

学位論文概要

題目

Synthesis and Optical Properties of Germanium-bridged Thiophene Derivatives

(ゲルマニウム架橋チオフエン誘導体の合成及び光学特性)

氏名 中村 優志

C, H, N, O などの一般に有機化学で用いられる元素だけではなく、高周期典型元素や遷移元素などを有機骨格に導入し構造や電子状態の制御しすることで、新たな機能の発現が期待される。その中で、 π 共役系への高周期 14 族元素を導入した研究が盛んに行われている。14 族元素であるケイ素やゲルマニウムでピチオフエンを架橋したジチエノシロール (DTS) やジチエノゲルモール (DTG) では、 π 共役系の π^* 軌道と架橋元素の σ^* 軌道との相互作用である σ^* - π^* 共役が存在し、低い LUMO 準位を有する。また、DTS、DTG 誘導体は架橋による 3 環性の剛直な骨格を有すると同時に共役平面に張り出した置換基を持つことから濃度消光が抑制されるといった特徴のため、高い発光特性を持つ誘導体が報告されている。一方で、Si-O、Ge-O 結合は C-O 結合と比較して高い結合エネルギーを持つ安定な骨格であり、また Si-Si、Ge-Ge 結合を主鎖とするポリマーは炭素ポリマーには見られない σ 共役を有する。このようにケイ素、ゲルマニウム元素を主骨格とするオリゴマー、ポリマーは特異な物性を有しており様々な分野への応用が期待される。そこで著者は、DTS と比べ、より化学的に安定な DTG 骨格に着目し、DTG ユニットを Si-O 結合から成るポリシルセスキオキサンや Ge-Ge 結合から成るポリゲルマンに導入し、その物性と機能を評価した。

Chapter 1 では、トリアルコキシシリル基を 1 つまたは 2 つ持つ DTG 誘導体を合成し、塩基性条件下で加水分解・重縮合を行った結果について報告している。トリアルコキシシリル基を 1 つ持つ DTG 誘導体 (DTG1) からは 8 つの頂点に DTG ユニットを持つかご型オリゴマー (DTG-POSS) が選択的に得られ、トリアルコキシシリル基を 2 つ持つ DTG 誘導体 (DTG2) からはランダム構造のポリマーが自立膜として得られた。また、DTG2 とその他アルコキシシランとの共重合を行うことで発光特性の向上や有機 EL デバイスへの応用が可能であることを明らかにした。

Chapter 2 では、テトラクロロゲルマンによってピチオフエンを架橋した 4,4'-ジクロロジチエノゲルモール (DTGCI) の合成について報告している。これまで一般に DTG 誘導体はジアルキルジクロロゲルマンのような 2 つの有機基を持つジクロロゲルマンと 3,3'-ジリチオピチオフエンとを反応させることによって合成されてきた。一方で、DTGCI は求核試薬と反応し、Ge 上に様々な置換基を導入可能であった。これは DTG 誘導体の新たな合成経路であり、今までの合成法では導入が困難であった立体的に小さい、または非常に大きい置換基の導入を可能とする。また、DTGCI 類縁体を塩基性条件下で加水分解した結果、Ge-O 結合を主鎖とする環状オリゴマーが得られた。単結晶 X 線構造解析によってこの環状オリゴマーは隣り合った DTG ユニット同士が電子的に相互作用しない構造を取ることがわかり、その構造に起因してトリメチルシリル基を持つ環状オリゴマーは高い発光特性を示した。

Chapter 3 では、DTGCI 類縁体のナトリウムを用いた Wurtz 型縮合重合による DTG ユニットを有するポリゲルマンの合成に関して報告している。合成したポリゲルマンの光学特性を評価した結果、DTG ユニットの π 共役とポリゲルマン主鎖の σ 共役との相互作用が示唆された。また、DTG ユニットがゲルマニウム同士で繋がったダイマーを初めて合成するとともに単結晶 X 線構造解析によってその結晶構造を明らかとした。

Chapter 4 では、芳香族ニトロ化合物に対する turn-off 型発光性センサーの開発を行った結果を報告している。DTG ユニットと架橋型トリアルコキシシランとを加水分解/縮合によって共重合した後、石英上に塗布することによって発光性フィルムを得た。得られたフィルムはニトロベンゼンなどの芳香族ニトロ化合物蒸気に暴露することによってその発光を消光することが明らかとなった。そして、DTG ユニットの π 共役を拡張し HOMO のエネルギー準位を調整することによって、アニリン存在下でも選択的にニトロベンゼンをセンシングするポリマーフィルム材料への応用の可能性を示した。