

論文審査の結果の要旨

氏名 島田真樹

本論文は全4章からなる。第1章は研究背景と目的、第2章はジシラン架橋ドナーアクセプタードナー(D-A-D)分子およびジシラン架橋アクセプタードナーアクセプター(A-D-A)分子の合成とそれらの発光特性、第3章は分子反転・包接・電界発光・円偏光発光などの様々な機能性を持つテトラシラ[2.2]シクロファン類の合成、第4章は研究結果の総括と今後の展望を述べている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究背景と目的について説明している。はじめに光機能分子であるドナーアクセプター(D-A)型分子を挙げ、分子内電荷移動による発光特性をもち、これらがOLEDなどへ応用されていることを述べている。一方でアリールオリゴシラン類は σ - π 共役による発光性を持つこと、構造の差異に由来する π 共役分子と異なった物性が発現しうることを説明し、またこれらがPd触媒によるアリール化反応で容易に合成できることを説明している。 σ - π 共役系とD-A系両者の特徴を持つD-Aジシランの過去の研究を紹介し、ジシラン架橋部の構造に由来する固体発光などの物性が発現することなど、有機化合物にジシラン架橋させることで新たな機能性を付与しうることを述べている。本研究ではジシラン架橋したD-A-D・A-D-A化合物およびジシラン架橋したシクロファン分子の合成を行い、その光学特性や構造などの物性の評価を行った。

第2章ではジシラン架橋ドナーアクセプタードナー(D-A-D)分子・アクセプタードナーアクセプター(A-D-A)分子の合成及びその固体発光などの物性を述べている。Pd触媒を用いたone pot反応にて目的の化合物を合成した。DAD分子は500 nm付近の緑色発光を、ADA分子は400 nm付近の青色発光を示し、これらの発光量子収率は溶液状態では全般的に低〜中程度であるが、固体状態では最大量子収率が85%と、高効率な発光性を示した。この理由を凝集誘起発光およびX線構造解析で調査したところ、固体状態では分子の無輻射失活および分子間相互作用が抑制されることを示し、ジシラン架橋DAD・ADA分子の高効率固体発光に繋がったことを明らかにした。

第3章では円偏光発光など、様々な機能性を示すテトラシラ[2.2]シクロファン分子の合成について述べられている。Pd触媒による環化反応により目的の分子の合成し、構造が環状であることをX線構造解析から示されている。この分子は溶液中で分子反転を起こすことを温度可変NMRから示し、この反転が温度・分子構造・ホスト分子による包接などで制御できることが説明されている。また、ドナーアクセプター系のテトラシラ[2.2]シクロファン分子は500 nm付近の緑色発光を示し、固体状態において最大49%の量子収率で発光したことを報告している。この分子を用いて有機ELデバイスを作成したところ、外部量子効率0.4%程度の緑色電界発光を示す有機ELデバイスの作成に成功している。さらに、面キラリティをもつテトラシラ[2.2]シクロファン分子の合成にも成功し、この分子が $|g_{lum}|=0.002$ 程度の強度の円偏光発光を示すことを見出している。

第4章では、本論文全体の総括と今後の展望について述べられている。

以上、本論文では、ジシランを架橋部に用いた新規な有機化合物を合成し、これらが固

体発光・有機EL・円偏光発光など多様な機能性を持つことを報告している。本博士論文の成果は、非平面かつジシラン架橋部を有機化合物に導入することで分子に新たな機能性を与えることを実証するものであり、機能性有機ケイ素化学分野への発展に寄与することが期待される。なお、本論文の第2章は土屋瑞穂・坂本良太・山野井慶徳・西堀英治・杉本邦久・西原 寛との共同研究であり、第3章は山野井慶徳・大戸達彦・山田 亮・Pham Song-Toan・冨田博一・尾本賢一郎・田代省平・塩谷光彦・服部峰之・治村圭子・林 繁信・小池ひかる・岩村宗高・野崎浩一・西原 寛との共同研究であり、両内容ともにすでに学術誌に発表したものであるが、論文提出者が主体となって実験・解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。