合物 **113b** の合成を試みた(Scheme 3-2-3-3)。



Scheme 3-2-3-3 テルルジカチオン化合物 **113b** の合成ルート 2

しかしながら、ルート 1 の場合と同様に複雑な混合物を与え、¹H NMR スペクトルの脂肪族領域および ¹⁹F NMR スペクトルに多数のブロードしたピークが観測された(Figure 3-2-3-2, Figure 3-2-3-3)。

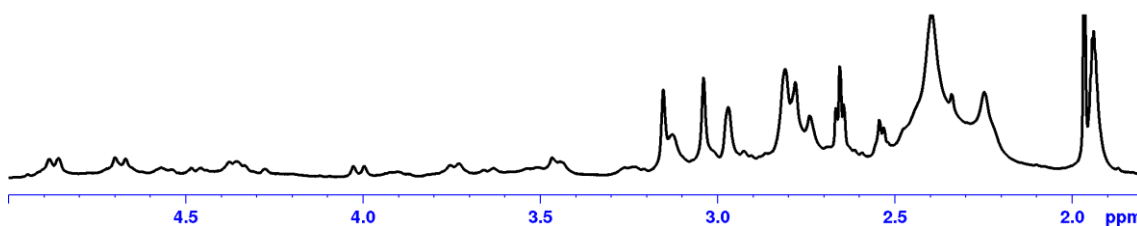


Figure 3-2-3-2 合成ルート 2 より得られた固体の ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) (5.0 ~ 1.8 ppm 拡大)

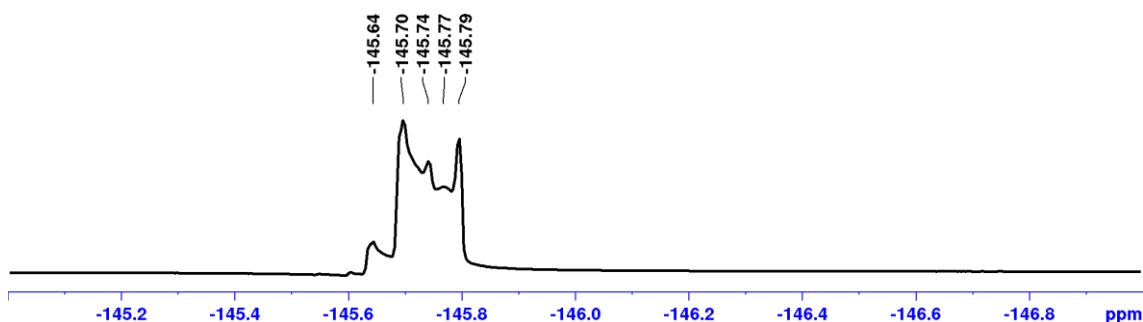
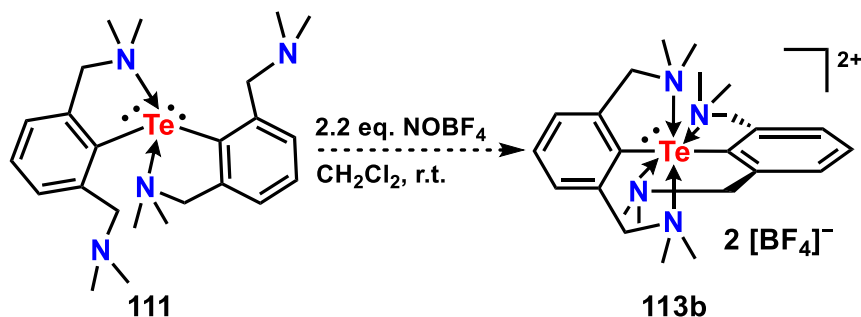


Figure 3-2-3-3 合成ルート 2 より得られた固体の ¹⁹F NMR (470 MHz, CD₃CN)

最後にルート 3 の合成を試みた。得られたテルリド **111** に対し 2 当量のテト

テトラフルオロホウ酸ニトロソニウムを作用させた。テルル原子上を酸化して得られる副生成物は一酸化窒素であるため、反応系中から取り除くことができる。このようにしてテトラフルオロホウ酸アニオンを対アニオンに持つテルルジカチオン化合物 **113b** の合成を試みた(Scheme 3-2-3-4)。



Scheme 3-2-3-4 テルルジカチオン化合物 **113b** の合成ルート 3

しかしながら、ルート 1、2 の場合と同様に複雑な混合物を与え、 ^1H NMR スペクトルの脂肪族領域に複数のシングレットピークが観測された(Figure 3-2-3-4)。またこの領域に複数のダブルレットピークも観測された。

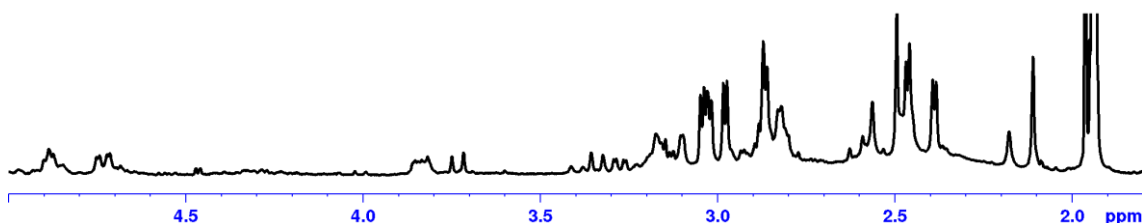
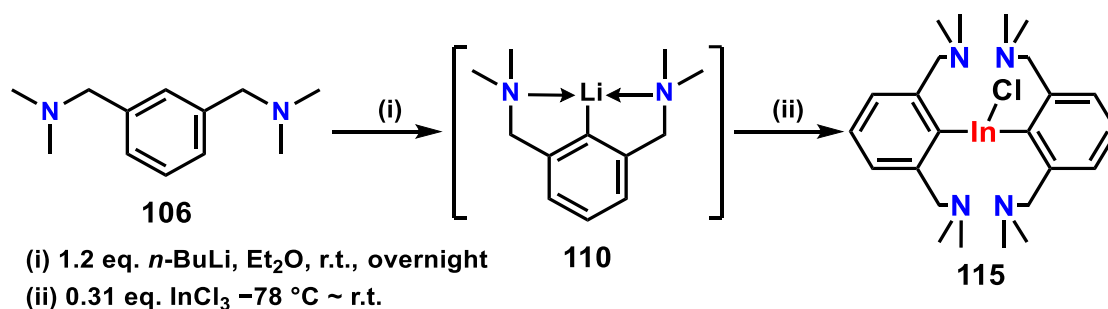


Figure 3-2-3-4 合成ルート 3 より得られた固体の ^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) (5.0 ~ 1.8 ppm 拡大)

注目すべき点として、全ての合成ルートにおいて ^1H NMR スペクトルの脂肪族領域に多数のピークが観測されており、これは配位子のアーム部位であるジメチルアミノメチル部位が酸化により分解したためと推測される。

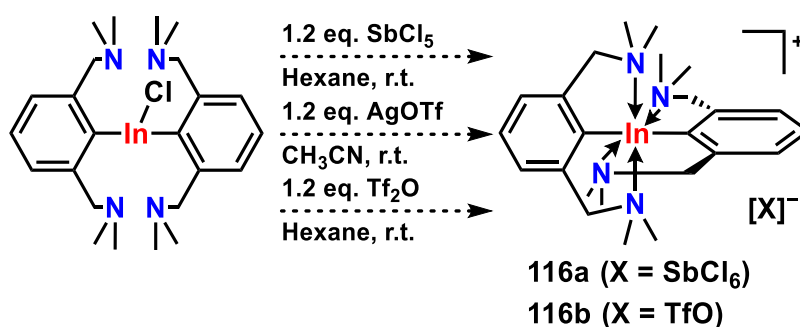
3-2-4 *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有する6配位インジウム化合物 116 の合成検討

3-1-2 で述べた[12-In-6]⁺型カチオン性インジウム化合物 **116** を合成するため、次のような合成ルートを考案した。まず *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有する中性のインジウム化合物 **115** を合成する。その後ルイス酸を作用させることで、インジウム上の塩素を塩化物アニオンとして引き抜き、カチオンインジウム化合物 **116** を得るといった合成ルートである。既報の手法を参考にし⁹、三塩化インジウムに対し **106** から調製したリチオ体を3当量反応させることで、対応するインジウム化合物 **115** の合成を試みた(Scheme 3-2-4-1)。



Scheme 3-2-4-1 中性インジウム化合物 **115** の合成

¹H NMR 測定と APCI-MS 測定から *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** とインジウム化合物 **115** が得られたと結論付けた。このインジウム化合物 **115** の単離を試みたが、空気中で取り扱うことやクロロホルムといった塩素系溶媒に溶解することで、有機溶媒に不溶な固体と変化していくため、精製操作は行わずに次の反応に用いた。その後この混合物と五塩化アンチモン、トリフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸無水物とそれぞれ反応させることで、塩化物アニオンが引き抜きに続く[12-In-6]⁺型カチオン性インジウム化合物 **116a**, **116b** の合成を試みた(Scheme 3-2-4-2)。



Scheme 3-2-4-2 [12-In-6]⁺型カチオン性インジウム化合物の合成

しかしこの反応で得られた生成物は、室温中各種有機溶媒中で不溶な固体と分解して行くことが分かっており、いまだ単離までには至っていない。

3-3 *m*-ビス(2-ピリジル)フェニル配位子とその誘導体の開発

3-3-1 *m*-ビス(2-ピリジル)フェニル配位子の合成

前述したように、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子は、酸化過程でメチレン鎖のアーム部分で分解することが示唆される結果が得られた。そこでより剛直な骨格を有する *m*-ビス(2-ピリジル)フェニル(dpb)を NCN ピンサー型配位子として採用し、*p*-ブロック元素へ導入することで新規高配位化学種を創製することを目指した。*p*-ブロック原子上に dpb 型配位子を導入する場合、その前駆体として、中心配位部位のプロトンをリチオ化した dbp-Li **117a** が必須となってくる(Figure 3-3-1-1)。

