

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550221

研究課題名(和文)非線形光学特性を発現する非対称アリールオリゴシランの簡便合成法の開発

研究課題名(英文)Fluorescence and Non-linear Optical Properties of Disilane-Bridged Donor-Acceptor Molecules

研究代表者

山野井 慶徳 (Yamanoi, Yoshinori)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20342636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々な非対称ドナー-アクセプター型オリゴシラン類の非線形光学特性や考察を行った。蛍光は固体状態、溶液状態ともに高い量子収率を有する青色～緑色領域の発光を示した。発光の波長位置はドナー置換基、アクセプター置換基の種類や溶媒の極性によって大きく変化した。これらの発光メカニズムはDFT計算で推測できた。蛍光は芳香環部位で吸光-蛍光を完結する過程と分子内電荷移動による2種類の過程があり、固体状態では概ね前者であることがわかった。発光ばかりでなく、非線形光学特性も置換基の種類や置換位置によって大きく変化した。最大で尿素の約3倍の非線形光学特性を示した。

研究成果の概要(英文)：A series of disilane-bridged donor-acceptor molecules containing strong electron donating and withdrawing substituents was designed and synthesized in acceptable yields. The substituents substantially affected the fluorescence and non-linear optical properties of the compounds. In the solid state, the compounds showed blue-purple fluorescence with high quantum yields. Compound which had p-N,N-dimethylamino and o-cyano substituents exhibited optical second harmonic generation (activity: ca. 3.0 times that of urea) in the powder state. Density functional theory calculations for the ground and excited states indicated that both the locally excited state and the intramolecular charge transfer excited state made important contributions to the luminescent behavior.

研究分野：合成化学

キーワード：非線形光学 シラン カップリング 蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

光と電子の応答が線形でない効果を利用した非線形光学材料・デバイスはレーザー光の波長変換や光スイッチなどの機能が実現でき、光通信や光情報処理の高速化・集積化の点で期待されている。優れた非線形光学特性を発現するには、大きなダイポールモーメント(すなわち、大きな電子の動き)を有する非対称な電子系化合物を設計・合成する必要がある。芳香環の両末端にドナー基、アクセプター基を結合させた化合物群はこの概念に基づき古くから研究され、現在では多くの化合物が試薬メーカーから販売されている。しかしながら、現状ではエネルギーの強い紫色光～紫外光領域の波長変換技術が求められているため、可視光より短波長に吸収端を有する化合物の開発が急務となっていた。

## 2. 研究の目的

これに対し、申請者はドナー-アクセプター連結型オリゴシラン類に着目した。オリゴシラン類は骨格が結合で形成され、ケイ素-ケイ素結合の $\sigma$ 電子とアリール基の $\pi$ 電子の相互作用にて新たな光学特性が期待できる。加えてケイ素-ケイ素 $\sigma$ 電子共役は、 $\pi$ 電子共役と比べて吸収帯の長波長シフトの度合いが小さいため、吸収端波長が可視光領域までシフトしないと考えられる。従って、これまでの400 nm～500 nmに吸収帯を有する $\pi$ 電子共役系と比較し可視光透過性が格段に向上し、波長変換材料として適している。合わせてケイ素-ケイ素結合を母体骨格とする芳香族オリゴシランは発光体として有望でもあり、この点でも研究ターゲットとして興味深い化合物である。反応性の高い有機金属化合物を用いて非対称型オリゴシランを合成している研究は数例あるが(Mignami, et al *Organometallics*, **1991**, *10*, 3656. Hiratsuka, et al *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1168.)、簡便で効率の良い合成法が開発されていないため、系統的な研究が行われていないのが現状である。本研究では報告例の少ない非対称ドナー-アクセプター型オリゴシラン類の簡便な合成法を開発し、非線形光学材料や発光材料へ展開するための基礎研究を行った。

