

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：特別推進研究
 研究期間：2005 ～ 2008
 課題番号：17002005
 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・名誉教授
 研究者番号：44004452

研究成果の概要：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。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
17年度	66,400,000	19,920,000	86,320,000
18年度	79,300,000	23,790,000	103,090,000
19年度	31,000,000	9,300,000	40,300,000
20年度	21,100,000	6,330,000	27,430,000
総計	197,800,000	59,340,000	257,140,000

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

高周期 14 族元素の化学は近年大きく発展した。特に、多重結合化合物など、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多数合成され、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 族元素化合物は同族の炭素の化合物では困難な特異な性質を発現できる可能性がある。本研究の目的は以下のとおりである。(1) 高周期 14 族元素の二価化合物(シリレン、ゲルミレ

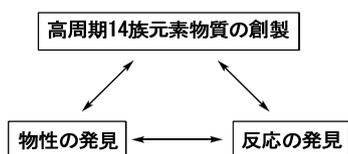
ン)や多重結合(ジシレン、ジゲルメン)、含ケイ素かご型化合物、ケイ素連結化合物(オリゴシラン)など、特異な結合と構造を有する物質を創製し、その性質を同族の炭素化合物のものと比較して明らかにする。(2) これらが特異な性質を発現する原因を明らかにし、高周期典型元素の現代的な構造論と反応論を作り上げる。また、(3) 炭素化合物では実現困難な新しい物性と機能をもつ高周期 14 族元素化合物を創製し、次世代の機能材料開発に向けた方法論を提供する。

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。



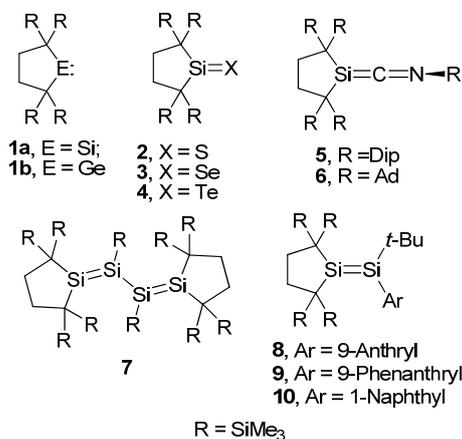
4. 研究成果

本研究計画は期待どおりに進行した。高周期 14 族元素の多重結合などこの分野の未解明の問題の多くを明らかにし、高周期典型元素の結合と構造理論の構築に大きな貢献ができた。また、ケイ素基盤分子機械という新しい研究分野を開拓することができた。以下、項目別に主な成果を述べる。

(1) 保存可能なジアルキル置換高周期 14 族元素二価化合物を利用した以下の新しい電子系の構築と物性研究。

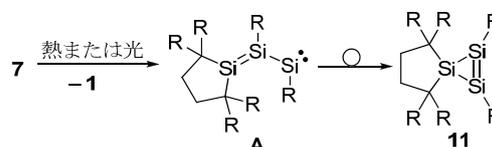
① 高周期 14 族元素と 14、15 および 16 族元素の間の多重結合化合物

この課題のもとで、安定シリレン **1a** および安定ゲルミレン **1b** を用いて、一連のケイ素-カルコーゲン二重結合化合物 **2-4**、シラケテンイミン類 **5** および **6**、テトラシラプタジェン **7**、アリールトリアルキルジシレン **8-9** などを合成することに成功した。**1a**、**1b** がアルキル置換基のみを含む特徴を生かして、多重結合の固有の構造・物性と反応性を明らかにすることができた。



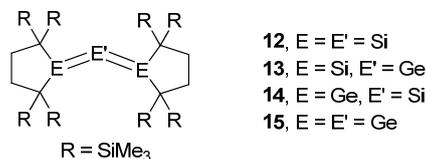
ケイ素-カルコーゲン二重結合化合物 **2-4** では $n \rightarrow \pi^*$ 吸収と $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収を明確に分離して観測することができた。シラケテンイミン **5** や **6** のケイ素-炭素二重結合性がケイ素並びに窒素上の置換基に依存して変化することを示した。

