

【研究課題名】

高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製

【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況（予定を含む）について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓（研究項目班）③共著論文の有無（件数）を研究内容毎に記載

①ジアルメンと水素との反応性評価，②松尾司(A01)，③有（1）

①ジハロジメタレンおよびメタリレノイドの化学，②松尾司(A01)，③無（投稿中）

①機能的複素環化合物の精密構造解析と物性解明，②村井利昭（A01），③有（2）

①非対称型ジシリンおよび関連  $\pi$  電子系の合成と物性解明，②岩本武明（A01），③無

【研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用）】

不安定化学種の微小結晶を迅速に測定するために、リガク X 線回折用アタッチメント・アクセサリ X 線集光用ミラーを導入した。新規分子構造の決定に有用に稼働している。また、この装置は、松尾司(A01)、村井利昭（A01）との共同研究に大いに活躍している。

【原著論文】

1. M. Klien, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, N. Tokitoh, \*R. Streubel, “Reactions of Li/Cl Phosphinidenoid Complexes with 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene: A New Route to N-Heterocyclic Carbene Adducts of Terminal Phosphinidene Complexes and an Unprecedented Transformation of an Oxaphosphirane Complex,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 685-690 (2016).
2. Y. Suzuki, \*T. Sasamori, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, “Isolation and Ambident Reactivity of a Chlorogermolenoid,” *Chem. Eur. J.* **22**, 13784-13788 (2016).
3. ©K. Yamaguchi, \*T. Murai,\* J.-D. Guo, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Acid-Responsive Absorption and Emission of 5-N-Arylaminothiazoles: Emission of White Light from a Single Fluorescent Dye and a Lewis Acid,” *ChemistryOpen* **5**, 434-438 (2016).
4. W. Kyri, P. K. Majhi, \*T. Sasamori, T. Agou, V. Nesterov, J.-D. Guo, S. Nagase, \*N. Tokitoh, \*R. Streubel, “Synthesis of a 1-Aryl-2,2-chlorosilyl(phospha)silene Coordinated by an N-Heterocyclic Carbene,” *Molecules* **22**, 1309 (2016).
5. ©K. Nagata, T. Murosaki, T. Agou, T. Sasamori, T. Matsuo, \*N. Tokitoh, “Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12877-12880 (2016).
6. T. Agou, T. Yanagisawa, T. Sasamori, \*N. Tokitoh, “Synthesis and Structure of an Iron-Bromoaluminumyl Complex with a Tri-Coordinated Aluminum Center,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1184-1186 (2016).
7. T. Sugahara, J.-D. Guo, \*T. Sasamori, Y. Karatsu, Y. Furukawa, A. Espinosa Ferao, S. Nagase, N. Tokitoh, “Reaction of a Stable Digermene with Acetylenes: Synthesis of a 1,2-Digermabenzene and a

- 1,4-Digermabarrelene,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1375-1384 (2016).
8. K. Nishino, M. Shiro, R. Okura, K. Oizumi, T. Fujita, T. Sasamori, N. Tokitoh, A. Yamada, C. Tanaka, M. Yamaguchi, S. Hiradate, \*N. Hirai, “The (oxalato)aluminate complex as an antimicrobial substance protecting the "shiro" of *Tricholoma matsutake* from soil micro-organisms”, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **81**, 102-11 (2017).
  9. ©K. Yamaguchi, \*T. Murai, Y. Tsuchiya, Y. Miwa, S. Kutsumizu, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Pyridinium 5-aminothiazoles: specific photophysical properties and vapo-chromism in halogenated solvents,” *RSC Adv.* **7**, 18132-18135 (2017).
  10. M. Kawamura, S. Kamo, S. Azuma, K. Kubo, T. Sasamori, N. Tokitoh, \*K. Kuramochi, K. Tsubaki, “Skeletal Rearrangements of Polycyclic  $\alpha$ -Ketols,” *Org. Lett.* **19**, 301–303 (2017).
  11. Y. Tsubomoto, S. Hayashi, \*W. Nakanishi, T. Sasamori, N. Tokitoh, “Nature of  $E_2X_2$   $\sigma(4c-6e)$  of the  $X--E--E--X$  type at naphthalene 1,8-positions and model, elucidated by X-ray crystallographic analysis and QC calculations with the QTAIM approach,” *Acta. Cryst. Section B.* **73**, 265-275 (2017).
  12. Y. Mizuhata, S. Fujimori, T. Sasamori, \*N. Tokitoh, Germabenzenylpotassium: A Germanium Analogue of a Phenyl Anion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4588–4592 (2017).
  13. P. K. Majhi, H. Ikeda, \*T. Sasamori, H. Tsurugi, K. Mashima, N. Tokitoh, “Inorganic-Salt-Free Reduction in Main-Group Chemistry: Synthesis of a Dibismuthene and a Distibene”, *Organometallics* **36**, 1224–1226 (2017).

