

## 平成26年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価用〕

◆記入に当たっては、「平成26年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成26年 4月 20日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	吉良 満夫	<b>所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)</b>	東北大学・名誉教授
<b>研究課題名</b>	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		
<b>課題番号</b>	17002005		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 吉良 満夫（東北大学・名誉教授） 研究分担者 岩本 武明（東北大学・大学院理学研究科・准教授） 研究分担者 瀬高 渉（東北大学・高等教育開発推進センター・助教）		

### 【補助金交付額】

年度	直接経費
平成17年度	66,400 千円
平成18年度	79,300 千円
平成19年度	31,000 千円
平成20年度	21,100 千円
総計	197,800 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

## (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

2005年4月から2009年3月までの4年間の研究期間の途中、2007年3月に東北大学大学院理学研究科を定年退職し、後半の2年間は東北大学名誉教授・理学研究科客員教授として、研究遂行にあたった。研究期間終了後も同客員教授として研究を継続し(2013年3月まで)、また、定年退職直後から現在に至るまで、中国杭州師範大学有機硅化学及材料科学教育部重点实验室の客員教授として研究を継続している。

研究期間中は、主として、以下の4つの課題に取り組み、成果をあげた。(1) 保存可能なジアルキル置換高周期14族元素二価化合物(シリレン、ゲルミレン、スタンニレン)を利用した新しい電子系として、ケイ素-カルコゲン元素二重結合化合物、新規なシラケテンイミン、テトラシラブタジエン、トリメタラアレンなどを構築し、構造と反応の研究を行った。(2) 新規な安定ケイ素-ケイ素(ジシレン)、ゲルマニウム-ゲルマニウム(ジゲルメン)、ケイ素-炭素二重結合(シレン)化合物の化学を発展させ、これらの電子系を組み込んだ新しい分子を構築した。また、これら二重結合化合物の遷移金属錯体を創製し、その構造と反応性を明らかにした。(3) 強固で合成の比較的容易なケイ素-炭素およびケイ素-酸素単結合を利用したケイ素基盤分子機械として、分子ジャイロスコープ、含ケイ素ロータキサン、クラッチ機構を組み込んだ分子ギア等を構築し、その固体及び溶液中の構造および動的物性を明らかにした。(4) ビシクロ[1.1.0]テトラシランなど、高ひずみケイ素 $\sigma$ 結合分子を構築し、結合と構造の特徴を明らかにした。

これらの課題は研究期間終了以降にもさらに発展の期待される課題であったが、研究グループの縮小に伴い、上記(1)、(2)、(4)に関連する、以下の(a)と(b)の課題に絞って研究を遂行した。

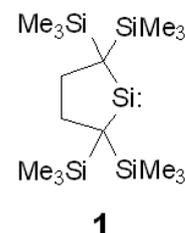
## (a) 安定ジアルキルシリレンの特異な反応と機構

代表者らが開発した初めての安定ジアルキルシリレン(1)と種々の小分子との反応の開発と機構に関する系統的研究を、中国杭州師範大学客員教授として、同大学に年間2回、各2か月間滞在し、若手研究者および学生の研究指導をしつつ、共同研究している。主な成果として、

(i) シリレン1はSi-H結合およびSi-Cl結合に挿入するが、これらの反応の理論計算を行い、反応速度に及ぼす置換基効果の特徴を、シランケイ素上の置換基の立体効果と電子効果とに分離して、理解することに成功した。

(ii) シリレン1と炭素-酸素、炭素-窒素多重結合化合物との反応は多様な反応生成物を与えることが知られているが、その反応機構は理解されていなかった。1と芳香族イミンおよびニトリルとの反応の生成物が、芳香族置換基の電子供与性/受容性によって、著しく異なることを明らかにした。反応の多様性は、中間体である、シリレンとこれら多重結合種との錯体(シラカルボニルイリド、シライミンイリド、シラニトリルイリド)の極性に支配されるとする機構を提唱した。

(iii) シリレン1は水素分子とは反応しないが、トリフェニルホスフィンのような塩基を共存させると水素を活性化し、1が形式的にH-H結合に挿入した化合物を生成することを見出した。遷移金属触媒を用いない新たな水素分子活性化反応として興味深い。

