

論文内容要旨 (和文)

平成20年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学専攻

氏名 山本 和弘



論文題目 構造的特徴を有する含硫黄縮環化合物の合成と物性

芳香族縮環化合物(アセン)は、その光電気化学特性のために大変注目されており、有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機太陽電池(OPV)などへの応用が期待されている。有機半導体デバイス中の一般的な活性層は、分子間相互作用により高いオーダーでの結晶構造になりやすく、HOMO-LUMO 間に効果的なオーバーラップを生じる。そのため、分子設計において強い分子間相互作用を得るのを目的として π 共役系の拡張が盛んに研究されている。しかしながら、単純な炭化水素での縮合環の線形増加は高い(浅い)酸化電位(HOMO)を導く。その上、広い π 共役系は溶媒への低い溶解性をもたらす。置換基を導入する溶解性の向上はほとんどの場合、半導体性能に良い影響をもたらさない。一方、チオフェンやその誘導体のような芳香環への硫黄原子の導入は低い(深い)HOMO レベルをもたらす、長いアセンに高い大気安定性を与える。材料物性を最適化するためにこれらのトレードオフ関係を解決することは非常に重要なことである。

[第1章]

高い溶解性と優れた分子配向性の両立を目指して折れ曲がり骨格をもつ非対称型縮環化合物に着目し、新規な縮環化合物であるナフト[2,3-*b*:7,6-*b'*]ピスベンゾ[*b*]チオフェン(NBBT)を合成した。チオフェン環の導入は化合物の酸化電位を上昇させ、大気安定性を高める。また、硫黄原子の大きな原子半径が分子間での相互作用に有利に働き、分子配向性を高めると考えられている。NBBTのX線結晶構造解析と有機溶剤への溶解度測定を行った結果、優れた分子配列(ヘリンボーン構造)を維持しながらもヘキサアセンとしては非常に高い溶解性を有していることが確認された。これにより、チオフェン骨格がもたらず分子の折れ曲がり溶解性の向上につながることを見出した。

[第2章]

縮環分子への置換基の導入は、分子配向性・溶解性・安定性に大きな影響を与える。ジナフト[2,3-*b*:2',3'-*b'*]チエノ[3,2-*b*]チオフェン(DNTT)を中心骨格として両末端に長鎖アルキル基を導入した C_n -DNTT ($n=6, 8, 10, 12$)はファスナー効果と呼ばれる長鎖アルキル同士の間相互作用により中央アセン骨格がより密にパッキングされることから優れた半導体特性を示す²⁾。しかしながら、いずれの分子においても溶液プロセスを利用できるだけの十分な溶解性は得られていない。そこで、非対称型アセン骨格

の片側の末端にのみアルキル基を導入し非対称性を増大させることで溶解性の向上を試みた。まず、ヘキサセンNBBTおよびテトラセノベンゾチオフェン(TBT)の分子末端の片側だけに長鎖アルキル基を導入した。結晶構造はNBBTと同様のヘリンボーン構造を示したが、詳細な構造解析によりアルキル基がわずかに分子配列に不利に働いていることが示唆された。一方、各分子の溶解性を測定したところ、置換基導入により溶解度が約15倍向上していることがわかった。

[第3章]

チエノ[3,2-*b*]チオフェン骨格を導入したDNNTは大気安定性が高く、分子配列において効果的な分子間S-Sコンタクトを示すことで、非常に高い半導体性能を有している。本研究では、ナフタレン・アントラセン・テトラセンの末端にチエノ[3,2-*b*]チオフェンを縮環した新規非対称型アセン類を合成し、物性を比較した。末端チエノチオフェンは2位ないし3位での選択的な反応を可能にする。そのため、置換基の導入およびカップリング反応を経た分子の拡張に対して非常に応用性の高い化合物である。目的化合物はチエノチオフェンの反応性の高さから非常に高収率で得られた。X線結晶構造解析により化合物はすべてヘリンボーン構造で配列しており、分子間に効果的な相互作用が観察された。また、サイクリックボルタンメトリーより得られたHOMOレベルにおいて、アントラセンとチエノチオフェンが縮環した化合物はテトラセンよりも浅いHOMOレベルを示したが、ペンタセンよりも深いHOMOレベルであることが明らかになった。本結果は、アセン末端のベンゼン環をチオフェン環に変換することが、対応する同じ縮環数の炭化水素をより安定化することを示唆している。

