戦略的創造研究推進事業 研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」 (ACT-C)

研究課題「シリル置換芳香族化合物の機能と物性」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月~平成30年3月

研究代表者: 久新 荘一郎 (群馬大学大学院理工学府、教授)

目次

§	1. 研究実施の概要	(2)
	(1)実施概要	
	(2)顕著な成果	
§ :	3. 研究実施体制	(3)
	(1)研究体制について	
	(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況につい	て
§.	4. 研究実施内容	(4)
§ (6. 成果発表等	(12)
	(1)原著論文発表	
	(2)その他の著作物	
	(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表	
	(4)知財出願	
	(5)受賞•報道等	
	(6)成果展開事例	
§	7. 研究期間中の活動	-(23)
-	(2)主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	•

§1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では次のようにシリル置換芳香族化合物の発光性、液晶性、色素としての機能性の研究を行い、シリル基が芳香族化合物にどのような効果を及ぼすかを検討した。その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 9-フェニル-9,10-ジシラトリプチセンが室温りん光を示すことを見出した。また、その発光機構を明らかにした。
- 2) シリル基を側鎖とする p-テルフェニル系液晶では、ケイ素 炭素結合の分極によって分子間相互作用が働き、ミセルを形成する。このミセルが立方最密充填をしてキュービック相を示す。
- 3)シリル置換テトラフェニルポルフィリンやシリル置換テトラフェニルクロリンががんの光線力学療法の増感 色素として有用であることがわかった。また、ジチエノシロールの 2,6 位にかさ高いアリール基が置換す ると、アリール基は直交しているにもかかわらず、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルに影響を及 ぼすことを見出した。
- 4)アントラセンの Birch 型シリル化によって、シリル基を一度に 6 個導入できることを見出した。また、導入したシリル基の官能基変換によって、多様なシリル置換アントラセンの合成法を開発した。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 液晶の分子配列に及ぼすシリル基の効果の解明

液晶の側鎖としては、長鎖のアルコキシ基やアルキル基が用いられてきた。シリル基はこれまで側鎖として用いられてこなかったが、ケイ素原子上に置換基を 3 個まで導入できるので、従来の側鎖とは異なる効果を及ぼすことが期待される。本研究ではシリル基を側鎖とする *p*-テルフェニル系液晶の研究を行い、ケイ素原子上の側方置換基における Si-C 結合の分極によって分子間相互作用が働くことを見出した。その結果、分子がミセルを形成し、これが立方最密充填をしてキュービック相を示すことを明らかにした。

2. かさ高いアリール基が置換したジチエノシロールの光吸収、発光の特性

 π 電子系に置換したアリール基が直交すると、共役が途切れ、電子的効果を及ぼさないことが知られている。ジチエノシロールの2,6位にかさ高いアリール基を置換すると、アリール基は直交しているにもかかわらず、HOMO における σ - π +共役と LUMO における σ *- π *+共役によって紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルに影響を及ぼすことを見出した。なお、この研究は Asian J. Org. Chem. の表紙に採用された。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. シリル置換テトラフェニルポルフィリンやシリル置換テトラフェニルクロリンを増感剤とするがんの光線力学療法の開発

がんの光線力学療法に用いる増感剤としてシリル置換テトラフェニルポルフィリンおよびシリル置換テトラフェニルクロリンを合成した。これらの化合物の一重項酸素生成の量子収率(0.72 および 0.82)は非常に高く、増感剤として有望である。実際に、がん組織をもつマウスにシリル基をもたない類似体を投与してがん組織に光を照射すると、治癒効果は非常に小さいが、シリル置換テトラフェニルポルフィリンを投与したときは、がん組織がほぼ消滅することがわかった。

§ 3. 研究実施体制

- (1)研究体制について
- ① 「久新」グループ

研究代表者: 久新 荘一郎 (群馬大学大学院理工学府、教授)研究項目

- ・室温りん光を示す 9.10-ジシラトリプチセンの研究
- ・シリル基を側鎖とするキュービック液晶の研究
- ・高感度機能性色素の合成と物性の検討
- ・芳香族化合物にシリル基を導入する新しい方法の開発

参画した研究者の数 (研究員 3名、学生 13名)

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

「高感度機能性色素の合成と物性の検討」について、群馬大学の平塚浩士学長、群馬大学大学院理工学府の堀内宏明准教授、群馬大学生体調節研究所の竹内利行教授(現名誉教授)、秋田県立大学生物資源科学部の穂坂正博教授との共同研究を行っている。「シリル基を側鎖とするキュービック液晶の研究」については、JNC 株式会社の後藤泰行取締役常務執行役員(現代表取締役社長)に今後の液晶研究の方向性について、産業技術総合研究所の吉田 勝グループ長にキュービック相についてアドバイスをいただいた。X線小角散乱は株式会社リガクの谷口やよいさん、高崎量子応用研究所先端機能材料研究部の前川康成部長、趙 躍博士、吉村公男博士に測定していただいた。

§ 4. 研究実施内容

研究項目1(群馬大学 久新グループ)

①研究のねらい

9-フェニル-9,10-ジシラトリプチセンの室温りん光の発光機構を明らかにし、それを基に高効率室温りん光化合物の分子設計を行う。

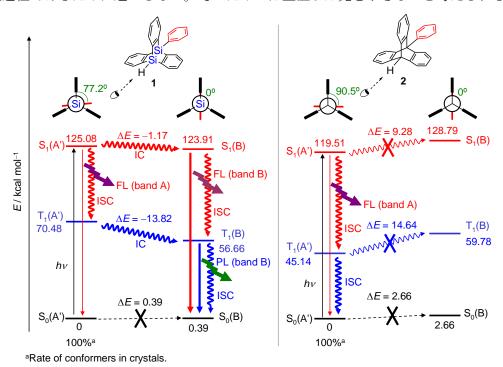
②研究実施方法

9-フェニル-9,10-ジシラトリプチセンの室温りん光を理論計算とX線結晶構造解析によって解析した。 ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§2.と関連します)と得られた成果

9-フェニル-9,10-ジシラトリプチセン 1 は結晶中では 9 位のフェニル基が 9,10-ジシラトリプチセン のベンゼン環の一つと 77.2°の二面角をなす $S_0(A')$ の状態で存在しているが、この結晶を光照射して 励起一重項状態 $S_1(A')$ にすると、 $T_1(A')$ または $S_1(B)$ を経由して、フェニル基が回転して二面角が 0° になった励起三重項状態 $T_1(B)$ から室温りん光が放射されることがわかった。また、X 線結晶構造 解析から、1 は結晶中で 9 位のフェニル基が回転する余地があることがわかった。



一方、炭素類似体 2 では励起一重項状態 $S_1(A')$ から $S_1(B)$ への回転または $T_1(A')$ から $T_1(B)$ への回転は吸熱過程であるために起こらない。そのため 2 は室温りん光を示さないと考えられる。



④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果 特になし。

研究項目2 (群馬大学 久新グループ)

①研究のねらい

シリル基を側鎖とするキュービック液晶の構造と物性の解明を行う。

②研究実施方法

シリル置換 p-テルフェニル系液晶のケイ素原子上の側方置換基が液晶相にどのような影響を及ぼすかを DSC、偏光顕微鏡、X 線小角散乱によって調べた。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§2.と関連します)と得られた成果

我々はペンチルシリル基をもつp-テルフェニル誘導体3がスメクチック液晶となることを以前に報告した。ケイ素原子上の水素原子をメチル基に順次、置換していくと、化合物4は同様にSmA

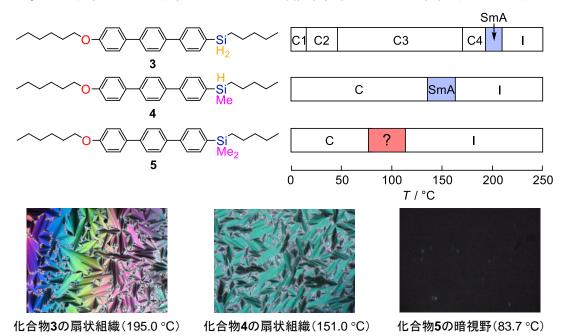


図1. 化合物 3~5 の相転移と液晶相の偏光顕微鏡観察.

