

平成29年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書
〔追跡評価用〕

平成29年 4 月 21 日現在

研究代表者 氏 名	玉尾 皓平	所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)	独立行政法人理化学研究所・基幹研究 所・基幹研究所長
研究課題名	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		
課題番号	19002008	研究期間	平成19年度～平成23年度
研究組織 (研究期間終了時)	研究代表者 玉尾 皓平（独立行政法人理化学研究所・基幹研究所・ 基幹研究所長） 研究分担者 松尾 司（独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別 研究ユニット・副ユニットリーダー） 田中 一義（京都大学・大学院工学研究科・教授） 三成 剛生（物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス 研究拠点・MANA 研究者）		

【補助金交付額】（研究期間全体）（直接経費）： 436,200 千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

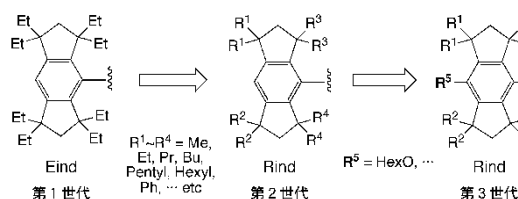
(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

(1-1) 研究の実施状況

研究代表者は2005年に京都大学を定年の1年前に退職し理化学研究所のフロンティア研究システム長に就いた。京大化学研究所での研究室は2006年度で完全に終了した。その間に新たに開発した「縮環型立体保護基 (Rind 基)」を用いた研究を継続すべく、特別推進研究に応募・採択され、2007年度より理化学研究所で研究ユニットを開設し、研究を継続することができた。

本研究は、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、そのままでは活性で扱いにくいケイ素-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立体保護で安定化し、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・フォトニ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たものである。2011年度までの5年間の研究期間で、多くの成果を得て、終了した。



その後、新たに科研費等を申請し、理化学研究所で研究を継続発展させることも考えたが、それよりも、若手育成の観点から、本研究テーマの発展を若手に託し、理研の研究室は2011年末で終了した。

研究終了後は、研究分担者であった松尾司が近畿大学の准教授の職を得て新たに開設した研究室で継続、発展させている状況である。

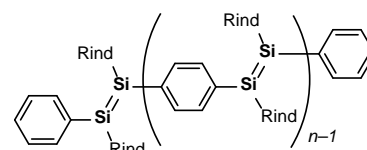
(1-2) 研究の発展過程

研究期間中の代表的な成果を例に、期間後の発展状況を概説する。

なお、Rind 基で得られたすべての成果をまとめた総合論文を2015年末に発表した【論文9：以下、引用論文番号は、特進追跡 - 3-3の研究期間終了後に発表した10論文および、特進追跡 - 2-1(2)の論文リスト(11番以降)の番号を引用する】

(i) Si=Si 二重結合化合物の化学：

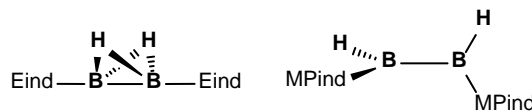
「オリゴフェニレンジシレン (Si-OPV)」は、第3世代 Rind 基 (上記) を導入することによって、 $n=2$ から $n=4$ まで延伸することに成功し、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、理論を駆使して、Si=Si 二重結合と C=C 二重結合のπ共役の存在の確証を得た【論文5】



Si-OPV

「2-ナフテル置換ジシレン」が空气中で安定な室温発光性で、有機ELデバイスの発光層として機能することを期間中に明らかにしたが、その後、1-ナフテル置換ジシレンや1-ピレニルジシレンの合成と光物性を明らかにしたことで、Si-Si 二重結合と芳香環のπ共役系化合物の化学の基盤を強化できた【論文6, 7】

「テトラシクロブタジエン」は4つのケイ素が環状に配列したケイ素アヌレン化合物の最初の例として報告したが、後にも述べるように、期間後も紹介 Youtube 映像のアクセス回数は16万回を超え、多くの興味を引いている。期間後、ゲルマニウム類縁体テトラゲルマシクロブタジエンの合成にも成功した (未発表)。



