

立教大学学術推進特別重点資金（立教 S F R）
大学院学生研究
2025 年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院 理学研究科 化学専攻		
研究代表者 (2026 年 3 月現在 のものを記入)	在籍課程・学年	氏 名	
	博士後期課程 2 年	若狭優惟	
指導教員	所属部局・職名	氏 名	
	理学部・教授	箕浦真生	
自然・人文 ・社会の別	自然	個人・共同の別	個人
研究課題	かさ高い置換基を活用した新規高周期 14 族元素不飽和化学種の合成		
研究組織 (共同研究者が いる場合のみ、 2026 年 3 月現在 のものを記入)	在籍研究科・専攻・課程・学年	氏 名	
研究期間	2025 年度		
研究経費 (1 円単位)	(支出金額) 250,000 円 / (採択金額) 250,000 円		

研究の概要 (200～300 字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)
当該研究の研究目的を含むこと。 本研究では、非常に高い反応性を有する高周期典型元素を含む不飽和化学種の合成を標的にすえ、そのビルディングブロックとなる含高周期 14 族元素化合物の合成を目的として研究を行なった。 炭素の不飽和化学種は安定で、重合反応によって工業的に有用なさまざまな化合物へ誘導可能である。その化学は膨大な研究により確立されている一方で、同族の高周期元素の化学においては化合物の合成例が少なく、未解明な点が多い。これは化合物の反応性が非常に高いことに由来する。本研究にて <u>14 族 3 周期以降の高周期元素の不飽和化学種の開発を行うこと</u> で、これまでの第 2 周期元素を中心に構築された反応性・芳香族性・化学結合に関して刷新を図ると共に新しい学問領域への展開が期待できる。
キーワード (研究内容をよく表しているものを 3 項目以内で記入。)
[高反応性化学種] [高周期 14 族元素] [X 線結晶構造解析]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

以下の視点を含めて記載のこと。

- ・当該研究は何をどこまで明らかにできたのか(できなかったのか)。
 - ・何をもって研究成果(経過)を達成できた(できなかった)と考えられるのか。
- 自身が設定した研究目的・目標に照らして、その根拠がわかるよう記載のこと。

研究目的

本研究では、高い反応性を有する高周期 14 族元素を含む新規不飽和化学種の合成単離および、新規物性の発現に関する調査を目的とし、そのための有用なビルディングブロックとなる分子の開発を行なった。

■高周期元素を含む不飽和化学種 アルケン($R_2C=C_2R$)やアルキン($RC\equiv CR$)のように炭素間に多重結合を有する化学種(不飽和化学種)は安定に存在しており、有機合成における有用な材料として、広く工業分野にも用いられている。代表的なものとして PET(Polyethylene Terephthalate:ポリエチレンテレフタレート)や排水管から医療部品にまで応用される PVC(Polyvinyl Chloride:ポリ塩化ビニル)などがあり、現在我々の生活において不可欠である。これらは全てアルケンやアルキンの重合反応によって得られる化学種である。炭素原子と同族のより高周期元素であるケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)に関しても、同様の化学結合を形成することが考えられるが、高周期元素間の不飽和化学種($R_2E=ER_2$, $RE\equiv ER$)は、その工業的汎用性はさることながら合成例が僅かであり、構造や反応性など未解明な点が多く存在する。これは、炭素化合物の多くが安定な化学種であることとは対照的に、高周期 14 族元素を有する不飽和化学種は空気中の酸素や水によって速やかに分解するほどの、極めて高い反応性を示すためである。しかし、それらの化学は未開拓であり、有機典型元素化学分野のみならず物性・機能・材料分野に新展開をもたらす可能性を秘めている。

■高反応性化学種単離のための分子技術 空気中の酸素や水によって速やかに分解する様な高い反応性を有する化学種の合成単離のためには、反応活性部位である結合を電子的効果や、かさ高い置換基による立体的な効果(立体保護)を用いることにより安定化する必要がある、分子設計が非常に重要である。前者では、電子的な影響により結合長や結合角など構造変化が生じ、結合本来の性質を損なうことがある。よって、高反応性な結合を有する新規分子の創成においては、立体保護を用いた安定化手法の活用が望ましい。

