

含リン原子芳香族化合物に関する最近の進展

長洞 記嘉¹⁾

(平成27年11月30日受理)

Recent Development in the Chemistry of Aromatic Compounds
Containing a Phosphorus AtomNoriyoshi NAGAHORA¹⁾

(Received November 30, 2015)

Abstract

Recent studies on the chemistry of aromatic compounds containing a phosphorus atom are summarized in this review which consists of six chapters. Chapter 1 appears historical background, characteristic feature, and intrinsic nature for aromatics bearing a phosphorus atom as a general introduction. Chapter 2 describes synthesis of phosphinines by an iron-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of phosphalkynes and diynes. Chapter 3 ventures into synthesis and reactivity of 2-pyridylphosphinine. Chapter 4 explored development in the organometallic chemistry, involving group 6, 7, 8, 9 and 10 transition metals, of the 2-pyridylphosphinine. In chapter 5, it is mentioned synthesis and properties of several types of biphosphinine compounds as a unique π -electrons system. Finally, conclusion and prospect are shown in Chapter 6.

1. はじめに

第二周期の元素である窒素を含む六員環芳香族化合物であるピリジンは、色素や有機塩基、遷移金属の支持配位子として古くから広く利用されている。近年でもピリジン誘導体の合成は研究対象であり、多くの論文が報告されている[1]。これとは対照的に、第三周期元素であるリン原子を含むホスフィニンは1966年に Märkl により報告された2,4,6-トリフェニル誘導体の合成まで前例がなかった (Figure 1)[2]。

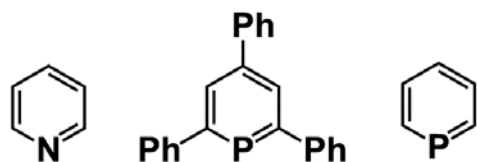


Figure 1. Pyridine (left), 2,4,6-triphenylphosphinine (center), and phosphinine (right).

その後, Ashe III によりスズ原子を含むメタラサイクルを経由し水素置換のホスフィニンも報告されている[3]。

ピリジンの高周期類縁体であるホスフィニンはピリジンと比較し、次に示すような違いがあることが明らかになっている。計算化学的手法により芳香族性を見積もるとホスフィニンはベンゼンやピリジンと比較し、85 から 90% 程度の芳香族性を有していることが報告されている[4]。また、孤立電子対を形成する3s軌道(ピリジンでは2s軌道)の寄与が、ホスフィニンでは64%であり、ピリジンでは29%であることもわかっている。つまり、ピリジンの窒素原子はベンゼンなどと同様に sp^2 混成軌道を形成しているが、ホスフィニンは炭素-リン結合には p 性の高い混成軌道を使い、孤立電子対のそれは s 性が上昇している。これはホスフィニンの見積もられた酸解離定数が -16.1 であり、非常に小さな塩基性であることから証明されている[5]。これは実験でも証明されており、ピリジ

1) 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

ンがブレンステッド酸と反応するとピリジニウム塩を形成するのに対し、ホスフィニンの対応する共役酸は一例しか報告されておらず、超強酸であるカルボラン酸を用いた時に得られることが明らかになっている[6]。ホスフィニンとピリジンのフロンティア分子軌道を Figure 2 に示す。

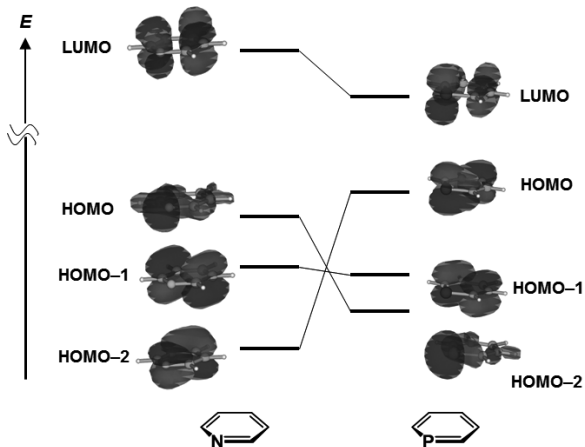


Figure 2. Frontier orbitals of pyridine (left) and phosphinine (right).