テトラシラプタジェン **7** の光または熱反応では、Si=Si 二重結合が優先的に切断し、シリレン **A** と **1a** を生成し、**A** は環状ジシレン **11** に異性化することを見出した。さらに、**8-10** のように、芳香族基を 1 つ持ち、他の置換基はすべてアルキル基であるジシレンを合成することに成功し、ジシレン π 系とアントラセン π 系の間の分子内 CT 吸収帯を観測することにはじめて成功した。



② 高周期 14 族元素の集積二重結合化合物

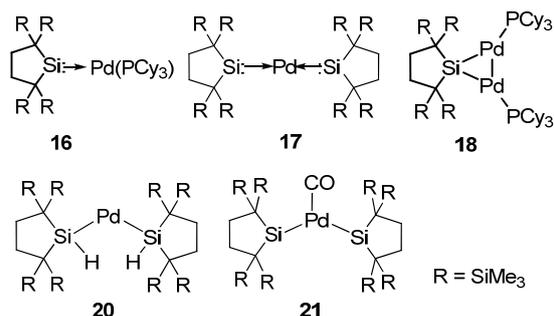
ケイ素集積二重結合であるトリシラアレン **12** およびその類縁体である高周期 14 族元素アレン (重いアレン) **13-15** の構造は炭素のアレンと著しく異なり、折れ曲がった骨格構造を持ち、固体中低温でも骨格の中央の原子 E' が 1,3-位の原子を結ぶ軸の周りで回転している特異な構造を有する。この原因を明らかにするために、密度汎関数法計算並びに摂動論的分子軌道法を用いて、モデル化合物の構造の詳しい解析を行った。重いアレンが折れ曲がり、さらに柔軟である原因が、低位の反結合性 σ 軌道の存在にあることを明らかにした。



③ 高周期 14 族元素二価化合物を配位子とする遷移金属錯体

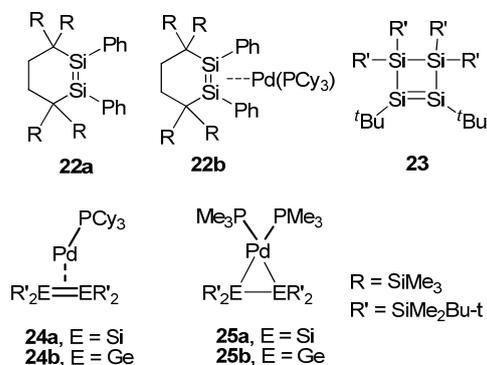
安定シリレン **1a** を配位子とするモノシリレンパラジウム錯体 **16**、ビス(シリレン)パラジウム錯体 **17**、および関連するパラジウム二核錯体 **18** を合成した。また、**17** から対応する水素および一酸化炭素付加体 **20** および **21** を合成し構造解析した。**17** の SiPdSi 骨格は直線状であるが、**20** のそれは大きく折れ曲がっ

ている。この原因を解明した。



(2) 安定ジシレン、ジゲルメンなど高周期 14 族元素多重結合系を組み込んだ構造体の構築と物性、反応性

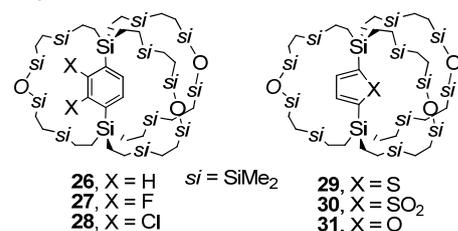
新規ジシレン **22a** およびそのパラジウム錯体 **22b**、環状ジシレン **23**、14 電子および 16 電子ジゲルメン錯体 **24b** および **25b** などの合成に成功した。ジゲルメン錯体 **24b** は遊離のジシレン存在下 **24a** に配位子交換することを見出した。高周期 14 族元素二重結合配位子交換の初めての例である。また **24a** や **24b** が折れ曲がった T-型 3 配位錯体であるのに対し、新規 14 電子パラジウム錯体 **22b** は Y 型に配位しており、これまでで最も強い π 配位ジシレン錯体であることが分かった。



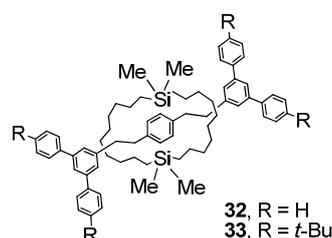
(3) ケイ素-炭素およびケイ素-酸素単結合を連結鎖とする新しいかご状化合物の構築と物性評価

