

NMRによる有機ジシラン化合物のコンフォメーション変化

東京大学大学院理学研究科

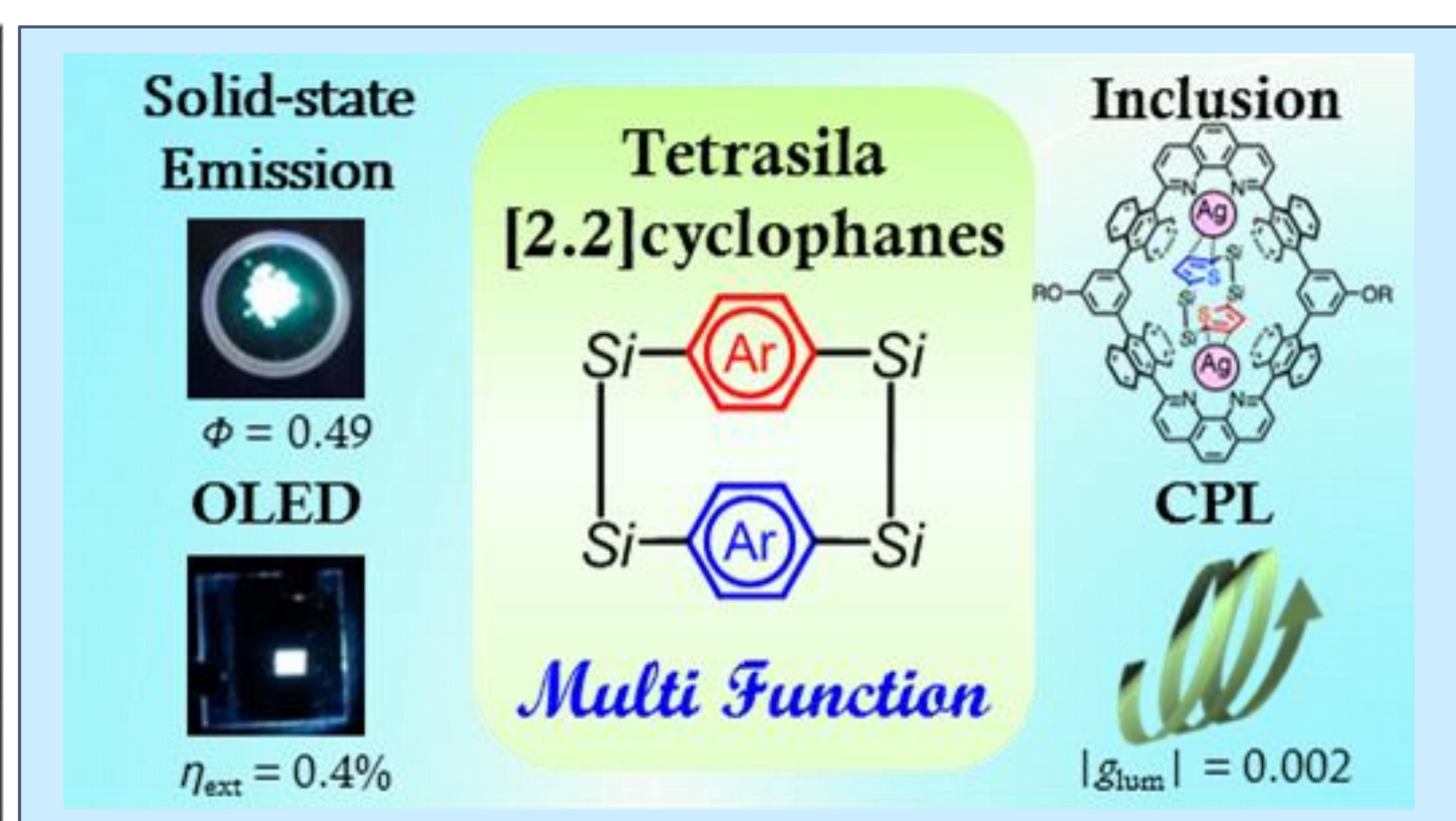
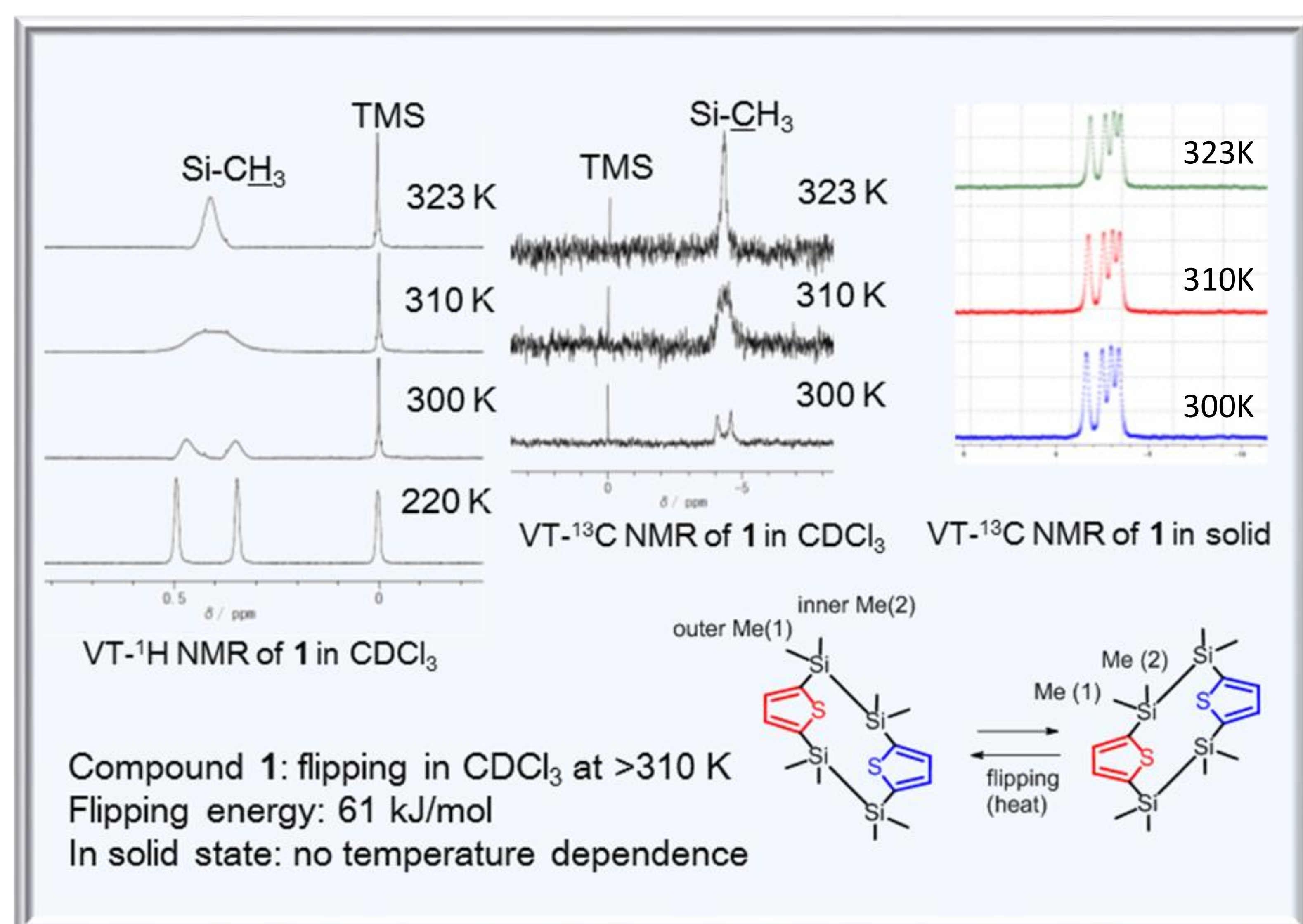
島田真樹，山野井慶徳、西原寛