二重水素架橋ジボラン(4) 末端水素体

(ii) 「二重水素架橋ジボラン(4)」の選択的合成法を期間内に開発したが、

期間後には、それを発展させて、末端水素体の合成にも初めて成功して、水素化ホウ素化合物の反応論、結合論、構造論の基盤を整理、体系化できた【論文4】

(iii) 直線型ジアーニル鉄 (II) 錯体 $\text{Fe}(\text{Rind})_2$ の合成と磁気特性

研究により、新たな分子磁性材料としての可能性を明らかにした【論文11】。



(iv) 多くの共同研究に発展 (2016年末までに論文発表分)

これまでにない特異な構造をもち、立体保護効果の大きな Rind 基は、内外の多くの研究者に注目され、多様な共同研究として発展している。主な成果は以下のとおり (敬称略)。

① Rind-S を配位子とする特異構造金クラスター $\text{Au}_{41}(\text{RindS})_{12}$: 東大佃達哉【論文1】

② Rind-S 配位子を有する四鉄-硫黄クラスターの合成と新機能 : 名大巽和行、京大時任宣博【論文8】

③ 遷移金属錯体触媒のための嵩高い配位子合成に Rind-NH₂, Rind-PX₂, Rind-OH などを活用 :

カナダ Michel Organ【論文3】、京大小澤文幸、九大吉澤一成、東工大川口博之 (【論文13, 14, 15, 18】に対応)

④ 臭素置換 Si=Si 二重結合の安定カルベン NHC による切断反応 : 京大時任宣博、笹森貴裕【論文2】

⑤ タングステン W-Si 三重結合錯体合成と反応 : 東北大飛田博実【論文17】など。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

(2-1) 論文発表

研究代表者自身は 2011 年度で研究室を閉じたが、前項のように、その後も近大の松尾司研究室と連携しつつ論文を取りまとめた。その主なものは、特進追跡 3-3【研究期間終了後に発表した 10 論文】にリストした論文 1 と論文 3-10 のとおりである。論文 2 は松尾研で新たに発展させた成果である。その他、松尾研を中心に発展させてきた論文を、研究の発展状況と共に記載する（番号は上記 10 論文との連続性の意味で 11 番から付す）。

(11) “Synthesis and Magnetic Properties of Linear Two-Coordinate Monomeric Diaryliron(II) Complexes Bearing Fused-Ring Bulky “Rind” Groups”, S. Goda, M. Nikai, M. Ito, D. Hashizume, K. Tamao, A. Okazawa, N. Kojima, H. Fueno, K. Tanaka, Y. Kobayashi, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **45**, 636–638 (2016). (直線型鉄 (II) 錯体の合成と特異な磁気特性に関する研究)。

(12) “Synthesis and Structures of Sterically-Congested Diarylsilanes Bearing Two Bulky Rind Groups”, N. Hayakawa, T. Morimoto, A. Takagi, T. Tanikawa, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **45**, 409–411 (2016). (Rind 基を 2 個ケイ素上に導入することにも成功)。

(13) “Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands Protected by a Fused-Ring Bulky Rind Group: Synthesis and Applications to Rh(I) and Ir(I) Complexes”, H. Taguchi, D. Sasaki, K. Takeuchi, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, *Organometallics* **35**, 1526–1533 (2016). (Rind-PX₂ を用いた PNP-Pincer 配位子合成、錯体合成：京大小澤研との共同研究)。

(14) “Synthesis and Structural Characterization of Lithium and Titanium Complexes Bearing a Bulky Aryloxy Ligand Based on a Rigid Fused-Ring *s*-Hydrindacene Skeleton”, S. Kanazawa, T. Ohira, S. Goda, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, Y. Ishida, H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Inorg. Chem.* **55**, 6643–6652 (2016). (Rind-OH を用いた Li, Ti 化合物合成：東工大川口研との共同研究)。

(15) “Activation of Dihydrogen by Masked Doubly Bonded Aluminum Species”, K. Nagata, T. Murosaki, T. Agou, T. Sasamori, T. Matsuo, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12877–12880 (2016) (VIP, Inside Cover Picture). (ホウ素水素化物の発展としての Rind-AIH₂ 化合物合成。京大時任研との共同研究)。

(16) “Synthesis and Structural Characteristics of Discrete Organoboron and Organoaluminum Hydrides Incorporating Bulky Rind Groups”, T. Murosaki, S. Kaneda, R. Maruhashi, K. Sadamori, Y. Shoji, K. Tamao, D. Hashizume, N. Hayakawa, T. Matsuo, *Organometallics* **35**, 3397–3405 (2016). (水素架橋ジボランの化学の発展として、より一般的な B, Al 水素化物の化学に発展)。