① 新規かご状化合物の合成と物性評価を目的として行った本研究では、3 つのシラアルカン鎖で保護され、芳香環を回転子とする分子ローター **26-31** を合成・構造解析を行った。嵩高さの小さい芳香環をもつ **26**、**29**、**30** では、X 線構造解析の結果、固体中低温でも、芳香環の動的ディスオーダーが観察された。**26** は固体中で容易に回転する回転子を持つ初めての分子ローターである。回転挙動は芳香環のサイズに依存し、2,3-位にハロゲン

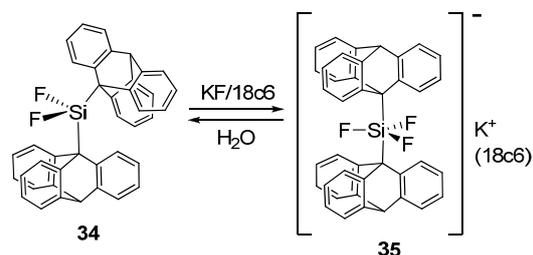
基を持つ **27** や **28** では側鎖は大きくひずみ、固体中での回転は困難であることが分かった。



32 および **33** は初めてのケイ素基盤ロタキサンである。この構造を組み込んだ分子機械を構築するには課題が多いが、ケイ素基盤分子機械設計の重要な基礎的知見を与えたといえる。



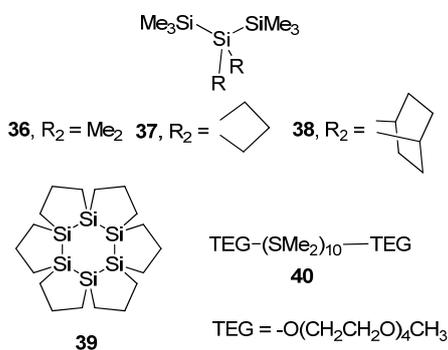
新規かご状分子研究をケイ素基盤分子機械の観点から発展させ、新規分子ギアシステムとして、ケイ素上にフッ素置換基を有するビストリプチルシラン **34** を合成し、高配位化した **35** との間で、可逆的なクラッチ-デクラッチ機構を達成した。4 配位ケイ素化合物である **34** は室温以下で分子ギアの性質を持つが、フッ化物イオンを加えると、5 配位ケイ素化合物 **35** に変化し、このとき、2 つのトリプチル基はアキシアル位を占め、ギアのかみ合わせが外れる。**35** に水を加えることによって、**34** に戻ることができる。



(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

ペルアルキルトリシラン **36-38** などを合成し、電子状態が $R-Si-R$ の角度に依存することを発見した。また、ヘキサシラ [6.5] コロナン **39** のような、6 員環が平面構造をとる特

異なる環状オリゴシラン、水溶性のオリゴシランである **40** などを合成し、オリゴシランの水中での会合挙動、吸収発光挙動についても新しい知見を得た。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