ピリジンは孤立電子対が HOMO であり、 π^* 軌道が LUMO に相当する。一方ホスフィニンは、孤立電子対は HOMO-2 に相当し、 π および π^* 軌道がそれぞれ HOMO および LUMO である。さらに、リン原子の 3p 軌道が 6 π 電子系に組み込まれているため、HOMO-LUMO 軌道間のギャップが狭くなっていることがわかる。6 員環の電荷もピリジンとホスフィニンでは大きくことなっている[7]。Figure 3 に示す Natural Population Analysis の結果を見ると、ピリジンでは窒素原子が負電荷、2 位炭素が正電荷を帯びているのに対し、ホスフィニンはリン原子が正電荷、すべての炭素原子が負電荷を帯びていることがわかる。これは電気陰性度で説明することができ、Pauling の電気陰性度は炭素および窒素原子がそれぞれ 2.5 および 3.0 であるが、リン原子は 2.2 であり電子親和性が低いことがわかる。

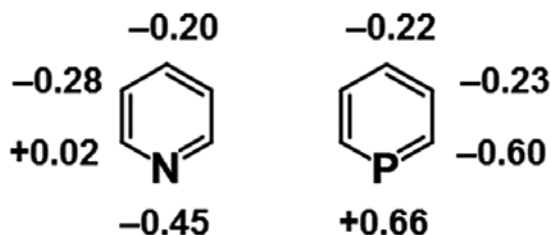
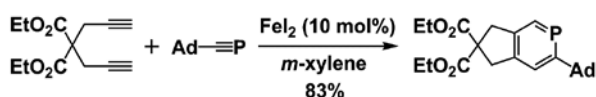


Figure 3. Natural charges for pyridine and phosphinine by natural population analysis.

つまり、ホスフィニンはピリジンと同じように芳香族性を有しているが、ピリジンとは異なり塩基性は示さず、狭い HOMO-LUMO ギャップであり興味深い化学種である。本総説では、最近報告されたホスフィニン化合物の合成法や遷移金属錯体の支持配位子としての利用、それらの性質・特性を概説する。

2. ホスファアルキンを用いた [2+2+2] 環化付加によるホスフィニン類の合成

西林らは鉄錯体を触媒に使用し、ホスファアルキンとヘプタ-1,6-ジインの [2+2+2] 環化付加でホスフィニン類を合成できることを報告した (Scheme 1)[8]。



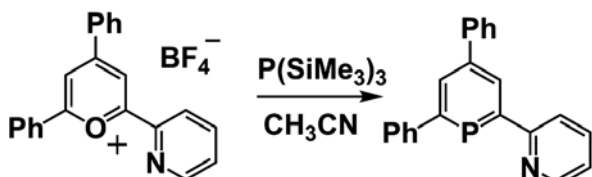
Scheme 1. Synthesis of phosphinine by an iron-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of phosphalkyne and diyne.

[2+2+2] 環化付加でベンゼンやピリジン類が合成できることは知られていたが[9]、ホスフィニンを合成した初めての例である。さらに、種々のコバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウム錯体も検討したが、目的の反応はヨウ化およびトリフルオロメタンスルホン酸鉄を用いた時に進行することを確認している。彼らは反応機構の理論的な考察も行っており、鉄とジインによりメタラシクロペンタジエンが形成し、これとホスファアルキンが反応することで、生成物を与えると共に鉄触媒が再生すると考察している。これは 2,4,5 位 3 置換ホスフィン合成する優れた手法であり、この報告を契機にホスファアルキンを反応原料に用いたホスフィニン合成が広く用いられることが期待される。

3. ピリジン置換基を有するホスフィニンの合成と反応性

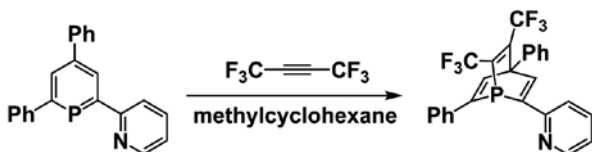
Mathey らはビピリジンを模した 2-ピリジルホスフィニンを合成し、それらが遷移金属の支持配位子として働くことを報告している[10]。しかしながら合成経路が煩雑であり、改良の余地を残していた。

2007 年に Müller らはピリジル基をもつピリリウム塩にリン原子導入試剤を作用させ、ピリジン置換基を有するホスフィニンの合成に成功した (Scheme 2)[11]。



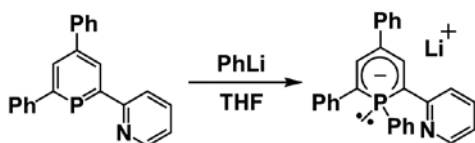
Scheme 2. Synthesis of phosphinine bearing a pyridyl group.

