

ジルコノセンを用いた多置換ナフタセン類の 合成とその光電変換素子への応用

学位論文内容の要旨

はじめに

多環式化合物には、生理活性物質や機能性物質などの機能を有する化合物が知られている。生理活性物質としては、4環式の化合物であるアドリアマイシンや7-クロロテトラサイクリンがある。これに対し、機能性物質としては、アセン類を挙げることができる。このような化合物が、上記の機能の調節や発現をするためには、置換基の種類とそれを導入する位置が重要となる。しかし、現在アセン類の合成法には制約があるので、導入できる置換基の種類および位置に制限がある。これまでに、当研究室ではジルコニウムを用いた多置換アセン類の合成法を開発してきた。本研究では、これらの方法をさらに発展させ、新規ナフタセン誘導体の合成を目指した。また、合成したナフタセン誘導体を光電変換素子へと応用し、導入した置換基が物性に及ぼす影響について検討した。

1. 3環式ジルコナサイクルとジヨードベンゼン誘導体とのカップリングによるナフタセン誘導体の合成

第一章では、3環式ジルコナサイクルとジヨードベンゼン類とのカップリング反応によるナフタセン誘導体の合成法を開発した。本研究では、用いるジヨードベンゼン類にあらかじめ電子的に影響の異なる置換基を導入しておくことで、ナフタセン骨格に種々の置換基の導入することができた。さらに、この手法で導入された官能基を足がかりとし、これらとは異なる置換基を有する新規ナフタセン誘導体の合成をおこなった。このカップリング反応を開発した過程で、ジルコナサイクル上とジヨードベンゼン類上に存在する置換基によってカップリング体の収率が大きく変化することを見出した。

2. 置換基を有するナフタセン二量体の合成

第二章では、第一章で開発したジルコナサイクルを用いたカップリング法を応用し、置換ナフタセン二量体の合成をおこなった。アセン類の二量体は単量体にはない性能を示す可能性がある。たとえば、置換アントラセンの二量体は単量体よりも優れた性能を示すと報告されている。置換ナフタセン関しても同様の効果が期待されるが、合成するのに多段階を必要だったり、二量化の位置を制御するのが難しいため、置換ナフタセン二量体の合成法は報告されていない。そこで本研究では、3環式ジルコナサイクルとテトラヨードベンゼン

とのカップリング反応を用いてジヨードナフタセンの合成をした。さらにこの反応でナフタセン骨格上に残ったヨウ素を利用することで二量化反応をおこない、これまでに合成例のないナフタセン二量体を合成することができた。

3. ジルコニウムを用いたルブレン誘導体の合成

第三章では、ナフタセン誘導体であるルブレンをジルコニウムを用いる手法で合成した。ルブレンは有機電子材料として優れた性能を示すと知られている。ルブレンが高性能を示す理由は、その隣り合う環上に導入された4つのフェニル基だと考えられている。これらのフェニル基を修飾すればルブレンの性能はさらに高くなると推測されるが、アセン骨格の隣り合う環に置換基を導入するのが困難であるためその効果の詳細はわかっていない。そこで本研究では、ジルコナサイクルを用いた手法でナフタセンキノンを合成し、そのカルボニル位を足がかりとし、様々な置換基をナフタセン骨格に導入した。さらにこれらの化合物をルブレン誘導体へと変換した。この方法により、これまでには困難であった隣り合う環に置換基の導入が可能となった。

4. ルブレン誘導体の光電変換素子への応用

第四章では、第三章で合成したルブレン誘導体を用いて置換基の違いが物性に与える影響について考察した。ルブレンは有機材料として高い性能を示すが、そのフェニル基上に置換基を導入してさらに性能を改善した研究例は知られていない。本研究では、置換基を有するルブレン誘導体と無置換ルブレンを光電変換素子へと応用し、その性能を比較した。この結果、置換基を導入したルブレン誘導体は、無置換ルブレンよりも高い性能を示すことがわかった。また、置換ルブレンを光電変換素子へと応用したとき、その薄膜表面を観測すると、無置換ルブレンを用いたときよりも均一だった。このことから、置換ルブレンが高い性能を示すのは、より均一な薄膜を形成できるからだと考えられる。

5. ナフタセン誘導体の物性測定

第五章では、第一章で開発した3環式ジルコナサイクルとジヨードベンゼン類とのカップリング反応によりナフタセン誘導体を合成し、置換基の違いが物性に及ぼす影響について考察した。この方法で導入したアルキル鎖の長さの違いによる溶解度の差について検討したところ、エチル基、プロピル基またブチル基をもつナフタセンは非常に高い溶解度を示すことを見出した。これに対し、メチル基は溶解度向上には寄与しないことが判明した。また、ナフタセン誘導体の薄膜を作製し分子配列を観察したところ、その分子配列は製膜条件によって変化するとわかった。

