

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05627

研究課題名(和文) 外部刺激応答性光学活性4級シランの開発：円偏光燐光特性の探究と薄膜材料への展開

研究課題名(英文) Development of stimulus-responsive optically active quaternary silanes: Investigation of circularly polarized phosphorescence properties and application to thin film 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：円偏光発光性化合物はこれまでにアトロプ異性体や共役高分子などの凝集状態での研究報告が殆どであり、単分子状態で良好な結果を示す例はあまり知られていない。一方、共役置換基が結合した有機ケイ素化合物は良好な発光特性を示すものが多い。不斉ケイ素原子に共役置換基を結合させれば、不斉ケイ素原子を介してキラルな共役系を構築することができるために、単分子状態で高性能円偏光発光特性を示すことが期待できる。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・検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

(1) ランタノイド錯体やアトロプ異性体は多工程合成経路であるのに対し、本研究における合成方法は単工程反応である。(2) 反応で使用する基質が容易に入手できる。本研究における触媒的不斉カップリング反応では配位子の不斉源が安価な酒石酸由来であり、どちらの光学活性体も入手可能であるので、(R)体、(S)体両方の不斉ケイ素原子を構築できる。(3) 従来の円偏光発光材料では高蛍光量子収率、もしくは高円偏光発光特性のどちらかしか満たすことができなかった。本研究における化合物群は他グループの研究と比較し蛍光量子収率、円偏光発光特性のどちらも高い値を示すと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Most of the research reports on circularly polarized light-emitting compounds have so far been made in aggregated states such as atropisomers and  $\pi$ -conjugated polymers, and examples showing good results in the monomolecular state are not well known. On the other hand, many organosilicon compounds having  $\pi$ -conjugated substituents exhibit good light-emitting properties. If a  $\pi$ -conjugated substituent is attached to an asymmetric silicon atom, a chiral conjugated system can be constructed via the asymmetric silicon atom. In this application, we synthesized an optically active silicon compound that has both good fluorescence quantum yield and circularly polarized luminescence properties in a monomolecular state, based on a new method for constructing asymmetric silicon atoms.

研究分野：有機化学

キーワード：ジシラン結合 外部刺激応答性 円偏光発光

## 1. 研究開始当初の背景

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。円偏光発光性化合物はこれまでにアトロプ異性体や  $\pi$  共役高分子などの凝集状態での研究報告が殆どであり、単分子状態で良好な結果を示す例はあまり知られていない。一方、 $\pi$  共役置換基が結合した有機ケイ素化合物は良好な発光特性を示すものが多い。不斉ケイ素原子に  $\pi$  共役置換基を結合させれば、不斉ケイ素原子を介してキラルな共役系を構築することができるために、単分子状態で高性能な円偏光発光特性を示すことが期待できる。本申請研究では、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する。

## 2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに本申請研究では、単分子状態で円偏光発光を示すと予想される光学活性ケイ素化合物群の合成と光物性に関する研究を行う。3 年間の研究期間内に以下のことを明らかにする。

(a) 2 級シランとヨウ化アリール間の触媒的不斉アリール化反応について反応性などを系統的に調査する。

(b) (a)の知見に基づき優れた円偏光発光を発現すると予想される光学活性ケイ素化合物群を合成する。

(c) 分子構造と光物性との相関を考察し、優れた円偏光発光特性を発現する化合物の設計にフィードバックする。

## 3. 研究の方法

本申請研究で行う光学活性ケイ素化合物の円偏光発光材料としての特色は以下の 4 点である。

(a) 合成方法が簡便である：ランタノイド錯体やアトロプ異性体は多工程合成経路であるのに対し、本研究における合成方法は単工程反応である。反応で使用する基質も容易に入手できる。

(b) 不斉合成に使用する不斉源が容易に手に入る：本研究における触媒的不斉カップリング反応では配位子の不斉源が安価な酒石酸由来であり、どちらの光学活性体も入手可能であるので、(R)体、(S)体両方の不斉ケイ素原子を構築できる。

(c) 高蛍光量子収率・高円偏光発光特性を示す：従来の円偏光発光材料では高蛍光量子収率、もしくは高円偏光発光特性のどちらかしか満たすことができなかった。予備実験から、本研究における化合物群は他グループの研究と比較し蛍光量子収率、円偏光発光特性のどちらも高い値を示すと期待できる。

(d) 光学素子として再現性の高いパフォーマンスを示す：従来のように凝集状態でしか円偏光発光を示さない化合物を薄膜デバイス等に応用する場合、周りの環境によってパッキング構造が変化するため再現性が低くなる。光学活性ケイ素化合物では単分子状態で円偏光発光を起こすことが期待できるので、周りの環境に依存しない再現性の高い安定したパフォーマンスを発揮できる。