合成は簡便であり、収率も良好であった。さらに対応するピリジン、つまりビピリジンの合成も可能であり、ホスフィニンの構造や性質を理解するための比較対象物質も合成できるため、非常に良い合成経路と言える。彼らはトリフルオロメタンスルホン酸を用いたプロトン化反応を検討した。その結果選択的にピリジン窒素原子への反応が進行し、ホスフィニンリン原子での反応は起こっていない。つまり、ホスフィニンリン原子の孤立電子対の塩基性が低下していることを実験的に証明した。さらに、ピリジルホスフィニンとアセチレンとの Diels-Alder 反応による、ホスファバレレン合成も報告している (Scheme 3) [12]。



Scheme 3. Diels-Alder reaction of pyridylphosphinine with hexafluorobut-2-yne.

メチルシクロヘキサン中、ビス (トリフルオロメチル) アセチレンと 100 °C で加熱すると反応が進行し、ホスファバレレンを与えている。³¹P NMR では -69 ppm 付近にフッ素原子とのカップリングに由来する四重線を与え、最終的には単結晶 X 線構造解析でその分子構造を明らかにしている。この反応では選択的にホスフィニン環と反応しており、ホスフィニンの低い LUMO および高い HOMO が原因と考えられる。また、ピリジルホスフィニンとフェニルリチウムとの反応では、リン原子と炭素求核種とが反応し、対応する $\lambda^4\sigma^3$ -ホスフィニンリチウム塩を与えた (Scheme 4) [13]。

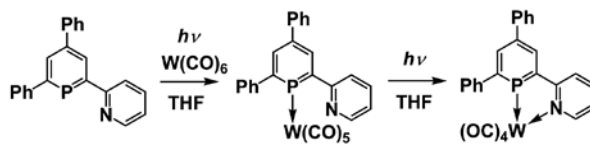


Scheme 4. Reaction of pyridylphosphinine with phenyl lithium.

これは、ホスフィニンリン原子の求電子性の高さと正電荷の偏りを支持する結果であり興味深い。

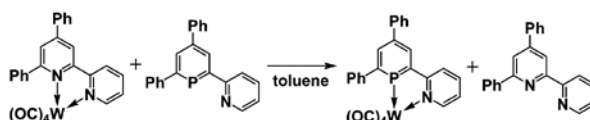
4. ピリジル置換ホスフィニンを用いた遷移金属錯体

Müller らはピリジルホスフィニンとタングステンヘキサカルボニル錯体を混ぜ、紫外光を照射して反応させた [14]。反応を ³¹P NMR で追跡したところ、反応開始から 2 時間後に原料のシグナルが減少し、原料よりも高磁場シフトしたシグナルが観測され、中間体の存在が確認できた。その後さらに光照射を行ったところ、中間体に相当するシグナルは減少し、原料よりも低磁場に吸収が見られ、これはピリジルホスフィニンが二座配位子として配位したタングステンテトラカルボニル錯体が生成したことを示している (Scheme 5)。



Scheme 5. Reactions of pyridylphosphinine with Group 6 metal complexes.

他の 6 族金属を使用した際にも類似の挙動が確認され、クロムおよびモリブデン錯体が生成している。また、ビピリジン 6 族金属錯体とピリジルホスフィニンとの配位子交換反応も確認しており、ホスフィニン類の高い配位能を示す結果である (Scheme 6)。



Scheme 6. Ligand exchange reactions of bipyridine-Group 6 metal complexes with pyridylphosphinine.