(17) “A Silylyne Tungsten Complex Having an Rind Group on Silicon: Its Dimer-Monomer Equilibrium and Cycloaddition Reactions with Carbodiimide and Diaryl Ketones”, T. Yoshimoto, H. Hashimoto, N. Hayakawa, T. Matsuo, H. Tobita, *Organometallics* **35**, 3444–3447 (2016). (タングステン W-Si 三重結合を Rind 基で安定化に成功：東北大飛田研との共同研究)。

(18) “A Square Planar Complex of Platinum(0)”, K. Takeuchi, H. Taguchi, I. Tanigawa, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15347–15350 (2016). (PNP-Pincer 配位子を有する平面型 Pt(0) 錯体の合成：京大小澤研、九大吉澤研との共同研究)。

(19) “Thermally Stable Monosubstituted Thiophene 1-Oxide and 1-Imides Stabilized by a Bulky Rind Group at Their 3-Position: Synthesis, Structure and Inversion Barriers on the Sulfur Atom”, T. Otani, M. Miyoshi, T. Shibata, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Selected Papers) in press. (Rind-thiophene oligomer 化学の発展として、Rind-thiophene oxide 合成に成功)。

(20) “Cleavage of a P=P Double Bond Mediated by *N*-Heterocyclic Carbenes”, N. Hayakawa, K. Sadamori, S. Tsujimoto, M. Hatanaka, T. Wakabayashi, T. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. DOI: 10.1002/anie.201701201. (上記論文 11) の発展形として、P=P 二重結合の安定カルベン NHC による切断反応を発見)。

(2-2) 国際会議等での招待講演リスト

上記のように、終了後も近大の松尾司研究室との連携しつつ論文としてまとめた。下記の国際会議等での招待講演では、それらの発展過程も含めて発表、講演してきた。

研究代表者：玉尾皓平

(1) K. Tamao and T. Matsuo, “A Series of π -Conjugated Diaryl-Disilenes Stabilized by Rind Groups”, The 18th International Symposium on Silicon Chemistry, Ji’nan, China, August 6-11, 2017.

(2) “Fused-Ring Bulky “Rind” Groups Producing New Possibilities in Elemento-Organic Chemistry”, Mini-Symposium on Organic Synthesis, Organometallics and Elemento-Organic Chemistry, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Taipei, Taiwan, May 30, 2016.

(3) “Elemento-Organic Chemistry Enhanced by a Series of New Bulky “Rind” Groups”, “Pioneers from Asia” Lectures, The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), Resorts World Sentosa, Singapore, Aug 19-23, 2013.

(4) Elemento-Organic Chemistry Enhanced by a New Series of Versatile Bulky Protecting Groups “Rind”, R. C. Ray Memorial Lecture, Indian Association for Cultivation of Science, Kolkata, India, October 10, 2012.

(5) “Cross-Coupling Reactions have enhanced Functional Elemento-Organic Chemistry”, CSC Annual Conference Symposium on Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, In Honor of Howard Alper 70th Birthday, Calgary, Canada, May 26-28, 2012.

研究分担者：松尾司（現、近畿大学准教授）

(1) “ π -Conjugated Disilenes Stabilized by Bulky Rind Groups”, The 70th Fujihara Seminar, The Luigans Spa & Resort, April 18, 2016.

(2) “Fused-Ring Bulky Rind Groups Producing New Possibilities in Organoelement Chemistry”, Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS’16), ICR, Kyoto University, March 7, 2016.

(3) “Fused-Ring Bulky Rind Groups Producing New Possibilities in Organoelement Chemistry”, The 10th Organoelement Chemistry Seminar, ICR, Kyoto University, June 8, 2015.

(4) “A New Family of π -Conjugated Silicon Compounds Incorporating the Bulky Rind Groups”, 2nd International Symposium on Element Innovation Pre ASIS-IV Symposium, Gunma University, October 20, 2012.

