

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

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

研究成果の概要（和文）：ヒドロインダセン骨格を有するかさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）の導入により、ジシレンやホスファシレンなど高周期元素不飽和結合を含む新奇なパイ共役電子系物質群を開発した。これらは共平面性に優れた主鎖構造に基づく特異な光物性・電子物性を有しており、有機電子デバイスに応用可能である。また、Rind 基の導入により新しい典型元素不飽和化合物の合成にも成功し、実験化学と理論化学の両面から特異な電子構造について解明した。

研究成果の概要（英文）：Novel π -conjugated architectures containing heavy unsaturated bonds such as disilene and phosphasilene have been synthesized by the introduction of the newly developed bulky groups based on a fused-ring octa-R-substituted *s*-hydrindacene skeleton. Their unique electronic and photophysical properties based on the highly coplanar π -frameworks have been demonstrated including the first observation of electroluminescence in an organic light-emitting diode. We have also succeeded to synthesize new unsaturated main group compounds; their electronic and bonding nature have been elucidated by the experimental and theoretical studies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	107,900,000	32,370,000	140,270,000
2008年度	98,000,000	29,400,000	127,400,000
2009年度	93,200,000	27,960,000	121,160,000
2010年度	82,300,000	24,690,000	106,990,000
2011年度	54,800,000	16,440,000	71,240,000
総計	436,200,000	130,860,000	567,060,000

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。「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。

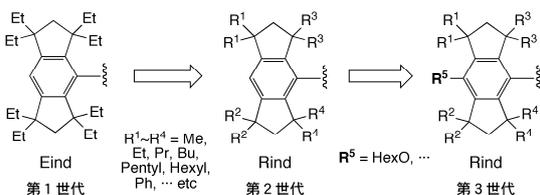
3. 研究の方法

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. 研究成果

(1) 「縮環型立体保護基 (Rind 基)」の開発

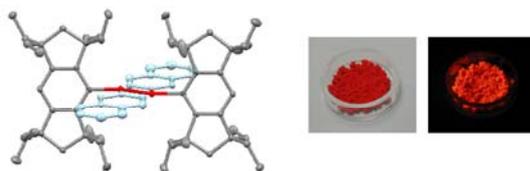
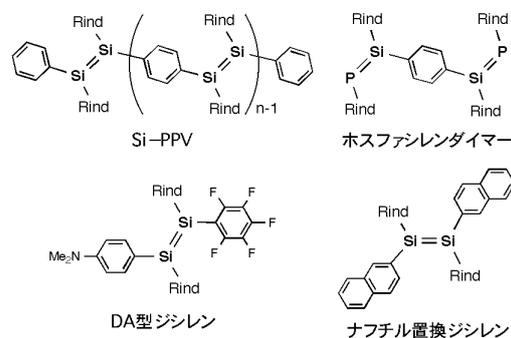
Rind 基の特長は以下のとおりである。①合成法が簡単：分子内フリーデル・クラフツ反応によって種々の誘導体を合成可能。②側鎖の選択が自由自在：目的に応じてベンジル位に側鎖を修飾可能。③かさ高さを調節可能：内側の側鎖により立体効果を調節できる。④溶解性・結晶性を制御可能：外側の側鎖によって物理的性質を制御できる。⑤化学的安定性：剛直な縮環構造、ベンジル位を全て置換。⑥化学構造を操る力：オルト位の置換基は回転しないので主鎖骨格のためのスペースが確保できる。Rind 基が主鎖骨格に対して直交して置換し、内側の側鎖が主鎖骨格の上下からインターロックするため共平面性に優れた主鎖構造の実現できる。⑦二官能性立体保護基への展開：パラ位が空いており、官能基を導入可能。本研究では、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第2世代 Rind 基を開発した。X 線結晶構造解析により臭化アリール (Rind-Br) の多様な分子構造を明らかにした。また、溶解性や分離性の向上を図るため、パラ位に長鎖のアルコキシ基を導入した第3世代 Rind 基を開発した。



(2) パイ共役系ジシレン化合物の構築と機能開発

Rind 基の優れた立体保護効果と構造規制効果を用いて、ケイ素-ケイ素二重結合 (ジシレン) を構成単位とする新奇なパイ共役電子系物質群を開発した。ケイ素-ケイ素二重結合は炭素-炭素二重結合と比べてエネルギー準位の高い HOMO と低い LUMO を有するのが特徴である。ジシレン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)」を合成した。種々のジシレンモノマーとダイマーを開発するとともに、第3世代 Rind 基の導入により溶解性に優れた高次オリゴマー (トリマー、テトラマー) の合成・単離に成功した。また、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ケイ素上への多環芳香環の導入にも成功した。

合成したジシレン化合物はいずれも固体状態では空气中で数ヶ月から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。このうち、「ナフチル置換ジシレン」が有機 EL デバイスの発光層として機能することを明らかにした。ジシレン化合物を有機電子デバイスに応用した初めての例である。



