

研究種目：特別推進研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19002008

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 (TAMA KOHEI)

独立行政法人理化学研究所・基幹研究所・基幹研究所長

研究者番号：60026218

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. 研究計画の概要

独自に開発した汎用性の高い「縮環型立体保護基 (Rind 基)」の導入により、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。

2. 研究の進捗状況

(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・結晶性の制御が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ー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。これらは固体状態では空气中で数ヶ月から1年以上安定であり、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、多環芳香環の導入によるパイ電子系の拡張にも成功している。

(3) 新奇な有機元素化合物の開発

①初めてのケイ素アヌレン化合物である「テトラシクロブタジエン」の合成に成功し、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。

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解明した。

(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、分子構造を決定した。

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。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 現時点で得られている研究成果から Rind 基の学術的価値は極めて高く、機能性物質科学の新分野の開拓に貢献するだけでな

く、幅広い化学分野、そして、物理分野にまでその波及効果はすでに現れている。「多様な元素を活用した機能性物質への展開」を指向した最先端の物質科学研究が質・量・スピードともに予想を超えて進展しており、当初の研究目的の達成度は極めて高いといえる。

4. 今後の研究の推進方策

パイ共役系ジシレン化合物を中心に「機能性有機元素化合物」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。機能性物質科学の新しいサイエンスをつくる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

①伊藤幹直、橋爪大輔、福永武男、松尾 司、玉尾皓平、「Isolated Monomeric and Dimeric Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable Bulky "Rind" Ligands」、Journal of the American Chemical Society、131、18024-18025、2009年、査読有。

②李 保林、松尾 司、橋爪大輔、笛野博之、田中一義、玉尾皓平、「 π -Conjugated Phosphasilenes Stabilized by Fused-Ring Bulky Groups」、Journal of the American Chemical Society、131、13222-13223、2009年、査読有。

③松尾 司、玉尾皓平、「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」、月刊ファインケミカル、38、66-84、2009年、査読無。

[学会発表] (計47件)

①松尾 司、富川友秀、鈴木克規、李 保林、橋爪大輔、玉尾皓平、「Development of Bulky Groups Derived from a Fused Ring System for Stabilization of Unsaturated Bonds of Heavy Elements」、The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS-XV)、2008年6月3日、Haevichi Hotel & Resort (濟州島、韓国)。口頭発表。

[産業財産権]

○出願状況 (計5件)

①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

発明者：玉尾皓平、松尾 司、富川友秀、鈴木克規

権利者：独立行政法人理化学研究所

種類：特願

番号：2007-265855

出願年月日：平成19年10月11日

国内外の別：国内

②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

権利者：独立行政法人理化学研究所

種類：PCT出願

番号：PCT/JP2008/068444

出願年月日：平成20年10月10日

国内外の別：国外

[その他]

報道関連情報

①読売新聞、2010年2月15日(月)、とりたて科学 Monday、「自在に切り張り 新しい物質生む」有機合成化学の革新者 玉尾皓平・理研基幹研究所長

②日本経済新聞、2009年8月16日(日)、サイエンス、「新合成反応、30年経て脚光」たくさんの亀の甲が手をつなぐ、有機ELや医薬 日本の技術貢献

パンフレット

「More bang for your bond; Size-controllable bulky ligands stabilize multiple bonds of heavy elements into photoactive materials」、RIKEN RESEARCH 5巻、2号、2010年2月10日(日)、3500部

公開行事

理研和光研究所一般公開、2010年4月17日、「ケイ素の不思議な材料」、8,110人

ホームページ

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