

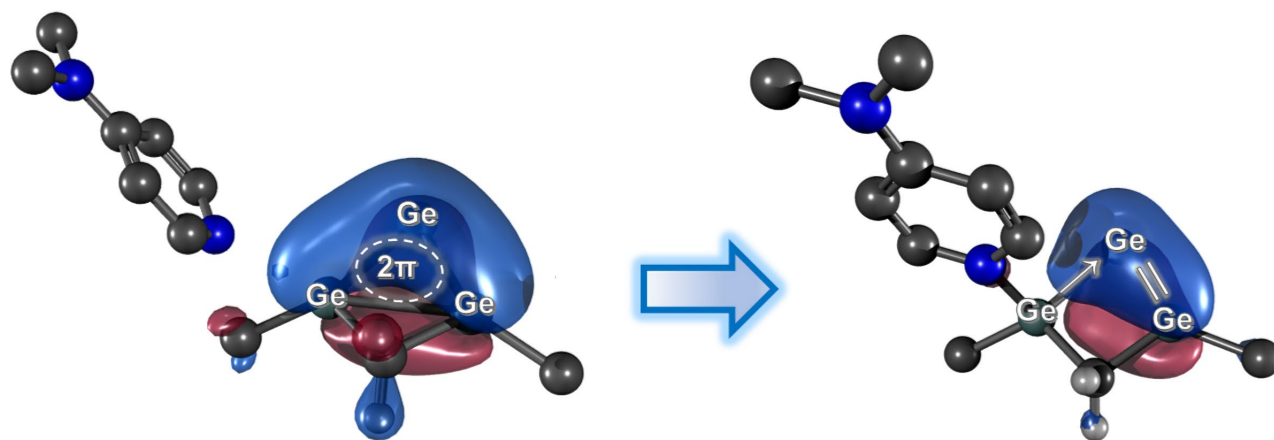
“特殊な芳香族性”を示す新しいゲルマニウム化合物の合成

—中性ホモ芳香族アレンの合成とその結合変換の実証—

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、山田容子 教授らの研究グループは、炭素と同族で、より高周期に位置するゲルマニウムを用いて“中性ホモ芳香族アレン”という新しい分子構造を創出し、これまでにない電子構造的性質を実証しました。

アレン ($R_2C=C=CR_2$) は、中央の炭素原子が2つの二重結合で両側の炭素とつながった構造を持ち、反応性や立体構造の特徴から有機化学で重要な役割を果たしています。一方、近年ではこのアレンの炭素を高周期14族元素 (Si, Ge, Sn, Pb) に置き換えた「重いアレン」の化学が盛んに開拓されており、高い反応性を活かした新しい化学が展開しています。本研究では、3つのゲルマニウム原子を導入した重いアレンを、メチレン基 ($-CH_2-$) で架橋した4員環構造に組み込むことで、3つのゲルマニウム原子の間に2電子を環状に共有して安定化する「ホモ芳香族性」を示すことを明らかにしました。さらに、塩基との反応により、近年注目される分子である末端カルベン型構造を有するゲルマニウム間二重結合化合物へと結合状態を大きく変化させることができました。これらの成果は、「ホモ芳香族性」という特異な電子構造を、14族元素のみで構成された中性分子で初めて実現するとともに、その結合変換を実証したものであり、今後の新しい主族元素 π 系分子設計の指針となると期待されます。



本研究成果は、2025年10月20日に、国際学術誌「*Chemical Science*」にオンライン掲載されました。

1. 背景

近年、高周期典型元素（「重い元素」）^{*1}が示す独自の結合様式や電子状態を活かした分子設計が注目を集めており、いわゆる「典型元素化学」が新しい化学反応や材料創製のフロンティアとして発展しています。

特に、高周期 14 族元素（ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛）は、同族の炭素よりも原子軌道が大きく、独特の結合特性を示すことから、従来の有機化学では見られない多様な構造や反応性を実現できる可能性を秘めています。その中でも、「重いアレン（ $R_2E=E=ER_2$, $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ）」と呼ばれる化合物群は、炭素のアレン（ $R_2C=C=CR_2$ ）に対応する構造をもちながら、混成軌道を形成しにくいいため直線性を失い、特異な結合様式や電子状態を示します（図 1）。こうした重いアレンは、アレンと比較してはるかに高い反応性を示し、高周期典型元素を含む新しい π 電子^{*2}系化学種として注目を集めています。さらに、重いアレンを環状骨格に組み込むことで電子状態が劇的に変化し、単原子輸送反応^{*3}など、近年関心が高まっている新しい有機反応への応用にもつながる可能性が示されています。

