

2019年度 博士論文

かさ高い置換基を有する

安定なジアルキルゲルミレンの合成と性質

Synthesis and Properties of
a Stable Dialkylgermylene Bearing Bulky Substituents

立教大学大学院 理学研究科 化学専攻

博士課程後期課程

鈴木 文陽

指導教員 箕浦 真生

目次

第 1 章

序論

第 2 章

トリプチシルスター基を活用したジアルキルゲルミレンの合成・構造・反応

第 3 章

ジアルキルゲルミレンのカルコゲン化反応

第 4 章

ジアルキルゲルマンカルコゲノンの合成・構造・反応

第 5 章

総括

謝辞

参考論文

“Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene”

Fumiaki Suzuki, Ryohei Nishino, Mariko Yukimoto, Koh Sugamata, Mao Minoura,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **2020**, 93, 249-251.

“Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as an Aliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid”

Mariko Yukimoto, Ryohei Nishino, Fumiaki Suzuki, Michihiro Ishihara, Koh Sugamata, Mao Minoura, *Chemistry Letters*, **2018**, 47, 425-428.

要約

分子間反応による多量化や分子内反応による失活、空気中の水や酸素などと容易に反応してしまう化学種は一般的に高反応性化学種と呼ばれている。高反応性化学種は反応活性部位にかさ高い置換基を導入し、立体的に保護する速度論的安定化によって安定な化合物として合成・単離され、その性質の解明が行われてきた。現在までに分子設計・合成が容易な芳香族置換基を有する高反応性化学種の性質は広く解明されてきたが、一方で分子設計・合成が困難なアルキル立体保護基を有する高反応性化学種の合成・単離例は極めて少なく、挑戦的な標的分子となっている。本研究では、これまでにほとんど合成例のなかったジアルキルゲルミレンとその誘導体の合成およびその構造や性質解明を目的とし、かさ高いアルキル立体保護基であるトリプチシルスター基を活用することとした。

第2章では、トリプチシルスター基を活用することにより炭素置換基のみからなる初めての安定なジアルキルゲルミレンの合成・単離を達成し、その構造を単結晶X線構造解析により明らかにし、その化学的性質について述べた。ゲルミレンは一般的に熱的に不安定な化学種であるが、合成したジアルキルゲルミレンは固体・溶液中のどちらにおいても熱的に極めて安定であった。さらに各種試薬との反応により、ジアルキルゲルミレンの反応性を明らかにした。

第3章では、第2章の研究で得たジアルキルゲルミレンと単体硫黄・セレンとの反応について述べた。ジアルキルゲルミレンと単体硫黄との反応では新規三員環化合物であるジチアゲルミラン、単体セレンとの反応ではジセレナゲルミランがそれぞれ得られ、単結晶X線構造解析によりその構造を明らかにした。一般的に三員環化合物はその歪みにより高反応性であり、非常に取り扱いが困難な化学種である。しかし、合成した三員環化合物はトリプチシルスター基により効果的に保護されており、空気中において極めて安定な化学種であった。またいずれの三員環化合物も溶液中、加熱することで硫黄・セレンを放出し、対応するゲルマンチオンおよびセロンが生成することを明らかにした。

第4章では、アルキル置換基のみからなる初めてのゲルマニウムカルコゲン二重結合化合物であるゲルマンカルコゲノンを合成し、単結晶X線構造解析によりその構造を明らかにするとともに、その性質を解明した。第2章で得たジアルキルゲルミレンとトリフェニルホスフィンスルフィド・セレニド、単体テルルとの反応を行い、報告例のないジアルキルゲルマンチオン・セロン・テロンの合成に成功した。また第3章の研究で得たジチア・セレナゲルミレンとトリフェニルホスフィンとの

脱カルコゲン化反応によっても対応するジアルキルゲルマンチオン・セロンの合成を達成している。一般的に極めて不安定といわれているカルコゲノンであるが、得られたトリプチシルスター置換ゲルマンカルコゲノンは固体・溶液中のどちらにおいても熱的に極めて安定であった。溶液中、加熱条件下においてジアルキルゲルマンチオンは単体硫黄、ジアルキルゲルマンセロンは単体セレンとの反応により再度ジチア・セレナゲルミランを与えた。第3章の結果より溶液中、加熱条件下にてジチアおよびセレナゲルミランとゲルマンチオンおよびセロンはそれぞれ平衡状態にあることがわかり、新規な反応性を解明した。

以上、本研究では、炭素骨格からなるアルキル立体保護基を活用することで安定なジアルキルゲルミレンおよびその誘導体を合成し、その構造や性質を明らかにした。