相を示すが、化合物 5 の液晶相は通常の X 線回折で反射を示さず、偏光顕微鏡では暗視野になる (図 1)。本研究では化合物 5 の液晶相がどのようなものかを調べた。

X線小角散乱と密度の測定から、化合物 5 がキュービック液晶であることがわかった。すなわち、分子がミセルを形成し、これが立方最密充填をしてキュービック相を示す(図 2)。この化合物はケイ素原子上の二つのメチル基のため分子がくさび形になり、head-to-tailと head-to-head の分子配列が考えられるが、理論計算の結果からケイ素原子とメチル基の間の Si-C 結合が大きく分極しているため、分子間で静電的相互作用が働き、head-to-head の分子配列をとると考えられる(図 3)。

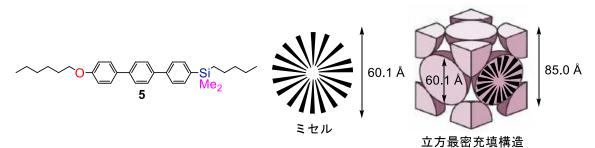


図2. 化合物5のミセルとキュービック相の構造.

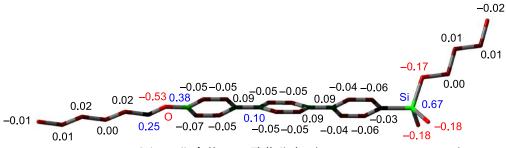


図 3. 化合物 5 の電荷分布 (B3LYP/6-31G(d)レベル).

次に化合物 5 のケイ素原子上のメチル基をエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基に置換した化合物の DSC の結果を図 4 に示す。

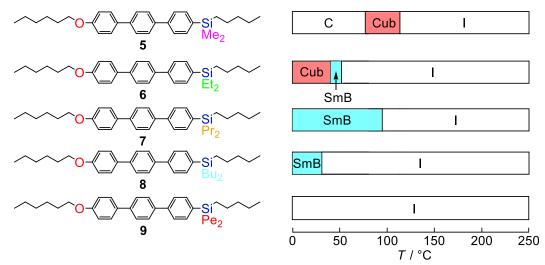
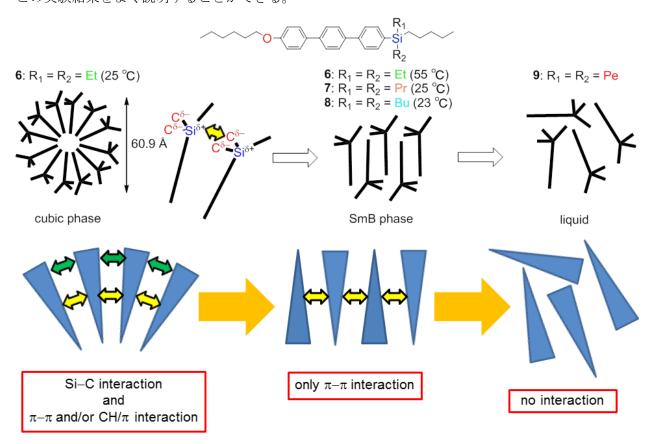


図 4. 化合物 5~9 の相転移.

化合物 6 ではキュービック相が 5 より低温側に現れ、それを加熱すると SmB 相を示す。キュービック相が低温になるのは、エチル基の立体障害でミセル中の分子間距離が広がり、p-テルフェニル部分の分子間相互作用が弱くなるためと考えられる。Sm 相の層間隔は X 線小角散乱から 31.2 Åと求められ、これは分子の長軸に相当する。ミセルを形成しているくさび形分子が SmB 相の平行な分子配列をとるためには、分子配列が head-to-head から head-to-tail に変化する必要がある。

この結果は次のように説明される(図 5)。ミセルを形成しているときの head-to-head の分子配列では、p-テルフェニル部分の π - π 相互作用、CH/ π 相互作用の他、Si-C 結合の分極による相互作用が働き、head-to-head 構造を保持している。これを加熱すると、まず Si-C 結合の分極による相互作用が切断され、p-テルフェニル部分の相互作用のみが残って head-to-tail の分子配列になり、SmB 相を形成する。さらに加熱すると、p-テルフェニル部分の相互作用も切断され、液体になる。このように、Si-C 結合の分極による相互作用と p-テルフェニル部分の相互作用の段階的切断を考えると、この実験結果をよく説明することができる。



化合物 7 と 8 ではもはやキュービック相は現れず、SmB 相のみを示す(図 4)。ケイ素原子上のプロピル基やブチル基の立体障害が大きく、head-to-head の分子配列をとろうとすると、分子間距離が広がり過ぎ、p-テルフェニル部分の相互作用が働かず、ミセルを保持できないと考えられる。一方、head-to-tail 配列をとると、p-テルフェニル部分の分子間距離が小さくなり、SmB 相を保持できると考えられる。化合物 9 のように側方置換基がペンチル基になると、SmB 相における分子間距離がさらに広がり、p-テルフェニル部分の相互作用が働かず、SmB 相を保持できなくなると考えられる(図 5)。

これまでの本研究の結果をまとめると図 6 のようになる。ケイ素原子上の側方置換基が二つとも水素原子あるいは水素原子とメチル基が一つずつの場合は、分子が棒状構造をとるので平行に配列し、SmA 相を示す。側方置換基が二つともメチル基の場合は、分子構造がくさび形になり、p-テルフェニル部分の相互作用と Si-C 結合の分極による相互作用が働く。そのためhead-to-head 構造をとり、ミセルを形成する。側方置換基がさらにかさ高くなると Si-C 結合の分極による相互作用が切断され、分子が head-to-tail で配列して SmB 相を示すが、さらにかさ高くなると p-テルフェニル部分の相互作用も切断され、液晶相を示さなくなる。<優れた基礎研究としての成果 1>

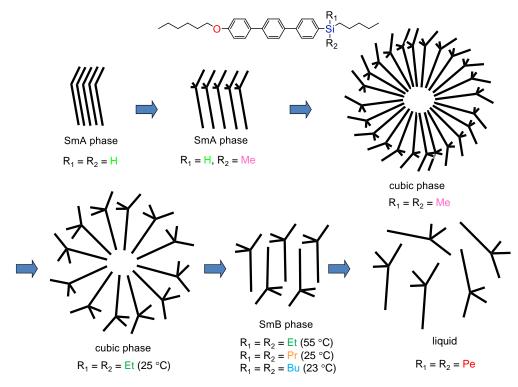


図 6. シリル置換 p-テルフェニル系液晶の相転移における側方置換基の効果.