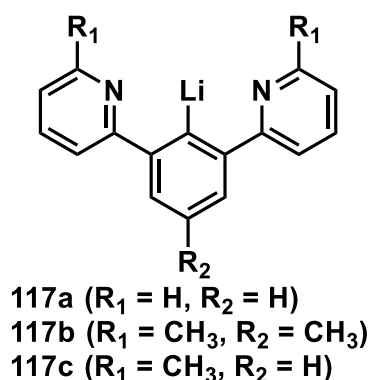


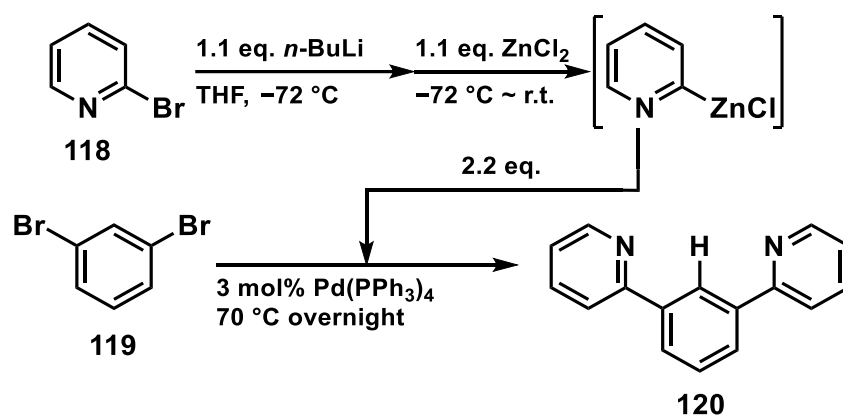
Figure 3-3-1-1 dpb-Li とその誘導体の構造

しかし、dpb-Li **117a** およびその誘導体 **117b**, **117c** はこれまで合成例がなく、p-ブロック元素に導入された研究分野は完全に抜け落ちているのが現状であった。そこで、その簡便かつ安価な合成法を模索すべく、いくつかの合成戦略にて配位子合成ルートの開発を行った、合成戦略を下記にまとめる。

- [1] プロトンを直接リチオ化する(3-3-2)。
- [2] ヨウ素を導入後、ヨウ素-リチウム交換反応を行う(3-3-3)。
- [3] アミノ基を有した dpb 配位子を合成し、ジアゾ化に次ぐヨウ素クエンチによってヨウ素を導入する。その後、ヨウ素-リチウム交換反応を行う(3-3-4)。
- [4] dpb 骨格の形成と炭素-リチウム結合の形成を同時に行い、その後ヨウ素化する(3-3-5)。

これら 4 つの方法にて **117a**, **117b**, **117c**、ならびにその前駆体の合成を試みた。

まず既報の手法に従い¹⁰⁻¹³、根岸カップリングによって dpb-H **120** の合成を行った。この反応では水を系中から除くことが必須となる。そのため乾燥剤として用いられるほど吸湿性の高い塩化亜鉛を、120 °C に加熱しながら 1 2 時間減圧乾燥し、無水塩化亜鉛を調整した後に 2-ブロモピリジン **118** から調整した有機リチウム試薬と混合することで、対応する有機亜鉛試薬を調整した。その後ジブロモベンゼン **119** と反応させることにより生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製後、収率 75% で dpb-H **120** を得ることに成功した(Scheme 3-3-1-1)。



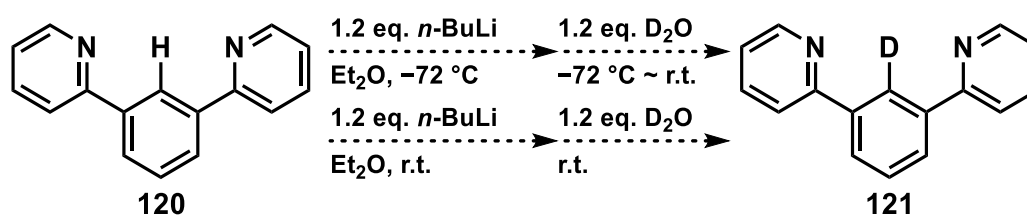
Scheme 3-3-1-1 dpb-H **120** の合成

3-3-2 [1] dpb-H 120 のリチオ化検討

まず dpb-H 120 の 2-位のプロトンのリチウムに交換することを試みた。*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン 106 は、アーム部位上の窒素原子によるリチウムへの配位によって、オルト位の脱プロトン化が誘起されるため容易にリチウムに置換される⁸。アーム部位がピリジル基である dpb 配位子においても同様の反応性が見られると予想し、以下検討を行った。まず dpb-H 120 に対し有機リチウム試薬を作用させ 2-位のプロトンのリチオ化を行い、その後重水によるクエンチにより重水素を導入することで、¹H NMR スペクトルの各シグナルの積分比からどの程度リチオ化が進行しているか評価を行った(1~3)。

1. 有機リチウム試薬：*n*-ブチルリチウム, 溶媒：ジエチルエーテル

n-ブチルリチウムを-72 °C 下で滴下した場合と、室温で滴下した場合の2つの条件を設定し実験を試みた(Scheme 3-3-2-1)。



Scheme 3-3-2-1 dpb-H 120 のリチオ化検討 1

2つの条件とも滴下すると反応溶液がすぐさま淡黄色から深青色に変化し、その温度を維持したまま重水を加えクエンチした。結果として、¹H NMR スペクトルより 2-位のプロトンに対応するシングレットピーク(δ 8.63)の積分比が、他のシグナルと比較して減少していないことから、リチオ化が進行していないことがわかった。加えて、dpb-H 120 由来のシグナルとは異なるシグナル(Figure 3-3-2-1)や *n*-ブチル基と考えられるシグナル(Figure 3-3-2-2)が観測されている。特に室温条件下では未知のシグナルがより大きく現れた。以上の結果から *n*-ブチルリチウムによる dpb-H 120 への芳香族求核置換反応(S_NAr)が進行したと考えられる。

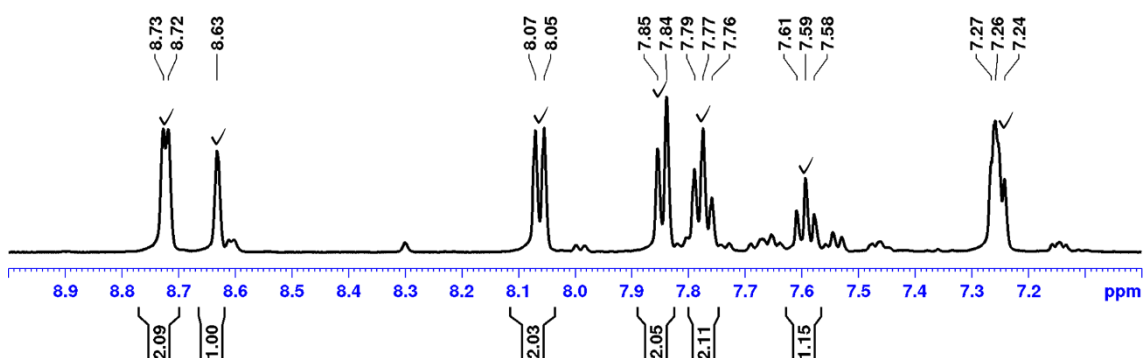


Figure 3-3-2-1 低温(-72 °C)条件下にて得られた化合物の ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (9 ~ 7 ppm)

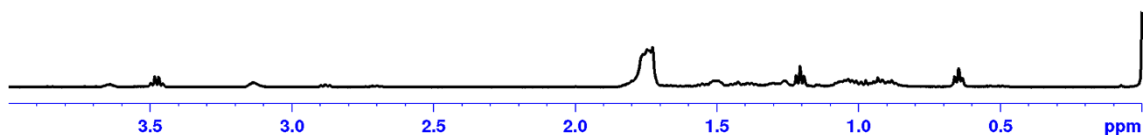
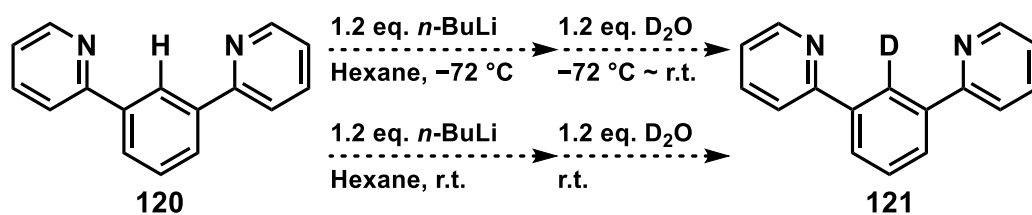


Figure 3-3-2-2 低温(-72 °C)条件下にて得られた化合物の ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) (4 ~ 0 ppm)

