

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05604

研究課題名(和文)高性能円偏光発光材料の開発を目的とした不斉ケイ素原子の構築

研究課題名(英文) synthesis of chiral organosilane compounds for high performance CPL materials

研究代表者

山野井 慶徳 (Yamanoi, Yoshinori)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：20342636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：円偏光発光を示す化合物は3次元ディスプレイの発光材料としての利用が期待されている。本研究では、新しい不斉ケイ素原子の構築法に立脚した、単分子状態で良好な蛍光量子収率と円偏光発光特性を併せ持つ光学活性ケイ素化合物を合成した。合成はパラジウム触媒を用いる手法で行った。得られた光学活性化合物を再結晶などで精製し、光学的に純粋にした後に単結晶X線構造解析を行うことで、絶対立体配置を決定した。合成した化合物の中で特にピレン骨格を有する光学活性3級シランは円偏光発光特性 $g_{lum}$ : 0.01と単分子状態では非常に高い値を示した。DFTやTD-DFT計算からこれらの光物性挙動について考察した。

研究成果の概要(英文)：Compounds exhibiting circularly polarized luminescence are expected to be used as luminescent materials for three-dimensional displays. In this study, we synthesized an optically active silicon compound having both good fluorescence quantum yield and circular polarized luminescence characteristics in a monomolecular state, based on a new asymmetric silicon atom construction method. In particular, the optically active tertiary silane having a pyrene skeleton exhibited a very high value in the monomolecular state as the circular polarized luminescence characteristic  $g_{lum}$ : 0.01.

研究分野：有機化学

キーワード：円偏光発光 不斉ケイ素原子

## 1. 研究開始当初の背景

円偏光発光 (CPL) は、キラリティーを持つ発色団による、右円偏光と左円偏光のうちいずれかを多く含む発光のことを指す。円偏光発光は、3D ディスプレイの発光素子、CPL レーザー、エナンチオ選択性のセンサーなどといった分野への応用が期待されている。現在は円偏光を偏光フィルターを用いることで作り出しているが、偏光フィルターを通すことによる光強度の大幅な減衰が問題点として挙げられる。したがって、偏光フィルターなしに分子そのものが円偏光発光を起こす光学活性発光素子の開発が求められている。

円偏光発光の度合いは非対称因子  $g_{lum}$  を用いて評価される。 $g_{lum}$  の絶対値はその定義から 0 から 2 の間の値を取る。現在に至るまで、高い  $g_{lum}$  は主にランタノイド錯体でみられており、一般的に 0.05 ~ 0.5 程度の値をとるが、最大で 1.38 に達するものもある。しかし、ランタノイドの発光は禁制の f-f 遷移に起因するものであるため、一般に蛍光量子収率が非常に低いという問題点がある。

一方で、金属元素を含まない純粋な有機化合物には、ヘリシティのあるポリマーや凝集状態で円偏光発光を示すものがある。これらの有機化合物の  $g_{lum}$  は  $10^{-3}$  ~  $10^{-1}$  程度であり、ランタノイド錯体に比べると小さい値を取る。有機化合物は高い蛍光量子収率をとることができ、発光バンドが広いというランタノイド錯体にはない利点を持つ。しかし、一般的に上記のような有機化合物は合成が複雑であるため、近年では円偏光発光を示す有機単分子が注目を集めている。有機単分子の利点としては、合成の簡易さに加え一般的な有機溶媒に可溶であること、CPL プローブなどの特定の用途に適した大きさであること、遷移金属が存在せず安定性や毒性が問題となる分野への応用が可能であることが挙げられる。しかし、円偏光発光特性を持つ有機単分子の報告例は少なく、 $g_{lum}$  の値は小さいものが多い (一般的に最大で  $10^{-3}$  程度である)。したがって、高い蛍光量子収率と  $g_{lum}$  を両立する有機単分子の開発が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、アントラセンやピレンの様な蛍光を示す骨格に、当研究室が開発したカップリング反応を用いて不斉ケイ素原子を持つ有機ケイ素化合物を合成する。また、それらの化合物の物性調査を行い、光物性及び円偏光発光特性について明らかにする。具体的には新規の光学活性第三級シランを合成し、その光物性及び円偏光発光特性を調査する。不斉ケイ素原子を持つ化合物が円偏光発光を示す例は他になく、成功すれば新しい円偏光発光素子としての応用が期待される。