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果 これまでの有機ケイ素化学では、Si-C 結合の分極による分子の自己組織化は全く想定されていなかった。 そのため、本研究の結果は Si-C 結合の性質という有機ケイ素化学における基礎について、再検討、再認 識が必要であることを示している。具体的な研究内容については上の③に示した通りである。

研究項目3 (群馬大学 久新グループ)

①研究のねらい

がんの光線力学療法に用いる増感剤として、シリル置換テトラフェニルポルフィリンとシリル置換テトラフェニルクロリンを用いて、従来の増感剤より優れた特性が見られないか検討した。 ②研究実施方法

シリル置換テトラフェニルポルフィリンとシリル置換テトラフェニルクロリンを増感剤とする一

重項酸素生成の量子収率を求めた。また、がん組織をもつマウスにこれらの増感剤を投与して光線力学療法を行い、がん組織の体積の経時変化を調べた。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§2.と関連します)と得られた成果がんの光線力学療法に用いる増感剤として化合物 10 を合成した。化合物 10 の一重項酸素生成の量子収率(0.72)は関連化合物 11~13 より高く、増感剤として有望である。実際に、がん組織をもつマウスに化合物 11 を投与してがん組織に光を照射すると、治癒効果は非常に小さいが、化合物 10 を投与したときは、がん組織がほぼ消滅することがわかった。

5,10,15,20-テトラキス(4'-トリメチルシリルフェニル)クロリン **17** はがんの光線力学療法の増感剤として期待される化合物である。この化合物の紫外可視吸収スペクトルを測定し、関連化合物 **14** ~**16** と比較した。化合物 **17** では 653 nm(ε 46000)に強い吸収帯が観測され、分子吸光係数は **16** の 7.5 倍であり、増感剤として有望である。<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果 1>

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果機能性色素としてのシリル置換芳香族化合物の研究の一つとして、2,6 位にかさ高いアリール基が置換したジチエノシロールを合成し、その光吸収、発光特性を調べた。化合物 18a と 18b のかさ高いアリール基はジチエノシロールに対してほぼ直交した構造に固定されているにもかかわらず、紫外可視吸収スペクトルの最長波長吸収極大は 18c より 20 nm 程度の長波長シフトをし、分子吸光係数は約 2 倍に増加する。これは 18a と 18b の HOMO において、ベンゼン環の炭素 – 炭素結合の σ 軌道とジチエノシロールの π 軌道が σ - π 共役をしており、LUMO では σ *- π *共役が働いているためであることがわかった(図 8)。

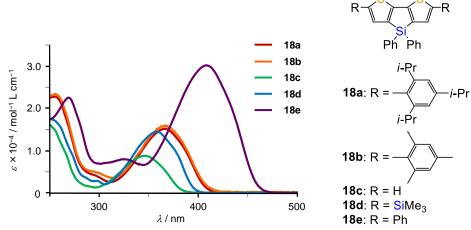


図7. 化合物 18a~e の紫外可視吸収スペクトル (クロロホルム中, 室温).

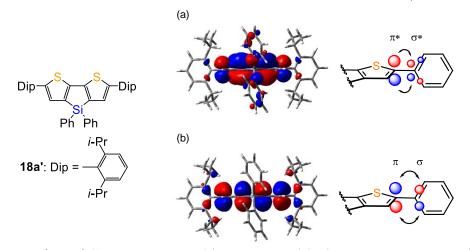


図 8. モデル化合物 18a'の LUMO (a) と HOMO (b) (B3LYP/6-31G(d)レベル).

化合物 18a、18b の蛍光スペクトルの波長は 18c より 30~45 nm 長波長シフトしており、蛍光量子収率は 18c の 0.66 から 0.77 (18a)、0.74 (18b) に向上することがわかった (図 9、表 1)。一方、自由回転しているフェニル基の場合 (18e) では共役効果のために蛍光スペクトルの波長は 18c より 77 nm も長波長シフトするが、蛍光量子収率は向上が見られなかった。図 7 のように 18e の最長波長吸収帯の振動子強度は 18a~c よりかなり大きく、蛍光量子収率の結果は予想と異なっている。

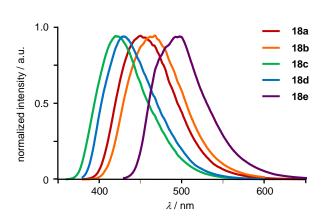


表 1. 化合物 18a~e の蛍光パラメータ

化合物	$\lambda_{\rm f}$ / nm	$arPhi_{ m f}$	$\tau_{\rm S}$ / ns
18a	450	0.77	4.6
18b	465	0.74	3.9
18c	420	0.66	7.0
18d	430	0.80	5.0
18e	497	0.66	2.6

図 9. 化合物 18a~e の蛍光スペクトル (クロロホルム中, 室温).

この理由を明らかにするために、モデル化合物を用いて理論計算を行った(図 10)。励起一重項 状態では 18e"のフェニル基はジチエノシロールと共平面になるため、共役によって励起一重項状態 のエネルギーが低下するが、18a"ではアリール基が直交するため、励起一重項状態の安定化が起こ らない。その結果、18a"の基底状態と励起一重項状態のエネルギー差は大きく、熱的失活が抑制され、蛍光量子収率が大きくなると考えられる。以上のことから、 π 電子系と直交しているアリール基はフェニル基と異なる電子的効果を及ぼすことが初めて明らかになった。なお、この研究は Asian J. Org. Chem. の表紙に採用された。 <優れた基礎研究としての成果 2>

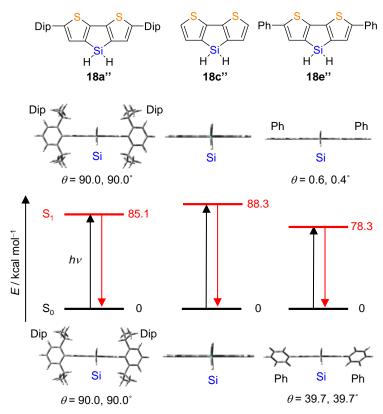


図 10. 化合物 **18a**"、 \mathbf{c} "、 \mathbf{e} "の \mathbf{S}_0 および \mathbf{S}_1 状態の最適化構造とエネルギー(HF/6-31+G(2d,p)および CIS/6-31+G(2d,p)レベル). θ はジチエノシロールとアリール基のなす二面角.

研究項目4(群馬大学 久新グループ)

①研究のねらい

従来の芳香族 Grignard 試薬や芳香族リチウム試薬とクロロシランのカップリングに代わる、芳香族化合物にシリル基を導入する新しい方法を開発する。

②研究実施方法

アントラセンなどの芳香族化合物の Birch 型シリル化と芳香族化によって、シリル置換芳香族化合物を合成する。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§2.と関連します)と得られた成果 芳香族化合物にシリル基を導入する新しい方法として、アントラセンにリチウムとクロロトリメチルシランを反応させることによって、一度に6個のトリメチルシリル基を導入できることを見出した。この生成物を還元することによって、従来の合成法では得られない1,3-ジシリルアントラセン19を合成することができた。

化合物 19 のハロゲン化を検討したところ、NBS を用いると 1 位のシリル基を選択的に臭素化できることがわかった。これを用いて薗頭カップリングや鈴木-宮浦カップリングをすると、1 位に種々のアルキニル基や芳香環を導入した 3-シリルアントラセンを合成することができた。

SiMe₃
NBS
NBS
SiMe₃

$$R=-Ph$$
, Ph

また、化合物 **19** にフッ化物イオンを作用させると、1 位のシリル基を攻撃し、生成したアニオン種(または五配位ケイ素中間体)とベンズアルデヒドの反応によって、1 位にアルコール部位をもつ 3-シリルアントラセンを合成することができた。

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果上の 6 個のトリメチルシリル基を導入する反応に触媒量のピレンを添加すると、反応時間が短縮され、収率もかなり向上することがわかった。また、クロロシランの Wurtz 型カップリングに触媒量のピレンを添加すると、反応時間が大幅に短縮されることを見出した。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 21件】

