

高周期 14 族元素-炭素間三重化学種の創製と応用： 含高周期 14 族元素 π 結合と共役特性の解明

行 本 万 里 子*

Creation and Application of Triply Bonded Species between a Heavy Group-14 Element and a Carbon: Elucidation of π -Bonds Containing Heavier Group-14 Elements and their Properties

Mariko YUKIMOTO*

Multiply bonded compounds between heavy elements, *e.g.*, heavy analogs of alkenes, alkynes, etc., have been isolated using kinetic stabilization to elucidate their nature.¹⁾ However, the synthesis and isolation of kinetically stabilized triple bond compounds between carbon and heavy group 14 elements have never been achieved due to the high reactivity resulting from the polarized structure of the triple bond. This work aims to synthesize, isolate, and elucidate kinetically stabilized triple-bonded compounds between carbon and heavy group 14 elements.

1. 高周期典型元素を含む三重結合化学種

第 3 周期以降の高周期元素を含む多重結合化学種は、非常に高反応性であり、容易に自己多量化反応等により失活する。これは、高周期元素が第 2 周期元素と異なり、混成軌道を形成しづらいこと、また、軌道の重なりが小さく σ 結合に比べて π 結合が弱くなることが原因である。この問題を解決し、高反応性の化合物を合成・単離するには、かさ高い置換基を導入する速度論的安定化、または、塩基配位などにより反応性の結合に電子の安定化を与える熱力学的安定化が有効であることが実証されているが、新しい化学結合の性質解明には、電子の摂動を与えない「速度論的安定化」の方が適切であると考えられている²⁾。

炭素間に三重結合を有するアルキンは、有機化学、材料化学において重要な化合物群の一つである。その高周期元素類縁体である高周期 14 族元素-炭素間の三重結合化学種は、分極した結合の性質が予想され、その合成と性質に古くから興味もたれているが、速度論的安定化のみを用いた化学種の合成・単離は達成されていない。代表的な研究例として、吉良らによって報告された $\text{Sn}=\text{C}$ の系³⁾と加藤らによって報告された $\text{Si}=\text{C}$ の系^{4,5)}が挙げられる。しかしながら、前者は発生後、二価化学種構造($\text{R}-\text{Sn}-\text{C}-\text{R}$)の寄与により速やかに分子内環化を起こすため単離には至っておらず、後者は、窒素置換基とケイ素上へのリン原子の配位による熱力学的安定化を利用したものであり、ホスフィン配位子上に $\text{Si}=\text{C}$ 結合の電子が非局在化していることが明らかにされている。本研究では、かさ高い置換基を導入する速度論的安定化を用いてゲルマニウム-炭素間三重結合化学種を合成・単離し、その構造的特徴および反応性を明らかにすることを目的とする。

2. かさ高い置換基; TbtCH_2 基および Tbb 基を導入したゲルミンの合成検討

溶液中で対応するプロモゲルミレン **2** へ解離することが知られているジプロモジゲルメン **1**^{6,7)} に対し、かさ高い置換基を有するトリクロロメタン **3** を反応させると、 $\text{C}-\text{Cl}$ 結合にゲルミレンが挿入した **4** が得られた。**4** はゲルマニウム上と隣接する炭素上に 4 つのハロゲン原子を有し、本研究の目的化合物であるゲルミン($\text{R}-\text{Ge}\equiv\text{C}-\text{R}$)の前駆体となり得る。しかしながら、ゲルミンの合成を目的とした **4** の KC_8 を用いた還

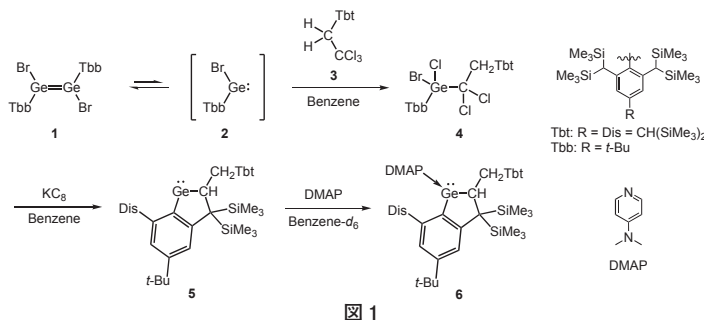


図 1

2024年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

富山大学学術研究部都市デザイン学系

元反応では、環状ゲルミン **5** が得られることがわかった(図 1). 環状ゲルミン **5** の構造は、各種 NMR 測定により決定した. **5** は赤色のオイル状の化合物であったため DMAP を添加したのちの単結晶 X 線結晶構造解析により、最終的に構造を確定した. 環状ゲルミン **5** の生成はゲルミン **7** の発生を示唆しており、ゲルミン-カルベン構造 **8** の寄与によりカルベンが導入したかさ高い置換基(Tbb 基)のオルト位の C-H 結合に挿入することで **5** が生じたと考えられる(図 2).