【研究内容】

高周期 14 族元素化学種は炭素のものと比較して高い反応性を有することが知られている。その傾向は不飽和(多重)結合を有するもので顕著に現れる。エチレンやアセチレンなど炭素の多重結合化合物は空気中で安定に取り扱うことができ、盛んに工業的応用もされているが、高周期同族体においては、元素間の結合は長く、軌道の重なりが小さいことから非常に高い反応性を有する。そのためこれまでに合成単離されて例は少なく、性質や反応性に関して今後更なる解明が期待されている。不飽和化学種の原料となりうる二価化学種(R_2E ;, $E = Si, Ge, Sn, Pb$)もまた高反応性化学種として知られる。中でも置換基の一つをハロゲンに置き換えたハロメタリレン $[R(X)E:]$ は、立体保護を用いた場合にも、自己多量化を起こすほど高い反応性を有することが知られている。これまでに単離されてきたメタリレンの多くは芳香族置換基を用いており、その場合置換基からの電子的摂動による化学種への安定化効果があることが予想され、それによる構造変化が生じることが懸念される。一方、炭素のみのアルキル置換基では、電子的摂動による安定化効果がほとんどないと考えられ、元素特性を反映した化学種の本質的理解のために適している。本研究では、剛直かつ優れた結晶性・溶解性を示す置換基(HexTrp*基)を用い、高周期 14 族元素を含む高反応性化学種の合成単離を目的とした。

■アルキル立体保護基_HexTrp*基 分子設計は、高反応性化学種の合成単離において重要な鍵となる。我々はトリプチシル骨格(Trp)の周縁部を拡張することでより高い立体保護能を有するトリプチシルスター(Trp*)基を設計・合成し、高い反応性を有する化学種の合成単離に用いてきた。トリプチシル骨格は中心炭素に 3 つのベンゼン環が結合した歯車状の分子で、立体的にかさ高く、三次元構造を有する。Trp*基は Trp 基よりもかさ高く、剛直な置換基であるが、元素に導入した際、置換基同士が歯車の様に互いに噛み合い、立体反発を避けることが可能である。その一方で Trp*基を有する化合物は溶解性や結晶性が低く、分子の性質解明が困難である場合が多発した。そこで申請者は、結晶工学に基づき Trp*基の橋頭位にアルキル鎖を導入して溶解性および結晶性をチューニングすることを着想し、実際に様々な鎖長の RTrp*基($R = C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}$)を合成した。本研究では、トリプチシル骨格の橋頭位に炭素鎖数 6 のヘキシル基(C_6H_{13})を導入した HexTrp*基を用いることとした。

研究成果の概要 (つづき)

■含ゲルマニウム化学種の合成 本研究で取り扱う化学種は、標的とする化学種および取り扱う試薬が、空気中の水や酸素と速やかに反応し、分解するため、アルゴンガスのグローブボックスおよび、精密ガラス器具を用いた不活性ガス雰囲気中で実験を行った。

1. HexTrp*基への元素導入

HexTrp*基への元素導入は、HexTrp*Li(リチオ体)に対して $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ を作用させることによって行った。その際、反応に用いる溶媒によって異なる化学種を与えることがわかった。リチオ体に対して $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ を THF 溶液として作用させると、Ge 上に 2 つの HexTrp*基を有する二価化学種、ジアルキルゲルミレン($\text{HexTrp}_2\text{Ge:}$)が得られた。DME 溶液の場合には、ハロゲルミレン[$\text{HexTrp}(\text{Br})\text{Ge:}$]等価体である、トリプロモジゲルミルリチウム($\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$)を与えた。これら化学種はいずれも空気中の水や酸素と反応し、速やかに分解する一方で、非常に熱的に安定であり、100 °C 以上に加熱しても分解しなかった。HexTrp*基の剛直な骨格が寄与していると考えられる。