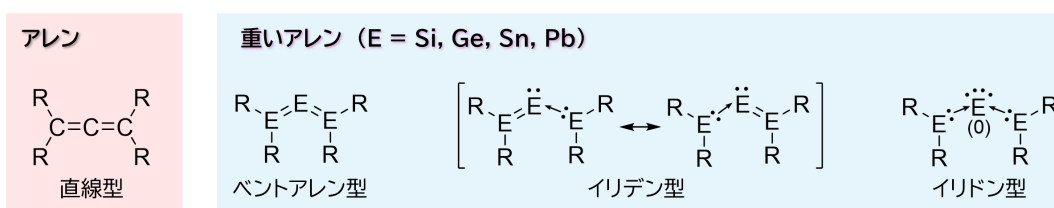


図 1. アレンおよび重いアレンの構造

これまで報告されている環状の重いアレンの多くは 5 員環構造をもっており、より小さな 4 員環構造に組み込まれた例はほとんどありませんでした。本研究では、3 つのゲルマニウム原子からなる重いアレン（ $R_2Ge=Ge=GeR_2$ ）を、メチレン基（ $-CH_2-$ ）で架橋した 4 員環骨格に導入するという分子設計を採用しました。その結果、14 族元素のみで構成されたホモ芳香族性^{*4}を示す中性の重いアレンを世界で初めて合成することに成功しました。

2. 研究手法・成果

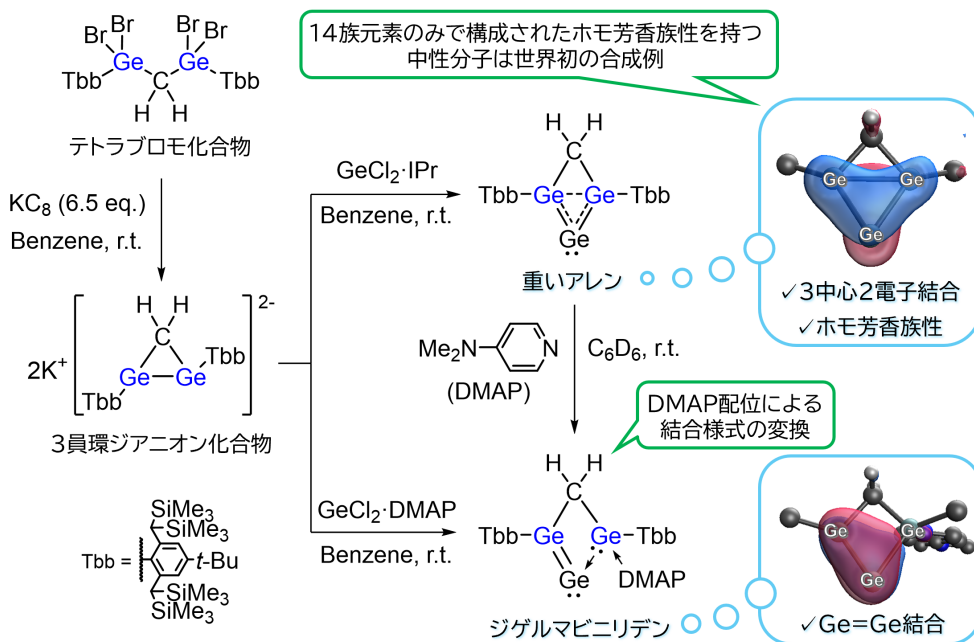


図 2. 本研究の要約

本研究では、熱的に不安定な重いアレンの安定化を目的として、かさ高い置換基である Tbb 基 [2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-tert-butylphenyl] を 2 つのゲルマニウム原子上に導入し、メチレン基で架橋された 4 員環構造内に拘束された重いアレンの合成に世界で初めて成功しました。さらに、その分子構造を詳細に解析した結果、この化合物が芳香族性を拡張した概念である「ホモ芳香族性」を示すことが実験的・理論的に確認されました。また、塩基との反応によりそのホモ芳香族性が破れ、Ge=Ge 結合を有するジゲルマビニリデンへと結合様式が変化することも見出しました。

