

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	こばやし めぐみ 小林 恵
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	論 理 博 第 号
学位 授 与 の 日 付	平成 年 月 日
学位 授 与 の 要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
(学位論文題目) Air-Stable, Room-temperature Emissive π-Extended Diaryldisilenes: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties (空気に安定な室温発光性ジアリールジシレンに関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 時任 宣博 教授 丸岡 啓二 教授 大須賀篤弘 教授

京都大学	博士（ 理学 ）	氏名	小林 恵
論文題目	Air-Stable, Room-temperature Emissive π -Extended Diaryldisilenes: Synthesis, Structure, and Photophysical Properties (空気に安定な室温発光性ジアリールジシレンに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
高周期典型元素多重結合化合物は、高いHOMOと低いLUMOを持つため、光化学的性質や酸化還元挙動などに特性が表れる。近年、こうした特性に注目し、機能性物質科学への展開を目指した分子設計がなされてきている。既に申請者の所属する研究室では、独自に開発した縮環型立体保護基 (Rind基) を用いて、オリゴフェニレンビニレン (OPV) の高周期元素類縁体である、オリゴフェニレンジシレン (Si-OPV) を合成し、2つのSi=Si結合と芳香族置換基との高い共平面性による特異な光物性を明らかにしている。これらの光物性はSi=Si結合とC=C結合とのパイ共役が効果的に働いていることに起因している。申請者は上記の知見から、1つのジシレン (Si=Si) ユニットに対して2つの炭素パイ拡張電子系を導入することに興味を持った。これらの系では、Si=SiとC=C 結合間のパイ共役が更に拡張することが期待できるからである。その目的で、種々のアリール基を組み込んだジシレンの合成・構造・電子物性について研究を行った。その結果、空気に安定な室温発光性 (<i>E</i>)-ジアリールジシレンの合成・単離に成功した。また、アリール基を更にパイ拡張した1-ピレニル基にすることで、(<i>Z</i>)-ジアリールジシレンの合成・単離にも成功した。更に、室温発光性ジアリールジシレンを用いた有機EL素子を作製したところ、ジシレンからの発光を観測することに初めて成功した。			
1. 空気に安定な室温発光性 (<i>E</i>)-ジアリールジシレンの合成・構造・性質			
かさ高い立体保護基 (Eind基) を有する2-ナフチル基および2-フルオレニル基置換のジプロモシランと、リチウムナフタレニドとの還元反応により、対応する (<i>E</i>)-ジアリールジシレンを合成・単離した。得られた赤色結晶は固体状態において、空気中で1年以上もの間安定に存在していた。X線結晶構造解析の結果、ジシレン部位と2つのナフチル基および2-フルオレニル基は、高い共平面性を持っていることが明らかとなった。また、室温における紫外可視吸収スペクトルにおいて、ジシレンのπ-π^* 遷移に由来する強い吸収極大が観測された。更に、溶液と固体状態いずれも室温において発光が観測された。これは、ジシレンの$3p_\pi$軌道とアリール基の$2p_\pi$軌道の共役が寄与しているためであり、理論計算からも支持された。			
2. 1-ピレニル置換 (<i>Z</i>)-ジアリールジシレンの合成・構造・性質			
前項と同様に、Eind基を立体保護基として用い、1-ピレニル基置換のジプロモシランとリチウムナフタレニドとの還元反応を行い、対応するジアリールジシレンを合成・単離した。得られた紫色結晶はX線結晶構造解析の結果、<i>Z</i>配置であり、ジシレン周りでEind基とピレニル基が分子ギアのように噛み合い、2つのピレニル環が分子内で面間相互作用しているような構造であることが明らかとなった。このジシレンの室温における紫外可視吸収スペクトルでは、ジシレンのπ-π^* 遷移に由来する弱い吸収極大が観測され、溶液と固体状態いずれも室温において発光が観測された。更に、極性溶媒では発光極大が赤色シフトすることから、この発光はジシレンの$3p_\pi$軌道からピレンの$2p_\pi$軌道への分子内電荷移動発光であることを示している。この結果は、励起状態も含めた理論計算によっても支持された。			
3. 室温発光性ジシレンを用いた有機EL発光素子への初めての応用			
2-ナフチル基置換の (<i>E</i>)-ジアリールジシレンの持つ安定性と発光特性は、有機EL素子に応用できると考え、これを発光材料として用いた有機EL素子を作製・評価を行った。2-ナフチル基置換ジシレンをドーパント、フルオレンのポリマーであるPF0を正孔輸送性ホストとして用い、ジシレンとPF0を1:1の重量比で混合したものをスピンコート法により製膜し、正孔輸送層を兼ねた発光層とした素子を作製した。			
3.5 Vの電圧を印加した時点で駆動し始め、橙色発光が観測され、8.5 Vにおいて最高輝度$L_{\max} = 119 \text{ cd m}^{-2}$まで達した。8.5 Vにおける発光波長は、ジシレンの固体状態での発光波長よりむしろ、THF溶液中の発光波長とほぼ一致していた。この素子の寿命評価を行ったところ、電流密度25 mA cm^{-2}の駆動条件下において半減期は76.5分であった。素子からのEL発光は32時間経過後も観測され、ジシレンからの発光であることが確認された。これらの結果は、実用化とはかけ離れた性能ではあるが、高周期典型元素多重結合化合物を有機電子デバイスへと初めて応用した例であり、機能性物質科学の観点から非常に意義深いものである。			