ナフチル置換ジシレンの分子構造と固体発光 (空气中、室温)

(3) パイ共役系ホスファシレン化合物の構築と機能開発

リン-ケイ素二重結合 (ホスファシレン) を構成単位とする新奇なパイ共役電子系を開発した。種々の芳香族置換基をケイ素上に有するホスファシレンモノマーとダイマーを合成し、従来のホスファシレン化合物を凌駕する安定性と特異な電子物性を見いだし

た。また、ホスファシレン配位子を有する金錯体を合成し、電子物性を調査した。

(4) ケイ素アヌレン化合物の開発

新奇な合成高分子「ケイ素-ポリアセチレン」の開発途上で、4つのケイ素が環状に配列した「テトラシランシクロブタジエン」の合成に成功した。ケイ素アヌレン化合物の最初の例である。炭素のシクロブタジエンでは、反芳香族性を避けるために二重結合が2つ形成して四員環が長方形構造となるのに対し（共有結合性の Jahn-Teller 歪み）、ケイ素のシクロブタジエンでは、ジシレンのケイ素素間の弱いパイ結合に基づき、高度に分極した平面ひし形の四員環構造が形成されること（極性の Jahn-Teller 歪み）を実験化学と精緻な理論計算により解明した。シクロブタジエンは最も基本的な4パイ電子系化合物であり、ケイ素類縁体に関する本研究成果は学術的インパクトが大きい。

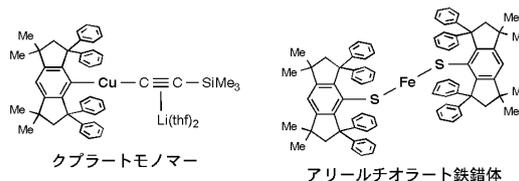


(5) 水素化ジボロン化合物の開発

電子不足なホウ素の多重結合化学種は研究例が少ない。Rind 基を用いて学術的にも価値の高い新奇な水素化ホウ素化合物を開発した。ジボラン(4)ジアニオンの二電子酸化により合成した「二重水素架橋ジボラン(4)」は、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（1つのシグマ結合と2つのパイ性の結合）が存在することを電子密度分布解析、中性子線結晶構造解析、理論計算により解明した。また、Rind 基によって安定化されたジボラン(6)、ジボラン(6)ジアニオン、ジボラン(5)アニオンを系統的に開発することに成功し、水素化ジボロン化合物の合成サイクルを構築した。

(6) 単離可能な有機銅化合物の開発

Rind 基の有機金属化学への展開として、有機合成化学上きわ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、アリールアルキニル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た。有機混合型クプラートは基礎的な有機金属化学種であるにもかかわらず、これまでに構造解析例がなく、本研究がモノマーの分子構造を解明した最初の例となった。続く酸化クロスカップリング反応によりかさ高いアルキンに変換した。

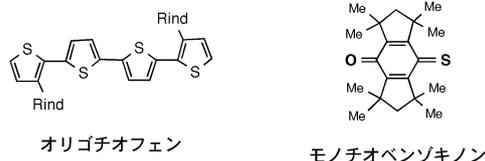


(7) 直線型二配位構造を有する鉄二価錯体の合成と磁気物性

Rind 基に種々のヘテロ元素を導入し、アリールチオアラートやアリールオキシドなどのかさ高い単座配位子を開発して、錯体化学や触媒化学への展開を図った。非常にかさ高い Rind 配位子を有する直線型二配位構造の鉄二価錯体では、スピン角運動量のみならず、結晶場の消失に伴う軌道角運動量が発現し、異常な巨大内部磁場がメスバウアースペクトルにより観測された。従来の鉄磁性研究の常識の枠を超えており、交流磁化率やミュオン分光法など物理的手法を駆使して磁気物性の解明を行った。

(8) 炭素パイ電子系の構築と機能開発

本研究により得られた知見を炭素パイ電子系へとフィードバックすべく、オリゴチオフェン類を開発した。剛直な Rind 基の導入により、共平面性に優れたオリゴチオフェン骨格を構築可能であり、光物性や電気化学特性について明らかにした。

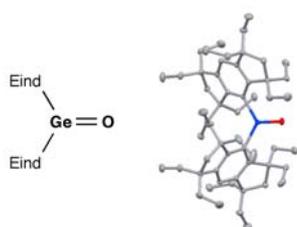


(9) 二官能性立体保護基への展開

Rind 骨格を有するパラフェニレン型ジチオールを合成し、酸化反応により「Rind-ジスルフィド交互共重合体」を開発した。また、メルカプトフェノールの酸化反応により、モノチオベンゾフェノンを安定に合成・単離することに成功し、X 線結晶構造解析によりキノイド構造を解明した。また、モノチオキノンの特異な酸化還元特性を明らかにした。