さらに、ピリジルホスフィニンと 7 族レニウム、8 族ルテニウム、9 族イリジウムおよび 10 族パラジウム、白金錯体の生成も確認されている (Figure 4) [15]。それらの分子構造は各種分光学的手法および単結晶 X 線結晶構造解析で解明されており、種々の金属と多様な結合を形成するピリジル基をもつホスフィニンの高い汎用性を示している。

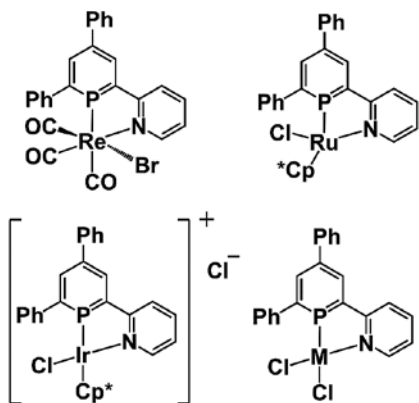


Figure 4. Pyridylphosphinine-transition metal complexes (M = Pd, Pt).

5. ビホスフィン類の合成と構造, および性質

これまでに幾つかのホスフィン二量体であるビホスフィン類が合成されている。1992年に Mathey らは6族金属への良い配位子となること, さらにビホスフィン類の段階的な可逆還元挙動を報告しており, 電極還元されることが実験的に明らかになった (Figure 5) [16].

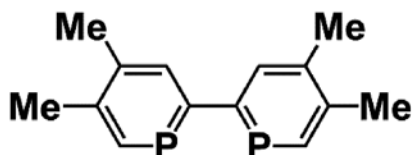


Figure 5. Bisphosphinine reported by Mathey and co-workers.

2008年に Müller ら [17] により合成された *o*-テルフェニルを有するビホスフィン類は, 分子内二つのホスフィンリン原子の孤立電子対は互いに向き合う配座をとることが可能であり, ロジウム金属錯体の形成が報告されている (Figure 6).

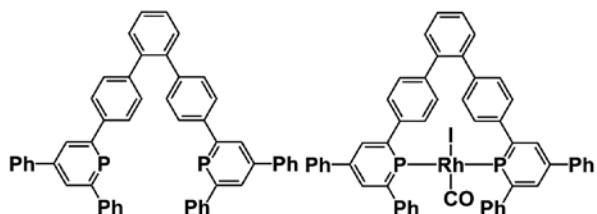


Figure 6. Bisphosphinine and its Rh complex reported by Müller and co-workers.

このように, これまで報告されたビホスフィン類は金属錯体の配位子としての調査が中心であり, ホスフィン二量体の系統的な合成法開拓や性質解明はこ

れまでに行われていない。

近年著者らは, 電子構造解明のために吸収および発光特性を評価, さらに電気化学的な性質の解明を行うことで基礎的特性を明らかにし, 今後の応用研究の礎となることを期待して4種類のビスフィニン類 **1a-d** に関する研究を行った (Figure 7) [18].

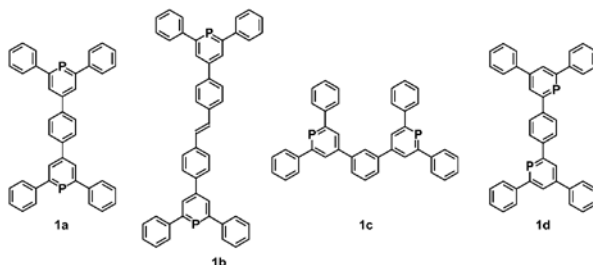
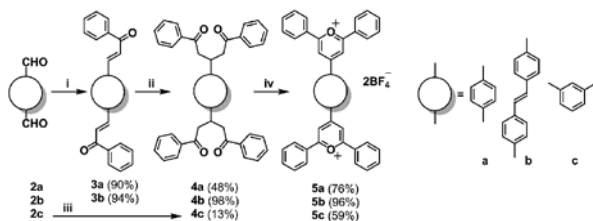
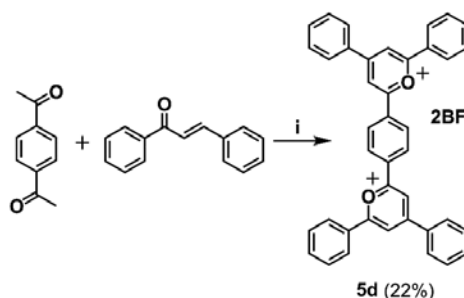


Figure 7. Bisphosphinines **1a-d**.

まず, ビスホスフィン類の有効な合成前駆体となるビスピリリウム塩の合成を行った (Schemes 7 and 8).



