

ケイ素の構造特性を活かした新規 共役系材料の創製

Creation of New π -Conjugated Materials Based on the Structural Feature of Silicon

研究代表者 名古屋大学大学院理学研究科化学系 助教授 山口茂弘
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University
Associate Professor, Shigehiro Yamaguchi

有機エレクトロニクス分野の基盤材料構築のための新分子設計として、複数の共役骨格を共有結合により束化した共役分子バンドルを提案し、そのモデル化合物として、環状トリシロキサン骨格でつながったジベンゾシロール電子系三量体の合成について検討した。これは、柔軟な環状トリシロキサン骨格により三本の共役鎖を平行に並べ、その三次元構造を制御するという発想である。ジクロロジベンゾシロールからのモノアミノ化を経た加水分解反応により、最も基本となるジベンゾシロール三量体の合成に成功した。さらに、この手法をトル基で拡張したジベンゾシロール電子系に適用することにより、対応する三量体の合成にも成功した。これらの生成物と同時に生成した他の環状オリゴマーとの比較により、バンドル化の蛍光などの光物性に及ぼす効果を明らかにした。

As a new molecular design of active materials for organic (opto)electronics, we here report the π -conjugated molecular bundles in which plural number of π -conjugated chains are linked by covalent bonds. As a model of this class of molecules, we have investigated the trimeric compounds of dibenzosilole-based π -conjugated chains with a cyclic trisiloxane framework. In this structure, the three π -conjugated chains are bundled up in parallel to each other by the flexible cyclic trisiloxane framework. The parent dibenzosilole trimer was prepared by the monoamination of dichlorodibenzosilole followed by the controlled hydrolysis. On the basis of this synthetic procedure, a trimeric bundle of tolyl-extended dibenzosilole π -conjugated system was also successfully synthesized. A comparison of the produced trimeric compounds with related other cyclic oligomers demonstrates the bundle effect on their photophysical properties such as the fluorescence spectra.

1. 研究目的

有機電界発光(EL)素子や有機電界効果型トランジスタ(FET)、有機太陽電池などに代表される有機エレクトロニクスの発展には、キャリア移動度、pn 半導体特性、光電変換特性などの光・電子物性において真に優れた特性をもつ分子ワイヤーの開発が鍵を握る。そのためには、概念的に新しい分子設計に基づいた材料開発が強く望まれている。これに対し本研究では、新しい分子設計として、共役系分子ワイヤーのバンドル(束)化という考え方を提案し、これに基づいた物質合成により全く新しい分子ワイヤー系の構築を目的としている。共有結合を用いて特定の幾何構造のもとにバンドル化した「分子ワイヤーバンドル」の構築により、これまでの一本鎖の分子ワイヤーでは実現できない特異な特性をもつ新たな分子ワイヤーの創出が期待できる。

具体的には、分子ワイヤーをバンドル化するための鍵構造として環状平面トリシロキサン骨格を中心にもつジベンゾシロール三量体を設計した(Figure 1)。この三量体のそれぞれのジベンゾシロール骨格の3,7位で分子ワイヤーを拡張することにより、三本の分子ワイヤー鎖が

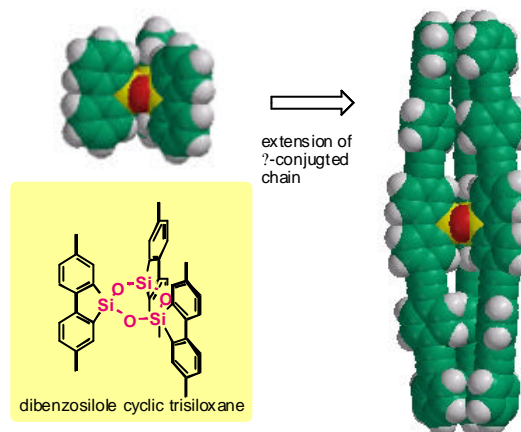


Figure 1. Design of π -conjugated molecular bundles using cyclic dibenzosilole trisiloxane as a key building unit.