(10) ゲルマニウムの合成

Rind 基をゲルマニウム原子上に2つ導入することにより、ゲルマニウム-酸素二重結合化学種「ゲルマノン」を初めて安定に合成・単離することに成功した。末端に酸素原子を有する初めての単離可能な高周期14族元素のケトン類縁体である（重いケトン）。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-酸素二重結合について理論計算と種々の基質との反応



ゲルマノンの分子構造

性により明らかにした。ゲルマノンの末端酸素は強い求核性(塩基性)を有しており、様々な求電子試薬(酸)と反応して付加物を与えた。

5. 主な発表論文等

(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 18 件)

1. “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, *Nature Chem.* **4**, 361–365 (2012). (査読有)
2. “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). (査読有)
3. “Room-Temperature Dissociation of 1,2-Dibromodisilenes to Bromosilylenes” K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19710–19713 (2011). (査読有)
4. “Synthesis and Structures of a Series of Size-Controllable Bulky “Rind-Br” Based on a Rigid Fused-Ring *s*-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, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 1178–1191 (2011) (**BCSJ Award Article**). (査読有)
5. “Boron-Boron σ -Bond Formation by Two-Electron Reduction of a H-Bridged Dimer of Monoborane” Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, G. J. Gutmann, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11058–11061 (2011). (査読有)
6. 「テトラシラシクロブタジエンの初合成から見えてくる化学的知見 —いかに達成したか、そして何が期待されるか」、松尾 司、鈴木克規、玉尾皓平、*化学*、**66**, 36–40 (2011) (解説記事) (**表紙**) (査読無)
7. 「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」、

玉尾皓平、松尾 司、*未来材料*、**11**, 50–56 (2011). (リサーチナビ) (査読無)

8. “Neutral and Cationic Gold(I) Complexes with π -Conjugated Phosphasilene Ligands” B. Li, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **30**, 3453–3456 (2011). (査読有)
9. “Air- and Moisture-Stable *p*-Monothiobenzoquinones Incorporated in an Octaalkyl-*s*-hydrindacene Skeleton” M. Hachiya, M. Ito, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **13**, 2666–2669 (2011). (査読有)
10. “A Planar Rhombic Charge-Separated Tetrasilacyclobutadiene” K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **331**, 1306–1309 (2011). (査読有)
11. The Synthesis of Highly Coplanar Oligothiophenes Induced by Bulky Rind Groups” T. Otani, M. Hachiya, D. Hashizume, T. Matsuo, K. Tamao, *Chem. Asian J.* **6**, 350–354 (2011) (**Frontispiece**). (査読有)
12. “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, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15162–15163 (2010). (査読有)
13. “ π -Conjugated disilenes stabilized by fused-ring bulky “Rind” groups” T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, *Dalton Trans.*, (Perspective), **39**, 9203–9208 (2010) (**Inside Cover Picture**). (査読有)
14. “A Stable Doubly Hydrogen-Bridged Butterfly-Shaped Diborane(4) Compound” Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8258–8260 (2010). (査読有)
15. “ π -Conjugated phosphasilenes stabilized by fused-ring bulky “Rind” groups” T. Matsuo, B. Li, K. Tamao, *C. R. Chimie*, **13**, 1104–1110 (2010). (査読有)
16. “Isolated Monomeric and Dimeric Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable Bulky “Rind” Ligands” M. Ito, D. Hashizume, T. Fukunaga, T. Matsuo, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18024–18025 (2009). (査読有)
17. “ π -Conjugated Phosphasilenes Stabilized by Fused-Ring Bulky Groups” B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13222–13223 (2009). (査読有)
18. 「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、*フアインケミカル*、**38**, 66–84 (2009). (査読無)

〔学会発表〕（計 99 件）

〔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、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

番号：PCT/JP2008/068444

出願年月日：平成 21 年 4 月 16 日

国内外の別：国外

2.

名称：嵩高い立体保護基を有する新規リン化合物、新規ケイ素-リン二重結合含有化合物およびその製造方法

発明者：玉尾皓平、松尾 司、李 保林

権利者：独立行政法人理化学研究所

種類：特願

番号：2008-143661

出願年月日：平成 20 年 5 月 30 日

国内外の別：国内

3.

名称：新規ケイ素間二重結合含有化合物

発明者：玉尾皓平、松尾 司、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：2008-61204

出願年月日：平成 20 年 3 月 11 日

国内外の別：国内

4.

名称：ケイ素間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：特願

番号：2007-265886

出願年月日：平成 19 年 10 月 11 日

国内外の別：国内

5.

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉尾 皓平 (TAMAO 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：6 0 0 2 6 2 1 8

(2) 研究分担者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

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

研究者番号：9 0 3 1 2 8 0 0

田中 一義 (TANAKA KAZUYOSHI)

京都大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号：9 0 1 5 5 1 1 9

三成 剛生 (MINARI TAKEO)

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

研究者番号：9 0 4 4 3 0 3 5

(3) 連携研究者

なし