

立教大学学術推進特別重点資金(立教SFR)

個人研究

2018年度研究成果報告書

研究代表者	所属部局・職	氏名
	理学部・教授	箕浦 真生 印
研究課題	未踏化学結合の創製：アルキル置換基をもつ高周期14族元素不飽和化学結合の合成	
研究期間	2018年度	
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 999,994円 / (採択金額) 1,000,000円	

研究の概要(200~300字で記入、図・グラフは使用しないこと)

本研究では、有機化学と無機化学の学際領域でもある「有機元素化学」において、新たにデザイン開発した拡張型トリプチシル基を新規アルキル立体保護基として活用し、高周期典型元素を含む未踏高反応性有機元素化合物の創製を行うことで、第2周期元素に限られていた化学結合の学理を拡張するとともに、第2周期元素の化学の特殊性を明らかにし、学術的知的再生産を行うことを目的とした。

目的を達成するために新しい分子設計による「幾何学的変化により発現する立体保護効果」を用いて、「互変異性化可能な α -水素をもつ高周期14族元素と酸素族元素のケトン同族体」、「反応空間を維持するためのメチレン鎖を不飽和結合部位に有する高周期アルケン・アルキンおよびアゾ化合物同族体」等の高反応性分子群を安定に取り出すことに成功した。化学結合の性質解明と共に新しい分子設計の適用一般性についても明らかにすることが出来た。

これまでに検討例すらないこれら未踏分子群の創製により、新しい化学結合に基づく小分子活性化などの新規反応開拓、元素化学の学理構築に繋げることが出来る。基礎科学分野でありながら最先端の未踏分野を開拓し、成果情報を本学より発信し、学術的知的再生産・新規機能性触媒などへ繋げるための端緒を掴むことが出来た。

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。)

[典型元素化学] [結晶構造解析] [化学結合]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

アルケン(C=C)、アルキン(C≡C)、アゾ化合物(N=N)等に代表されるような多重結合化合物は、多彩な反応性や物性を発現するため、幅広く用いられている。一方で、これらの化合物の炭素や窒素をより高周期の元素に置き換えた「重い多重結合」の場合、容易に自己多量化や分解反応を起こすため合成や取扱が非常に困難となる。この様な理由のため重い多重結合に関する研究は立ち後れている。高反応性化学種を安定化する手法として、高反応性部位をかさ高い置換基で立体的保護し、速度論的に安定化する手法が知られている。この手法を用いることで、重いアゾ化合物であるジホスフェン(P=P)合成されると、次いでジアルセン(As=As)やジスチベン 3 (Sb=Sb)、ジビスマテン(Bi=Bi)の合成が達成された。しかし、未だその報告例は少なく、系統的な性質の検討が望まれている。

以前より申請者は、剛直な骨格を有するアルキル置換基である 9-トリプチシル基を用いた高反応性化学種の速度論的安定化を行ってきた。最近、9-トリプチシル基の立体保護能を向上させる目的で、その周縁部を拡張した新規立体保護基(Trp*基)を設計・合成した。Trp*基は、トリプチシル骨格の周縁部を修飾することで、反応空間を維持しながら立体保護能を向上させることができると期待される。また、トリプチシル基の 10 位に側鎖を導入することで、溶解性や結晶性のチューニングを可能とした。

本研究では、Trp*基の立体保護能の評価と、重いアゾ化合物の性質解明を目指し、Trp*基を有する重いアゾ化合物の合成と、その反応性の検討を行った。

「嵩高い置換基の合成：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。

「重いアルケン同族体、ジゲルメン(Trp*CH₂TrpGe)₂の合成」

前駆体となる Trp*CH₂TrpGeCl₂ を四塩化ゲルマンより合成し、得られたジクロロ体をカリウムグラファイトを用いて還元的カップリング反応を行なった。初めてのテトラアルキルジゲルメンとして黄色の固体として単離する事に成功した。ジゲルメンの結晶構造解析を播磨大型放射光にて行い、ゲルマニウム上の4つのトリプチシル基が噛み合うことで有効に立体保護効果を発現していることが明らかとなった。