平行に固定された分子ワイヤーバンドルの構築が可能になる。本研究では、まず、電子系共役鎖で拡張したジベンゾシロール三量体の効率的合成法の確立を目指し検討を行った。以下に得られた成果について報告する。

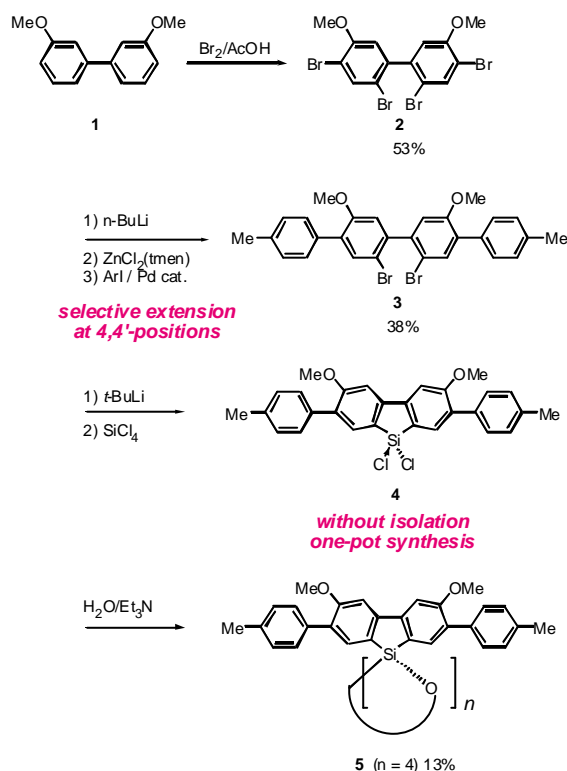
2. 研究経過

2-1. ジベンゾシロールを構成単位とする環状オリゴシロキサン の one-pot 合成

ジベンゾシロールオリゴマーの合成にあたり、より一般性をもった合成ルートとして、初めに共役系を拡張し、その後、ジベンゾシロール環を形成する合成法を考えた。モデル系として p-トル基で拡張した場合の合成ルートを Scheme 1 に示す。

まず、前駆体として、5,5'-ジメトキシ-2,2',4,4'-テトラハロビフェニル **2** を設計した。化合物 **2** は、ジメトキシビフェニルのテトラブロ化により得ることができた。得られた **2** を n-BuLi と反応させると、メトキシ基のオルト誘起効果により位置選択的に 4,4' 位でジリチオ化が進行し、続く塩化亜鉛とのトランスメタリ化、そして Pd 触媒クロスカップリングにより、4,4' 位で共役系をさらに拡張した化合物 **3** を得ることができた。

Scheme 1



得られたジプロモ体 **3** からのジベンゾシロールオリゴマーの one-pot 合成について検討を行った。**3** の tert-BuLi を用いたジリチオ化とそれに続く過剰量の SiCl₄ との反応によりジクロロジベンゾシロール誘導体 **4** を得た。これを単離することなく、過剰量の SiCl₄ 減圧下で除去しただけで次に量論量の水と反応させたところ、四量体および五量体と考えられる化合物の混合物を得た。これを分取りサイクル GPC および再結晶により精製することにより、四量体 **5** を収率 13%

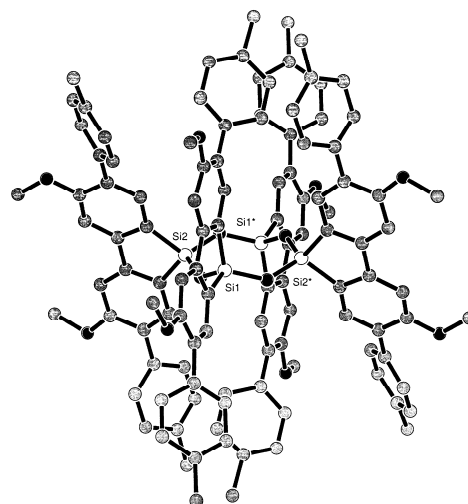


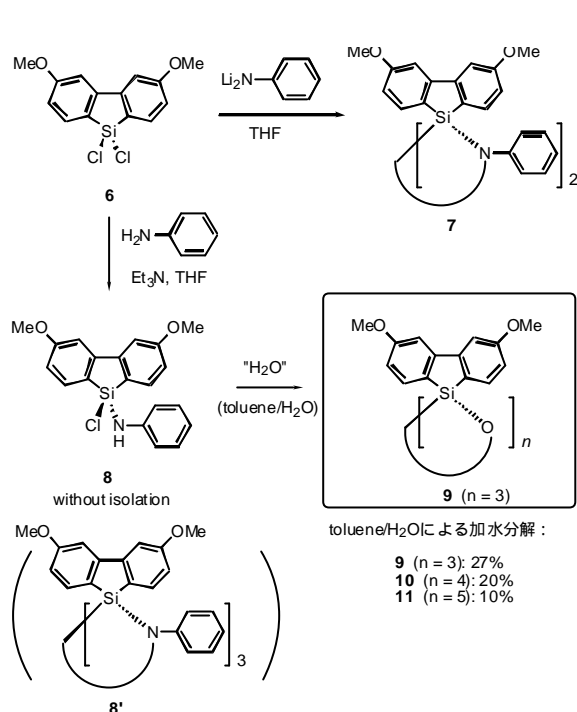
Figure 2. Crystal structure of cyclic tetramer **5**.