#### 【総説・解説】

1. \*T. Sasamori, N. Tokitoh, R. Streubel, “ $\pi$ -Electron Redox Systems of Heavier Group 15 Elements,” in “*Organic Redox Systems: synthesis, Properties, and Applications*,” Ed by T. Nishinaga, John Wiley & Sons Inc, 563-578 (2016).

#### 【新聞等の媒体掲載，学術雑誌表紙掲載等】

1. 平成28年8月5日：

「単一の蛍光発光分子でありながら、酸の添加という操作により発光色を微調整し、多彩な発光を実現できる系の構築」（原著論文3）の成果が、岐阜大学、科学技術振興機構（JST）からプレスリリース。

- ・上記論文の内容は、化学ニュースサイト Chemistry Views によるインタビュー記事 **New Concepts for White-Light Emission** (September 6, 2016, *Chemistry Views*)としても Web 掲載された。

2. 平成28年9月16日：

「クロロゲルミレノイドの単離とその双反応性」（原著論文2）の成果が、*Chemistry A European Journal* 誌の Frontispiece (DOI: 10.1002/chem.201683961)に採用された。

3. 平成28年9月5日：

「アルミニウム化合物による常温・常圧での水素分子活性化反応を発見 —安価で豊富な元素を用いた水素化反応触媒や水素貯蔵材料の開発に期待—」（原著論文5）の成果が、京都大学、近畿大学、茨城大学からプレスリリース。

- ・上記論文【DOI】<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201606684>は、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌のVIP (Very Important Papers)に選出され、同誌のInside Cover Pictureに採用された。

4. 平成28年11月15日:

「安定なジゲルミンとアセチレン類との反応」(原著論文7)の成果が、日本化学会欧文誌優秀論文賞(BCSJ賞)に選出され、Vol. 89(11)のCover Pictureに採用された。

5. 平成29年3月10日:

「安定なゲルマベンゼニルアニオンの合成・単離」(原著論文12)の成果が、Angew. Chem. Int. Ed. 誌のVIP (Very Important Papers)に選出され、同誌のInside Cover Pictureに採用された。

・上記の結果は、「Elusive analogue of phenyl anion isolated (March 14, 2017)」として Chemistry World にて紹介された。

(<https://www.chemistryworld.com/news/elusive-analogue-of-phenyl-anion-isolated/2500540.article>)

【受賞について】(学生の学年は、受賞決定時のもの)

(研究代表者・分担者の受賞)

平成28年11月15日: 研究代表者 時任宣博(教授)、研究連携者 笹森貴裕(准教授)、研究協力者 菅原知紘(博士後期課程1年)、研究協力者 J.-D. Guo(博士研究員)、日本化学会欧文誌優秀論文賞(BCSJ賞)

(研究協力者(=学生、研究員など)の受賞)

平成27年3月4日: 研究協力者 菅原知紘(修士課程2年)、新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第4回合同修士論文発表会 優秀発表賞

平成28年7月21日: 研究協力者 藤森詩織(博士後期課程1年)、27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) Best Poster Award

平成28年10月8日: 研究連携者 水畑吉行(助教)、第21回ケイ素化学協会奨励賞

平成28年10月8日: 研究協力者 菅原知紘(博士後期課程1年)、第20回ケイ素化学協会シンポジウム Chemical Communications Poster Prizes (RSC)

平成28年12月2日: 研究協力者 鈴木裕子(博士後期課程2年)、京大化研学生研究賞

平成29年4月18日: 研究協力者 菅原知紘(博士後期課程1年)、日本化学会第97春季年会 学生講演賞

平成29年4月18日: 研究協力者 藤森詩織(博士後期課程1年)、日本化学会第97春季年会 学生講演賞