

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)

大学院学生研究

2018年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院	理学	研究科	化学	専攻
研究代表者 (2019年3月現在のものを記入)	在籍課程・学年・学生番号		氏名		
	<input type="checkbox"/> 博士前期課程 年 <input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 2年・17RB002E		鈴木 文陽 印		
指導教員	所属・職名		氏名		
	理学部・教授		箕浦 真生 印		
自然・人文・社会の別	自然・人文・社会		個人・共同の別	個人・共同名	
研究課題	高反応性化学種に速度論的安定化をもたらす新規立体保護基の開発と未踏化学種の合成				
研究組織 (研究代表者・共同研究者) ※2019年3月現在のものを記入	在籍研究科・専攻・課程・学年		氏名		
	理学研究科・化学専攻・博士課程後期課程2年		鈴木 文陽		
研究期間	2018年度				
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 500,000円 / (採択金額) 500,000円				

研究の概要 (200~300字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

現在までに高周期典型元素を含む高反応性化学種を安定化するために芳香族置換基を活用している例が多い。しかし、アルキル基を活用した例は少なく、基礎研究の観点からその性質解明が必要である。また有機合成化学において、小分子変換反応の開発は重要な課題であり、精力的に研究が進められている。カルベンやその高周期類縁体、含高周期典型元素化合物は極めて高反応性であることから、それらを用いた有機反応の開発が高く望まれているが、研究はほとんど進んでいない。そこで我々は新規アルキル立体保護基を開発することで、報告例の少ないアルキル置換基のみを有する高反応性化学種の合成および反応性の解明を行った。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[含高周期典型元素化合物] [高反応性化学種] [立体保護]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

炭素中性二価化学種であるカルベンの高周期類縁体はメタリレンと呼ばれ、カルベンと同様に高反応性であり、短寿命で単離が困難であることが知られている。また高周期典型元素を含む多重結合化合物は結合距離が長く、p 軌道の重なりにより生成する π 結合エネルギーが小さいため、高反応性化学種として知られている。反応活性部位を立体保護するためにかさ高い置換基を導入する速度論的安定化により、様々な高反応性化学種が合成されてきた。高周期 14-16 族元素間多重結合化合物である高周期ケトン類縁体、いわゆる重いケトンの場合、14 族元素側にしか置換基を導入できないため、重いケトンを合成・単離するためには適切な立体保護基が必要となる。現在までにかさ高い芳香族置換基を活用することで、ゲルミレンやゲルマンチオンおよびセロン、テロンの合成が、岡崎らにより達成され、その性質解明がなされてきた。このように現在までに高周期典型元素を含む高反応性化学種を安定化するために芳香族置換基を活用している例は多く、その性質解明はなされている。しかし、アルキル基を活用した例は少なく、基礎研究の観点から性質を明らかにする必要がある。また有機合成化学において、小分子変換反応の開発は重要な課題であり、精力的に研究が進められているが、その大半は、遷移金属を用いた触媒反応によって達成されている。一方、元素枯渇の問題を重視し、希少な遷移金属元素を用いず、豊富な遷移金属元素や高周期典型元素を活用する研究に注目が集まっている。中でもカルベンやその高周期類縁体、含高周期典型元素化合物は極めて高反応性であることから、それらを用いた有機反応の開発が高く望まれているものの、研究はほとんど進んでいない。

このような背景から我々はアルキル基であるトリプチシル基に着目し、新規アルキル立体保護基を設計・合成することとした。トリプチシル基は三枚のベンゼンが羽のような構造になっており、アルキル基にも関わらず剛直性を有する構造になっている。そこでより高い保護能を有する置換基を活用するためにトリプチシル基の周縁部をかさ高くした拡張トリプチシル基を開発した。拡張トリプチシル基はその周縁部の拡張によりかさ高くも反応空間を保持する設計となっており、高反応性化学種を安定化だけではなく、反応空間の活用により高反応性化学種を小分子変換反応に応用することも可能になっている。

・ 拡張トリプチシルブロミドの合成

トリプチシルブロミドを出発原料として、2,5-ジクロロ-2,5-ジメチルヘキサンとのフリーデルクラフツ反応により拡張トリプチシルブロミドを高収率で得ることできた。

・ ジアルキルゲルミレンの合成

拡張トリプチシルブロミドを *t*-BuLi でリチオ化した後に、ジクロロゲルミレンジオキサン錯体と低温下で反応させることでジアルキルゲルミレンを中程度の収率で合成し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。空气中速やかに酸素または水と反応してしまうが、不活性ガス雰囲気下において極めて安定に存在することが明らかとなった。また加熱条件においても安定に存在した。これらのことから拡張トリプチシル基が高反応性化学種の安定性に大きく寄与をしていることが示された。さらに報告されているジアルキルゲルミレンは β 位にケイ素置換基を有するもののみとなっているが、今回合成したゲルミレンは β 位にケイ素置換基を有していない炭素置換基のみからなる初めてのジアルキルゲルミレンとなる。

