

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	菅原 知紘
論文題目	Studies on the Small-molecule-activation Reactions by Utilizing Low-coordinated Germanium Species (低配位ゲルマニウム化学種による小分子活性化反応の開発に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機化学において重要とされる小分子変換反応のほとんどは、種々の遷移金属元素触媒を用いた合成反応によって達成されている。一方、元素枯渇の問題を重視し、希少な遷移金属元素を用いた反応を、比較的豊富な遷移金属元素やクラーク数の大きい高周期典型元素で代替する研究が近年盛んに行われている。中でも豊富元素であるケイ素をはじめとした高周期典型元素の場合、典型元素と炭素との結合が非常に安定であり、他の有機小分子を変換する駆動力が得られないため、その小分子変換への活用という観点での研究は十分に進んでいない。そこで申請者は、環骨格内にゲルマニウム間二重結合部位を有する「環状ジゲルメン」を新たに合成し、様々な小分子活性化反応や新規な結合を有する化合物の創製を目的として研究を行った。</p> <p>高い反応性を有するゲルマニウム間三重結合化合物(ジゲルミン)を出発物質としてエチレンを作用させたところ、[2+2]環化付加反応が速やかに進行し、四員環の環状ジゲルメンである1,2-ジゲルマシクロブテンが高収率で得られた。ジゲルミンとエチレンの反応の結果に鑑み、次にジゲルミンとアセチレン誘導体との検討を行ったところ、一分子のジゲルミンと二分子のアセチレンとの間で形式的[2+2+2]環化反応が進行し、ベンゼン環中の二つの炭素原子がゲルマニウム原子に置き換わった1,2-ジゲルマベンゼンが合成・単離された。また、ジゲルミンとジフェニルアセチレンとの反応によって4π電子系四員環構造を有する1,2-ジゲルマシクロブタジエンも合成・単離されており、ジゲルミンと種々のアルケン・アルキン類との反応により、種々の環サイズの炭素鎖と特異な電子構造を有する「環状ジゲルメン」を得ることができた。</p> <p>次に合成した1,2-ジゲルマベンゼンの生成過程で、無触媒でアルキンの炭素-炭素間に結合が形成される点に興味を持ち、ゲルマニウム低配位化合物を触媒として用いる小分子変換反応開発へ展開した。より詳細な反応基質・反応条件の調査を行った結果、最終的に60℃という温和な条件において、4 mol%のジゲルミンが触媒前駆体として働き、1,2-ジゲルマベンゼンが鍵中間体として生じることで、様々なアリールアセチレンの環化三量化反応が進行し、対応する1,2,4-トリアリールベンゼンが高選択的に得られることがわかった。遷移金属を用いない温和な条件での触媒的炭素間結合形成反応の報告例は極めて少なく、特にゲルマニウムの系では初めての例である。</p> <p>また、合成した環状ジゲルメンの中でも、1,2-ジゲルマシクロブタジエンはその4π電子系四員環構造に起因して高い反応性が期待される。そこで、種々の基質との反応を検討した結果、$\text{Se}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$との反応において、セレノフェンの2,5位の炭素がゲルマニウムに置き換わった2,5-ジゲルマセレノフェンが高収率で得られた。また、内部アルキンを作用させたところ、$\text{Ge}=\text{Ge}$部位へアルキンが挿入した1,4-ジゲルマベンゼンが得られた。これらは、非局在化した6π電子系環状骨格を有しており、実験結果と理論計算の両面から芳香族性を示すことが判った。さらに、得られた生成物が水素をはじめとした不活性小分子を室温で速やかに活性化させることを見出し、環状ジゲルメンが小分子活性化剤の有用なビルディングブロックとなることが示された。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

有機化学において重要とされる小分子変換反応のほとんどは、種々の遷移金属元素触媒を用いた合成反応によって達成されている。一方、元素枯渇の問題を重視し、希少な遷移金属元素を用いた反応をクラーク数の大きい高周期典型元素で代替する研究が近年盛んに行われている。中でも豊富元素であるケイ素をはじめとした高周期14族元素の場合、炭素との結合が非常に安定であり、他の有機小分子を変換する駆動力が得られないため、その小分子変換への活用という観点での研究は十分に進んでいなかった。そこで申請者は、環骨格内にゲルマニウム間二重結合部位を有する「環状ジゲルメン」を新たに合成し、様々な小分子活性化反応や新規な結合を有する化合物の創製を目的として研究を行った。

まず、Ge間三重結合化合物(ジゲルミン)を出発物質としてエチレンを作用させることで、[2+2]環化付加反応が進行し、四員環の環状ジゲルメンである1,2-ジゲルマシクロブテンが高収率で得られた。次にジゲルミンとアセチレン誘導體との反応を検討した結果、アセチレンガスとの反応においては、ベンゼン環中の二つの炭素原子がGe原子に置き換わった1,2-ジゲルマベンゼンが合成・単離された。また、ジゲルミンとジフェニルアセチレンとの反応によって1,2-ジゲルマシクロブタジエンも合成・単離され、種々の環サイズの炭素鎖と特異な電子構造を有する環状ジゲルメンが得られた。

次に合成した1,2-ジゲルマベンゼンの生成過程で、無触媒でアルキンの炭素-炭素間に結合が形成される点に興味を持ち、ゲルマニウム低配位化合物を触媒として用いる小分子変換反応開発へ展開した。詳細な反応基質・反応条件の調査の結果、60 °Cという温和な条件において、4 mol%のジゲルミンが触媒前駆体として働くことで、様々なアリールアセチレンの環化三量化反応が進行し、対応する1,2,4-トリアリールベンゼンが高選択的に得られた。遷移金属を用いない温和な条件での触媒的炭素間結合形成反応の報告例は極めて少なく、特にゲルマニウムの系では初めての例である。

また、合成した環状ジゲルメンの中でも、1,2-ジゲルマシクロブタジエンはその4 π 電子系四員環構造に起因して高い反応性が期待される。そこで、種々の基質との反応を検討した結果、Se=P(NMe₂)₃との反応において、セレンフェンの2,5位の炭素がゲルマニウムに置き換わった2,5-ジゲルマセレンフェンが高収率で得られた。また、内部アルキンを作用させたところ、Ge=Ge部位へアルキンが挿入した1,4-ジゲルマベンゼンが得られた。これらは、非局在化した6 π 電子系環状骨格を有しており、実験結果と理論計算の両面から芳香族性を示すことが判った。さらに、得られた生成物が水素をはじめとした不活性小分子を室温で速やかに活性化させることを見出し、環状ジゲルメンが小分子活性化剤の有用なビルディングブロックとなることが示された。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降