

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14607

研究課題名(和文)再芳香族化を鍵とするピリジリデンの創製

研究課題名(英文)Creation of Pyridylidenes Based on Rearomatization

研究代表者

森迫 祥吾 (Morisako, Shogo)

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：70874840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：毒性、元素枯渇が懸念される遷移金属触媒を豊富な有機元素で代替する手法の確立は、持続社会の実現に向けた重要な課題の一つである。高い反応性を示す14族低配位化学種に、適度な安定性を付与することで触媒作用を示すことが期待される。本研究では、芳香族性を安定化の一助としつつ新規な14族低配位化学種の創製に挑んだ。分子骨格構築の過程において、Si-H結合活性化を伴うヘテロ原子置換電子系の構築方法を開発した。また、環状電子骨格を有する新規ゲルミレンの合成・単離に成功し、非環状ゲルミレンとは異なる電子状態であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子骨格に組み込まれた低配位14族元素化学種においても、種々の結合を切断できるほどの高い反応性を有していることが明らかとなり、高反応性化学種の新たな分子設計指針の一つとなりえる成果であり、ここに学術的な意義がある。

本研究で開発した、環状電子骨格含有低配位14族化学種の発生を鍵とするスピロ化合物の合成手法は、従来法では困難であったかさ高い置換基を有するスピロ化合物の合成を可能とし、機能性材料開発への応用が期待される。ここに社会的な意義がある。

研究成果の概要(英文)：Establishment of a method to replace toxic and/or rare transition metal catalysts with abundant elements is one of the important issues to realize a sustainable society. Low-coordinated species of group 14 elements bearing high reactivity and moderate stability are expected to show catalytic activity. In this study, we attempted to create new low-coordinated species of group 14 elements with aromaticity as a stabilizing factor. In the process of constructing the molecular backbone, we developed a method to provide heteroatom-substituted π -electron systems with a Si-H bond activation. We also succeeded in synthesizing and isolating a new germylene with a cyclic π -electron framework, which is different from acyclic germylens in its electronic structure.

研究分野：有機元素化学，有機金属化学

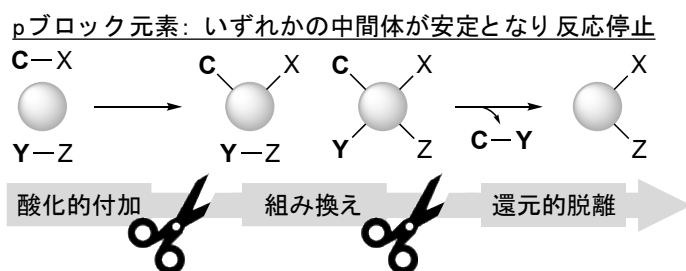
キーワード：カルベン シリレン ゲルミレン 低配位化学種 芳香族化合物 小分子活性化 典型元素 分子触媒

1. 研究開始当初の背景

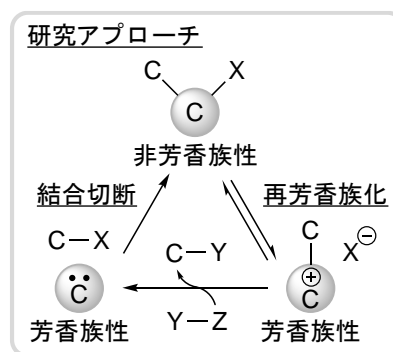
クロスカップリング反応に代表される均一系触媒を用いた分子変換反応は、有機合成化学において革新をもたらし、機能性材料や医薬品化合物などの短工程かつ迅速な構築を可能としてきた。しかし、触媒中心には稀少な遷移金属元素が用いられており、使用量の低減や豊富元素での代替手法の開発が国際的な重要課題とされている。低毒性かつ豊富に存在する典型元素は触媒中心として理想的である。カルベンに代表される 14 族低配位化学種は高い結合切断能力を有しており、クロスカップリング反応などの分子変換反応を実現する典型元素触媒としての応用が期待されている。高い反応性に加え、適度な安定性を併せ持つ 14 族低配位化学種を創製すれば、豊富元素を用いた分子変換反応開発につながる重要な知見が得られる。

