

# 研究報告書

## 「低配位汎用元素を鍵とする機能性物質科学の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 松尾 司

### 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、ケイ素や鉄などの「汎用元素」を活用し、それらの配位数の少ない「低配位」構造を安定に創り出して、新しいパイ共役電子系や磁性物質を設計・開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす「機能性物質科学」を開拓することである。自然界に豊富に存在する「ケイ素(クラーク数 26%、第2位)」と「鉄(クラーク数 4.7%、第4位)」に着目し、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)」を導入することで、特異な「低配位汎用元素」を構成単位とする従来にない物性や機能を発揮するクリーンで安全性の高い新規物質の開発を目指す。これまでに見いだした有機元素化合物に関する先駆的知見をプラットフォームとし、従来の化学結合論や磁性研究の常識の枠を超える革新的な物質研究の開拓を目的とする。未だ知られていない「低配位汎用元素」の持つ特性を巧みに引き出して、元素戦略の観点から機能性物質科学の新領域を開拓し、新しい機能性材料の創成に貢献する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)(BCSJ 2011)」の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素( $sp^2$  ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。「低配位ケイ素( $sp^2$  ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的知見を得た。「ジブロモジシレン(JACS 2011)」や「ジシレニルリチウム」などの  $sp^2$  ケイ素構築試剤を開発し、未踏の「ヘキサシラベンゼン」や「オリゴジシレン」の合成研究を行った。 $sp^2$  ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し(*Chem. Commun.* 2012、*Chem. Lett.* 2014)、東京化成工業(株)より試薬製品化された(2014年)。

また、Rind 基と鉄が直接結合した「直線型二配位構造の鉄二価錯体」に関する先駆的な研究成果を得た。軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能について共同研究により明らかにした。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、Rind 基と鉄が交互に配列した二核錯体の合成に成功した。これはベンゼン環に鉄が2つ結合した初めての化合物であり、ベンゼン環を通した鉄原子間の磁氣的相互作用について明らかにした。

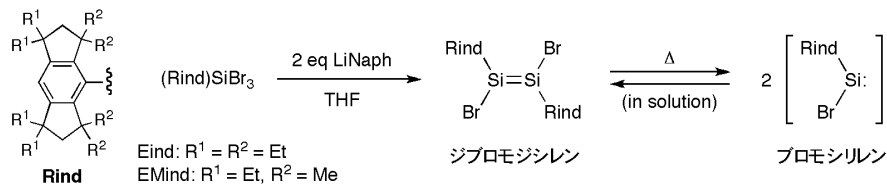
さらに、 $sp^2$  ケイ素化学との関連から、ケトンの  $sp^2$  炭素原子を  $sp^2$  ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の初合成に成功した(*Nature Chem.* 2012、プレスリリース)。末端酸素原子を有する初めての高周期 14 族元素のケトン類縁体であり、電荷分離したゲルマニウム-酸素結合について理論計算と反応化学により明らかにした。

## (2) 詳細

### 研究テーマ1 「低配位ケイ素を鍵とするケイ素パイ共役電子系の開発」

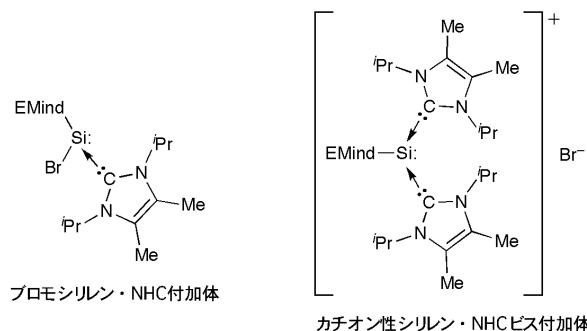
#### 1. ジプロモジシレンの合成とプロモシリレンへの熱解離 (JACS 2011)