(b) 不飽和ケイ素化合物の特異な構造の $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合モデル

ケイ素-ケイ素、ケイ素-炭素二重結合化合物などケイ素不飽和化合物の構造が対応する炭素化合物のものとは著しく異なることが明らかにされている。研究期間中に、トリシラアレンの折れ曲がりの原因として、 $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合の重要性を指摘したが、この軌道混合が高周期典型元素の構造の支配因子としてさらに一般性を持つものであることを推定し、さらに理論計算及び定性的考察を進めた。この研究は科学研究費補助金基盤研究(C)を得て、東北大学理学研究科客員教授として単独で行った。

(i) ジシレンおよびジシレンアニオンラジカルの折れ曲がり構造を、定性的分子軌道論とDFT計算を組み合わせて考察した。従来のCGMTモデルなどを発展させ、より精緻な理解を得ることができた。

(ii) 長年未解決であった、ビシクロテトラシランの結合異性の問題にも、 $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合モデルが適用でき、これによって、長結合/単結合異性体およびトランス異性体の発現を統一的に理解できることを示した。なお、(1)と(2)の主として実験的研究は岩本武明(現東北大学大学院理学研究科教授)によって、また、(3)は研究分担者の瀬高渉(現首都大学環境准教授)によって、独自に大きく発展させられている。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか (続き)

(2)論文発表、国際会議等への招待講演における発表など(研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。)

(原著論文) 全23報 (主なもののみ示す)

- Xu, Z.; Jin, J.; Li, Z.; Qiu, H.; Jiang, J.; Lai, G.; Kira, M., Remarkable Substituent Effects on the Activation Energy of Silylene Insertion into Silicon-Chlorine Bonds. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (34), 8605-8612.
- Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S.; Masuda, H.; Abe, T.; Kabuto, C., Unusual Bonding in Trisilaallene and Related Heavy Allenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17135-17144.
- Abe, T.; Iwamoto, T.; Kira, M., A Stable 1,2-Disilacyclohexene and Its 14-Electron Palladium(0) Complex *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5008-5009.
- Setaka, W.; Ohmizu, S.; Kira, M., Molecular Gyroscope Having a Halogen-Substituted Phenylene Rotator and Silaalkane Chain Stators. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 468-469.
- Iwamoto, T.; Ohnishi, N.; Gui, Z.; Ishida, S.; Isobe, H.; Kira, M., Synthesis and Structure of Stable Base-Free Dialkylsilanimes. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1637-1645.
- Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M., Reactions of an Isolable Dialkylsilylene with Ketones. *Organometallics* **2010**, *29*, 5526-5534.
- Kira, M., Distortion Modes of Heavy Ethylenes and Their Anions:  $\pi$ - $\sigma^*$  Orbital Mixing Model. *Organometallics* **2011**, *30*, 4459-4465.
- Ishida, S.; Uchida, K.; Onodera, T.; Oikawa, H.; Kira, M.; Iwamoto, T., Siloxy-Substituted Cyclopentadiene Showing Aggregation-Enhanced Emission: An Application of Cycloaddition of Isolable Dialkylsilylene. *Organometallics* **2012**, *31*, 5983-5985.
- Abe, T.; Tanaka, R.; Ishida, S.; Kira, M.; Iwamoto, T., New Isolable Dialkylsilylene and its Isolable Dimer That Equilibrate in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20029-20032.
- Chen, W.; Wang, L.; Li, Z.; Lin, A.; Lai, G.; Xiao, X.; Deng, Y.; Kira, M., Diverse reactivity of an isolable dialkylsilylene toward imines. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1872 - 1878.
- Wang, L.; Chen, W.; Li, Z.; Xiao, X.-Q.; Lai, G.; Liu, X.; Xu, Z.; Kira, M., Reactions of an Isolable Dialkylsilylene with Aromatic Nitriles Providing a New Type of Heterosilole. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9776-9778.
- Kira, M., Importance of  $\pi$ - $\sigma^*$  Orbital Mixing in Bonding and Structure of Bicyclo[1.1.0]tetrasilane and Related Compounds. *Organometallics* **2014**, *33*, 644-652.
- Setaka, W.; Ohmizu, S.; Kira, M., Kinetic stabilization against the oxidation reaction induced by a silaalkane cage in a thiophene-bridged molecular gyroscope. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1098-1100.

