科学研究費助成事業(特別推進研究)公表用資料〔追跡評価用〕

「ケイ素の二重結合化合物を空気中で数年間も安定にした Rind 基」



(平成 19~23 年度 特別推進研究 (課題番号:19002008) 「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」)

所属(当時)・氏名:独立行政法人理化学研究所・基幹研究所・

基幹研究所長 · 玉尾 皓平

(現所属:国立研究開発法人理化学研究所・研究顧問・

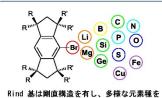
グローバル研究クラスタ長)

1. 研究期間中の研究成果

・背景:周期表 14 族第 2 周期の二酸化炭素 CO_2 は直線状 O=C=0 の気体分子である。一方、第 3 周期の二酸化ケイ素 SiO_2 は多量体固体物質(砂、岩石)としてしか存在しえない。後者は Si=0 二重結合が不安定・活性なため分子間反応で重合してしまうためである。この身近な例からもわ

かるように、高周期元素の不飽和結合は存在しえないと 35 年前までは信じられていた。1981 年に「立体保護基の導入による速度論的安定化」の新概念が示されて以来、四半世紀を経て、多くの研究者によってその基礎科学はほぼ完成の域に達した。

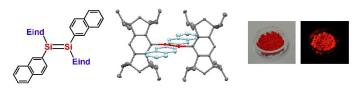
私たちは、Si=Si 二重結合などを構成単位とする共役電子系物質群を、空気中で普通に取り扱えるほどに安定化して創り出して、新しい物質科学を切り拓くことを第一目標とした。



Rind 基は剛直構造を有し、多様な元素種を 導入可能、上下から柔らかく包み込むように 保護できるのが特徴。

・研究内容及び成果の概要

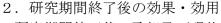
①高い保護効果を発揮する「縮環型立体保護基(Rind 基:置換基によって略称が異なる)」を開発(右上図)。②これを用いて、空気中で数年間も安定な、Si=Si二重結合化合物の合成に成功した(右



ナフチル置換ジシレンの分子構造と固体発光(空気中、室温)

図)。このナフチル置換ジシレンが OLED 素子の発光材として機能することを確認し、当初の第一目標を達成した。③それに加えて、二重水素架橋ジボラン、4 パイ電子系シラシクロブタジエンがひし形電荷分離構造で安定化すること、ケトンの炭素がゲルマニウムに置換したゲルマノンの

合成などに成功し、結合論、構造論、反応論 で長年の課題に回答やヒントを得ることがで きた。



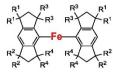
・研究期間終了後の取組及び現状

期間終了後は、元共同研究者の松尾司近大准教授の研究室で研究が継続されており、多くの成果が得られている。オリゴフェニレンビニレンの Si=Si 類縁体を合成・単離し、光物性精査によりパイ共役を検証できた。また、直線型二配位鉄(II)錯体の磁気的特性を明らかにした。





Oligo-para-phenylenevinyleneのケイ素類縁: n = 4まで合成・単離に成功



直線状2配位Fe(II)錯体

• 波及効果

多くの共同研究で、金クラスターや遷移金属触媒の配位子などにも活用され、また、Rind-Brが市販されたことによって、Rind 基の化学が広がりを見せている。