

氏名・(本籍)	ひとすぎ しゅん べい 一 杉 俊 平
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2701号
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Design and Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds Utilizing Multiple Single-Bond Linkages (単結合多重連結を活用した多環式芳香族化合物の設計・合成)
論文審査委員	(主査) 教授 磯部 寛之 教授 寺田 眞浩 教授 岩本 武明

論文目次

- 第1章 Non-Planar Polycyclic Aromatic Compounds
- 第2章 Conjugated Step-Shaped Molecule for Material of Organic Optoelectronic Devices
- 第3章 Conjugated Hoop-Shaped Molecule for a Model of Single-Wall Carbon Nanotube
- 第4章 Conclusion

論文内容要旨

【序】

1985年のフラレンおよび1991年のカーボンナノチューブの発見は、その特異な非平面型共役構造とそれに由来する電子的性質から多くの合成化学者の興味を引きつけた。近年、これに触発された非平面構造を有する多環式芳香族化合物の合成研究が盛んとなってきている。本研究では複数の多環式芳香族化合物を適切に設計した複数の単結合で連結する戦略により、3次元的な立体構造を有する共役分子の設計・合成を行った。

【結果と考察】

1. 階段状共役分子：ジシラニル二重架橋ヒスアントラセン (^{Si}DPBA)

アントラセンは1963年にその単結晶において初めての有機エレクトロルミネセンスが観測され、有機小分子の正孔・電子輸送材料としての可能性が示された物質である。しかし、1987年の積層型の有機発光ダイオード (OLED) が発明されて以降、正孔輸送層 (HTL) α -NPDなどのアリールアミン類、電子輸送層

(ETL) は Alq_3 を初めとする金属錯体など高いデバイス特性や安定性を有する物質が代わって主流となっている。

本研究ではキャリア輸送材料の新たな構造モチーフとして、ジシランで架橋することにより $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道を介して共役を拡張した新たなアントラセン誘導体、ジシラニル二重架橋ビスアントラセン ($^{\text{Si}}$ DPBA) を設計し、1,8-ジヨードアントラセンから一段階の反応で高効率に合成する方法を見出した。得られた化合物は単一の異性体であり、X線解析により二つのアントラセンが *anti* 型に配置し効果的な σ - π 共役が可能な階段状の分子構造をもつことを明らかにした。 $^{\text{Si}}$ DPBA のキャリア輸送材料としての特性は一般的な緑色りん光 OLED デバイスに適用することにより明らかにした。 α -NPDをHTL, Alq_3 を ETL に用いた標準デバイスが 2.5 mA/cm^2 の定電流条件下、7.5Vの駆動電圧で3.4%の外部量子効率 (EQE) を示したのに対し、 Alq_3 を $^{\text{Si}}$ DPBA に置き換えたデバイスはより低電圧で駆動し (6.7 V), かつ EQE は 11.0% と大幅に向上した。さらに興味深いことに、 $^{\text{Si}}$ DPBA は両極性のキャリア輸送能を示し、HTL, ETL 双方に $^{\text{Si}}$ DPBA を用いたデバイスも効率よく駆動し、7.5 V と標準デバイスと同等の駆動電圧で EQE が 8.7% と比較的高い発光効率を示した。

2. らせん型単層カーボンナノチューブのモデル分子：[4]シクロクリセニレン ([4]CC)

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は発見以来、その特異な構造からさまざまな期待と注目を集めてきている。これまでとくに電子顕微鏡による構造観察が進んでいるが、その分子構造や特性に関する構造化学的理解が乏しいのが現状である。このような中、近年ではその構造要素の化学的な合成が注目を集めている。ごく最近になり、アームチェア型 (n, n)-SWNT の最短モデルとしてシクロパラフェニレン (CPP) の合成が相次いで実現された。