- 1. Ken-ichiro Kanno, Yumika Maemura, Naotaka Kobayashi, and Soichiro Kyushin, "Synthesis of Silyl-Substituted Anthracene Derivatives via Birch-Type Silylation", Chem. Lett., vol. 42, pp. 112–114, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.112).
- 2. Shintaro Ishida, Kyohei Otsuka, Yuki Toma, and Soichiro Kyushin, "An Organosilicon Cluster with an Octasilacuneane Core: A Missing Silicon Cage Motif", Angew. Chem., Int. Ed., vol. 52, pp. 2507–2510, 2013 (DOI: 10.1002/anie.201208506).
- 3. Yuki Toma, Takayoshi Kuribara, Takuya Iizuka, Hideo Nagashima, and Soichiro Kyushin, "Synthesis, Structure, and Electronic Properties of Benzohexasilabicyclo[2.2.2]octene", Chem. Lett., vol. 42, pp. 250–252, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.250).
- 4. Takayoshi Kuribara and Soichiro Kyushin, "1,1,3,3-Tetra-*tert*-butyl-2,2-diisopropyl-4,4-diphenylcyclotetrasilane", Acta Crystallogr., Sect. E, vol. 69, p. o149, 2013 (DOI: 10.1107/S160053681205074X).
- 5. Takayoshi Kuribara, Shintaro Ishida, Takako Kudo, and Soichiro Kyushin, "Microwave-Assisted Efficient One-Pot Synthesis of 9-Phenyl-9,10-disilatriptycene and Its Bridgehead Functionalization", Organometallics, vol. 32, pp. 2092–2098, 2013 (DOI: 10.1021/om301170r).
- 6. Yuki Toma, Kyohei Otsuka, and Soichiro Kyushin, "anti-2,2,3,3,6,6,7,7,10,10,11,11,14,14,15,-15-Hexadecamethyl-2,3,6,7,10,11,14,15-octasilapentacyclo[10.4.2.2^{4,9}.0^{5,8}.0^{13,16}]icosa-1(17),-4,8,12(18),13(16),19-hexaene", Acta Crystallogr., Sect. E, vol. 69, p. o341, 2013 (DOI: 10.1107/S1600536813002584).
- 7. Yusuke Sunada, Ryohei Haige, Kyohei Otsuka, Soichiro Kyushin, and Hideo Nagashima, "A Ladder Polysilane as a Template for Folding Palladium Nanosheets", Nature Commun., vol. 4, pp. 3014/1–7, 2013 (DOI: 10.1038/ncomms3014).
- 8. Ken-ichiro Kanno, Yuka Niwayama, and Soichiro Kyushin, "Selective Catalytic Monoreduction of Dichlorooligosilanes with Grignard Reagents", Tetrahedron Lett., vol. 54, pp. 6940–6943, 2013 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.10.050).
- 9. Akihiro Tsurusaki, Chisato Iizuka, Kyohei Otsuka, and Soichiro Kyushin, "Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene", J. Am. Chem. Soc., vol. 135, pp. 16340–16343, 2013 (DOI: 10.1021/ja409074m).
- 10. Hiroaki Horiuchi, Masahiro Hosaka, Hiroyuki Mashio, Motoki Terata, Shintaro Ishida, Soichiro Kyushin, Tetsuo Okutsu, Toshiyuki Takeuchi, and Hiroshi Hiratsuka, "Silylation Improves the Photodynamic Activity of Tetraphenylporphyrin Derivatives in Vitro and in Vivo", Chem. Eur. J., vol. 20, pp. 6054–6060, 2014 (DOI: 10.1002/chem.201303120).
- 11. Soichiro Kyushin, Yuta Saito, Kimio Yoshimura, Hiroaki Horiuchi, and Hiroshi Hiratsuka, "Synthesis and Properties of 5,10,15,20-Tetrakis(4'-trimethylsilylphenyl)chlorin", Heteroatom Chem., vol. 25, pp. 514–517, 2014 (DOI: 10.1002/hc.21232).
- 12. Soichiro Kyushin, Keisuke Ichikawa, Yu Koyama, Hiroyuki Shiraiwa, Hiroshi Ichikawa, Kiyohito Okamura, and Kenji Suzuki, "Studies on the Detailed Structure of Poly(dimethylsilylene)", Organometallics, vol. 33, pp. 6298–6304, 2014 (DOI: 10.1021/om500264u).
- 13. Akihiro Tsurusaki, Makoto Koganezono, Kyohei Otsuka, Shintaro Ishida, and Soichiro Kyushin, "Two Pentasilahousanes Fused Together", Chem. Eur. J., vol. 20, pp. 9263–9266, 2014 (DOI: 10.1002/chem.201403375).
- 14. Akihiro Tsurusaki, Jun Kamiyama, and Soichiro Kyushin, "Tetrasilane-Bridged Bicyclo[4.1.0]heptasil-1(6)-ene", J. Am. Chem. Soc., vol. 136, pp. 12896–12898, 2014 (DIO: 10.1021/ja507279z). (Synfacts で紹介された(Synfacts, vol. 10, No. 12, p. 1267, 2014.)。)
- 15. Kyohei Otsuka, Naozumi Matsumoto, Shintaro Ishida, and Soichiro Kyushin, "An Isolable Radical Anion of an Organosilicon Cluster Containing Only σ Bonds", Angew. Chem., Int. Ed., vol. 54, pp. 7833–7836, 2015 (DOI: 10.1002.anie.201500523).

- 16. Akihiro Tsurusaki and Soichiro Kyushin, "The Radical Anion of Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene", Chem. Eur. J., vol. 22, pp. 134-137, 2016 (DOI: 10.1002/chem.201504449).
- 17. Ken-ichiro Kanno, Yumi Aikawa, and Soichiro Kyushin, "Ruthenium-Catalyzed Alkoxylation of a Hydrodisilane without Si–Si Bond Cleavage", Tetrahedron Lett., vol. 58, pp. 9-12, 2017 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.11.073).
- 18. Akihiro Tsurusaki, Yu Koyama, and Soichiro Kyushin, "Decasilahexahydrotriquinacene and Decasilaisotwistane: σ Conjugation on a Bowl Surface", J. Am. Chem. Soc., vol. 139, pp. 3982-3985, 2017 (DOI: 10.1021/jacs.7b00250). (表紙に採用された。Spotlights で紹介された (J. Am. Chem. Soc., vol. 139, p. 4583, 2017.)。)
- 19. Akihiro Tsurusaki, Atsushi Kobayashi, and Soichiro Kyushin, "Synthesis, Structures, and Electronic Properties of Dithienosiloles Bearing Bulky Aryl Groups: Conjugation between a π-Electron System and "Perpendicular" Aryl Groups", Asian J. Org. Chem., vol. 6, pp. 737-745, 2017 (DOI: 10.1002/ajoc.201700058). (表紙に採用された。)
- 20. Akihiro Tsurusaki, Keisuke Yoshida, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Structures of Lithium Alkoxytris(dimethylphenylsilyl)borates", Dalton Trans., vol. 46, pp. 8705-8708, 2017 (DOI: 10.1039/c7dt00395a). (内表紙に採用された。)
- 21. Yusuke Sunada, Nobuhiro Taniyama, Kento Shimamoto, Soichiro Kyushin, and Hideo Nagashima, "Construction of a Planar Tetrapalladium Cluster by the Reaction of Palladium(0) Bis(isocyanide) with Cyclic Tetrasilane", Inorganics, vol. 5, pp. 84/1-12, 2017 (DOI: 10.3390/inorganics5040084).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

- 1. 久新荘一郎 (分担執筆), 現代ケイ素化学, pp. 93-104, pp. 257-266, 2013.
- 2. 久新荘一郎 (分担執筆), 炭素とケイ素の元素化学, pp. 17-30, 2014.
- 3. 久新荘一郎, 石田真太郎, 津留﨑陽大, 大塚恭平, 有機ケイ素クラスター研究の最近の進展, Organomet. News, pp. 45–50, 2014.
- 4. Soichiro Kyushin, Shintaro Ishida, Akihiro Tsurusaki, and Kyohei Otsuka, "Effect of Ring Sizes of Cyclooligosilanes on Construction of Organosilicon Clusters", 有機合成化学協会誌 (Special Issue in English), vol. 72, pp. 1290–1297, 2014.
- 5. Soichiro Kyushin, "Organosilicon Synthesis for Construction of Organosilicon Clusters", in "Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds", Herbert W. Roesky, Ed., Academic Press, London, chapter 37, 2016.
- 6. Soichiro Kyushin, "Organosilicon Clusters", in "Organosilicon Compounds: From Theory to Synthesis to Applications", Vladimir Ya. Lee, Ed., Elsevier, Amsterdam, chapter 3, 2017.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 7件、国際会議 5件)

- 1. Soichiro Kyushin, Kyohei Otsuka, Yuki Toma, and Shintaro Ishida, "Anionic Rearrangement of Silicon Skeletons of Organosilicon Clusters", Cambodian Malaysian Chemical Conference, Siem Reap, Cambodia, 2012.10.19.
- 2. 久新荘一郎, 有機ケイ素クラスター研究の最近の進展, 近畿化学協会有機金属部会平成25年度第3回例会, 札幌, 2013年11月19日.
- 3. 久新荘一郎, ポリシランの合成, 構造, 性質に関する最近の研究の進展, 第 86 回千葉地域活動高分子研究交流講演会, 市原, 2014年6月10日.
- 4. Shintaro Ishida, Akihiro Tsurusaki, Kyohei Otsuka, Yuki Toma, Chisato Iizuka, and Soichiro Kyushin, "Organosilicon Clusters Containing Octasilacuneane and Hexasilabenzvalene Skeletons", 17th International Symposium on Silicon Chemistry, Berlin, Germany, 2014.8.4.
- 5. Soichiro Kyushin, "Unique Structures and Properties of Organosilicon Clusters", 3rd International Conference on Chemical Bonding, Kauai, USA, 2015.7.5.

