

氏 名	江 田 昌 平
学位の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	甲理第174号 (文部科学省への報告番号甲第628号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2017年3月16日
学位論文題目	<b>多成分連結反応を活用した置換ポリアセンの合成と応用</b>
論文審査委員	(主査) 教授 羽 村 季 之 (副査) 教授 山 田 英 俊 教授 白 川 英 二 教授 森 崎 泰 弘

近年、有機合成化学の目覚ましい発展により多様な分子構造の構築が可能になってきている。しかし、それでもまだ完成の域に達したとは言い難く、一見単純な構造を持つ分子であってもその合成は容易ではないことがしばしばある。複数のベンゼン環が直線状に縮環した構造を持つポリアセンは、その特徴的な $\pi$ 共役構造に基づく独特の物性や機能の発現が期待され、有機エレクトロニクス材料への応用が盛んに行われている。この分子は、炭素、水素を主要元素として不斉中心を持たない単純な繰り返し構造からなるが、望みの縮環数を持つポリアセンを自在に構築する手法は意外にも乏しい。しかも、機能性発現のために重要な官能基をポリアセン骨格に選択的に導入する手法は欠如している。加えて、縮環数の増大に伴う溶解性の低下や溶液中での光や酸素に対する化学的安定性の減少がポリアセンの合成上の問題を一層困難にしている。

本研究では、ポリアセンの革新的合成法の開発のため、多成分連結反応に着目し、その効率的合成に取り組んでいる。多成分連結反応は、複数の反応成分を連続的に連結して複雑な分子構造を一挙に構築する手法である。これは、反応プロセスの短工程化、後処理の単純化、試薬や廃棄物の削減に貢献できる点で環境調和性が高く、反応の効率化に大きく寄与できる。特に、取り扱いや単離が容易ではない高反応性分子を合成反応に利用できるという特徴を有している。著者は、この合成上の利点を活かすため、高反応性分子としてジデヒドロイソベンゾフランに着目し、これの合成等価体であるジプロモイソベンゾフランを用いた多成分連結反応による二種類の骨格構築法の開発に成功している。また、この手法を駆使して得られる多環式芳香族化合物を適切に変換し、多様な構造を持つ置換ベンタセンの自在合成を達成している。さらに、これらの手法を用いて合成可能になった置換ベンタセンの有機電界効果トランジスタへの応用にも展開し、優れた特性を見出すことができています。

## 論文内容の要旨

本論文は、3章からなる。第1章では、ベンザインとイソベンゾフランの連続的環化付加反応について述べている。10 $\pi$ 共役系のイソベンゾフランは、キノイド型構造に基づく独特の反応性を潜在している。しかし、その高い反応性のため合成的利用は用事調製に限定されてきた。これに対して著者は、不活性ガス中で精製操作を行うと不安定型のイソベンゾフランであっても純粋に単離できることを見出している。この発見をもとに、さまざまな置換様式を有するイソベンゾフランの利用が可能になっている。中でも、ジプロモイソベンゾフランはジデヒドロイソベンゾフランの合成等価体として多成分連結反応に利用できることを見出

し、これとベンザインとの環化付加反応を駆使して多環式芳香族骨格を効率良く合成している。この際、ベンザイン発生の鍵となるハロゲン-リチウム交換反応を二つのアプローチによって精密に制御できることを明らかにし、これによってベンザインの逐次的な発生と連続的な環化付加反応が可能になっている。さらに、得られる環化付加体を適切な条件で芳香族化することによって、置換ペンタセンに誘導できることを示している。

第2章では、エポキシナフタレンとイソベンゾフランの立体選択的環化付加反応について述べている。この反応はイソベンゾフランを合成する際の偶然の発見に基づいている。この反応で重要なポイントは、1) 生成物であるジエポキシテトラセンの立体化学が出発物質の1位と4位の置換基の有無やその種類の違いによって制御できること、2) 無置換のエポキシナフタレンより得られる生成物 (*syn-exo* 体) は芳香族化によって対応する置換テトラセンに誘導できることである。特に、2) のジエポキシテトラセンの芳香族化は、これまで困難な反応として報告されていたのに対して、適切な条件を設定すればテトラセンへの変換が実現できることを示している。さらに、これら二つの知見を基盤として、エポキシナフタレンを合成ブロックとする多成分連結反応によって機能性の面から興味を持たれるドナー・アクセプター型の置換ペンタセンの合成を達成している。