## 3. 研究の方法

円偏光発光を示す有機化合物の報告例は

少ないが、その中でケイ素原子を含むものがいくつか報告されている。しかし、ケイ素原子上に不斉中心を持つ化合物が円偏光発光を示す例は報告されていない。

一方、芳香族化合物をシリル基で置換することにより、超共役が起こり芳香族有機ケイ素化合物は高い量子収率を示す。アントラセンやピレンのような蛍光を示す骨格にトリメチルシリル基を導入することにより、量子収率が向上する。また、導入するトリメチルシリル基の数が増えるにしたがって共役系が広がり、より高い量子収率を示す。したがって、トリメチルシリル基の代わりに不斉ケイ素原子を持つ置換基を導入することにより、キラルな超共役の効果により、高い量子収率を持ちかつ円偏光発光を示す化合物が得られることが期待される。ここでは、不斉パラジウム触媒を用いて光学活性な第三級シランを合成し、その光学物性及び円偏光発光特性を調査する。

## 4. 研究成果

原料となる第二級シランをモノ/ジブプロモアントラセン/ピレンのジエチルエーテル溶液に 0 °C で *n*-BuLi を滴下してリチオ化し、-78 °C でトリメトキシメチルシランを滴下し、続けて水素化リチウムアルミニウムでメトキシ基を還元した後反応を停止して分離精製を行うことで合成した。

この第二級シランを原料として、ラセミ体、光学活性体の第三級シランの合成を行った。なお、本研究で用いるヨウ化アリールとしては、最も高い不斉収率が得られる 2-ヨードアニソールを用いた。これらの化合物に関して不斉収率を測定し、不斉点が 2 か所あるものについてはジアステレオマー比の測定も行った。

得られた化合物に対して、キラルカラムを用いて不斉収率の測定を行った。ラセミ体が 2 つのピークに分離するカラム、溶媒、流出速度を決定した。次に光学活性体の測定を行い、*R* 体と *S* 体の UV 吸収の面積比から不斉収率を決定した。

光学純粋な化合物を得ることを目的として、光学活性なセミ分取カラムを用いて単離を行った。光学純度を高めるためには一般的に再結晶がよく用いられるが、これらは再結晶により光学純度を高くすることができなかった。そこで、分取キラルカラムを用いることにより、これらの化合物を分離した。得られた光学純粋ケイ素化合物を用いて、光物性測定を行った。絶対立体配置は単結晶 X 線構造解析を行い不斉触媒反応では *S* 体が優先して生成することがわかった。

得られた化合物を塩化メチレン溶液とし、吸収及び蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルは窒素で十分に脱気したのち測定を行った。これらの化合物の光吸収はそれぞれの化合物の主骨格に由来するものであると考えられる。300 ~ 400 nm に現れる吸収が

主骨格の  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移に由来するものであるため、その範囲における吸収極大で励起することにより、蛍光スペクトルの測定を行った。

アントラセン骨格を持つケイ素化合物については、いずれも  $10^{-5}$  M 程度の濃度で蛍光スペクトルを測定した。いずれの化合物も、400 ~ 500 nm の範囲で強い青色の蛍光を示した。

ピレン骨格を持つケイ素化合物については、蛍光スペクトルを低濃度 ( $\sim 10^{-5}$  M) と高濃度 ( $\sim 10^{-3}$  M) の2つで測定を行った。低濃度での測定においては、350-450 nm のモノマー発光に由来する青色発光が見られた。一方高濃度での測定においては、モノマー発光のピークに加え 500 nm 付近にエキシマー発光のピークが現れ、青緑色の発光を示した。

吸収及び発光の波長をそれぞれ比較した。吸収極大におけるモル吸光係数がシリル基を導入するごとに増大している。このことは、導入するケイ素置換基の数が増えることで共役系が拡張したことに由来すると考えられる。

また、これらの化合物の蛍光量子収率を比較すると、1置換体よりも2置換体の方が大きい値をとっている。このことは、長波長シフトと同様に超共役の効果が大きくなることによってより高い蛍光量子収率が得られたと考えられる。特に、アントラセン1置換体の蛍光量子収率は 0.97 という非常に高い値を示し、現在までに有機ケイ素化合物において測定された値の中でも最も高い部類に入る。

