

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：12611

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15265

研究課題名(和文)カリックス[4]アレーンの内部空間を利用した重い多重結合化学種安定化法の確立

研究課題名(英文) A new strategy for the synthesis of heavier multiply bonded compounds utilizing the cavity of calix[4]arene

研究代表者

桑原 拓也 (KUWABARA, Takuya)

お茶の水女子大学・基幹研究院・講師

研究者番号：60768654

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)：本研究では高活性種であるピニリデン高周期類縁体を、カリックスアレーンなどの「分子のかご」に内包することで安定化する手法により合成・単離し、その構造的特徴や反応性を調べることを目的とした。原料となるカリックスアレーンおよびチアカリックスアレーンと14族二価金属からなる錯体の合成に成功し、それらの構造を明らかにした。しかし、これらは予想していた以上に反応性が乏しく、目的のピニリデン高周期類縁体の合成には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で扱ったスタンニレンおよびブルンビレンはいずれも反応性が乏しく、目的物の合成には至らなかった。しかし、その原因が2つの酸素置換基による二価化学種の安定化によるものであることがわかったため、この知見を今後の重いピニリデン合成の分子設計指針に活用することで、重いピニリデンだけでなく含高周期14族元素未踏分子の合成へと繋げると期待される。

研究成果の概要(英文)：This research aims to establish a new strategy for the synthesis of heavier multiply bonded compounds utilizing the cavity of calix[4]arene. We have successfully synthesized calix- and thiacalix[4]arene-tetrylene complexes, which would be good precursors for the target heavier vinylidenes. It is of note that the thiacalixarene-stannylenes and -plumbylenes are isolated as only exo-isomer, in which the metal center is situated outside the cavity. This is in contrast to the fact that the calix[4]arene counterparts have been isolated as not only exo-isomers but endo-isomers, where the metal center is inside the cavity. Unfortunately, these tetrylenes are inert toward various substrates such as SnCl₂, PbCl₂, N₂O, and pyridine N-oxide, and hence, the synthesis of target compounds have not been achieved so far. However, through this research, we have contributed the development of the chemistry of diaryloxytetrylene embedded in calix[4]arene, thiacalix[4]arene, and methylenediphenols.

研究分野：元素化学

キーワード：カリックスアレーン ゲルミレン スタンニレン ブルンビレン

1. 研究開始当初の背景

第2周期の元素(C, O, N)からなる多重結合化学種は自然界に豊富に存在するのに対し、第3周期以降の元素を含む重い多重結合化学種は極めて不安定であり、容易に加水分解や自己多量化を起こしてしまう。これらの事実より、重い多重結合化学種は安定に存在できないものと考えられていた。ところが1981年、WestおよびYoshifujiらは、かさ高い置換基で高反応性部位を保護することで $R_2Si=SiR_2$ (ジシレン)および $RP=PR$ (ジホスフェン)の単離に成功した。それ以降、多種多様な重い多重結合化学種が安定な化合物として単離され、それらが炭素の系ではみられない特異な構造や反応性を有することがわかってきた。しかし、アルキンの異性体であるビニリデンの高周期類縁体の合成例は未だ数例程度に留まっており、それらは全てケイ素・ゲルマニウムからなる重いビニリデンである。つまり、スズ、鉛を骨格に有する重いビニリデンの合成は未だに達成されていない。

2. 研究の目的

本研究では、未だ単離されたことがないスズ、鉛を含む重いビニリデンを「カリックス[4]アレーンのキャビティ内で安定化する」という独自の手法で合成し、その構造や電子状態・反応性を調査することを目的とする。また、従来報告されているケイ素、ゲルマニウムを含む重いビニリデンと、より高周期元素から構成されるビニリデンの構造的特徴の違いを探り、重いビニリデンの構造や性質を元素化学的な観点から統括的に理解することを目指した。

また、「分子のかご」で重い多重結合化学種を安定化させるという本手法の有用性を拡張するために、重いビニリデンに加えて重いケトン類についても合成を検討した。

3. 研究の方法

まず、重いビニリデンおよびケトンの原料となる、カリックスアレーン-テトリレンの合成を行った。既にカリックスアレーン-スタンニレンの合成についてはParkinらによって確立されているので、本研究では対応する鉛類縁体の合成を行った。また、カリックスアレーンだけでなく、チアカリックスアレーンも「分子のかご」として有用であると考え、チアカリックスアレーン-スタンニレンおよびプルンビレンについても同様に合成した。これらに対し、 ECl_2 ($E = Sn, Pb$)を作用させ、さらに二電子還元することで目的の重いビニリデン合成を検討する。

また、これらのテトリレンに対し、 N_2O やピリジン-*N*-オキシド等を作用させることで、ケトンの高周期類縁体の合成にも着手する。

単離に成功した化合物について、単結晶 X 線結晶構造解析、理論計算、NMR 等を利用して、その構造的特徴を調査する。

4. 研究成果

チアカリックスアレーンの1,3-ジエーテルに対し、ジアミノテトリレン $E[N(SiMe_3)_2]_2$ ($E = Sn, Pb$)を作用させることで、重いビニリデンの原料となるチアカリックスアレーン-スタンニレンおよびプルンビレンの合成に成功した。これらは対応するカリックスアレーン錯体とは異なり、中心金属がキャビティの外側に位置する *exo* 体のみが得られたことから、カリックスアレーンとチアカリックスアレーンの違いにより、生成するスタンニレンおよびプルンビレンの性質が異なることを見いだした (*Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12234.)。