(Accounts、成書他)

- Kira, M., An Isolable Dialkylsilylene and Its Derivatives. A Step toward Comprehension of Heavy Unsaturated Bonds. *Chem. Commun.* (Feature Article) **2010**, *46*, 2893 - 2903.
- 瀬高渉; 吉良満夫, ケイ素の特長を利用した分子機械研究 (Novel Organosilicon Compounds Performing as Molecular Machines) *有機合成化学協会誌* **2010**, *68*, 930-938.
- Kira, M., Bonding and Structure of Disilenes and Related Unsaturated Group-14 Element Compounds *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2012**, *88*, 167-191.
- Kira, M., Reactions of a Stable Dialkylsilylene and Their Mechanisms. *J. Chem. Sci.* **2012**, *124*, 1205-1215.
- Kira, M., New Horizon of Organosilicon Chemistry. *Dalton Trans.* **2010**, (39), 9175. (Guest Editor)
- 吉良満夫・玉尾皓平編, 現代ケイ素化学. 化学同人: 京都, **2013**. (編著者)

(基調講演・招待講演)

- Why are Trisilaallene and Related Heavy Allenes Bent and Fluxional?, *12th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC-XII)*, Fukuoka, 12/2009. (Plenary)
- New Developments of Unsaturated Silicon Chemistry, *16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-XVI)*, Hamilton, Ontario, Canada, 8/2011. (Plenary)
- Reactions of a Stable Dialkylsilylene and Their Mechanisms, *14th Modern Trends in Inorganic Chemistry (MTIC XIV)*, Hyderabad, India, 12/2011. (Plenary)
- Trisilaallene and Related Heavy Allenes: Synthesis and Unusual Structure and Bonding, *ACS National Meeting*, San Diego, USA, 3/2012. (Award Lecture)
- Mechanistic Aspects of Reactions of an Isolable Silylene, *44th Silicon Symposium*, St. Catharines, Ontario, Canada, 6/2012. (Plenary)
- Role of  $\pi$ - $\sigma^*$  Orbital Mixing in Silicon Bonding, *4th Asian Silicon Symposium*, Tsukuba, Japan, 10/2012. (Plenary)

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

## (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

1000 万円以上の研究費の取得なし。

## (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

特別推進研究では、新規な不飽和ケイ素化合物や含ケイ素分子機械を創製し、その構造と性質、反応性を明らかにすることに傾注した。これらの研究成果を背景として、特に、発展途上にある不飽和ケイ素化合物の化学は以下の二つの方向にさらに発展させられるべきであると考えられる。(1) その特異な電子状態、構造と反応性を応用して、炭素化合物では実現できないような機能を発現させる新規物質開発の方向、(2) 多数の安定不飽和ケイ素化合物の結合と構造が明らかにされ、対応する炭素化合物との差異が明らかになった現在、高度に整備された有機化学(炭素化学)の理論を発展させ、ケイ素など高周期典型元素化合物の構造論と反応論を体系的に構築すること。

(1) に関して、特に我々の開発した安定ジアルキルシリレンの反応性に関する理解が不足していると考えられたので、研究期間中に発見した幾つかの反応をさらに詳しく、中国において研究を継続した。(a) シリレンの Si-H 結合および Si-Cl 結合への挿入の、選択性の異常性 (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> では Si-Cl 結合挿入を、Me<sub>2</sub>SiHCl では Si-H 結合挿入を優先する) を理解するために、理論計算を行った。選択性の差異を合理的に理解するとともに、これら協奏的挿入反応の電子的立体的置換基効果の特徴を明らかにすることができた。また、(b) 安定シリレンとケトン類との反応の生成物がケトンの種類によって顕著に異なることを見出し、その原因が中間のカルボニルシライリド (R<sub>2</sub>Si-O<sup>+</sup>=CR'<sub>2</sub>) の電子状態がケトン上の置換基に依存して顕著に変化するためであるとする機構を提唱した。中間イリドの電子状態が反応の選択性を決めるうえで重要であることは、シリレンとイミンやニトリルとの反応でも示された。(c) 研究期間中に、安定ジアルキルシリレンが、立体障害などのために錯形成できないルイス対(Frustrated Lewis Pair)の一方として水素などの小分子を活性化できると期待された。実際、トリフェニルホスフィンなどのルイス塩基共存下、このシリレンに水素が付加することが見出された。遷移金属触媒を用いない水素の活性化として興味深い成果である。

