

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：34419

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20561

研究課題名（和文）13族元素0価化学種の創出と元素トランスファー反応への展開

研究課題名（英文）Development of Zero-Valent Group 13 Species and Application for Element Transfer Reactions

研究代表者

太田 圭 (Ota, Kei)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：40963971

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：熱的に不安定なジアリールシリレン (Rind)₂Si: の生成を、低温でのケイ素NMRおよび環状ヒドロシランとの混晶の単結晶X線構造解析により確認した。さらに、ジアリールゲルミレン (Rind)₂Ge: と種々のホウ素試薬との反応を検討し、特にハロゲン化ホウ素試薬との反応でジハロゲルメンが生成し、トリスペンタフルオロフェニルボランとの反応では分子内 C-H 結合挿入による環化体が得られることを明らかにした。これらの結果により、14族元素の二価化学種の安定性や分子内 CH 活性化のメカニズムに関する重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一方、低原子価のホウ素化合物を安定化する補助配位子としてはカルベンとホスフィンがよく利用されており、その他のヘテロ原子配位子の活用は限られている。本研究は、縮環型立体保護基を持つジアリールテトリレンの化学的特性を明らかにすることで、14族元素の二価化学種の安定性や反応メカニズムに関する新たな知見を提供した。また、ジアリールゲルミレンとホウ素試薬との反応を通じて、新奇のC-H結合活性化に関する知見を得た。今後のメカニズム解明によって化学分野における基礎研究の発展が見込まれると考えている。

研究成果の概要（英文）：The thermally unstable diarylsilylene (Rind)₂Si: was synthesized and confirmed by low temperature ²⁹Si NMR and single-crystal X-ray structural analysis of a mixed crystal with cyclic hydrosilane. Additionally, reactions between diarylgermylene and various boron reagents were investigated. Notably, reactions with boron trihalides gave dihalogermene, while reactions with tris(pentafluorophenyl)borane resulted in the formation of a cyclized product via intramolecular C-H bond insertion. These results provided crucial insights into the stability of divalent species of Group 14 elements and the mechanisms in intramolecular C-H activation depending on the central element.

研究分野：典型元素化学

キーワード：典型元素 低配位化学種 立体保護基 分子変換 無機材料

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

酸化数が 0 である単原子は、通常希ガス以外は多原子系として存在し、元素の種類ごとに化学的構造や性質の異なるいくつかの同素体が知られている。元素の 0 価単原子 "E(0)" は、同素体の究極のフラグメントとみなすことができ、その性質や反応性を明らかにすることは、機能性物質の開発といった実用化の面だけでなく、化学結合の仕組みを探る基礎化学の面からも大変興味もたれる。しかし、そのような化学種は一般的に極めて不安定であり、ディスクリートな分子状物質として合成・単離することは挑戦的な課題であった。

近年、N-ヘテロ環状カルベン (NHC) や環状アルキルアミノカルベン (CAAC) などの優れたルイス塩基を補助配位子として巧みに用いることで、典型元素 0 価化学種が合成・単離されており、元素トランスファー反応など合成化学への利用も進められつつある。

一方、13 族元素 0 価化学種は、Braunschweig や Kinjo によって報告された B₂(0) 多重結合化学種と B₄(0) 環状不飽和化合物に限られている。また、補助配位子としてはカルベンとホスフィンのみが利用されており、その他のヘテロ原子配位子の活用は報告されていない。さらに 13 族元素 0 価化学種を用いた元素トランスファー反応については未開拓である。

2. 研究の目的

本研究では、応募者の現所属研究室で実績のある汎用性の高い縮環型立体保護基 (Rind 基) を有する高周期 14 族元素二価化学種のジアリールテトリレン (Rind)₂M: (M = Si, Ge, Sn, Pb) を新たに補助配位子として活用することで、13 族元素 0 価単原子 "E(0)" (E = B, Al, Ga, In) を系統的に合成する。さらに、合成した "E(0)" の反応性を探求し、①有機骨格に 13 族元素をトランスファーし、ヘテロ原子含有有機化合物を構築する手法の開発と、②多様な 13 族元素 0 価化学種 E_n(0) 合成のビルディングブロックとしての活用を目的とする。