## 3. 研究の方法

すでに本研究をスタートする前に予備実験として1,1,2,2-テトラメチルジシラン並びに1,1,2,2-テトラフェニルジシランのケイ素-水素結合をケイ素-ケイ素結合を損なうことなく同一アリール基でジアリール化できることを見出ししている(収率50～70%程度)。この知見を元に非対称型ジアリールジシラン類の合成を金属触媒による段階的アリール化で実現可能かの検討を行った。具体

的にはジヒドロジシラン類を1 mol%の金属触媒と当量の塩基の存在下D-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I(D=メトキシ基、ジメチルアミノ基などの電子供与性基)続いてA-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I(A=ニトロ基、エステル基などの電子求引性基)とを段階的に反応させることにより、目的とする非対称ジアリールジシラン類を効率良く合成する手法を開発した。このようにして合成することのできる化合物の殆どが文献調査によれば新規化合物であり、各種スペクトル測定(核磁気共鳴、質量分析、元素分析)により構造のキャラクタゼーションを行った。

化合物の基礎物性の調査は、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、酸化還元電位などを研究室に現存する分光・電気化学測定装置を用い測定した。続いてこれらの化合物群の2次の非線形光学特性(SHG)を非線形光学材料測定装置(東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 所有装置)で測定した。非線形光学特性を調査する際に結晶のパッキング状態を調べる必要もあり、単結晶作成とX線構造解析を並行して行った。

## 4. 研究成果

本研究では、上に示した様々な非対称ドナー-アクセプター型オリゴシラン類を合成し、の蛍光特性、非線形光学特性の調査や考察を行った。蛍光は固体状態、溶液状態ともに高い量子収率を有する青色～緑色領域の発光を示した。発光の波長位置はドナー置換基、アクセプター置換基の種類や溶媒の極性によって大きく変化した。これらの発光メカニズムはDFT計算で推測できた。蛍光は芳香環部位で吸光-蛍光を完結する過程と分子内電荷移動(ICT)による2種類の過程があり、固体状態では概ね前者であることがわかった。発光ばかりでなく、非線形光学特性も置換基の種類や置換位置によって大きく変化した。最大で尿素の約3倍の非線形光学特性を示した。

## 5. 主な発表論文等

{雑誌論文}(計12件)

1. Yamanoi, Y.; Takahashi, K.; Hamada, T.; Ohshima, N.; Kurashina, M.; Hattori, Y.; Kusamoto, T.; Sakamoto, R.; Miyachi, M.; Nishihara, H. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, in press (査読あり)
2. Shimada, M.; Yamanoi, Y.; Matsushita, T.; Kondo, T.; Nishibori, E.; Hatakeyama, A.; Sugimoto, K.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1024. (査読あり)
3. Miyachi, M.; Yamamoto, Y.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, *25*, 140. (査読あり)
4. Inubushi, H.; Hattori, Y.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2974. (査読あり)

5. Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Nakazato, K.; Nishihara, H. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1837*, 1567. (査読あり)
6. Yamamoto, Y.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Minoda, A.; Maekawa, S.; Oshima, S.; Kobori, Y.; Nishihara, H. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2014**, *24*, 208. (査読あり)
7. Kurihara, Y.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11275. (査読あり)
8. Inubushi, H.; Kondo, H.; Lesbani, A.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 134. (査読あり)
9. Yamanoi, Y.; Sendo, J.; Kobayashi, T.; Maeda, H.; Yabusaki, Y.; Miyachi, M.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20433. (査読あり)
10. Kurihara, Y.; Nishikawa, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11564. (査読あり)
11. Yamanoi, Y.; Terasaki, N.; Miyachi, M.; Inoue, Y.; Nishihara, H. *Thin Solid Films*, **2012**, *520*, 5123. (査読あり)
12. Imamoka, T.; Katsurayama, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. Yamamoto, K. *Macromol. Rapid Comm.* **2012**, *33*, 683. (査読あり)

〔学会発表〕(計 25 件)

