

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

2021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 (2022年3月現在 のものを記入)	在籍課程・学年		氏名
	<input type="checkbox"/> 博士前期課程 年 <input checked="" type="checkbox"/> 博士後期課程 3年		西野龍平
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	<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	未来型分子構築法を駆使した新規ケイ素材料の創製		
研究組織 (研究代表者 ・共同研究者) ※2022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・3年		西野龍平
研究期間	2021 年度		
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 400,000円 / (採択金額) 400,000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。)

近年、ケイ素を含む化合物には大きな関心が集まっており、学術的、また産業的にも重要な位置を占めると期待される。しかし、ケイ素多重結合化合物の化学はあまり進展しておらず、その潜在的な有用性にも関わらず、研究が後れている。これは、ケイ素の骨格を形成する方法が極めて少ないためであり、特に、ケイ素の二重結合化合物は、合成法が2種類しか存在せしない。申請者はこの課題を解決するべく、新しいケイ素の骨格を構築する手法の開発に取り組み、これを用いて新たなケイ素化合物の合成を検討した。ケイ素二重結合のアニオン性化合物を開発し、これを未踏ケイ素化合物合成への応用を検討した。

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。)

[化学結合] [二重結合] [シリコン]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

アルケン、アルキン、ベンゼンなどの多重結合化合物は有機化学の分野で広く用いられ、近年ではこれらの結合からなる π 電子共役系が幅広く活用されている。一方、炭素をより高周期の元素(ケイ素(Si)等)に置き換えた「重い多重結合」の研究は殆ど行われていなかった。これは、重い多重結合が非常に高い反応性を有し、適切な安定化なしでは自発的に多量化し、分解してしまうためである。一方で、第二周期元素とは異なる反応性や、優れた光、電子物性を示すことも明らかになってきており、大きな興味を持たれている。

また、近年ケイ素材料が大きな注目を集めている。特に、複数のケイ素の単結合からなるオリゴシランや、ケイ素を含む不飽和五員環化合物シロールは特異な共役系による優れた物性を発現するため、盛んに研究されている。そのため、ケイ素間多重結合化合物を共役系に組み込み、活用することができれば π 電子共役系の化学の幅を大きく広げることができる。しかし、ケイ素ケイ素結合の形成反応は大きく限られており、ケイ素の多重結合の構築法に至っては2種類しかない。このため、ケイ素の多重結合に関する研究は大きく後れており、化学結合の性質そのものも不明な点が多く存在する。さらに、有機化学(炭素の系)では一般的に知られる骨格であっても、ケイ素では合成例が存在しないといったこともあり、ケイ素の多重結合の活用はまだまだ発展途上段階にあるのが現状である。ケイ素化学の発展のためには、ケイ素骨格構築反応、特にケイ素二重結合骨格の構築法を開発することが急務となっている。

本研究では、ケイ素化学の発展に資するべく、ケイ素二重結合の自在骨格構築法の開発と、これを用いた新規ケイ素化合物の合成を行うことを目的として研究を行った。

■ケイ素二重結合負電荷化合物の性質解明

ケイ素二重結合の骨格構築法確立のためには、幅広い骨格へと適用可能な共通の原料を開発することが最適と考え、開発に取り組んだ。その結果、ケイ素二重結合化学種のアニオン種が目的を達成可能な試薬として利用可能なことを見出した。また、このアニオン種はこれまで研究例のほとんどない化合物であり、性質は全くの未知であった。本化合物について詳細な性質検討を行うことで、基礎化学的な視点だけでなく、合成化学的な視点において大変重要な知見になると考えられる。一般的に、アニオン性化合物は、カウンターカチオンによって性質が変化する。そこで、カウンターカチオン交換反応を行い、新たに2種類の誘導体を得た、すべての誘導体の構造はX線結晶構造解析により決定し、また、NMRを始めとする各種スペクトル測定や理論計算も行った。その結果、ケイ素のアニオン性の強さに応じて性質が系統的に変化することを見出した。すなわち、ケイ素のアニオンはリンと等電子構造であり、ケイ素ケイ素二重結合のアニオン種の結合の様子は、ケイ素のアニオン性が強くなるに応じてリンの結合様式と似た状態になっていく。本結果は、ケイ素二重結合のアニオン種の性質を明らかにすることに加え、高周期元素の多重結合の様式を体系化することにつながる結果として位置づけることができる。

