

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05425

研究課題名(和文) 高周期典型元素 電子をもつ未踏高反応性化学種の創製

研究課題名(英文) Creation of Unexplored Highly Reactive Chemical Species with pi-Electrons of Main Group Elements

研究代表者

箕浦 真生 (MINOURA, Mao)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：30274046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高周期典型元素を含む 電子の特性を理解するために、新しい分子デザインにより開発した、トリプチル骨格を基盤とする汎用性の高いアルキル立体保護基であるTrp*を活用し、高反応性 結合に十分な速度論的安定化を与え、第2周期元素に留まっていた基本的 結合の性質解明を目的として研究を行なった。

標的分子として、15族元素間 結合をもつジアルキルジホスフェン、14族二価化学種であるジアルキルゲルミレン、およびケイ素同士の二重結合(ジシレン)のそれぞれのケイ素上に負電荷を有するジシレンジアニオンを設定し、特に、炭素同族体では知られていないジアニオン性のケイ素 結合の性質解明を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題の標的分子はこれまでに検討例すらない化学結合を基軸とする挑戦的基礎研究であり、これらの未踏分子群の創製は、教科書の記載事項を増やすだけでなく、新しい元素化学のブレークスルーとなる。これらの未踏有機典型元素 電子化合物の分子設計と自在制御技術による学理の構築が、将来、新しい化学種の領域と典型元素化学結合を鍵とする新反応を拓くと期待出来る他、材料科学分野への典型元素 結合を供給するビルディングブロックとなり得る点で学術的・社会的意義を見出せる。

研究成果の概要(英文)：In this research project, in order to understand the properties of π -electrons involving heavier main group elements, we utilized Trp* as a versatile alkyl stereoprotecting group based on a triptycyl skeleton, which was developed through a new molecular design, to provide sufficient kinetic stabilization to highly reactive π -bonds and elucidate the properties of fundamental π -bonds that are confined to 2nd period elements of the periodic table. The target molecules were dialkyl diphosphenes with group 15 inter-elemental π -bonds, dialkyl germylenes, a group 14 divalent chemical species, and disilene dianions with a negative charge on each silicon double bond (disilenes).

研究分野：有機元素化学

キーワード：元素化学 ケイ素 ゲルマニウム リン アンチモン 結晶構造 立体保護

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素や窒素など周期表の第2周期元素が中心である有機化学に対して、有機元素化学は、第3周期以降のケイ素やリンを始めとする典型元素を中心に展開される化学である。例えば、有機化学の教科書に記載されている $C=C$ 、 $C\equiv C$ などの炭素の多重結合は、その π 軌道がもたらす反応性や物性から科学において重要な位置を占めるが、高周期元素(Si, P など)の多重結合の研究は、近年になり性質が明らかにされたところである。ケイ素は周期表で炭素の真下に位置するが、その多重結合は狭い HOMO-LUMO ギャップやケイ素の大きな σ 軌道により炭素にはないユニークな性質を示し、基礎化学のみならず、物質化学の観点からも注目されている。現在までに、ジシレン($Si=Si$)やジシリル($Si\equiv Si$)といったケイ素多重結合そのものについては研究が行われているものの、 π 共役系への導入など、骨格の多様性に関しては未だ乏しいのが現状である。

上述の第3周期以降の元素(高周期典型元素)を含む多重結合化合物は π 結合エネルギーが小さいため非常に不安定・高反応性となる。これらのいわゆる高反応性化学種の化学は、嵩高い置換基(立体保護基)の開発に伴って発展し、速度論的安定化による分子設計が確立されてきた。

2. 研究の目的

本研究課題では、高周期典型元素を含む π 電子の特性を理解するために、新しい分子デザインにより開発した、トリプチシル骨格を基盤とする汎用性の高いアルキル立体保護基を活用し、高反応性 π 結合に十分な速度論的安定化を与え、第2周期元素に留まっていた基本的 π 結合の性質解明を目的として研究を行なった。第2周期元素の化学により確立された化学結合の学理を拡張し、高周期典型元素を含む化学結合の本質を明らかにすることで「第2周期元素の化学の特殊性」を見だし、新しい結合を含む新物質による新反応の攻究により、高周期元素 π 結合の性質の特殊性および普遍性解明に取り組んだ。