1. 中島 剛之、島田 真樹、栗原 悠、山野井 慶徳、西原 寛、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋)2015 年 3 月 28 日
2. 植木 修平、栗原 悠、石井 亮馬、島田 真樹、山野井 慶徳、西原 寛、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋)2015 年 3 月 27 日
3. 山野井 慶徳、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第 4 回領域会議、大阪大学(大阪)2014 年 11 月 25 日
4. 小林 徹大、山野井 慶徳、西原 寛、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第 4 回領域会議、大阪大学(大阪)2014 年 11 月 25 日
5. 山野井 慶徳、東京大学理学部オープンキャンパス 2014 化学専攻 講演会、東京大学(東京)2014 年 8 月 6 日
6. Shimada, M.; Sakamoto, R.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapore, 2014 年 7 月 21 日
7. Ikehira, S.; Miyachi, M.; Okuzono, K.; Yamanoi, Y.; Tomo, T.; Nishihara, H. International Conference Photosynthesis Research for Sustainability 2014, Pushchino, (Russia), 2014 年 7 月 3 日
8. Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Nakazato, K.; Nishihara, H. Japanese-German Symposium on Coordination Programming, Munster (Germany) 2012 年 10 月 25 日
9. 山野井 慶徳、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第 3 回領域会議、天童(山形)2014 年 6 月 13 日

10. 小林 徹大、山野井 慶徳、西原 寛、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第 3 回領域会議、天童(山形)2014 年 6 月 13 日
11. 前田 啓明、山野井 慶徳、西原 寛、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第 3 回領域会議、天童(山形)2014 年 6 月 13 日
12. 島田 真樹、山野井 慶徳、西原 寛、錯体化学会、琉球大学(沖縄)2013 年 11 月 2 日
13. Kobayashi, T.; Sendo, J.; Maeda, H.; Yabusaki, Y.; Miyachi, M.; Sakamoto, R.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. 64<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Queretaro (Mexico) 2013 年 9 月 10 日
14. Sakamoto, R. Yamanoi, Y.; Nishihara, H. 15<sup>th</sup> Asian Chemical Congress 2013, Singapore, 2013 年 8 月 20 日
15. Miyachi, M.; Yamamoto, Y.; Yamanoi, Y.; Minoda, A.; Oshima, S.; Kobori, Y. Nishihara, H. The 16<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo (Hokkaido), 2013 年 8 月 7 日
16. Yamanoi, Y.; Nishihara, H. The 16<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo (Hokkaido), 2013 年 8 月 7 日
17. Inubushi, H.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. The 16<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo (Hokkaido), 2013 年 8 月 7 日
18. Yamanoi, Y.; Materials Chemistry and Nanoscience UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium 2013, Seoul, South Korea, 2013 年 6 月 10 日
19. Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Terasaki, N.; Inoue, Y.; Nishihara, H. International Conference Photosynthesis Research for Sustainability, Baku (Azerbaijan), 2013 年 6 月 7 日
20. Okuzono, K.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Terasaki, N.; Tomo, T.; Nishihara, H. International Conference Photosynthesis Research for Sustainability, Baku (Azerbaijan), 2013 年 6 月 7 日
21. 島田 真樹、山野井 慶徳、西原 寛、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学(滋賀)2013 年 3 月 25 日
22. 山野井 慶徳、西原 寛、錯体化学会第 62 回討論会、富山大学(富山)2012 年 9 月 22 日
23. 栗原 悠、山野井 慶徳、西原 寛、錯体化学会第 62 回討論会、富山大学(富山)2012 年 9 月 21 日
24. Yamanoi, Y.; Nishihara, H. 40<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Valencia (Spain) 2012 年 9 月 11 日
25. Inubushi, H.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. 40<sup>th</sup>

International Conference on Coordination  
Chemistry, Valencia (Spain) 2012 年 9 月 11 日

〔図書〕(計 1 件)

1. 「高分解能核磁気共鳴装置の進歩と研究の  
現場」、山野井 慶徳、東京大学理学部・理  
学系研究科ニュース 2014 年 11 月号

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

1. 学生の受賞

池平 秀(修士 1 年): International Conference  
Photosynthesis Research for Sustainability 2014、  
ポスター賞

2. ホームページ

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

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