で得ることに成功した。四量体の構造は、NMR および Mass スペクトル、そして最終的には X 線構造解析により決定した。その構造を Figure 2 に示す。解析精度が悪く詳細な議論はできないが、四量体では四つのジベンゾシロール共役鎖のうち二つずつが平行に配向した構造をとることが実験的に明らかとなった。

2-2. アミノ置換ジベンゾシロールを経由した環状トシロキサン合成

上記の合成法は、あらかじめ拡張した電子系を one-pot でバンドル化できるという利点をもつ。反応条件の更なる最適化により、大量合成化が可能な合成法であると期待できる。しかし、この方法では、熱力学的に安定と思われる四量体が主生成物として得られ、目的とする三量体を得ることはできなかった。そこで、新たな合成法としてアミノ置換ジベンゾシロールを経由する合成ルートを考えた (Scheme 2)。これは、ジクロロジベンゾシロールと一級アミンとの縮合反応によりアミノシロール中間体を合成し、そこから加水分解によりオリゴシロキサンを得るというものである。

モデル反応として、蒸留単離したジクロロジベンゾシロール **6** とアニリンとの反応を行った。アニリンを n-BuLi を用いてジリチオ化し、続いて **6** と反応させたところ、環状二量体 **7** が選択的に生成することが明らかとなった。これに対し、**6** とアニリンとをトリエチルアミン存在下で反応させると、環状二量体 **7** とは異なる生成物 **8** が選択的に生成した。この化合物の単離精製を再結晶により試みたところ、再結晶中に生成物 **8** は異なる単一化合物 **9** に変化した。この化合物の単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行ったところ、**9** は目的とする環状トシロキサンであることが明らかとなった (Figure 3)。この反応



において途中で生成する生成物 **8** は、当初環状トシラザン^{8'}であると帰属したが、水に対する不安定さとその後の種々の検討により、アニリノクロロジベンゾシロールであると考えるのが妥当であるとい結果に至った。この中間体が系中の微量の水と反応することにより環状トシロキサン 9 を与えたものと考えられる。

我々は、この手法を合成法として確立するために、用いるアミンの種類、加水分解の反応条件の最適化、および反応の再現性について検討を行った。その結果、アミノ化後の混合物を含水トルエンと処理するとい手法により、収率約 30% で三量体環状トシロキサンを再現性よく得ることができるようになった。この際、四量体および五量体もそれぞれ収率 20% および 10% 程度で生成するが、これらのオリゴマーは、再沈殿法およびリサイクル分取 GPC により精製することができる。

上記で確立した方法論を次に p-トル基で拡張したジベンゾシロールに応用することを行った (Scheme 3)。すなわち、Scheme 1 と同様にジプロモ体 **3** からジクロロジベンゾシロール**4** を合成し、これを単離することなく、次にトリエチルアミン存在下、アニリンと反応させることにより **12** へと変換し、そして、さらに含水トルエンと処理した。得られた混合物の MALDI-TOF Mass ス

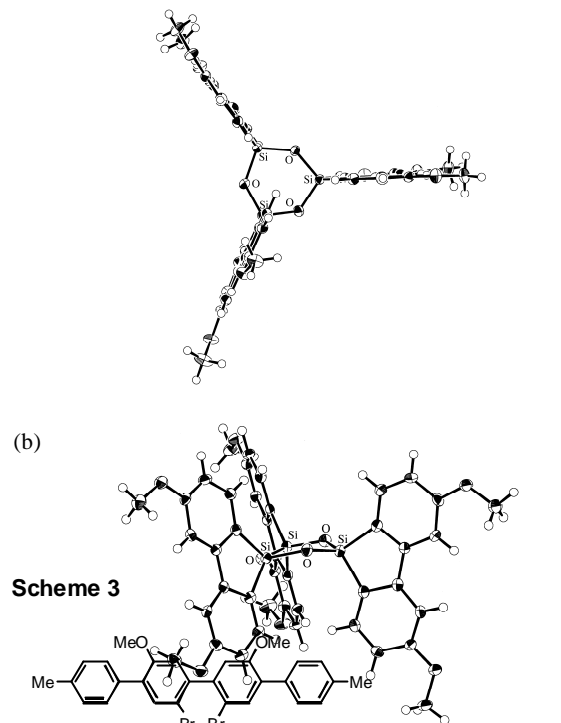


Figure 3. Crystal structure of cyclic trimer **9**: (a) top view and (b) side view.