ケイ素上に官能基変換可能なハロゲンを有する「ジハロジシレン」や「ハロシリレン」は、低配位ケイ素 ( $sp^2$  ケイ素) のビルドアップ技術において鍵となる反応活性種である。本研究では、かさ高い「縮環型立体保護基 (Rind 基) (BCSJ 2011)」を導入することで、「ジプロモジシレン」を安定に合成し、溶液中において「プロモシリレン」に熱解離することを明らかにした。



#### 2. プロモシリレン・ルイス塩基付加体の合成 (Chem. Eur. J. 2014)

ジプロモジシレンと強いルイス塩基である *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応により、プロモシリレン・NHC 付加体を合成した (京都大学時任教員、笹森准教授、吾郷助教との共同研究成果)。かさ高い立体保護基による「速度論的安定化」とルイス塩基の配位による「熱力学的安定化」を組み合わせることで、反応活性な  $sp^2$  ケイ素を安定に創り出した。さらに NHC が配位することで、カチオン性シリレン・NHC ビス付加体を合成した。



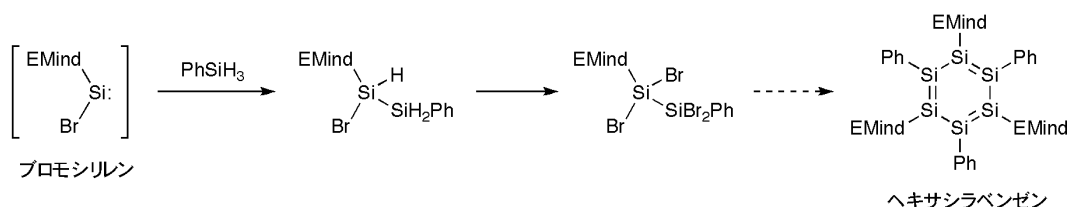
#### 3. ジプロモジシレンの還元による $sp^2$ ケイ素の連結技術の開発

かさ高い EMind 基を有するジプロモジシレンの還元反応により、 $sp^2$  ケイ素が4つ環状に連結した「テトラシラシクロブタジエン (Science 2011)」を従来法よりも高収率で合成した。ジハロジシレンの「 $sp^2$  ケイ素構築試剤」としての有用性を実証した。関連化合物として、よりかさ高い Eind 基を有する三員環不飽和化合物「シクロトリシレン」を単離した。



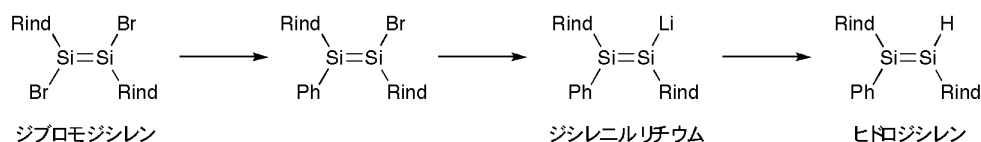
#### 4. ヘキサシラベンゼンの合成研究

$sp^2$  ケイ素が6つ環状に連結した「ヘキサシラベンゼン」は、グラフェンのケイ素類縁体である「シリセン」の最小単位である。しかし、多くのケイ素化学者の長年の研究にもかかわらず、ヘキサシラベンゼンを安定に合成・単離した例はない。本研究では、かさ高い Rind 基の導入によりヘキサシラベンゼンの合成研究を行った。プロモシリレンのヒドロシランの Si-H 結合への挿入反応に基づき、ヘキサシラベンゼンの構築試剤を開発した。