Scheme 7. Synthesis of bispyrylium salts **5a-c**. Reagents and conditions: (i) PhCOCH₃, Ba(OH)₂ or KOH, 2-propanol, reflux, 5 h; (ii) PhCOCH₃, NaNH₂, toluene or 1,2-dichlorobenzene; (iii) PhCOCH₃, NaNH₂, toluene, rt, 3 days; (iv) HBF₄, Ph₃COH, Ac₂O, rt, 20 h.

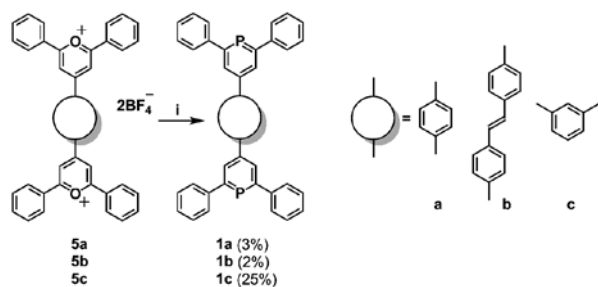


Scheme 8. Synthesis of bispyrylium salt **5d**. Reagents and conditions: (i) HBF₄, 1,2-dichloroethane, reflux, 52 h.

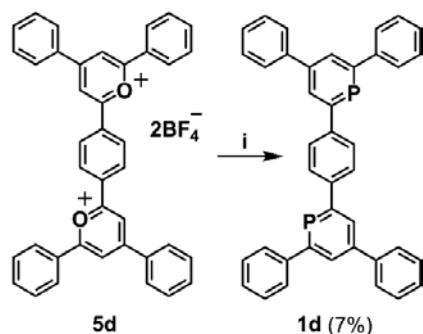
アルデヒドとアセトフェノンのアルドール縮合反応によりビスエノンを高収率で合成した。さらにトルエンもしくはオルトジクロロベンゼンを溶媒として用い, エノラートをマイケル付加させたところ中程度から高収率でテトラオン誘導体を得た。メタフェニレンスパーサーを有する化合物 **2c** のアルドール縮合反応では種々条件を検討したが多くの生成物を与えたため,

テトラオン **4c** を一工程で合成することにした。アルデヒド **2c** のトルエン溶液にエノラートを含む溶液を滴下し反応させたところ、低収率ではあるがテトラオン **4c** が単離できることが明らかとなった。次に、これらテトラオン **4a-c** の脱水反応による分子内環化を検討した。ブレンステッド酸としてほうフッ化水素酸を用い、脱ヒドリド剤であるトリフェニルカルベニウム塩を系内で発生させるためにトリフェニルメタノールとほうフッ化水素酸を混ぜ、無水酢酸を溶媒に用いて反応を行った。反応が進行すると系中にビスピリリウム塩 **5a-c** が析出することが確認できたため、反応終了後に吸引ろ過し、水およびヘキサンで洗浄することで純度の高い生成物を結晶性物質として得ることに成功した (Scheme 7)。また、ジアセチルベンゼンとトランスカルコンにほうフッ化水素酸を作用させ、マイケル付加反応および分子内脱水環化反応をワンポットで行い、単離収率 22% でビスピリリウム塩 **5d** を得た (Scheme 8)。分子構造の確認は各種分光学データで行い、最終的には単結晶 X 線構造解析で行った。解析の結果、分子内で目的の環化反応が進行し、六員環骨格が形成されていることを確認した。

次に、合成したトリス(トリメチルシリル)ホスフィンを用いてビホスフィン誘導体の合成を行った。いずれのビホスフィンもシリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色結晶性物質として得ることに成功した (Schemes 9 and 10)。



Scheme 9. Synthesis of biphosphinines **1a-c**. Reagents and conditions: (i) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, CH_3CN , C_6H_6 , 60 °C, 5 h.



Scheme 10. Synthesis of biphosphinine **1d**. Reagents and conditions: (i) $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, CH_3CN , C_6H_6 , 60 °C, 5 h.