標的分子として、15族元素間 π 結合をもつジアルキルジホスフェン、14族二価化学種であるジアルキルゲルミレン、およびケイ素同士の二重結合(ジシレン)のそれぞれのケイ素上に負電荷を有するジシレンジアニオンを設定し、特に、炭素同族体では知られていないジアニオン性のケイ素 π 結合の性質解明を行なうこととした。

3. 研究の方法

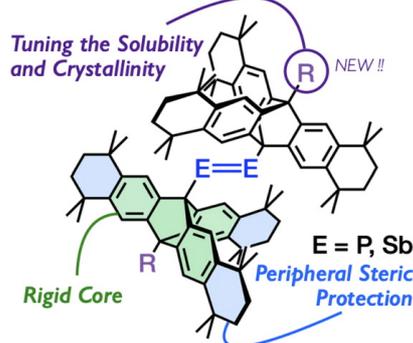
我々は、トリプチセン(Trp)骨格の周縁部に立体保護効果を付与し、3つの1,2,3,4-テトラヒドロ-1,1,4,4-テトラメチルナフタレンからなる縮環型アルキル基を導入したアルキル立体保護基(Trp*基)を新たに設計・合成し、高反応性化学種の合成単離に活用している。これまでにケイ素化合物において、このTrp*基を用いたテトラアルキルジシレン、 $TrpTrp*Si=SiTrpTrp*$ 、の合成単離に成功している。本研究課題においても、Trp*基の特徴でもある高い立体保護能力が適用出来ることを期待してジシレンジアニオン、 $[Trp*Si=SiTrp*]^{2-}$ 、の合成研究を中心に行なった。

4. 研究成果

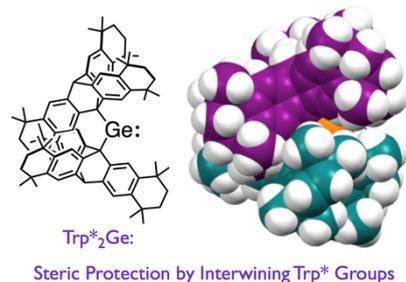
(1) ジシレンジアニオンの合成に際し、Trp*基の立体保護能の予備的な評価を行うべく、15族元素間 π 結合であるジホスフェン($P=P$)と、より高い反応性を有するジスチベン($Sb=Sb$)の合成を行った。これらが安定であれば、同一の置換パターンを有するジシレンジアニオンにおいても十分な安定性が見込めると考えた。

対応するジクロロホスフィン還元のカップリング反応に付すことで淡黄色の固体を得た。 ^{31}P NMRでジホスフェンに特有の領域にシグナルを観測したものの、種々の有機溶媒に対し難溶であり、単離や構造決定をすることができなかった。ジスチベンに関しては、対応するジクロロスチベンの還元のカップリング反応により合成、単離し、X線結晶構造解析により構造を決定した。結晶構造において、 $Sb-Sb$ 結合部位がTrp*基により包み込まれるように保護されており、高い熱安定性の実現につながっていることが分かった。

ジスチベンは、熱THFあるいは熱メシチレンにのみ溶解し、ジホスフェンとともに溶解性の向上が必要と判断し、Trp*基へのプロピル基の導入を行った。得られたジホスフェン、ジスチベンはTrp*基のものよりも溶解性が向上しており、ジホスフェンの単離およびX線結晶構造解析を行うことができた。次に、反応空間の存在を実験的に確かめるためジアゾメタンとの反応を行うと、リンおよびアンチモンの π 結合によって生成物が異なり、反応空間の実証に加えて、ジスチベンのユニークな反応性を見出すことができた。これらのことから、ジシレンジアニオンの合成においても高い立体保護効果を発現すると期待された。

