

氏名(本籍)	盧 葦 (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6413号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	C-H結合直接アリール化を利用した新しい重縮合法の開発
主査	筑波大学教授 博士(工学) 神原 貴 樹
副査	筑波大学教授 工学博士 長崎 幸 夫
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 後藤 博 正
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 山本 洋 平
副査	筑波大学講師 博士(理学) 桑原 純 平

論文の内容の要旨

本論文は従来法よりも簡便、低コストかつ低環境負荷な π 共役系高分子の合成手法の開発を目指したものである。この研究では、チオフェン誘導体以外の芳香族モノマーのC-H結合直接アリール化反応を新しい重縮合法に効果的に利用している。本論文は5章から構成され、3種類の芳香族モノマーのC-H結合直接アリール化反応を利用した新しい重縮合反応の開発についてまとめられている。それぞれは、Pd触媒による1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンのC-H結合直接アリール化反応、2,2'-ビチアゾールの5位のC-H結合直接アリール化反応、Ru触媒によるピロール誘導体の α 位での位置選択的C-H結合直接アリール化反応を利用した重縮合反応である。重縮合の反応条件はそれぞれ最適化され、得られたポリマーはGPC、NMR、MALDI-TOF-MASSなどによって同定されている。得られた結果を従来のクロスカップリングによる重縮合反応の結果と比較し、この新しい重縮合法は有機金属モノマーの事前調製が必要なく、副生成物に廃棄物が少なく、高分子量体を与えることを明らかにしている。さらに、一部のポリマーについては、物性評価と有機デバイスへの実装評価も行い、本研究で合成した π 共役系高分子の有機半導体としての有用性も確認している。

以下に各章の要旨を記述する。

第1章、「序論」では研究の背景として π 共役系高分子の有用性、従来の π 共役系高分子の合成法とその課題、並びに新しい合成法の利点及び関連する研究事例を紹介した後、本研究の意義と研究全般の目標について述べている。

第2章「テトラフルオロベンゼンのC-H結合直接アリール化を利用した重縮合反応の開発」では、テトラフルオロベンゼンを主鎖に有するポリマーの有用性、テトラフルオロベンゼンのC-H結合直接アリール化を利用した重縮合反応の開発、及び適用範囲の拡大について述べている。重合反応条件の最適化によって、テトラフルオロベンゼンユニットを主鎖に有する4種類の π 共役系高分子が一段階で効率的に合成可能であることを明らかにしている。また、得られたポリマーをホールブロッキング材料として評価した結果を示し、この重縮合反応によって有機電子デバイスに有用な高分子が合成できることを明確にしている。

第3章「4,4'-ジニル-2,2'-ビチアゾールのC-H結合直接アリール化を利用した重縮合反応の開発」では、

モノマーとしてビチアゾールに着目し、C-H結合直接アリール化を利用した重縮合法の適用性の拡張について述べている。重合条件を詳細に検討することによって、この重縮合反応には、ピバル酸が存在するホスフィンフリーのPd触媒系が有効であることを明らかにしている。また、カップリングパートナーの適用範囲を拡大することによって、種々の π 共役系ポリマーが従来の方法より短時間で合成できることを示している。一方で、望まないC-H結合でもある程度反応が進行するため、重合する前にそれらのC-H結合を保護しなければならないという課題を確認している。

第4章「Ru触媒によるピロール誘導体の位置選択的C-H結合直接アリール化反応を利用した重縮合の開発」では、Ru触媒と配向基を利用したピロール誘導体の位置選択的C-H結合直接アリール化反応を重縮合に展開することで、上記のC-H結合直接アリール化を利用した重縮合反応における課題の解決を図る研究について述べている。この重合反応はオルトメタル化を経由するため、望まないC-H結合を保護しなくても、ピロールユニットの α 位において位置選択的に結合したポリマーが合成できることを見出している。また、ピロールのN位に導入した配向基の脱離反応について検討し、配向基を脱離することによって、ポリマーの主鎖の平面性が向上し、 π 共役系が拡張することを確認している。

第5章、「総論」では、本研究で開発した新しい重合反応が π 共役系高分子の合成に有用であり、従来の方法に比べて、低コストで環境に優しい合成手法で種々の π 共役系高分子を提供できることを述べている。さらに、得られた π 共役系高分子の有機デバイスへの実装評価を行ったことで、今後さらに種々の高分子半導体の開発を進める上での基礎となる知見が得られたことを述べている。

審査の結果の要旨

本博士論文は、芳香族化合物のC-H結合を直接アリール化する反応を重合反応に適用し、高分子半導体である π 共役系高分子を合成する新たな手法の開発に関するものである。この研究において開発した重縮合法は、従来の合成法に比べて反応工程数を少なくできるとともに、排出する副生成物の環境負荷を大幅に軽減できることから、十分な新規性と学術的な意義が認められる。また、この研究成果は学術論文として掲載されており、国内外で行った関連学会においてポスター並びに口頭発表をしていることから、本研究を通して学術並びに社会的貢献を充分に行ったと考えられる。

以下に各章における批評をまとめる。

第1章では、高分子半導体として機能する π 共役系高分子の合成法について、従来のクロスカップリング反応による合成法と本研究で注目するC-H直接アリール化反応についてそれぞれ事例を挙げて比較・説明することで、本研究の有用性を明らかにするとともに、目的を明確に示していると判断する。

第2章では、直接アリール化反応において反応性の高い芳香族化合物として、テトラフルオロベンゼンに着目し、高効率な合成を行うための合成条件の確立とその適用性について明記している。新規性の高い合成手法を見出しており、本研究の根幹をなす成果であることから意義のあるものと判断する。

第3章では、新しいモノマーユニットとしてチアゾール骨格に注目し、直接アリール化反応により種々の π 共役系高分子が合成できることを明らかにしている。n型高分子半導体や低バンドギャップ高分子半導体の合成に繋がる成果であることから、今後の高分子半導体材料の開発に向けて意義のある成果であると考えられる。

第4章では、新しいモノマーユニットとしてピロール骨格に注目するとともに、配位性置換基を導入することで結合位置選択性を高めて架橋反応によるポリマーの不溶化を抑制し、目的の構造のポリマーを効率よく合成することに成功している。今後の高分子半導体材料設計に大きく貢献しうる新規性の高い合成手法を提供できたことから、意義のある成果であると判断する。

審査会では本研究における合成手順並びに合成条件と重合結果の相関関係についての詳細な説明が求められた。第2、3章については、モノマーの選択指針並びに生成するポリマーの分子量とポリマーの製膜性の関係について質疑応答が行われた。第4章については、この章で使用したRu錯体触媒系の反応について並びにこの反応系の汎用的な利用方法について議論がなされた。これらの質疑に対して、いずれも自らの実験結果や参考論文より知り得た知識に基づく論理的な回答をしており、博士の学位に相応しいレベルのプレゼンテーション能力を備えているものと判断される。

平成25年2月15日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査並びに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。