

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	望田 憲嗣
論文題目	Synthetic and Photophysical Studies on Silicon-bridged Biaryls (ケイ素架橋ビアリールの合成と光物性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>アリール基やアルケニル基などの<math>\pi</math>電子共役系二つをシリレン基で架橋すると、母体<math>\pi</math>電子共役系に平面性および剛直性を付与するとともに、ケイ素の<math>\sigma</math>軌道が母体共役系の<math>\pi</math>軌道と相互作用して共役に有利な電子的摂動をもたらす。したがって<math>\pi</math>電子系のケイ素架橋は、材料機能に直結する分子の電子構造を調節するための有用な分子設計指針になっている。例えば、有機機能材料として注目されているシロールは 1,3-ブタジエンの 1,4-ケイ素架橋体と見なすことができる。一方、近年シラフルオレンを代表とするケイ素架橋ビアリール構造も、有機 EL 用発光材料、ホスト材料、有機薄膜トランジスタ材料、さらには有機薄膜太陽電池用色素など、さまざまな有機エレクトロニクス材料のコアとして利用されつつある。ケイ素架橋に由来する材料機能の向上やユニークな物性の含ケイ素機能材料を創製するためには、電子共役系の有効共役長を制御する官能基や複素環を自在に配置することのできるケイ素架橋ビアリールの合成法を確立することが極めて重要である。本論文では、パラジウム触媒を用いた 2-(アリールシリル)アリールトリフラートの環化反応によるケイ素架橋ビアリールの簡便合成と本合成法により得られたケイ素架橋ビアリールの光物性に関する研究成果をまとめたものであり、全 5 章から成っている。</p> <p>第 1 章は序論であり、有機機能材料において<math>\pi</math>共役系分子が果たす役割について述べたあと、ケイ素架橋の有用性を歴史的に概観し、ケイ素架橋ビアリールの簡便合成法を開発する意義を論じている。非対称型ケイ素架橋ビアリールの合成が困難な従来法に対して、ジアリールシランの分子内環化反応はケイ素架橋ビアリールを容易に合成できる利点があるが、これまでは極めて極めて過酷な条件下での環化反応が報告されているのみであり、より穏和で一般性の高い合成手法の開発が求められている。このような背景のもとに、本研究の目的と各章の概要を述べている。</p> <p>第 2 章では、2-(アリールシリル)アリールトリフラートの分子内直接アリール化反応について述べている。まずこの出発原料を 2-ブロモフェノールのアリールシリルエーテルから retro-Brook 転位を経て調製する方法を確立している。つづいてパラジウム触媒によって環化させて目的のケイ素架橋ビアリールを得ている。この反応がケイ素架橋ビアリールの新規合成法として直截的で有用であることを示している。さらにケイ素上に嵩高い置換基を導入し塩基としてジエチルアミンを用いることが本反応の鍵であることを明らかにしている。この反応により対称あるいは非対称なシラフルオレンを高収率で合成できることを示し、特に基質として 2-(3-アミノフェニルシリル)アリールトリフラートを用いると、D-<math>\pi</math>-A 型のシラフルオレンを合成できることも実証している。さらにこの手法は基質合成の段階でヘテロ環を有するクロロシランを用いることにより、チオフェンやフラン、さらにはピロールなどのヘテロ環を含むケイ素架橋ビアリールの合成に利</p>			

氏名	望田 憲嗣
----	-------

用できることを示している。

第3章では、第2章で合成したケイ素架橋ビアールの光化学特性について述べている。9,9-ジメチルシラフルオレンの発光量子収率は0.14と低く、可視領域において発光を示さないが、シラフルオレンの2,7位に適切な電子求引基と電子供与基を導入したD- $\pi$ -A型の構造のものは、置換基の種類を調整するだけで青～赤色領域の発光を実現できることを示した。またD- $\pi$ -A型のシラフルオレンは、溶液中だけでなくポリ(メチルメタアクリレート)、ポリスチレン、ポリ(エチレングリコール)などの高分子に分散させた高分子薄膜の状態においても、顕著なソルバトクロミズムを示すことを明らかにしている。

