

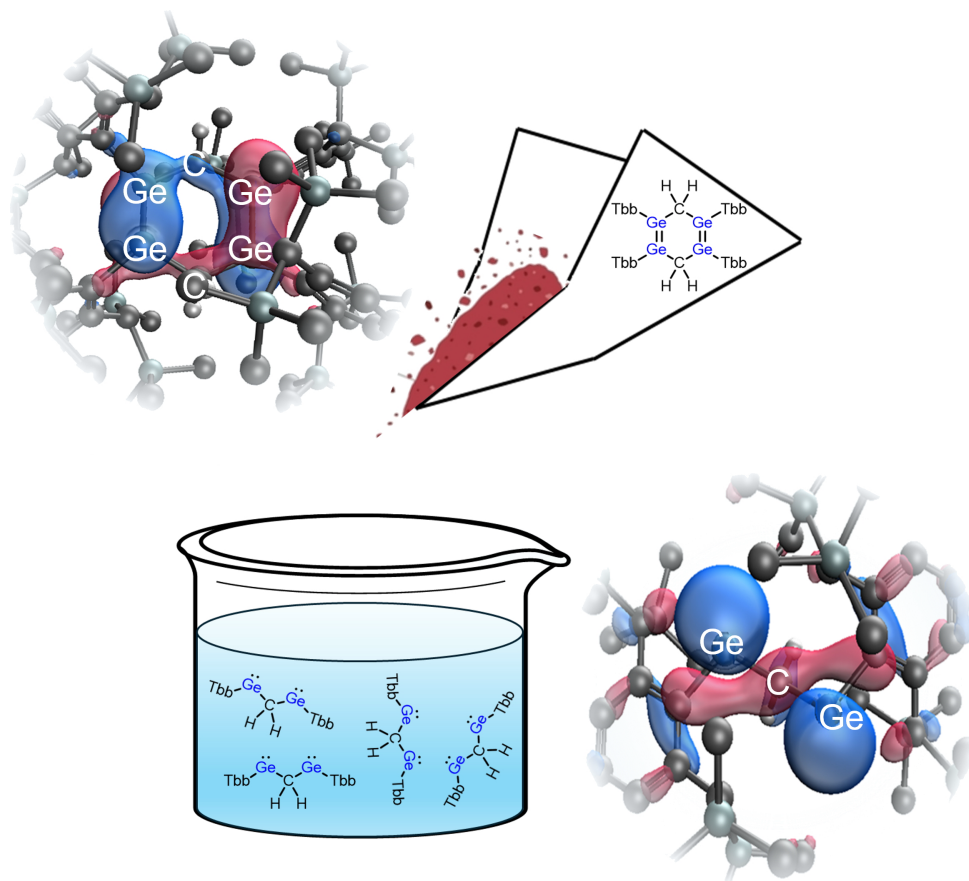
高反応性部位が協調する、新たな低配位元素化学の開拓

— 2つの二価ゲルマニウム部位を炭素で架橋した分子の動的挙動と反応性 —

概要

京都大学化学研究所 水畑吉行 准教授、内田大地 博士後期課程学生、行本万里子 元助教、時任宣博 名誉教授、山内光陽 助教、山田容子 教授らの研究グループは、水素や二酸化炭素といった小分子の活性化で注目されるゲルミレン ($R_2Ge:$) の化学を拡張し、炭素原子 (メチレン基) で 2 つのゲルミレン部位を直接つないだ新しい化合物「メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレン」の合成に世界で初めて成功しました。この分子は、固体では環状の構造 (二量体) を形成し、溶液中では元の解離した構造へと可逆的に変化する“動的挙動”を示すという極めてユニークな性質を持ちます。

この化合物は、従来の安定化された 1,3-ビスゲルミレンでは見られなかった高い反応性を持ち、硫黄 (S_8) との反応によるかご型分子の構築や、ベンゼンといった安定な芳香族分子の活性化など、これまでにない化学変換を可能にします。本成果は、複数の高反応性元素部位を制御しながら動的に利用できる新たな分子設計の可能性を拓きました。



本研究成果は、2025 年 6 月 23 日に、国際学術誌「*Angewandte Chemie International Edition*」にオンライン掲載され、Hot Paper に選出されました。

