

様 式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（令和元年度）

| | | | | |
|------------------------|----|-----------|------|-----------|
| | | | 機関番号 | 1 4 6 0 3 |
| 所属研究機関名称 奈良先端科学技術大学院大学 | | | | |
| 研究 代表者 | 部局 | 先端科学技術研究科 | | |
| | 職 | 特任助教 | | |
| | 氏名 | 尾本 賢一郎 | | |

| | | | |
|---------|------|--------|----------|
| 1．研究種目名 | 若手研究 | 2．課題番号 | 19K15530 |
|---------|------|--------|----------|

| | |
|---------|-----------------------------------|
| 3．研究課題名 | 柔軟なジシラン（Si-Si）結合を持つ電子共役空間の開発と機能探究 |
|---------|-----------------------------------|

| | |
|----------|-------------|
| 4．補助事業期間 | 令和元年度～令和2年度 |
|----------|-------------|

5．研究実績の概要

フラーレンやカーボンナノリングをはじめ、空間構造を有する「電子共役系分子：「 π -共役空間」が機能性材料として注目されている。外的因子で機能制御可能な「 π -共役空間」を構築するには、既存の剛直なC=C結合に代わる新たな電子共役構造を活用した空間の「柔軟化」が重要である。本課題では、柔軟なジシラン結合（Si-Si）と「電子共役系との間に形成される π -共役」に着目し、ジシラン結合を架橋部位として芳香環を連結した、新奇共役空間：「 π -共役空間」の構築と機能探究を目指す。

2019年度はまず「 π -共役空間として、複数の芳香環とジシランが環状に連結した「ジシラン架橋マクロサイクル」の合成法の確立ならびにその溶液・固相中における動的挙動に関して詳細に検討を行った。ジシラン架橋マクロサイクルは、芳香環とジシランとを有機金属試薬ならびにPd触媒を用いたカップリング反応により逐次連結し、サイズ排除クロマトグラフィー・再結晶法により精製することで、安定な化合物として再現性良く得ることができた。ジシラン架橋マクロサイクルの同定は、各種NMR測定ならびに質量分析により行った。温度可変NMR測定を用いた構造解析により、ジシラン架橋マクロサイクルが溶液中で、ジシラン周りの π -結合性に基づく極めて柔軟な構造を有することが確認された。また、ジシラン架橋マクロサイクルの単結晶が-150℃付近で結晶-結晶熱相転移を示すことを、示差走査熱量測定により確認した。さらに、その熱相転移がジシラン架橋マクロサイクルのジシラン π -結合の柔軟性に基づくコンフォーメーション変化に起因していることが、単結晶ならびに粉末X線構造解析により明らかとなった。以上の結果は、柔軟なジシラン結合を主骨格とした π -共役空間の外部刺激応答性材料としての活用可能性を示唆する。

6．キーワード

有機ケイ素 大環状化合物 電子共役系 外部刺激

7．現在までの進捗状況

| | |
|----|--|
| 区分 | (2) おおむね順調に進展している。 |
| 理由 | ジシラン架橋マクロサイクルの合理的な合成手法を開発したことにより、種々の π -共役空間を構築するための合成指針が開かれた。また、得られたジシラン架橋マクロサイクルが、溶液中のみならず固相においても、柔軟な分子骨格に基づく構造変換を示すことが確認され、 π -共役空間の外部刺激応答性材料としての活用の展開が期待される。 |

2 版

8. 今後の研究の推進方策

本年度合成したジシラン架橋マクロサイクルをはじめとした - 共役空間が示す固相・溶液中における構造変換・相転移挙動およびそれに連動した分光学的・力学的特性などに関して、X線回折測定や各種分光測定、計算化学などを駆使して検討し、その機構を明らかにするとともに外部刺激応答性材料としての活用可能性を探索する。

9. 次年度使用が生じた理由と使用計画

今年度は種々の - 共役空間の合成に注力する予定であったが、生成物の同定の過程において、ジシラン架橋マクロサイクルの結晶が、分子のコンフォーメーション変化に起因した結晶・結晶相転移を示すといった興味深い現象を見出すに至った。特定の弱い刺激で相転移を示す結晶は、環境・外部因子に応答した電子特性・機械特性を示す外部刺激応答性材料として有望であると考え、研究予定を発展的に変更し、結晶相転移メカニズムの詳細な評価・解明に注力した。そのため有機合成に必要な実験機器および試薬などの購入は行わず、次年度に見送った。

次年度は、ジシラン架橋マクロサイクルをはじめとした - 共役の合成に必要な有機合成試薬・器具に加えて、結晶の相転移挙動の観察に必要な実験器具等の購入を検討している。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Usuki Tsukasa, Uchida Hikaru, Omoto Kenichiro, Yamanoi Yoshinori, Yamada Ayano, Iwamura Munetaka, Nozaki Koichi, Nishihara Hiroshi | 4. 巻 84 |
| 2. 論文標題 Enhancement of the Photofunction of Phosphorescent Pt(II) Cyclometalated Complexes Driven by Substituents: Solid-State Luminescence and Circularly Polarized Luminescence | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 10749 ~ 10756 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.9b01285 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

11. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件／うち取得0件）

12. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

13. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

14. 備考

-