・ ジアルキルゲルミレンの挿入反応および付加環化反応

合成したジアルキルゲルミレンとメタノールまたはブチルブロミドとの反応により対応する挿入化合物を良好な収率で得た。また 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンやジフェニルアセチレンとの付加環化反応により対応する化合物を得ることができた。これら反応からゲルマニウム周りに反応空間を保持していることが明らかとなった。

研究成果の概要 つづき

・ ジアルキルゲルミレンのカルコゲンとの反応

ジアルキルゲルミレンと単体硫黄(S_8)またはセレン(Se)、テルル(Te)との反応を検討した。ジアルキルゲルミレンと S_8 または Se との反応では中程度の収率で対応する三員環化合物であるジチアゲルミランおよびジセレナゲルミランを得ることができ、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。一般的に三員環はその環歪みにより不安定であるが、今回合成した化合物は空气中安定な化合物として得られ、カラムクロマトグラフィーによる単離が可能である。さらに現在までに安定なジチアゲルミランおよびジセレナゲルミランの合成報告例はなく、今回合成した三員環化合物が初めての例となり、基礎化学の観点から非常に重要な化合物であると言える。またジアルキルゲルミレンと Te との反応では良好な収率でジアルキルゲルマンテロンを得ることができ、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。現在までにアルキル基のみを有するゲルマンテロンの合成報告例はなく、初めての例となる。

・ ジチアゲルミレンおよびジセレナゲルミレンの脱カルコゲン化反応

合成した三員環化合物とトリフェニルホスフィン(PPh_3)との反応を行った。 PPh_3 との脱カルコゲン化反応は速やかに進行し、良好な収率で対応するジアルキルゲルマンチオンまたはジアルキルゲルマンセロンを得ることができ、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。ジアルキルゲルマンテロン同様、現在までにアルキル基のみを有するゲルマンチオンおよびセロンの合成報告例はなく、初めてのジアルキルゲルマンカルコゲノンの例となる。

・ ジアルキルゲルマンチオンまたはセロン、テロンの反応性

合成したゲルマンカルコゲノンと単体硫黄(S_8)、セレン(Se)、テルル(Te)との反応をそれぞれ検討した。その結果、ジアルキルゲルマンチオンまたはセロンの場合のみ反応が進行し、再度対応する三員環化合物であるジチアゲルミランおよびジセレナゲルミランを与えた。これら三員環化合物は加熱反応において再度対応するジアルキルゲルマンチオンまたはセロンを与えることが明らかとなっている。これら反応の詳細な機構は現在調査中である。またメシトニトリルオキシドとの反応ではいずれのゲルマンカルコゲノンも速やかに反応し、対応する五員環化合物を与えた。これらの反応性から、置換基の設計通り拡張トリプチシル基が高い立体保護能を有しつつも、適切な反応空間を保持していることが明らかとなった。

本研究を通し開発した拡張トリプチシル基が設計通り、立体保護と反応空間の保持の両方を実現していることが明らかとなった。また現在までにアルキル置換基を活用した場合では合成・単離がなされていない化合物も得ることができた。さらにアルキル基のみを有する化学種のみならずその存在が知られていなかった化学種の合成にも成功しており、基礎研究の観点から非常に重要な研究になったと言える。また反応空間を活用した新たな反応も見出すことができおり、今後より詳細な反応機構を明らかにする予定である。一方で現在は含ゲルマニウム化合物の合成のみとなっているが、他の 14 族元素であるケイ素、スズ、鉛(Si, Sn, Pb)の場合でも研究を進め、今後さらに研究範囲を広める予定である。

研究発表 (研究によって得られた研究成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。なお、成果発表を確認できる資料を合わせて提出してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

④その他 (学会発表)

④-1 国際学会・シンポジウム等における発表[口頭1件、ポスター2件]

口頭

④-1-1 F. Suzuki, M. Minoura, 「Synthesis and Structure of a Stable Dithiagermirane」, The 15th International Symposium on Inorganic Ring System, A12, Kyoto, June 2018

ポスター

④-1-2 F. Suzuki, M. Minoura, 「Synthesis and Structure of a Stable Dithiagermirane and Dialkylgermathione」, 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, PB-38, Tokyo, August 2018

④-1-3 F. Suzuki, M. Minoura, 「Reactivity of a Dialkygermylene」, The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research, P-24, Gunma, December 2018

④-2 国内学会・シンポジウム等における発表[口頭2件、ポスター2件]

口頭

④-2-1 鈴木 文陽、箕浦 真生、「安定なジアルキルゲルミレンの合成と反応」、第29回基礎有機化学討論会、2B06、東京、2018年9月

④-2-2 F. Suzuki, M. Minoura, 「Synthesis and Reaction of Stable Germanium-Group 16 Elements Double Bond Compounds」、日本化学会第99春季年会、2I5-34、兵庫、2019年3月

ポスター

④-2-3 鈴木 文陽、箕浦 真生、「安定なジアルキルゲルミレンのカルコゲン化反応」、第45回有機典型元素化学討論会、P-53、新潟、2018年12月

④-2-4 鈴木 文陽、箕浦 真生、「拡張トリプチシル基を有するシリレンの発生と捕捉」、第22回ケイ素化学協会シンポジウム、P61、栃木、2018年10月