

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32615

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410052

研究課題名(和文) エチニレンを基本ユニットとした 共役系モジュールによる両極性型分子の網羅的合成

研究課題名(英文) Exhaustive syntheses of ambipolar molecules by utilizing pi-conjugated modules based on an ethynylene unit

研究代表者

小林 潤司 (KOBAYASHI, Junji)

国際基督教大学・教養学部・上級准教授

研究者番号：90334242

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：N-シリルエチニルカルバゾールを合成し、その蛍光スペクトルでは、エキシマー発光とみられる発光が観測された。続いて、ジベンゾシロールをアクセプター部位として活用し、エチニルジベンゾシロールを合成した。各種ヨードアレンと連結し、種々のドナー・アクセプター色素の合成を達成した。これらの色素ではエキシマー発光と見られる発光が観測された。このように、ドナー、アクセプターとして機能する色素とエチニレンスペーサーを有するモジュールの合成にそれぞれ成功し、カップリング反応を用いて、アクセプターを有するモジュールがドナー置換基とカップリングをさせ、実際に様々な色素の合成に応用可能であることを明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：N-Silylethynylcarbazoles have been synthesized. The fluorescent spectra of these compounds showed excimer emission. Ethynyl dibenzosilole, in which the dibenzosilole unit is utilized as an acceptor, has been also synthesized. By coupled with various iodoarenes, donor-acceptor dyes have been synthesized. These dyes also showed the excimer emissions. As described, each module bearing donor unit or acceptor unit with ethynylene spacer have been successfully synthesized. These modules have been proved to be applicable for synthesis of various dyes.

研究分野：有機化学

キーワード：モジュール合成 ドナー・アクセプター色素 蛍光 シロール カルバゾール

1. 研究開始当初の背景

従来の 共役系化合物にホウ素や、ケイ素、リンなどの典型元素を組み込んだ化合物はヘテロ 共役化合物として知られ、共役系と典型元素固有の原子軌道とが効果的に相互作用することによって優れた物性を発現することが知られている。実際に山口(名大)・玉尾(理研)らによって合成されたシロールや Réau(仏)らによって合成されたホスホールなどの化合物では有機 EL 素子などに応用され、新世代の材料として盛んに研究が進められている。

これらヘテロ 共役化合物では、典型元素はそれぞれの特性によって、ドナー型元素(N, O, S など)とアクセプター型元素(B, P, Si など)に分類される。既報の分子では、ドナー型元素、またはアクセプター型元素のみを導入した化合物が主であった。

一方、我々は、これまでにドナー元素として 15, 16 族元素を、アクセプター型元素としてホウ素原子を組み込んだヘテロ 共役系化合物、ジベンゾヘテラボリン類を合成し、これらの 共役系をラダー型に伸張した化合物群の合成にも取り組んできた。この分子では、ドナー型元素からアクセプター型元素への分子内電荷移動によって、強い蛍光発光を示す分子が得られ、またホウ素原子上の反応によって蛍光をオン/オフできるため分子センサーとして活用できた。

しかしながら、上記の例に示すようなドナー・アクセプター型分子では、両元素を連結する 共役系がベンゼン環となり、電荷移動が効果的に起こるため、両元素の位置関係を適切に設定する必要があるといった要請が生じる。そのため、ベンゼン環同士の

スタッキングのため溶解性が低下し、また分子量が大きくなりやすく、分子骨格の自由度が低く、多彩な分子群を網羅的に合成することが困難である、といった問題点も生じている。

2. 研究の目的

そこで、今回、ドナー型元素とアクセプター元素とを結びつける 共役系ユニットとしてエチニレンを基本 共役ユニットとした新たな多機能型分子群の構築を目指すこととした。連結ユニットとしてエチニレン骨格を採用することにより、分子の低分子量化、骨格連結の自由度向上、各モジュールをそれぞれ合成し、グレーサー反応や菌頭カップリングを用いることによるモジュラー合成法の活用、といった利点が得られる。さらに、ドナー・アクセプター型アルキンを合成し、これを重合させることにより、ドナー・アクセプター型 共役ポリマーへの展開も期待できると考えた。

これまでにドナー型元素として窒素原子を有するアセチレンや、アクセプター元素としてホウ素を有するポリルアセチレンなどの報告はあるものの、アセチレン部位によって、ドナー原子とアクセプター原子を直接連結した例はほとんどなく、Stephan らによるリン・ホウ素連結アセチレンが報告されている。この分子では両元素の協同作用によって水素分子の活性化を目指しており、興味深い反応性が報告されている。

3. 研究の方法

本申請課題では、ドナーユニットとして正孔輸送材料として広く実績のあるカルバゾールを、アクセプターユニットとしては低い LUMO を有するボランまたは電子輸送材料として定評のあるシロールを用いることとし、

まず、ドナーユニットとアクセプターユニットを直接エチニレンで連結した分子を合成し、ドナー・アクセプター相互作用の基礎知見を得る。

つづいて、エチニルカルバゾールをドナー型モジュール、ポリルアセチレン、またはエチニルシロールをアクセプター型モジュールとし、両モジュールの合成を行う。

合成した各モジュールとエチニレンスパーサーや芳香族スパーサーとを連結し、多彩なドナー・アクセプター型分子を合成し、各分子の光学的性質を明らかにする。芳香族スパーサーとしては、通常の芳香環に加え、スピロピフルオレンを活用し、三次元的な配置に関しても多様性を持った分子を幅広く合成する。