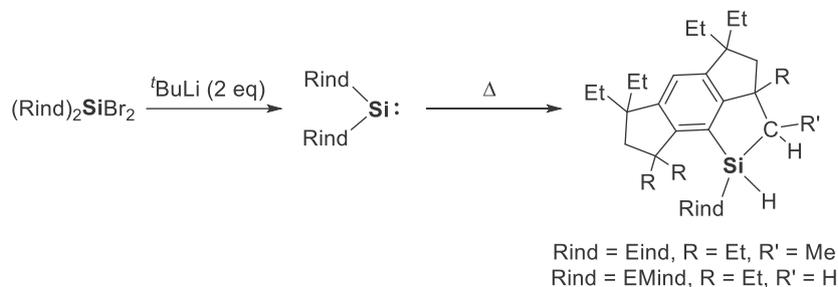
3. 研究の方法

13 族元素 0 価単原子の合成に向け、まずは 2 つの Rind 基を有するジアリールシリレンとプルンビレン (Rind)₂M: (M = Si, Pb) の合成と単離に取り組む。さらに、既に合成出来ているゲルミレンとスタニレンについては、13 族元素ハロゲン化物との反応を検討し、生成物の単離と構造解析を行うこととした。

4. 研究成果

(1) ジアリールシリレンの合成

Rind 基を有するジブロモシラン (Rind)₂SiBr₂ に 2 当量の ^tBuLi を作用させることで、ジアリールシリレン (Rind)₂Si: の生成を検討した。生成したシリレンは熱的に不安定であり、分子内 C-H 結合挿入による環状ヒドロシランを与えることを、各種 NMR や単結晶 X 線構造解析により確認した。低温での再結晶により、青色の結晶を得て、これがシリレンと環状ヒドロシランの混合結晶であることを明らかにした。また、合成したシリレンの加水分解反応などの基本的な反応性を調査した。さらに、理論計算を行い、実験結果と計算結果からジアリールシリレンの構造特性および電子特性を明らかにした。



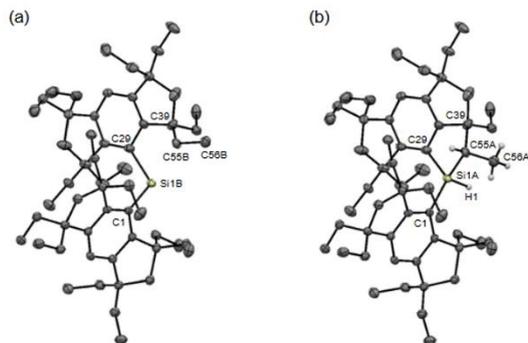
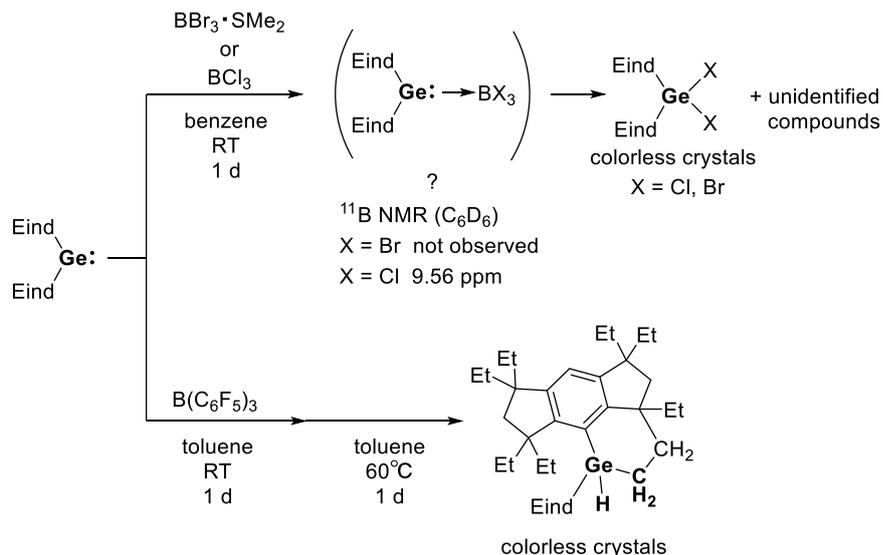


