

機関番号：12601

研究種目：若手研究 B

研究期間：平成 21 年度 ～ 平成 22 年度

課題番号：21750036

研究課題名（和文） 環状 14 族有機金属化合物の新規合成法の開発と発光材料への応用

研究課題名（英文） Development of new synthetic method for cyclic group 14 compounds and application to luminescence 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・准教授

研究者番号：20342636

研究成果の概要（和文）：本研究では 2 級シランと 2,2'-ジヨードアレーンによるパラジウム触媒を用いた分子内環化反応を行い、対応するジベンゾシロール類を収率良く合成することに成功した。その際、側鎖にエステル基やアセチル基の様な反応性の高い官能基が結合していても、保護を施すことなく対応するジベンゾシロールを合成できることを見出した。

これらの化合物群の物性を調査したところすべて青色領域に強い蛍光を示した。特に側鎖に電子求引基を有する化合物は強い  $\pi$ -スタックにより、固体（結晶）状態の蛍光が溶液（ジクロロメタン）中の蛍光と比較して蛍光波長が 40 nm 程度長波長側にシフトし、量子収率の大幅な向上が観測された。固体状態のスタッキングの様子は単結晶 X 線構造解析により詳細に調査をした。その結果、カルボニル基間(C=O $\cdots$ C=O)と酸性度の高い芳香環水素とカルボニル基の酸素間(Ar-H $\cdots$ O=C)の水素結合が密なパッキング状態を維持する上で重要な役割を果たしていることがわかった。また、合成したジベンゾシロールは、緑色領域で強いりん光を発することを見出し、その寿命は長いもので 3 秒以上あった。単純な 4 級シラン、例えばテトラフェニルシランでは殆どりん光を示さないのに対し、シロール類では強いりん光を示すことも比較実験により明らかとなった。合わせて、14 族水素化物の内ヒドロゲルマンのみ特異的に反応する希土類反応剤を発見した。本手法を用いることにより、複雑な 14 族化合物を合成する手法を提供することができた。

研究成果の概要（英文）：The synthesis of dibenzosiloles and  $\gamma$ -germoles obtained through an intramolecular Pd-catalyzed cyclization pathway is studied. Compared with the conventional synthetic strategies for achieving siloles and germoles, the present cyclization has several advantages in terms of functional group tolerances. The luminescence properties could be tuned through the molecular structure, particularly the electronic effects of the substituents. The remarkably high efficiency of the solid-state fluorescence, with a longer emission shift observed for the compounds having ester moiety, was achieved through the formation of a J-type aggregation structure. The structure-property relationships described herein will be valuable for the future design and synthesis of new organic electroluminescent materials containing Group 14 metalloles as a key building unit.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 21 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
平成 22 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000		4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：(1)ケイ素 (2)ゲルマニウム

### 1. 研究開始当初の背景

14 族有機金属化合物—特にケイ素化合物やゲルマニウム化合物—はエレクトロニクス材料の合成中間体や次世代発光材料の構成要素として有用な化合物群であり、近年精力的に研究が行われている。これらはオーソドックスな手法として有機リチウム試剤や Grignard 試剤とクロロシラン類もしくはアルコキシシラン類との反応により合成されるが、

- (1)生産コストが高い、
- (2)複数の副生成物を除去するため精製に難がある、
- (3)官能基の種類も限られている、

など問題になる点が多い。これに対し、申請者はケイ素導入源として、これまで材料化学分野ではあまり利用されていなかったヒドロシラン類( $R_3Si-H$ )を利用する反応に新規に着目した。これらは強い還元剤として知られており(電気陰性度： $Si = 1.8$ ,  $H = 2.1$ 、従って  $Si-H$  という分極を起こしている)、通常の条件下ではハロゲン化アリールを還元しアレーンを与える。しかしながら、最近申請者は、遷移金属錯体触媒存在下でのシリル基部位の芳香環への導入という新規反応形式を見出した (Yamanoi, Y. J. Org. Chem. 2005, 70, 9607., Yamanoi, Y. et. al. Tetrahedron Lett. 2006, 47, 7157., Yamanoi, Y. et. al. Org. Lett. 2007, 9, 4543., Yamanoi, Y. et. al. J. Org. Chem. 2008, 73, 6671.)。本反応は室温で進行し、水酸基・アミノ基・エステル基・シアノ基などの保護が必要とされる官能基を有しても無保護状態で対応するシリル化体を高収率で与えることを確認している。

本手法は、

- (1)触媒反応であるため生産コストが低下し、
- (2)副生成物を殆ど与えない高収率な反応であり、
- (3)官能基耐久性も非常に高い、

など冒頭で挙げた問題点をすべて解決している。また申請者らの研究とほぼ同時期にいくつかのグループが異なる触媒で類似反応を報告している((a) Harrize, A. et. al. Org. Lett. 2006, 7, 931. (b) Murata, M. et. al. Synthesis 2006, 1771. (c) Karshedt, D. et. al. Organometallics 2006, 25, 4471.すべての論文で申請者らが最初に報告した J. Org. Chem. 2005, 70, 9607.が引用されている)。