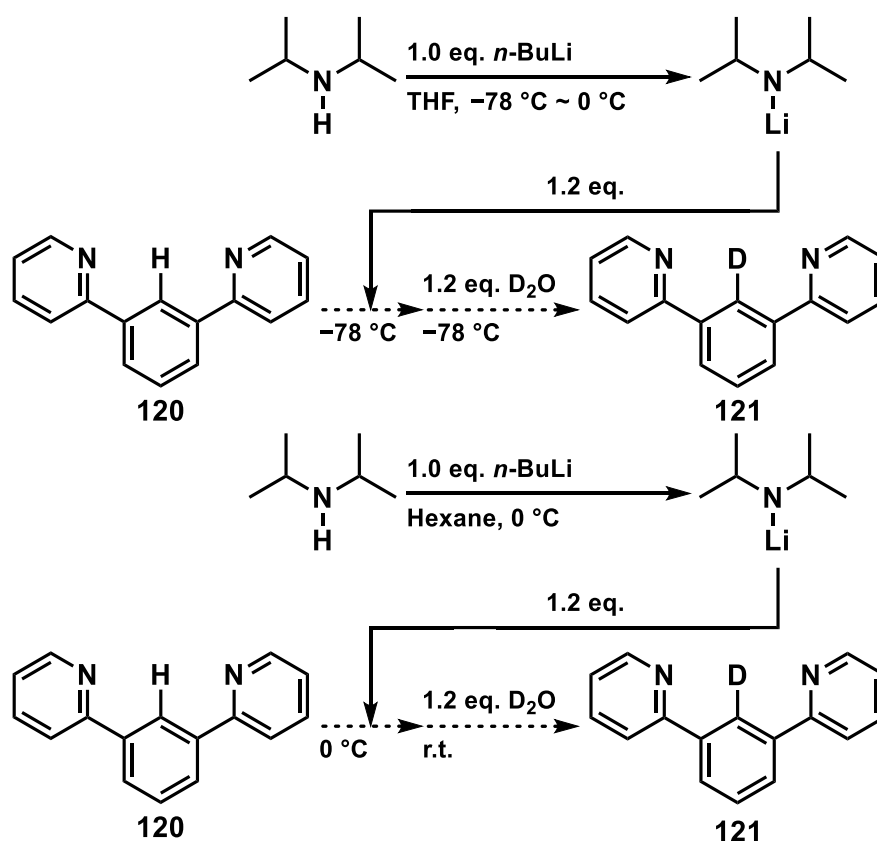
2. 有機リチウム試薬：*n*-ブチルリチウム, 溶媒：ヘキサン

リチオ化検討1と同様、*n*-ブチルリチウムを低温下で滴下した場合と、室温で滴下した場合といった条件を設定し実験を試みた(Scheme 3-3-2-2)。室温の場合、リチオ化検討1と同様 2-位のプロトンのリチオ化が進行しておらず、*n*-ブチル基と考えられるシグナルが観測された。しかし低温下の場合、リチオ化と *n*-ブチル基による求核攻撃の両方が進行しなかった。



Scheme 3-3-2-2 dpb-H 120 のリチオ化検討2

3. 有機リチウム試薬：リチウムジイソプロピルアミド, 溶媒：ヘキサン, THF
 有機リチウム試薬を *n*-ブチルリチウムとした場合には、求核反応が起きたため、別の有機リチウム試薬としてリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を選択した。LDA は強力な塩基であり、比較的嵩高いイソプロピル基を有しているため求核性が低いことが特徴である。そのため、dpb-H **120** への求核反応を抑えつつリチオ化が進行すると予想し、実験を試みた(Scheme 3-3-2-3)。



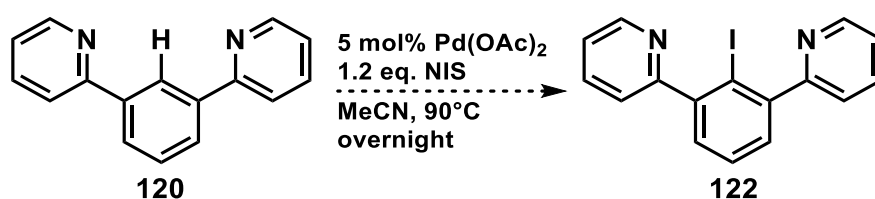
Scheme 3-3-2-3 dpb-H **120** のリチオ化検討 3

しかしながら予想に反して室温、低温のどちらの場合においてもリチオ化は進行せず、原料である dpb-H **120** が主生成物として回収された。

3-3-3 [2] dpb-H **120** の選択的ヨウ素挿入反応

前述したように、2位の脱プロトン化反応に次ぐリチオ化反応が進行しなかったため、リチウムに置換するための異なる合成ルートを検討した。遷移金属触媒に

よって2位の炭素-水素結合を活性化させた後、選択的にヨウ素を挿入する。その後有機リチウム試薬を用いたヨウ素-リチウム交換反応によって dpb-Li **117a** を合成するルートを考案した。選択的ヨウ素挿入反応については第2章で記載したが、遷移金属触媒として酢酸銅(II)と酢酸パラジウム(II)を用いて、これまでに合成例のない 2,2-(2-ヨード-1,3-フェニレン)ジピリジン(dpb-I **122**)の合成を試みた。まず piq-I **94** と同様の合成法を用いて dpb-I **122** の合成を試みた(Scheme 3-3-3-1)。



Scheme 3-3-3-1 dpb-I **122** の合成 1

結果として ¹H NMR スペクトルから複雑なシグナルを示し、化合物の単離には至っていない(Figure 3-3-3-1)。

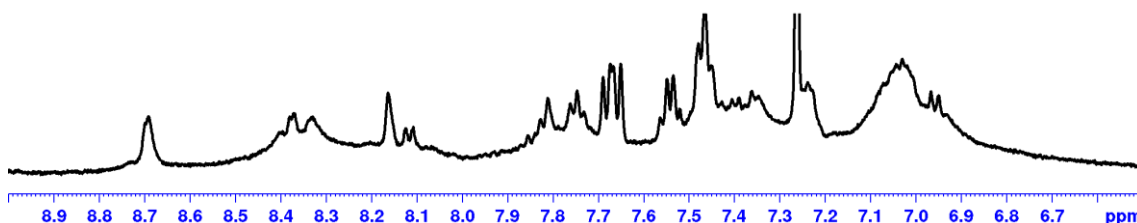
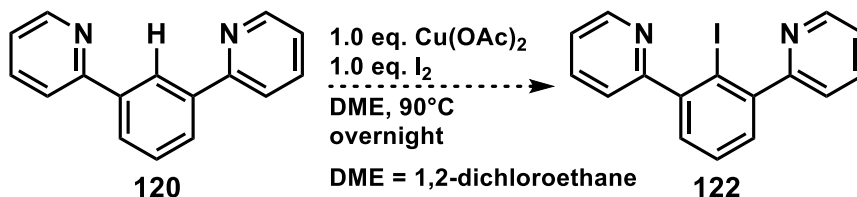


Figure 3-3-3-1 反応生成物の ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

次に遷移金属触媒として酢酸銅(II)を用いた選択的ヨウ素挿入反応によって dpb-I **122** の合成を試みた(Scheme 3-3-3-2)。



Scheme 3-3-3-2 dpb-I 122 の合成 2

ゲル浸透クロマトグラフィーによって精製後 ¹H NMR, APCI-MS 測定を行った結果、2-位がヒドロキシ基に置換された *m*-ビス(2-ピリジル)フェノール(dp-OH 123)が主生成物として収率 17%で得られた。またヒドロキシ基の水素は酸素原子とアーム部位上の2つの窒素原子による誘起効果によって電子密度が低くなるため、¹H NMR スペクトルの対応するピークは δ 15.4 ppm と著しく低磁場にシフトしている(Figure 3-3-3-2)。

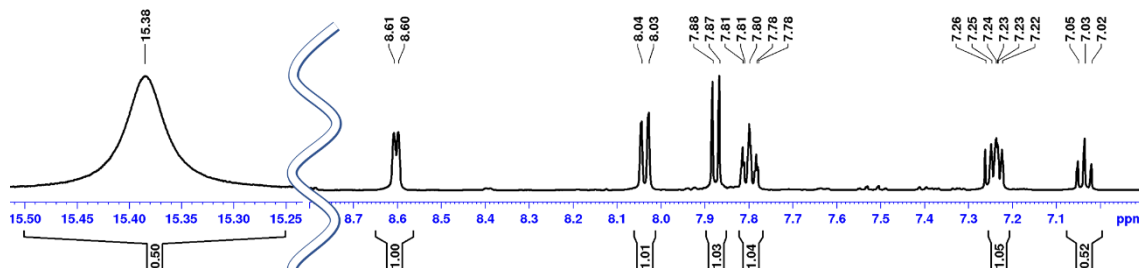
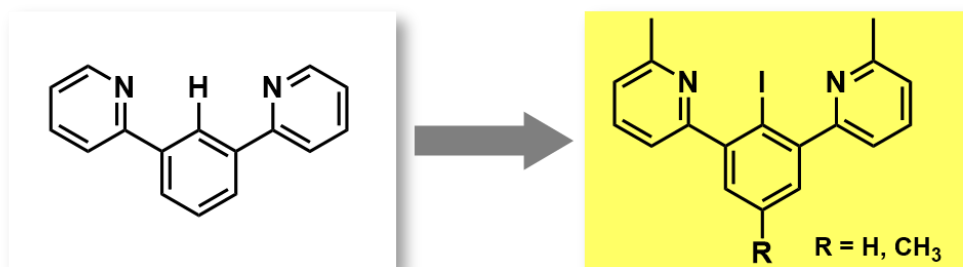


Figure 3-3-3-2 dpb-OH 123 の ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