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

研究代表者は期間終了後は、研究室を閉じたので、新たな研究費を申請していません。

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

期間終了後、近畿大学松尾司研究室での発展状況をまとめておく（学会等での発表分）。

①期間中でのケイ素化学の成果を基にして、同族の14族元素であるゲルマニウム、スズ、鉛の研究が進められている。

- 1) ジハロジゲルメンを合成し、ハロゲルミレンへの解離やゲルミレノイドへの変換について調査中「日本化学会第97春季年会（口頭発表）」。
- 2) ジシレンとチオフェンからなる π 共役系ジシレン化合物を合成し、光・電子物性を調査中「日本化学会第97春季年会（ポスター発表）」。
- 3) ジフェニルジゲルメンなどの π 共役系ジゲルメン化合物を合成し、光・電子物性を調査中「第43回有機典型元素化学討論会（口頭発表）」。
- 4) テトラシラシクロブタジエン（YouTube アクセス回数16万回超）のゲルマニウム類縁体テトラゲルマシクロブタジエンにおける極性のJahn-Teller歪みとひし形四員環構造について解明「国際ケイ素化学シンポジウム ISOS-17（ポスター発表）」。
- 5) 期間中に発表したゲルマノンの酸素原子移動反応の反応機構や触媒活性について調査中「国際ケイ素化学シンポジウム ISOS-17（ポスター発表）」。
- 6) ゲルマノンより重いスズのケトンであるスタンナノン（II）を初合成し、分子構造や化学結合について解明。反応性について調査中「ゲルマニウム、スズ、鉛化合物に関する国際会議 GTL-2016（口頭発表）」。
- 7) シリレン、ゲルミレン、スタンニレン、プルンビレンを系統的に合成し、分子構造や電子状態を調査中「感性化学種が拓く新物質科学 第2回国際シンポジウム（口頭発表）」。

②期間中でのホウ素化学の成果を基にして、同族の13族元素であるアルミニウムの研究を進めている。

- 1) アルマボランを合成し、反応性について調査中「感性化学種が拓く新物質科学 第2回国際シンポジウム（ポスター発表）」。

③期間中でのリン化学の成果を基にして、リン不飽和結合の構築と切断に関する研究を進めている。

- 1) リン-リン二重結合のNHCによる切断（論文番号20）の発展形として、リン-ケイ素二重結合切断反応について調査中「日本化学会第97春季年会（口頭発表）」。

④期間終了後に論文にした直線型ジアリール鉄（II）（論文番号11）の知見を基にして、磁性物質の開発を進めている。

- 1) 直線型ジアリール鉄二価錯体の還元反応によりジアリール鉄一価錯体を合成し、磁気物性を調査中「日本化学会第97春季年会（口頭発表）」。
- 2) 鉄とベンゼン環が交互に配列した鉄二価二核錯体を合成し、磁気物性を調査中「錯体化学会第64回討論会（口頭発表）」。

⑤期間中でのヘテロ原子化学の成果を基にして、錯体化学や生物無機化学への展開を行っている。

- 1) かさ高い硫黄配位子を用いて、FeMo 錯体の人工構築にアプローチし、鉄-硫黄クラスターの分子構造を決定「日本化学会第97春季年会（口頭発表）」。
- 2) かさ高い窒素配位子を用いて、4族遷移金属錯体の合成と分子構造について調査中「錯体化学会第66回討論会（口頭発表）」。
- 3) かさ高いカルボキシラート配位子を用いて、4族遷移金属錯体の合成と分子構造について調査中「日本化学会第97春季年会（口頭発表）」。
- 4) ハーフペアレント型のジアゾメタンを合成・単離し、光反応について調査中「日本化学会第97春季年会（ポスター発表）」。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

(1-1) 文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」平成24年度～28年度「感応性化学種が拓く新物質科学」

領域代表：山本陽介教授（広島大学） 研究分担者：松尾司（計画・研究代表者）の領域内共同研究

- ① PNP ピンサー型ホスファルケン配位子の開発と遷移金属錯体への応用：京都大学小澤文幸教授、九州大学吉澤一成教授との共同研究成果（特進追跡2-2の論文番号 13, 18）
- ② シリリン遷移金属錯体の合成：東北大学飛田博実教授、橋本久子准教授との共同研究成果（論文番号 17）
- ③ ジプロモジシレンとNHCとの反応、および、水素化アルミニウム化合物の合成：京都大学時任宣博教授、笹森貴裕准教授（現、名古屋市立大教授）との共同研究成果（論文番号 2、論文番号 15）
- ④ アリールオキシド配位子を有するチタン錯体：東京工業大学川口博之教授との共同研究成果（論文番号 14）
- ⑤ アリールチオラート配位子を有する四鉄-硫黄クラスターの合成：名古屋大学巽和行教授、大木靖弘准教授、京都大学時任宣博教授、笹森貴裕准教授との共同研究成果（論文番号 10）
- ⑥ ジアゾメタンの光反応：大阪府立大学池田浩教授との共同研究「日本化学会第97春季年会（ポスター発表）」
- ⑦ 感応性化学種のX線結晶構造解析：理化学研究所橋爪大輔ユニットリーダー（共著論文多数）