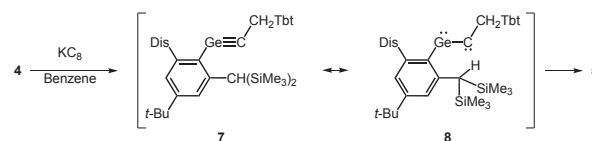


図 2

3. 新規立体保護基; *m*-Bbp 基の開発と導入検討

ゲルミン **7** の発生が示唆される結果が得られたものの、その反応活性な性質により分子内失活を起こした **5** が得られたため、ゲルマニウム上に導入する立体保護基として、オルト位に置換基をもたない *m*-Bbp 基を新たに設計・合成した(図 3). 各種検討の結果、パラ位に TMS 基を導入した *m*-Bbp^{TMS} 基を用いて検討を行うこととした. *m*-Bbp^{TMS} **9** をリチオ化後、トリメトキシゲルマン **10** と反応させることによりジメトキシゲルマン **11** を得た. BBr₃ を用いてブrom化反応によりジブromゲルマン **12** を合成後、続く還元反応により *m*-Bbp^{TMS} を有するゲルミン **13** の合成を行った. ゲルミン **13** は紫色の固体として得られ、現在、単離の検討を行なっている. 今後、ゲルミン **13** を用いた反応によりテトラクロロ体 **14** を合成し、ゲルミン **15** の合成・単離を行う.

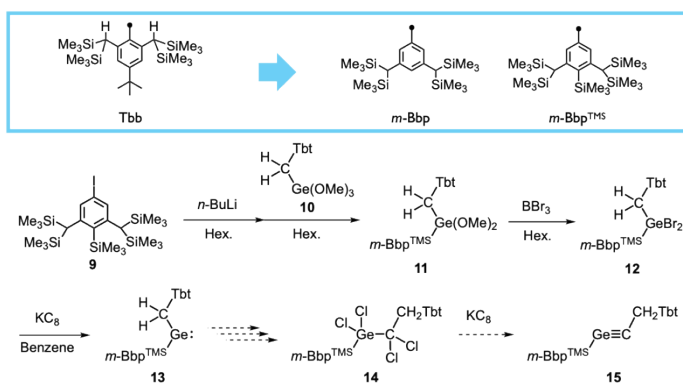


図 3

4. まとめ

かさ高い置換基による速度論的安定化を利用したゲルマニウム-炭素間三重結合化学種の合成を検討した. 立体保護基として TbtCH₂ 基および Tbb 基を用いた場合には、目的のゲルミン **7** の発生が示唆されたものの Tbb 基の芳香環上のオルト位の置換基と分子内反応を起こした **5** が得られることが明らかになった. 新たに設計・合成した *m*-Bbp^{TMS} 基を TbtCH₂ 基とあわせて用いることで分子内反応による Ge≡C 結合の失活を防ぎ、目的の Ge≡C 結合化学種の合成・単離が可能になると期待できる.

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所 豊田理研スカラー助成にご支援いただきました. また、本研究を共に遂行してくれた京都大学化学研究所 内田大地氏および関係各位に心より感謝いたします.

REFERENCES

- 1) S. Sasamori and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86** (2013) 1005-1021.
- 2) R. Okazaki and N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 625-630.
- 3) W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 2696-2697.
- 4) D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. D. Cózar, F. P. Cossío and A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 6585-6588.
- 5) S. Takahashi, R. Nougé, T. Troadec, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell and T. Kato, *Inorg. Chem.*, **62** (2023) 6488-6498.
- 6) T. Sasamori, Y. Sugiyama, N. Takeda and N. Tokitoh, *Organometallics*, **24** (2005) 3309-3314.
- 7) T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel and N. Tokitoh, *Organometallics*, **34** (2015) 2106-2109.