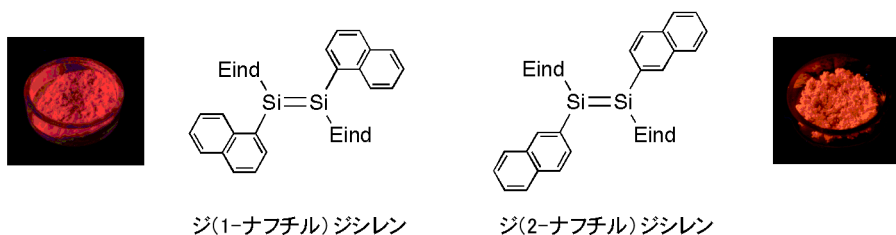
#### 5. ジシレニルリチウムの活用によるオリゴジシレンの合成研究

ジプロモジシレンから誘導される「ジシレニルリチウム」を開発し、 $sp^2$  ケイ素を鎖状に連結した「オリゴジシレン」の合成研究を行った。ジシレニルリチウムとプロモジシレンやジプロモジシレンとの反応を検討した。ジシレニルリチウムの捕捉反応によりヒドロジシレンを合成した。



#### 6. $sp^2$ ケイ素の機能性物質科学への展開 (Chem. Commun. 2012、Chem. Lett. 2014)

$sp^2$  ケイ素を含むパイ共役電子系として、種々のアリール基を有する「発光性ジシレン化合物」を開発した。空气中で長期間安定であり、有機EL素子の発光層として機能することを明らかにした(東京大学辻准教授、古川博士との共同研究成果)。ジシレンの有機電子デバイスへの初めての応用である。発光性ジシレン化合物は、東京化成工業㈱より試薬製品化された(2014年、製品コード B4421、B4422)。

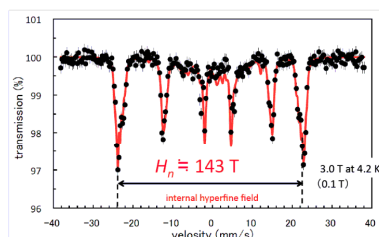


【まとめ】 以上のように、「低配位ケイ素( $sp^2$  ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的な研究成果を得た。「ジプロモジシレン」や「ジシレニルリチウム」などの  $sp^2$  ケイ素構築試剤を開発し、未踏の「ヘキサシラベンゼン」や「オリゴジシレン」の合成研究を行った。これらの  $sp^2$  ケイ素化合物は、多方面からの合成アプローチにより達成間近であると考えられる。また、 $sp^2$  ケイ素の機能性物質科学への展開として、空气中で安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し、試薬製品化した。

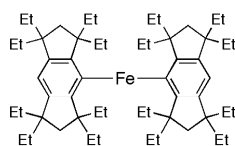
## 研究テーマ2 「直線型二配位構造の鉄二価錯体を鍵とする鉄磁性物質の開発」

### 1. 有機鉄二価錯体の合成と磁性研究

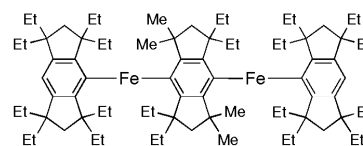
汎用金属である鉄とベンゼンからなる新物質の創製に向けて、かさ高い Rind 基と鉄が直接結合した「有機鉄二価錯体」を合成した。鉄中心が直線性に優れた二配位構造であることを X 線結晶構造解析により決定した(理化学研究所橋爪博士との共同研究成果)。特異な磁気物性について SQUID とメスバウアー分光法により評価した(東京大学小島教授、岡澤助教、電気通信大学小林教授との共同研究成果)。配位数が少なく異方性の大きな「直線型二配位構造」に基づき、結晶場の影響が弱まり、スピン角運動量に加えて軌道角運動量が発現することで、大きな有効磁気モーメント( $6.34 \mu_B$ )と異常な巨大内部磁場(143 T)を観測した。交流磁化率の測定から、単イオン磁石としての機能を明らかにした。