具体的には、テトラブロモ化合物に対して還元剤^{*5}としてカリウムグラファイト (KC₈) を 6.5 当量作用させたところ、テトラブロモ化合物が 6 電子還元を受け、3 員環ジアニオン化合物を与えました (図 2)。続いて、このジアニオン化合物に二塩化ゲルマニウムの IPr 錯体^{*6} (GeCl₂·IPr) を反応させたところ、4 員環構造を有する重いアレンが赤色固体として生成しました。この化合物は単離が困難であったものの、単結晶 X 線構造解析^{*7}に適した結晶を得ることに成功し、その分子構造を明らかにしました。さらに、得られた結晶構造に基づき理論計算を組み合わせて詳細に解析した結果、本化合物が「ホモ芳香族性」を示すことがわかりました。通常の芳香族性^{*8}はヒュッケル則に従い、(4n+2)個のπ電子をもつ平面分子が該当します(典型例:ベンゼン)。ベンゼンは、単結合と二重結合が交互に並んだ 6 員環分子ですが、これらの結合は互いに共役^{*9}しているため、6 員環全体にπ電子が非局在化した構造がエネルギー的に安定化します (図 2)。これに対し、ホモ芳香族化合物では、共役が一部で途切れているにもかかわらず、π電子が空間的に橋掛けするように非局在化 (ホモ共役) することで、複数の共鳴構造^{*10}が寄与し、分子全体としてエネルギー的に安定化します (典型例: 7-ノルボルニルカチオン)。

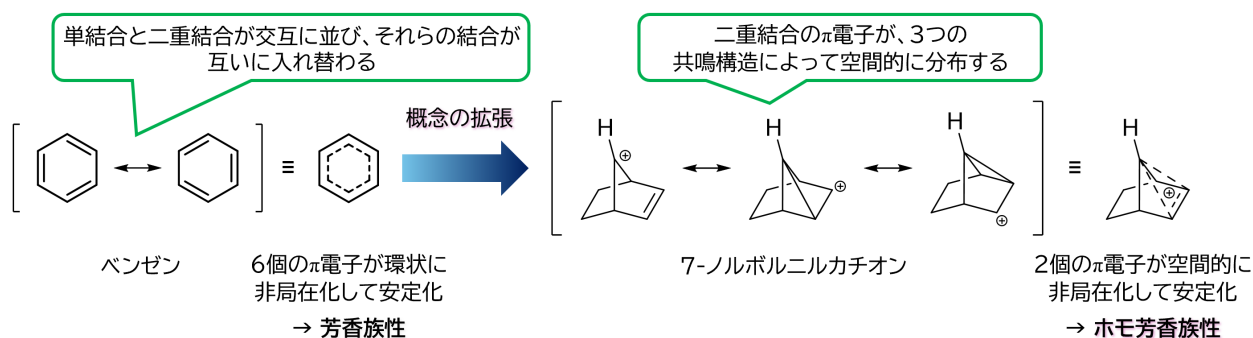


図 3. 芳香族性およびホモ芳香族性の概要

これまで、ホモ芳香族性を持つ分子のほとんどは電荷を持つものでした。特に、ゲルマニウムなどの 14 族元素のみで構成された中性分子においてホモ芳香族性を発現している例はありません。本化合物は、その初めての例であり、ホモ芳香族性化合物の新たな可能性を切り拓く成果といえます。さらに、塩基 (DMAP) との反応によりホモ芳香族性が失われ、新たにゲルミン配位型ジゲルマビニリデンが生成することを見いだしました。この生成物は、近年注目される末端カルベン型の重元素分子の一種であり、分子内でゲルミン配位を受けながら形成されるという点で、これまででないユニークな合成経路を示しています。ここでいう末端カルベンとは、置換基を持たない炭素 (または重元素) 上に、反応性の高い二価原子 (カルベン中心) が存在する構造を指します。なお、ジゲルマビニリデンは、3 員環ジアニオン化合物に対して二塩化ゲルマニウムの DMAP 錯体 (GeCl₂·DMAP) を反応させることによって生成します。ジゲルマビニリデンは黄色の固体として単離され、単結晶 X 線結晶構造解析によってその分子構造を決定しました。これらの成果は、高周期典型元素を含む新規な分子を設計するうえで重要な手がかりとなり、将来的には新しい電子材料や触媒の開発につながる可能性があります。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、メチレン基を含む4員環構造によって拘束された重いアレンが、中性分子でありながらホモ芳香族性を示すことを明らかにしました。これはこれまでに報告例のない新しい構造様式であり、高周期典型元素を含む π 電子系における新たな電子構造の可能性と分子設計の指針を提示する成果です。また、環状の重いアレンは、近年注目されている単原子輸送反応にも利用されていることから、既報の環状の重いアレンよりもさらに強く拘束された本化合物にも、その応用が期待されます。