(論文審査の結果の要旨)

高周期典型元素多重結合化合物は、高いHOMOと低いLUMOを持つため、光化学的性質や酸化還元挙動などに特性が表れる。近年、こうした特性に注目し、機能性物質科学への展開を目指した分子設計がなされてきている。既に申請者の所属する研究室では、独自に開発した縮環型立体保護基 (Rind 基) を用いて、オリゴフェニレンビニレン (OPV) の高周期元素類縁体である、オリゴフェニレンジシレン (Si-OPV) を合成し、2つのSi=Si結合と芳香族置換基との高い共平面性による特異な光物性を明らかにしている。これらの光物性はSi=Si結合とC=C結合とのパイ共役が効果的に働いていることに起因している。申請者は上記の知見から、1つのジシレン (Si=Si) ユニットに対して2つの炭素パイ拡張電子系を導入することに興味を持った。これらの系では、Si=SiとC=C 結合間のパイ共役が更に拡張することが期待できるからである。その目的で、種々のアリール基を組み込んだジシレンの合成・構造・電子物性について研究を行った。その結果、空気に安定な室温発光性 (*E*)-ジアリールジシレンの合成・単離に成功した。また、アリール基を更にパイ拡張した1-ピレニル基にすることで、(*Z*)-ジアリールジシレンの合成・単離にも成功した。更に、室温発光性ジアリールジシレンを用いた有機EL素子を作製したところ、ジシレンからの発光を観測することに初めて成功した。

1. 空気に安定な室温発光性 (*E*)-ジアリールジシレンの合成・構造・性質

かさ高い立体保護基 (Eind基) を有する2-ナフチル基および2-フルオレニル基置換のジプロモシランと、リチウムナフタレニドとの還元反応により、対応する (*E*)-ジアリールジシレンを合成・単離した。得られた赤色結晶は固体状態において、空气中で1年以上もの間安定に存在していた。X線結晶構造解析の結果、ジシレン部位と2つのナフチル基および2-フルオレニル基は、高い共平面性を持っていることが明らかとなった。また、室温における紫外可視吸収スペクトルにおいて、ジシレンの π - π^* 遷移に由来する強い吸収極大が観測された。更に、溶液と固体状態いずれも室温において発光が観測された。これは、ジシレンの $3p_{\pi}$ 軌道とアリール基の $2p_{\pi}$ 軌道の共役が寄与しているためであり、理論計算からも支持された。

2. 1-ピレニル置換 (*Z*)-ジアリールジシレンの合成・構造・性質

前項と同様に、Eind基を立体保護基として用い、1-ピレニル基置換のジプロモシランとリチウムナフタレニドとの還元反応を行い、対応するジアリールジシレンを合成・単離した。得られた紫色結晶はX線結晶構造解析の結果、*Z*配置であり、ジシレン周りでEind基とピレニル基が分子ギアのように噛み合い、2つのピレニル環が分子内で面間相互作用しているような構造であることが明らかとなった。このジシレンの室温における紫外可視吸収スペクトルでは、ジシレンの π - π^* 遷移に由来する弱い吸収極大が観測され、溶液と固体状態いずれも室温において発光が観測された。更に、極性溶媒では発光極大が赤色シフトすることから、この発光はジシレンの $3p_{\pi}$ 軌道からピレニルの $2p_{\pi}$ 軌道への分子内電荷移動発光であることを示している。この結果は、励起状態も含めた理論計算によっても支持された。

3. 室温発光性ジシレンを用いた有機EL発光素子への初めての応用

2-ナフチル基置換の (*E*)-ジアリールジシレンの持つ安定性と発光特性は、有機EL素子に応用できると考え、これを発光材料として用いた有機EL素子を作製・評価を行った。2-ナフチル基置換ジシレンをドーパント、フルオレンのポリマーであるPF0を正孔輸送性ホストとして用い、ジシレンとPF0を1:1の重量比で混合したものをスピンコート法により製膜し、正孔輸送層を兼ねた発光層とした素子を作製した。

3.5 Vの電圧を印加した時点で駆動し始め、橙色発光が観測され、8.5 Vにおいて最高輝度 $L_{\max} = 119 \text{ cd m}^{-2}$ まで達した。8.5 Vにおける発光波長は、ジシレンの固体状態での発光波長よりむしろ、THF溶液中の発光波長とほぼ一致していた。この素子の寿命評価を行ったところ、電流密度 25 mA cm^{-2} の駆動条件下において半減期は76.5分であった。素子からのEL発光は32時間経過後も観測され、ジシレンからの発光であることが確認された。これらの結果は、実用化とはかけ離れた性能ではあるが、高周期典型元素多重結合化合物を有機電子デバイスへと初めて応用した例であり、機能性物質科学の観点から非常に意義深いものである。

以上のように、申請者は新規なアリール置換ジシレン類の合成と性質の解明および発光性ジシレンの機能開拓において顕著な研究成果を挙げている。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 3 月 8 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降