

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成19年度採択分

平成22年4月26日現在

研究課題名（和文）**革新的な汎用性立体保護基の導入による
新奇な有機元素化合物の構築と機能開発**

研究課題名（英文）Construction and Functions of Novel
Elemento-Organic Compounds by Introduction of Innovative
and Versatile Bulky Groups

研究代表者

玉尾 皓平 (TAMAOKOHEI)

独立行政法人理化学研究所・基幹研究所・基幹研究所長



研究の概要：独自に開発した汎用性の高い立体保護基である「縮環型立体保護基（Rind 基）」の導入により、「高周期元素不飽和結合」を含む新しいパイ共役電子系を開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のエレクトロニクス・フォトンクス分野で重要な役割を果たす「機能性有機元素化合物」の化学を開拓・発展させる。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機化学、合成化学、高分子合成、高分子構造・物性、構造・機能材料

1. 研究開始当初の背景

1981年に「速度論的安定化」の新概念が示されて以来、多くの研究者によって「立体保護基の導入による高周期元素不飽和結合の合成」が達成された。最初の発見から四半世紀を経た今日、これらの「新しい不飽和結合」の基礎科学はほぼ完成の域に達し、共役電子系の構成単位とした機能性物質科学への展開を図るべきときが到来したといえる。研究代表者独自の「元素科学」研究をバックグラウンドとし、新たな展開として、本研究を開始した。

2. 研究の目的

世界でも類のない革新的かつ汎用性の高い「縮環型立体保護基（Rind 基）」を開発して、ケイ素-ケイ素二重結合などの第3周期以降の重い典型元素の不飽和結合などを構成単位とする新奇な共役電子系物質群を構築し、それらの物性・機能評価を通して、将来のエレクトロニクス・フォトンクス分野で中心的役割を果たす「機能性有機元素化合物」の化学を開拓・発展させることを目的としている。「高周期元素-ポリパラフェニレンビニレン（PPV）」や「高周期元素-ポリアセチレン」などの学術的にも価値の高い物質を創り出し、機能性物質開発の新しい研究戦略・研究指針を提供して、物質科学研究を先導する。

3. 研究の方法

実験化学、理論化学、機能評価の三位一体

となった強力研究体制で研究を推進する。所内外の物性化学者、光計測研究者、デバイス研究者などと密接に連携し、優れた「機能性有機元素化合物」の創製と機能開発に関する研究を総合的に発展させる。

4. これまでの成果

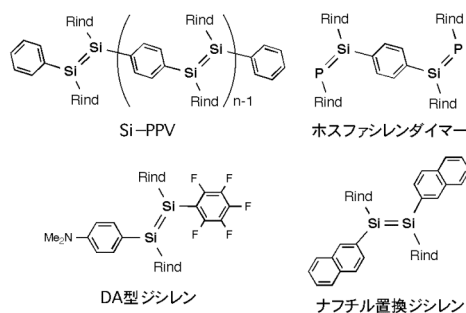
(1) 「縮環型立体保護基（Rind 基）」の開発

Rind 基の特長は、簡便な合成法で多様な構造修飾が可能であり、かさ高さの調節や溶解性・結晶性の制御を容易に行えることである。五員環と六員環が縮環したヒドロインダセン骨格のベンジル位に種々のアルキル基やアリアル基が置換した一連の Rind 基を開発した。



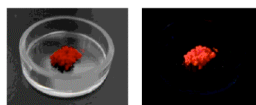
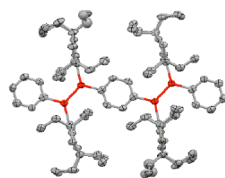
(2) 「高周期元素-PPV」の構築と機能開発

Rind 基の優れた立体保護効果と構造規制効果により、ジシレンやホスファシレンを構成単位とする高度に共役が発達した新奇なパイ共役電子系物質群を開発した。



[4. これまでの成果 (続き)]