- 6. 久新荘一郎, 有機ケイ素クラスターの化学, 第 48 回有機金属若手の会 夏の学校, 高島, 2015 年 7 月 14 日.
- 7. 久新荘一郎, 石田真太郎, 津留﨑陽大, 大塚恭平, シリコン半導体のモデルとしての有機 ケイ素クラスターの化学, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 2015年9月13日.
- 8. 久新荘一郎,有機ケイ素クラスターの化学,第 26 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会,日立,2015年 11月 27日.
- 9. 久新荘一郎, 有機ケイ素クラスターの化学, 平成 27 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2015年12月5日.
- 10. Soichiro Kyushin, "Recent Advances in the Chemistry of Organosilicon Clusters", lecture in Shandong University, China, 2016.4.26.
- 11. Soichiro Kyushin, Yu Koyama, and Akihiro Tsurusaki, "First Bowl-Shaped σ-Conjugated Oligosilane", 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, Jinan, China, 2017.8.13.
- 12. 久新荘一郎, 有機ケイ素クラスターに関する最近の研究, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10 月 27 日.

② 口頭発表 (国内会議 51件、国際会議 1件)

- 1. 菅野研一郎, 小林尚高, 津留崎陽大, 久新荘一郎, Birch 型シリル化によるアントラセン のポリシリル化反応, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 23 日.
- 2. 栗原崇好,石田真太郎,久新荘一郎,黄海翔,堀内宏明,平塚浩士,工藤貴子,結晶状態で室温りん光を示す 9-フェニル-9,10-ジシラトリプチセンの異常発光挙動,日本化学会第 93 春季年会,草津,2013年3月24日.
- 3. 廣瀬 聖, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 9,9-ジアルコキシ-9-シラフルオレンの合成, 光物性及び反応, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 25 日.
- 4. 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, シクロペンタシラン縮環へキサシラベンズバレンの合成と性質, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 25 日.
- 5. 今井晴菜,安澤英輝,石田真太郎,岩本武明,久新荘一郎,1,1'-ビ(2,2,4,4-テトラ-tertブチル-3,3-ジメチルシクロテトラシラニリデン)の合成,構造,性質,日本化学会第 93 春季年会,草津,2013年 3月 25日.
- 6. 秋葉勇樹,津留崎陽大,久新荘一郎,オクタシラキュビルアニオンからオクタシラキュネイルアニオンへの骨格転位,日本化学会第93春季年会,草津,2013年3月25日.
- 7. 秋葉勇樹, 津留崎陽大, 久新荘一郎, オクタシラキュネイルアニオンと求電子剤の反応, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 25 日.
- 8. 藤間佑樹, 栗原崇好, 飯塚琢哉, 永島英夫, 久新荘一郎, ベンゾヘキサシラビシクロ [2.2.2]オクテンの合成, 構造, 電子的性質, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 25 日
- 9. Ken-ichiro Kanno, Yumika Maemura, Naotaka Kobayashi, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Introduction of Silyl Groups on Anthracene via Birch-Type Silylation", 15th Asian Chemical Congress, Singapore, 2013.8.22.
- 10. 津留崎陽大, 秋葉勇樹, 久新荘一郎, "オクタシラキュネイルアニオンの合成, 構造, 反応性", 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 2013年9月7日.
- 11. 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, "シクロペンタシラン縮環へキサシラベンズバレンの合成, 構造, 性質", 第60回有機金属化学討論会, 東京, 2013年9月12日.
- 12. 菅野研一郎, 喜多 光, 久新荘一郎, "Birch 型シリル化によるアントラセンへのシリル 基の付加反応", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014年 3 月 28 日.
- 13. 津留崎陽大, 久新荘一郎, "シクロオリゴシラン縮環トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの合成, 構造, 性質", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014年 3 月 28 日.
- 14. 楢原慎二,津留崎陽大,久新荘一郎,"オクタシラキュネアンとオクタシラキュバンの間の熱および光異性化反応",日本化学会第94春季年会,名古屋,2014年3月28日.
- 15. 神山 潤, 津留崎陽大, 久新荘一郎, "1,1,2,2-テトラクロロシクロヘキサシランの還元反応", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 28 日.
- 16. 小山 遊, 津留崎陽大, 久新荘一郎, "分枝構造をもつオリゴシランビルディングブロッ

- クの合成", 日本化学会第94春季年会,名古屋,2014年3月28日.
- 17. 設楽大介, 菅野研一郎, 久新荘一郎, "還元的シリル化を用いた 9,10-ジアルキニルアントラセンの立体選択的変換反応", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 28 日.
- 18. 津留崎陽大,安澤英輝,小金園 誠,今井晴菜,大塚恭平,石田真太郎,岩本武明,久新荘一郎,1,1-ジクロロ-および1,1,3-トリクロロシクロテトラシランの還元的二量化,第25回基礎有機化学討論会,仙台,2014年9月8日.
- 19. 吉田圭佑, 津留崎陽大, 久新荘一郎, リチウムアルコキシトリス(ジメチルフェニルシリル)ボラートの合成と構造, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26 日.
- 20. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 遷移金属触媒を用いたヒドロオリゴシランの官能 基化反応, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26 日.
- 21. 小山 遊, 津留崎陽大, 久新荘一郎, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26 日.
- 22. Akihiro Tsurusaki, Jun Kamiyama, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of Tetrasilane-Bridged Bicyclo[4.1.0]heptasil-1(6)-ene", 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26 日.
- 23. 楢原慎二,津留崎陽大,久新荘一郎,オクタシラキュネアンからオクタシラキュバンへの熱異性化反応における中間体の捕捉,日本化学会第95春季年会,船橋,2015年3月26日. 24. 小林篤史,津留崎陽大,久新荘一郎,1,1-ジクロロシクロペンタシランの合成,日本化学会第95春季年会,船橋,2015年3月26日.
- 25. 喜多 光, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 多環式芳香族化合物を用いた還元的シリル化反応の活性化, 日本化学会第95春季年会, 船橋, 2015年3月27日.
- 26. 久新荘一郎,南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,シリル置換 *p* テルフェニルの液晶相の構造解析,第 26 回基礎有機化学討論会,松山,2015 年 9 月 24 日. 27. 菅野研一郎,喜多 光,富岡伴幸,久新荘一郎,還元的シリル化反応を用いた置換アセン類の合成,日本化学会第 96 春季年会,京田辺,2016 年 3 月 25 日.
- 28. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,1,1,2,2-テトラ-tertブチル-3,3,4,4-テトラクロロシクロテトラシランのカップリング反応,日本化学会第 96 春季年会,京田辺,2016 年 3 月 25 日.
- 29. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1-位に官能基をもつシクロペンタシランの合成, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 2016 年 3 月 25 日.
- 30. 南波健史, 大塚恭平, 根岸佑馬, 菅野研一郎, 石田真太郎, 久新荘一郎, シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 2016年3月26日.
- 31. 相川友美, 井野実咲, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 触媒的官能基化反応を用いた非対称置換オリゴシランの合成, 日本化学会第96春季年会, 京田辺, 2016年3月26日.
- 32. 久新荘一郎,小林篤史,津留崎陽大,種々の官能基をもつシクロペンタシランを前駆体とする有機ケイ素クラスターの合成,第27回基礎有機化学討論会,広島,2016年9月2日.
- 33. 久新荘一郎,小山 遊,津留崎陽大,デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質,第43回有機典型元素化学討論会,仙台,2016年12月10日.
- 34. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 様々なヒドロオリゴシランを用いた, ケイ素ーケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 日本化学会第97春季年会, 横浜, 2017年3月17日.
- 35. 野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合を切断しないアルキンのルテニウム触媒 Z-選択的ヒドロシリル化反応, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017年3月17日.
- 36. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位に変換可能な官能基をもつラダーオリゴシランの合成,日本化学会第97春季年会,横浜,2017年3月18日.
- 37. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 日本化学会第97春季年会, 横浜, 2017年3月18日.
- 38. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1-位に官能基をもつシクロペンタシランを用いる ケイ素クラスターの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日.
- 39. 津田隼輔, 久新荘一郎, 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日.

