

学位論文の要約

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)

氏名 菅原 知紘

序論

有機化学において窒素、二酸化炭素、エチレン等の小分子変換反応開発は重要な課題であり、精力的に研究が進められているものの、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高い高周期典型元素で代替する研究も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。

申請者の所属研究室では、これまでにかさ高い置換基による立体保護効果を活用して、種々の高周期 14 族元素間多重結合化合物を合成し、その構造や性質を明らかにしてきた。これらの化合物は、通常は反応性の低い小分子ですら活性化できるほど、高い反応性を有することが期待される一方、その高すぎる反応性を制御することは困難であり、小分子に対する反応性の詳細は未だ十分に解明されていない。申請者は、ゲルマニウム間三重結合化合物と様々な小分子との素反応を検討する過程で、ゲルマニウム間三重結合化合物とオレフィン類との反応によって、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」が生成することを見出した。またさらなる詳細な調査により、この化学種は反応活性なビスゲルミレン(>Ge:+:Ge<)としての反応性を有することが明らかとなっており、この性質を活用した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。

1. 新規な環状ジゲルメンの合成とその性質解明

ゲルマニウム間三重結合化合物(ジゲルミン)は、炭素の系と比較して非常に低い π^* 軌道のエネルギー準位の起因した高い求電子性を有することが知られており、小分子活性化に有用な基質であると考えられる。ゲルマニウム間三重結合化合物をエチレン雰囲気下に晒したところ、[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(1,2-ジゲルマシクロブテン, $-\text{C}=\text{C}-\text{Ge}=\text{Ge}-$)が高収率で得られた。さらに、得られた環状ジゲルメンを高圧エチレン雰囲気下に晒したところ、エチレンを可逆的に捕捉し、エチレンが活性化されることがわかった。この反応では、1,2-ジゲルマシクロブテンの $\text{Ge}=\text{Ge}$ 部位はエチレンに対してビスゲルミレン($>\text{Ge}:+:\text{Ge}<$)として作用していると考えられ、環状ジゲルメンが小分子活性化に対して高いポテンシャルを有することが判った。

ジゲルミンとエチレンの反応の結果に鑑み、次にアセチレン類に着目し、検討を行った。ジゲルミンに対してアセチレンを作用させたところ、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]環化付加反応が進行し、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-ジゲルマベンゼンを合成・単離することに成功した。1,2-ジゲルマベンゼンの中心六員環は、炭素の系(ベンゼン)とはことなり、非平面構造を有していた。それにも関わらず、ベンゼンに匹敵する十分な芳香族性を有しており、特異な性質を有する興味深い芳香族化合物であることがわかった。また、この反応は無触媒にも関わらず温和な条件で炭素-炭素間に共有結合を形成する点でも特徴的な反応であり、多分子連結反応への応用が期待された。さらに、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($-\text{C}=\text{C}-\text{Ge}=\text{Ge}-$)を合成・単離することに成功し、大小様々な環サイズの炭素鎖や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。

2. 環状ジゲルメンを鍵中間体としたアリアルアセチレンの触媒的三量化反応の開発

1.で得られた 1,2-ジゲルマベンゼンの生成過程で、無触媒にもかかわらずアルキンの炭素-炭素間に結合が形成される点に興味を持ち、ゲルマニウムを触媒として用いる反応開発へ研究を展開し、より詳細な反応基質・反応条件の調査を行った。最終的に、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関与することで、様々なアリア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-トリアリアルベンゼンが完全な選択性で得られ、高選択的な反応であることがわかった。遷移金属を用いず、温和な条件下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、特にゲルマニウムを触媒として用いた反応では初めての例である。実験結果・理論計算で想定した触媒反応機構では、系中で環状ジゲルメンである 1,2-ジゲルマベンゼンが鍵中間体として生じ、その活性化 $\text{Ge}=\text{Ge}$

部位が、二つのゲルミレンユニット ($>Ge: :Ge<$) としてアリールアセチレンの変換・連結を繰り返すことで触媒反応が進行することが判った。

3. 環状ジゲルメンをビルディングブロックとした新規な小分子活性化剤の開発

1.で得られた 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。種々の基質との反応を検討した結果、1,2-ジゲルマシクロブタジエンとトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンセレニド ($SeP(NMe_2)_3$) との反応により、セレノフェンの 2,5 位の炭素がゲルマニウムに置き換えられた 2,5-ジゲルマセレノフェンを高収率で得ることができた。また、1,2-ジゲルマシクロブタジエンに内部アルキンを作用させたところ、Ge=Ge 間にアルキン部位が挿入し、1,4-ジゲルマベンゼンが得られた。2つの生成物は、ともに非局在化した 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。さらに反応性に関する検討結果から、これらの化合物が水素や二酸化炭素、アセチレンなど一般的に不活性な小分子を室温で速やかに活性化することを見出した。このように、環状ジゲルメンの一つである 1,2-ジゲルマシクロブタジエンが種々の小分子活性化剤を合成する際の有用なビルディングブロック分子となることが示された。