(2) と (4) に関連して、研究期間中に、トリシラアレンなどトリメタラアレン (R<sub>2</sub>E=E'=ER<sub>2</sub>, E, E'=Si, Ge) の骨格が炭素のアレンとは異なり折れ曲がり構造を持つことを明らかにし、高周期元素アレンに存在する低位のσ\*軌道とアレン被占π軌道との軌道混合を伴う二次のヤーン・テラー変形によるものであることを明らかにした。この考えは、すでにシリルラジカルが三角錐型構造を持つこと、ジシレン (H<sub>2</sub>Si=SiH<sub>2</sub>) がトランス折れ曲がり構造を持つことなどの原因として提唱されていたが、π-σ\*混合は高周期元素不飽和結合の結合と構造を決定する因子として一般性を持つことが推察された。研究期間終了後、その一般性を確実にする目的で、ジシレンアニオンラジカル構造やこれまで未解決であったビスクロ[1.1.0]テトラシランの結合異性の問題に取り組んだ。また Scheschkewitz らによって合成された環状の Si<sub>6</sub>R<sub>6</sub> 化合物が、トランスビスシクロテトラシラン構造として理解できることや、環状の (H<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 骨格を持つ類縁化合物 (X=CH<sub>2</sub>, NH, O) のうち、X=CH<sub>2</sub> では長結合異性体が安定であるが、X=NH ではトランス異性体が有利であることを、このモデルを用いて理解できることを指摘した。

これらの結果はπ-σ\*混合が不飽和高周期典型元素化合物の結合と構造を決定する重要な基本原理の一つであることを示しており、今後広範囲に認められることを期待している。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

安定なシリレン（ケイ素二価化合物）の化学は1994年のWestらによる、環状ジアミノシリレンの単離に始まるが、我々は特別推進研究の開始前に安定ジアルキルシリレン（有機シリレン）を初めて合成し、その化学の研究を開始した(1999年)。期間中に、安定ジアルキルシリレンが新規なテトラシラプタジエンやシラケテンイミンなどに導く反応試剤としての有用であることを示すなど、シリレンの化学を大きく発展させた。本研究は国内外の最先端の基礎的ケイ素化学者の研究に大きなインパクトを与えた。安定シリレンの化学は、ドイツを中心にケイ素化学の、現在最も活発な研究領域の一つとなっている。新規な安定ヘテロ原子置換シリレンがM. Driessら(ドイツ、2006年)、P. Mountfordら(英国、2012年)、およびP. P. Powerら(米国、2012年)によって開発されており、また、アミノ基や安定カルベンなどの塩基による、分子内あるいは分子間配位によって安定化されたシリレンが、H. W. Roesky(ドイツ、2006年～)、T. Kato(フランス、2011～)らによって、活発に研究されている。しかし、単離可能なジアルキルシリレンは、今日でも我々の開発したものがほぼ唯一のものであり[Driessらによって、やや特殊なホスフィンイリドによって安定化された炭素置換シリレンが合成された(2011年)]、独自の化学として発展させるべき責任を感じる。

安定なケイ素多重結合の化学は現在も、日欧米を中心に、活発な研究が続いている。本研究終了後の成果に限っても、玉尾・松尾(理研、2011年)らによる安定シクロプタジエン、D. Scheschekwitz(ドイツ、2010年)らのヘキサシラベンゼン異性体の合成単離など、注目すべき研究が数多く発表されている。また、水素やハロゲン原子などケイ素上に官能基を有するジシレンへのアプローチが続けられている。