6. まとめ

本研究ではジルコナサイクルを用いた反応による、種々の新規ナフタセン誘導体の合成法を開発した。また、合成した化合物を光電変換素子へと応用した。そして、これらの化合物を評価したところ、置換基を有するとその性能が無置換のものより高くなることを見出した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	高 橋	保
副 査	教 授	佐 藤	美 洋
副 査	准教授	小笠原	正 道
副 査	准教授	齋 藤	望

学 位 論 文 題 名

ジルコノセンを用いた多置換ナフタセン類の 合成とその光電変換素子への応用

瀬理智弓氏の「ジルコノセンを用いた多置換ナフタセン類の合成とその光電変換素子への応用」と題された学位論文は、序章とまとめを含めて全7章からなる。

初めは序章であり、本研究の背景と、その着想にいたった経緯について述べられている。多環式芳香族化合物であるアセン類の特徴的な機能の発現には、導入する置換基の種類と位置が重要となる。しかし、現在アセン類の合成法には制約があるので、導入できる置換基の種類および位置に制限がある。これまでに、著者の所属する研究室ではジルコニウムを用いた多置換アセン類の合成法を開発していることから、本研究では、それらの方法をさらに発展させることで、新規ナフタセン誘導体の合成を目指した。また、合成したナフタセン誘導体を光電変換素子へと応用し、導入した置換基が物性に及ぼす影響について検討した。

本論の第1章では、「3環式ジルコナサイクルとジヨードベンゼン誘導体とのカップリングによるナフタセン誘導体の合成」について述べられている。用いるジヨードベンゼン類にあらかじめ電子的に影響の異なる置換基を導入しておくことで、ナフタセン骨格に種々の置換基を導入することができた。さらに、この手法で導入された官能基を足がかりとし、さらなる置換基導入を行っている。また、このカップリング反応を開発した過程で、ジルコナサイクル上とジヨードベンゼン類上に存在する置換基によってカップリング体の収率が大きく変化することを見出している。

第2章では、「置換基を有するナフタセン二量体の合成」について述べられている。アセン類の二量体は単量体にはない性能を示す可能性があり、ナフタセンに関しても同様の効果が期待されるが、これまで置換ナフタセン二

量体の合成法は報告されていない。そこで本研究では、3 環式ジルコナサイクルとテトラヨードベンゼンとのカップリング反応を用いてジヨードナフタセンの合成をした。さらにこの反応でナフタセン骨格上に残ったヨウ素を利用することで二量化反応をおこない、これまでに合成例のないナフタセン二量体を合成することができた。

第3章では、「ジルコニウムを用いたルブレん誘導体の合成」について述べられている。ルブレんは、有機電子材料として優れた性能を示すことが知られている。これを修飾すればルブレんの性能はさらに高くなると推測されるが、その効果の詳細はわかっていない。そこで本研究では、ジルコナサイクルを用いた手法でナフタセンキノンを合成し、そのカルボニル位を足がかりとし、様々な置換基をナフタセン骨格に導入した。さらにこれらの化合物をルブレん誘導体へと変換した。この方法により、種々のルブレん誘導体の合成に成功した。

第4章では、「ルブレん誘導体の光電変換素子への応用」について述べられている。前章で合成したルブレん誘導体を光電変換素子へと応用し、その性能を無置換ルブレんのものと比較した。種々の実験の結果、置換基を導入したルブレん誘導体は、無置換ルブレんよりも高い性能を示すことがわかった。置換ルブレんの薄膜表面を観測すると、無置換ルブレんよりも均一だったことから、この要因は、置換基の導入により成膜性が向上したためであると考えられる。

第5章では、「ナフタセン誘導体の物性測定」について述べられている。アルキル鎖の長さが異なるナフタセン誘導体を用い、置換基の違いが物性に及ぼす影響について考察した。溶解度の差について検討したところ、エチル基、プロピル基またブチル基をもつナフタセンは非常に高い溶解度を示すが、メチル置換のものは非常に溶解性が低かった。また、ナフタセン誘導体の薄膜を作製し分子配列を観察したところ、その分子配列は製膜条件によって変化することがわかった。

最後に、まとめとして上述の内容を要約して、本論文を締めくくっている。

以上のように本論文では、ナフタセン誘導体の合成法、および置換ナフタセンの物性について新たな一面を見出し、置換基の違いにより、合成における反応効率に差が出ることや、得られたナフタセンについても物理的性質が顕著に変化することを見出している点で大変興味深い。これらは、有機合成化学、および有機材料化学における大変重要な知見であり、今後のさらなる発展を大いに期待させる結果である。以上の点から、本論文は博士の学位に十分に値する内容であると判断した。