3-3-4 [3] dpb-NH₂ 誘導体 127 の合成

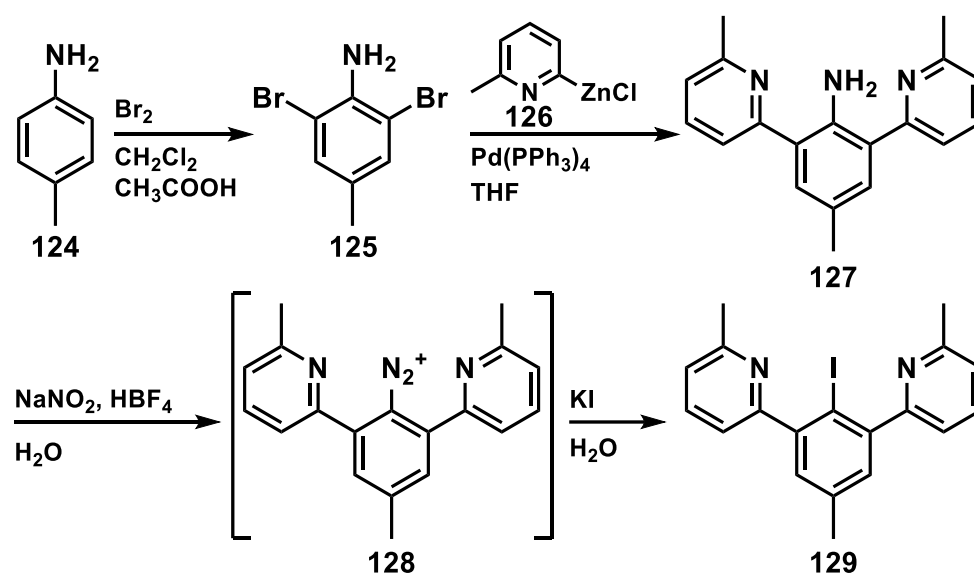
前述したように、dpb-H 120 の2-位のリチオ化は進行せず、*n*-ブチルリチウムによる芳香族求核置換反応が進行したことを示唆する結果となった。dpb-H 120 上のどの炭素に求核攻撃されたかは現在のところ明らかではないが、Chichibabin 反応が進行したと考えられ、ピリジル基の窒素原子に隣接した 6-位炭素に攻撃したものと予想した。そこで保護基としてメチル基を 6-位炭素上に導入し、*p*-ブロック原子を導入するため 2-位にヨウ素を導入する必要がある。このようにして設計した dpb-I 誘導体の合成を試みた(Figure 3-3-4-1)。



1. 窒素隣接位へメチル基の導入
2. フェニル基上の2位へヨウ素の導入

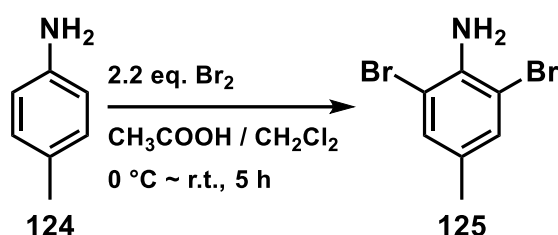
Figure 3-3-4-1 dpb-I 誘導体の設計

次のような合成アプローチを考案した。まず *p*-トルイジン **124** を出発物質として2当量の臭素と反応させることで、*o* 位に臭素が置換された 2,6-ジブromo-4-メチルアニリン **125** を合成する。その後パラジウム触媒存在下、2-ブromo-6-メチルピリジンから調整した有機亜鉛試薬 **126** を2当量用いた根岸カップリングによって、メチルピリジル基を2つ導入した dpb-NH₂ 誘導体 **127** を合成する。そして亜硝酸ナトリウムを酸性条件下で処理することで生じるニトロシルカチオンと反応させることで、対応するジアゾニウム塩 **128** を反応系中で発生させた後、ヨウ化カリウムを作用させることで dpb-I 誘導体 **129** が得られる合成ルートである(Scheme 3-3-4-1)^{14,15}。



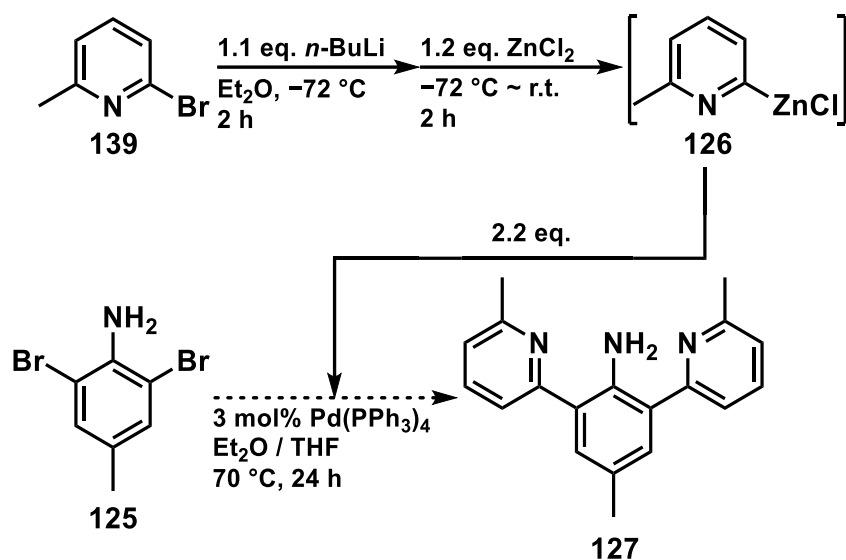
Scheme 3-3-4-1 dpb-I 誘導体 **129** の合成アプローチ

まず 2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** の合成を試みた(Scheme 3-3-4-2)。既報の文献¹⁴を参考にし、0 °C 下で *p*-トルイジン **124** に対し臭素を溶解させた塩化メチレン溶液を滴下していくことで容易にジブロモ化が進行し、黒いタール状の不純物を含んだ目的物 **125** を得ることに成功した。得られた生成物は加熱したヘキサンで溶出後、水とエタノールの混合溶媒を用いた再結晶により精製することで、淡褐色針状結晶として収率 60%にて目的物 **125** を得ることに成功した。



Scheme 3-3-4-2 2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125 の合成**

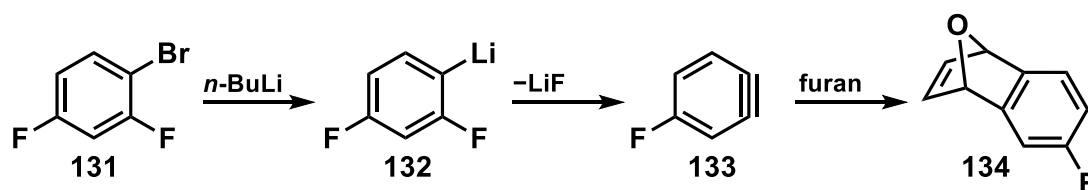
次に得られた 2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** を出発物質として、根岸カップリングによってメチルピリジル基を2つ導入した dpb-NH₂ 誘導体 **127** の合成を試みた(Scheme 3-3-4-3)。その結果、目的の dpb-NH₂ 誘導体 **127** の合成には至らず、原料である 2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** が 27%回収され、メチルピリジンが一つ導入された 2-ブロモ-4-メチル-6-(6-メチル-2-ピリジル)アニリン **130** が収率 56%にて得られた。有機亜鉛試薬の当量を 4.0 eq. に上げ再度実験を行ったが、2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** は回収されなかったものの、目的の dpb-NH₂ 誘導体 **127** を合成することはできなかった。今後は dpb-NH₂ 誘導体 **127** を合成するため、得られた 2-ブロモ-4-メチル-6-(6-メチル-2-ピリジル)アニリン **130** へのメチルピリジン導入等を検討していく予定である。



Scheme 3-3-4-3 dpb-NH₂誘導体 127 の合成

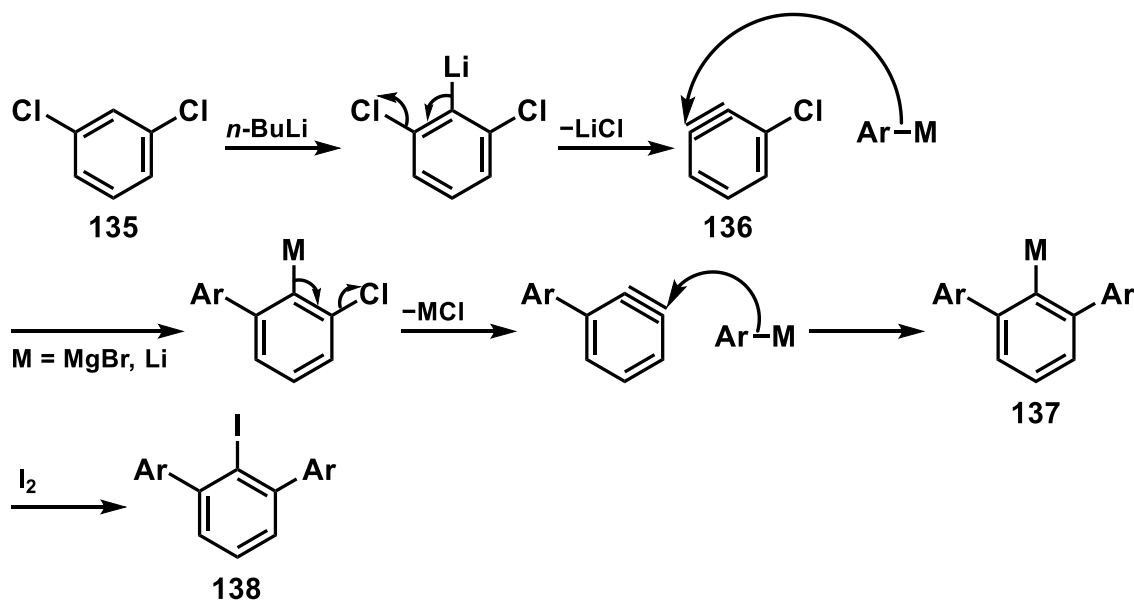
3-3-5 [4] アライン中間体を経由した dpb-I 誘導体の合成

dpb-I 誘導体を合成するための次なるアプローチとして、アライン中間体を経由した手法を検討した。アラインとはベンゼンやナフタレン、ピリジンといった芳香族化合物から形式的に2つの水素原子を取り除き、芳香環の1つの二重結合が三重結合へと変わった化学種である。アラインはその三重結合に起因する環の大きな歪みから高い反応性を示す。本研究では、ベンゼンから水素原子を2つ取り除いたベンザインに着目する。ベンザインの調製法の一つとしてハロゲン化アリールを用いる手法が挙げられる(Scheme 3-3-5-1)¹⁶。ハロゲン化アリールに対し *n*-ブチルリチウムを作用させることによってリチオ化し、ハロゲン化リチウムが形成することで反応系中に3-フルオロベンザイン **133** が発生する。また系中にフランを加えることにより、Diels-Alder 反応による生成物 **134** が得られていることから、3-フルオロベンザイン **133** が発生していることを示唆している。



