

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15540

研究課題名(和文) 互変異性可能な高周期14族元素-16族元素間二重結合化学種の創製

研究課題名(英文) Creation of Tautomerizable Heavy Group14-16 Double Bonded Compounds

研究代表者

行本 万里子 (Yukimoto, Mariko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：70822964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：かさ高い置換基を導入することにより高反応性であるCH₂置換のゲルマニウム-16族元素間二重結合化学種を室温で安定な固体として得ることができた。単結晶X線結晶構造解析により、ゲルマニウム-16族元素間に十分な二重結合性があることを確認した。また、各種スペクトル測定において溶液中での対応するエノール体への異性化は認められなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルファ水素をもつカルボニル化合物にみられる「ケト-エノール互変異性化反応」は、有機化学の教科書に必ず記述があるだけでなく、自然界など我々の身近にも存在する基本反応である。一方、そのカルボニル炭素を高周期14族元素で置き換えた系では互変異性化に関する研究例はなく、その普遍性・特殊性は未知である。アルファ水素を有するカルボニル化合物の高周期元素同族体の合成・単離を行いその性質を明らかにすることで、高周期元素の特性の解明だけでなく第2周期元素の化学の基本的な理解に繋がる。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the synthesis and isolation of germanium-group 16 double bonded compounds bearing CH₂ group on the germanium atom. The structures of all compounds were determined by X-ray crystallographic analysis and the bonds between germanium and group 16 atom have doubly bonded character. The spontaneous tautomerization of these compounds was not observed in the solution.

研究分野：有機元素化学

キーワード：高反応性化学種 高周期14族元素 カルコゲン ケトン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

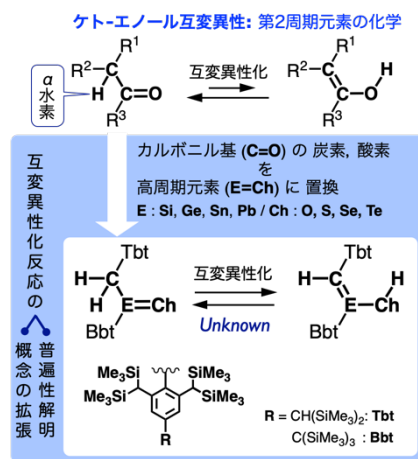
高周期典型元素間の多重結合は、かつては合成が不可能であるとの経験則が受け入れられていた程、高反応性であり合成が難しいことが知られている。その合成と化学結合の性質解明には、かさ高い置換基の導入による速度論的安定化が有用であり、効果的な立体保護基開発と高反応性化学種安定化への応用が精力的に行われてきた。ケトンのカルボニル炭素を高周期14族元素に置換した化学種は重いケトン類と呼ばれおり、これらは、かさ高い置換基の導入が14族元素上のみにはしかできないため立体保護が難しいが、よりかさ高い置換基の開発によって初めてその合成・単離が達成されている。一方、互変異性化反応において必須となる α -水素を導入した系は、 α -水素の存在により必然的に立体保護効果が減少し、合成がより困難となる。また、互変異性化後に形成される π 結合も高周期元素を含む高反応性の多重結合である。 α -水素を導入でき、互変異性の前後で立体保護効果を損なわないという分子構築は難しく、重い互変異性化反応は未知のまま残されている。

2. 研究の目的

本研究では、互変異性可能な重いケトン類と対応する重いエノール類の合成を行い、第2周期元素に限られていた化学結合の理解を高周期元素の系に拡張するとともに、高周期元素の化学の普遍性または特殊性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