(1-2) その他の共同研究

- ⑧ 超原子価ヨウ素化合物の合成：佐賀大学北村二雄教授「第43回有機典型元素化学討論会（口頭発表）」
- ⑨ 14族元素不飽和化合物のミュオン測定：アメリカウイスコンシン大学 Robert West 教授
- ⑩ 典型元素クラスター化合物の表面修飾：アメリカノートルダム大学 Sakvi Sevov 教授
- ⑪ シクロブタジエン三重項種の観測：イスラエル工科大学 Yitzhak Apeloig 教授

(1-3) 試薬製品化：東京化成より下記4化合物が、2014年3月に販売が開始された。

- ①、②は Rind-Br 誘導体、③、④は空气中で数年間安定な室温発光性 Si=Si 二重結合化合物である。
 - ① 4-Bromo-1,1,7,7-tetraethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-3,3,5,5-tetramethyl-s-indacene (EMind-Br)
製品コード (B4379)
 - ② 4-Bromo-1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacene (Eind-Br)
製品コード (B4380)
 - ③ (E)-1,2-Bis(1-naphthyl)-1,2-bis(1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-4-yl)disilene
製品コード (B4421)
 - ④ (E)-1,2-Bis(2-naphthyl)-1,2-bis(1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-4-yl)disilene
製品コード (B4422)

(1-4) 動画 (YouTube)

英国 Nottingham 大学 Poliakoff 教授が作成「テトラシラシクロブタジエン」の動画紹介

http://www.youtube.com/watch?v=hY-p_p4peU (3分46秒)

* 2017年4月17日現在、再生回数 164,966 回に達しており、高い興味を維持している。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