本申請研究は発行材料の構成要素となるの有用な化合物群の高効率合成法を提供するものである。本研究は我々のこれまでの研究成果を受け継ぎ、総合的・複眼的な研究である点で、これまでの研究から大きなステップを踏み出すものと位置づけられる。

### 2. 研究の目的

本申請研究は申請者らが開発した新規な反応形式を利用することで、従来法では合成が困難であった機能性環状 14 族有機金属化合物—

- (1) 含 14 族 5 員環化合物 (シロール・ゲルモール) 誘導体、

- (2) 環状オリゴ 14 族化合物の合成法

を確立する。これらの環状 14 族有機金属化合物は有機 EL 材料の発光体や電子輸送材料としての利用が考えられるため、その構造—発光相関を評価することで次世代発光材料への応用する。

### 3. 研究の方法

2, 2'-ジヨードビフェニルとジエチルシラン間のカップリングをモデル反応として対応するシロール体(1, 1'-ジエチルジベンゾシロール)合成の条件を触媒・塩基・溶媒・温度などを変えることにより最適化した。続いてこの最適条件を用い様々なシロール誘導体を合成することで適応範囲を拡張した。特に様々なヘテロ芳香環やこれまで合成が困難とされてきた水酸基・アミノ基・エステル基・シアノ基の様な保護を必要とする置換基を有する芳香環を導入した誘導体を設計・合成し、その構造と発光特性との相関を評価する。同時に分子軌道計算を用いて HOMO-LUMO のエネルギー準位を見積もり、有機 EL 材料の発光層や電子輸送材として使用可能な材料の設計を行った。

### 4. 研究成果

本研究では 2 級シランと 2, 2'-ジヨードアレーンによるパラジウム触媒を用いた分子内環化反応を行い、対応するジベンゾシロール類を収率良く合成することに成功した。その際、側鎖にエステル基やアセチル基の様な反応性の高い官能基が結合していても、保護を施すことなく対応するジベンゾシロールを合成できることを見出した。

これらの化合物群の物性を調査したところすべて青色領域に強い蛍光を示した。特に側

鎖に電子求引基を有する化合物は強い・スタックにより、固体（結晶）状態の蛍光が溶液（ジクロロメタン）中の蛍光と比較して蛍光波長が 40 nm 程度長波長側にシフトし、量子収率の大幅な向上が観測された。固体状態のスタッキングの様子は単結晶 X 線構造解析により詳細に調査をした。その結果、カルボニル基間 (C=O···C=O) と酸性度の高い芳香環水素とカルボニル基の酸素間 (Ar-H···O=C) の水素結合が密なパッキング状態を維持する上で重要な役割を果たしていることがわかった。また、合成したジベンゾシロールは、緑色領域で強いりん光を発することを見出し、その寿命は長いもので 3 秒以上あった。単純な 4 級シラン、例えばテトラフェニルシランでは殆どりん光を示さないのに対し、シロール類では強いりん光を示すことも比較実験により明らかとなった。合わせて、14 族水素化物の内ヒドロゲルマンのみ特異的に反応する希土類反応剤を発見した。本手法を用いることにより、複雑な 14 族化合物を合成する手法を提供することができた。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Yusuke Yabusaki, Norikazu Ohshima, Hitoshi Kondo, Tetsuro Kusamoto, Yoshinori Yamanoi, Hiroshi Nishihara, “Versatile Synthesis of Blue Luminescent Siloles and Germales and Hydrogen Bond-Assisted Color Alteration”, Chem. Eur. J. 2010, 16, 5581-5585.

2. Aldes Lesbani, Hitoshi Kondo, Yusuke Yabusaki, Misaki Nakai, Yoshinori Yamanoi and Hiroshi Nishihara, “Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides”, Chem. Eur. J. 2010, 16, 13519-13527.

3. Aldes Lesbani, Hitoshi Kondo, Jun-ichi Sato, Yoshinori Yamanoi and Hiroshi Nishihara, “Facile synthesis of hypersilylated aromatic compounds by palladium-mediated arylation reaction”,

[学会発表] (計 3 件)

1. 近藤 仁志、山野井 慶徳、西原 寛  
「サマリウムカルベノイドを用いた 14 族水素化物へのアルキリデンの化学選択的導入法」第 60 回錯体化学討論会 2010 年 9 月 27 日 大阪

2. J. Sendo, Y. Yabusaki, Y. Yamanoi and H. Nishihara, “Development of a novel method for Pd-catalyzed arylation of hydrogen-terminated Si(111) wafers”, PACIFICHEM2010 Dec. 19, 2010. Honolulu, USA

3. Y. Yamanoi, A. Lesbani, H. Kondo and H. Nishihara, “Transition metal-catalyzed

arylation of tertiary silanes”, PACIFICHEM2010 Dec. 16, 2010 Honolulu, USA

[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]

ホームページ等

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

#### 6. 研究組織

研究代表者 山野井 慶徳

研究者番号: 20342636