目的

ケイ素を含む有機化合物は有機EL材料や電子輸送材料に利用されている。Si-Si結合を有するジシラン類、オリゴシラン類は C=C結合を有するアルケンや芳香族化合物と同程度のイオン化ポテンシャルを有する。化学的性質が類似しているため Si-Si結合を芳香環と連結させると共役系が拡張することが知られている。ジシランユニット（Si-Si 結合）を有する分子が固体状態で発光を示すとともに溶液中で様々なコンフォメーションを取ることがわかった。本課題では、固体NMRを用いて固体状態におけるコンフォメーションを調べた。

成果

芳香族ケイ素化合物はケイ素-芳香環の $\sigma-\pi$ 共役によって蛍光特性や電子輸送特性を示す。一方、シクロファン分子はその特異な形状から軸不斉分子として注目されており、シクロファン骨格に発光素子を導入することで円偏光発光への応用が期待されている。一般に[2,2]パラシクロファンの架橋部位はエチレン基(-CH₂-CH₂-)が使われているが、この部位をケイ素に修飾したジシラシクロファンは上記の理由より発光性を示しうる。この研究で、ジシランユニット（Si-Si 結合）を有する分子を合成し、この化合物が固体状態で発光を示すとともに溶液中で様々なコンフォメーションを取ることがわかった。ここでは、合成した化合物の固体状態の構造状態を核磁気共鳴スペクトルにより、温度変化に伴うコンフォメーション変化を測定し、発光挙動との相関について解析を行った。¹H NMRでは2つのコンフォメーションの化学シフトの差が小さいために¹³C NMRでの検討を行った。特に固体中での状態変化について、高感度な600MHzの装置を使用した。ジシラシクロファンは非常に合成が難しい化合物の1つであるが、触媒を用いて様々な誘導体を効率良く合成することに成功した。溶液中でこれらはおよそ40℃付近でフリッピング運動を起こしており、固体中の構造はX線構造解析により、密にパッキングしていることが判明した。固体中でも温度変化による解析を行い、分子のフリップ運動は抑制されていることがわかった。



ドナー・アクセプター型テトラシラシクロファンの応用例

← 温度可変NMRの測定：左から順に重クロロホルム溶液中の¹H NMR、重クロロホルム溶液中の¹³C NMR、固体状態の¹³C NMR。右下：フリッピング運動の様子

実施機関からのコメント

本支援課題では、新規な合成化合物の固体状態の構造状態を核磁気共鳴スペクトルにより、温度変化に伴うコンフォメーション変化を測定し、発光挙動との相関について解析を行った。特に固体中での状態変化について、高感度な600MHzの装置を使用した。本支援成果は、平成29年度にJournal of the American Chemical Societyに掲載された。

（支援実施者：服部峰之、林繁信、治村圭子）