本研究ではクリセンを構造要素とすることで、これまでに構築が達成されているアームチェア型よりもさらに複雑ならせん型 (n, m)-SWNT ($n \neq m$) の構築が可能であることを見出した。最近、我々はマジック酸を用いたジハロクリセン誘導体の高効率合成法を見出しており、これを原料として[4]シクロ-2,8-クリセニレン ([4]CC) を合成する手法を開発した。すなわち、市販のトリフルオロエチルトシラートより2工程で合成したヘキシル置換基を持つ2,8-ジプロモクリセン誘導体をポリル化したのち白金四核錯体を經由する段階的手法により環化することで[4]CCが得られた。白金錯体を経た合成戦略は京都大学の山子教授らが CPP の合成において報告したものを踏襲したものであるが、本研究ではホウ酸エステルを用いた簡便な手法を開発している。[4]CC のクリセン環は室温下では回転せず、鏡像異性体を含め6種類の回転異性体の混合物として存在した。これは、らせん型モデルとなる CPP 誘導体では環の回転によりラセミ化してしまうことと対照的な結果である。種々検討の結果、6種類の異性体の完全な分離、構造決定に成功し、初めての光学活性らせん型 SWNT モデル分子 ((*P*)/(*M*)-(12, 8)-[4]CC, (*P*)/(*M*)-(11, 9)-[4]CC) の合成・完全構造決定を実現した。さらに、還元的脱離の段階に不斉源としてコレステロール誘導体を添加することで、最大17%の鏡像体過剰率で (*P*)-型の異性体を優先的に合成できることを見出した。

次に、[4]CC の熱異性化を定量的に評価することによりその詳細な動的挙動を明らかにした。単離した (*P*)-(12,8)-[4]CC を 60°C から 180°C までの温度範囲で異性化を定量的に測定した。得られた速度定数から Eyring プロットによる解析を行い、クリセニレンユニットの回転の活性化パラメーターとして $\Delta H^\ddagger = +26 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S^\ddagger = +5.2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ を得た。この高い活性化エネルギーの由来を明らかにするため、密度汎関数法を用い遷移状態の理論計算を行った。その結果、分子構造が楕円状に歪んだ遷移状態の構造が得られ、活性化エネルギー $\Delta E^\ddagger = +29 \text{ kcal/mol}$ は実験値を比較的良く再現した。このことから[4]CCの異性化障壁は輪状の分子構造の歪みエネルギーに由来しており、立体障害を障壁とする従来のピアリアル

アトロプ異性体とは異なる新しいタイプのアトロプ異性であることを見出した。さらに、各温度で平衡に達した際の異性体比率から、van't Hoffプロットを行い、各異性体の構造と安定性の関係についても明らかにした。

論文審査の結果の要旨

「単結合多重連結を活用した多環式芳香族化合物の設計・合成」と題した一杉俊平氏の提出した博士論文は全四章で構成されている。複数の多環式芳香族化合物を適切に設計した複数の単結合で連結する戦略を用い、3次元的な立体構造を有する共役分子の設計・合成に関する研究をまとめている。以下に述べるように研究の新規性および意義も申し分なく、博士論文として適当であると判断する。

第一章では、研究の背景として従前の非平面型共役分子に関する研究が概説されており、本論文で報告する新しい共役分子の当該領域に於ける意義付けがなされている。

第二章では、階段状の共役分子であるジシラニル二重架橋ビスアントラセン (^{Si}DPBA) に関する研究がまとめられている。ジシランという既存の有機エレクトロニクス材料に活用されたことのない構造要素を活用することで、新しい両極性電荷キャリア輸送分子の設計合成を実現している。求核置換反応を活用した高効率な合成法を開発することで、有機発光ダイオードのキャリア輸送材料としての評価までを容易に実現した。^{Si}DPBA が既存の材料を凌駕する効率と両極性の輸送能をもつことを見出すのみならず、理論計算を用いた考察から、これらの特性を実現する構造要素を明らかにしている。

第三章では、輪状の共役分子である[4]シクロクリセニレン ([4]CC) に関する研究がまとめられている。ジグザグ型構造をもつ芳香族分子クリセンを構造要素とすることで、複雑ならせん型 (n, m)-SWNT ($n \neq m$) の構築が可能であることを見出している。この合成では独自に開発したジプロモクリセンの合成法を展開しており、独自性の高い研究となっている。合成した[4]CCは6種類の構造異性体からなるが、本研究では、それらの完全な分離、構造決定に成功し、初めての光学活性らせん型 SWNT モデル分子 ((P)/(M)-(12,8)-[4]CC, (P)/(M)-(11,9)-[4]CC) の合成・完全構造決定を実現した。さらに、還元脱離の段階に不斉源としてコレステロール誘導体を添加することで、最大17%の鏡像体過剰率で(P)-型の異性体を優先的に合成できることを見出している。また、[4]CCの動的な挙動を詳細に解析することにより、この分子が環構造の歪みに由来する新たなアトロプ異性を持つことを見出し、さらに、ナノチューブの構造と安定性に関する初めての実験的知見を得ている。

第四章は、研究成果のまとめと展望が述べられている。

以上、本論文は、一杉氏が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、一杉俊平氏提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。