また、ピレン骨格を持つ化合物について、モノマー及びエキシマーの発光波長に対する励起スペクトルをそれぞれ測定した。いずれの化合物についてもモノマーとエキシマーの発光に対する励起スペクトルの形状がほぼ一致するため、これらの化合物の 500 nm 付近の発光はエキシマーに由来するものであると確認できる。

得られた化合物を塩化メチレン溶液とし、CD スペクトルを測定した。なお、溶液の濃度はいずれも  $10^{-5}$  M 程度とした。吸収スペクトルとの結果を比較すると、吸収スペクトルと CD スペクトルの極大値をとる波長はいずれの化合物についてもほぼ一致することがわかる。また、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の最大吸収極大に対応する波長での非対称因子  $g_{\text{abs}}$  を計算すると、いずれの化合物についても  $1 \times 10^{-4}$  程度の値をとることが判明した。

アントラセン骨格を持つ化合物について、塩化メチレン溶液中で CPL スペクトルを測定した。 $10^{-5}$  M 程度の低濃度ではアントラセン誘導体は明瞭な CPL のピークを示さなかった。1置換体は濃度を高くしても CPL のシグナルが得られなかったのに対し、2置換体は  $1.3 \times 10^{-2}$  M の高濃度で蛍光スペクトルに対応する波長で CPL のピークが得られた。CPL の強度が最も高い波長に関して、非対称因子  $g_{\text{lum}}$  を求めると、-0.001 となる。

また、CPL スペクトルを濃度を変えて測定した。いずれの濃度においてもスペクトルの形状に大きな変化がなく、高濃度において低濃度の時に見られなかった新しいピークが現れることはなかった。 $1.3 \times 10^{-2}$  M の高濃度で明瞭な CPL のシグナルが得られたのは、単に濃度を高くすることによって SN 比が上がったことによるものであると結論付けることができる。

同様にピレン骨格を持つ化合物について、塩化メチレン溶液中で CPL スペクトルを測定した。1置換体は  $2.0 \times 10^{-4}$  M の低濃度において CPL シグナルを示さないが、2置換体はモノマー発光の波長においてピークが見られる。しかし、この波長に関して  $g_{\text{lum}}$  を計算すると 0.0001 以下の値となり、これは測定装置の検出加減を下回っているため、有意なピークではないといえる。一方、 $4.0 \times 10^{-3}$  M の高濃度においてはエキシマー発光の波長において明瞭な CPL のピークを示す。1置換体、2置換体についてこれらのピークにおける  $g_{\text{lum}}$  を計算すると、それぞれ -0.002 及び +0.01 となる。一般的な有機単分子が示す  $g_{\text{lum}}$  の大きさは高々 0.001 程度である。したがって、ピレン2置換体の  $g_{\text{lum}}$  の値は、有機単分子が示すものの中でも大きい部類に入るといえる。

これら第三級シランについて、塩化メチレン溶液中で旋光度を測定した。いずれも大きな比旋光度を示した。このことから、これらの化合物が光学活性であることがわかった。

吸収および発光過程の考察のため、Gaussian 09 を用いた理論計算を行った。構造の最適化と遷移確率の計算のため、TD-DFT を用いて計算した。基底関数としては B3LYP/6-31G (d) を用いた。計算の結果、いずれの化合物についても HOMO 及び LUMO はアントラセンやピレンの骨格上に主に存在し、超共役の効果により骨格に結合したシリル基にも伸びていることがわかる。また、計算の結果、 $S_1$  からの励起は HOMO  $\rightarrow$  LUMO 遷移の確率が最も高く、そのほかの遷移は無視できるため、HOMO  $\rightarrow$  LUMO 遷移が最低エネルギーの  $S_0 \rightarrow S_1$  の励起過程であることがわかる。

吸収・蛍光スペクトルの長波長シフトについて考察した。いずれの骨格を持つ化合物についても、シリル基を導入する数が増えるごとに LUMO よりも HOMO のエネルギー準位がより大きく安定化し、HOMO-LUMO 間のエネルギーが小さくなっていることがわかる。このことは、シリル基の数が増えるにつれてアントラセン及びピレン部位に由来する吸収および発光が長波長シフトするという実験事実と合致している。