ペクトルより、三量体から六量体までの環状オリゴシロキサンがこの反応条件で生成していることが明らかとなった。そして、得られた混合物をリサイクル分取 GPC により分離精製することにより、四量体 **14** (17%) および五量体 **15** (7%) とともに、目的とする三量体 **13** を収率 20% で実際に得ることに成功した。

compd	UV-vis absorption		fluorescence			Stokes shift	rate constant	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}^c$	$\log \epsilon$	λ_{\max}/nm	λ^d	τ/ns^e	λ_{\max}/nm	$k_r (\times 10^8)$	$k_{nr} (\times 10^8)$
13 ($n = 3$)	338 (346) ^f	4.33 ^g	400	0.55	2.1	62	2.6	2.1
14 ($n = 4$)	339 (349) ^f	4.31 ^g	399	0.58	2.0	60	2.9	2.1
15 ($n = 5$)	341 (346) ^f	4.35 ^g	399	0.59	1.9	58	3.1	2.2
16	342 (345) ^f	4.48	395	0.64	1.6	53	4.0	2.3

^a In THF. ^b Excited at 330 nm unless otherwise stated. ^c Only the longest λ_{\max} is shown.

^d Determined using anthracene as a standard. ^e Excited at 370 nm. ^f λ_{\max} of the spincoated film in the parenthesis.

^g Per monomer unit.

2-3. ジベンゾシロール環状オリゴシロキサンの光物性

得られた三量体 13, 四量体 14, 五量体 15 とモデル化合物としてケイ素上にイソプロポキシ基を有するジベンゾシロール16のTHF中の紫外可視吸収スペクトル・蛍光スペクトルの測定結果を Table 1 に示す。すべての化合物は, 340 nm 付近および 400 nm 付近にそれぞれ吸収極大および発光極大をもつ。量子収率は, モデル化合物, 五量体, 四量体, 三量体の順に 0.64 から 0.55 へと減少し, 蛍光寿命は同様の順で 1.6 ns から 2.1 ns へと増加, ストークスシフトも 53 nm から 62 nm へと増加する傾向が見られた。また量子収率と蛍光寿命から算出される放射失活定数・無放射失活定数を比較すると, 放射失活定数の変化が大きいことが明らかになった。これは, 環の員数が小さくなるほど, 共役鎖骨格が共平面構造からねじれた構造に強固に固定されることにより, 励起状態と基底状態の構造の差が大きくなったためと考えられる。

3. 研究成果

以上, ジクロロジベンゾシロールからのモノアミノ化を経由した加水分解 one-pot 合成法の開発により, 共役分子バンドルの合成法を確立し, 基本骨格であるジベンゾシロール三量体とともに, トル基で拡張したジベンゾシロール電子系三量体の合成に成功した。また, 得られてきた一連の環状オリゴマーの光物性の比較により, 若干ではあるが実際にバンドル化の蛍光特性への効果をみる事ができた。

4. 今後の課題と発展

本研究で得られた結果は, 共役鎖をバンドル化し, それらの三次元構造を固定することにより, 共役鎖間の相互作用を制御することが可能であることを, 実際に実験的に示したものである。今後, さらに合成法を改善し, 大量合成が可能な方法論を確立し, また, さらに共役鎖を拡張した電子系へと展開することにより, この分子設計の有用性の評価を進めていきたいと考えている。また, 環状シロキサン骨格以外の鍵骨格の探索も併せて行い, 一連の分子群の構築を達成するとともに, それらの有機エレクトロニクス分野への応用についても精力的

に挑戦していきたい。

5. 発表論文リスト

- (1) Dibenzosilole Trimer Linked with Cyclic Trisiloxane Framework as a Model of π -Conjugated Molecular Bundles, S. Yamaguchi, T. Umehara, M. Takahashi, T. Yoko, and T. Kohei, 投稿準備中。