【研究期間中に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	"Coplanar Oligo(<i>p</i> -phenylenedisilylene)s Based on the Octaethyl-Substituted <i>s</i> -Hydrindacetyl Groups", A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 129 , 14164–14165 (2007).	かさ高い縮環型立体保護基 (Rind 基) を用いて、ケイ素-ケイ素二重結合とベンゼン環が交互に配列したオリゴフェニレンジシレン (Si-OPV) を合成し、共平面性に優れた分子構造に基づく特異な光・電子物性について明らかにした。	61 回
2	"A Planar Rhombic Charge-Separated Tetrasilacyclobutadiene" K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>Science</i> 331 , 1306–1309 (2011).	かさ高い Rind 基を用いて、平面ひし形の四員環を有する「テトラシクロブタジエン」を合成した。極性の Jahn-Teller 歪みに起因する電荷分離した四員環について、X 線結晶構造解析や分光学的手法、理論計算により明らかにした。	54 回
3	"A Stable Germanone as the First Isolated Heavy Ketone with a Terminal Oxygen Atom", L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>Nat. Chem.</i> 4 , 361–365 (2012). Published Online, March 25, 2012.	かさ高い Rind 基を用いて、ケトンの炭素原子をゲルマニウムに置き換えた「ゲルマノン」を合成・単離した。分子構造を X 線結晶構造解析により決定し、高度に分極したゲルマニウム-酸素結合を理論計算と反応化学により明らかにした。	49 回
4	" π -Conjugated Phosphasilenes Stabilized by Fused-Ring Bulky Groups", B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 131 , 13222–13223 (2009).	かさ高い Rind 基を用いて、種々の「パイ共役系ホスファシレン」を合成し、共平面性に優れた分子構造に由来する光・電子物性や電気化学特性について、X 線結晶構造解析や理論計算により明らかにした。	43 回
5	" π -Conjugated disilenes stabilized by fused-ring bulky "Rind" groups" T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, <i>Dalton Trans., (Perspective)</i> , 39 , 9203–9208 (2010) (Inside Cover).	かさ高い Rind 基によって安定化した「パイ共役性ジシレン化合物」に関する総説。種々の炭素パイ電子系と共役したジシレンを合成し、分子構造や電子物性について解明した。Inside Cover Picture として掲載された。	27 回
6	"A Stable Doubly Hydrogen-Bridged Butterfly-Shaped Diborane(4) Compound", Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 132 , 8258–8260 (2010).	かさ高い Rind 基を用いて、ホウ素間に 2 つの水素が二重架橋した「ジヒドロジボラン(4)架橋水素体」を合成した。バタフライ型の分子構造と電子状態について、X 線結晶構造解析と理論計算により明らかにした。	25 回
7	"Air-Stable, Room-Temperature Emissive Disilenes with π -Extended Aromatic Groups" M. Kobayashi, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 132 , 15162–15163 (2010).	かさ高い Rind 基を用いて、空気中で安定かつ室温で発光する「パイ共役性ジシレン」を合成・単離した。分子構造と光・電子物性について、X 線結晶構造解析や分光学的手法、理論計算により明らかにした。	24 回
8	"Isolated Monomeric and Dimeric Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable Bulky "Rind" Ligands", M. Ito, D. Hashizume, T. Fukunaga, T. Matsuo, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 131 , 18024–18025 (2009).	かさ高さの異なる Rind 基を用いて、「混合型有機銅錯体」の単量体と二量体を選択的に合成した。X 線結晶構造解析により分子構造を解明するとともに、酸化的クロスカップリング反応について明らかにした。	24 回
9	"Synthesis and Structures of a Series of Bulky "Rind-Br" Based on a Rigid Fused-Ring <i>s</i> -Hydrindacene Skeleton", T. Matsuo, K. Suzuki, T. Fukawa, B. Li, M. Ito, Y. Shoji, T. Otani, L. Li, M. Kobayashi, M. Hachiya, Y. Tahara, D. Hashizume, T. Fukunaga, A. Fukazawa, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 84 , 1178–1191 (2011) (BCSJ Award Article).	縮環構造のヒドロインダセン骨格を基盤とした「かさ高い臭化アリール (Rind-Br)」の合成法を系統的に開発し、分子構造を X 線結晶構造解析によって明らかにした。日本化学会欧文誌の BCSJ 賞を受賞し、表紙を飾った。	22 回
10	"Room-Temperature Dissociation of 1,2-Dibromodisilenes to Bromosilylenes" K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 133 , 19710–19713 (2011).	かさ高い Rind 基によって安定化された「ジプロモジシレン」を合成し、溶液中におけるプロモシリレンへの熱解離について明らかにした。プロモシリレン・ルイス塩基付加体など、ジプロモジシレンの反応性について調査した。	22 回

