

学 校 名	学 習 院 大 学	研究所名等	
研 究 課 題	典型元素の利活用による先進的有機分子変換法の開発	研 究 分 野	理 学 (理工系)
キ ー ワ ー ド	①ケイ素 ②典型元素 ③分子変換 ④超原子価化合物 ⑤アルキニル化 ⑥高配位化合物		

○研究代表者

氏 名	所 属	職 名	役 割 分 担
狩 野 直 和	学 習 院 大 学 理 学 部	教 授	研究統括および典型元素化合物の合成と反応

○研究分担者

[illegible]

典型元素の利活用による先進的有機分子変換法の開発

1. 研究の目的

遷移金属元素は有用であるものの、地球上の存在量や供給量が希少な金属（レアメタル）を使用し続けると、将来的に元素資源が枯渇してしまう危機に直面している。そのため、持続可能な開発目標（SDGs）の達成が世界的に叫ばれている今日において、遷移金属の使用削減に向けた抜本的な解決策が社会的に切望されている。また、昨今の国際的な政情の悪化による供給量の減少と、急激な為替変動による価格上昇のために、レアメタルの入手に関して日本の生産・研究の現場への影響が大きい。そのような社会的背景から、希少な遷移金属元素を使用しない有機合成反応の開発は喫緊の課題とされている。そのため、遷移金属元素を用いていた既存の合成反応開発から脱却して、地球上に豊富に存在する典型元素を利活用する有用な有機反応を開発することが望まれる。遷移元素と対をなす典型元素化合物では、中心典型元素と置換基間の結合が強固なために還元的脱離に相当する段階が容易に進行せず、遷移金属錯体と同様の反応性を示さないという問題がある。解決策として、従来の分子構造の試薬の利用から脱却し、超原子価状態のような通常とは異なる構造を活用する必要がある。本研究の最終的な目的は、典型元素の超原子価高配位状態の反応性を活用することで、有用な炭素-炭素結合形成反応を開発することである。本年度は次の2点を研究の目的として設定した。

- (1) アルキニル部位を置換基として有する安定な超原子価 5 配位 14 族元素化合物の合成
- (2) 穏和な条件で進行する各種求電子剤のアルキニル化反応の開発

2. 研究の計画

本研究では、以下の項目について取り組むものである。

- (1) 安定なアルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物の合成
 - ① 電子求引性二座配位子を活用することにより、アルキニル部位を置換基として有する超原子価5配位14族元素化合物を安定に合成単離する。
 - ② アルキニル置換5配位14族元素化合物の構造をX線結晶構造解析および多核NMRスペクトルにより明らかにする。
 - ③ DFT計算により14族元素, アルキニル基の電荷分布, 分子軌道に関する情報を得る。
- (2) アルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物を用いるアルキニル化反応の開発
 - ① 各種求電子剤に対する求核的アルキニル化反応の反応条件を検討する。
 - ② 適用可能な反応基質の範囲を検討する。
 - ③ 可視光レドックス触媒を用いた光照射条件でのアルキニル化反応を検討する。
 - ④ 遷移金属触媒を用いるアルキニル化反応を検討する。

3. 研究の成果

- (1) 安定なアルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物の合成

電子求引性二座配位子を有するスピロシランおよびスピロゲルマンに対して、リチウムフェニルアセチリドをTHF中で作用させ、続いてEt₄NBrを用いてカチオン交換をすることで、アルキニルシリカートおよびアルキニルゲルマナートを合成した。フルオロスタナートに対してリチウムフェニルアセチリドを作用させ、同様にカチオン交換することで、アルキニルスタナートを合成した。いずれのアルキニル置換5配位14族元素化合物も、空気中で安定な無色結晶として単離できた。

アルキニルシリカートの²⁹Si NMRでは、スピロシランよりも大きく高磁場シフトしたシグナルが観測された。また、アルキニルスタナートの¹¹⁹Sn NMRで観測されたシグナルは、類似のメチルスタナートよりも大きく高磁場シフトしており、アルキン部位の異方性効果を反映していた。合成した3種類のアルキニル置換5配位14族元素化合物についてX線結晶構造解析を行い、いずれも少し歪んだ三方両錐構造であることを明らかにした。アルキニル基はアピカル位を占めていた。また、結晶構造はDFT計算によって求められた最適化構造と良い一致を示した。