第4章では、2-[(2-インドリル)シリル]アールトリフラートをパラジウム触媒存在下反応させると、シリル基の1,2転位が効率よく環化に併発し、3,2'-ケイ素架橋2-アールインドールが生じることを示している。第2章で既に2-[(3-インドリル)ジイソプロピルシリル]フェニルトリフラートの分子内カップリング反応により3,2'-ジイソプロピルシリレン架橋2-フェニルインドールを合成できることを明らかにしたが、本反応はインドールだけではなくピロールやベンゾインドールなど窒素を含む五員環の2位にシリル基が置換した基質に利用できる。この新反応が様々な3,2'-ケイ素架橋2-アールインドールの合成の別法として有用であることを示している

第5章では、第4章で合成した3,2'-ケイ素架橋2-アールインドールの光物性について述べている。3,2'-ケイ素架橋2-アールインドールは溶液中だけでなく、微結晶状態やポリ(メチルメタアクリレート)に分散して作成した高分子薄膜においても高い量子収率で発光することを示している。さらには適切な置換基を導入することによって、高量子収率を維持しつつ青～黄緑色の範囲で発光色を制御できることを示し、3,2'-ケイ素架橋2-アールインドールの発光材料としての有用性を明示している。また対応する炭素類縁体である3,2'-炭素架橋2-フェニルインドールを合成し、その光物性を比較検討することによって、固体発光特性に及ぼすケイ素架橋の効果について考察している。

氏名	望田 憲嗣
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

近年、シラフルオレンを始めケイ素架橋ビアリールが 9,9-ジアルキルフルオレンに代わる有機材料として注目を集めている。 $\pi$ 共役系有機材料の特性が、その電子構造に大きく起因することを考慮すると、所望の官能基を望む位置に有するケイ素架橋ビアリールを効率よく合成する手法を開発すれば、この含ケイ素芳香族化合物を基盤とする機能材料開発が極めて容易になる。ケイ素架橋ビアリールの従来合成法は、対応する 2,2'-ジハロビアリールをジリチオ化したのち、ジクロロシランでシリル化するものがほとんどであり、官能基許容性が低く対称化合物に限定されるなどの問題があった。一方、ビアリール結合形成を最終段階とする合成手法は、基質となるジアリールシランが入手容易であり、対称あるいは非対称なケイ素架橋ビアリール合成に利用できる。極めて過酷な条件下にジアリールシランを環化させる反応が知られていたが、汎用性に乏しく有用ではなかった。本論文では、パラジウム触媒を用いて 2-(アリーールシリル)アリーールトリフラートを環化させる反応を見つけ、ケイ素架橋ビアリールの簡便に合成することに成功するとともに、得られたケイ素架橋ビアリールの光物性を調べたものであり、得られた成果の概要は以下のとおりである。

- (1) 2-(アリーールシリル)アリーールトリフラートが、2-ブロモフェノールのジアリールシリルエーテルの retro-Brook 転位によって調製できることを示し、これの分子内カップリング反応をパラジウム触媒を用いておこなうと、対称および非対称シラフルオレンやヘテロ環を含むケイ素架橋ビアリールを簡便に合成できる手法を開発した。
- (2) シラフルオレンの 2,7 位に電子供与基と電子求引基を導入して D- $\pi$ -A 型構造にすると、吸収波長および発光波長の長波長化や発光効率の向上がみられることを明らかにした。電子求引基を適宜調整することにより青～赤色領域での発光を達成している。
- (3) パラジウム触媒存在下、2-[(2-インドリル)シリル]アリーールトリフラートがシリル基の 1,2 転位を伴って環化し、3,2'-ケイ素架橋 2-アリーールインドールを生成する新反応を見つけた。
- (4) 上記反応により合成した 3,2'-ケイ素架橋 2-アリーールインドールが溶液中だけでなく固体状態で高効率発光することを見つけた。また、適切な置換基を導入することによって、高量子収率を維持しつつ、青～黄緑色の領域で発光色を自在に制御することに成功した。

以上本論文は、2-(アリーールシリル)アリーールトリフラートの分子内カップリング反応によって、従来の手法では合成困難なケイ素架橋ビアリールを簡便かつ効率よく合成できることを明らかにしたうえ、さらに、本手法で合成したケイ素架橋ビアリールが、優れた発光特性を有することを明らかにしたものであり、これらの知見は学術上ならびに実際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 22 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。