2. 結晶構造解析

Ge を含む化学種は NMR 不活性であり、構造に関する情報が得られないために、単結晶による X 線結晶構造解析が必須である。本研究の代表者は、これまでに HexTrp*基のアルキル鎖が溶解性および結晶性の向上に寄与することを明らかにしており、本研究においても、それらを有する化学種は良好な結晶性を示した。グローブボックス中で単結晶を作製後、放射光施設(播磨_SPring-8)にて測定を行い、構造を決定した。本研究で合成単離した $\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ は、対応するプロモゲルミレン[$\text{HexTrp}(\text{Br})\text{Ge:}$]が二量化し、系中の LiBr が付加した構造に相当する。

■反応性の調査 $\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ は熱的に安定でありながら、種々の試薬に対して優れた反応性を示した。

•ジメチルアミノピリジン(DMAP)との反応

$\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ に対してジメチルアミノピリジン(DMAP)を作用させると室温にて、速やかに反応が進行し、配位生成物を得た。X 線結晶構造解析にて構造を決定し、Ge(II)の空の p 軌道に N 上のローンペアが配位していることがわかった。これは、プロモゲルミレン[$\text{HexTrp}(\text{Br})\text{Ge:}$]と DMAP との反応生成物と見なすことができる。本反応によって、プロモゲルミレン捕捉体を得たことは、 $\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ が反応系中でプロモゲルミレンへと解離していることを示唆している。

•ジメチルブタジエンとの反応

$\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ とジメチルブタジエンとの反応では、[1 + 4]付加環化生成物を得た。この化学種は空気および熱に対して非常に安定であった。構造は X 線結晶構造解析にて明らかにした。

これらは、二価化学種の代表的な反応性で見なすことが出来、本研究にて合成単離した $\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ が対応するプロモゲルミレンモノマーとしての反応性を有することがわかった。本研究にて、熱的に安定でありながらも、種々の試薬に対して高い反応性を有する $\text{Li}[\text{HexTrp}_2\text{Ge}_2\text{Br}_3]$ の合成単離を達成した。この化学種はプロモゲルミレンモノマー[$\text{HexTrp}(\text{Br})\text{Ge:}$]としての反応性を示すことがわかり、今後高周期 14 族元素を含む不飽和化学種合成のビルディングブロックとして活用できることを期待している。

研究発表 (研究によって得られた研究成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。なお、成果発表を確認できる資料を合わせて研究成果報告書提出フォームより提出してください (紙媒体等、研究成果報告書提出フォームから提出できない場合は、別途リサーチ・イニシアティブセンターへ提出してください)。

①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)

②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)

③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)

④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

※修士論文・博士論文は含みません。

④ 学会発表

■国内学会ポスター発表

・○若狭 優惟、箕浦 真生、拡張トリプチシル基を有するジハロスタンニルリチウムの合成と反応、第 35 回基礎有機化学討論会(名古屋)、1P071、2025 年 9 月

■国際学会ポスター発表

・○Yui Wakasa, Mao Minoura, Crystal Structure of Fucoxanthin: Resolving a 45-Year-Old Challenge in Memory of George M. Sheldrick, Asian Crystallographic Association Meeting 2025(台湾), BP-080, 2025 年 12 月

■国内学会口頭発表

・○若狭 優惟、箕浦 真生、拡張トリプチシル基を有する安定なハロスタンニレン等価体の合成と反応性、第 106 回日本化学会春季年会(千葉)、2026 年 3 月(accepted)

■国際学会口頭発表

・○Yui Wakasa, Mao Minoura, From Labile to Crystallizable: Integrating Crystal Engineering and Kinetic Stabilization via Alkyl-Substituted Trp*, Asian Crystallographic Association Meeting 2025(台湾), RS2-5, 2025 年 12 月
<Rising Star Award (若手優秀口頭発表賞)>