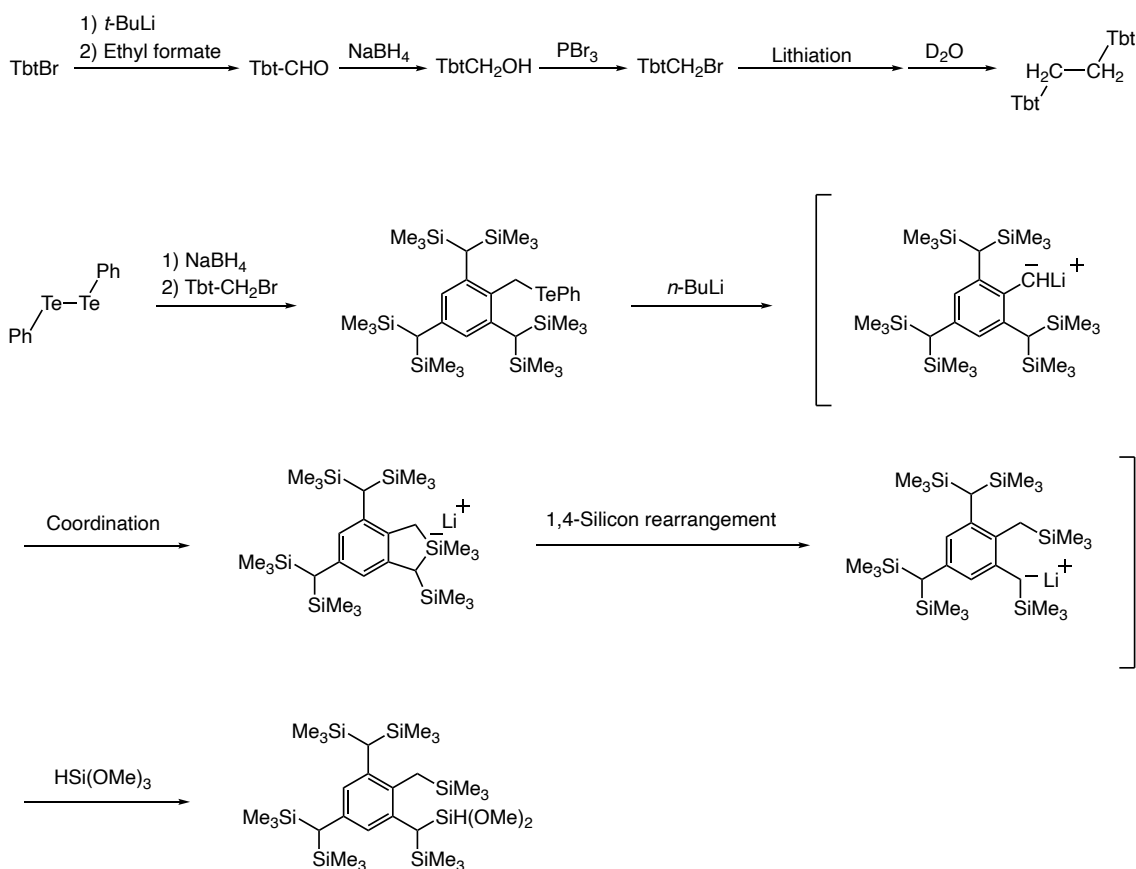
本研究で目的とする互変異性可能な重いケトン類は、高反応性の重いカルボニル結合の α -位(隣の炭素上)に水素が必要であり、その水素の存在により導入した置換基の立体保護効果が得づらくなるため、適切な分子設計が必要となる。そこで、申請者の所属研究室で開発されたかさ高い芳香族置換基(Tbt, Bbt 基)を導入する。また、高周期14族元素上に α -水素を導入するため、高反応性の化学結合を二つのかさ高い置換基で効果的に立体保護を行うために、重いカルボニル基上にメチレン基を導入することとした。