第3章では、ハロゲン化ペンタセンの有機電界効果トランジスタへの応用について述べている。二種類の多成分連結反応を駆使して新たに合成が可能になった置換ペンタセンとして、これまでその性質の解明が十分ではないハロゲン化ペンタセンに着目し、それらを薄膜トランジスタの活性層とするデバイスの作成とその性能評価を行っている。ペンタセン骨格の両端の芳香環にフッ素原子や臭素原子を有するテトラフルオロペンタセンとテトラブロモペンタセンでは、p型特性を示すことを明らかにしている。一方、テトラクロロペンタセンは、これら二つの分子よりも低いLUMOのエネルギー準位を持つことに起因してアンバイポーラー特性を示すことを見出している。

## 論文審査結果の要旨

ポリアセンは複数のベンゼン環が直線上に縮環した特徴的な $\pi$ 電子構造を有し、有機エレクトロニクス材料として高いポテンシャルを秘めている。しかし、ポリアセン骨格を効率良く構築する手法は乏しく、また、ポリアセン骨格の望みの位置に選択的に官能基を導入する方法は欠如している。このような背景の下、本論文では複数の反応性を潜在する高反応性分子の設計とこれを合成ブロックとする多成分連結反応を活用したポリアセンの効率的合成法の開発と機能性材料の創製を検討している。その結果、ジプロモイソベンゾフランを合成ブロックとするベンザインとの連続的な環化付加反応によってポリアセン骨格がワンポットで合成できることを見出し、研究の基盤を築いている。従来、イソベンゾフランは、その高い反応性のため用事調製によって利用されてきたが、不活性ガス中で精製操作を行うと、不安定型の分子であっても純粋に単離できることを明らかにしている。この貴重な発見を鍵として斬新な分子設計と独自の合成戦略が可能となり、本手法が高次の縮環構造を持つ芳香族骨格の迅速合成法として優れていることを示している。また、ポリアセン合成のもう一つのアプローチとして、エポキシナフタレンを利用した多成分連結反応を開発し、ドナー・アクセプター型のユニークな $\pi$ 電子構造を持つ置換ペンタセンの合成にも成功している。この合成で特筆すべき点は、これまで困難であると報告されていたジエポキシテトラセンの芳香族化を可能にしたことである。これは、高い専門的な知識と高度な実験技術に加えて、著者が深い洞察力を有していることを示すものである。さらに、新たに合成が可能になった置換ペンタセンの有機薄膜トランジスタへの応用にも展開し、中でも、これまで性質の解明が十分ではないハロゲン化ペンタセンが高い電子受容能力に基づいて優れた特性を示すことを明らかにしている。以上のように、著者は二つの多環式芳香族骨格構築法の開発によっ

て置換ペンタセンの効率的合成法の開発に成功している。これらの手法は鍵中間体に対する骨格の伸長や官能基の導入によって構造の多様性を確保できるという利点を有しており、今後、この特徴を活かしてこれまでのところ手つかずの状態である高次ポリアセンの合成や多様な物性・機能を有する革新的な有機半導体材料の創出に繋がるものと期待される。

本論文の内容は、査読付き国際誌に筆頭著者として2編の英語論文 (*Chem. Commun.*, *Molecules*) と共著者として1編の英語論文 (*Org. Lett.*) を発表している。また、国際会議で本論文の内容をポスターで2件、国内の会議では口頭で6件、ポスターで5件、筆頭著者として発表している。審査委員は、本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が研究内容と研究手法の十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても優れた能力を持つことを確認することができた。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士(理学)の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判断した。