テトラシラビシクロ[1.1.0]ブタンおよび1,3-ジシラビシクロ[1.1.0]ブタンの化学は本研究開始前の1998年に $\text{Si}_4(\text{SiR}_3)_6$ の存在を確認し、2001年に $\text{Si}_2\text{C}_2(\text{SiR}_3)_2\text{R}'_4$ を合成して以来、本研究期間中でも重要課題の一つであり、2008年には $\text{Si}_4(\text{SiR}_3)_6$ を低温で単離し構造決定することに成功した。相前後して、久新ら(群馬大工、2006年)によって平面ビシクロテトラシランが、関口ら(筑波大数理、2011年)によってトランス平面構造を持つ1,3-ジシラ-2,4-ジアザビシクロブタンが、合成されるなど、実験的に活発な研究領域となっている。これらの化合物は対応する炭素類縁体とは著しく異なる構造を示すことから、理論的にも古くから関心もたれていたが、最近でもVeszprémi(ハンガリー)や工藤(群馬大工)らによって、詳しい計算が行われている。2014年に報告した、これらの特異な構造に関する $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合モデルが、この領域に強いインパクトを与えることを期待している。また、研究分担者であった岩本ら(東北大院理)は、独自に、関連する反転ケイ素-ケイ素 $\sigma$ 結合を持つペンタシラ[1.1.1]プロペランやペルシラ[n]スタファンなどの合成と構造研究などを展開している。

「外部からの物理刺激に対しメカニカルな応答をする分子」として定義される分子機械に関する研究が世界的にも現在活発な研究分野となっている。本研究中に開始された、ケイ素の特徴を利用した分子ジャイロスコープなど分子機械の分子設計および合成研究は、独自性の高い研究であったが、当時は広く認知されにくい状況にあった。しかし、その後、研究分担者であった瀬高(首都大学環境)らによる、分子運動制御などに展開した研究を通して、ケイ素基盤分子機械の高い可能性が、関連分野の中核的な研究者に認められつつある。

R. West教授(米国)らは、単離可能なジアルキルシリレンの、熱異性化反応から得られる、安定な環状ケイ素-炭素二重結合化合物のミュオン分光スペクトルに興味を持ち、共同研究の申し出があった。カナダの大型加速器を用いる研究の結果、ミュオニウムがケイ素-炭素二重結合のケイ素と炭素のいずれの原子に付加するかが、分光学的に決定され、*Angew. Chem.* に速報として発表された(2008年)。その後も我々の合成した不飽和ケイ素化合物のミュオン分光に関する共同研究が進行している。また、トリシラアレンが折れ曲がり構造を持ち、中央の骨格ケイ素原子が、両端の2つの骨格ケイ素を結ぶ軸周りで素早く回転していることを報告したが、これに関して、Michl教授(米国)らは強い関心を示し、回転の速度および障壁を決定するために誘電分光測定に関する共同研究を開始した。予備的にエタンの炭素-炭素結合周りの回転より低い障壁が得られているが、まだ発表には至っていない。