ゲルマニウム二重結合に対する単体硫黄との反応では、興味深いことにゲルミレンと反応したと考えられるテトラチオラン体が高収率でえられた。

「重いアゾ同族体、ジスチベン(Trp*Sb)₂の合成」

ジスチベンは、様々な条件を検討し対応するジクロロスチバンをカリウムグラファイトを還元剤として用いることで合成に成功した。アルキル置換の重いアゾ化合物の合成は非常に限られており、今回合成したものは化学的に重要な場所に位置する化合物であるといえる。

研究成果の概要 (つづき)

特に、アルキル置換のジスチベンの合成は今まで報告されていなかったため、世界ではじめての合成例となった。その構造は播磨大型放射光施設にて決定を行なった。しかし、溶解性が悪く反応性の検討の際に問題となる可能性があったため、溶解性の向上を目的とし、プロピル基を導入した化合物の合成を検討する予定である。構造に着目すると、Sb=Sb 結合部位は、トリプチシル基の二枚の羽根の間に両側から挟み込まれており、効果的に立体保護効果されていることが明らかとなった。一方で、二重結合部位周辺には一定の空間が存在しており、反応性の検討が可能であった。これらのことから、拡張トリプチシル基が周期に関わらず高い立体保護効果を発現するだけでなく、設計通り立体保護と反応空間の両立が出来ていることが分かった。ジスチベンとジアゾメタンとの反応では形式的にジアゾメタンが二分子反応した、四員環化合物ジスチベタンを与えた。

「重いカルベン同族体、ゲルミレン(Trp*2Ge)の合成」

拡張トリプチシルブロミドをリチオ化した後に、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、赤紫色結晶として単離することに成功した。単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。空気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。熱的には極めて安定であり、加熱条件においても分解は認められなかった。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。これまでに報告されているジアルキルゲルミレンはベータ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。

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には合成・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。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・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。)

- 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)

①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

Sho Kobayashi, Koh Sugamata, Mao Minoura, Systematic Synthesis and Crystal Structures of Tetraaryltellurium Compounds Ar₄TeIV,

Bulletin of the Chemical Society of Japan, Volume 92, Issue 3, 2019, Pages 661-663.

④-1. 国際学会・シンポジウム等における発表 (5件)

④-1-1. Ryohei Nishino, Mao Minoura,

[Synthesis of Novel Ring Systems Including Antimony Atoms by Reactions of a Dialkyldistibene], 15th International Symposium on Inorganic Ring System, Kyoto, June 2018.

④-1-2 Fumiaki Suzuki, Mao Minoura, 「Synthesis and Structure of a Stable Dithiagermirane」, 15th International Symposium on Inorganic Ring System, A12, Kyoto, June 2018

④-1-3 Ryohei Nishino, Mao Minoura,

[Reaction of Sulfur with Heavier Azo Compounds Bearing Bulky Aliphatic Substituents], International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Tokyo, 2018.

④-1-4 Fumiaki Suzuki, Mao Minoura, 「Synthesis and Structure of a Stable Dithiagermirane and Dialkylgermathione」, International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, PB-38, Tokyo, August 2018

④-1-5 Fumiaki Suzuki, Mao 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 [9件 (口頭4件、ポスター5件)]
(口頭発表)

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 西野龍平、箕浦真生、「拡張トリプチル基により速度論的に安定化されたジアルキルジニクテンの付加環化反応」, 日本化学会第99春季年会、2I5-34、兵庫、2019年3月

④-2-3 Fumiaki Suzuki, Mao 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

④-2-4 西野龍平、箕浦真生、「拡張トリプチル骨格を活用したジシレンジアニオンの合成」第99回日本化学会春季年会、3D1-28、兵庫、2019年3月

(ポスター発表)

④-2-1 西野龍平、箕浦真生、「アルキル立体保護基を有するジホスフェン・ジスチベンの合成と反応」第29回基礎有機化学討論会、1P-058、東京、2018年9月

④-2-2 西野龍平、箕浦真生、「かさ高いアルキル置換基を有するトリハロシランの還元的カップリング反応」第22回ケイ素化学協会シンポジウム、P37、栃木、2018年10月

④-2-3 鈴木文陽、箕浦真生、「拡張トリプチ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

④-2-4 西野龍平、箕浦真生、「かさ高いアルキル置換基を有するトリプロモシランの合成と反応」第45回有機典型元素化学討論会、P-13、新潟、2018年12月

④-2-5 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