

様 式 F - 7 - 2

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

|           |    |               |      |           |
|-----------|----|---------------|------|-----------|
| 所属研究機関名称  |    | 奈良先端科学技術大学院大学 | 機関番号 | 1 4 6 0 3 |
| 研究<br>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π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σ結合（Si-Si）とπ電子共役系との間に形成されるσ-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：「σ-π共役空間」を構築し、その刺激応答性材料としての活用可能性を探究した。

2019年度はまずσ-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」を設計し、その遷移金属触媒を用いた合成法を検討・確立した。さらに、得られ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-結晶挙動を示し、それが柔軟なジシランσ結合まわりのコンフォメーション変化に起因していることを、示唆走査熱量測定ならびにX線構造解析を用いて明らかにした。

2020年度はジシラン架橋マクロサイクルの単結晶が示す温度相転移が誘起する結晶の運動挙動について評価を行った。結果として、-150℃付近で結晶-結晶間で熱相転移する際に、結晶がジャンプしたり、壊れて弾け飛ぶ現象（サーモサリエント現象）を示すことを見出した。単結晶並びに温度可変粉末X線回折を用いた詳細な構造解析の結果、結晶中のジシラン架橋マクロサイクルが、熱相転移の際に協奏的な構造変換（平行クランク運動）を示すことが明らかとなり、それに伴う結晶格子の異方的な収縮／伸長が、サーモサリエント現象を誘発していることが示唆された。以上の結果は、柔軟なジシラン結合を主骨格としたσ-π共役空間の外部刺激応答性の結晶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 π電子共役系 外部刺激

7．研究発表

〔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<br>Omoto Kenichiro, Nakae Toyotaka, Nishio Masaki, Yamanoi Yoshinori, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Mashimo Takaki, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Nishihara Hiroshi | 4．巻<br>142               |
| 2．論文標題<br>Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilanyl Architecture                                                                                                                             | 5．発行年<br>2020年           |
| 3．雑誌名<br>Journal of the American Chemical Society                                                                                                                                                                                             | 6．最初と最後の頁<br>12651～12657 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1021/jacs.0c03643                                                                                                                                                                                               | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>-                |

2 版

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael |
| 2. 発表標題<br>有機-無機ハイブリッド型二分子膜構造を有する脂質キュービック相の構築             |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会                                  |
| 4. 発表年<br>2021年                                           |

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>尾本 賢一郎、刈谷 未来、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael |
| 2. 発表標題<br>有機-無機ハイブリッド型の人工脂質二分子膜からなる脂質キュービック相の構築          |
| 3. 学会等名<br>第38回関西西界面科学セミナー：若手・学生研究発表・討論会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                                           |

|                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>尾本 賢一郎、刈谷 未来、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael                                |
| 2. 発表標題<br>Design of lipid cubic phase possessing organic-inorganic hybrid mesostructure |
| 3. 学会等名<br>第58回日本生物物理学会年会（招待講演）                                                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                                                          |

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael |
| 2. 発表標題<br>脂質メゾフェーズの高分子架橋化による生体膜模倣多孔性材料の開発                |
| 3. 学会等名<br>第30回バイオ・高分子シンポジウム                              |
| 4. 発表年<br>2020年                                           |

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>刈谷 未来、尾本 賢一郎、安原 主馬、林 有吾、上久保 裕生、Rapenne Gwenael |
| 2. 発表標題<br>末端に被修飾部位を有するペプチド脂質を用いた脂質キュービック相の構築             |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第100春季年会                                  |
| 4. 発表年<br>2020年                                           |

〔図書〕 計0件

8. 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）

9. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

10. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

11. 備考

-