

## 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

## 2020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 (2021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 2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	○自然・人文・社会		個人・共同の別	○個人・共同名	
研究課題	ケイ素多重結合を鍵としたケイ素骨格自在構築法の確立と未踏 $\pi$ 共役分子の創製				
研究組織 (研究代表者・共同研究者) ※2021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・2年		西野龍平		
研究期間	2020年度				
研究経費 (1円単位)	(支出金額) 250,000円 / (採択金額) 250,000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。)

有機ケイ素化合物は、その特異な性質から物性面・材料化学から大きな注目を集めている。ケイ素の不飽和結合(Si=Si)で構成される化合物にも大変興味を持たれているものの、合成法が限られているため、その研究は炭素のものと比較して非常に少なく開発が望まれている。本研究は、最近我々が開発した有用な Si=Si 結合導入試薬を活用し、Si 共役系自在構築手法の開発を目的とした。近年ケイ素材料の需要は急速に高まっており、本研究に取り組むことにより有機ケイ素化学のみならず、化学産業へ大きな一石を投じることに繋がる。

## 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] [多重結合] [ $\pi$ 共役化合物]

**研究成果の概要** (図・グラフ等は使用しないこと。)

C=C、C≡C などの炭素の多重結合は、 $\pi$  電子がもたらす反応性や物性から化学において重要な位置を占める。また近年、高周期元素(Si, P など)の多重結合の研究が進み、性質が明らかにされてきた。特にケイ素の多重結合は周期表で炭素の真下に位置するが、狭い HOMO-LUMO ギャップやケイ素の大きな  $\sigma$  軌道により炭素の多重結合にないユニークな性質を示し、基礎化学のみならず、物質化学の観点からも注目されている。

現在までに、ジシレン(Si=Si)や Si≡Si 等のケイ素の多重結合がもつ性質については研究が行われているものの、 $\pi$  共役系への導入など、これを活用する研究は大きく遅れている。研究が遅れている原因として、ケイ素多重結合形成反応がほとんど知られていないことがある。研究が遅れている原因として、ケイ素多重結合形成反応がほとんど知られていないことがある。多重結合形成反応は、ハロシランの還元的カップリング程度しかない。またこの手法には、アルカリ金属等を用いる過酷な条件、化合物毎の基質合成と反応条件の検討が必要といった問題がある。

2004 年及び 2007 年に、ジシレンのモノアニオンとハロゲン化物の反応による置換基導入反応が報告されている。この手法を活用することで、共通の原料から様々なジシレンへ誘導できると考えた。この際、モノアニオンでは一方向への拡張に限られるものの、ジアニオン種を用いることで幅広いジシレンの合成に適用できると考えた。

本研究では、ジアニオンを鍵とした新規なケイ素  $\pi$  共役系構築法の開発を目的とする。

今までの研究において、ジアニオンにヨードベンゼンを作用させると、フェニル基が導入されたジシレンを与えることを見出している。本反応を用いることにより、Si=Si 結合を含む多様な  $\pi$  共役系、ゆくゆくはベンゼンやポリエンなどの未踏ケイ素  $\pi$  共役骨格を構築し、その構造や物性を系統的に調査することでケイ素  $\pi$  共役系の基礎構築ができると考えた。

**■ ジアニオンへの置換基導入反応の確立**

申請段階において、ジアニオンをハロゲン化物と反応させることで、各種置換基が導入されたジシレンを与えることを見出している。この反応に関して、条件の確立を行うべく、反応条件を検討した。ジアニオンは、一般的に非常に反応活性であり、空気中の湿気や酸素によって瞬時に分解するほどである。そのため、ハロゲン化物との反応においても、反応が複雑化することも多く、反応性のコントロールが必要とされた。ヨードベンゼンとの反応を基本反応とし、温度や濃度、試薬の加え方や攪拌の方法に至るまで、様々な角度から条件を検討した結果、この標準反応に関し、定量的に目的化合物が生成する条件を見出すことに成功し、置換基導入反応の基本条件を確立することができた。

**研究成果の概要 (つづき)****■ ケイ素置換基の導入**

先に確立した条件を応用し、ケイ素置換基の導入を検討した。ジアニオンに各種クロロシランを作用させると、対応するジシレンを与えた。原料となるジアニオンは、空気や水と容易に反応するほど不安定であるが、副生成物を与えることなく穏やかに反応が進行した。また、ジクロロシランとの反応では、環状の骨格を与えるなど、ハロゲンの数により形成する骨格が決まることが分かった。トリフェニルクロロシランといった立体的に導入できないものの場合、置換反応ではなく酸化反応が進行し、ケイ素間三重結合化合物を与えた。

**■ トランスメタル化反応**

炭素のアニオン種の場合、カウンターカチオンの違いにより、反応性が異なることが知られている。目的の骨格によっては、アニオン性試薬の反応性を落とすことが要求される場合も想定されると考え、カウンターカチオンの交換を行った。原料となるカリウム置換体に対し、アルカリ金属ハロゲン化物やアルカリ土類金属ハロゲン化物を作用させると、トランスメタル化反応が進行し、金属交換されたジアニオンが生成した。

**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)

④-1. 国内学会発表(英語口頭)

④-1-1. ○Ryohei Nishino, Mao Minoura, the 101st CSJ Annual Meeting (Online), A10-3pm-07, March 2021.

④-2. 国内学会発表(口頭)

④-2-1. ○西野龍平, 箕浦真生, 第24回ケイ素化学協会シンポジウム(オンライン), 2A, 2020年11月 (最優秀講演賞)

④-2-2. ○西野龍平, 箕浦真生, 第47回有機典型元素化学討論会(オンライン), O-21, 2020年12月.

④-2-3. ○西野龍平, 長谷川晃央, 箕浦真生, 日本化学会第101春季年会(オンライン), A10-1am-15, 2021年3月.

④-2-4. ○西野龍平, 若佐優惟, 箕浦真生, 日本化学会第101春季年会(オンライン), A10-1am-16, 2021年3月.

④-3. 国内学会発表(ポスター)

④-3-1. ○西野龍平, 長谷川晃央, 箕浦真生, 第47回有機典型元素化学討論会(オンライン), P-29, 2020年12月.

④-3-2. ○西野龍平, 寺床優花, 箕浦真生, 日本化学会第101春季年会(オンライン), P03-2pm-20, 2021年3月.