- 40. 南波健史, 久新荘一郎, 極性基を導入したシリル置換 *p*テルフェニルの液晶相の構造解析, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日.
- 41. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 第28回基礎有機化学討論会, 福岡, 2017年9月9日.
- 42. 津田隼輔, 久新荘一郎, 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成, 第 44 回有機典型元素化学討論会, 東京, 2017 年 12 月 7 日.
- 43. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, テトラクロロシクロオリゴシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 21 日.
- 44. 津田隼輔, 久新荘一郎, 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元によるポリヒドロオリゴシランの合成, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 21 日.
- 45. 関澤拓也, 久新荘一郎, 吉村公男, 前川康成, 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性, 日本化学会第98春季年会, 船橋, 2018年3月21日.
- 46. 野村龍之介,上田好紀,田中陵二,久新荘一郎,松本英之,ラダーオリゴシランのジアニオンの生成,日本化学会第98春季年会,船橋,2018年3月21日.
- 47. 鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 温和な条件下で進行する種々のジヒドロジシラン類の不均化反応, 日本化学会第98春季年会, 船橋, 2018年3月21日.
- 48. 小倉寛道, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ケイ素クラスター前駆体としての 1,1,4,4-テトラクロロテトラシランの合成, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 21 日.
- 49. 梶間啓佑, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応を用いた種々のビス(アルケニル)テトラおよびヘキサシランの合成と構造, 日本化学会第98春季年会, 船橋, 2018年3月21日.
- 50. 小林征央, 久新荘一郎, オクタハロシクロテトラシランの性質, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 21 日.
- 51. 野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ルテニウム触媒を用いた 1,3-ジエン類のヒドロシリル化反応, 日本化学会第 98 春季年会, 船橋, 2018 年 3 月 21 日.
- 52. 菅野研一郎,小野幸恵,野口聖矢,久新荘一郎,電子求引基を有するアルキンとヒドロジシランを用いたルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応,日本化学会第98春季年会,船橋,2018年3月21日.

③ ポスター発表 (国内会議 87 件、国際会議 27 件)

- 1. Yuki Akiba, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Rearrangement of an Octasilacubyl Anion into an Octasilacuneyl Anion", 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2012.10.19.
- 2. Akihiro Tsurusaki and Soichiro Kyushin, "Conjugation between a π Electron System and "Perpendicular" Aryl Groups", 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2012.10.19.
- 3. Yuka Niwayama, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Synthesis of Unsymmetrically Functionalized Oligosilanes via Catalytic Partial Reduction of Dichlorooligosilanes", 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2012.10.19.
- 4. Satoshi Hirose, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes", 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2012.10.19.
- 5. Yuki Akiba, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Rearrangement of an Octasilacubyl Anion into an Octasilacuneyl Anion", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.
- 6. Satoshi Hirose, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of 9,9-Dialkoxy-9-silafluorenes", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.
- 7. Haruna Imai, Hideki Anzawa, Kyohei Otsuka, Ken-ichiro Kanno, Soichiro Kyushin, Shintaro Ishida, and Takeaki Iwamoto, "Synthesis, Structures, and Properties of Aryl-Substituted Cyclotetrasilanyl Radicals", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.

- 8. Yuka Niwayama, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Synthesis of Unsymmetrically Functionalized Oligosilanes via Catalytic Partial Reduction of Dichlorooligosilanes", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.
- 9. Yuki Toma, Kyohei Otsuka, Shintaro Ishida, and Soichiro Kyushin, "Skeletal Rearrangement of an Octasilacuneane Derivative via a Dianion", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.
- 10. Akihiro Tsurusaki, Makoto Koganezono, Kyohei Otsuka, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Structure of Tetracyclo[3.3.0.0^{1,3}.0^{5,7}]octasilane", 4th Asian Silicon Symposium, Tsukuba, Japan, 2012.10.22.
- 11. Yuki Toma, Kyohei Otsuka, Shintaro Ishida, and Soichiro Kyushin, "Anionic Rearrangement of Silicon Skeletons of Organosilicon Clusters", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, 2012.12.7.
- 12. 廣瀬 聖, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 9,9-ジアルコキシ-9-シラフルオレンの合成, 構造, および物性, 平成 24 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 前橋, 2012 年 12 月 8 日.
- 13. 藤間佑樹, 大塚恭平, 石田真太郎, 久新荘一郎, 有機ケイ素クラスターのアニオン性ケイ素骨格転位, 平成 24 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 前橋, 2012 年 12 月 8 円
- 14. Soichiro Kyushin, Kyohei Otsuka, Yuki Toma, and Shintaro Ishida, "Anionic Rearrangement of Silicon Skeletons of Organosilicon Clusters", 3rd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2013.9.9.
- 15. Akihiro Tsurusaki, Chisato Iizuka, Kyohei Otsuka, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene", 3rd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2013.9.9.
- 16. 設楽大介, 菅野研一郎, 代 龍之介, 浅見太一, 久新荘一郎, "9,10-ジアルキニルアントラセンの還元的シリル化によるシリル置換ビアレン類の合成と反応", 第 60 回有機金属化学討論会, 東京, 2013年9月14日.
- 17. 今井晴菜,安澤英輝,石田真太郎,岩本武明,久新荘一郎,"1,1'-ビ(2,2,4,4-テトラ-tert ブチル-3,3-ジメチルシクロテトラシラニリデン)の合成,構造,性質",第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013,東京,2013 年 10 月 21 日.
- 18. 小山 遊, 市川慶介, 久新荘一郎, 市川 宏, 岡村清人, 鈴木謙爾, "ポリ(ジメチルシリレン)の構造解析", 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013 年 10 月 21 日.
- 19. 神山 潤, 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, "かさ高いアルキル基をもつ環状オリゴシランの合成と構造", 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013 年 10 月 21 日.
- 20. 設楽大介, 菅野研一郎, 代 龍之介, 浅見太一, 久新荘一郎, "還元的シリル化ー脱シリル化を用いたアントラセン誘導体の立体選択的な合成", 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013, 東京, 2013年10月22日.
- 21. 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, "初めての安定なシクロペンタシラン縮環へキサシラベンズバレンの合成と性質", 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 箱根, 2013年10月25日.
- 22. 今井晴菜,安澤英輝,石田真太郎,岩本武明,久新荘一郎,"1,1'-ビ(2,2,4,4-テトラ-tertブチル-3,3-ジメチルシクロテトラシラニリデン)の合成と性質",第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム,箱根,2013 年 10 月 25 日.
- 23. 神山 潤, 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, "かさ高いアルキル基をもつ環状オリゴシランの合成と構造", 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 箱根, 2013 年 10 月 25 日.
- 24. 設楽大介,菅野研一郎,代 龍之介,浅見太一,久新荘一郎,"還元的シリル化-脱シリル化による9-アルケニル-10-アルキニルアントラセン誘導体の立体選択的合成",第17回ケイ素化学協会シンポジウム,箱根,2013年 10月 25日.
- 25. Ken-ichiro Kanno, Yuka Niwayama, and Soichiro Kyushin, "Selective Monoreduction of Dichlorooligosilanes by Grignard Reagents and Transition Metal Catalysts", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, Beijing, China, 2013.12.3.