1. 背景

近年、第3周期以降（高周期）の典型元素^{※1}が担う分子機能に注目が集まり、いわゆる「重元素化学」が新たな材料設計のフロンティアとして脚光を浴びています。特に、ケイ素やゲルマニウムなど14族元素の低原子価化合物^{※2}は、炭素では実現しにくい立体構造や電子状態を示し、次世代の触媒・電子材料への応用が期待されています。中でも、ゲルミン ($R_2Ge\cdot$)^{※3}と呼ばれる二価のゲルマニウム化学種は、炭素のカルベン ($R_2C\cdot$) に対応する構造を持ち、水素や二酸化炭素といった安定な小分子を、遷移金属を用いずに活性化できる可能性があることから、持続可能な元素戦略の鍵として注目を集めています。このような特徴をさらに発展させる構造として、2つのゲルミンユニットを1つの原子で架橋した1,3-ビスゲルミンが挙げられます。2つの反応活性部位を近接した位置に持つ1,3-ビスゲルミンは、金属錯体における新たな配位子や、新規な分子変換反応の足場として機能すると考えられており、ゲルマニウムを含む典型元素触媒^{※4}の分子設計に有用な化合物といえます。

これまでに報告されている1,3-ビスゲルミンは、酸素・窒素・硫黄などのヘテロ原子^{※5}によってゲルミン同士が橋かけされた構造のものでした。これらのヘテロ原子は、電子的にゲルミン部位を強く安定化するため、合成や単離が比較的容易である一方で、1,3-ビスゲルミン本来の性質を純粋に評価するには適していませんでした。一方で、有機分子の基本骨格を構成する炭素原子（メチレン基、 $-CH_2-$ ）によって直接2つのゲルミンを連結するメチレン架橋1,3-ビスゲルミンは、ヘテロ原子による安定化効果がないため電子的に不安定になりやすく、これまで合成例が知られていませんでした。そのため、メチレン架橋1,3-ビスゲルミンの反応性や構造的特徴の解明は、挑戦的な研究課題として長らく未踏の領域となっていました。

2. 研究手法・成果

本研究では、電子的に安定化効果を受けない1,3-ビスゲルミンを安定化するために、かさ高い置換基であるTbb (2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-*tert*-butylphenyl) 基をゲルマニウム上に導入し、炭素原子（メチレン基）で2つのゲルミン単位を連結したメチレン架橋1,3-ビスゲルミンの合成に初めて成功しました。さらに、その構造および反応性を詳細に調査することで、新規な有機ゲルマニウム化合物の合成や芳香族炭化水素の活性化など多様な分子変換への展開可能性を示しました（図1）。

