

平成30年 9月20日

若手研究者海外挑戦プログラム報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

受付番号 201880169

氏名 南陽平

(氏名は必ず自署すること)

若手研究者海外挑戦プログラムによる派遣を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。
なお、下記記載の内容については相違ありません。

記

1. 派遣先: 都市名 エドモントン (国名 カナダ)
2. 研究課題名 (和文) : 芳香族置換 2 価ゲルマニウムヒドリドの合成と性質解明および新規ナノ粒子合成への展開
3. 派遣期間: 平成30年 6月 1日 ~ 平成30年 8月31日 (92日間)
4. 受入機関名・部局名: University of Alberta, Department of Chemistry
5. 派遣先で従事した研究内容と研究状況 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

2 価ゲルマニウムヒドリドは高い反応性を持つ中間体である。その不安定さから、単離には安定化を必要とするが、2 価ゲルマニウムヒドリドはゲルマニウムナノ粒子の合成の前駆体(*Nanoscale*, **2015**, *7*, 2241.)やカルボニル基のヒドロホウ素化の触媒 (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3028.) として働くことが報告されている。今回、容易に合成可能な 2 価ゲルマニウムジアルコキシドを前駆体として用いて、不安定なゲルマニウムジヒドリド (GeH_2) の系中発生とその応用について研究を行った。

2 価ゲルマニウムジアルコキシドとして $\text{Ge}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ 錯体の合成は、市販の原料から 2 ステップ 89% 収率、さらに後処理はろ過による精製のみで得ることができた。これは強力な塩基を用いる従来の方法 (*Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1067.) よりも簡単かつ高効率である。この $\text{Ge}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ に対し、2 当量の HBpin を作用させると、オレンジ色の沈殿が生成した。この沈殿物の IR および Raman スペクトルから Ge-H 結合と Ge-Ge 結合の存在が確認できた。これは系中で GeH_2 が発生したことを示唆する。THF を溶媒として用いた場合、HBpin を加えると溶液の色が赤色に変化した。動的光散乱 (DLS) から粒子径を求めると、10 nm 程度の値を示した。同様の反応を、アルキン存在下で行うことで表面修飾されたゲルマニウムナノ粒子の合成を目指した。様々なアルキン類を検討した結果、*N,N*-ジメチルプロパルギルアミン存在下、高温条件で表面修飾ゲルマニウムナノ粒子または末端修飾オリゴゲルマンが生成したと予想される結果を得た。また、 $\text{Ge}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ を用いた不飽和結合のヒドロホウ素化を検討した。その結果、カルボニル化合物のヒドロホウ素化は進行し、さらにアルデヒドのヒドロホウ素化は触媒量の $\text{Ge}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ で進行した。続いて、アルケンおよびアルキンのヒドロホウ素化を目的に様々な基質や反応条件を検討したが反応は進行しなかった。

6. 研究成果発表等の見通し及び今後の研究計画の方向性 (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

これらの研究結果をもとに、引き続き Rivard group で研究される予定である。Ge(O'Bu)₂ 錯体の新規合成法を確立できた。この結果については錯体の応用とともに学術論文として発表される予定である。

ゲルマニウムナノ粒子の合成に関しては、合成法の指針を示すことができた。今後は、生成物の同定および物性測定を行い、その性質を明らかにする。同定は、X 線光電子分光 (XPS) や動的光散乱によって行う。また、アルキンの種類を変えることで、その性質を変化させることができると予想される。そのため、より幅広いアルキンの種類を検討することで自在に性質を調整可能なゲルマニウムナノ粒子の合成につながると期待できる。さらに、今回得た表面修飾ゲルマニウムナノ粒子は空气中で安定に扱えたため、材料科学分野での応用も可能である。

合成が簡単なゲルマニウム塩でも有機合成に十分応用可能であることが分かった。Ge(O'Bu)₂ を用いたカルボニル基のヒドロホウ素化は効率良く進行することを明らかにできたため、今後は基質適用範囲の拡大を検討する。基質の電子的および立体的な変化が収率にどのような影響を与えるか明らかにする。この結果は、合成容易な触媒前駆体を用いたヒドロホウ素化反応として学術論文や学会において発表される予定である。また、他の不飽和結合のヒドロホウ素化反応への応用が今後検討される。残念ながら、アルキンなどの炭素-炭素多重結合のヒドロホウ素化は進行しなかったが、今後は配位子の添加や温度条件を検討し目的の達成を目指す。派遣先である Rivard group は様々な配位子を持つ 2 価ゲルマニウムヒドリド錯体の合成について知見を有する。そのため、今後は他の配位子を持つゲルマニウムヒドリド錯体を触媒として用いたアルキンのヒドロホウ素化が検討される。

7. 本プログラムに採用されたことで得られたこと (1/2 ページ程度を目安に記入すること)

海外で研究を行うために必要な手順に慣れることができた。留学し現地で学ぶための準備を進める段階から帰国するまで未経験のことばかりで非常に刺激的であった。渡航前から海外の研究者と直接連絡を取り合い、研究の準備を進めるのはもちろんのこと、海外で生活する準備や長期滞在の手続きなどの経験からも学ぶことが多かった。今後、海外で研究する機会があれば、研究活動の準備を円滑に進めることができる知識を得た。

英語で研究を進める能力と他分野の化学の知識を得ることができた。アルバータ大学での研究内容は自分の専門分野とは異なる点が多かったため、実際のところ苦勞することもあった。特に、化合物の物性測定や同定法などに馴染みのないものが多かったため、アルバータ大学の職員や学生に使い方を指導してもらった機会が頻繁にあった。測定機器を使うには正しい知識が必要になるが、全て英語を使ったコミュニケーションであったため、完全に理解するまで時間がかかってしまうこともあった。研究室における議論も、自分の専門分野とは異なる化学に関する内容が多かった。しかし、馴染みのなかった化学や分析方法を学ぶことができただけでなく、研究を進めるために必要な英語能力も身に付けることができる貴重な機会であったと感じている。研究内容に関して海外の研究者と議論することや、学生や職員の研究発表に参加する機会も多くあったため、最先端の化学の知識を得るとともに、ネイティブスピーカーのプレゼンテーションにおける英語に触れることもできた。

また、研究活動以外にもカナダの独特な文化の中で生活できたことは貴重な経験であった。カナダで出会った人々はほとんどがカナダ以外の出身であり、それぞれ異なる文化を持っていた。このような多様性の中で生活した経験は日本では得難いものである。

海外の研究室やその国の生活を体験できたことはもちろん、現地で研究している学生や職員、自分と同じように日本から来た留学生など、様々な人々と交流することができた。現地の日本人研究者と良い関係性を築けただけでなく、英語能力が不十分ながらも海外に多くの友人を得ることができた。