2. 研究の目的

遷移金属元素が触媒反応の中心的役割を担える主な理由は、複数の酸化状態間を容易に往来できる点にある。一方、有機分子触媒などの p ブロック元素化合物では、ある一つの酸化状態が非常に安定であるため複数の安定な酸化状態間の往来が難しい。そのため、酸化的付加 (*Science* 2007, 316, 439.)・組み換え・還元的脱離 (*Science* 2018, 362, 799.) のどこかで反応が停止してしまう。つまり、有機分子触媒を用いた新奇な分子変換反応の効率的な開発には、高い反応性と適度な安定性、各素反応を繋ぐ駆動力を兼ね備えた分子を合成する必要がある。これら分子の合理的な設計指針の確立を見据え、まず本研究課題では、結合切断に実績のある 14 族低配位化学種に「再芳香族化という駆動力」を付与し、その安定性、電子状態、反応性について調査する。



「高い反応性+適度な安定性+素反応を繋ぐ駆動力」が必要
研究目標: 合理的な分子設計指針の確立

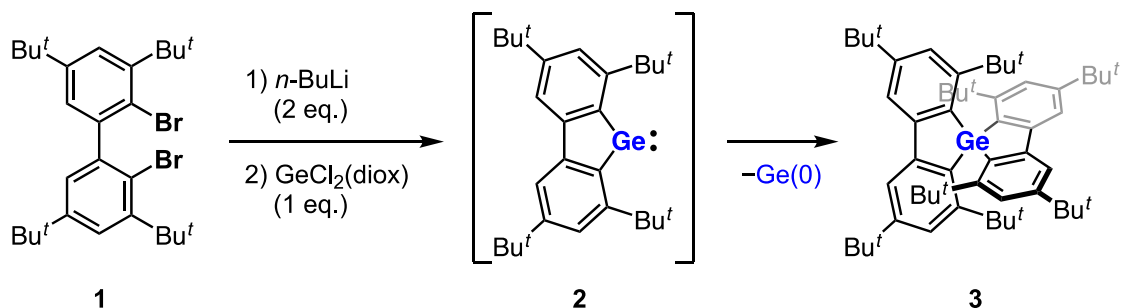


3. 研究の方法

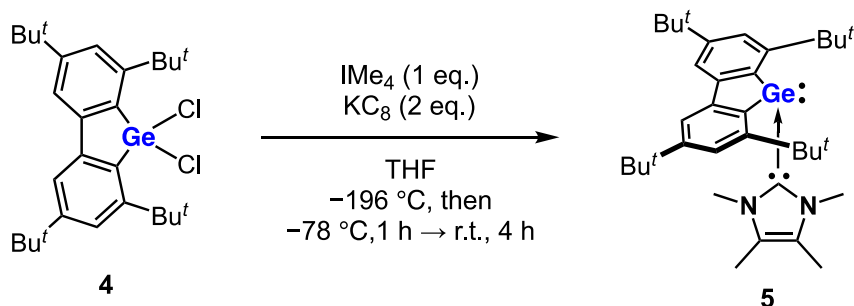
結合切断に実績のあるカルベンおよび高周期類縁体 (シリレン, ゲルミレン) を基本骨格とした。既存のカルベン類と異なり、低配位 14 族元素中心を π 電子骨格内に導入し、14 族元素の空の p 軌道と分子骨格の π 電子との摂動を安定化の一助とするカルベン類を創製する。すなわち、 π 電子骨格との電子的摂動により反応性・安定性を制御することを着想した。各種分光学的測定により電子的摂動の程度を明確化し、反応性について精査する。

