

本論文において、著者はビチオフェンを高周期 14 族元素であるゲルマニウムで架橋したジチエノゲルモール (DTG) を有する有機無機ハイブリット材料の開発および物性の評価に関して報告する。近年、有機無機ハイブリット材料に関する研究が盛んに行われている。有機材料は高い加工性や軽く柔軟性が高いといった利点を有するが、耐久性は無機材料に劣るといった欠点を有し、対して無機材料は耐久性や耐熱性に優れるが衝撃に弱く製造コストがかかるといった欠点を持つ。そこで、有機無機ハイブリット材料では有機、無機両者の長所を持ちつつ短所を排除した材料開発が期待されている。ケイ素元素から成るシリコンやポリシルセスキオキサン、ポリシランといったポリマーは安定な Si-O 結合や σ 共役といった電子的特性を持ち有機無機ハイブリット材料として注目されている。ケイ素と同じ 14 属元素であるゲルマニウムはケイ素と同様に安定性の高い Ge-O 結合やポリゲルマンにおける σ 共役を示すがその研究例は多くはない。

一方で、玉尾、山口らによってシロール骨格においてケイ素の σ^* 軌道とブタジエンの π^* の相互作用 ($\sigma^*-\pi^*$ 共役) が存在し、低い LUMO 準位を持つことが報告されている。電子ドナー性のビチオフェン骨格をケイ素またはゲルマニウムで架橋したジチエノシロール (DTS) やジチエノゲルモール (DTG) においても $\sigma^*-\pi^*$ 共役が存在し、狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することが知られている。また、DTS、DTG 誘導体は 3 環性の堅い骨格および共役平面に張り出した架橋原子の置換基を有することから無輻射失活、濃度消光が抑えられ高い発光特性を示す誘導体が報告されている。これらの特徴から、DTS、DTG 誘導体は機能性 π 共役化合物ビルディングブロックとして用いられている。DTS と DTG では同様な機能性が期待されますが、塩基条件に対して DTG 骨格は DTS 骨格よりも安定であることが報告されている。そこで本研究では DTG 骨格に着目し、DTG ユニットを無機骨格ポリマーに導入することで新規有機無機ハイブリット材料の開発を行った。

Chapter 1 では DTG ユニットのポリシルセスキオキサンへの導入を初めて行った結果を報告している。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 (DTG1、DTG2) をヒドロシリル化反応によって合成した。DTG1 を塩基性条件下で重合した結果、8 つの頂点から成るかご型ポリシルセスキオキサン (POSS) 構造を持つ DTG 誘導体 (DTG-POSS) が得られた。DTG-POSS はそのかご型構造のために 8 つの DTG ユニットが立体的に離れた位置にあることから発光体同士での相互作用がなくモノマーと同様の高い発光特性を示した。また、DTG-POSS にニトロベンゼンを添加することで発光強度が減少することが確認された。一方、DTG2 を塩基性条件下で重合した場合にはランダム構造のポリシルセスキオキサンが自立膜 (DTG2-PSQ) として得られた。DTG2-PSQ は DTG ユニットの凝集によって発光特性の低下が確認された。そこで、スペーサーを導入することで DTG ユニットの凝集が緩和すると期待してトリメトキシメチルシランとの共重合を行った。その結果、期待通りスペーサーの添加量に比例し蛍光量子効率の上昇が確認された。続いて、有機 EL 素子への応用を目的とし

ホール輸送性のカルバル基を有するトリアルコキシシランと **DTG2** を共重合することでポリマー (**DTG2-CzS**) を合成した。**DTG2-CzS** では、フィルム状態でカルバルユニットから DTG ユニットへの光エネルギー移動が確認された。そして実際に有機 EL 素子に応用した結果、DTG ユニットに由来する EL 発光を確認することができた。

Chapter 2 ではゲルマニウム上にクロロ基を持つ DTG 誘導体を合成し、その DTG 誘導体を出発物質とした様々な DTG 誘導体を合成について報告している。3,3'-ジリチオピチオフェンをテトラクロロゲルマンで架橋することで、DTG の二塩化物 (**DTGCl**) を合成した。水素化アルミニウムリチウムやグリニャール試薬、有機リチウム試薬といった求核剤と **DTGCl** を反応させることによって、DTG のゲルマニウムで上の置換基の変換を達成した。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し、実際に水素化アルミニウムと反応させることでゲルマニウム上が水素の DTG 誘導体 (**DTGH**) の合成を達成した。また、**DTGCl** を塩基条件下で加水分解・重縮合した結果、DTG ユニットを持つ 8 員環の環状ゲルモキサン (**DTGO**) が得られた。ピチオフェンの α 位にエチル基もしくはトリメチルシリル基を持つ **DTGCl** 類縁体 (**DTGCl-Et**, **DTGCl-Si**) から環状ゲルモキサン (**DTGO-Et**, **DTGO-Si**) も同様の手順で合成した。**DTGO-Et** は単結晶が得られ単結晶 X 線構造解析によってその構造を決定することができ、環状ゲルモキサンはいす型に似た構造を有し、DTG ユニット同士に相互作用は確認されなかった。その構造に起因して高い発光特性を示し、**DTGO-Si** の蛍光量子効率 80% (THF 溶液) であった。**DTGO-Si** は固体状態でニトロベンゼン蒸気に晒すことで発光の消光が確認され、DTG ユニットが芳香族ニトロ化合物に対してセンシング特性を持つことが示した。

