

## 論文の内容の要旨

氏名：花村 仁嗣

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：チオフェン縮環構造を有するポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性

ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）は、その主鎖がシロキサン結合（-Si-O-）とアリーレン部位（-Ar-）から構成される高分子である。耐熱性高分子材料の一つとして古くから知られているポリ（ジメチルシロキサン）と比較して、良好な耐熱性および優れた加工性を有することから、耐熱性エラストマー原料やガスクロマトグラフィーキャピラリーカラム用液相などとして利用されている。一方、芳香環上の置換基としてケイ素を含む有機官能基を導入することにより、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルにおける長波長シフトや蛍光量子収率（ $\Phi_f$ ）の向上が観測されることから、光学分野におけるケイ素の有用性が報告されている。また、縮合環芳香族誘導体を重合して得られる共役ポリマーは柔軟、低コスト、低消費電力の電気光学デバイスのための魅力的な材料として注目されている。その中で、ジチエノチオフェン誘導体のようなビチオフェン縮合環を含むチオフェン系ポリマーやオリゴマーは有機電界効果トランジスタ（OFET）において効率的な電荷輸送性を示すことが報告されている。以上の背景から、本論文では、新規ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体ならびにその類縁体の合成を行い、それらの熱物性ならびに光学特性について検討した結果について述べている。ポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の優れた熱物性および光学特性を明らかにすることにより、これまで耐熱性高分子材料として用いられてきたポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体の発光材料としての応用展開の可能性を呈示することができるものと考えられる。

本論文は「チオフェン縮環構造を有するポリ（シルアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性」と題し、六章で構成される。

第一章は、序論であり、本研究の背景として、これまでに報告されているポリ（テトラメチルシルアリーレンシロキサン）誘導体およびその類縁体の合成や諸物性について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べている。

第二章は、フェニル基を置換したシリル基を有するシクロペンタジチオフェン誘導体の合成とその光学特性について述べている。シクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン（CPDT）はフルオレンの類似化合物であり、フルオレン骨格中のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたビチオフェン縮合環誘導体である。CPDT 誘導体は有機光起電デバイスの開発のためのポリマー半導体材料の剛直な前駆体であるが、CPDT 誘導体およびCPDT ベースの共役ポリマーの蛍光特性に関する報告は非常に少ない。一方で、芳香環上へのケイ素含有有機置換基の導入により蛍光量子収率が向上することが報告されている。また、嵩高いフェニル基を導入したシリル基を有するアントラセン誘導体は高い蛍光量子収率および純粋な青色エレクトロルミネセンスを示すことが報告されている。そこで、第二章では、フェニル基を置換したシリル基をCPDT 骨格上に導入することにより、発光効率の改善が可能であると考えた。目的とするCPDT 誘導体 [CPDT1: 2,6-ビス（トリメチルシリル）-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン、CPDT2: 2,6-ビス（ジメチルフェニルシリル）-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン、CPDT3: 2,6-ビス（ジフェニルメチルシリル）-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン、CPDT4: 2,6-ビス（トリフェニルシリル）-4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン] は、2,6-ジブromo CPDT のリチオ化反応後に、対応するクロロシラン試薬を反応させることにより調製した。次に、CPDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。CPDT1-CPDT4 の吸収スペクトルにおいて、吸収波長の長波長シフトおよびモル吸光係数（ $\epsilon$ ）の増加が観測された。一方で、蛍光スペクトルにおいて、蛍光波長の長波長シフトが観測された。また、4,4-ジメチルCPDT (1) およびCPDT1 の  $\Phi_f$  はそれぞれ0.01 および0.03 であり、CPDT

骨格にトリメチルシリル基を導入することにより  $\Phi_F$  が向上することが観測された。さらに、CPDT2-CPDT4 の  $\Phi_F$  はそれぞれ 0.08, 0.23 および 0.70 であった。つまり、シリル基上に複数のフェニル基を導入することにより、大幅に  $\Phi_F$  を増加させることが可能であることが明らかとなった。