- 1) Anthryl-Substituted Trialkyldisilene Showing Distinct Intramolecular Charge-Transfer Transition. Iwamoto, T.; Kobayashi, M.; Uchiyama, K.; Shin Sasaki; Nagendran, S.; Isobe, H.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3156–3157. [査読有]
- 2) Isomerization of an Isolable Silylene into a Silene via 1,2-Silyl Migration. Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Organometallics* **2009**, *28* (3), 919-921. [査読有]
- 3) Introduction of Clutch Function into a Molecular Gear System by Silane-Silicate Interconversion. Setaka, W.; Nirengi, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15762–15763. [査読有]
- 4) Silicon-based Synthesis of [2]Rotaxanes without Polar Functional Groups and Their Axle Conformation Controlled by Wheel. Phan, S. T.; Setaka, W.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 976-977. [査読有]
- 5) Fourteen-electron bis(dialkylsilylene)palladium and twelve-electron bis(dialkylsilyl)-palladium complexes. Watanabe, C.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5386–5389. [査読有]
- 6) 1,3-Digermbicyclo[1.1.0]butane with an Inverted Bridge Ge–Ge σ Bond. Iwamoto, T.; Yin, D.; Boomgaarden, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 520-521. [査読有]
- 7) Synthesis, structure, and facile ring flipping of a bicyclo[1.1.0]tetrasilane. Ueba-Ohshima, K.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 320-323. [査読有]
- 8) Thermal and photochemical cleavage of Si=Si double bond in tetrasilene-1, 3-diene. Uchiyama, K.; Nagendran, S.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10638-10639. [査読有]
- 9) Ring-closing metathesis for the synthesis of phenylene-bridged silamacrocycles. Phan, S. T.; Setaka, W.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1180-1181. [査読有]
- 10) A molecular gyroscope having phenylene rotator encased in three-spoke silicon-based stator. Setaka, W.; Ohmizu, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1076-1077. [査読有]
- 11) Synthesis of tricyclo[3.1.0.0_{2,4}]hexasilane and its photochemical isomerization to tricyclo[2.2.0.0_{2,5}]hexasilane. Iwamoto, T.; Uchiyama, K.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 368-369. [査読有]
- 12) Dinuclear Palladium Complex with a Bridging Dialkylsilylene Ligand. Watanabe, C.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 284-285. [査読有]
- 13) Reactions of trisilaallene and 2-germadisilaallene with various reagents. Iwamoto, T.; Abe, T.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 263-270. [査読有]
- 14) A Helmeted Dialkylsilylene. Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 258-275. [査読有]
- 15) Synthesis, properties, and reactions of a series of stable dialkyl-substituted silicon-chalcogen doubly bonded compounds. Iwamoto, T.; Sato, K.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914-16920. [査読有]
- 16) Phenylene bridged polysilaalkane macrocycles as framed molecular rotor. Setaka, W.; Sato, K.; Ohkubo, A.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 596-597. [査読有]
- 17) Progress in the Chemistry of Stable Disilenes. Kira, M.; Iwamoto, T. *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73-148. [査読有]
- 18) Fused tricyclic disilenes with highly strained Si=Si double bonds: addition of a Si–Si single bond to a Si=Si double bond. Tanaka, R.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 6371-6373. [査読有]
- 19) Synthesis, structure, and bonding of stable dialkylsilaketanimines. Abe, T.; Iwamoto, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4228-4229. [査読有]
- 20) Ligand dependence of π -complex character in disilene-palladium complexes. Iwamoto, T.; Sekiguchi, Y.; Yoshida, N.; Kabuto, C.; Kira, M. *Dalton Trans.* **2006**, 177-182. [査読有]
- 21) A stable fused bicyclic disilene as a model for

