

論文内容の要旨

博士論文題目

Synthesis of Novel Acene Derivatives Using Photo- or Oxidative-Cleavage Reactions

(光及び酸化開裂反応を用いたアセン誘導体の合成研究)

氏名 勝田 修平

(論文内容の要旨)

ペンタセンに代表されるアセン類は優れた有機材料であり、有機トランジスタや有機 EL、有機太陽電池への応用が期待され盛んに研究が行われている。しかしペンタセン及び高次アセンは溶解度・安定性の問題から誘導体化が困難であり、合成法も限られている。本論文では光開裂反応・酸化開裂反応を鍵反応として利用することで、従来法では困難であった新規置換アセンの、光変換前駆体法及び酸化開裂反応を利用した合成法の開発と、得られたアセン類の物性に関する研究成果をまとめた。本論文は5章より構成される。

第1章では本研究に関連するこれまでの研究成果と本研究の目的について概説されている。第2章では光変換前駆体法を利用したノナセンの合成研究について述べた。ノナセンはグラフェンやカーボンナノチューブの部分構造であり、高次の炭素材料の物性を解明するために高次アセンの基礎物性を理解することは重要であるが、研究開始当時はノナセンに関して無置換体・誘導体の合成とも未報告であった。そこでジケトン前駆体の光反応を用いることでノナセン合成を試み、種々の合成ルートを検討した結果、ノナセン前駆体へと誘導可能なノナセン bis-acetal 体の合成に成功した。ノナセンジケトン前駆体へと誘導することはできなかったが、アセン誘導体の合成に関するその後の研究展開の鍵となる重要な知見を得た。第3章では光変換前駆体法を利用して、それまで未報告の1,5,8,11-テトラアールペンタセン合成ルートを開拓した。フェニル基、チエニル基で置換されたペンタセンの前駆体からアセンへの定量的な光変換に成功した。第4章では2,3,9,10-テトラアルキルペンタセンの合成ルートを開拓した。溶液のみならず、薄膜、結晶中での前駆体からアセンへの光変換過程を詳細に検討し、前駆体からペンタセン薄膜への光反応を利用した結晶構造制御における置換基効果を詳細に検討した。第5章では酸化開裂反応を用いてジホルミルアセンの新しい合成ルートを開発することにより、様々な置換アセンの合成を可能にした。その実例として電子求引基を有するアセンの合成研究を行った。5,12-ジシアノテトラセン、6,13-ジシアノペンタセンは、大気下での安定性が大幅に向上し、n型のトランジスタ特性を示した。また、アンビポーラー特性を示すテトラセンビスイミド、ペンタセンビスイミドの合成に成功した。第6章では本研究を総括し、その意義と今後の展望について述べた。

氏名	勝田 修平
----	-------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、新規高次アセンや置換ペンタセンの合成法の開発に関する研究である。ペンタセンに代表されるアセン類は優れた有機材料であり、有機トランジスタや有機EL、有機太陽電池への応用が期待され盛んに研究が行われている。特にペンタセンは有機半導体材料のベンチマークとも見なされる材料であるが、溶解性や大気安定性が低いため印刷法などの塗布プロセスへの展開や n 型材料の開発を目的とした誘導体合成法の開発が求められている。さらにグラフェンやカーボンナノチューブの部分構造である高次アセンの合成も、研究を開始した当時未開拓であった。本論文では、光によるジケトン部位の脱離反応を利用した光変換前駆体法や、ジケトン前駆体の合成中間体を利用した酸化開裂法を利用して、高次アセンやアセン誘導体の合成法の開発を目的として研究が行われた。

本論文ではまず2つのジケトン部位を有するノナセン前駆体の合成研究が行われ、目的とするジケトン前駆体へと誘導可能な bis-acetal 中間体の合成に成功した。残念ながらイタリヤのグループが同じ合成法で先に論文を発表したため、最終生成物には至らなかったが、本研究過程で得られた知見を活かし、通常の合成法では合成が困難な 1,5,8,11-テトラアリールペンタセンと 2,3,9,10-テトラアルキルペンタセンの合成に展開した。これらペンタセン誘導体のジケトン前駆体の光反応性や、得られたペンタセン誘導体の大気安定性、分光特性など基礎的知見が得られた。また、光変換前駆体法による低分子有機半導体薄膜の溶液塗布法や結晶中での光反応における置換基効果に関して重要な知見が得られた。さらにジケトン前駆体の合成中間体であるジオール体を酸化的に開裂することにより、テトラセンの 5,12-位、ペンタセンの 6,13-位にホルミル基を導入したジホルミルアセンの合成にはじめて成功した。ホルミル基は置換基変換により様々な誘導体へと変換可能な有用な置換基であり、本論文ではジホルミルアセンを用いてジシアノアセン、アセンビスイミドの新規合成に成功しそれぞれ n 型特性、アンビポーラー特性を有することが見いだされた。これら電子求引基を有するペンタセンの合成は当時ほとんど例がなく、本論文と前後して立て続けに様々な誘導体が報告された。

以上、本論文では高次アセンやアセン誘導体の合成法の開発に成功した。本研究で得られた知見は、低分子有機半導体材料を含む機能性有機材料科学の分野に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。