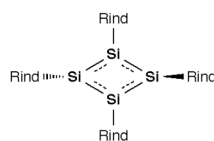
これらは固体状態では空気中で数ヶ月から1年以上も安定であり、共平面性に優れたパイ電子系骨格に由来して室温で顕著な発光挙動を示すなど、従来の化学的常識の枠を超える安定性と特異な光物性・電子物性を備えている。官能基の導入による電子構造のファインチューニング、パイ電子系の拡張のための多環芳香環の導入にも成功している。



(3) 新奇な有機元素化合物の開発

①「ケイ素-ポリアセチレン」のモデル化合物である「テトラシラシクロブタジエン」の合成に成功した。不飽和ケイ素が環状に配列した特異な分子構造と電子状態について実験化学と理論化学の両面から明らかにした。ケイ素アヌレン化合物として最初の成果である。

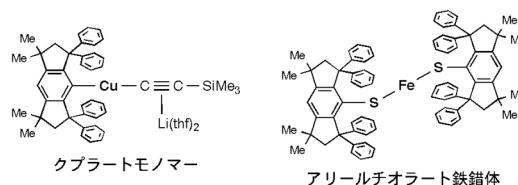
②ジボラン(4)ジアニオンの二電子酸化により「二重水素架橋ジボラン(4)」を合成した。極端に短いホウ素-ホウ素結合を有しており、2つの架橋水素を介した三重の結合性相互作用が存在することを電子密度分布解析や中性子線結晶構造解析、理論計算により解明した。ホウ素多重結合化学種に関する学術的価値の高い知見を得た。



(4) 新奇な有機金属化合物、遷移金属錯体の構築と機能開発

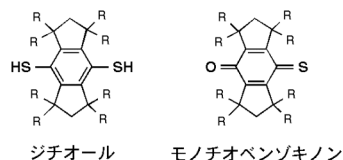
①Rind基の有機金属化学への展開として、有機合成化学上極めて有用な有機銅化合物の開発を行った。Rind基のかさ高さに応じて、有機クプラートのモノマーとダイマーを選択的に合成・単離することに成功し、分子構造をX線結晶構造解析により決定した。多核銅錯体の発光特性を調査した。

②Rind基にヘテロ元素を導入してかさ高い単座配位子を開発し、種々の遷移金属錯体分子を創出することに成功した。特に、直線型二配位構造を有する鉄二価錯体では、物理学的手法を用いて特異な磁気物性の解明を進めている。



(5) 二官能性立体保護基への展開

パラフェニレン型ジチオールを合成した。また、モノチオベンゾキノンの合成に成功し、特異な電子構造の解析を進めている。



5. 今後の計画

パイ共役系ジレン化合物を中心に「機能的有機元素化合物」の化学を研究期間内にさらに開拓・発展させる。第3世代 Rind 基を用いて、高次オリゴマーやポリマーを構築する。有機電子デバイスへの応用・機能評価を本格化する。機能的物質科学の新しいサイエンスをつくる。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

1. "Isolated Monomeric and Dimeric Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable Bulky "Rind" Ligands", M. Ito, D. Hashizume, T. Fukunaga, T. Matsuo, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18024–18025 (2009).

2. "π-Conjugated Phosphasilenes Stabilized by Fused-Ring Bulky Groups", B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13222–13223 (2009).

3. 「縮環型立体保護基によって安定化された高周期典型元素多重結合を含む新規π共役電子系の開発」、松尾 司、玉尾皓平、月刊ファインケミカル、**38**, 66–84 (2009).

4. "Coplanar Oligo(*p*-phenylenedisilenylenes) Based on the Octaethyl-Substituted *s*-Hydrindacenyl Groups", A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, and K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14164–14165 (2007).

5. 玉尾皓平、平成19年度日本学士院賞、平成20年度ケイ素化学協会賞

ホームページ等

<http://www.riken.jp/r-world/research/lab/frontier-rs/feoc/index.html>