- silicon surface. Kobayashi, H.; Iwamoto, T.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15376-15377. [査読有]
- 22) A missing group-14 element trimetallaallene. 2-Germadisilaallene. Iwamoto, T.; Abe, T.; Kabuto, C.; Kira, M. *Chem. Commun.* **2005**, 5190-5192. [査読有]
- 23) New molecular systems with silicon-silicon multiple bonds. Kira, M.; Iwamoto, T.; Ishida, S., In *Organosilicon Chemistry VI-From Molecules to Materials*, Auner, N.; Weis, J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2005; pp 25-32. [査読有]
- [学会発表] (計 126 件)
- 1) Distinctive chemistry of a stable silicon divalent compound. Kira, M. *1st International Symposium on Modern Organic Chemistry*, Monastir, Tunisia, 2009.2.21 (基調)
 - 2) A study toward silicon-based molecular machines. Kira, M. *15th International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Jeju, Korea, 2008. 6.2 (基調)
 - 3) Stable Tetrasiladiene and Disilenide Derived from Isolable Dialkylsilylene. Iwamoto, T. *15th International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Jeju, Korea, 2008.6.2
 - 4) Transition metal complexes with disilene, digermene, and silylene ligands. Kira, M. *41th Silicon Symposium*, San Francisco, USA, 2008.4.26 (基調)
 - 5) 「安定ジアルキルシリレンとハロアルカン類の反応の機構」 吉良満夫 West 先生 日本化学会外国人名誉会員記念有機元素化学ミニシンポジウム, 東京, 2008.3.25 (招待)
 - 6) Novel palladium complexes featuring isolable dialkylsilylenes. Iwamoto, T. *4th European Silicon Days Conference*, Bath, UK, 2007.9.10.
 - 7) 「社会に役立つケイ素」 吉良満夫, 第 30 回教師のための化学教育講座, 郡山, 2007.8.10 (招待)
 - 8) 「安定シリレンおよびジシレンを配位子とする遷移金属錯体」 吉良満夫 有機金属部会平成 19 年度第 1 回例会, 大阪, 2007.4.16 (招待)
 - 9) Silicon-Based Molecular Machines. Kira, M. *International Workshop on Advanced Chemical Materials for Medical Application*, Wonju, Korea, 2007.1.23 (招待)
 - 10) Recent Advances in the Chemistry of a Helmeted Dialkylsilylene. Kira, M. *1st International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia*, Naha, 2006.10.17 (招待)
 - 11) 「シリコンがつくる新しい社会」 吉良満夫 ものづくり化学—化学の不思議と夢講演会, 東京, 2006.10.14 (招待)
 - 12) 「25周年を迎えた安定ケイ素二重結合化合物の化学」 吉良満夫 元素相乗系化合物の化学第 1 回シンポジウム, 札幌, 2006.10.13 (招待)
 - 13) 「安定なケイ素二価化合物(シリレン)の化学—新展開」 吉良満夫 第 18 回基礎有機化学連合討論会, 福岡, 2006.10.9 (特別)
 - 14) 「ケイ素化学は有機化学を超えられるか」 吉良満夫 有機化学コロキウム, 秋田, 2006.9.22 (招待)
 - 15) Unique Reactions of Transition Metal Complexes of Disilenes and Digermenes, Kira, M. *2nd International Symposium of Core-to-Core Program on Main Group Chemistry*, Tokyo, 2006.8.27 (招待)
 - 16) Transition Metal Complexes of Disilene, Digermene, and Silylene. Kira, M. *24th Annual Workshop on Organosilicon Chemistry*, Seoul, Korea, 2006.5.26 (招待)
 - 17) Unique Reactions of Stable Trisilaallene and Related Compounds. Iwamoto, T. *The 39th Silicon Symposium*, Frankenmuth, USA, 2006.5.17.
 - 18) Anti-*Apicophilic* Ditungsten Trifluorosilicate; An Application for Clutch Function in Molecular Gear System. Setaka, W. *39th Organosilicon Symposium*, Frankenmuth MI (USA), 2006.5.17
 - 19) Novel Disilene- and Digermene-Transition Metal Complexes. Kira, M. *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)*, Honolulu, USA 2005.12.18 (招待)
 - 20) Unusual Dynamic Structure of Heavy Group-14 Element Trimetallaallenes. Kira, M. *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)*, Honolulu, USA 2005.12.17 (招待)
 - 21) Recent Advances in the Chemistry of Stable Dialkylsilylene. Kira, M. *2nd Tsukuba International Symposium on Organic Main Group Chemistry*, Tsukuba, Japan, 2005. 12.2 (招待)
 - 22) Silicon-Based Molecular Rotors. Kira, M. *13th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry*, Jeju, Korea, 2005. 11.24 (招待)
 - 23) Synthesis and Molecular Structure of the First Bis(silaketenimine). Iwamoto, T. *The 14th International Symposium on Organometallic Chemistry*, Würzburg, Germany, 2005.8.3.
 - 24) A Stable Silylene: A Key Building Block for

- Novel Unsaturated Silicon Compounds.
Kira, M. *14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (XIV ISOS)*, Würzburg, Germany, 2005.8.1 (基調)
- 25) 「不飽和ケイ素化合物の遷移金属錯体」
吉良満夫 無機・分析化学コロキウム,
川渡(宮城), 2005.7.2 (招待)
- 26) Molecular Tops with Silaalkane Chains as a Frame. Setaka, W. *38th Organosilicon Symposium*, Boulder (USA), 2005.6.4.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉良 満夫 (KIRA MITSUO)
東北大学・大学院理学研究科・名誉教授
研究者番号：4 4 0 0 4 4 5 2

(2) 研究分担者

岩本 武明 (IWAMOTO TAKEAKI)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：7 0 3 0 2 0 8 1

瀬高 渉 (SETAKA WATARU)
東北大学・高等教育開発推進センター・助教
研究者番号：6 0 3 2 1 7 7 5