Scheme 3-3-5-1 *n*-ブチルリチウムによるベンザインの発生

この手法を応用することにより、出発物質を 1,3-ジクロロベンゼン **135** として *m*-ターフェニル誘導体 **138** を合成した例が Power らによって報告されている (Scheme 3-3-5-2)¹⁷⁻²⁰。



Scheme 3-3-5-2 *m*-ターフェニル誘導体 **138** の合成

1,3-ジクロロベンゼン **135** に対し *n*-ブチルリチウムを作用させることにより 2-位のリチオ化が進行し、上述したような反応過程を経て 3-クロロベンザイン **136** が発生する。この 3-クロロベンザイン **136** へ求核剤であるアリアルグリニャール試薬(Ar-MgX)もしくはアリアルリチウム(Ar-Li)が求核付加する。ここで 1-位もしくは 2-位炭素への求核攻撃が考えられるが、この反応では選択的に 1-炭素への攻撃が進行する。この位置選択制は求核剤の立体的な影響²¹や炭素上の電子密度による影響²²が考えられるが、近年ではベンザインの環歪みによる影響によって反応位置が制御できるといった知見が報告されている²³。ベンザイン

は直線形が安定形である三重結合を有しているため、環が大きく歪んでいる。すなわち 1-位と 2-位上の炭素-炭素結合角が異なる。この結合角の違いは理論計算によって明らかになっており、塩素の誘起効果が起因し、1-位の結合角の方が大きくなっている。つまり 1-位炭素の結合角が直線形に近づくようにより歪んでいるため、その炭素へ求核剤が攻撃すると考えられる(Figure 3-3-5-1)。

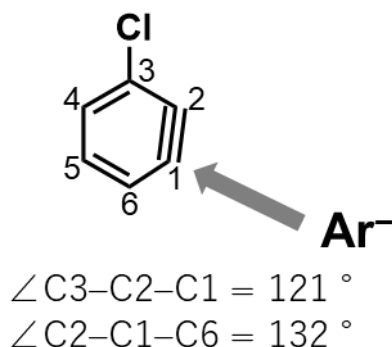
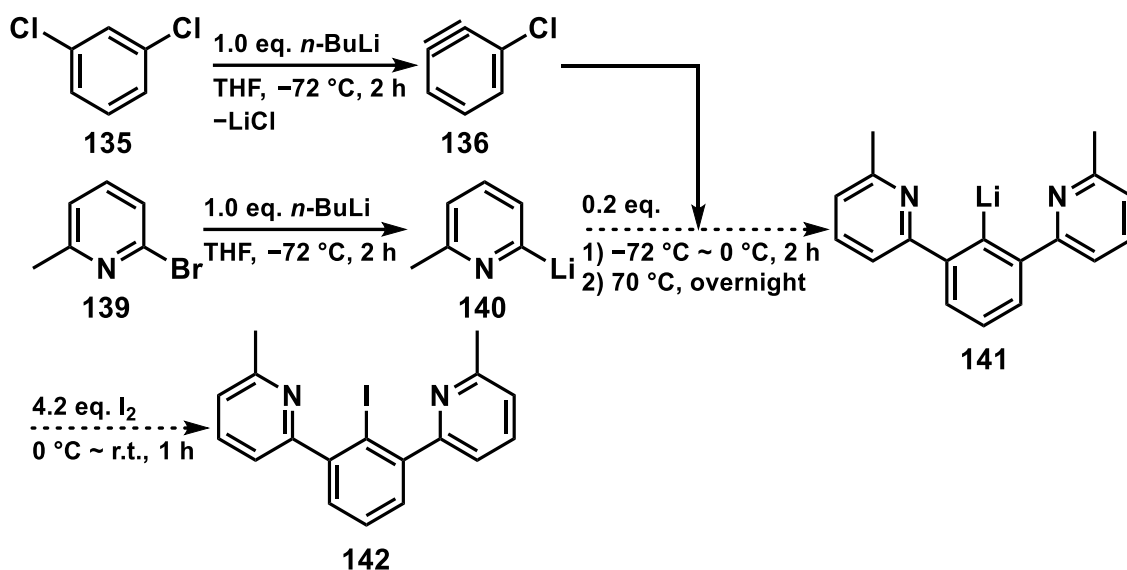


Figure 3-3-5-1 3-クロロベンゼイン **136** の環歪みによる位置選択制

次の反応過程として、求核攻撃することにより形成したカルバニオン上がもう一つのハロゲン側に倒れこむことにより金属塩が脱離することで再びベンゼインを発生させ、2つ目の求核剤が攻撃する。その結果、オルト位の炭素がカルバニオンとなり、そこにヨウ素を加えることで炭素上をヨウ素化するという合成戦略である。

以上で説明した反応機構を参考にし、次のような合成アプローチを考案した(Scheme 3-3-5-3)。調整した 3-クロロベンゼイン **136** に 6-メチル-2-ピリジルリチウム **140** を過剰量作用させることにより対応するリチオ体 **141** を合成後、ヨウ素を加えることで、dpb-I 誘導体 **142** の合成を試みた。しかしながら、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルから複雑な混合物を与えたことがわかった。今後は dpb-I 誘導体を合成するため、使用する溶媒、ピリジルアニオンの発生法等の反応条件をさらに検討していく予定である。



Scheme 3-3-5-3 dpb-I 誘導体 142 の合成アプローチ

3-4 まとめ

以上、第5周期 p-ブロック元素であるテルルやインジウムを中心原子とした新たな結合形態を有する超原子価化合物を合成するため、NCN ピンサー型配位子である *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子の合成法を確立し、その配位子によって高配位化させた化合物の設計・合成を試みた。*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を2つ有するテルリド **111** の2電子酸化反応で得られた生成物に関しては、配位子のアーム部位が分解したことを示唆する結果を得た。また、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子と三塩化インジウムとの反応で得られた生成物に関しては、空気や塩素系溶媒に対する不安定性が確認された。そして *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子に替わる新たな NCN ピンサー型配位子として、*m*-ビス(2-ピリジル)フェニル (dpb)配位子を選択し、p-ブロック元素に導入するため、フェニル基上の2位にリチウムを導入した dpb-Li **117a** およびその誘導体 **117b**, **117c** の合成を4つのアプローチから試みた。しかしいずれの方法も **117a**, **117b**, **117c** を合成することはできなかった。この結果を踏まえ、新たな反応条件を検討していくことが求められる。

3-5 実験項

各種 NMR 測定には Bruker Avance III 500 を用いた。融点測定には Yanako MP-J3 融点測定器を用いた。反応混合物の精製には、日本分析工業社製リサイクル分取液体クロマトグラフィー(LC-9210NEXT)を用いた。湿式カラムクロマトグラフィーの充填剤は、関東化学株式会社製 Silica gel 60N (球状、中性、粒子径 63~210 μm)や和光純薬工業株式会社製活性アルミナ(球状、塩基性、粒子径 75 μm)を用いた。低温反応には NESLAB 社製クライオクール CC-100II を用いて冷エタノールバスを作製した。

試薬は、和光純薬工業株式会社、関東化学株式会社、東京化成工業株式会社、ナカライテスク株式会社、Aldrich Chemical Company, Inc.製のものを用いた。実験で用いた溶媒は、各種乾燥剤により乾燥、蒸留したものを使用し、 Et_2O 、THF、 CH_2Cl_2 に関しては関東化学株式会社製の脱水溶媒を使用した。

m-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** の合成

200 mL リアクターに攪拌子、ギ酸(3.7 mL, 97 mmol)を入れ、0 °C 下で *m*-キシリレンジアミン **105** (3.0 mL, 23 mmol)をゆっくりと滴下した。滴下していくと白煙が生じた。次に粒状のパラホルムアルデヒド(3.2 g, 97 mmol)を乳鉢にてすりつぶしたものを 50 mL の蒸留水に懸濁させ、リアクターに加えた。その後、加熱還流を 1 時間行った。加熱還流を始めて数分後に二酸化炭素が発生するため、反応溶液が吹き上がらないよう注意する必要がある。

1 時間後室温に戻し、分液漏斗に反応溶液、10 M の塩酸、塩化メチレンを加え攪拌した。水層の pH が 9 となるように塩酸を適宜加え、塩化メチレン層を取り除いた。その後水層を塩化メチレンで 2 度洗浄し、塩化メチレン層を一つにまとめた。次に、ジエチルエーテルを加えて攪拌し、水層の pH が 13 となるように 10 M の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えジエチルエーテルを取り除いた。その後水層をジエチルエーテルで 2 度洗浄し、ジエチルエーテル層を一つにまとめた。それぞれの有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、自然濾過、溶媒留去を行うと、塩化メチレン層から黄色液体として *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と 3-{*N,N*-ジメチルアミノ}メチル}ベンズアルデヒド **107** の混合物(1.09 g, 1 : 2 = 46 : 54)を得た。ジエチルエーテル層から無色液体として *m*-ビ

ス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** (3.28 g, 74%)を得た。

m-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.23 (s, 12H), 3.41 (s, 4H), 7.20 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.27 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 45.5, 64.6, 128.4, 128.6, 129.8, 134.0. (下線 : ipso 炭素)

3-{(N,N-ジメチルアミノ)メチル}ベンズアルデヒド **107**

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.26 (s, 6H), 3.51 (s, 2H), 7.50 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.83 (s, 1H), 10.02 (s, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 45.3, 63.7, 128.7, 129.2, 130.5, 135.3, 136.6, 139.8, 192.5. (下線 : ipso 炭素)

