

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
 2024 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 (2025 年 3 月現在 のものを記入)	在籍課程・学年		氏名	
	<input type="checkbox"/> 博士前期課程 年 <input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 1 年		若狭優惟	
指導教員	所属部局・職名		氏名	
	理学部・教授		箕浦真生	
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	トリプチシル骨格を活用した 14 族高周期元素不飽和化学種の性質解明			
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※ 2025 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 博士後期課程 1 年		若狭優惟	
研究期間	2024 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。)

当該研究の研究目的を含むこと。

本研究では、非常に高い反応性を有する高周期元素を含む不飽和化学種の合成を標的にすえ、高反応性高周期典型元素不飽和結合化合物を速度論的に安定化する立体保護基の分子設計の確立を目的として研究を行なった。標的化合物の合成単離に挑戦すること、また、それに至るまでの分子設計や合成手法の開発を行うことは、高周期典型元素を含む新たな分子開発技術の創製に繋がり、炭素の化学として構築されてきた有機化学の新たな学理に貢献するだけでなく、機能材料などの様々な未踏分子合成に対する指針を与え、元素化学のさらなる発展および新しい学問領域の展開が期待できる。

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。)

[高周期 14 族元素] [高反応性化学種] [結晶構造解析]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

以下の視点を含めて記載のこと。

- ・当該研究は何をどこまで明らかにできたのか (できなかったのか)。
- ・何をもって研究成果 (経過) を達成できた (できなかった) と考えられるのか。
自身が設定した研究目的・目標に照らして、その根拠がわかるよう記載のこと。

【研究目的】

本研究では炭素と同族の高周期 14 族元素を含む新規不飽和化学種の創成とそのための分子技術の開発を目的としている。例えば、ベンゼン(C₆H₆)の6つの炭素(C)をすべて高周期元素に置き換えた化学種に関しては、究極の合成標的分子として知られ、現在までに多くの研究者がその合成を試みている。しかしながら、ケイ素など高周期典型元素を含む多重結合自体が高い反応性を示すため、その合成研究は困難であり、未開拓のままである。

■**高周期 14 族元素化合物** 元素周期表において炭素と同族の高周期元素はケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) と続き、理論上ベンゼン環の構成原子をこれらのものに置き換えることができる。このような第三周期以降の元素 (重い元素) を含むベンゼン類縁体は「重いベンゼン」と呼ばれ、いずれも未踏分子であり、高い反応性は予想されるものの、それら重い元素が芳香族性を示すかは不明である。ベンゼンの炭素原子の1つをケイ素に置き換えたモノシラベンゼンの合成・単離は2000年によく達成された。その後ケイ素を2つ含むジシラベンゼンや、ゲルマニウム (Ge) を1つ含むモノゲルマベンゼンの合成単離も報告されてきたが、6つの炭素原子全てを重い元素に置き換えた化学種については、究極の標的分子とされている。その理由として、炭素とは異なり高周期元素間の多重結合は弱く、その形成は難しいことが挙げられる。4つの炭素置換基をもつ初めてのケイ素ケイ素二重結合が合成されたのはごく最近である。これら、高い反応性を有する化学種の単離には、かさ高い置換基による「立体保護基」を活用することが有効とされている。

6つの炭素原子全てを重い元素に置き換えた化学種の場合、6つの隣り合った元素を保護することが必須であり、立体保護基が大きすぎる場合には、置換基同士の立体反発によって、結合を形成することができないため、その設計は非常に難しく、適する「分子技術の開発」と共に挑戦的課題である。本研究では、高周期 14 族元素を6つ含む新規不飽和化学種の合成を視野に入れ、適した立体保護基の開発と高周期 14 族元素を含む高反応性化学種の自在制御を行い、新たな合成戦略と結晶工学を適用した性質解明技法を提供することを目的とした。

