

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

2019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 (2020年3月現在 のものを記入)	在籍課程・学年・学生番号	氏名	
	<input type="checkbox"/> 博士前期課程 年 <input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 1年 (学生番号: 19RB002H)	西野龍平 印	
指導教員	所属部局・職	氏名	
	理学部・教授	箕浦真生 印	
自然・人文・社会の別	<input checked="" type="radio"/> 自然 ・ 人文 ・ 社会	個人・共同の別	<input checked="" type="radio"/> 個人 ・ 共同 名
研究課題	トリプチシル骨格を活用した重いアルキン類の創製		
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※2020年3月現在 のものを記入	在籍研究科・専攻・課程・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻・博士課程後期課程 1年	西野龍平	
研究期間	2019 年度		
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 420,000円 / (採択金額) 420,000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。)

炭素や窒素などの多重結合化合物は安定な結合であり、化学的に非常に重要な化合物として知られている。一方、これらの化合物の炭素や窒素をより高周期の元素に置き換えた重い多重結合の性質はほとんど明らかになっていないだけでなく、その合成例も限られている。特に、ケイ素やゲルマニウムなどの高周期 14 族元素の三重結合化合物である重いアルキンに関しては、ほとんど研究が行われていなかった。本研究では、その基本的な性質を明らかとすることを目的とし、研究を行った。

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。)

[ケイ素] [アルキン] [典型元素]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

高校の化学の教科書で学習するアルケン($C=C$)、アルキン($C\equiv C$)、アゾ化合物($N=N$)などの「多重結合」は安定な結合であり、有機合成で広く用いられている。また、多重結合が連なると、優れた電子的・光学的な特性を持つようになるため、材料として広く活用されている。一方で、元素周期表の高周期元素(重原子)からなる「重い多重結合」の場合は合成例すらほとんど存在せず、研究が立ち遅れている。これは、重い多重結合が極めて高い反応性を有しており、「自己多量化」を起こして分解してしまうためである。そのため、重い多重結合の研究には自己多量化を抑制する工夫が必要となる。

1981年、重い多重結合をかさ高い置換基(立体保護基)で立体保護すると、自己多量化を防げることが発見され、この手法は効果的な安定化法として使用されるようになった。立体保護基には、アルキル置換基、芳香族置換基どちらも使用できるが、アルキル基の場合は分子設計が難しく、立体保護基としてあまり使用されない傾向にあった。

アルキン($C\equiv C$)は反応性に富み、種々の試薬と反応する。近年では、アルキンを活用した官能基導入反応や、骨格形成反応が多く開発されている。そのため、アルキンの高周期類縁体である重いアルキンも、様々な骨格の原料として有用であると考えられる。しかし、重いアルキンは、重い多重結合化合物の中でも極めて反応性が高く、合成が困難とされている。そのため、研究例は非常に限られており、反応性などは不明な点が多く残されている。

現在、重いアルキンの合成には非常にかさ高い置換基やケイ素置換基による安定化が必要とされているが、立体障害や、ケイ素の電子的効果が反応に影響する可能性も考えられ、そのような影響の無い置換基、すなわちアルキル基を用いることが望ましいと言える。

これまでに、このような高反応性化学種を安定化させる新規アルキル立体保護基を開発した(トリプチルスター基)。トリプチルスター基は、剛直な骨格をベースとし、その周縁部を拡張することにより高い立体保護能を有するだけでなく、広い反応空間を確保することができるため、化合物の反応性を検討することにも使用できる。トリプチルスター基は、リンやアンチモンといった高周期 15 族元素間の多重結合化合物の安定化に非常に大きな効果を発現することを見出しており、その構造類縁体である重いアルキン類の安定化にも応用可能と期待された。

本研究では、トリプチルスター基の高い立体保護効果を活用し、重いアルキンの合成を行うことを目標とした。

■ トリプチルスター基の合成

トリプチルスター基は、トリプチル基を出発とし、すでに確立した手法に従った 3 方向への同時拡張反応を行うことで合成した。本反応による合成は、以下のような多くの利点が存在した。

- ・原料から一段階で合成を達成できる
- ・原料が容易に入手可能である
- ・非常に高い収率で目的物を与える
- ・数十グラムスケールでの大量合成が可能である

■ トリプチルスター基へのケイ素の導入とトリブロモシラン体の合成

トリプチルスター基を t -ブチルリチウムでリチオ化し、オルトケイ酸テトラメチルと反応させることによりケイ素を導入し、水素化リチウムアルミニウムを用いたヒドリド還元を行うことでトリヒドロシラン体を合成した。これを臭素化することにより、トリブロモシラン体を合成することに成功した。トリブロモシラン体は重いアルキン(ケイ素)の重要な前駆体であり、還元的カップリング反応により合成を達成することができると考えられた。

研究成果の概要 つづき**■トリブロモシランの還元反応**

得られたトリブロモシラン体の還元反応による重いアルキン(ケイ素)の合成を検討した。通常、3当量の還元剤を用いることで合成が可能であり、この手法に倣い各種条件を検討した。その結果、生成した重いアルキンが更に還元された化合物(過剰還元体)が生成した。これは、還元剤の量を6当量に増やすことで選択的に合成することが可能であった。過剰還元体の構造はX線結晶構造解析を用いて決定し、トリプチシルスター基による効果的な保護により安定化されていることがわかった。

■過剰還元体の酸化反応による重いアルキン(ケイ素)の合成

過剰還元体は、酸化する事により重いアルキンへと誘導することが可能と考えた。酸化剤として、様々なハロゲン化物を検討した。モノクロロシランやハロゲン化アリールなどを用いると、ケイ素二重結合化学種を与えるユニークな反応性を示した。また、かさ高いモノクロロシランであるトリフェニルクロロシランを用いると、期待通り酸化反応が進行し、重いアルキンが生成した。その構造はX線結晶構造解析により決定し、結合長から三重結合性があることがわかった。また、2つのトリプチシルスター基が歯車のように噛み合う様子が見られ、高い立体保護効果が発現していることがわかった。

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)

① 学術論文 1件

①-1. Fumiaki Suzuki, Ryohei Nishino, Mariko Yukimoto, Koh Sugamata, and Mao Minoura, Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 249-251.

④-1. 国際学会発表(口頭)

④-1-1. ○Ryohei Nishino, Mao, Minoura, the 14th International Conference on chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST 14), Italy, SOC4, June ,2019.

④-2. 国内学会発表(英語口頭)

④-2-1. ○Ryohei Nishino, Mao Minoura, the 100th CSJ Annual Meeting (Chiba), 3G3-35, March 2020.

④-3. 国内学会発表(口頭)

④-3-1. ○西野龍平, 箕浦真生, 第46回有機典型元素化学討論会(愛媛)、O-12, 2019年12月.

④-4. 国内学会発表(ポスター)

④-4-1. ○西野龍平, 箕浦真生, 第30回基礎有機化学討論会(大阪)、2P130, 2019年9月.

④-4-2. ○西野龍平, 箕浦真生, 第23回ケイ素化学協会シンポジウム(宮崎), P01, 2019年11月.

④-4-3. ○西野龍平, 柳沢大地, 菅又功, 猪原英樹, 山本和俊, 箕浦真生, 第100回日本化学会春季年会(千葉), 2PB-062, 2020年3月.

④-4-4. ○長谷川晃央, 西野龍平, 箕浦真生, 第100回日本化学会春季年会(千葉), 2PB-057, 2020年3月.

④-4-5. ○張炎華, 西野龍平, 箕浦真生, 第100回日本化学会春季年会(千葉), 2PB-063, 2020年3月.