還元剤として N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いた N,N-ジメチル化反応

50 mL リアクターに攪拌子、二塩化亜鉛(50 mg, 0.37 mmol)、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と 3-{(N,N-ジメチルアミノ)メチル}ベンズアルデヒド **107** の混合物(610 mg, 1 : 2 = 33 : 67)、蒸留水(0.23 mL, 13 mmol)、蒸留 DMF (5.4 mL, 70 mmol)を入れ、150 °C で加熱還流を 24 時間行った。その後室温に戻し、Brine、ジエチルエーテルを加え分液した。水層はジエチルエーテルにて三度洗浄し、全ての有機層を回収した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行った後、溶媒留去を行うと黄色液体として *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と 3-{(N,N-ジメチルアミノ)メチル}ベンズアルデヒド **107** の混合物(440 mg, 1 : 2 = 54 : 44)を得た。

ボーチ反応による還元的 N,N-ジメチル化反応

100 mL リアクターに攪拌子、ホルムアルデヒド液(37%, 2.1 mL, 24 mmol)、メタノール(10 mL)を入れ、*m*-キシリレンジアミン **105** (3.0 mL, 23 mmol)をゆっくりと滴下した。滴下後、白色固体が沈殿した。

一方サンプル管に二塩化亜鉛(1.2 g, 8.8 mmol)、メタノール(10 mL)、シアノ水素化ホウ素ナトリウム(520 mg, 7.9 mmol)を入れ攪拌した。

100 mL リアクターを 0 °C まで冷却し、サンプル管のメタノール溶液をゆっくりと滴下すると、白色懸濁液となった。その後室温に戻し、24 時間攪拌した。

0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液(30 mL)、塩化メチレンを加え、分液した。水層は塩化メチレンにて三度洗浄し、全ての有機層を回収した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行った後、溶媒留去を行うと淡黄色液体として *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と不純物を含んだ混合物(329 mg)を得た。

Te(dtc)₂ **109** (dtc = ジエチルジチオカルバミン酸)の合成

100 mL マイヤーフラスコに攪拌子、二酸化テルル(212 mg, 1.30 mmol)を入れた。その後 conc. HCl:AcOH = 4:7 とした混合溶媒(1.5 mL)を加え、60 °C に加熱しながら二酸化テルルを溶解すると、黄色溶液へと変化した。そして-8 °C に冷却し、蒸留水(1.0 mL)に溶解したチオ硫酸ナトリウム 5 水和物(1.23 g, 4.92 mmol)を滴下した。すると、黄色懸濁液へと変化した。次に conc. HCl:AcOH = 4:7 とした混合溶媒(3.3 mL)を加え、蒸留水(10 mL)に溶解したジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 3 水和物(760 mg, 3.10 mmol)を滴下した。すると、橙色懸濁液へと変化した。室温に戻し、蒸留水(65 mL)を加え反応溶液を希釈し、15 分間攪拌した。その後吸引濾過を行うことで橙色固体として Te(dtc)₂ **109** (540 mg, 98%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.31 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H), 3.80 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 12.3, 47.7, 194.6. (下線 ipso 炭素)

¹²⁵Te NMR (158 MHz, CDCl₃) δ 840.5 (relative to Me₂Te).

テルリド{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂Te **111** の合成

50 mL リアクターA に攪拌子、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** (1.05 mL, 5.20 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った(真空乾燥によって揮発していくので注意が必要)。そして乾燥ジエチルエーテル(20 mL)を加え溶解し、室温で *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 4.0 mL, 6.2 mmol)を滴下し、20 時間攪拌した。*n*-ブチルリチウムを滴下すると深赤色懸濁液と変化した。20 時間後には赤橙色懸濁液へと変化した。

一方 100 mL リアクターB に攪拌子、Te(dtc)₂ **109** (1.00 g, 2.36 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。乾燥ジエチルエーテル(20 mL)を加え、-70 °C

下で 50 mL リアクターA の溶液を 100 mL リアクターB へトランスファーした。その後、 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で 2 時間攪拌後、室温で終夜攪拌した。室温に戻した直後は黄褐色懸濁液であったが、室温に戻してから 2 時間経過すると、黒色固体が生じた。

自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行った。アルミナカラムクロマトグラフィーやゲル浸透クロマトグラフィーによって精製後、黄色固体としてテルリド **111** $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$ (351 mg, 29%)を得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2.08 (s, 24H), 3.19 (s, 8H), 7.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 45.0, 67.8, 127.0, 127.3, 129.8, 144.3. (下線 ipso 炭素)

^{125}Te NMR (158 MHz, CDCl_3) δ 369.3 (relative to Me_2Te).

テルリド $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$ **111** と塩化スルフリル(SO_2Cl_2)、五塩化アンチモン(SbCl_5)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、テルリド $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$ **111** (51 mg, 0.10 mmol)を入れ真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして、乾燥塩化メチレン(10 mL)を加えるとすべて溶解し黄色溶液となった。その後 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、塩化スルフリル(9.8 μL , 0.12 mmol)加え 1 時間攪拌した。室温に戻しさらに 1 時間攪拌した。その後 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、五塩化アンチモン塩化メチレン溶液(1 M, 0.22 mL, 0.22 mmol)を加えると卵色懸濁液へと変化した。そのまま氷浴中で 1 時間攪拌後、室温に戻し終夜で攪拌した。自然濾過によって濾別することにより、淡黄色固体(138 mg)を得た。

テルリド $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$ **111** と二フッ化キセノン(XeF_2)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、 $\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_2\text{Te}$ **111** (50.0 mg, 98.0 μmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後乾燥塩化メチレン(10 mL)を加えた。そして $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で二フッ化キセノン(20 mg, 120 μmol)を加えた。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で 1 時間攪拌後、室温まで昇温し、さらに 1 時間攪拌した。次に $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(27 μL , 220 μmol)を加えると、反応溶液が

白濁した。そして -20°C で1時間攪拌後、室温で終夜攪拌した。自然濾過によって濾別することにより、淡黄色固体(47 mg)を得た。

テルリド{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂Te **111** とテトラフルオロホウ酸ニトロソニウム(NOBF₄)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂Te **111** (40 mg, 0.078 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後乾燥塩化メチレン(7 mL)、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム(23 mg, 0.20 mmol)の順に加え、室温で終夜攪拌した。自然濾過によって濾別することにより、黄色固体(33.9 mg)を得た。

インジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** の合成

30 mL リアクターA に攪拌子、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** (0.632 mL, 3.12 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥ジエチルエーテル(10 mL)を加え、室温で *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 2.4 mL, 3.8 mmol)を滴下し、23時間攪拌した。*n*-ブチルリチウムを滴下すると深赤色懸濁液と変化し、20時間後には赤橙色懸濁液へと変化した。

一方、別の 50 mL リアクターB に攪拌子、三塩化インジウム(216 mg, 0.975 mmol)を加え、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥ジエチルエーテル(15 mL)を加え、 -70°C 下で 30 mL リアクターA 内の溶液を 50 mL リアクターB へトランスファーした。 -70°C 下で2時間攪拌後、室温に戻し終夜攪拌した。自然濾過を行い、得られた濾液を溶媒留去、真空乾燥を行った。その後蒸留ヘキササンで溶出した。この溶出液に対し、溶媒留去、真空乾燥を行うと橙色粘稠性液体として *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** とインジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** の混合物(345 mg)を得た。この混合物を{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** と SbCl₅ との反応、{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** と AgOTf との反応、{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** と Tf₂O との反応に用いた。

インジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115**

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ 2.03 (s, 24H), 3.24 (s, 8H), 7.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H).

MS (APCI) *m/z* 497 ([{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂In]⁺).

インジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** と五塩化アンチモン(SbCl₅)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と {2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** の混合物(82.3 mg, 0.155 mmol)を入れ真空乾燥、アルゴン置換後、蒸留ヘキサン(7 mL)を加えると、黄褐色懸濁液となった。そして五塩化アンチモン塩化メチレン溶液(1 M, 0.186 mL, 0.186 mmol)を加えると、白色固体が生じた。その後終夜攪拌した。自然濾過を行うことで、白色固体(112 mg)を得た。

インジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** とトリフルオロメタンスルホン酸銀(AgOTf)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と {2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** の混合物(90.0 mg, 0.167 mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸銀(60 mg, 0.23 mmol) を入れ真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後蒸留アセトニトリル(5 mL)を加えると、黒色固体が生じた。そして室温で終夜攪拌した。自然濾過を行い、得られた濾液を溶媒留去、真空乾燥を行うことにより黒色固体(181 mg)を得た。この黒色固体に対し¹H NMR 測定を行うと、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と考えられるシグナルが観測された。

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ 2.25 (s, 12H), 3.45 (s, 4H), 7.23 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.29 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H).

インジウム化合物{2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** とトリフルオロメタンスルホン酸無水物(Tf₂O)との反応

30 mL リアクターに攪拌子、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}ベンゼン **106** と {2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃}₂InCl **115** の混合物(192 mg, 0.361 mmol)を入れ真空乾燥、アルゴン置換後、蒸留ヘキサン(7 mL)を加えた。そして 0 °C まで冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(73 μL, 0.43 mmol)を加えると、淡橙色懸濁液となった。その後室温に戻し、終夜攪拌した。自然濾過を行うことで、薄橙色固

体(181 mg)を得た。

m-ビス(2-ピリジル)ベンゼン dpb-H 120 の合成

100 mL リアクターA に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後乾燥 THF (30 mL)を加え、 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 6.0 mL, 9.4 mmol)、2-ブロモピリジン **118** (0.83 mL, 8.5 mmol)の順に加えた。そして $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で2時間攪拌した。滴下した直後には、無色透明の溶液から、黄褐色溶液へと変化し、滴下してから2時間後には橙色懸濁液へと変化した。

50 mL リアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後 ZnCl₂ を加え、リアクター内を減圧(1.3 kPa)し、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で13時間加熱することで乾燥した。次に乾燥 THF(15 mL)を加え、白色懸濁液とした後、 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で100 mL リアクターA に、50 mL リアクターB 中の THF 溶液をトランスファーした。その後室温に戻し、2時間攪拌した。室温に戻すとすぐに、橙色懸濁液から淡褐色懸濁液へと変化した。