【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名・著者名・発行年・ページ数等	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	"A New Binding Motif of Sterically Demanding Thiolates on a Gold Cluster", J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, T. Tsukuda, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 134 , 14295–14297 (2012).	かさ高いアリールチオラート (RindS) を金クラスター表面に導入することで、従来にない組成と構造を有する「チオラート-金クラスター」Au ₄₁ (S-Eind) ₁₂ を合成した。MALDI-MS スペクトルや TEM によりクラスターを同定した。	71 回
2	"Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations", T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, T. Matsuo, D. Hashizume, N. Tokitoh, <i>Chem. Eur. J.</i> 20 , 9246–9249 (2014).	Rind 基などのかさ高いアリール基を有するジプロモジシレンと N-ヘテロ環状カルベン(NHC)との反応により、ケイ素原子上に NHC が 2 つ配位したカチオン性シリレン・NHC ビス付加体を合成し、分子構造と電子物性について明らかにした。	16 回
3	"Sterically demanding imidazolium salts through the activation and cyclization of formamides", M. Tsimmerman, D. Mallik, T. Matsuo, T. Otani, K. Tamao, M. G. Organ, <i>Chem. Commun.</i> 48 , 10352–10354 (2012).	Rind 基などのかさ高いアリール基を窒素上に置換した新規なイミダゾリウム塩の合成方法を開発した。N-ヘテロ環状カルベンの前駆体であり、幅広い遷移金属触媒の配位子として応用可能である。	8 回
4	"An Isolable Diborane(4) Compound with Terminal B–H Bonds: Structural Characteristics and Electronic Properties", Y. Shoji, S. Kaneda, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, <i>Chem. Lett.</i> 43 , 1587–1589 (2014) (Editor's Choice).	かさ高い MPind 基をホウ素上に導入することで、「ジヒドロジボラン(4)末端水素体」を合成した。分子構造や電子物性について、X 線結晶構造解析や分光学的手法、理論計算により明らかにした。	8 回
5	"Coplanar Oligo(<i>p</i> -phenylenedisilylene)s as Si=Si Analogues of Oligo(<i>p</i> -phenylenevinylene)s: Evidence for Extended π -Conjugation through the Carbon and Silicon π -Frameworks", L. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 137 , 15026–15035 (2015).	ケイ素-ケイ素二重結合とベンゼン環が交互に配列した一連のオリゴマー (Si-OPV) を合成・単離し、共平面性に優れた分子構造に基づく光・電子物性や電気化学特性について、実験化学と理論計算の両面から明らかにした。	8 回
6	"Highly Coplanar (<i>E</i>)-1,2-Di(1-naphthyl)disilene Involving a Distinct CH- π Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group", M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>Chem. Lett.</i> 43 , 432–434 (2014).	かさ高い Eind 基を用いて、空気中で安定かつ室温発光する「ジ(1-ナフチル)ジシレン」を合成した。結晶中における CH- π 相互作用や光・電子物性について X 線結晶構造解析や分光学的手法、理論計算により明らかにした。	7 回
7	"(<i>Z</i>)-1,2-Di(1-pyrenyl)disilene: Synthesis, Structure, and Intramolecular Charge- Transfer Emission", M. Kobayashi, N. Hayakawa, T. Matsuo, B. Li, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 138 , 758–761 (2016).	ケイ素上に多環芳香環であるピレニル基を導入することで、Z 体の「ジ(1-ピレニル)ジシレン」を選択的に合成した。結晶中における 2 つのピレニル間同士の π - π 相互作用や溶液中における分子内電荷移動発光について、X 線結晶構造解析、各種分光法、理論計算により明らかにした。	6 回
8	"A Convenient Route to Synthetic Analogues of the Oxidized Form of High-Potential Iron-Sulfur Proteins", K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, K. Tatsumi, <i>Inorg. Chem.</i> 53 , 4000–4009 (2014).	Rind 基などのかさ高いアリール基を基盤とするチオラート配位子を用いて、高原子価状態の「四鉄-硫黄クラスター」を安定に合成した。分子構造や酸化還元特性について、X 線結晶構造解析や電気化学的手法により明らかにした。	6 回
9	"Fused-Ring Bulky "Rind" Groups Producing New Possibilities in Elemento-Organic Chemistry", T. Matsuo, K. Tamao, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 88 , 1201–1220 (2015) (Inside Cover).	独自に開発したヒドロインダセン骨格を基盤とする嵩高い「縮環型立体保護基 (Rind 基)」を種々の元素上に導入することで、低配位構造を有する多様な化合物を創出し、有機元素化学の新たな可能性を切り拓いた。	5 回
10	"Synthesis and Characterization of Diphosphenes Bearing Fused-Ring Bulky Rind Groups", B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, <i>Heteroat. Chem.</i> 25 , 612–618 (2014).	かさ高い Rind 基をリン原子上に導入することで、リン-リン二重結合化学種である「ジホスフェン」を安定に合成した。X 線結晶構造解析や分光学的手法により、分子構造と化学結合について実験化学的に明らかにした。	3 回

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

①【特許出願関連】

空气中で安定な室温発光性の 2-ナフチル置換ジシレンなどに関して、下記の特許を申請しているが、残念ながら現在までの段階では企業との共同研究などには発展していない。

【特許名称：「1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-s-インダセン骨格を有する化合物、ケイ素二重結合含有化合物および蛍光材料」、発明者：玉尾皓平、松尾 司、富川友秀、鈴木克規：国際特許 PCT/JP2008/068444、出願年月日：2009 年 4 月 16 日】

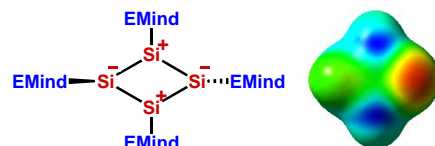
しかし、この 2-ナフチル置換ジシレンは有機 EL 素子（OLED）の発光材として働くことを期間内に初めて見出ししており（“The First observation of electroluminescence from di(2-naphthyl)disilene, an Si=Si double bond-containing π -conjugated compound”, K. Tamao, M. Kobayashi, T. Matsuo, S. Furukawa, H. Tsuji, *Chem. Commun.* **48**, 1030–1032 (2012). 引用回数 15 回)、将来、実用化につながる分野として発展する可能性を秘めたものとして期待をもち続けている。