Chapter 3 では **DTGCl** やその類縁体を Wurtz 型縮合反応によって重合することで DTG ユニットの有するポリゲルマンを合成し、その物性を評価することでその電子状態を調査した内容について述べている。ポリゲルマンはポリシラン同様に σ 共役を有し、ポリゲルマンに π 共役系であるピチオフェン骨格を導入することで、 σ 共役と π 共役との相互作用による特異な電子状態が期待される。そこで実際に、**DTGCl** から合成したポリゲルマン (**pDTGH**) は溶解性に乏しく分子量などの測定が困難であった。そこで、溶解性を向上させるためエチル基、ブチル基をピチオフェンの α 位に導入したポリゲルマン (**pDTGEt**, **pDTGBu**) を同様に合成した。**pDTGEt**, **pDTGBu** それぞれの数平均分子量(M_n)は 4600, 3200 となりエチル基とブチル基における鎖長の違いによる溶解性や重合度の大きな違いは見られなかった。合成したポリゲルマン (**pDTGH**, **pDTGEt**, **pDTGBu**) の光学特性を測定した結果、DTG モノマーと比較して吸収スペクトルにおける吸収端の長波長化が確認された。一方、**pDTGEt**, **pDTGBu** の Ge-Ge 結合を酸化することで、 σ 共役を持たない Ge-O 結合を主鎖とする **pDTGOEt**, **pDTGOBu** を合成し、その吸収スペクトルを測定した結果、**pDTGEt**, **pDTGBu** が持つ長波長の吸収の減少が確認された。また、ジアルキルジクロロゲルマンと共重合を行い DTG ユニットの比率を少なくしたポリゲルマンの場合においても吸収スペクトルの長波長の吸収の減少が確認された。これらの結果から長波長側の吸収は DTG ユニットの π 共役とポリゲルマン主鎖の σ 共役との相互作用によるものであることが示唆された。モデル反応として、DTG ユニットがゲルマニウム同士で繋がったダイマー (**dDTG**) の合成も行った。**dDTG** は単結晶が得ることができ、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。また、**dDTG** の吸収スペクトルでは DTG モノマー

では見られない吸収を持ち、TD-DFT 計算によってこの吸収が HOMO-2 から LUMO への遷移に帰属されることが分かった。

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。Chapter 1 および 2 において、DTG 誘導体がニトロベンゼンに応答してその発光が消光することが確認されており、DTG ユニットの芳香族ニトロ化合物センシング材料への応用が期待できる。そこで、多孔性のポリシルセスキオキサンに DTG ユニットを導入することでセンシング特性や熱的・機械的安定性の向上を目指した。DTGCl-Si と架橋型アルコキシシランとを加水分解/縮合によって共重合を行い、そのゾル溶液を石英基板にドロップキャストすることで DTG 含有ポリシルセスキオキサンフィルムを合成した。いくつかの架橋型アルコキシシランを用いたフィルムを比較したところ架橋部位がエチレン基であるのビス（トリエトキシシリル）エタン（BTESE）との共重合体（DTG-BTESE）のフィルムが最も高い発光特性を示したため、センシング特性の測定には DTG-BTESE フィルムを用いた。DTG-BTESE フィルムはニトロベンゼン蒸気に応答して 1 分以内に消光するとともに、テトラヒドロフランのような一般的な有機溶媒で洗浄することで洗浄することで発光性が回復し、繰り返し使用可能であることが分かった。ニトロベンゼン以外にもトリニトロトルエン、1,3-ジニトロベンゼン、4-クロロニトロベンゼン、4-ニトロトルエンといった芳香族ニトロ化合物蒸気に対して発光強度の減少が確認された。アニリンはニトロベンゼンを還元することで工業的に製造されていることからアニリン存在下でニトロベンゼンを検出することは工業的に意味を持つ。DTG-BTESE フィルムをアニリン蒸気に暴露した時、発光強度の減少が確認された。そこで、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、ニトロベンゼン蒸気には反応するが、アニリン蒸気への暴露によって発光特性が変化しないフィルムの合成に成功し、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。

以上の結果から、DTG 骨格を塩基性条件や還元反応で重合することでポリシルセスキオキサンやポリゲルマンに導入できること初めて明らかにした。特に、DTG 含有ポリシルセスキオキサンでは DTG モノマーに由来する電子的、光学的特性を持った材料が開発でき、ヘテロール化合物を機能性材料、特に発光材料に適用する新しい指針を提供し、有機材料開発の今後研究に寄与することが期待される。