メスバウアースペクトル



有機鉄二価錯体



有機鉄二価二核錯体

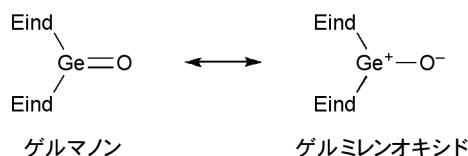
### 2. 有機鉄二価二核錯体の合成と磁性研究

鉄-炭素結合の段階的な構築により、Rind 基と鉄が交互に配列した「有機鉄二価二核錯体(ダイマー)」を合成した。ベンゼン環に鉄が2つシグマ結合した初めての化合物である。ベンゼン環を通した2つの鉄原子間の反強磁性相互作用について実験化学的に解明した。

【まとめ】 以上のように、直線型二配位構造を有する鉄二価錯体に関する先駆的な研究成果を得た。軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能について共同研究により明らかにした。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、ダイマーの合成を達成した。

## 研究テーマ3 「高周期14族元素を含むケトン類縁体の開発」(*Nature Chem.* 2012)

$sp^2$  ケイ素化学との関連から、同族元素であるゲルマニウムの二価化学種「ゲルミレン」について研究したところ、ケトンの  $sp^2$  炭素原子を  $sp^2$  ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の合成に成功した(プレスリリース 2012)。末端酸素原子を有する初めての高周期 14 族元素のケトン類縁体であり、電荷分離したゲルマニウム-酸素結合(ゲルミレンオキシド)について理論計算と反応化学により明らかにした(京都大学田中一義教授、笛野助教との共同研究成果)。この研究成果は、分子の結合論や反応論など基礎科学への貢献の観点から評価を頂いた。



### 3. 今後の展開

配位数の少ない低配位構造を有する典型元素化合物や遷移金属錯体は化学的に不安定であるため、物性や機能に興味を持たれるものの、合成化学的には極めてチャレンジングな研究対象である。汎用元素の低配位構造を安定に創り出し、機能性物質の構成単位として活用するためには、従来型の分子設計では不十分であり、汎用性の高い独創的な立体保護基が不可欠である。

本研究では、独自に開発した縮環型立体保護基(Rind 基)の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素( $sp^2$ ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。今後は、本研究で得られた先駆的な研究成果に基づき、さらに精密な配位子設計を施すことで「低配位汎用元素」のビルドアップ技術が大幅に向上し、革新的な機能性物質の創製につながる事が期待できる。特に、最近研究が活発化しているグラフェンのケイ素類縁体「シリセン」の最小単位である「ヘキサシラベンゼン」は、多方面からの合成アプローチにより達成間近である。本研究で得た先駆的知見の活用により、 $sp^2$ ケイ素の基礎化学から機能性物質科学への飛躍的な発展が期待できる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

#### ・ 研究目的の達成状況:

本研究では、配位数の少ない「低配位汎用元素」を安定に創り出すことに成功し、研究の初期目標は概ね達成したと言える。研究テーマ1では、 $sp^2$ ケイ素の構築試剤であるジプロモジシレンやジシレニルリチウムの開発に成功した。しかし、 $sp^2$ ケイ素が高度に連結したヘキサシラベンゼン合成の確固たる証拠を得るには至っておらず、 $sp^2$ ケイ素のビルドアップ技術は道半ばである。研究テーマ2では、鉄とベンゼン環が交互に配列したダイマーの合成に成功した。その詳細な磁気物性は調査中であり、軌道角運動量を磁性物質の開発とどのようにつなげていくか、物質科学研究は緒に就いたばかりである。また、 $sp^2$ ケイ素化学との関連から、 $sp^2$ ゲルマニウムを有するゲルマノンの初合成を達成した。これは当初の研究計画にはない望外の化合物であり、世界的な研究成果として評価を頂いたことから、3番目の研究テーマとして研究展開することにした。以上のように、計画通りに達成したところ、なかなか進展しなかったところ、予想外に発展したところ、いろいろな達成状況である。