これまでの新規な不飽和ケイ素化合物の合成と性質の研究によって、紫綬褒章(2007年)を受章、ケイ素化学協会賞(2009年)を受賞した。また、トリシラアレンなど特異なケイ素不飽和化合物の合成と構造の研究によって、アメリカ化学会キッピング賞(2012年)を受賞した。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Kira, M.; Iwamoto, T., Progress in the Chemistry of Stable Disilenes. <i>Adv. Organomet. Chem.</i> <b>2006</b> , <i>54</i> , 73-148.	研究代表者らの環状ペルシリルジシレンなどの研究を含むケイ素-ケイ素二重結合化合物の合成、構造と反応に関する総説論文	94
2	Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S., A Helmeted Dialkylsilylene. <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> <b>2007</b> , <i>80</i> , 258-275.	安定ジアルキルシリレンの合成、構造解析、およびさまざまな反応に関する総合論文	53
3	Iwamoto, T.; Sato, K.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M., Synthesis, properties, and reactions of a series of stable dialkyl-substituted silicon-chalcogen doubly bonded compounds. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2006</b> , <i>128</i> , 16914-16920.	一連のケイ素-カルコゲン二重結合化合物の合成に成功し、その分子構造と電子状態のカルコゲン元素依存性を明らかにした。	49
4	Abe, T.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M., Synthesis, structure, and bonding of stable dialkylsilylketenimines. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2006</b> , <i>128</i> , 4228-4229.	ジアルキルシリレンとイソシアニドとの反応によりケイ素累積二重結合化合物であるシラケンテンイミンの合成に成功し、その分子構造と電子状態を明らかにした。	36
5	Iwamoto, T.; Kobayashi, M.; Uchiyama, K.; Sasaki, S.; Nagendran, S.; Isobe, H.; Kira, M., Anthryl-Substituted Trialkyldisilene Showing Distinct Intramolecular Charge-Transfer Transition. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2009</b> , <i>131</i> , 3156-3157.	多環芳香族基を持つ初めてのジシレンを合成し、ジシレンが電子供与体、多環芳香族基が電子受容体となる分子内電荷移動吸収を発見した。	30
6	Iwamoto, T.; Abe, T.; Kabuto, C.; Kira, M., A missing group-14 element trimetallaallene. 2-Germadisilaallene. <i>Chem. Commun.</i> <b>2005</b> , 5190-5192.	ケイ素およびゲルマニウムを骨格元素とするトリメタラアレンのうち2-ゲルマシラアレンの合成に成功し、構造の骨格元素依存性を明らかにした。	29
7	Kobayashi, H.; Iwamoto, T.; Kira, M., A stable fused bicyclic disilene as a model for silicon surface. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2005</b> , <i>127</i> , 15376-15377.	新規な方法を用いて、架橋ジシレン結合をもつビスクロ化合物を、ケイ素単結晶表面モデルとして合成、構造を決定し、小分子との反応性を明らかにした。	23
8	Tanaka, R.; Iwamoto, T.; Kira, M., Fused tricyclic disilenes with highly strained Si=Si double bonds: addition of a Si-Si single bond to a Si=Si double bond. <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> <b>2006</b> , <i>45</i> , 6371-6373.	安定シリレンと類似の置換基を持つ三環式の安定ジシレンのシスおよびトランス異性体をそれぞれ合成し、特に高ひずみのシスジシレンの新規反応を見出した。	21
9	Setaka, W.; Ohmizu, S.; Kabuto, C.; Kira, M., A molecular gyroscope having phenylene rotator encased in three-spoke silicon-based stator. <i>Chem. Lett.</i> <b>2007</b> , <i>36</i> , 1076-1077.	長鎖のシラアルカンからなるカゴ型分子骨格内部にベンゼン環を架橋した分子ジャイロスコープを合成し、単結晶中でのベンゼン環の高速回転を明らかにした	21
10	Uchiyama, K.; Nagendran, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M., Thermal and photochemical cleavage of Si=Si double bond in tetrasila-1, 3-diene. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2007</b> , <i>129</i> , 10638-10639.	新規テトラシラ-1,3-ジエンの合成に成功し、構造上の特徴を明らかにした。また、シリレンを脱離してシクロトリシレンが生成する熱および光反応を見出した	21