【**研究内容**】 アルケンやアルキン、ケトンをはじめとする多重結合を有する不飽和化学種は有機化学分野で広く用いられる化学種である。一方、炭素原子を同族の高周期元素に置き換えた化学種の合成に関しては、多重結合が非常に高反応性のため、適切な安定化無しでは多量化や分解が進行するなど、取り扱いが困難なため、合成単離及び性質解明は挑戦的な課題である。しかしこれまでに、炭素とは異なる反応性や、優れた物性を示すことも明らかになっており、今後の研究を通して、元素特性を反映した特異な物性の更なる発見が期待されている化合物群である。本研究助成期間において申請者は、新しい立体保護基の設計・合成およびその性能評価のために、新規高周期 14 族元素高反応性化学種の合成および性質解明を行った。合成した化合物に関しては、各種 NMR 測定、質量分析および X 線結晶構造解析によって性質を明らかにした。

■**トリプチシル (Trp) 骨格を有する立体保護基 (置換基) の合成_トリプチシルメチル基 (TrpCH₂ 基)**

非常に高い反応性をもつ不飽和結合を有する化学種を合成単離するためには、かさ高い立体保護基により、安定化させる必要がある。一方で、立体保護基のかさが高すぎる場合、空間的に混み合い、立体反発が生じることによって結合を形成することができない。このように導入する置換基には剛直さと同時に、二律背反する立体保護と立体反発を両立する必要がある、その分子設計は非常に難しい。これまで、かさ高い立体保護基を活用することで、高周期 14 族元素を6つ含む新規不飽和化学種の合成研究は行われてきたものの、その分子設計の難しさからこれまでに合成単離に関する報告例はなく、構造異性体の報告のみにとどまっている。目的化合物は、二重結合と単結合が交互に連結した構造であり、共鳴構造が考えられる点から、電子的摂動の少ない立体保護基を導入する必要があると考える。このことから、かさ高く立体保護能を有していながらも、それらの反発が生じにくい従来のものとは異なる新たな分子設計が必要であると考えた。これらを踏まえ、Trp 基の剛直性に柔軟性を付与するため、橋頭位にメチレン鎖を導入した TrpCH₂ 基を合成し、用いることとした。本分子設計では Trp 基自体の噛み合いと、柔軟に回転出来る CH₂ 鎖の導入により立体反発を抑えることが出来る。また、Trp 基はアルキル鎖の導入によって溶解性および結晶性をチューニングすることが可能である。

研究成果の概要 (つづき)

この一連の分子設計は、トリプチセンという共通の骨格をベースとし、そこに様々な機能を付与していく考え方であり、標的分子に応じたチューニングが可能な汎用性の高い設計指針であるといえる。

■結晶工学の考えに基づく溶解性・結晶性を付与可能な RTrp および RTrp*基の合成

我々は Trp 骨格の周縁部を拡張することでより高い立体保護能を有するトリプチシルスター (Trp*) 基を設計・合成し、高い反応性を有する化学種の合成単離に用いてきた。その一方で Trp*基を有する化合物は溶解性や結晶性が低く、分子の性質解明が困難である場合が多発した。そこで申請者は、結晶工学に基づき Trp*基の橋頭位にアルキル鎖を導入して溶解性および結晶性をチューニングすることを着想し、実際に様々な鎖長の RTrp*基 ($R = C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}$) を合成した。RTrp*基はアントロンを出発原料として、4段階で合成し、TrpCH₂基と同様、数十グラムスケールでの合成が可能であった。RTrp*Br はアルキル鎖の伸長に伴い、溶解性の向上が認められた。さらに、300 °C 以上の融点をもち、熱的に非常に安定であった。

■新規不飽和化学種合成にむけた TrpCH₂ 基への高周期 14 族元素の導入

理論計算から高周期 14 族元素を含む 6 員環は平面に近いイス型構造と予測された。この構造では、6 員環面の上下にそれぞれ 3 つずつ Trp 基が互いに噛み合う配座で剛直な保護空間が形成される。これは TrpCH₂-Si ユニット 6 つが環状になった時にはじめて発現する構造である。そのため、原料合成段階では立体障害が生じることなく合成変換が可能である。

・不飽和化学種前駆体の合成

多重結合を有する化学種は対応するハロゲン化体と金属とのカップリング反応によって合成する。TrpCH₂Li と EX₄ (E : 高周期 14 族元素、X = Cl, Br) との反応によって、重要な前駆体を入手することが出来た。