4. 研究成果

高い反応性を持つ低配位化学種を合成するためには、低配位元素中心を立体的に保護する必要があるため、*t*-Bu 基が置換したビフェニルを用いることとした。高周期典型元素は低位配位状態が比較的安定であるため、カルベンの高周期 14 族元素類縁体であるゲルミレン **2** を合成することとした。文献既知のジブromoビフェニル **1** をジリチオ化し、次いで低温下にて $\text{GeCl}_2(\text{dioxane})$ を作用させると反応溶液がゲルミレンに特徴的な濃赤色と変化した。室温に昇温して後処理を行うとスピロゲルマビフルオレン誘導体 **3** が単離収率 22% で得られた。従来のスピロゲルマビフルオレン ($\text{Ge}(\text{biph})_2$) の合成法は、ジクロロゲルマン ($(\text{biph})\text{GeCl}_2$) にジリチオビフェニル (biphLi_2) を作用させる求核置換反応であり、同様の方法にて化合物 **3** の合成を検討したが **3** は得られなかった。反応機構を精査すべく、低温下にて反応溶液の紫外可視吸光測定を行い、ゲルミレン **2** の二量体に由来する吸収が観測された。加えて、種々の捕捉反応によりゲルミレン **2** が発生していることを確認した。すなわち、本反応は、ゲルミレンの発生を鍵とするスピロゲルマビフルオレンの新規合成法であり、従来法では困難であったかさ高い置換基を有するスピロ化合物の合成を可能とする。無置換のスピロゲルマビフルオレン ($\text{Ge}(\text{biph})_2$) は還元によりビフェニル配位子が脱離し分解する一方で、単離した化合物 **3** は安定な酸化還元挙動を示したことから、*t*-Bu 基により酸化還元耐性が向上することが明らかとなった。本研究成果により、安定な酸化還元挙動を示すスピロゲルマビフルオレン類の合成が可能となり、機能性材料への応用が期待される。



ゲルミレン **2** の単離には至らなかったため、系中に発生したゲルミレン **2** をカルベンにて捕捉する検討を行った。ジクロロゲルマン **4** をカルベン (IMe_4) 共存下にて還元することで、カルベン錯体 **5** を定量的に得ることに成功した。カルベン錯体 **5** は溶液中高温下でも安定であり、本研究課題後も引き続き反応性の調整を行う。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nakamura Marika, Hyakutake Risa, Morisako Shogo, Sasamori Takahiro, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Nakashima Kouichi, Fukumoto Hiroki, Agou Tomohiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Boron complexes of π -extended nitroxide ligands exhibiting three-state redox processes and near-infrared-II (NIR-II) absorption properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13675 ~ 13680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt02545k	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 Itoh Narumi, Sugamata Koh, Morisako Shogo, Aoyagi Shinobu, Yorimitsu Hideki, Sasamori Takahiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of a Dibenzo-1,6,2,5-dioxadisilocene and Its Unexpected Reductive Coupling with Phenanthrene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 177 ~ 180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220478	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 Morisako Shogo, Noro Kohsuke, Sasamori Takahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Facile Synthesis and Redox Behavior of an Overcrowded Spirogermabifluorene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 75 ~ 75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9100075	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 -
1. 著者名 Zhang Tianqing, Lee Vladimir Ya., Morisako Shogo, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro	4. 巻 2021
2. 論文標題 Ferrocene Based Phosphenium Ion with Intramolecular Phosphine Coordination	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3988 ~ 3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100615	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 Miwa Kazuhira, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro, Morisako Shogo, Ueno Hiroshi, Matsuo Yutaka, Yorimitsu Hideki	4. 巻 27
2. 論文標題 Facile Multiple Alkylations of C60 Fullerene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 450 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27020450	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 -

1. 著者名 Sasamori Takahiro, Ueno Hiromu, Morisako Shogo	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and Structure of a Ferrocenylsilane-Bridged Bisphosphine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 22 ~ 22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics10020022	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8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Morisako Shogo, Noro Kohsuke, Sasamori Takahiro
2. 発表標題 GENERATION OF A BIPHENYLENE- SUBSTITUTED GERMYLENE
3. 学会等名 29th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Morisako Shogo
2. 発表標題 Generation of a tert-butyl substituted 5H-dibenzogermole-5-ylidene derivative
3. 学会等名 International Main Group Element Chemistry Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森迫 祥吾、笹森貴裕
2. 発表標題 NHCが配位したピフェニレン置換ゲルミレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金岡優、森迫 祥吾、笹森貴裕
2. 発表標題 ピナフタレン置換ゲルミレンの発生
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 初見諒、森迫 祥吾、笹森貴裕
2. 発表標題 5,6-ジヒドロ-6-スタナフェナントリジン誘導体の合成検討
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加藤莉子、森迫 祥吾、笹森貴裕
2. 発表標題 1,2-ジヒドロ-2-スタナベンゾアゼト誘導体の合成検討
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森迫祥吾、野呂幸佑、笹森貴裕
2. 発表標題 かさ高い置換基を有するスピロゲルマピフルオレンの合成と酸化還元挙動
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 初見諒、森迫祥吾、笹森貴裕
2. 発表標題 1,2-ジヒドロ-1,2-アザシリン誘導体の合成検討
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
---------	---------