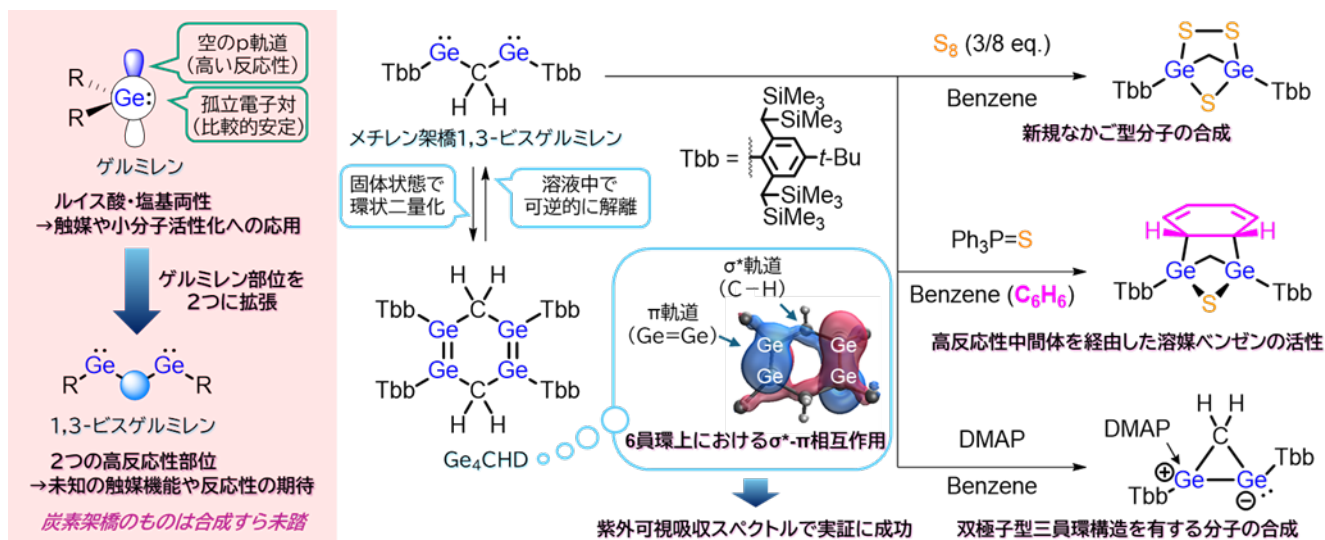


図1. ゲルミンおよび1,3-ビスゲルミンの特徴と本研究の要約

具体的には、テトラブロモ化合物 **1** に対し、還元剤^{*6}としてカリウムグラファイト (KC_8) を 4 当量作用させることで、**1** が 4 電子還元され、メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレン **2** が生成することをスペクトル測定により確認しました (図 2)。単結晶 X 線構造解析の結果、化合物 **2** は固体状態において、二分子のゲルミレン部位が互いに $\text{Ge}=\text{Ge}$ 二重結合を形成し、六員環構造を有する環状二量体 (Ge_4CHD) **3** として存在することが明らかとなりました。一方で、NMR スペクトルおよび紫外可視吸収スペクトルの解析により、溶液中ではこの二量体構造が可逆的に解離し、単量体である 1,3-ビスゲルミレン **2** との動的平衡状態にあることが示されました。さらに、環状二量体 **3** の電子構造を理論計算によって詳細に解析したところ、2 つの $\text{Ge}=\text{Ge}$ π 結合^{*7} はメチレン基の $\text{C}-\text{H}$ σ^* 結合^{*8} を介して相互作用することが示唆されました。実際に、固体状態における紫外可視吸収スペクトルにより、上述した $\sigma^*-\pi$ 相互作用の存在を実験的に証明することに成功しました。

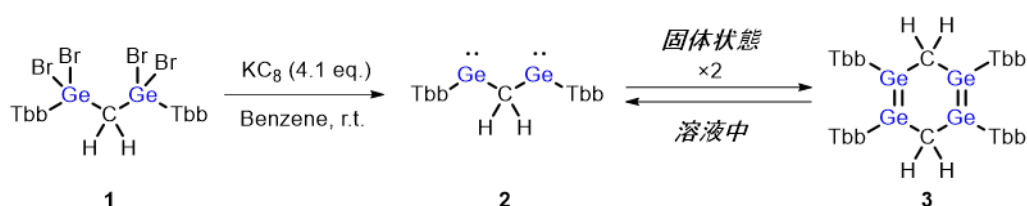


図 2. メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンの合成

続いて、得られたメチレン架橋 1,3-ビスゲルミレン **2** の反応性を検討したところ、硫黄 (S_8) との反応では、2 つのゲルマニウムと 3 つの硫黄を含む新規なかご型分子の合成に成功しました (図 1)。また、トリフェニルホスフィン sulfide ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$) との反応においては、高反応性中間体 **4** が溶媒のベンゼンを活性化することで化合物 **5** が生成することを明らかにしました (図 3)。極めて安定な分子であるベンゼンの活性化は、メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンの反応性を基盤とした典型元素触媒への応用可能性を強く示唆しています。さらに、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応では、DMAP が化合物 **2** に配位し、双極子型^{*9} 三員環構造を有する化合物を得ました (図 1)。この結果は、メチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンを出発点とした分子変換が、多様な低配位ゲルマニウム化学へと発展しうることを示しており、合成困難な未踏分子の設計に資する新たな戦略を提供するものです。

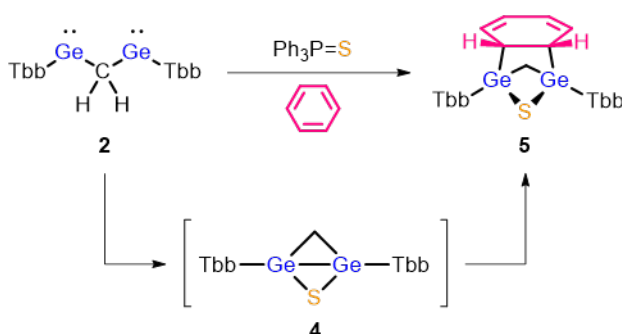


図 3. ベンゼン溶媒中におけるメチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンと $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ の反応

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、1,3-ビスゲルミレンの架橋原子として炭素 (メチレン基) を用いることで、その本質的な高反応性を引き出し、多様な化学変換を実現可能な分子プラットフォームとしての可能性を示しました。特に、環状二量体 **3** において観測された不連続な $\text{Ge}=\text{Ge}$ π 結合同士がメチレンの σ^* 軌道を介して相互作用する現象は、