#### ・ 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況):

研究期間の途中で所属機関を異動し、環境の違いに戸惑うところもあったが、JST・さきがけのご支援を頂き、新しい研究室を学生たちと一緒に立ち上げることができた。研究初期に望外のゲルマノンに関する世界的な成果を発信したことで、研究対象とする化合物群が大きく広がり、研究が発散しそうになった。研究総括と領域アドバイザーから「分子科学から物質科学へ」という目標をあらためて鼓舞して頂き、研究期間の最後まで粘り強くチャレンジすることができた。研究実施体制としては、第3年次からは大学院生3名を研究補助者として研究を展開した。研究費執行状況では、第2年次に研究室の整備と大型装置の移設に経費を執行した。



・ 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究により得られた成果は、汎用元素を用いた機能性物質開発の新しい設計指針や合成戦略など知的資産を形成するものであり、機能性物質科学における新技術の創製と新しい指導原理を与えるものと期待される。合成した共役電子系物質群は、汎用元素の特異なパイ電子に由来する優れた電荷移動能が予想されることから、有機電子デバイスをはじめとする有機エレクトロニクス分野への応用など、今後の社会経済の活性化への貢献が十分に期待できる。そのさきがけとして、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」が製品化に至ったことは特筆すべきである。また、本研究により合成した鉄二価錯体群は、二配位構造の鉄錯体の異常な巨大内部磁場に由来する特異な磁気物性が予想されることから、革新的な磁性物質の開発など、将来の社会経済への貢献が十分に期待できる。未だ知られていない「低配位汎用元素」の持つ物性や機能を深く理解して利用することで、機能性物質科学の新しいサイエンスに立脚した革新的な機能性物質の創成に貢献するものと考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、ケイ素や鉄などの「多存元素」を活用し、それらの配位数の少ない「低配位」構造を安定に創り出して、新しいパイ共役電子系や磁性物質を設計・開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす「機能性物質科学」を開拓することである。具体的には、特異な「低配位汎用元素」を構成単位とする従来にない物性や機能を発揮する新規物質の開発を目指している。

その結果として、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)」の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素( $sp^2$  ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。「低配位ケイ素( $sp^2$  ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的知見を得ている。また、「ジブロモジシレン」や「ジシレニルリチウム」などの  $sp^2$  ケイ素構築試剤を開発した。 $sp^2$  ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し、東京化成工業(株)より試薬製品化された。また、Rind 基と鉄が直接結合した「直線型二配位構造の鉄二価錯体」の研究で、軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能を明らかにしている。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、Rind 基と鉄が交互に配列した二核錯体の合成にも成功し、ベンゼン環を通した鉄原子間の磁氣的相互作用を解明した。さらにケトンの  $sp^2$  炭素原子を  $sp^2$  ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の初合成に成功した。

さきがけ期間中に新しい職場に移動し、研究室を立ち上げたので、研究の進展が途中で滞った感があったが、最後に頑張っ成果を挙げることができた。ここで気を抜くことなく、さらに精進して、研究を進展させ、当初の大きな目標である「元素戦略の観点から機能性物質科学の新領域の開拓」に邁進して頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Katsunori Suzuki, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, and Kohei Tamao, "Room-Temperature Dissociation of 1,2-Dibromodisilenes to Bromosilylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(49), 19710–19713.
2. Kohei Tamao, Megumi Kobayashi, Tsukasa Matsuo, Shunsuke Furukawa, and Hayato Tsuji, "The First observation of electroluminescence from di(2-naphthyl)disilene, an Si=Si double bond-containing  $\pi$ -conjugated compound", *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(7), 1030–1032.
3. Liangchun Li, Tomohide Fukawa, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Fueno, Kazuyoshi Tanaka, and Kohei Tamao, "Germanone as the First Isolated Heavy Ketone with a Terminal Oxygen Atom", *Nature Chem.*, **2012**, *4*(5), 361–365.
4. Megumi Kobayashi, Naoki Hayakawa, Koichi Nakabayashi, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Fueno, Kazuyoshi Tanaka, and Kohei Tamao, "Highly Coplanar (*E*)-1,2-Di(1-naphthyl)disilene Involving a Distinct CH- $\pi$  Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group", *Chem. Lett.*, **2014**, *43*(4), 432–434.
5. Tomohiro Agou, Naoki Hayakawa, Takahiro Sasamori, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, and Norihiro Tokitoh, "Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations", *Chem.-Eur. J.*, **2014**, *20*(30), 9246–9249.