[第4章]

非対称性を増大させた分子としてナフトベンゾチオフェンの末端にフッ素原子を導入した分子を合成した。構造解析を行ったところ、結晶構造がヘリンボーン(edge-to-face)型から π -スタック(face-to-face)型へ変化することを見出した。このような分子末端への置換基の導入による結晶構造の変化は報告例が無く、物性として非常に興味深い。






- (注) ① タイプ、ワープロ等を用いてください。10pt 2,000字程度(2頁以内)とします。
② 論文題目が英文の場合は、題目の下に和訳を()を付して併記してください。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成24年 2月20日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査	大場 好弘	
副査	多賀谷 英幸	
副査	伊藤 和明	
副査	森 秀晴	
副査	片桐 洋史	

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学専攻
氏名 山本 和弘

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

構造的特徴を有する含硫黄縮環化合物の合成と物性

3. 審査年月日

論文審査 平成24年 1月25日 ~ 平成24年 2月20日
論文公聴会 平成24年 2月20日
場所 工学部3号館 3-2307
最終試験 平成24年 2月20日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	山本 和弘
学位論文の審査結果の要旨			
<p>新規有機半導体材料は有機半導体、有機太陽電池、有機ELなどに用いる軽量でフレキシブルなデバイス材料として世界中で盛んに研究されている。しかし、無機半導体材料と比較して1) 移動度が低い事、2) 既知の有機半導体であるペンタセンなどの材料は溶解性が低く印刷プロセスに使用できない等の問題を有していた。これらの諸問題を解決するためにチオフェン骨格を有する新規非対称型有機半導体の合成と物性評価を研究した。</p> <p>山本和弘氏の研究は最初にペンタセンの直線性を改善する方策として、屈曲性を有した無置換非対称型縮環化合物の合成と物性を検討する事とした。高い溶解性と優れた分子配向性の両立を目指して折れ曲がり骨格をもつ非対称型縮環化合物を設計した。同氏は非対称的な構造をもつ新規な材料である芳香族系縮環分子の研究を行った。第二章では「チオフェン骨格に由来する屈曲性を有した無置換縮環化合物の合成と物性」に関して芳香環を6つ縮合した2種類の新規な材料の合成、結晶X線解析、OFET特性等の結果を述べた。第三章では「非対称型オリゴアセン類の合成と置換基導入効果」としてアルキル基を芳香環に導入した新規材料の合成に成功し、学術的に優れた新たな知見などの研究結果について詳述した。第四章ではチオフェン2つが縮環した新規な「チエノチオフェン骨格を有する非対称型縮環化合物の合成と物性」について新規材料の合成及び物性評価など新たな発見をした。これらについて述べている。第五章では「フッ素原子を導入した非対称型オリゴアセンの合成と構造」について、n型半導体開発に成功しており、それらの事項を詳細に論じている。各章ごとに新規な材料合成に成功し、それらの合成経路、X線結晶構造解析、分子軌道計算、溶液とフィルム状態での紫外線—可視光吸収スペクトル解析、および半導体としての特性解析を行っている。芳香環を縮環する事で生じる溶解性の低下という問題点を分子設計により克服するという新たな指針が得られた。この結果は有機半導体材料の開発に新たな概念を提案する事が出来た。これらは学問的に多くの新規な知見を有しており高く評価されている。</p> <p>これらの研究成果は国際的な雑誌であるTetrahedron Letters に1報投稿し、掲載が決定しており(doi:10.1016/j.tetlet.2012.01.114)公表される予定である。また、博士課程の必要条件である国際学会(The 18th International Conference on Organic Synthesis, August 2010, Bergen, Norway)でも英語で発表しており、分野での博士修了条件を満たしている。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、審査員5人で慎重な論文査読審査および2月20日には公聴会で研究内容に関する発表とその後の質疑応答による審査を行った。その後、口頭試問による質疑を審査委員で行い十分な学力と博士として十分な見識を有する事が確認された。結果、博士論文として十分な内容であり、質疑応答により確認した学識も十分に有する人物であると結論した。以上、同君は博士として十分な資質を有した人物であり、提出した博士論文も十分な内容であり学位論文審査合格、公聴会での発表及び口頭試問も合格であると判断した。厳正な審査の結果、最終試験合格と判定した。</p>			