第三章は、シクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ(シルアリーレンシロキサン)誘導体の合成とその物性について述べている。これまでに、ポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)のアリーレン部位として種々の芳香環を導入することにより、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) や耐熱性の指標の一つである 5% 重量減少温度 ( $T_{5\%}$ ) が向上することが報告されている。さらに、吸収スペクトルにおける極大吸収波長の長波長シフトや  $\Phi_F$  の向上なども報告されている。また、第二章で述べたとおり、フェニルシリル基を導入した CPDT 誘導体は良好な蛍光特性を示すことが明らかとなっている。そこで、第三章では、ポリ(シルアリーレンシロキサン)のアリーレン部位に 4,4-ジメチル CPDT を導入することにより、発光効率に優れた新規光機能性ポリマーの創製が可能であると考えた。目的とする各種ポリマー [P1: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン), P2: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(ジメチルジフェニルシルアリーレンシロキサン), P3: 4,4-ジメチルシクロペンタ[2,1-*b*:3,4-*b'*]ジチオフェン骨格を有するポリ(テトラフェニルシルアリーレンシロキサン)] はそれぞれ対応するジシラノール誘導体を調製し、ベンゼン中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応を経て合成した。得られた P1-P3 の示差走査熱量 (DSC) 測定により決定された  $T_g$  はそれぞれ 56 °C, 97 °C および 137 °C であり、シリル基上に嵩高いフェニル基を導入することにより主鎖の運動が抑制されるため、 $T_g$  が向上したものと考えられる。また、P1-P3 の融点 ( $T_m$ ) は、DSC 測定において観測されなかったことから、P1-P3 は非晶性高分子であると推察された。一方、 $T_{5\%}$  はそれぞれ 460 °C, 459 °C および 479 °C であり、良好な耐熱性を有することが明らかとなった。また、P1-P3 はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、加工性にも優れる高分子であることが明らかとなった。次に、4,4-ジメチル CPDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。4,4-ジメチル CPDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、さらなる吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。また、 $\Phi_F$  は CPDT 骨格にシリル基を導入することにより向上した。さらに、シリル基上にフェニル基を導入することにより、大幅に  $\Phi_F$  を増大させることが可能であるとの知見を得た。すなわち、本章で得られた成果は、第二章で述べた CPDT 誘導体の優れた光学特性を高分子化しても維持することが可能であることを明らかにしたものである。

第四章は、ジフェニルシクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体の合成とその物性について述べている。4,4-ジメチル CPDT 骨格の 2 位および 6 位にジメチルシリル基を導入した誘導体の光学特性については第三章で述べたが、4,4-ジメチル CPDT 骨格の蛍光量子収率を改善するためには有効ではなかった。そこで、CPDT 骨格のスピロ炭素 (4 位) 上の置換基効果に注目し、スピロ炭素上にフェニル基などの嵩高い置換基が蛍光量子収率に及ぼす影響について検討した。第四章では、4,4-ジフェニルシクロペンタジチオフェン骨格を有するポリ(テトラメチルシルアリーレンシロキサン)誘導体 (P4) を合成し、CPDT 骨格のスピロ炭素上の置換基の違いによる物性の変化について評価を行った結果について述べている。目的とするポリマーは、対応するジシラノール誘導体を合成し、シクロペンチルメチルエーテル中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応により合成した。得られた P4 の  $T_g$  は 109 °C であり、 $T_m$  は観測されなかったことから、P4 は非晶性高分子であると推察された。さらに、 $T_{5\%}$  は 454 °C であり、良好な耐熱性を有することが明らかとなった。また、P4 はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、嵩高いフェニル基を CPDT の 4 位に導入しても優れた加工性を維持していることが明らかとなった。次に、4,4-ジフェニル CPDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。4,4-ジフェニル CPDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。また、 $\Phi_F$  は CPDT 骨格にシリル基を導入することにより向上した。一方で、ジメチルシリル基を有する 4,4-ジメチル CPDT