重元素を含む π 電子系における新たな電子構造および分子設計の指針を提示するものです。また、近年注目されているゲルミレンの典型元素触媒としての活用を踏まえると、2つのゲルミレン部位を有する 1,3-ビスゲルミレンは、それぞれのゲルマニウム中心を反応点として活用することで、より複雑な基質の変換や反応プロセスに関与できる可能性があり、新たな典型元素触媒としての展開が期待されます。

さらに、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応により、1,3-ビスゲルミレンがさらなる低配位ゲルマニウム化合物へと誘導可能であることも確認され、重元素を活用した新規骨格の創出に向けた足がかりとなりました。今後は、これらの反応性を基盤として、2つのゲルミレン部位を活かした未踏の分子骨格の構築や、構造的・電子的に特徴のある低配位ゲルマニウム化合物の合成・単離に取り組み、重元素化学の領域をさらに拡張していく予定です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業・基盤研究(S) (19H05635)、基盤研究(B) (24K01496)、学術変革領域研究(A)「化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学の創成」(25H02026)、若手研究(22K14665)ならびに科学技術振興会 (JST)科学研究費助成事業における次世代研究者挑戦的研究プログラム (JPMJFS2123)の支援により実施されました。

<用語解説>

※1 **高周期典型元素**：有機化学においては第一および第二周期の元素を取り扱うことが多いが、第三周期以降の元素をここでは総称して高周期元素と呼ぶ。周期が高くなれば、必然的に元素の原子量は大きくなることから、「重い元素」と呼ぶこともある。また、周期表の1族・2族および13～18族の元素は「典型元素」と呼ばれる。すなわち、高周期典型元素とは、第3周期以降の1族・2族および13～18族の元素のことを指し、14族第4周期元素であるゲルマニウムもここに位置する。

※2 **低原子価化合物**：通常の酸化状態よりも低い原子価（形式的な電子数）を持つ元素からなる化合物で、特に金属や典型元素において電子が不足した状態を示す。反応性が高く、ユニークな結合様式や反応性を示すことから、新規材料や触媒開発の鍵として注目されている。

※3 **ゲルミレン**：14族第4周期元素であるゲルマニウム (Ge) が、二価の酸化状態で存在し、孤立電子対を1対有する化学種を指す。形式的には R_2Ge と表され、共有結合を2本持つ。最外殻に6個の電子しか持たない（最外殻に電子を8個持つと安定＝オクテット則）ため、高い反応性を示すとともに、独特な電子構造と反応性を持つ。

※4 **典型元素触媒**：典型元素を用いた触媒は、近年の環境調和型研究の流れを受けて、遷移金属触媒に代わるグリーンな選択肢として注目を集めている。

※5 **ヘテロ原子**：本来は、炭素と水素を除くすべての原子のことを指すが、慣用的には炭素と水素を除く非金属原子がヘテロ原子と呼ばれている。

※6 **還元剤**：他の物質に電子を与えることで、それを還元する物質。同時に自身は電子を失って酸化されるという性質を持つ。

※7 **π 軌道**：二重結合や三重結合で見られる p 軌道同士が平行に重なり合うことで形成される分子軌道のこと。

※8 **σ^* 軌道**：2つの原子軌道が逆位相で重なり合うことで生じる、反結合性の分子軌道のこと。通常、 σ^* 軌道に電子は収容されていない。本研究で合成した Ge_4CHD においては、2つの $Ge=Ge$ π 軌道に存在する電子が、 $C-H$ σ^* 軌道に流れ込むことで、特徴的な $\sigma^*-\pi$ 相互作用が発現している。

※9 **双極子**：正と負の電気の偏りが分子内にできることを意味する。この偏りは、分子の極性や反応性、物性に大きな影響を与える。

<研究者のコメント>

「研究室内外の多くの知見を融合することで、この成果にたどり着くことができました。架橋原子の違いがここまで大きな違いをもたらすとは予想していませんでしたが、典型元素化学の新たな展開に向けた重要な一歩だと感じています。今回報告した内容以外にも、1,3-ビスゲルミレンが多様な電子構造を持つ化学種や新規な反応性の創出につながることを見いだしています。引き続きその魅力を引き出していきたいと考えています」
(水畑吉行)

<論文タイトルと著者>

タイトル： Reactivity of a Methylene-Bridged 1,3-Bis(germylene) in Dynamic Equilibrium with Its Dimer
(二量体との動的平衡にあるメチレン架橋 1,3-ビスゲルミレンの反応性)

著 者： Daichi Uchida, Mariko Yukimoto, Norihiro Tokitoh, Mitsuaki Yamauchi, Hiroko Yamada, Yoshiyuki Mizuhata*

掲 載 誌： *Angewandte Chemie International Edition* DOI : 10.1002/anie.202508927