## 【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Kira, M., An isolable dialkylsilylene and its derivatives. A step toward comprehension of heavy unsaturated bonds. <i>Chem. Commun. (Feature Article)</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 2893 - 2903.	安定ジアルキルシリレンの合成、結合と構造、電子状態の特徴、および新規な不飽和ケイ素化合物合成の試剤としての応用の総合論文。	54
2	Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S.; Masuda, H.; Abe, T.; Kabuto, C., Unusual Bonding in Trisilaallene and Related Heavy Allenes. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2009</b> , <i>131</i> , 17135-17144.	ケイ素およびゲルマニウムからなる一連のトリメタラアレンの構造を比較し、骨格の折れ曲がりと柔軟性を $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道の混合を伴う二次の Jahn-Teller 歪みの結果であることを指摘した。	24
3	Watanabe, C.; Inagawa, Y.; Iwamoto, T.; Kira, M., Synthesis and structures of (dialkylsilylene)bis(phosphine)-nickel, palladium, and platinum complexes and ( $\eta^6$ -arene)(dialkylsilylene)nickel complexes. <i>Dalton Trans.</i> <b>2010</b> , 9414-9420.	安定ジアルキルシリレンを配位子とするニッケル、パラジウムおよび白金錯体を合成し、構造上の特徴を比較した。	13
4	Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M., Reactions of an Isolable Dialkylsilylene with Ketones. <i>Organometallics</i> <b>2010</b> , <i>29</i> , 5526-5534.	ジアルキルシリレンとケトンとの反応の生成物がケトンに依存して多様である原因が、中間に生成するカルボニルシライドの電子状態の置換基依存性にあることを突き止めた。	12
5	Abe, T.; Iwamoto, T.; Kira, M., A Stable 1,2-Disilacyclohexene and Its 14-Electron Palladium(0) Complex <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2010</b> , <i>132</i> , 5008-5009.	新規6員環状ジシレンを合成し、そのパラジウム錯体の合成に成功した。各種スペクトルおよび二重結合周りの構造パラメータより、これまでで最も $\pi$ 錯体性の高いジシレン錯体であることを明らかにした。	11
6	Setaka, W.; Ohmizu, S.; Kira, M., Molecular Gyroscope Having a Halogen-Substituted Phenylene Rotator and Silaalkane Chain Stators. <i>Chem. Lett.</i> <b>2010</b> , <i>39</i> , 468-469.	ハロゲン置換フェニレン基を回転子とする分子ジャイロスコープ分子を合成し、置換基によるシラアルカンかごの変形について議論した。	10
7	Iwamoto, T.; Ohnishi, N.; Gui, Z.; Ishida, S.; Isobe, H.; Kira, M., Synthesis and Structure of Stable Base-Free Dialkylsilanimines. <i>New. J. Chem.</i> <b>2010</b> , <i>34</i> , 1637-1645.	安定ジアルキルシリレンを反応試剤として用いて、新規なケイ素-窒素二重結合化合物の合成を行い、構造の特徴を明らかにした。	8
8	Xu, Z.; Jin, J.; Li, Z.; Qiu, H.; Jiang, J.; Lai, G.; Kira, M., Remarkable Substituent Effects on the Activation Energy of Silylene Insertion into Silicon-Chlorine Bonds. <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2009</b> , <i>15</i> , 8605-8612.	理論計算を用いて、Si-H 結合と Si-Cl 結合に対するシリレン挿入反応の遷移状態を比較し、反応速度に及ぼす置換基の効果を整理した。	7
9	Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M., Addition of a Stable Dialkylsilylene to Carbon-Carbon Unsaturated Bonds. <i>Heteroat. Chem.</i> <b>2011</b> , <i>22</i> , 432-437.	エチレン、アセチレンなどの炭素-炭素多重結合化合物への安定シリレンの付加反応生成物の構造解析を行い、反応の特徴を実験的に明らかにした。	5
10	Kira, M., Distortion Modes of Heavy Ethylenes and Their Anions: $\pi$ - $\sigma^*$ Orbital Mixing Model. <i>Organometallics</i> <b>2011</b> , <i>30</i> , 4459-4465.	母体ジシレンの二重結合周りの可能な変形様式として、トランス折れ曲がり、シス折れ曲がり、およびねじれ変形の可能性を、分子軌道法の摂動論を用いて考察し、 $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合モデルの重要性を示した。	5

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

安定ジアルキルシリレンの化学の成果は *Bull. Chem. Soc. Jpn* (2007年), *Chem. Commun.* (Feature Article, 2010年), *J. Chem. Sci.* (インド, 2012年) の各雑誌に、総合論文としてまとめた。安定なケイ素-ケイ素多重結合化合物の研究に関する総合論文を *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* に発表した(2012年)。また、*Dalton Trans.* 誌の要請によって、“New Horizon of Organosilicon Chemistry”をテーマとする特集のゲストエディターをつとめた(2010年)。さらに、玉尾(理研)とともに、日本語での最新のケイ素化学の総合的な参考書として、「現代ケイ素化学」を編集(一部執筆)し、(株)化学同人より出版した(2013年)。

