

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料  
〔事後評価用〕

平成 17 年度採択分

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究課題名（和文）	高周期 14 族元素の特性を生かした高次制御物質の創製と機能開発	
研究課題名（英文）	Highly Controlled New Materials of Heavy Group-14 Elements. Creation and Development of Their Unique Functions	
研究代表者	吉良 満夫 (KIRA MITSUO) 東北大学・理学研究科・客員教授	

研究の概要：炭素では達成できない特異な構造・電子状態をもつ、ケイ素やゲルマニウムなどの高周期 14 族元素化合物を創製し、その結合、電子状態や物性を明らかにする。同時に、高周期 14 族元素を次世代機能材料の中心元素として用いるための新しい方法論を提供する。広く高周期典型元素の基礎化学をより現代的で高度なものとして発展させる。

研究分野：理工系

科研費の分科・細目：化学・有機化学

キーワード：ケイ素、高周期 14 族元素、ケイ素多重結合化合物、分子機械

### 1. 研究開始当初の背景

従来の高周期 14 族元素化学には存在しなかった新しい結合様式を持つ化合物が合成され、その特異な性質が注目される状況にあった。しかし、知見は断片的であり、また、特異な結合や物性の原因は明らかにされていなかった。豊かな可能性をもつ高周期 14 族元素の化学を、高度で革新的なものとして発展させるために、本研究を開始した。

### 2. 研究の目的

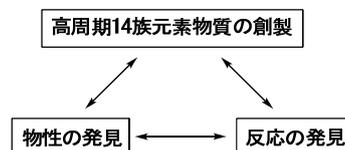
ケイ素やゲルマニウムなど高周期 14 族元素の二価化合物(シリレン、ゲルミレン)や多重結合(ジシレン、ジゲルメン)、含ケイ素かご型化合物、ケイ素連結化合物(オリゴシラン)など、特異な結合と構造を有する物質を創製し、その性質を同族の炭素化合物のものと比較して明らかにする。これが特異な性質を発現する原因を明らかにし、高周期典型元素の現代的な構造論と反応論を作り上げる。また、炭素化合物では実現困難な新しい物性と機能をもつ高周期 14 族元素化合物を創製し、次世代の機能材料開発に向けた方法論を提供する。

### 3. 研究の方法

高周期 14 族元素化合物に適用される合成法は有機合成の方法とはかなりと異なっている。分子設計、合成戦略に関する高度な専門知識と実験技術の蓄積が必要である。これらを駆使して、物質創製を行う。X 線構造解析、固体および溶液 NMR、紫外可視分光法、発光分光法などの機器分析手法および高度

な量子化学計算を用いて、結合・構造・反応解析を行う。

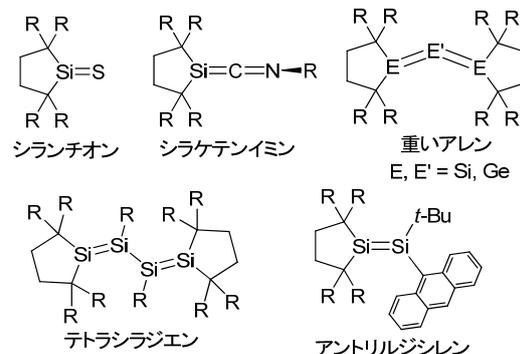
物質を創製し、その新しい物性や反応性を発見・解析し、さらに新しい物質創製にフィードバックする手法を繰り返し、高周期 14 族元素化学を高度な化学へと発展させ、機能性材料開発への道を開く。



### 4. 研究の主な成果

1) 安定なシリレンおよびゲルミレンを利用した新しい電子系の構築と物性解明

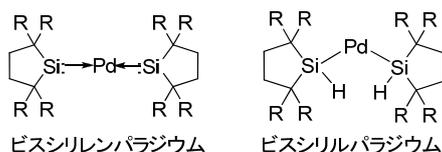
下のような新しいケイ素及びゲルマニウム二重結合化合物を合成することに成功した。これらのケイ素 2 重結合まわりには芳香族置換基をほとんど含まないため、二重結合固有の性質を、各種分光法によって系統的に明らかにできた。



