

**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**

**2017年度研究成果報告書**

<b>研究科名</b>	立教大学大学院	理学研究科	化学専攻
<b>研究代表者</b> (2018年3月現在のものを記入)	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻 博士課程後期課程3年	行本万里子	印
<b>指導教員</b>	所属・職名	氏名	
	理学部化学科・教授	箕浦真生	印
<b>自然・人文・社会の別</b>	自然・人文・社会	<b>個人・共同の別</b>	個人・共同名
<b>研究課題</b>	新規アルキル立体保護基を活用した未踏分子群の合成： 高反応性ケイ素-硫黄不飽和結合への応用		
<b>研究組織</b> (研究代表者・共同研究者) ※2018年3月現在のものを記入	在籍研究科・専攻・学年	氏名	
	理学研究科・化学専攻 博士課程後期課程3年	行本万里子	
<b>研究期間</b>	2017年度		
<b>研究経費</b> (1円単位)	(支出金額) 500,000円 / (採択金額) 500,000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。)

自己多量化反応や大気中で酸化、加水分解反応などで失活しやすい単寿命化学種は高反応性化学種と呼ばれており、未解明の化学結合や反応性を有していることから、合成化学における標的分子となっている。これら高反応性化学種の化学は嵩高い置換基の開発に伴って発展してきた。本研究では、嵩高くアルキル立体保護基として利用できるトリプチシルメチル基、トリプチシル\*メチル基を設計、合成し、その立体保護能を評価するとともに、高反応性化学結合に直接 CH<sub>2</sub> 基を有する高反応性ケイ素化学種：ジシレンの合成と性質解明を行った。

**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。)

[立体保護] [高反応性ケイ素化学種] [ ]

## 研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

新規アルキル立体保護基：トリプチシルメチル基を高反応性ケイ素化学種へ応用し、その立体保護能の評価を行った結果、重要な高反応性中間体であるシリレンが非常に高反応性であることがわかった。特に、トリプチシルメチル基のベンゼン環のC-H結合への挿入反応が起こることが主要な失活過程であった。そこで、この副反応を抑制するために、トリプチシルメチル基のベンゼン環周辺を修飾し、保護能を向上させた嵩高い置換基：トリプチシル\*メチル基を新たに設計・合成した。

重要な出発原料となるブロモメチルトリプチセン\*は、対応する9-ブロモメチルトリプチセンを用いたフリーデルクラフツ反応によって合成した。フリーデルクラフツ反応は効率よく進行し、トリプチシル基の3枚の芳香環を一気に拡張することに成功した。

また、トリプチシル\*メチル基の立体保護能を評価するべく、シリレンを経由するテトラアルキルジシレンの合成を行った。トリプチシル\*メチル基を導入したジブロモシランを、カリウムグラファイトを用いて還元すると、対応するテトラアルキルジシレンが高収率で得られた。トリプチシルメチル基を用いた場合にみられたシリレンが失活する副反応による生成物は確認されず、トリプチシル\*メチル基を用いたことで立体保護効果を向上できていることがわかった。最終的にX線結晶構造解析によって得られたテトラアルキルジシレンの構造を決定し、選択的にシス体のみが生成していることがわかった。また、ケイ素間結合長は2.223(1) Åであり、一般的なケイ素-ケイ素二重結合長の範囲内(2.14~2.26 Å)であった。さらに、それぞれのトリプチシル骨格は歯車のように噛み合っており、この噛み合いによりSi=Si部分が効果的に保護されていることが明らかになった。溶液中においても、テトラアルキルジシレンは単一成分で観測され、トランス体への異性化反応は全く観測されなかった。また、テトラアルキルジシレンは300 °C以上まで加熱しても分解せず、熱的に非常に安定であるが、空気中では容易に酸化されるため、トリプチシル\*メチル骨格により立体保護と反応空間の両方の供給ができていることがわかった。

研究成果の概要 つづき

※ この(様式 2)に記入の成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A 4 縦型横書き 1 枚・自由様式)を添付すること。

**研究発表** (研究によって得られた研究経過・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。)

- 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 1) M. Yukimoto, M. Minoura, “The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyldisilene”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *inpress*, DOI: 10.1246/bcsj.20170422. [Selected Paper (優秀論文賞) 選出]

2) M. Yukimoto, R. Nishino, F. Suzuki, M. Ishihara, K. Sugamata, M. Minoura, “Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as an Aliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid”, *Chem. Lett.*, *inpress*. DOI: 10.1246/cl.171230.

④ 1) ○ M. Yukimoto, M. Minoura, “Synthesis and Reaction of A Stable Disilene Bearing Triptycylmethyl Frameworks”, *12th International Conference on Heteroatom Chemistry*, O56, Canada, June 2017.

2) ○ M. Yukimoto, M. Minoura, “Synthesis of a Stable Disilene Having Bulky CH<sub>2</sub> Substituents on the Si=Si Double Bond”, *the 18th International Symposium on Silicon Chemistry in conjunction with the 6th Asian Silicon Symposium*, PO-119, China, August 2017. [the Second Silicon Youth Spring Prize 受賞]

3) ○ 行本万里子, 箕浦真生, 「安定なテトラアルキルジシレンの合成と構造」, 第 28 回基礎有機化学討論会, 1P063, 福岡, 2017 年 9 月. [ポスター賞 受賞]

4) ○ M. Yukimoto, M. Minoura, “Kinetic Stabilization of Highly Reactive Group 14 Elements Compounds Utilizing Triptycyl Framework”, 日本化学会第 98 春季年会, 3G5-37, 千葉, 2018 年 3 月.