②【教科書に載るような研究で次世代に化学の面白さを伝える】

本研究は実用化を目指すというよりも、結合論、構造論、反応論のこれまでの未解決問題を解くために長年化学者たちが追い求めてきた化合物群、特に有機元素化合物群、を創出し、それらの機能解明を含めて、将来、教科書に載るような成果の創出にも力を注いできた。これによって、化学研究の面白さや重要性を次世代に伝え、成果の社会還元貢献する役割を担っていききたい。

そのような成果の例をあげておく。

(a) ケイ素上に Rind 基を導入することによって、反芳香族 4 π 電子系のテトラシクロブタジエンの合成に初めて成功した（特推追跡-3-2の期間中の発表論文2）。極性 Jahn-Teller ひずみで、電荷分離ひし形構造で安定化する初めての例として高い興味を引き、論文発表直後の 2011 年にイギリス Nottingham 大



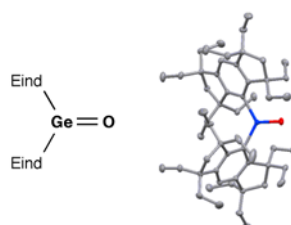
の Polliakoff 教授の YouTube（右図参照）：

http://www.youtube.com/watch?v=hY-p_p4peU（3分46秒）

でその面白さが紹介され、アクセス数が現在までに、17 万回に達するほどの人気を博している。理研からのプレス発表に基づき、ネットでは「画像検索」に多くのデータがアップされており、一般からの高い興味の表れである。



(b) Rind 基を導入することによって、ケトンの炭素をゲルマニウムに置き換えたヘビー級ケトン「ゲルマノン」の合成・単離に初めて成功（特推追跡-3-2の期間中の発表論文3）は、理研からプレス発表され、ネット上でも多くの情報が書き込まれている。



ゲルマノンの分子構造

③【アウトリーチ活動】研究分担者：松尾司のアウトリーチ活動など

2015 年 6 月 28 日大阪市立科学館で開かれた「元素検定」の試験後に「炭素とケイ素の不思議」について講演した。最先端のケイ素材料として研究成果の一部を紹介した。この様子は「大阪日日新聞」の 2015 年 6 月 29 日「目指せ“元素博士”「検定」に 60 人挑戦」、2015 年 7 月 1 日「元素検定に挑む」の記事に掲載された。また、大阪市立科学館発行の「月刊うちゅう」2016 年 2 月号に「炭素とケイ素の不思議（14 族元素）」の記事が掲載された。

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

(1) 松尾 司

研究期間終了時（2012.3）：理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・副ユニットリーダー
2012.4- : 近畿大学理工学部・准教授（応用元素化学研究室主宰）

(2) 三成 剛生

研究期間終了時（2012.3）：物質・材料研究機構・MANA 研究者
現在 : 物質・材料研究機構・MANA 独立研究者

(3) 鈴木 克規

研究期間終了時（2012.3）：理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
2012.4-2017.3 : 中央大学理工学部・助教（山下 誠 教授）
現在 : 名古屋大学大学院工学研究科・助教（山下 誠 教授）

(4) 庄子 良晃

2009.4-2011.3 : 理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
現在 : 東京工業大学資源化学研究所・助教（福島 孝典 教授）

(5) 大谷 卓

研究期間終了時（2012.3）：理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
現在 : 阿南工業高等専門学校・講師

(6) 小林 恵

研究期間終了時（2012.3）：理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・テクニカルスタッフ I
現在 : JST 環境エネルギー研究開発推進部 主査

(7) Baolin Li

2007.12-2010.3 : 理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
2010.4-2013.3 : 東京大学大学院理学系研究科 中村栄一研究室・博士研究員
2014.4- : 准教授、College of Chemistry and Chemical Engineering,
Chinese Academy of Science, Beijing, R. P. China

(8) Liangchun Li 李 良春

2009.9-2012.3 : 理化学研究所機能性有機元素化学特別研究ユニット・基幹研究所研究員
2012.4-2013.3 : ERATO 北川統合細孔プロジェクト（京都大学北川進教授）、博士研究員
2013.4-2015.3 : JSPS 特別研究員、京都大学物質 - 細胞統合システム拠点（北川進教授）
2015.4- : 准教授、Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai,
R. P. China