#### [ 4. 研究の主な成果 (続き) ]

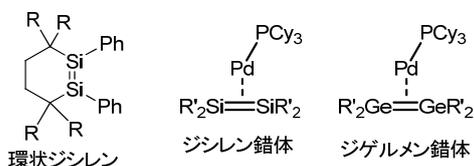
アントリルジシレンではジシレン  $\pi$  系からアントラセン  $\pi$  系への電荷移動吸収帯を観察した。また、トリシラアレンなど重いアレンは、直線状の硬い骨格構造をもつ炭素のアレンとは異なり、折れ曲がりかつ柔軟な骨格をもつ。その原因を定性的分子軌道法の立場から解明することに成功した。高周期典型元素結合論の革新につながる成果である。

また、下に示す錯体を合成することに成功した。ビスシリルパラジウムは  $\text{Si-Pd-Si}$  が直線状の錯体であるが、ビスシリルパラジウムは強く折れ曲がった錯体であった。これらの錯体は有機合成触媒として期待される。



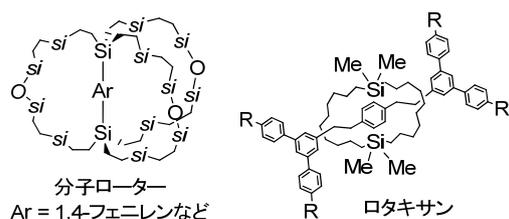
#### 2) 安定ジシレン、ジゲルメンなど高周期 1 4 族元素多重結合系を組込んだ構造体の構築と物性、反応性

新規環状ジシレン、ジシレンおよびジゲルメン錯体を合成し、構造を明らかにした。また、ジゲルメン錯体がジシレン存在下ジシレン錯体生成する新規な配位子交換反応を見出した。



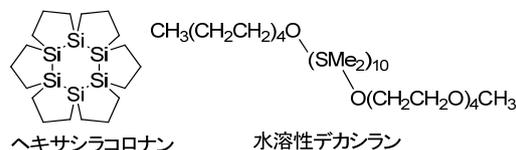
#### 3) ケイ素-炭素およびケイ素-酸素単結合を連結鎖とする新しいかご状化合物の構築と物性評価

1,4-フェニレンなどの芳香環を架橋したかご型化合物を合成した。かご内芳香環は3つの長い鎖で保護され、固体中でも容易に回転すること、すなわち、分子ローターとして機能することを明らかにした。また、ケイ素の特徴的な反応を利用して、官能基を含まないロタキサンを合成した。これらの成果はケイ素基盤分子機械研究の先駆けとなるものであり、関連して、4配位-5配位ケイ素間の交換を利用した分子ギアのクラッチ-デクラッチ機構の導入に成功した。



#### 4) 長鎖オリゴシランやポリシランを組み込んだ新しい化合物の創製、特異な電子物性の制御

6員環が平面構造をとるヘキサシラコロン、水溶性のオリゴシランなどを合成した。オリゴシランの水中での吸収発光挙動について新しい知見を得た。



#### 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

ケイ素化学は世界各国、特にアジアの中国、韓国で注目され、国家や企業の支援を受けた大きなプロジェクトが大学等でも開始している。しかし、これらの国々では同時に、「基礎研究なしの応用研究」の危うさが指摘されている。基礎研究を主とする本研究はその点で特異であり、我が国の姿勢と本研究の成果が注目されてきた。特に安定シリレンの研究の進捗状況は各地で注視されている。また、分子機械とケイ素化学を結びつける試みは我々がほとんど最初であり、最近ようやく、先行する分子機械分野の化学者からも、貢献が認められつつある。

#### 6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

1. Abe, T.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; **Kira, M.**, "Synthesis, structure, and bonding of stable dialkylsilaketeneimines" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4228-4229.
2. Uchiyama, K.; Nagendran, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; **Kira, M.**, "Thermal and photochemical cleavage of Si=Si double bond in tetrasilene-1, 3-diene" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10638-10639.
3. Watanabe, C.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; **Kira, M.**, "Fourteen-electron bis(dialkylsilylene)palladium and twelve-electron bis(dialkylsilyl)palladium complexes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5386-5389.
4. Setaka, W.; Nirengi, T.; Kabuto, C.; **Kira, M.**, "Introduction of Clutch Function into a Molecular Gear System by Silane-Silicate Interconversion" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15762-15763.
5. Iwamoto, T.; Kobayashi, M.; Uchiyama, K.; Shin Sasaki; Nagendran, S.; Isobe, H.; **Kira, M.**, "Anthryl-Substituted Trialkyldisilene Showing Distinct Intramolecular Charge-Transfer Transition" *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3156-3157.