熱的安定性を調査したところ、分解点はいずれも 200°C 以上であり、高い安定性を有していることも明らかとなった。合成したビホスフィン類の構造は各種分光学的手法により行った。特に核磁気共鳴分光法は構造決定の有力なデータを与えた。 ^1H NMR ではホスフィン環 3 位の水素原子の共鳴線がリン原子に由来する二重線で観測された。また、 ^{13}C NMR ではホスフィン環 2 位炭素の共鳴線が芳香族領域に二重線で観測できた。 ^{31}P NMR ではリン原子を含む芳香族化合物に特徴的な低磁場領域にシグナルが観測されたことから、これらはいずれもリン原子を含む新規な芳香族炭化水素であることが証明された。

ビホスフィン **1a** のジクロロメタン溶液をガラス管中に脱気封管し、数日間静止したところ良質な単結晶の育成に成功した。得られた単結晶の X 線結晶構造解析を行ったところ、分子構造の精密解析に成功した (Figure 8)。

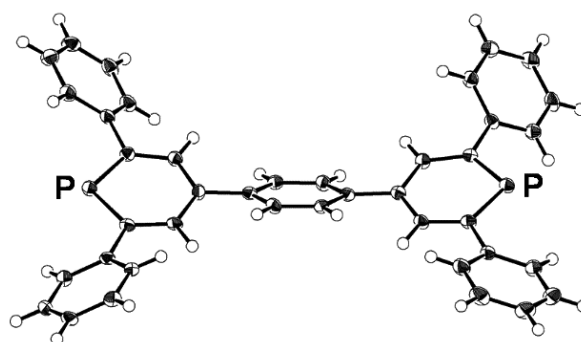


Figure 8. Solid-state structure of **1a** (The thermal ellipsoid are set at a 50% probability).

ホスフィン環内角の結合角はほぼ 120 から 126 度であり、唯一リン原子の結合角のみが 101.84 度と角度が狭くなっていることがわかった。6員環部分の内角の和は 719.94 度であり高い平面構造を有していた。炭素-リン原子の結合長は 1.752 および 1.743 オングストロームであり典型的な炭素-リン単結合長より短く、二重結合長より伸長していることがわかり、炭素-リン結合は二重結合性を帯びていることも証明できた。これは π 電子が非局在化した 6 π 電子系芳香族化合物であることを示している。

溶媒にジクロロメタンを用い、合成したビホスフィン **1a-d** の紫外可視吸収スペクトルを単量体と共に測定した。ビホスフィン **1a-d** の極大吸収はそれぞれ 335, 368, 321, 338 nm に観測された。また、単量体のそれは 320 nm であった。ビホスフィン **1c** と単量体のスペクトルの形状は非常に類似しており、**1c** のメタフェニレン架橋は有効な共役を示さないことが明らかとなった。これは共鳴構造を考えた場合、分子内

二つのホスフィニン環はスパーサーを介した共鳴を取れないことでも説明可能である。また、**1c**を除くビホスフィニン類は単量体よりも顕著な長波長シフトが観測され、中でも**1b**は共役系の拡張に伴う大幅なレッドシフトが見られた。さらに、共役面の拡大によりモル吸光係数も増大することもわかった。合成したビホスフィニン類の電子構造を明らかにするため理論計算を行った。計算の結果、ビホスフィニン**1a**, **1b**, **1d**の吸収極大はHOMO → LUMO 遷移に由来する吸収であり、**1c**の吸収極大はHOMO-2 → LUMO 遷移に由来することが明らかとなった。

さらに、合成した化合物の発光特性の調査も行った。ヘキサンを溶媒に用い発光スペクトルの測定を行ったところ、ビホスフィニン**1a-d**はそれぞれ465, 434, 455, 472 nmに発光極大が観測された。単量体ホスフィニンのそれは352 nmに観測されており、いずれのビスホスフィニン化合物も顕著な長波長シフトが観測された。ストークスシフトを算出すると9080, 6700, 10200, 9490 cm⁻¹と大きな値を示すことがわかり、分子がより剛直なスチルベンスパーサーの**1b**が最も小さな値を示したと考えられる。

合成したビホスフィニン**1a-d**の電気化学的な性質の解明をサイクリックボルタンメトリー (CV) 法、微分パルスボルタンメトリー (DPV) 法を用いて行った。まず還元側へ掃引したところ、化合物**1a**は-2.25, -2.46 Vにそれぞれ1電子分の還元波が観測され、合計2電子の電子移動が観測された。また、**1d**の場合も-2.27, -2.45 Vに合計2電子の還元波が見られており、**1a**と**1d**の還元的な性質は類似していることが示唆された。**1b**, **c**ではジクロロメタン溶媒中で測定できる範囲内では1電子の還元波のみが観測された。また、ビホスフィニン**1a-d**の還元電位の一波目と単量体ホスフィニンのそれを比較すると、ほぼ同電位での電子移動が観測されており、単量体と二量体のLUMOレベルに大きな差がないことが示唆された。