- 26. 神山 潤, 津留崎陽大, 飯塚千仁, 大塚恭平, 久新荘一郎, "かさ高いアルキル基をもつ環状オリゴシランの合成と構造", 平成 25 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 高崎, 2013年12月4日.
- 27. 小山 遊, 市川慶介, 久新荘一郎, 市川 宏, 岡村清人, 鈴木謙爾, "ポリ(ジメチルシリレン)の構造解析", 平成 25 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 高崎, 2013 年 12 月 4 日.
- 28. 設楽大介,代 龍之介,浅見太一,菅野研一郎,久新荘一郎,"還元的シリル化-脱シリル化による9-アルケニル-10-アルキニルアントラセン誘導体の立体選択的合成",平成25年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会,高崎,2013年12月4日.
- 29. Akihiro Tsurusaki, Chisato Iizuka, Kyohei Otsuka, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene", 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering", Kiryu, Japan, 2013.12.19.
- 30. Yu Koyama, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Reaction of an Oligosilane Building Block with a Branched Structure", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Japan, 2014.7.14.
- 31. Daisuke Shitara, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Stereoselective Synthesis of 9-Alkenyl-10-alkynylanthracenes via Reductive Silylation and Desilylation Sequence", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Japan, 2014.7.14.
- 32. Ken-ichiro Kanno, Yuka Niwayama, Misaki Ino, and Soichiro Kyushin, "Synthesis of Unsymmetrically Substituted Oligosilanes via Catalytic Selective Monoreduction of Dichlorooligosilanes", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Japan, 2014.7.15.
- 33. Jun Kamiyama, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Reductive Oligomerization of 1,1,2,2-Tetrachlorocyclohexasilane", XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Japan, 2014.7.17.
- 34. 小山 遊, 津留崎陽大, 久新荘一郎, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 第 25 回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 7 日.
- 35. 楢原慎二, 津留崎陽大, 久新荘一郎, オクタシラキュネアンとオクタシラキュバンの間の異性化反応, 第25回基礎有機化学討論会, 仙台, 2014年9月7日.
- 36. 喜多 光, 菅野研一郎, 久新荘一郎, アントラセンの Birch 型シリル化反応の高効率化, 第 61 回有機金属化学討論会, 福岡, 2014 年 9 月 25 日.
- 37. 津留崎陽大, 楢原慎二, 秋葉勇樹, 久新荘一郎, オクタシラキュバンとオクタシラキュネアンの間の骨格転位, 第61回有機金属化学討論会, 福岡, 2014年9月25日.
- 38. 楢原慎二, 津留崎陽大, 久新荘一郎, オクタシラキュネアンとオクタシラキュバンの間の異性化反応, 第4回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014年 10月 14日.
- 39. 喜多 光, 菅野研一郎, 久新荘一郎, アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014 年 10 月 14 日.
- 40. 田口 啓, 津留崎陽大, 久新荘一郎, ビシクロ[2.2.2]オクタシラン骨格をもつオリゴシランの合成, 第4回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京, 2014年 10月 16日.
- 41. 喜多 光, 菅野研一郎, 久新荘一郎, アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 那須, 2014 年 10 月 17 日.
- 42. 小山 遊, 津留崎陽大, 久新荘一郎, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 那須, 2014 年 10 月 17 日.
- 43. 津留崎陽大,久新荘一郎,シクロペンタシラン縮環へキサシラベンズバレンのラジカルアニオンの合成,構造,性質,第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム,那須,2014年 10 月 17 日
- 44. 楢原慎二,津留崎陽大,久新荘一郎,オクタシラキュネアンとオクタシラキュバンの間の異性化反応,第18回ケイ素化学協会シンポジウム,那須,2014年10月17日.
- 45. Jun Kamiyama, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Reductive Oligomerization of 1,1,2,2-Tetrachlorocyclohexasilane", 4th International Symposium on

Element Innovation, Kiryu, Japan, 2014.10.24.

- 46. Daisuke Shitara, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Stereoselective Synthesis of 9-Alkenyl-10-alkynylanthracenes via Reductive Silylation and Desilylation Sequence", 4th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2014.10.24.
- 47. Satoshi Taguchi, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Synthesis of an Oligosilane with a Bicyclo[2.2.2]octasilane Skeleton", 4th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2014.10.24.
- 48. Akihiro Tsurusaki and Soichiro Kyushin, "Synthesis and Properties of Radical Anion of Cyclopentasilane-Fused Hexasilabenzvalene", 1st International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 6th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, 2014.12.5.
- 49. 小山 遊, 津留崎陽大, 久新荘一郎, デカシラヘキサヒドロトリキナセンの合成と性質, 平成 26 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 桐生, 2014 年 12 月 12 日.
- 50. 喜多 光, 菅野研一郎, 久新荘一郎, アントラセンの Birch 型シリル化反応におけるアントラセンの精製と添加物の効果, 平成 26 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 桐生, 2014 年 12 月 12 日.
- 51. 楢原慎二, 津留崎陽大, 久新荘一郎, オクタシラキュネアンとオクタシラキュバンの間の異性化反応, 平成 26 年度日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会, 桐生, 2014年 12月 12日.
- 52. 菅野研一郎, 相川友美, 久新荘一郎, ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応, 第62回有機金属化学討論会, 吹田, 2015年9月8日.
- 53. 津留崎陽大,小山 遊,久新荘一郎,ボウル形有機ケイ素クラスターの合成,構造,性質,第62回有機金属化学討論会,吹田,2015年9月8日.
- 54. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成,第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015,東京,2015 年 10 月 13 日.
- 55. 楢原慎二,津留崎陽大,久新荘一郎,オクタシラキュネアンからオクタシラキュバンへの熱異性化反応における中間体の捕捉,第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015,東京,2015 年 10月 13日.
- 56. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1-ジクロロシクロペンタシランの還元反応, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京, 2015 年 10 月 13 日.
- 57. 吉田圭佑, 津留崎陽大, 久新荘一郎, リチウムアルコキシトリス(ジメチルフェニルシリル)ボラートの合成と構造, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京, 2015 年 10 月 13 日.
- 58. 相川友美,菅野研一郎,久新荘一郎,ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応,第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京,2015 年 10 月 14 日.
- 59. 南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,久新荘一郎,シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析,第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015,東京,2015 年 10 月 14 日.
- 60. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 守山, 2015年10月23日.
- 61. 阿久津拓也, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成, 第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム, 守山, 2015 年 10 月 23 日.
- 62. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1-ジクロロシクロペンタシランの還元反応, 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 守山, 2015年 10月 23日.
- 63. 南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,久新荘一郎,シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析,第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム,守山,2015 年 10 月 23 日.
- 64. Shinji Narahara, Akihiro Tsurusaki, and Soichiro Kyushin, "Trapping of Intermediates of the Thermal Isomerization from Octasilacuneane to Octasilacubane", 5th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2015.11.30.
- 65. Hikaru Kita, Ken-ichiro Kanno, and Soichiro Kyushin, "Activation of Reductive Silylation of Anthracene and Other Compounds with Polycyclic Aromatic Compounds", 5th International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan, 2015.11.30.