・カップリング反応

前駆体のカップリング反応の検討を行った。金属試薬や溶媒、反応時間・温度など種々検討を行った。X = Cl の場合には、反応が進行しなかったが、X = Br の場合では、反応が進行し、空気や水と速やかに反応する未同定の高反応性化合物を得ており、現在各種解析を行っている。

本申請課題において、高周期元素を含む不飽和化学種の創成と性質解明を目的とし研究を行った。剛直なアルキル置換基である TrpCH₂基を用いて、有用な前駆体の合成単離を達成した。

■ RTrp*基を用いた高反応性ゲルマニウム不飽和化学種の合成単離

申請者は種々の RTrp*基を用いたジアルキルゲルミレンの合成を通して、RTrp*基の保護効果の評価と新規高反応性化学種の合成を遂行し、先の結晶工学に基づく溶解性と結晶性向上の仮説の検証を実験的に行った。また、それらの単結晶構造解析を行うことでアルキル鎖導入の効果を明らかにした。申請者は HexTrp*基を活用することで、単離が困難とされてきたケトン ($R_2C=O$) のゲルマニウム (Ge) 類縁体であるジアルキルゲルマノン ($HexTrp*_2Ge=O$) の合成を試みた。ゲルマノンは極めて高反応性であり、速やかに空気中の水や酸素、溶媒とも反応するため、結晶化溶媒等、その条件には非常に厳しい制約があった。

HexTrp*₂Ge: と 亜酸化窒素 (N₂O) との反応により対応するゲルマノン ($HexTrp*_2Ge=O$) を合成単離した。ゲルミレンと同様、ゲルマノンにおいてもアルキル鎖を持たない Trp*基のものと比較して溶解性、結晶性の顕著な向上が認められ、良質な単結晶を得、結晶構造解析を行うことができた。ジアルキルゲルマノンの単離は世界で初めてである。また、酸素をより高周期元素に置き換えた類縁体 ($HexTrp*_2Ge=Ch$, Ch = S, Se, Te) についても合成単離を行い、HexTrp*基の置換基としての有効性を実証した。これは同一の置換基 (HexTrp*基) で一連のケトンのゲルマニウム同族体を系統的に合成し、構造解析を行った初めての例である。本研究によって周期による元素特性の違いや、炭素との系統的比較により第 2 周期元素の特異性を明らかにすることが可能となった。今後は、本研究課題で開発した HexTrp*基を用いたゲルマニウムでの知見を同族のケイ素またはスズへと展開する予定である。

※この (様式 2) に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差控え期間等を記入した調書 (A 4 縦型横書き 1 枚・自由様式) を添付すること。

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研究成果報告書提出フォームより提出してください (紙媒体等、研究成果報告書提出フォームから提出できない場合は、別途リサーチ・イニシアティブセンターへ提出してください)。

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)

※修士論文・博士論文は含みません。

④ 学会発表

■ 国内学会ポスター発表

・ ○若狭 優惟、箕浦 真生、橋頭位にアルキル基を導入した拡張トリプチシル基を有する高反応性 14 族元素二価化学種の合成と反応、第 34 回基礎有機化学討論会(北海道)、2P162、2024 年 9 月 <優秀ポスター賞>

○若狭 優惟、箕浦 真生、結晶成長の改善を指向した立体保護基の開発と高反応性化学種への応用、令和 6(2024)年度日本結晶学会年会(名古屋)PB-I-10、2024 年 11 月 <優秀ポスター賞>

■ 国内学会口頭発表

・ ○若狭 優惟、箕浦 真生、結晶成長の改善を指向した立体保護基の開発と高反応性化学種への応用、令和 6(2024)年度日本結晶学会年会 (名古屋)、OB-II-06 <ポスター賞対象研究を口頭発表>

・ ○若狭 優惟、箕浦 真生、拡張トリプチシル基を有する含ゲルマニウムおよびスズ不飽和化学種の合成、第 105 回日本化学会春季年会(大阪)、[F]2304-3pm-15、2025 年 3 月