以上のように、著者はビスピリリウム塩を合成前駆体として用い、適切なリン試剤と反応させることで新規なビホスフィニン類の合成に成功した。ホスフィニンを二量化することで単量体には無い共鳴構造をとることができ、紫外可視スペクトルの測定結果ではビホスフィニン**1a**, **b**, **d**の大きなレッドシフトが観測された。すなわち、低いエネルギーで電子遷移できることが明らかとなった。さらに酸化還元的性質をCVおよびDPV法で明らかにした。その結果ビホスフィニン**1a-d**は単量体にはない多段階の酸化還元挙動を示すようになった。バンドギャップが狭いホスフィニンを二量化することで酸化も還元も共に可能な性質が発揮できることも明らかになった。また共役系の拡張に伴

うHOMOレベルの上昇も観測された。これまでは合成すら困難と考えられていたホスフィニン化合物であるが、適切な分子設計と合成法・取り扱い手法を明らかにできた。

6. おわりに

Märklの初めての安定なホスフィニン合成から50年ほど経過したが、これまで効率的な合成法の欠如や、取り扱いの難しさから、化学者の研究対象物質になることは難しかった。近年、適切な分子設計と合成法が見出され、ホスフィニン類の反応性、有機金属化学分野での応用、ビホスフィニン類の合成と基礎的性質の解明が行われてきた。これまでの知見を基に、ホスフィニン化合物が物性・材料化学分野で活用されることを期待してやまない。

参考文献

- [1] E. F. V. Scriven Ed. *Pyridines: from lab to production*, Academic Press, **2013**.
- [2] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 907.
- [3] A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3293.
- [4] (a) G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524. (b) K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.
- [5] N.-N. Pham-Tran, G. Bouchoux, D. Delaere, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2957.
- [6] Y. Zhang, F. S. Tham, J. F. Nixon, C. Taylor, J. C. Green, C. A. Reed, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3801.
- [7] (a) P. Rosa, N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4826. (b) L. Nyulászi, G. Keglevich, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 131.
- [8] K. Nakajima, S. Takata, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7597.
- [9] (a) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901. (b) J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3787. (c) B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085. (d) J. A. Varela, C. Saá, *Synlett* **2008**, 2571. (e) G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3430. (f) D. L. J. Broere, E. Ruijter, *Synthesis* **2012**, *44*, 2639.
- [10] (a) J.-M. Alcaraz, A. Brèque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1565. (b) P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665. (c) A. Brèque, C. C. Santini, F. Mathey, J.

- Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3463. (d)
B. Schmid, L. M. Venanzi, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5117.
- [11] C. Müller, D. Wasserberg, J. J. M. Weemers, E. A. Pidko, S. Hoffmann, M. Lutz, A. L. Spek, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, R. A. J. van Santen, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4548.
- [12] (a) S. Welfel, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1264.
(b) C. Müller, J. A. W. Sklorz, I. de Krom, A. Loibl, M. Habicht, M. Bruce, G. Pfeifer, J. Wiecko, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1390.
- [13] (a) M. Bruce, G. Meissner, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1719. (b) L. E. E. Broeckx, W. Delaunay, C. Latouche, M. Lutz, A. Boucekkine, M. Hissler, C. Müller, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10738. (c) A. Campos-Carrasco, E. A. Pidko, A. M. Masdeu-Bultó, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, C. Müller, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1547.
- [14] I. de Krom, M. Lutz, C. Müller, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10304.
- [15] I. de Krom, E. A. Pidko, M. Lutz, C. Müller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7523.
- [16] (a) P. L. Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2475.
(b) H. Trauner, P. L. Floch, J.-M. Lefour, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis*, **1995**, 717.
- [17] C. Müller, Z. Freixa, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **2008**, *27*, 834.
- [18] N. Nagahora, T. Ogawa, M. Honda, M. Fujii, H. Tokumaru, T. Sasamori, K. Shioji, K. Okuma, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 706.