

1. 研究課題名：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

2. 研究期間：平成 17 年度～平成 20 年度

3. 研究代表者：吉良 満夫（東北大学・大学院理学研究科・教授）

#### 4. 研究代表者からの報告

##### (1) 研究課題の目的及び意義

高周期 14 族元素の化学、特にその多重結合の化学は近年大きく進展した。現在では、これらの新しい形式の分子の示す特異な性質を理解し、その電子状態、構造と反応性を応用して、従来の有機化合物では実現できないような機能を発現しようとする方向性をもった研究が望まれる。本研究の目的は、ケイ素など高周期 14 族元素が次世代の機能性材料を担う中心元素として重要であることに鑑みて、その基礎化学をさらに高度なものとして発展させ、次世代機能物質探索の端緒を拓くことである。まず、新しい結合と構造様式をもつ高周期 14 族元素化合物を創製し、その結合・構造と反応性を、対応する炭素化合物のものと比較しつつ解明することによって、これまで第 2 周期元素化合物の構造と反応を基礎に構築された典型元素の構造論と反応論を一新し、高周期典型元素を包含する一般性の高い典型元素構造論・反応論へとパラダイムシフトさせることができると考えている。また、新しい構造体は新しい電子状態や物性をもつはずであり、機能を発現するはずである。本研究で合成した新しい高周期 14 族元素構造体のもつ特異な電子状態・物性、あるいは、広く高周期 14 族元素のもつ特性を利用して、機能性分子を創製し、その物性、触媒作用などを明らかにすることによって、将来的に高周期 14 族元素系機能材料を有機系機能材料と相補的に用いるための基礎を形成できるものと期待される。

##### (2) 研究の進展状況及び成果の概要

高周期 14 族元素の新しい形式の分子を構築し、その構造と反応性を明らかにすることで、第三周期以降の典型元素化学の飛躍的發展に貢献しつつある。以下のような成果を挙げた。

①先に開発した安定ケイ素二価化合物(シリレン)を応用して、一連のシラン-カルコーゲン二重結合化合物、シラケテンイミン、ビス(シリレン)パラジウム錯体、新規なテトラシラジエンなどのケイ素不飽和電子系を構築し、その物性・反応性を系統的に解明した。

②安定ゲルマニウム-ゲルマニウム集積二重結合化合物(トリゲルマアレン)の二重結合解裂反応を見出し、これを用いて、新しい置換基を持ち、著しく電子状態の異なるトリゲルマアレンの合成に成功した。

③安定なゲルマニウム-ゲルマニウム二重結合化合物を配位子とする 14 電子パラジウム錯体と対応する遊離のケイ素-ケイ素二重結合化合物との間の配位子交換反応を発見した。

④新規な安定テトラシラシクロブテンを合成し、対応するテトラシラビシクロ[1.1.0]ブタンへの協奏的異性化を発見した。理論的には可能であるが炭素系では観察できない、電子環状反応を、ケイ素系ではじめて観察できた。

⑤シラ(オキサ)アルカン鎖を 3 本の架橋鎖とし、フェニレン環を回転子とする分子ローターを初めて構築した。また、極性基をもたないロタキサンの合成に成功し、分子機械設計にケイ素化学を応用するための基礎が築かれた。

#### 5. 審査部会における所見

##### A (現行のまま推進すればよい)

ケイ素やゲルマニウムなどの高周期 14 族元素を用いることで、炭素化合物では実現困難な結合様式と構造を持つ新規化合物が着実に生み出され、活発な成果発表に結びついている。ケイ素不飽和電子系、高歪みケイ素化合物、ゲルマニウム-ゲルマニウム共役二重結合等で見出された新たな反応性は、これらの分子が特異な電子状態を持つことを示唆し、新規物性発現の可能性を大いに期待させる結果である。有機典型元素化学の重要性を認識させるとともに、次世代機能性物質探索の端緒を拓く成果と言える。これまでに蓄積された多様な新規化合物の構造と物性の相関を明らかにし、新たな反応論、構造論の構築へと展開すべく、現行のまま推進すればよいと判断した。