第15回国際有機ケイ素化学会議(2008年、韓国済州島)における「ケイ素基盤分子機械」に関する基調講演に引き続き、同第16回会議(Hamilton, Canada, 2011年)において、「不飽和ケイ素化学の新展開」と題する基調講演をつとめた。また、“International Symposium of Modern Organic Chemistry”(Monastir, Tunisia, 2009)、第14回 “Modern Trends in Inorganic Chemistry”(Hyderabad, 2011年)、および US Silicon Symposium (St. Catharines, Canada, 2012年)において、「安定ジアルキルシリレンの化学」に関する基調講演を行う機会を得た。第12回九州物理有機化学国際会議(KISPOC-12、基調講演、福岡、2010)および米国化学会春季年会(ACSKipping 賞受賞講演、San Diego, USA, 2012)において「トリシラレンの異常な構造と動的挙動」に関する講演を行った。第4回アジアケイ素化学会議(筑波、2012)において、「不飽和ケイ素化合物の構造における $\pi$ - $\sigma^*$ 軌道混合の重要性」についての基調講演を行った。

国立台湾大学で典型元素化学の講義の一部として、基礎ケイ素化学の講義(6回)を2013年秋に行い、滞在中に、台湾の各地4大学で、シリレンの化学の講演を行う機会を得た。また、2007年以降現在に至るまで、中国浙江省杭州師範大学の有機硅化学及材料化学教育部重点実験室において、ケイ素化学の特に基礎的側面に関して、若手研究者及び学生の研究指導と不定期の講義を行った。この間、上海有機化学研究所、南京大学、浙江師範大学などで講演を行った。これらの貢献に対して、2012年浙江省の西湖友好賞が授与された。

国際有機ケイ素化学会議はケイ素化学の研究動向を知る最も重要な会議であり、3年に1度開催されている。1999年の仙台での第12回会議以降、現在に至るまで、本会議の組織委員をつとめている。また、アジアケイ素化学会議の設立にあたり、当時のケイ素化学協会会長として、韓国の M. Lee とともに中心的役割を果たした。2007年に第一回会議を組織委員長として蔵王にて開催した。この会議の第二回は韓国済州島(2008年)で第15回国際ケイ素化学会議に合わせて開催され、以降第3回会議が中国杭州市(2010年)で、第4回会議が筑波(2012年)で開催されている。第5回会議は韓国済州島で2015年に開催予定である。設立時から現在に至るまで、本会議の組織委員として、アジア地区のケイ素化学の発展に寄与している。

ケイ素など高周期典型元素化学は物理有機化学を基礎として発展させられるべきであるとの考えから、構造有機化学討論会と有機反応化学討論会の基礎有機化学討論会への統合に努力し、2005年基礎有機化学連合討論会組織委員会検討委員会委員長として、統合を果たした。その後、基礎有機化学討論会組織委員長、学会化小委員会委員長として、基礎有機化学会設立(2010年9月)に貢献した。現在も同学会顧問をつとめる。

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポストク等の研究終了後の動向を記述してください。）

研究分担者の岩本武明は平成 21 年 4 月に東北大学大学院理学研究科教授(化学専攻)に昇進し、現在に至っている。また、平成 23 年度京都大学化学研究所客員教授、平成 24 年度には名古屋大学大学院工学研究科非常勤講師を勤めた。特別推進研究における研究成果などが認められ、平成 21 年 4 月に「安定不飽和ケイ素化合物および関連分子系の研究」で科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞、平成 22 年 9 月に「安定高周期 14 族多重結合化合物および関連分子の研究」に関して第 6 回野副記念奨励賞を受賞した。また、平成 24 年 8 月には日本学術振興会 特別研究員等審査会専門委員（書面担当）の表彰を受けた。

研究分担者の瀬高渉は平成 21 年 4 月に徳島文理大学香川薬学部薬科学科准教授に転出・昇進し、現在に至っている。特別推進研究の期間途中から、科学技術振興機構さきがけ研究者として、分子ジャイロスコープの機能性に関する研究を実施した(平成 19 年～平成 23 年度)。平成 25 年 4 月に長瀬研究振興賞を受賞した。