誘導体の  $\Phi_f$  と比較すると 4,4-ジフェニル CPDT は約 4 倍の値を示した。すなわち、4,4-ジフェニル CPDT 骨格の相互作用と分子運動がスピロ炭素上の嵩高いジフェニル基により抑制され、その結果、無輻射遷移が抑制されたことにより、 $\Phi_f$  が改善されたものと考えられる。本章で得られた成果は、CPDT 骨格の 4 位に導入された嵩高いフェニル基と 2 位および 6 位に導入されたジメチルシリル基との協同効果により発光特性が向上することを明らかにしたものである。

第五章は、ベンゾジチオフェン骨格を有するポリ（テトラメチルシリルアアリーレンシロキサン）誘導体の合成とその物性について述べている。ベンゾジチオフェン（BDT）はベンゼン環と二つのチオフェン環が縮合した芳香環である。また、ベンゼン環は最高占有分子軌道（HOMO）のエネルギー準位を低下させ、隣接しているピチオフェンの電子密度を低下させる。さらに、BDT 誘導体は平面分子構造を有していることから、効率的なキャリア移動による高い電界効果トランジスタ（FET）特性を与えると考えられる。そこで、第五章では、ベンゾ[1,2-*b*;4,5-*b'*]ジチオフェン（P5）あるいはベンゾ[2,1-*b*;3,4-*b'*]ジチオフェン（P6）骨格を有するポリ（テトラメチルシリルアアリーレンシロキサン）誘導体を合成し、BDT の骨格の違いによる物性の変化について評価を行った結果について述べている。目的とする各種ポリマーは、それぞれ対応するジシラノール誘導体を調製し、ベンゼン中、触媒を用いたジシラノール誘導体の重縮合反応を経て合成した。得られた P5 および P6 の  $T_g$  はそれぞれ 76 °C および 57 °C であった。また、P5 の DSC 測定における昇温過程において、136 °C 付近に結晶化にともなう発熱ピークを観測した後、222 °C 付近に融解にともなう吸熱ピークが観測されたことより、結晶性高分子であると推察された。一方、P6 に関しては、その DSC 測定において、 $T_m$  が観測されず、非晶性高分子であると推察された。さらに、P5 および P6 の  $T_{d5}$  はそれぞれ 420 °C および 494 °C であった。また、P5 および P6 はベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどをはじめとする汎用有機溶媒に対して良好な溶解性を示し、加工性にも優れる高分子であることが明らかとなった。次に、BDT 誘導体の光学的性質について評価を行った。BDT の置換基としてジメチルシリル基を導入することにより、吸収波長の長波長シフトおよび  $\epsilon$  の増加が観測された。また、P5 および P6 の蛍光スペクトルにおいて 400~500 nm 付近に幅広い発光が観測された。この幅広い発光は、P5 および P6 の分子内および/または分子間相互作用によるエキシマー形成に起因するものと考えられる。一方で、BDT 骨格にシリル基を導入することによる  $\Phi_f$  の向上は観測されなかった。この結果は、ジメチルシリル体における BDT 骨格間の比較的強い相互作用により BDT 骨格の凝集を引き起こしたことが理由と考えられる。

第六章は、本論文の総括であり、これまでに合成した各種誘導体およびその類縁体の物性の概要について述べている。本論文では、ポリ（テトラメチルシリルアアリーレンシロキサン）のアアリーレン部位に種々のチオフェン縮合環を含む芳香環を導入することにより、良好な耐熱性および光物性を示すことが明らかとなった。また、ポリ（テトラメチルシリルアアリーレンシロキサン）の類縁体としてシリル基上にフェニル基を導入したポリ（シリルアアリーレンシロキサン）は光学特性において非常に興味深い特性を示すことを明らかにしている。

以上述べたように、本論文は、ポリ（シリルアアリーレンシロキサン）誘導体が新規耐熱性高分子材料としてのみでなく光学材料としても有望な高分子材料とすることが可能であることを明らかにしたものである。