50 mL リアクターC に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そしてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを加えた後、乾燥 THF (10 mL)、1,3-ジブロモベンゼンを加えると黄色溶液となった。その後室温で100 mL リアクターA に、50 mL リアクターC 中の THF 溶液をトランスファーした。トランスファー後、終夜で加熱還流を行った。トランスファー直後は、黄色懸濁液であったが、終夜加熱還流後はさらに懸濁が増していた。

次に分液漏斗に反応溶液を移し、Brine を加え、酢酸エチルに3度抽出した。得られた有機層を Brine で1度洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。自然濾過、溶媒留去、真空乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製することにより、黄色粘稠性液体として dpb-H **120** (712 mg, 75%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.25 (td, $J = 7.3, 0.9$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.78 (td, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.06 (dd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 8.63 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 8.73 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 120.8, 122.3, 125.6, 127.6, 129.3, 136.8, 140.0, 149.8, 157.3. (下線 ipso 炭素)

dpb-H 120 と *n*-ブチルリチウムとの反応

溶媒：ジエチルエーテル 滴下時の温度：-70 °C

30 mL リアクターに攪拌子、dpb-H 120 (110 mg, 0.471 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥ジエチルエーテル(10 mL)を加え dpb-H 120 を溶解した。その後-70 °C まで冷却し、*n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.32 mL, 0.50 mmol)を滴下すると、淡黄色溶液であった反応溶液が、すぐさま紺色溶液へと変化した。そして、-72 °C 下で1時間攪拌し、重水(20 μ L, 1.1 mmol)を加えると、紺色溶液から黄色懸濁液へと変化した。-72 °C 下で1時間攪拌後、室温まで昇温すると、黄色懸濁液から黄褐色懸濁液へと変化した。次に自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、褐色粘稠性液体として dpb-H 120 と不純物の混合物を得た。

溶媒：ジエチルエーテル 滴下時の温度：室温

30 mL リアクターに攪拌子、dpb-H 120 (101 mg, 0.433 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥ジエチルエーテル(10 mL)を加え dpb-H 120 を溶解した。その後室温で *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.33 mL, 0.52 mmol)を滴下すると、淡黄色溶液であった反応溶液が、すぐさま紺色溶液へと変化した。そして室温で終夜攪拌すると、紺色溶液から褐色懸濁液へと変化した。次に重水(20 μ L, 1.1 mmol)を加えたが変化は見られなかった。次に自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、褐色粘稠性液体として dpb-H 120 と不純物の混合物を得た。

溶媒：ヘキサン 滴下時の温度：-70 °C

30 mL リアクターに攪拌子、dpb-H 120 (106 mg, 0.455 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして蒸留ヘキサン(7 mL)を加えた。その後-70 °C まで冷却し、*n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.32 mL, 0.50 mmol)を滴下したが、とくに変化はなかった。-72 °C 下で2時間攪拌し、重水(80 μ L, 4.4 mmol)を加えた。-72 °C 下で10分間攪拌後、室温まで昇温した。溶媒留去後、塩化メチレンを加え溶解し、自然濾過を行った。そして濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、淡黄色粘稠性液体として dpb-H 120 (98.6 mg, 93%)を得た。

溶媒：ヘキサン 滴下時の温度：室温

30 mL リアクターに攪拌子、dpb-H 120 (106 mg, 0.455 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして蒸留ヘキサン(7 mL)を加えた。その後室温で *n*-ブ

チルリチウム(1.57 M, 0.30 mL, 0.47 mmol)を滴下すると、淡黄色溶液であった反応溶液が、すぐさま紺色懸濁液へと変化した。そして室温で2時間攪拌後、重水(70 μ L, 3.9 mmol)を加えると、紺色懸濁液から黄褐色懸濁液へと変化した。室温で10分間攪拌後、溶媒留去し、塩化メチレンを加え溶解した。そして自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、黄褐色粘稠性液体として **dpb-H 120** と不純物の混合物(110 mg)を得た。

dpb-H 120 とリチウムジイソプロピルアミドとの反応

溶媒：THF 滴下時の温度：-70 °C

30 mL リアクターA に攪拌子、**dpb-H 120** (103 mg, 0.442 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥 THF (5 mL)を加え溶解した。

一方 30 mL リアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そしてジイソプロピルアミン(75 μ L, 0.53 mmol)、乾燥 THF (5 mL)を加え-70 °C まで冷却した。その後 *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.33 mL, 0.52 mmol)を滴下し、0 °C まで昇温後、再び-78 °C まで冷却することで、リチウムジイソプロピルアミドを調製した。

そして-70 °C 下で、30 mL リアクターB 内の THF 溶液を、30 mL リアクターA へトランスファーした。トランスファー直後は、淡黄色懸濁液であったが、-72 °C 下で2時間攪拌すると、黄色懸濁液となった。その後-70 °C 下で重水(20 μ L, 1.1 mmol)を加え、室温まで昇温した。自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、黄褐色粘稠性液体として **dpb-H 120** を得た。

溶媒：ヘキサン 滴下時の温度：0 °C

30 mL リアクターA に攪拌子、**dpb-H 120** (103 mg, 0.442 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして蒸留ヘキサン(5 mL)を加えた。

一方 30 mL リアクターB に攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そしてジイソプロピルアミン(76 μ L, 0.54 mmol)、蒸留ヘキサン(5 mL)を加え0 °C まで冷却した。その後 *n*-ブチルリチウム(1.57 M, 0.33 mL, 0.52 mmol)を滴下し、0 °C 下で20分間攪拌した。その後室温まで昇温し、1時間攪拌することにより、リチウムジイソプロピルアミドを調製した。

そして室温で 30 mL リアクターB 内のヘキサン溶液を、30 mL リアクターA へトランスファーした。トランスファー直後に紺色懸濁液となり、10分後には

緑色懸濁液となった。そして室温で終夜攪拌すると黄褐色懸濁液となった。重水 (20 μ L, 1.1 mmol) を加え、溶媒留去し、ジエチルエーテルを加え希釈した。その後自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、褐色粘稠性液体として dpb-H **120** と不純物の混合物を得た。

dpb-H **120** と酢酸パラジウム(II) (Pd(OAc)₂)、NIS との反応

30 mL リアクターに攪拌子、dpb-H **120** (108 mg, 0.467 mmol)、酢酸パラジウム (10.1 mg, 0.0436 mmol)、*N*-ヨードスクシンイミド(120 mg, 0.533 mmol) を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行い、蒸留アセトニトリル(10 mL)を加え溶解した。そして加熱還流を終夜行った。還流を始めて 30 分後には、黄色溶液から赤褐色溶液となり、1 時間後には、赤褐色懸濁液となった。反応溶液を室温に戻し、溶媒留去後、塩化メチレンで希釈した。それをチオ硫酸ナトリウム水溶液と共に分液漏斗に入れ、分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、褐色固体(122 mg)を得た。

dpb-H **120** と酢酸銅(II) (Cu(OAc)₂)、ヨウ素との反応

50 mL リアクターに攪拌子、メノウ乳鉢ですりつぶした酢酸銅(II)・一水和物 (97.3 mg, 0.478 mmol) を入れ、リアクター内を減圧(1.0 KPa)しながら 9 時間 120 °C で加熱することにより、乾燥させた。その後室温に戻し、dpb-H **120** (103 mg, 0.442 mmol)、I₂ (139 mg, 0.542 mmol)、蒸留ジクロロエタン(10 mL)を加えた。そして終夜加熱還流を行った。加熱還流後、濃褐色溶液であった反応溶液が、緑色懸濁液へと変化した。次に室温に戻し、自然濾過後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液や飽和硫化ナトリウム水溶液で処理し、有機層を Brine で洗浄した。その後有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。そして自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行った。ゲル浸透クロマトグラフィーによって精製することにより、黄褐色粘稠性液体として *m*-ビス(2-ピリジル)フェノール dpb-OH **123** (18.5 mg, 17%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.25 (td, $J = 7.3, 0.9$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.78 (td, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.06 (dd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 8.63 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 8.73 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H).

MS (APCI) m/z 249 ([dpb-OH+1]⁺).

2,6-ジブromo-4-メチルアニリン 125 の合成

200 mL 三角フラスコに、攪拌子、*p*-トルイジン **124** (5.05 g, 46.2 mmol)、塩化メチレン(20 mL)を入れた。そして酢酸(19 mL)を加えると、無色透明溶液から黄色溶液となった。室温で30分間攪拌後、0 °C まで冷却し、塩化メチレン(40 mL)に溶解した臭素(5.2 mL, 101 mmol)を滴下すると、赤褐色懸濁液となった。その後室温まで昇温し、5時間攪拌すると、橙色懸濁液となった。

蒸留水(50 mL)を加え希釈後、反応溶液を攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液(5 M, 30 mL)を滴下することで、2層に分離し、上層(水層)は無色透明、下層(塩化メチレン層)は濃褐色溶液となった。分液漏斗へ移し、塩化メチレン層のみを回収し、水層を塩化メチレンで2回洗浄した。塩化メチレン層を一つにまとめ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行った。熱ヘキサンで溶出後、水とエタノールの混合溶媒を用いた再結晶により精製することにより、淡褐色針状結晶として 2,6-ジブromo-4-メチルアニリン **125** (7.34 g, 60%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.21 (s, 3H), 4.38 (s, 2H), 7.20 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 19.9, 108.8, 129.3, 132.2, 139.6. (下線 ipso 炭素)

dpb-NH₂ 誘導体 127 の合成

200 mL リアクターAに攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後乾燥ジエチルエーテル(10 mL)を加えた。そして-70 °C 下で *n*-ブチルリチウム(8.8 mL, 14 mmol)を加え、2-ブromo-6-メチルピリジン **139** (1.52 mL, 13.4 mmol)を滴下した。その後-70 °C 下で2時間攪拌した。滴下した直後には、無色透明溶液から、橙色懸濁液へと変化し、滴下してから2時間後には赤橙色溶液へと変化した。