さらに、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応により、電子構造が顕著に異なるジゲルマビニリデンへと誘導可能であることを見出しました。この変換反応は、高周期典型元素を活用した新規骨格の創出に向けた重要な足がかりとなります。今後は、これらの分子の高い反応性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^{*11}ゲルマニウム化合物の合成・単離に取り組み、典型元素化学の領域をさらに拡張していく予定です。また、芳香族性は有機化学における最も重要な概念の一つであり、芳香族性概念の拡張は、将来的な機能性 π 電子材料の開発にもつながると期待されます。

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 **π 電子**：二重結合(C=C)や三重結合(C≡C)で、原子の外側にあるp軌道(上下に広がった電子の領域)が平行に重なってできる π 結合に含まれる電子。これらの電子は分子内で広く分布し、共役や芳香族性などの性質に関与する。

※3 **単原子輸送反応**：分子の最も基本的な構成単位である原子一つ(単原子)を、ある分子から別の分子へ直接移動させる反応。

※4 **ホモ芳香族性**：芳香族性は通常、二重結合が連続的につながった(共役)環状化合物で見られる現象である。これに対しホモ芳香族性は、二重結合が途切れていても、 π 電子が空間的に相互作用することで芳香族的な安定化を示す現象を指す。

※5 **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もつ。

※6 **二塩化ゲルマニウムのIPr錯体**：IPrとは、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリ-2-イリデンの略称で、NHC(N-ヘテロ環状カルベン)に属する代表的な配位子である。NHCは電子を供与する性質(ルイス塩基性)をもち、電子が不足したルイス酸と結合して安定化させる。二塩化ゲルマニウムは2つの塩素原子をもつゲルマニウム化合物でルイス酸的な性質を示すため、IPrと容易に配位して安定な錯体を形成する。

※7 **単結晶X線結晶構造解析**：分子が三次元的に規則正しく配列した結晶にX線を照射して得られる回折像から電子分布を解析し、その情報に基づいて分子中の原子の位置を原子レベルで決定する手法。

※8 **芳香族性**：分子中の π 電子が環状に広がって非局在化し、特別な安定性を示す性質。一般に、環状 π 電子系で $(4n+2)$ 個の π 電子をもつ平面分子が芳香族性を示し（ヒュッケル則）、ベンゼンが代表例である。

※9 **共役**：二重結合と単結合が交互に並ぶことで、隣り合う二重結合の π 電子が互いに相互作用し非局在化すること。

※10 **共鳴構造**：共鳴とは、分子の中で電子が一つの結合や原子の間に固定されず、広がって存在する（非局在化している）状態を指す。このような分子では、電子の分布を一つの構造式だけで正確に表すことができないため、電子の位置が異なる複数の構造を描いて表す。これらの構造を共鳴構造（または極限構造）と呼び、実際の分子はそれらの重ね合わせ（共鳴混成体）として存在する。

※11 **低配位**：中心原子に結合する原子や配位子の数が通常より少ない状態を指し、高反応性を示すことが多い。

<研究者のコメント>

「本研究で明らかにしたホモ芳香族性を示す中性分子は、炭素では実現が難しい電子構造であり、ゲルマニウムがもつ独特の結合特性を活かすことで初めて可能になりました。炭素を中心とした従来の化学では見いだせなかった、新たな結合の可能性が高周期元素の化学には広がっていると感じています。今後も新規化合物の合成とその性質解明を通じて、高周期元素ならではの化学を切り拓いていきたいと考えています。」（内田大地）

<論文タイトルと著者>

タイトル： A neutral homoaromatic heavy allene as a platform for selective conversion to a germylene-coordinated digermavinylidene

（選択的にゲルミレン配位ジゲルマビニリデンへと変換可能な、中性のホモ芳香族性を有する重いアレン）

著者： Daichi Uchida, Hiroko Yamada, Yoshiyuki Mizuhata*

掲載誌： *Chemical Science* DOI: 10.1039/D5SC07177A