

氏名	陳 璽朝
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第5341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 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Synthesis and Physicochemical Properties of Substituted Picenes (置換ピセンの合成物理化学的性質)
論文審査委員	教授 西原 康師 教授 門田 功 教授 久保園 芳博

学位論文内容の要旨

Fused aromatic compounds containing π -conjugated systems are notable for their utility in organic field-effect transistors (OFETs). Picene has been known as a promising class of materials for OFETs because of its specific properties. Since the promising properties of picene and its derivatives toward OFETs, the derivatization of substituted picenes and development of substituent effects are worthy.

In this PhD Thesis, the synthesis of various substituted picenes has been described.

Synthesis of Methoxy-Substituted Picenes: Substitution Position Effect on Their Electronic Properties

Substituted picenes bearing the methoxy groups in the different substitution positions have been synthesized through palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling or Wittig Reaction and the subsequent intramolecular double cyclization *via* C-H bond activation. After these compounds have been synthesized, the physicochemical and electrochemical properties have been evaluated. From the X-ray analyses of the single crystals of these compounds revealed that the crystal structures of these picenes strongly depend on their substitution position and the number of methoxy groups. Some methoxy-substituted picenes have also been applied to OFETs. When the substituted groups have been introduced into 3,10-positions, the device could show the best field-effect hole mobility.

A Divergent Synthesis of 3,10-Dialkylpicenes

The low solubility of picene in common organic solvents limited the fabrication of the organic device in a solution process. In order to increase the solubility of picene, some linear alkyl chains have been introduced into the picene core in the 3,10-positions. To render the derivatization of the alkylated picenes more easily, the alkyl groups were introduced at the late stage, starting from 3,10-dimethoxypicene *via* C-O bond activation. The Ni-catalyzed alkynylation and the desilylation, alkylation, and hydrogenation sequences, five alkylated picenes have been synthesized successfully. The solubility of these alkylated picenes revealed that the hydrophobic interaction between the alkyl chains could enhance an intermolecular interaction.

論文審査結果の要旨

申請者は、パラジウム触媒として用いたクロスカップリング反応や環化反応を利用して、有機ホウ素化合物とポリハロベンゼンからメトキシ基やアルキル基を有するピセンの合成をおこなった。

一つ目の研究テーマとして、様々な位置にメトキシ基を有するアリールアセチレンの立体選択的なヒドロホウ素化反応により合成したアルケニルボロン酸ピナコールエステルと 1,4-ジクロロ-2,3-ジヨードベンゼンの鈴木-宮浦カップリングにより、ピセンの前駆体を合成した。さらに、その前駆体に対して、パラジウム触媒によるダブル環化反応をおこない、様々な位置にメトキシ基を有するピセンを合成することに成功した。さらに、合成したピセン誘導体の紫外-可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、サイクリックボルタモグラムの測定することにより、物理化学的な性質を評価した。さらに、実験により算出した HOMO および LUMO のレベルおよびバンドギャップの値と DFT 計算により求めた値に良い一致が見られた。

二つ目の研究テーマとして、上記で合成した3,10-ジメトキシピセンを共通の出発原料として、3,10-ジアルキルピセンの合成をおこなった。これまでに報告されている無置換ピセンは、有機溶媒に対する溶解度が極めて低いことから、有機光電材料に用いるために溶液プロセスをおこなうことの障害となっていた。そこで、溶媒に対する溶解度の向上を目的として、直鎖のアルキル基をピセン骨格に導入する手法を開発した。ニッケル触媒を用いて、炭素-酸素結合を活性化したアルキニル化反応をおこない、それに続く、脱シリル化、アルキル化、水素添加により、3,10位にアルキル基を有するピセン5種類を合成することに成功した。

以上のように、申請者は、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング等反応を利用して、様々な置換基をもつピセンの合成に成功した。これらの合成手法により、従来の合成法では困難であった置換基の導入が可能となり、有機機能性材料への応用が大いに期待できる。

したがって、本論文は、博士（理学）の学位に相当するものと認める。