## 4. 研究成果

偏光発光 (CPL) は、キラリティを持つ発色団による右円偏光と左円偏光のどちらかを多く含む発光を指し、3 次元ディスプレイの発光素子への応用が期待されている。CPL を示す化合物には、これまでに光学活性ランタノイド錯体、面不斉や軸不斉を有する多環芳香族化合物などが知られている。これらは発光強度が弱いことや多工程合成プロセスになることなどが問題点として挙げられる。一方、元素不斉を持つ単純な有機化合物が効率的に CPL を示す例は報告されていない。また、CPL の多くは蛍光を利用するものであり、より強輝度な燐光を利用した CPL の例は数少ない。本研究では、不斉ケイ素原子を有する光学活性芳香族 3 級シランを合成し、高い蛍光強度と良好な CPL 特性を持つ分子について検討した。この研究を発展させ、燐光を発する官能基 (具体的には白金錯体) を側鎖に導入した光学活性芳香族 4 級シランを合成すれば強輝度の CPL 材料として利用した。具体的にはキラルなホスフィン配位子で構造修飾したパラジウム触媒を用いて 2 級シランから 2 種類のヨウ化アリールを逐次的に反応させることにより光学活性 4 級シランを合成した。次に、置換基として燐光を発する白金錯体部位を不斉ケイ素原子上に導した。4 級化反応により 3 級シランと比較して水素原子よりもはるかに立体的に大きい置換基を導入できるため、ケイ素原子周りのキラリティ性が向上する。本手法で合成した光学活性ケイ素化合物を再結晶にて光学的に純粋 (>99% ee) にした後に吸収、燐光、CD、及び CPL スペクトル測定を行った。合成した分子単結晶 X 線構造解析により白金 - 白金間の分子間相互作用存在が確認され、この相互作用の有無により、CPL もわずかながら変化した。

外部刺激応答性を発現する分子として、派生研究として、Si-Si  $\sigma$  結合の柔軟性や芳香族置換基との  $\sigma$ - $\pi$  共役を活用し、様々なジシラン架橋マクロサイクルの合成、構造、光物性などについて検討している。「無機化学における共役」は「有機化学における共役」である  $\pi$  共役とは大き