(2)特許出願

研究期間累積件数:なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

①主要な学会発表(招待講演・依頼講演)

1. 「典型元素不飽和結合の $\pi$ 電子化学 —14族元素不飽和化合物の最新化学を中心に—」、松尾 司、第46回有機金属若手の会 夏の学校、蔵王ロイヤルホテル、2013年7月8日 (依頼講演)
2. 「かさ高いRind基を用いたヘテロ原子化学」、松尾 司、近畿化学協会ヘテロ原子部会 平成24年度第3回懇話会、大阪科学技術センター、2013年2月28日 (依頼講演)
3. 「典型元素不飽和結合の化学2012」、松尾 司、近畿化学協会有機金属部会 平成24年度第4回例会、大阪科学技術センター、2013年1月30日 (依頼講演)
4. 「典型元素不飽和結合の $\pi$ 電子科学」、松尾 司、錯体化学若手の会 中部東海地区勉強会、名古屋大学、2012年12月1日 (依頼講演)
5. 「A New Family of  $\pi$ -Conjugated Silicon Compounds Incorporating the Bulky Rind Groups」、T. Matsuo、2nd International Symposium on Element Innovation Pre ASiS-IV Symposium、群馬大学、2012年10月20日 (招待講演)
6. 「典型元素不飽和結合の $\pi$ 電子科学」、松尾 司、有機金属若手研究者の会、大阪大学、2012年9月12日 (依頼講演)
7. 「 $\pi$ -Conjugated Silicon Compounds Stabilized by Bulky Fused-Ring Groups」、T. Matsuo、ACS 243rd National Meeting、San Diego、2012年3月27日 (招待講演)

## ②受賞

2011年11月 日本化学会 BCSJ 賞

2012年3月 理化学研究所理事長感謝状

## ③著作物

1. DOJIN ACADEMIC シリーズ 3 「有機ケイ素化学」、2013年発行。執筆担当:第3章 多彩な有機ケイ素化合物、第5節 ジシレンとジシリル、p 135-150、松尾 司、関口 章
2. 「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」、2013年発行。執筆担当:第1章 新しい $\pi$ 電子系化合物の創製、第10節  $\pi$ 共役系ジシレン化合物の構築と機能開発、p 55-59、松尾 司
3. 「CSJ Review 12 未来材料を創出する $\pi$ 電子系の科学」、2013年発行。執筆担当:Part II 研究最前線、第8節 典型元素不飽和結合の $\pi$ 電子化学、p 98-104、松尾 司、関口 章

## ④プレスリリース

2012年3月26日 ヘビー級ケトン「ゲルマノン」の合成・単離に初めて成功

## ⑤新聞記事

2012年3月26日 日刊工業新聞 「ゲルマノン」を合成 ケトンの炭素を置き換え

2012年3月26日 化学工業日報 「ヘビー級ケトン」 新規化学反応に有望

## ⑥研究紹介

1. “A STABLE GERMANONE AT LAST”, アメリカ化学会、Chemical & Engineering News 2012.
2. “Germanium-oxygen double bond takes centre stage“, イギリス王立化学会、Chemistry World 2012.
3. “ヘビー級ケトン「ゲルマノン」誕生！！ —ケトンにはない反応性が拓く化学反応の新世界“、松尾 司、月刊化学、67, 45-50 (2012)(解説記事).

## ⑦試薬製品化

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)

## ⑧近畿大学トピックス(ホームページ掲載)

2014年8月28日 総合理工学研究科物質系工学専攻博士前期課程2年生早川直輝さんが





ケイ素化学国際会議においてベストポスター賞を受賞