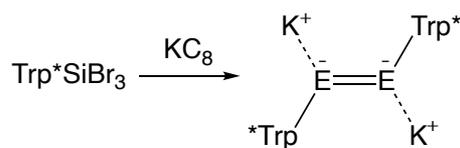


(2) Trp*基を 14 族元素上に導入する研究の一貫として、二価化学種であるゲルミレン、 $\text{Trp}^*_2\text{Ge}:$ 、の合成的研究を行なった。ジクロロゲルマン (II) に対して Trp^*Li を反応させることで、炭素置換基のみからなる初めてのジアルキルゲルミレンを橙色固体として合成・単離することが出来た。単離したゲルミレンは溶液・固体中のどちらにおいても熱的に極めて高い安定性を示した。酸素・水・小分子とは速やかに反応し、対応する付加体を与えた。いずれの化合物も単結晶 X 線解析によりそれらの分子構造を明らかにした。



(3) Trp^* 基を用いることでジシレンジアニオンを安定な化合物として合成可能と期待し、研究を行った。 Trp^* 基を有するトリプロモシランに対し、カリウムグラファイトを作用させることによりジポタシオジシレンを赤色固体として合成・単離することに成功した。このジポタシオジシレンは、グローブボックス中において保存可能なほど安定であった。

ジポタシオジシレンの構造は X 線結晶構造解析により決定した。 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合部位は Trp^* 基によって包み込まれるように保護され、また、 Trp^* 基の芳香族環とカリウム間に相互作用の存在が認められた。各種スペクトル測定および DFT 計算の結果、この化合物がジシレンジアニオンとしての寄与が最も大きいことを見出し、さらに、ナトリウム、リチウムに金属を交換し、ケイ素のアニオン性の強さによって結合パラメーターが変化することを明らかとした。



続いて、単離したジポタシオジシレンの反応性の検討を行った。塩化白金 (II) を作用させると、酸化反応が進行し、対応する三重結合化合物であるジシリンを与えた。また、ヨードベンゼン及びクロロトリメチルシランとの反応では対応するジシレンを与え、ジシレンジアニオンがケイ素-ケイ素 π 結合のビルディングブロックとして利用可能なことを実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Fumiaki, Nishino Ryohei, Yukimoto Mariko, Sugamata Koh, Minoura Mao	4. 巻 93
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 249 ~ 251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190338	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishino Ryohei, Minoura Mao	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Dialkyl-Diphosphenes and -Distibenes that Bear Extended Triptycyl Groups	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2919 ~ 2921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210350	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計41件（うち招待講演 1件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Nishino, R.; Minoura, M.
2. 発表標題 Synthesis and Reaction of the Disilene Dianion Bearing Bulky Aliphatic Substituents
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nishino, R.; Minoura, M.
2. 発表標題 Properties of Dimetallene Dianions Bearing Triptycyl Framework
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Minoura, M.; Kobayashi, S.; Nishide, T.; Hayashi, S.; Nakanishi, W.
2. 発表標題 Synthesis and Structure of Tetraaryltellurium(IV)
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Urao, Y.; Sugamata, K.; Minoura, M.
2. 発表標題 Stable Bis(methylene)-Lambda4-selane: The Type of >C=Se=C< with Se(IV)
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nishino, R.; Minoura, M.
2. 発表標題 Formation of the Chalcogenoheterocycles Containing Heavy Group 15 Elements by the Chalcogenation Reactions of the Heavy Azo Compounds
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayashi, S.; Uegaito, M.; Nishide, T.; Tanaka, E.; Nakanishi, W.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Minoura, M.
2. 発表標題 Nature of E--E' (E, E' = O, S, Se, and Te) at Naphthalene 1,8-Positions: Theoretical and Experimental Investigations
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suzuki, F; Minoura, M.
2. 発表標題 Synthesis and Structures of the Organogermanium Compounds Bearing Extended Triptycyl Groups
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Minoura, M.
2. 発表標題 Recent Aspects of Chemistry of Hyper- and Hypovalent Main Group Element Compounds: Tetraaryltellurium, Ar ₄ TeIV and Dialkylgermanium, R ₂ GeII
3. 学会等名 XXII International Symposium on Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西野龍平・箕浦真生
2. 発表標題 かさ高いアルキル置換基を有するケイ素間三重結合化合物の合成
3. 学会等名 第 23 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nishino, R.; Minoura, M.
2. 発表標題 Synthesis, Structure and Reaction of the Disilene Dianion Bearing Extended Triptycyl Groups
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------