

氏名	神本 奈津代		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第5354号		
学位授与の日付	平成28年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 化学生命工学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Integrated Syntheses and Physical Properties of Novel 1,4-Bis(diaryl)buta-1,3-diyne and Thienoacene Derivatives (新規 1,4-ビス(ジアリール)-ブタ-1,3-ジインおよびチエノアセン誘導体の集積型合成と物性評価)		
論文審査委員	教授 菅 誠治	教授 高井 和彦	教授 坂倉 彰

学位論文内容の要旨

本学位論文は全5章からなり、集積型反応による1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインとチエノアセン誘導体の効率的な合成と合成した化合物の物性評価についてまとめたものである。拡張 π 共役系化合物は有機電界効果トランジスタや有機EL、有機太陽電池などの有機デバイスの活物質になりうることで期待されている分子群であり、これまでに様々な拡張 π 共役系化合物が合成されてきた。この多様な拡張 π 共役系化合物を短工程かつ効率的に合成する手法の確立は材料分野の発展においてなくてはならないものである。また拡張 π 共役系化合物の中で、1,3-ジインを有する化合物は分子が液晶性、二光子吸収特性のように特徴的な物性を示すと同時に、1,3-ブタジイン骨格は多様なヘテロアリアルへの変換が可能であることから多様な拡張 π 共役系分子の鍵前駆体となりうるため有用な化合物群である。チエノアセン系分子は比較的空気安定性が高くその誘導体が高い半導体特性を示すことから、近年非常に注目を集めている分子群である。そこで申請者は、ターゲット化合物として1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインとチエノアセン誘導体を選択し、これらの分子を短工程かつ効率的な手法である集積型反応によって合成することを目的とした。また、これらの化合物は物性が全く未知であったため、合成した1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインとチエノアセン誘導体に関して物性の評価を行った。はじめに、1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインを効率的に合成する集積型反応として、申請者は電気化学的な反応点制御に基づく連続的カップリング反応を着想した。末端アセチレンの酸化ホモカップリング反応に用いる化学酸化剤の代替として電解酸化を利用することで化学酸化剤を触媒量まで低減することができる特長を利用した。まず、中心の1,3-ブタジイン骨格を、パラジウム触媒を用いた末端アセチレンの電気化学的手法による酸化ホモカップリングで構築した後、電気をオフにしボロン酸を加えることで鈴木-宮浦カップリングが進行すると考えた。着想通り、連続的カップリング反応は進行し、用いるボロン酸を変えることで多様な1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインの合成を達成した。合成した1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインについて光学特性の評価をおこなうと、特異的に固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物、および大きな双極子モーメントを有さないにもかかわらず蛍光ソルバトクロミズムを発現する化合物を見出した。申請者はこれらの化合物群の詳細な光特性と蛍光ソルバトクロミズムの発現メカニズムに興味を持ち、詳細な調査を行った。密度汎関数(DFT)法による分子軌道の計算、サイクリックボルタンメトリーの測定および単結晶X線構造解析などからソルバトクロミズムを示すためには二つのアミノ基とビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジイン骨格との共役が重要であることを明らかにした。次に、申請者は窒素架橋の新規チエノアセン分子の集積型合成法としてドミノ型C-H/N-H官能基化反応を開発し、様々な窒素架橋チエノアセン分子を合成する手法を見出した。本手法は、ベンゾ[b]チエニルアミンとジハロアレンが反応しC-H官能基化と続くN-H官能基化が協奏的に進行することで窒素架橋チエノアセン分子が構築されるドミノ型反応であり、非対称なジハロアレンから選択的に単一の化合物が得られることから、窒素架橋のチエノアセン分子を構築する際には有用な反応である。最後にチエノアセン誘導体であるエテン架橋ターチオフェンの収束的合成を達成した。これらの化合物は根岸カップリングで簡便に合成可能なジプロモターチオフェンからアセチレンとの菌頭カップリングと環化異性化反応の2工程で合成することができた。得られたエテン架橋ターチオフェンに関して物性評価を行い、X線結晶構造解析から、エテン架橋ターチオフェンは、DFT計算によって予測された構造と近く、アルキル基を有さないエテン架橋ターチオフェンは単結晶状態で有機電界効果トランジスタに用いる有機材料として適切なパッキング構造を有することを明らかとした。

論文審査結果の要旨

本学位論文は集積型反応を基軸とした 1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインとチエノアセン誘導体の新規合成法と得られた化合物の物性評価を骨子とするものである。

拡張 π 共役系化合物は有機電界効果トランジスタや有機 EL、有機太陽電池などの有機デバイスの活物質になりうるものが期待されている分子群であり、これらを短工程かつ効率的に合成する手法の確立は材料分野の発展においてなくてはならないものである。本論文では、第一のターゲット化合物として液晶性や二光子吸収特性が期待され、多様なヘテロアリアル構造への変換が可能である 1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインを選択し、新しく提唱した「電気化学的な反応点制御に基づく連続的カップリング反応」という合成戦略により、これらの分子を短工程かつ効率的に得る方法を見出した。この方法は、末端アセチレンの酸化的ホモカップリング反応に用いる化学酸化剤の代替として電解酸化を利用することで、化学酸化剤を触媒量まで低減することができる特長をもつ。さらに、この方法で合成した多様な 1,4-ビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジインの中で、大きな双極子モーメントを有さないにも関わらず蛍光ソルバトクロミズムを発現する化合物を見出すとともに、この特異な現象を密度汎関数(DFT)法による分子軌道の計算、サイクリックボルタンメトリーおよび単結晶 X 線構造解析などを駆使して解析することより、二つのアミノ基とビス(ジアリール)ブタ-1,3-ジイン骨格との共役が重要であることを明らかにした。

ついで、第二のターゲットとして比較的空気安定性が高くその誘導体が高い半導体特性や生理活性をもつ窒素架橋チエノアセン分子の集積型合成法の開発をめざして研究を進め、ドミノ型 C-H/N-H 官能基化反応を鍵反応とする多様な窒素架橋チエノアセン分子群の合成法を見出した。さらに、第三のターゲットとしてチエノアセン誘導体であるエテン架橋ターチオフエンを選択し、これら化合物群の収束的合成も達成した。

以上の研究成果は、拡張 π 共役系化合物の新規合成法として非常に価値があるだけでなく、これらの分子群創製における集積型合成の有用性を如実に示すものであり、博士学位に値すると認められる。