く異なる。中でも、 $\sigma$ - $\pi$  共役から構成される環状化合物は外部刺激で結晶構造が大きく変化すると考えられる。すでに、2 量体（テトラシクロファン）の合成や温度変化による構造変化については検討しているため、ここでは3 量体マクロサイクルの合成や温度変化による構造変化について検討した。1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ビス(4-(1,1,2,2-テトラメチルジシラニル)フェニル)ジシランを出発原料とし、芳香族ヨウ化物とのカップリング反応にて3 量体のマクロサイクルを純粋な形で単離した。3 量体はメタノールから再結晶すると単結晶が得られた。この結晶は近紫外領域で固体蛍光特性を示すものの、結晶状態では柔軟性に欠け外部刺激による結晶の構造変化は起こらなかった。3 量体は塩化メチレン中で、銀(I)イオン( $\text{AgSbF}_6$ )と相互作用をし、錯体を形成する。直鎖状の3 量体が銀(I)錯体を形成しないことから、お椀状の空孔に  $\text{Ag(I)} - \pi$  結合を介して取り込まれていると推測される。その構造は  $^1\text{H NMR}$  や  $\text{ESI-MS}$  の測定から明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakae, T.; Nishio, M.; Usuki, T.; Ikeya, M.; Nishimoto, C.; Ito, S.; Nishihara, H.; Hattori, M.; Hayashi, S.; Yamada, T.; Yamanoi, Y.	4. 巻 60
2. 論文標題 Luminescent behavior elucidation of a disilane-bridged DAD triad composed of phenothiazine and thienopyrazine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 22871-22878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202108089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakae, T.; Nishio, M.; Yamada, T.; Yamanoi, Y.*	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis, structure and photophysical properties of yellow-green and blue photoluminescent dinuclear and octanuclear copper(I) iodide complexes with a disilanylene-bridged bispyridine ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26226852	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Omoto, K.; Nakae, T.; Nishio, M.; Yamanoi, Y.*; Kasai, H.; Nishibori, E.; Mashimo, T.; Seki, T.; Ito, H.; Nakamura, K.; Kobayashi, N.; Nishihara, H.*	4. 巻 142
2. 論文標題 Thermosaliency in macrocycle-based soft crystals via anisotropic deformation of disilanyl architecture	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 12651-12657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03643	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishio Masaki, Shimada Masaki, Omoto Kenichiro, Nakae Toyotaka, Maeda Hiroaki, Miyachi Mariko, Yamanoi Yoshinori, Nishibori Eiji, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Matsushita Tomonori, Kondo Takashi, Hattori Mineyuki, Jimura Keiko, Hayashi Shigenobu, Nishihara Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Selective Formation and SHG Intensity of Noncentrosymmetric and Centrosymmetric 1,1,2,2-Tetramethyl-1-(4-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2-(2-cyanophenyl)disilane Crystals under External Stimuli	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17450 ~ 17458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c03139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Wenchao, Salles Raphael, Miyachi Mariko, Yamanoi Yoshinori, Tomo Tatsuya, Takahashi Hiromi, Nishihara Hiroshi	4. 巻 36
2. 論文標題 Photoelectric Conversion System Composed of Gene-Recombined Photosystem I and Platinum Nanoparticle Nanosheet	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6429 ~ 6435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hirata Shuzo, Nishio Masaki, Uchida Hikaru, Usuki Tsukasa, Nakae Toyotaka, Miyachi Mariko, Yamanoi Yoshinori, Nishihara Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of the Tris(trimethylsilyl)silyl Group on the Fluorescence and Triplet Yields of Oligothiophenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3277 ~ 3286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirata, S.*; Nishio, M.; Uchida, H.; Usuki, T.; Nakae, T.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.*; Nishihara, H.*	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Tris(trimethylsilyl)silyl Group on the Fluorescence and Triplet Yields of Oligothiophenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 3277-3286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b10718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Usuki, T.; Uchida, H.; Omoto, K.; Yamanoi, Y.*; Yamada, A.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Nishihara, H.*	4. 巻 84
2. 論文標題 Enhancement of Photofunction of Phosphorescent Pt(II) Cyclometalated Complexes Driven by Substituents: Solid-state Luminescence and Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 10749-10756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishiori, D.; Zhu, W.; Salles, R.; Miyachi, M.*; Yamanoi, Y.*; Ikuta, T.; Maehashi, K.; Tomo, T.; Nishihara, H.*	4. 巻 11
2. 論文標題 Photosensing system using photosystem I and gold nanoparticle on graphene field-effect transistor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Inter.	6. 最初と最後の頁 42773-42779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b14771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Usuki, T.; Omoto, K.; Shimada, M.; Yamanoi, Y.*; Kasai, H.; Nishibori, E.; Nishihara, H.*	4. 巻 24
2. 論文標題 Effects of Substituents on the Blue Luminescence of Disilane-Linked Donor-Acceptor-Donor Triads	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 521/1-521/11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules24030521	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamanoi, Y.*; Usuki, T.; Omoto, K.; Shimada, M.; Koike, H.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Saito, D.;	4. 巻 60
2. 論文標題 Dioxacyclophanes as a Scaffold for Silicon-based Circularly Polarized Luminescent Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Lett.	6. 最初と最後の頁 1108-1112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.03.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山野井 慶徳	4. 巻 4
2. 論文標題 芳香族ケイ素化合物の新規合成プロセスの開拓と固体光物性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 12-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山野井 慶徳
2. 発表標題 ジシラン架橋 ドナー(D)アクセプター(A)ドナー(D)分子のメカノクロミック発光に関する研究
3. 学会等名 新学術領域研究「ソフトクリスタル」 第8回公開シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山野井 慶徳
2. 発表標題 外部刺激で光物性が変化する直鎖状芳香族ジシラン分子の開発
3. 学会等名 ケイ素化学協会 オンライン講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yamanoi, Y.
2. 発表標題 Effects of Substituents on the Luminescence of disilane-linked donor/acceptor/donor triads
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Soft Crystals (the 3rd ISSC) joint with the 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yamanoi, Y.
2. 発表標題 Thermosalience in macrocycle-based soft crystals via anisotropic deformation of disilanyl architecture
3. 学会等名 The Electrochemical Society 235th ECS Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 外部刺激で光物性が変化する直鎖状芳香族ジシラン分子の開発
2. 発表標題 山野井 慶徳
3. 学会等名 新学術領域研究「ソフトクリスタル」 第7回公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山野井 慶徳
2. 発表標題 「ジシラン結合の柔軟性に基づくソフトクリスタル」
3. 学会等名 新学術領域研究「ソフトクリスタル」 第5回公開シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山野井 慶徳
2. 発表標題 「シアノバクテリアの光化学系Iを活用した電極の作製と物性評価」
3. 学会等名 日本板硝子材料工学助成会 第37回無機材料に関する最近の研究成果発表会 - 材料研究に新しい風を -（招待講演）
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 山野井 慶徳
2. 発表標題 「ケイ素を含む機能性有機結晶」
3. 学会等名 柏崎高校SSH高大連携プログラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html">http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html</a> 東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 無機化学研究室 <a href="http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html">http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/inorg/index.html</a> 新学術領域研究「ソフトクリスタル」 <a href="https://www.softcrystal.org/">https://www.softcrystal.org/</a>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------