4. 研究成果

文献既知物であるエチニルカルバゾールを合成し、その末端アセチレン水素を塩基で引き抜くことでアニオンとし、シリル基、もしくはシリル基の導入を計画した。

文献に従ってエチニルカルバゾールを合成したところ、空气中室温でやや不安定であり、溶液状態では徐々に分解していくことが明らかとなった。分解生成物は未同定であるが、空気酸化により分解していったものと推察される。そこで、末端アセチレンの保護のためにシリル基を導入することとした。シリル基として、トリメチルシリル基を導入することとした。in situ で発生させた、エチニルカルバゾールのアニオンに対し、クロロトリメチルシランを作用させたところ、目的通り、トリメチルシリルエチニルカルバゾールの合成に成功した。トリメチルシリル保護を施していない、エチニルカルバゾールに比べ、安定性が向上し、光学的性質を明らかにすることが出来た。

比較のために、エチニル基を含まない、トリメチルシリルカルバゾールとともに、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定したところ、トリメチルシリルカルバゾールに比べ、吸収波長、蛍光波長、ともに若干の長波長シフトが確認された。理論計算の結果と併せて考察した結果、カルバゾールの LUMO の軌道がエチニル基側まで広がっており、軌道が拡大していることが示唆された。このことから、エチニル基も十分結合連結部位として機能していることが明らかになった。

この N-シリルエチニルカルバゾールの蛍光スペクトルでは、エキシマー発光とみられる発光が観測された。ケイ素上の置換基をかき高くすることでエキシマー発光が押さえられたことから、この発光がエキシマー由来であることを確認した。N-シリルエチニルカルバゾールで観測されたエキシマー発光により、本物質が白色蛍光体として機能することが示唆された。

続いて、文献に従ってエチニルシロールの合成を試みたところ、目的分子は含まれることが示唆されたが、未同定の副成物と分離困難な混合物を形成し、かつその収率も低いものであった。そこで、シロールに代えて、より合成が容易であるジベンゾシロールをアクセプター部位として活用することとした。in situ で発生させた、シリルアセチレンのアニオンに対し、クロロトリメチルシランを作用させジクロロシランを合成したのち、対応するジリチオ体と反応させることにより、シリルエチニルジベンゾシロールの合成に成功した。トリメチルシリル保護基は硝酸銀と反応させることにより脱保護し、目的のエチニルジベンゾシロールを合成した。

合成した、エチニルジベンゾシロールと、各種ヨードアレーンとを菌頭カップリングを用いることで連結し、種々のドナー・アクセプター色素の合成を達成した。これらの光学的性質を明らかにしたところ、ある種の色素ではエキシマー発光と見られる発光が観測された。

上述のように、ドナー部位、アクセプター部位として機能する色素とエチニレンスパーサーを有するモジュールの合成にそれぞれ成功した。また、カップリング反応を用いて、アクセプター部位を有するモジュールがドナー置換基とカップリングをさせることができ、実際に様々な色素の合成に応用可能であることを明らかにできた。合成した色素群の多くで、エチニレンスパーサーが共役

連結部位として機能することを明らかにすると共に、そのサイズの小ささから、エキシマー発光に由来する新たな発光体の観測に成功した。

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 3件)

"The Chemistry of Heterasumanenes ", M. Saito, S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Rec.*, **2016**, *16*, 64-72, Refereed.

"Chemical states of localized Fe atoms in ethylene matrices using in-beam Mössbauer spectroscopy", Y. Kobayashi, Y. Yamada, S. Tanigawa, M. Mihara, M. K. Kubo, W. Sato, J. Miyazaki, T. Nagatomo, Y. Sato, D. Natori, M. Suzuki, J. Kobayashi, S. Sato and A. Kitagawa, *Hyperfine Interact.*, **2016**, *237*, 151, Refereed.

"Synthesis of -Extended Dibenzophospholes by Intramolecular Radical Cyclization and Their Properties", S. Furukawa, S. Haga, J. Kobayashi and T. Kawashima, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 3228-3231, Refereed.

〔学会発表〕(計 2件)

「トリホスファスマネントリカルコゲニドの面異方性に対する置換基効果」, 須田 祐貴・古川 俊輔・小林 潤司・川島 隆幸・斎藤 雅一, 日本化学会春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017年3月.

「トリホスファスマネントリスルフィドの合成とその 平面二面性」, 須田 祐貴・古川 俊輔・小林 潤司・川島 隆幸・多田 朋史・藤井 慎太郎・木口学・斎藤 雅一, 日本化学会春季年会,

同志社大学京田辺キャンパス, 2016年3月.

〔図書〕(計 1件)

"Product Subclass 46: Siloles", J. Kobayashi and T. Kawashima, in "Science of Synthesis, Knowledge Updates 2014/1", pp.351-369, George Thieme Verlag KG, Stuttgart·New York.

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林潤司 (KOBAYASHI, Junji)

国際基督教大学・教養学部・上級准教授

研究者番号: 50334242