(2) アルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物を用いるアルキニル化反応の開発

合成したアルキニルシリカートないしアルキニルゲルマナートをアルキルヨードと反応させたが、アルキル基が第一級、第二級、第三級のいずれの場合も、予期したアルキニル化は進行しなかった。ベンゾフェノンやベンゾイルクロリドを基質として用いたが、その場合もアルキニル化は進行しなかった。それに対して、トロピリウム塩を求電子剤として用いたところ、高収率でアルキニル化が進行した。MS4Aおよび2,6-ルチジンを添加すると、収率が向上した。また、2-ベンジロキシ-1-メチルピリジニウムとの加熱条件での反応では、対応するベンジルアルキンが生成した。電子求引基や電子供与基を芳香環上にもつ基質でも、中程度ないし高い収率で同様に反応が進行した。中心原子がゲルマニウムの場合に最も収率が高いことがわかった。また、対照実験としてリチウムフェニルアセチリドやトリフルオロ（フェニルエチニル）ボラートを用いると、複雑な混合物が得られた。一方、1-フェニル-2-(トリメチルシリル)アセチレンを用いた場合は反応が進行しなかったことから、ケイ素の配位数を4から5に増したことで、求核的アルキニル化の反応性が向上していることが示唆された。

求電子的なアルキニル化に加えて、光触媒を用いるラジカル的アルキニル化が進行するかどうかを検討した。9-メシチル-3,6-ジ-*tert*-ブチル-10-フェニルアクリジニウム塩を光触媒として用いて、アセトン/メタノール混合溶媒中、青色LED光照射条件下でアルキニルシリカートと電子不足アルケンであるメタクリル酸ベンジルとの反応を行った。しかし、期待したアルキニル化体の生成は確認できず、複雑な混合物となった。

次に、合成したアルキニルシリカートが菌頭カップリングに適用できるかどうかを検討した。アルキニルシリカートとヨードベンゼンを触媒量のPd(PPh₃)₄およびヨウ化銅(I)とともにDMF中、60℃で加熱した。ヒドロキシシリカートが回収されたが、予期したジフェニルアセチレンは生成しなかった。

4. 研究の反省・考察

(1) アルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物の合成

本研究を実施した結果、適切な置換基を使用することで、水や酸に対して安定な初めてのアニオン性アルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物を合成し、単離することができた。ケイ素、ゲルマニウム、スズの 3 種類の 14 族元素化合物の構造や安定性を系統的に比較することで、元素の種類に応じた構造や安定性の差異を見出すことができた。

(2) アルキニル置換 5 配位 14 族元素化合物を用いるアルキニル化反応の開発

合成した 5 配位 14 族元素化合物すべてで求電子剤への求核的なアルキニル化反応が進行した。また、中心元素がゲルマニウムの場合が、アルキニル化反応に最適であることが明らかとなった。しかし、現時点でアルキニル化反応に利用できる基質は、カチオン性炭素求電子剤に限定されている。化合物の安定性は向上したものの、そのトレードオフとしてアルキニル化反応における反応性は低下した。反応性向上のためには 5 配位 14 族元素を安定化するための置換基の検討が必要であると考えられる。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

① Shuta Iwabuchi, Tatsuya Morofuji, Naokazu Kano, "Synthesis, structure, and alkynylation reactivity of alkynyl-silicate, -germanate, and -stannate", *Dalton Transactions*, **2024**, DOI: 10.1039/d4dt01688b.

(2) 口頭発表

- ① 岩淵秀太・高橋慎太郎・狩野直和, 6-ジチアン部位を有するシリカートの合成と反応, 第27回ケイ素化学協会シンポジウム, 2023年11月10日~11日, ラフォーレ那須.
- ② 岩淵秀太・高橋慎太郎・狩野直和, アシル置換基をもつアニオン性 5 配位 14 族元素化合物の合成, 大学連携化学シンポジウム~学習院大・立教大シンポジウム~, 2024年3月7日, 学習院大学.

(3) 出版物

なし