

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	中村 優志
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		
論 文 題 目			
Synthesis and Optical Properties of Germanium-bridged Thiophene Derivatives (ゲルマニウム架橋チオフェン誘導体の合成及び光学特性)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	大下 浄治	印
審査委員	教 授	池田 篤志	印
審査委員	准教授	大山 陽介	印
審査委員	大阪市立工業研究所室長	渡瀬 星児	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、新規ゲルマニウム架橋ピチオフェン誘導体を合成し、その物性を評価するとともに発光材料への応用を検討した成果をまとめたものである。14族元素であるケイ素やゲルマニウムでピチオフェ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$\sigma^*-\pi^*$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。</p> <p>第1章では、トリアルコキシシリル基を持つ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、他の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。</p>			

第2章では、テトラクロロゲルマンによってビチオフェンを架橋した4,4-ジクロロジチエノゲルモール (DTGCl)の合成について報告している。DTGCl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、DTGCl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、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。

第3章では、DTGCl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。

第4章では、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。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。