それぞれの化合物の  $g_{\text{lum}}$  の絶対値を比較するとアントラセン1置換体が一番小さく、ピレン1置換体とアントラセン2置換体がほぼ同じ値であり、ピレン2置換体が最も大き

な値をとることがわかる。これらの化合物の吸収及び発光は、アントラセンやピレンの骨格上及びその骨格に結合したケイ素原子上に存在する HOMO-LUMO 間の遷移が主である。したがって、これらの化合物の  $g_{lum}$  の大きさは、1 分子内の不斉ケイ素原子の数に依存すると考えられる。ピレン骨格を持つケイ素化合物はエキシマー状態で CPL を示し、励起状態では二つの分子が対になった状態で存在している。すなわち、これらは励起状態では、1 エキシマーあたりそれぞれ 2 か所、4 か所の不斉点を持つことになる。アントラセン化合物の 1 分子あたりの不斉点はそれぞれ 1 か所、2 か所であるため、これらの化合物の  $g_{lum}$  の大きさは上記のような順番になると考えられる。

#### 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 13 件)

1. “Aggregation-induced Enhanced Emission from Disilane bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on Triarylamine Functionality”, Usuki, T.; Shimada, M.; Yamanoi, Y.;\* Ohto, T.; Tada, H.; Kasai, H.; Nishibori, E.; Nishihara, H.\* *ACS Appl. Mater. Inter.* **2018**, *10*, 12164–12172. DOI:10.1021/acsami.7b14802. 査読有

2. “Multifunctional Octamethyltetrasilola[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence”, Shimada, M.; Yamanoi, Y.;\* Ohto, T.; Pham, S.-T.; Yamada, R.; Tada, H.; Omoto, K.; Tashiro, S.; Shionoya, M.; Hattori, M.; Jimura, K.; Hayashi, S.; Koike, H.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Nishihara, H.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11214–11221. DOI:10.1021/jacs.7b05671. 査読有

3. “Access to Chiral Silicon Centers for Application to Circularly Polarized Luminescence Materials”, Koga, S.; Ueki, S.; Shimada, M.; Ishii, R.; Kurihara, Y.; Yamanoi, Y.;\* Yuasa, J.; Kawai, T.; Uchida, T.; Koike, H.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Nishihara, H.\* *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6108–6117. DOI:10.1021/acs.joc.7b00583. 査読有

4. “Bright Solid-State Emission of Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor and Acceptor-Donor-Acceptor Chromophores”, Shimada, M.; Tsuchiya, M.; Sakamoto, R.; Yamanoi, Y.;\* Nishibori, E.; Sugimoto, K.; Nishihara, H.\* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3022–3026. DOI:10.1002/anie.201509380. 査読有

5. “Optical Properties of Disilane-Bridged Donor-Acceptor Architectures: Strong Effect of Substituents on Fluorescence and Nonlinear

Optical Properties”, Shimada, M.; Yamanoi, Y.;\* Matsushita, T.; Kondo, T.; Nishibori, E.; Hatakeyama, A.; Sugimoto, K.; Nishihara, H.\* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1024–1027. DOI:10.1021/ja511177e. 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 島田真樹, 山野井慶徳, 大戸達彦, 山田亮, Pham Song-Toan, 冨田博一, 小池ひかる, 岩村宗高, 野崎浩一, 西原寛, “The development of tetrasilola[2.2]cyclophane derivatives for solid-state emission, electroluminescence, and circularly polarized luminescence”, 2017 年光化学討論会, 2017 年

2. 古賀信哉, 植木修平, 島田真樹, 山野井慶徳, 湯浅順平, 河合壯, 打田孝明, 岩村宗高, 野崎浩一, 西原寛, 「不斉ケイ素原子をもつ化合物の効率的合成法の開発とその光物性」, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016 年

3. 島田真樹, 山野井慶徳, 近藤高志, 松下智紀, 西堀英治, 畠山あかり, 杉本邦久, 西原寛, 「固体蛍光材料・非線型光学材料に向けたドナー・アクセプター型ジアリールジシラン類の創製」, 日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

東京大学大学院理学系研究科化学専攻無機化学研究室

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

山野井 慶徳 (YAMANOI Yoshinori)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：20342636