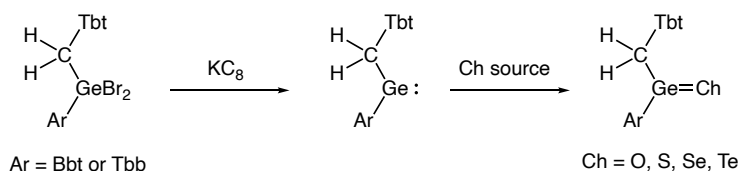
4. 研究成果

まず、カルボニル炭素上に α -水素を導入できるかさ高い置換基として、TbtCH₂Brを合成した。得られたTbtCH₂Brを用いて目的化合物を合成すべく、対応するベンジルアニオンの調整を検討したが、TbtCH₂•がカップリング反応を起こしたTbtCH₂CH₂Tbtが主生成物として得られる

ことがわかった。そこでベンジルテルリドを経由する反応によりケイ素官能基の導入を検討したが、生じたベンジルアニオンの1,4-転位反応が起こることが明らかになった。含ケイ素化合物に関しては、新規置換基を用いた検討を行っている。



一方で、ケイ素の同族高周期元素であるゲルマニウムを用いた場合には、TbtCH₂Brの炭素-臭素結合へのプロモゲルミレンの挿入反応を利用することで、TbtCH₂基がゲルマニウム上に導入されたジプロモゲルマンを高反応性ゲルマニウム化合物の前駆体として高収率で得ることができた。ジプロモゲルマンのKC₈を用いた還元反応により重いケトンの前駆体となるメチレン置換のゲルミレンを安定な濃青緑色固体として得ることができた。また、種々のカルコゲン導入試薬との反応により、対応するゲルマンカルコゲノンへと誘導し、単結晶X線結晶構造解析、各種NMR、UV-visスペクトル測定に基づく結晶中および溶液中での構造の評価を行なった。結晶構造解析から得られたゲルマニウム-16族元素間の結合長は十分に短く、溶液中での各種スペクトル解析結果からも合成したゲルマンカルコゲノンがケト型構造をとっていることを確認できた。



5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Garcia Julius Adrie, Yukimoto Mariko, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro	4. 巻 956
2. 論文標題 A unique 1,4-silyl group migration from carbon to carbon: Formation of benzylic silane in the reaction of sterically hindered benzylic telluride with alkyllithium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 122119 ~ 122119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jorganchem.2021.122119	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 TbtCH ₂ 基を有する重いケトン類の合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神田 憲明, 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 高い置換基を導入したアミノゲルマンの合成と反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mariko Yukimoto, Min Woo Jo, Norihiro Tokitoh
2. 発表標題 Construction of Novel Group-14 Species Among Tautomerizable Heavy Carbonyl Compounds
3. 学会等名 7th Asian Silicon Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 TbtCH ₂ 基を導入した高反応性ゲルマニウム化合物の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jo Minwoo, 行本 万里子, 時任 宣博
2. 発表標題 かさ高い置換基を導入したアミノシリレンの発生と反応
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 Jo Minwoo, 行本 万里子, 時任 宣博
2. 発表標題 重いアミド類の合成を目的としたアミノシラン類の合成と反応
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 TbtCH ₂ 基を有する安定なゲルミレンへの16族元素導入反応
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Julius Adrie Garcia, Mariko Yukimoto, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh
2. 発表標題 Formation of a benzylic silane via a novel 1,4-silyl group migration in the reaction of a sterically hindered benzylic telluride with an alkyllithium
3. 学会等名 第25回 ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神田 憲明, 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 かさ高い置換基を導入したアミノゲルミレンの合成と反応
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Julius Adrie Garcia, Yuji Yasui, Mariko Yukimoto, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh
2. 発表標題 Synthesis of a Kinetically Stabilized 2,2-Dihydrosilene
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 神田 憲明, 行本万里子, 時任宣博
2. 発表標題 かさ高い置換基を有する重いゲルマンアミドの合成
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 内田 大地, 行本 万里子, 時任 宣博
2. 発表標題 TbtCH ₂ 基を有する安定なゲルミレンと四塩化炭素との反応
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 中西 泰己, 行本 万里子, 時任 宣博
2. 発表標題 新規ターフェニル型立体保護基の設計・合成とハロゲルミレンへの導入
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022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