100 mL リアクターBに攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。その後二塩化亜鉛(2.11 g, 15.2 mmol)を加えた。ZnCl₂は予めヒートガンによる加熱乾燥を2時間30分、150 °C で減圧乾燥(1.4 kPa)を8時間行ったものを使用した。次に乾燥ジエチルエーテル(30 mL)を加え、-72 °C まで冷却し、100 mL リアク

ターB内のジエチルエーテル溶液を、200 mLリアクターAへトランスファーした。その後、200 mLリアクターAを室温に戻し、30分間攪拌した。トランスファー直後は、淡赤色懸濁液となり、室温に戻すと白色懸濁液へと変化した。

50 mLリアクターCに攪拌子、2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** (1.51 g, 5.70 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(450 mg, 0.378 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして乾燥 THF (25 mL)を加え攪拌すると褐色溶液となった。その後室温で200 mLリアクターAに、50 mLリアクターC内の THF 溶液をトランスファーした。そして加熱還流を24時間行った。

室温に戻した後、溶媒留去を行い、塩化メチレンを加え溶解した。そして Brine とともに分液漏斗に入れ、分液した。水層を塩化メチレンで2回洗浄し、塩化メチレン層のみを無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製することにより、黄色固体として2,6-ジブロモ-4-メチルアニリン **125** (404 mg, 27%)が回収され、黄色粘稠性液体として2-ブロモ-4-メチル-6-(6-メチル-2-ピリジル)アニリン **130** (884 mg, 56%)を得た。

2-ブロモ-4-メチル-6-(6-メチル-2-ピリジル)アニリン **130**

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 6.07 (s, 2H), 7.06 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.65 (t, $J=7.8$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 20.3, 24.6, 111.4, 119.6, 121.0, 123.7, 127.1, 129.4, 133.4, 137.4, 141.5, 156.7, 158.2. (下線 ipso 炭素)

dpb-I 誘導体 **142** の合成

200 mLリアクターAに攪拌子、2-ブロモ-6-メチルピリジン **139** (2.5 mL, 22 mmol)を入れ、真空乾燥、アルゴン置換後、乾燥 THF (30 mL)を加えた。次に-70°Cまで冷却し、*n*-ブチルリチウム(14.0 mL, 22 mmol)を滴下した。そして-70°C下で2時間攪拌した。滴下した直後には、無色透明溶液から、赤橙色懸濁液へと変換し、滴下してから2時間後には暗赤色溶液へと変化した。

50 mLリアクターBに攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換を行った。そして1,3-ジクロロベンゼン **135** (0.50 mL, 4.4 mmol)を加えた後、乾燥 THF (30 mL)を加え溶解した。次に-70°Cまで冷却し、*n*-ブチルリチウム(2.8 mL, 4.4 mmol)を

滴下した。そして -70°C 下で2時間攪拌した。滴下してから30分後には、無色透明溶液から、白色懸濁液へと変化した。その後200 mLリアクターAに50 mLリアクターBのTHF溶液をトランスファーした。トランスファー直後は暗赤色懸濁液であったが、 -50°C まで昇温すると、暗紫色懸濁液へと変化した。その後 -10°C まで昇温すると、懸濁が晴れ暗紫色溶液へと変化した。その後終夜で加熱還流を行った。加熱還流後、暗赤色懸濁液へと変化した。

50 mLリアクターCに攪拌子を入れ、真空乾燥、アルゴン置換後、ヨウ素(4.73 g, 18.4 mmol)を加えた。そして乾燥THF(10 mL)を加え溶解し、 0°C 下で200 mLリアクターAに50 mLリアクターCのTHF溶液をトランスファーした。 0°C 下で30分間攪拌後、室温で30分間攪拌した。反応溶液に対し溶媒留去を行った後、塩化メチレン、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え分液した。水層を塩化メチレンで2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。自然濾過を行い、濾液に対し溶媒留去、真空乾燥を行うと、黒色粘稠性液体(3.93 g)を得た。

3-6 参考文献

1. Shoji, Y.; Tanaka, N.; Mikami, K.; Uchiyama, M.; Fukushima, T. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 498–503.
2. Kitano, M.; Doi, Y.; Akiba, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3922–3932.
3. Yang, L.; Lin, J.; Kang, L.; Zhou, W.; Ma, D. Y. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 485–490.
4. Borch, R. F.; Hassid, A. I. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1673–1674.
5. Tajbakhsh, M.; Hosseinzadeh, R.; Alinezhad, H.; Ghahari, S.; Heydari, A.; Khaksar, S. *Synthesis* **2011**, *3*, 490–496.
6. Gysling et al. Chemically sensitized aqueous-based photothermograph emulsions and materials and methods of using same. US 20030073026A1. Apr. 17, 2003.
7. Gupta, A. K.; Deka, R.; Singh, H. B.; Butcher, R. *J. New J. Chem.* **2019**, *43*, 13225–13233.
8. Gschwend, H. W.; Rodriguez, H. R. *Organic Reactions.* **1979**, *26*, 1–360.
9. Schumann, H.; Wasseumn, W.; Dietrich, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 11–18.
10. Ogata, K.; Sasano, D.; Yokoi, T.; Isozaki, K.; Seike, H.; Yasuda, N.; Ogawa, T.; Kurata, H.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 194–196.

11. Katagiri, S.; Sakamoto, R.; Maeda, H.; Nishimori, Y.; Kurita, T.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5088–5096.
12. Vezzu, D. A. K.; Lu, Q.; Chen, Y. H.; Huo, S. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *134*, 49–56.
13. Kletsch, L.; Hörner, G.; Klein, A. *Organometallics* **2020**, *39*, 2820–2829.
14. Wang, F.; Tanaka, R.; Li, Q.; Nakayama, Y.; Yuan, J.; Shiono, T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *398*, 231–240.
15. Larpent, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 91–94.
16. Caster, K. C.; Keck, C. G.; Walls, R. D. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2932–2936.
17. Schiemenz, B.; Power, P. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964.
18. Saednya, A.; Hart, H. *Synthesis* **1996**, *12*, 1455–1458.
19. Claveau, R.; Twamley, B.; Connon, S. *J. Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7574–7578.
20. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2130–2133.
21. Bronner, S. M.; Mackey, J. L.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966–13969.
22. Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3198–3209.
23. Medina, J. M.; MacKey, J. L.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15798–15805.

総括

本修士論文研究では、高周期典型元素化学の発展を目指し、新規超原子価化合物の合成を目標とした。この目標を達成するため、ペンダントアーム型配位子をセレン、テルル原子上に導入したカルコゲノニウム塩を設計・合成した。そして、NCN ピンサー型配位子を p-ブロック元素に導入するため、この配位子の合成法探索を行った。

第二章では、 π 拡張系芳香族配位子である piq 配位子を 3 つ有するテルロニウム塩 **96b** およびセレノニウム塩 **97a** の合成・単離に成功した。テルロニウム塩 **96b** の構造は 6 配位、歪んだ八面体構造であった。また、理論計算から得られた WBI より、テルル-窒素間に弱い相互作用が存在することを確認した。得られたテルロニウム塩 **96b** に対して UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った結果、遊離の配位子とほぼ同様のスペクトルが得られたことから、MLCT 遷移は存在せず、配位子内遷移に由来する吸収であることが示唆された。

第三章では、第 5 周期 p-ブロック元素であるテルルやインジウムを中心原子とした新たな結合形態を有する超原子価化合物を合成するため、NCN ピンサー型配位子である *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子の合成法を確立し、その配位子によって高配位化させた化合物の設計・合成を試みた。*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子を 2 つ有するテルリド **111** の 2 電子酸化反応で得られた生成物に関しては、配位子のアーム部位が分解したことを示唆する結果を得た。また、*m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子と三塩化インジウムとの反応で得られた生成物に関しては、空気や塩素系溶媒に対する不安定性が確認された。そして *m*-ビス{(ジメチルアミノ)メチル}フェニル配位子に替わる新たな NCN ピンサー型配位子として、*m*-ビス(2-ピリジル)フェニル(dpb)配位子を選択し、p-ブロック元素に導入するため、フェニル基上の 2-位にリチウムを導入した dpb-Li **117** の合成を 4 つのアプローチから試みた。しかしいずれの方法も dpb-Li **117** を合成することはできなかった。この結果を踏まえ、今後は dpb-Li **117** の合成のため、新たな反応条件を検討していくことが求められる。

謝辞

末筆ながら、本研究を進めていくにあたり、佐藤総一准教授から数多くの御指導、御助言、叱咤激励を賜りました。また、研究だけに留まらず、様々なことをご教授いただきました。心から深く感謝の意を表します。

また、様々な実験器具を貸して下さり、NMRの基本的な原理について御教授賜りました本学杉浦健一教授を始め、本研究を進めるにあたってサポートして頂いた先生方に深く感謝いたします。

また、研究室を共に過ごした先輩と後輩に御礼申し上げます。博士後期課程の坂部将仁先輩は、実験器具の基本的な使い方から、有機典型元素化学における最新のトレンドに至るまで、あらゆることを学部4年次から懇切丁寧に教えて頂きました。また、研究に向かう情熱的な姿勢に感化され、少しでも良い結果を残せるよう、努力することができました。佐藤総一准教授の”右腕”として研究室全体を支えて頂いたことに深く感謝いたします。一昨年卒業された前田航太先輩は、私のことを常に気にかけて頂きました。また、私の就職活動後にも連絡して頂けるなど、思いやりのある先輩です。市村和貴先輩は、私の買い物に付き合ってもらったり、話相手になってもらったりと、とても信頼していた先輩です。また、学会先でも私の体調面等を気にかけて頂きました。高橋侑花さんは、とても注意深く物事を観察することができる後輩で、私が気づけなかったことにもすぐに気づき伝えてくれるので、とても勉強になりました。以上、3名の先輩と後輩に心から深く感謝いたします。

最後に、研究室生活を様々な面で支えて下さった関係者の皆様、そして家族に心から感謝いたします。