カリックスアレーン-およびチアカリックスアレーン-テトリレンに対し、 ECl_2 ($E = Sn, Pb$)、 N_2O およびピリジン-*N*-オキシドを作用させたが、いずれも未反応であった。これらの低い反応性は、中心金属がカリックスアレーンに内包されているためであると考え、次にカリックスアレーン

ーンの部分構造である、2,2'-メチレンジフェノール類を用いて同様にテトリレンを合成することした。

ベンゼン環上に異なるかさ高さの置換基をもつ様々な 2,2'-メチレンジフェノールに対し、 $E[N(\text{SiMe}_3)_2]$ ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) を作用させることで、ジアリーロキシテトリレンを種々合成した。興味深いことに、これらの二価化学種は、置換基のかさ高さに応じてモノマー、剛直なダイマー、弱いダイマーとして存在することを見いだした (*Crystals* **2022**, *12*, 605)。これらのテトリレンに対しても、 $E\text{Cl}_2$ ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$)、 N_2O およびピリジン-*N*-オキシドを作用させたが、未反応であった。

以上より、酸素二置換のテトリレンは、他のテトリレンと異なり反応性が乏しく、これらを原料として重い二重結合化学種を合成することは困難であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Ryunosuke Kuriki, Takuya Kuwabara, Youichi Ishii	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis and Structures of Diaryloxystannylenes and -plumbylenes embedded in 1,3-Diethers of Thiocalix[4]arene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 12234-12241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0DT02496A	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 Takuya Kuwabara, Takuya Toriumi, Mika Suzuki, Youichi Ishii	4. 巻 39
2. 論文標題 Selective Double CH Activation at a Methylene Carbon in Methylenediphenol Derivatives to Generate Carbene-Bridged Dinuclear Iridium Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4500-4509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.0c00595	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 Ryo Yamazaki, Ryunosuke Kuriki, Asuka Sugihara, Youichi Ishii, Takuya Kuwabara	4. 巻 12
2. 論文標題 Weakly Bound Dimer of a Diaryloxygermylene Derived from a tBuPh ₂ Si-Substituted 2,2 - Methylenediphenol	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 605
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst12050605	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21件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 三坪拓矢、坂尻浩祐、青木寛、桑原拓也、岩本貴寛、石井洋一
2. 発表標題 ルテニウム錯体上でのホウ素置換内部アルキンのピニリデン転位
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 Shotaro Ito, Youichi Ishii, Takuya Kuwabara
2. 発表標題 Negative hyperconjugative antiaromaticity of a dilithium diphenyldibenzosilepinide
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryunosuke Kuriki, Takuya Kuwabara, Hiroto Mori, Youichi Ishii
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Calix- and Thiacalix[4]arene Tetrylenes
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoyuki Takakuwa, Mei Kakimoto, Mokurai Sanuki, Takayuki Namba, Takuya Kuwabara, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii
2. 発表標題 Observation of β -Carbon Elimination of Alkynes from a Vinylrhodium Complex
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤正太郎、石井洋一、桑原拓也
2. 発表標題 ジベンゾシリピニルジアニオンの三量体と二量体の構造および超共役的反芳香族性
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 伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 ジベンゾシレピニルジアニオンの三量体と二量体の構造および超共役的反芳香族性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木美香、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 ジフェノール類のCH結合活性化による共役系イリダサイクルの合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 司馬友里、高桑智就、佐貫黙雷、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 フッ素置換ピリジルフェニル錯体とシクロプロピルアルキンの挿入/開環反応に関する研究
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高桑智就、桑原拓也、岩本貴寛、石井洋一
2. 発表標題 置換ピリジルフェニルロジウム錯体とアルキンの反応における置換基効果
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 超共役的反芳香族化合物の合成およびその二量体における反芳香族性の低下
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木美香、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 Ir(III)錯体上でのジフェノール類の多重CH結合活性化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口尚弥、伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 ジリチウムジベンゾゲルメピニドの合成、構造および超共役的反芳香族性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉原明日香、栗木隆之介、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 メチレンジフェノールから誘導されるスタンニレンの合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤京花、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 ヘテロ元素置換基を持つルテニウムピニリデン錯体の逆ピニリデン転位
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高桑智就、柿本萌衣、佐貫黙雷、難波孝行、岩本貴寛、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 置換ピリジルフェニルロジウム錯体とアルキンの反応における置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 超共役を利用した含ケイ素反芳香族化合物の合成と性質
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 ジリチウムジベンゾシレピニドの合成、構造および反芳香族性
2. 発表標題 伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高桑智就、柿本萌、佐貫黙雷、難波孝行、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 フッ素置換ピリジルフェニル錯体から誘導されるピニルロジウム錯体におけるアルキンの β -炭素脱離
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 澁谷昂志、加藤崇博、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 1-ナフチルホスフィンから誘導されるピニルロジウム錯体におけるアルキンの β -炭素脱離
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森大樹、山崎拓哉、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 Ir(III)に配位したカリックス[4]アレーンへの末端アルキン挿入による環拡大反応と環拡大カリックスアレーンの配位挙動
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木寛、高森修平、桑原拓也、石井洋一
2. 発表標題 Ir錯体上での15, 16族元素置換内部アルキンのピニリデン転位
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

応用科学専攻修士の鳥海拓矢さんの論文がOrganometallics誌の表紙を飾りました
<https://www.chuo-u.ac.jp/academics/graduateschool/science/news/2021/01/52579/>
理工学研究科博士後期課程1年 伊藤正太郎さんが 第47回有機典型元素化学討論会で優秀講演賞を受賞
<https://www.chuo-u.ac.jp/academics/graduateschool/science/news/2020/12/52187/>

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
---------	---------