■柔軟で広い保護空間を有するケイ素二重結合アニオン種の合成

ケイ素の多重結合化合物の合成は、結合を安定化するために導入する立体保護基が大きな鍵を握っており、ケイ素に導入できるユニットの数、ケイ素骨格の形状、分子の利用目的(反応、物性測定など)によって、要求される立体保護基の大きさが変わる。そのため、冗長性の確保として、立体保護基のバリヤーエーションを増やしておくことが肝要と考えられる。先に、ケイ素の二重結合のアニオン種の安定化のために開発した立体保護基は、設計通り高い保護能を発揮した。この立体保護基は、非常に大きな構造を有するため、大きなケイ素骨格へ適用した際には立体的な課題が発生することも想定される。そこで、立体保護基にスペーサーを挟むことでケイ素部位により大きな空間を確保することを検討した。

研究成果の概要 (つづき)

先に確立した合成手法では合成ができなかったため、再度反応条件を検討した。50 を超える条件の試行の結果、目的のケイ素二重結合のアニオン種を合成することに成功した。スペーサーを挟むため、保護効果が減少すると想定されたものの、得られた化合物は非常に安定であり、室温、固体状態においては全く分解せず、不活性ガス雰囲気下では保存することが可能なほどであった。この驚異的な安定性は、その分子設計の有効性を実験的に裏付ける結果となっている。

さらに、本化合物に関して X 線結晶構造解析を行い、その構造を直接観測することにも成功した。構造を観察すると、高反応性のケイ素二重結合部位は、立体保護基によって包み込まれるように保護される様子が見て取れた。この保護効果が高い安定性に反映されていると考えられる。また、ケイ素二重結合部位周辺に大きな空間が存在していることも見て取ることができ、立体的な問題を克服可能になるものと考えられる。

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。

① 雑誌論文

R. Nishino, M. Minoura, Synthesis of Dialkyl-Diphosphenes and -Distibenes that Bear Extended Triptycyl Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2919.

④ 学会発表 (全て口頭発表、発表者に○)

○ Ryohei Nishino, Mao Minoura, "Synthesis and Reaction of the Disilene Dianion Bearing Bulky Aliphatic Substituents", 19th International Symposium on Silicon Chemistry (online), P154, 6th July, 2021

○ 西野龍平, 箕浦真生, トリプチシルメチル骨格を有する安定なジシレンジアニオンの合成, 第 31 回基礎有機化学討論会 (オンライン), 1B03, 2021 年 9 月.

○ 西野龍平, 箕浦真生, ジシレンジアニオンの合成と構造, 第 48 回有機典型元素化学討論会 (オンライン), OA-38, 2021 年 12 月, RSC Chemical Communication Prize (47 件中 2 位)

○ 寺床優花, 西野龍平, 箕浦真生, ヘキサメチルトリプチシル基を有するハロシラン類の合成と反応, 第 48 回有機典型元素化学討論会 (オンライン), OB-61, 2021 年 12 月.

○ Ryohei Nishino, Mao Minoura, Properties of Dimetallene Dianions Based on Triptycyl framework, 102 th CSJ annual meetings (online), J202-4am-05, March 2021.

○ 若狭優惟, 西野龍平, 箕浦真生, 橋頭位にアルキル鎖を導入した拡張トリプチシル基を有するジアルキルゲルミレンの合成, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン), K4-3am-15, 2022 年 3 月