図) (a) ジアリールシリレン $(\text{Eind})_2\text{Si}$: と (b) 環化体の構造。単結晶 X 線構造解析にて得た ORTEP 図

(2) ジアリールゲルミレンと各種ホウ素試薬との反応

Rind 基を有するジアリールゲルミレン $(\text{Rind})_2\text{Ge}$: と各種ホウ素試薬との反応を検討した。Eind 基を有するジアリールゲルミレンにホウ素ハロゲン化試薬である BBr_3 や BCl_3 を作用させたところ、目的の付加体ではなく、ジハロゲルマンが生成したことを各種 NMR 測定と単結晶 X 線構造解析により明らかとした。

続いて、ホウ素上のハロゲンの転移を防ぐために、トリスペンタフルオロフェニルボランを作用させた。常温では反応は進行しないが、 60°C で加熱することで徐々に反応が進行し、最終的に分子内 C-H 結合挿入した環化体が無色結晶として得られた。環化体の構造は各種 NMR や単結晶 X 線構造解析で同定した。先のジアリールシリレンの場合は、室温で分子内 CH 活性化により五員環を形成するのに対して、ゲルミレン単体では加熱しても反応は進行せず、トリスペンタフルオロフェニルボラン存在下で加熱することで分子内 CH 活性化が起きて六員環が形成されることが明らかとなった。この結果から、①同じ 14 族のケイ素とゲルマニウムの二価化学種で、安定性が異なること、②分子内 CH 活性化では、中心元素の違いによって活性化される CH 結合が異なることが明らかとなった。



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 1件）

1. 著者名 Mochihara Kazuki, Morimoto Tatsuto, Ota Kei, Marumoto Shinsuke, Hashizume Daisuke, Matsuo Tsukasa	4. 巻 25
2. 論文標題 Approach to the "Missing" Diarylsilylene: Formation, Characterization, and Intramolecular C-H Bond Activation of Blue Diarylsilylenes with Bulky Rind Groups	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 3761 ~ 3761
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ijms25073761	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 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 重松宏幸・大野日奈美・藤田直子・太田圭・松尾司
2. 発表標題 Reactivity Studies of Germylenes
3. 学会等名 総合理工マスターズ2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 重松宏幸・大野日奈美・藤田直子・太田圭・松尾司
2. 発表標題 ゲルミレンの反応性の開拓
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 重松宏幸・大野日奈美・藤田直子・太田圭・松尾司
2. 発表標題 Reactivity Studies of Germylenes
3. 学会等名 総合理工マスターズ2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 重松宏幸・大野日奈美・藤田直子・太田圭・松尾司
2. 発表標題 ゲルミレンの反応性の開拓
3. 学会等名 第50回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 太田 圭、大野 稜真、西村 凧紗、松尾 司
2. 発表標題 含ケイ素三員環の酸化還元挙動
3. 学会等名 第3回 関東典型元素化学セミナー
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 太田 圭、大野 稜真、西村 凧紗、松尾 司
2. 発表標題 含ケイ素三員環の酸化還元挙動
3. 学会等名 第 27 回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 太田 圭、大野 稜真、松尾 司
2. 発表標題 Aryl Cyclotrisilylium Ion
3. 学会等名 10th European Silicon Days (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 重松宏幸・黒田愛莉・太田圭・松尾司
2. 発表標題 ジアリールゲルミレンと小分子との反応
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
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