- 66. 南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,久新荘一郎,シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析,平成 27 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,前橋,2015 年 12 月 5 日.
- 67. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ルテニウム触媒を用いたヒドロオリゴシランのアルコキシ化反応, 平成 27 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2015 年12月5日.
- 68. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成,平成 27 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,前橋,2015年 12月 5日.
- 69. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1-ジクロロシクロペンタシランの還元反応, 平成27年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2015年12月5日.
- 70. 吉田圭佑, 津留崎陽大, 久新荘一郎, リチウムアルコキシトリス(ジメチルフェニルシリル)ボラートの合成と構造, 平成27年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 前橋, 2015年12月5日.
- 71. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応, 第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 2016年9月15日.
- 72. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1,2,2-テトラクロロ-3,3,5,5-テトライソプロピル-4,4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元, 第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 2016年9月16日.
- 73. 相川友美、菅野研一郎、久新荘一郎、ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応、第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム、廿日市、2016 年 10 月 7 日.
- 74. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位にケイ素ーケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成,第20回ケイ素化学協会シンポジウム,廿日市,2016年10月7日.
- 75. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成と それを用いたケイ素クラスターの合成, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10 月 7 日.
- 76. 南波健史, 大塚恭平, 根岸佑馬, 菅野研一郎, 石田真太郎, 久新荘一郎, シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 廿日市, 2016 年 10月7日
- 77. 森川裕介,津留崎陽大,久新荘一郎,1,1,2,2-テトラクロロ-3,3,5,5-テトライソプロピル-4,4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元,第20回ケイ素化学協会シンポジウム,廿日市,2016年10月7日.
- 78. 津田隼輔, 久新荘一郎, 官能基をもつラダーオリゴシランの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日.
- 79. 南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,久新荘一郎,シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析,第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016,東京,2016 年 11 月 15 日
- 80. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成と それを用いたケイ素クラスターの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京, 2016 年 11 月 15 日.
- 81. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位にケイ素ーケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成,第6回 CSJ 化学フェスタ 2016,東京,2016年11月15日.
- 82. Soichiro Kyushin, Yusuke Morikawa, and Akihiro Tsurusaki, "Synthesis and Reduction of 1,1,2,2-Tetrachloro-3,3,5,5-tetraisopropyl-4,4-dimethylcyclopentasilane", 3rd International Symposium of Gunma University Medical Innovation and 8th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Kiryu, Japan, 2016.12.9.
- 83. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 1,1,2,2-テトラクロロ-3,3,5,5-テトライソプロピル-4,4-ジメチルシクロペンタシランの合成と還元, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.
- 84. 相川友美, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合の切断

- を伴わないルテニウム触媒ヒドロシリル化反応,平成28年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,高崎,2016年12月13日.
- 85. 南波健史,大塚恭平,根岸佑馬,菅野研一郎,石田真太郎,久新荘一郎,シリル置換 p テルフェニルの液晶相の構造解析,平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,高崎,2016 年 12 月 13 日.
- 86. 津田隼輔, 久新荘一郎, 官能基をもつラダーオリゴシランの合成, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.
- 87. 阿久津拓也,津留崎陽大,久新荘一郎,橋頭位にケイ素-ケイ素二重結合をもつラダーオリゴシレンの合成,平成28年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,高崎,2016年12月13日.
- 88. 小林篤史, 津留崎陽大, 久新荘一郎, 種々の官能基をもつシクロペンタシランの合成と それを用いたケイ素クラスターの合成, 平成 28 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 高崎, 2016 年 12 月 13 日.
- 89. 砂田祐輔, 大塚恭平, 久新荘一郎, 永島英夫, 環状ケイ素化合物を鋳型とする平面状パラジウムクラスター分子の合成, 第6回 JACI/GSC シンポジウム, 東京, 2017年7月4日.
- 90. 野口聖矢,菅野研一郎,久新荘一郎,ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 Z選択的ヒドロシリル化反応,第 64 回有機金属化学討論会,仙台,2017 年 9 月 9 日.
- 91. 砂田祐輔, 灰毛遼平, 谷山暢啓, 大塚恭平, 久新荘一郎, 永島英夫, 環状有機ケイ素化 合物を鋳型とする Pd クラスターの合成, 第 64 回有機金属化学討論会, 仙台, 2017 年 9 月 9 日.
- 92. 津田隼輔, 久新荘一郎, 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017年 10月 17日.
- 93. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017年 10月 18日.
- 94. 小倉寛道, 久新荘一郎, デカシラバスケタンの合成ルートの開発, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017年 10月 19日.
- 95. 鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 19 日.
- 96. 関澤拓也, 久新荘一郎, 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 19 日.
- 97. 野村龍之介, 上田好紀, 久新荘一郎, ラダーオリゴシランのジアニオンの生成, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017 年 10 月 19 日.
- 98. 小林征央, 久新荘一郎, オクタハロシクロテトラシランの合成と性質, 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京, 2017年 10月 19日.
- 99. 小倉寛道, 久新荘一郎, デカシラバスケタンの合成ルートの開発, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017年 10月 27日.
- 100. 小林征央, 久新荘一郎, オクタハロシクロテトラシランの合成と性質, 第 21 回ケイ素 化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017年 10月 27日.
- 101. 鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017年 10月 27日.
- 102. 関澤拓也, 久新荘一郎, 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017年 10月 27日.
- 103. 津田隼輔, 久新荘一郎, 1,2-ジクロロ-1,2-ジヒドロジシランの還元による 1,2,3,4,5-ペンタヒドロシクロペンタシランの合成, 第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王, 2017 年 10月 27日.
- 104. 野口聖矢,菅野研一郎,久新荘一郎,ヒドロオリゴシランのケイ素-ケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 Z選択的ヒドロシリル化反応,第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム,蔵王,2017 年 10 月 27 日.
- 105. 野村龍之介,上田好紀,田中陵二,久新荘一郎,松本英之,ラダーオリゴシランのジアニオンの生成,第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム,蔵王,2017年 10 月 27 日.

- 106. 梶間啓佑, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ルテニウム触媒によるヒドロシリル化反応を用いた種々のビス(アルケニル)テトラおよびヘキサシランの合成と構造, 平成29年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 107. 関澤拓也, 久新荘一郎, 吉村公男, 前川康成, 末端に極性基を導入したオリゴシランの合成と液晶性, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017 年 12 月 7 日.
- 108. 小倉寛道, 久新荘一郎, デカシラバスケタンの合成ルートの開発, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 109. 小林征央, 久新荘一郎, オクタハロシクロテトラシランの合成と性質, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 110. 森川裕介, 津留崎陽大, 久新荘一郎, テトラクロロシクロペンタシランの還元による巨大ケイ素クラスターの合成, 平成 29 年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 111. 野口聖矢, 菅野研一郎, 久新荘一郎, ヒドロオリゴシランのケイ素ーケイ素結合を保持して進行するアルキンのルテニウム触媒 Z選択的ヒドロシリル化反応, 平成29年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 112. 野村龍之介,上田好紀,田中陵二,久新荘一郎,松本英之,ラダーオリゴシランのジアニオンの生成,平成29年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会,桐生,2017年12月7日.
- 113. 鈴木雄大, 菅野研一郎, 久新荘一郎, 種々のジヒドロジシラン類の不均化反応, 平成29年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 桐生, 2017年12月7日.
- 114. Takuya Sekizawa, Soichiro Kyushin, Kimio Yoshimura, and Yasunari Maekawa, "Synthesis and Liquid Crystalline Structures of Oligosilanes Bearing Polar End Groups", Gunma International Symposium 2018, Kiryu, Japan, 2018.1.17.

(4)知財出願

- ① 国内出願 (0件)
- ② 海外出願 (0件)
- ③ その他の知的財産権(0件)
- (5)受賞•報道等

なし。

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

なし。

② 社会還元的な展開活動

なし。

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
· ·	第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム	リゾートホテ ル ラフォー レ那須	188名	ケイ素化学の研究者と学生が出席 し、13件の講演と81件のポスター発 表を行った。
·	第 49 回有機金属若手の会 夏の学校	東海大学嬬 恋高原研修 センター	*	有機金属化学の研究者と学生が出席し、3 件の招待講演、7 件の依頼 講演、3 件の若手講演、103 件のポスター発表を行った。