

氏 名	お 織 だ かつ なり 田 勝 成
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2809 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthetic Studies on Silicon-Containing Functional Molecules (機能性有機ケイ素化合物の合成研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 松 原 誠 二 郎

論 文 内 容 の 要 旨

有機分子にケイ素を導入すると、 σ 共役や σ - π 共役が可能になり、有機分子の電子状態が大きく摂動を受ける。このため、母体有機分子の光特性や電気特性は大きく変化する。ケイ素-ケイ素 σ 結合を骨格とするポリシランや、シロールなどがその代表的な例である。その一方、有機ケイ素化合物を有機機能材料として活用する研究は最近になってようやく行われるようになった新分野であり、未開拓の部分が多い。本研究は、有機機能分子の炭素骨格として多用されている芳香族化合物にケイ素を置換した分子として、2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン骨格を置換した芳香族化合物、トリス(トリメチルシリル)シリル基置換芳香族化合物、ケイ素架橋シラフルオレンを研究対象にとりあげ、まずこれらの一般的かつ簡便な合成法を開発し、さらにこれらの光特性を調べ、とりあげた含ケイ素置換基が、母体有機分子の電子的・光学的性質を著しく向上させる効果をもつことを明らかにしたものであり、全4章より構成されている。

第1章緒論では、まず本研究の背景としてケイ素の特異な電子特性について概観したのち、それに基づいた機能性有機ケイ素化合物の光学特性や電気特性、光デバイスへの応用の事例を紹介している。次に、これまでに創製された機能性有機ケイ素化合物の問題点を指摘し、従来の電子的・光学的性質を改善するための有機ケイ素化合物の構造を提案し、実際に本論文で行った研究内容を要約している。

第2章では、2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン-1-イル基置換芳香族化合物の合成、構造および光物性について述べている。2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン-1-イル基をもつ芳香族分子を合成するために、まず、同基橋頭位にフェニル基を導入し、そのパラ位を修飾してスチルベン、トラン、ビフェニル、ターフェニル構造を構築した。こうして合成した一連の化合物では、母体 π 電子共役系の吸収極大と発光極大がともに大きく長波長シフトし、モル吸光係数や蛍光量子収率が著しく向上する新事実を見つけている。また、その向上効果は、トリメチルシリル基や(トリメチルシリル)メチル基、トリス(トリメチルシリル)メチル基などのケイ素置換基よりも大きいことを確かめ、2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン-1-イル基が、 π 電子共役系と効率的に σ - π 共役できるかご型電子共役モジュールとして活用できることを明らかにしている。

第3章では、トリス(トリメチルシリル)シリル基置換芳香族化合物の合成、構造および物性について述べている。トリス(トリメチルシリル)シリル基は、トリメチルシリル基やペンタメチルジシリル基にくらべ、より効率的に π 電子共役系と σ - π (σ^* - π^*) 共役できることを吸収・発光スペクトル測定や分子軌道計算から明らかにしている。また、芳香族化合物へのトリス(トリメチルシリル)シリル基の導入は、対応する芳香族メタル化体をクロロトリス(トリメチルシリル)シランと反応させることによって直截的に実現できるため、トリス(トリメチルシリル)シリル基は π 電子共役系の電子的・光学的性質を向上させることができる簡便かつ有用な置換基であることを明らかにしている。

第4章では、ケイ素架橋シラフルオレンの合成、構造および物性について述べている。著者は、縮環構造により π 電子共役骨格が拡張しているシラフルオレンの4,5位をさらにシリレン基もしくはジシリレン基で架橋したシラフルオレン誘導

体を、テトラプロモビフェニルのメタル化とつづくシリル化によって合成し、ケイ素架橋によりシラフルオレンの共役系がさらに拡張することを、吸収・発光スペクトル測定ならびに分子軌道計算によって明らかにしている。特にジシリレン架橋シラフルオレンは、シラフルオレンにくらべその発光極大が大きくストークスシフトし、この分子単位一つだけで青色発光することを認めている。また、2,7位にトリメチルシリル基やフェニル基を導入することによって、発光波長を青色領域にシフトさせると同時に、蛍光量子収率を向上させることに成功し、ケイ素架橋シラフルオレンが低分子量の新規青色発光分子として利用できることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素化合物を機能材料として活用する研究は、最近になってようやく行われるようになった新分野であり、未開拓の部分が多い。本研究は、有機機能分子の炭素骨格として多用されている芳香族化合物にケイ素を置換した分子として、2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン骨格を置換した芳香族化合物、トリス（トリメチルシリル）シリル基置換芳香族化合物、ケイ素架橋シラフルオレンを研究対象として、これらの合成・構造・物性を調べたものであり、得られた主な成果は次の3点である。

(1) 2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン-1-イル基を芳香族分子に導入すると、母体 π 電子共役系の吸収極大と発光極大がともに大きく長波長シフトし、モル吸光係数と蛍光量子収率が著しく向上することを見つけた。また、その向上効果はトリメチルシリル基や（トリメチルシリル）メチル基、トリス（トリメチルシリル）メチル基などのケイ素置換基よりも大きいことを確かめ、2,3,5,6,7,8-ヘキサシラビシクロ [2.2.2] オクタン-1-イル基は、 π 電子共役系と効率的に σ - π 共役できるかご型電子共役モジュールとして活用できることを明らかにしている。

(2) ケイ素官能基のなかでも、トリス（トリメチルシリル）シリル基はトリメチルシリル基やペンタメチルジシリル基にくらべ、より効率的に π 電子共役系と σ - π (σ^* - π^*) 共役できることを吸収・発光スペクトル測定ならびに分子軌道計算によって明らかにしている。また、芳香族化合物への導入が容易であることから、トリス（トリメチルシリル）シリル基が π 電子共役系の電子的・光学的性質を向上させる簡便かつ有用な置換基であることを結論づけている。

(3) 縮環構造により π 電子共役骨格が拡張しているシラフルオレンの4,5位をシリレン基もしくはジシリレン基で架橋したシラフルオレン誘導体を合成し、新たなケイ素架橋によりシラフルオレンの共役系がさらに拡張することを、吸収・発光スペクトル測定ならびに分子軌道計算によって明らかにしている。特にジシリレン架橋シラフルオレンは、シラフルオレンそのものと比べると、発光極大が大きくストークスシフトし、この分子単位一つだけで青色発光することを認めている。また、2,7位にトリメチルシリル基やフェニル基を導入することによって、発光波長を青色領域にシフトさせると同時に蛍光量子収率を向上させることに成功しており、ケイ素架橋シラフルオレンが低分子量ながらも青色発光する新規分子であることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、芳香族化合物にケイ素官能基を置換した分子を多数合成し、その電子的・光学的性質が母体有機分子にくらべ著しく向上することを明らかにしたものであり、その成果は、発光材料や導電材料などの光デバイスへの応用を指向した機能性有機ケイ素化合物の研究開発に新しい知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年2月19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。