

審査の結果の要旨

氏名 川口恵子

縮環骨格にヘテロ環を有するヘテロアセンは、有機電界効果トランジスタ (OFET) の有機半導体材料として注目を集めている。その理由に、炭化水素アセンにはない高い溶解性および耐酸化性を示すことが挙げられる。開発されたヘテロアセンの多くは、置換基の位置・構造によって、その FET 特性が大きく異なるため、誘導体合成が盛んにおこなわれている。ゆえに、ヘテロアセンの効率的合成法の確立および新規ヘテロアセンの探索が OFET の発展に重要である。

第二章では、p 型有機半導体であるインドロ[3,2-*b*]カルバゾール (*N*-アセン) の効率的合成法の確立を目指した。既存の *N*-アセン合成には、目的物の低収率・位置異性体の副生という二つの問題があり、これらを解決する合成法を確立する必要がある。そこで、鍵反応に位置選択的な閉環反応をもちいた合成戦略を立てた。その結果、*N*-アセンの選択的合成に成功した。さらに、従来法では合成困難な非対称に置換基を有する *N*-アセンを合成し、本合成法が構造的多様性に富む合成手法であることを示した。

第三章では、新規ヘテロアセンの開拓を目指し、フラン環からなるヘテロアセン、ジベンゾ[*d,d'*]ベンゾ[1,2-*b*:4,5-*b'*]ジフラン (*O*-アセン) の開発をおこなった。ジベンゾフラン類縁体を原料に四段階で、効率的 *O*-アセン合成を達成した。得られた *O*-アセン類の FET 特性を評価した結果、3-ヘキシル-*O*-アセンが溶液プロセスに適応可能な加工性の高い FET 材料であることを明らかにした。さらに大気下でのデバイス作成・評価が可能であるという、酸化安定性の高さを示した。これらの結果は、OFET 材料として未開拓であった *O*-アセンが新たな有機半導体材料であることを示しており、今後の FET 材料研究の新たな開拓となる、意義のある研究成果である。

第四章・第五章では、FET 特性のうち、材料の移動度向上に着目し、分子配列の制御を目指した。近年、分子の π 軌道の重なりを最大にする face-to-face 相互作用が支配的な cofacial パッキングが、分子の移動度向上に効果的であると理論的に示された。しかし、ペンタセンや無置換 *O*-アセンを始め、多くの FET 材料が edge-to-face 相互作用が支配的なヘリンボーンパッキングを形成する。一方、置換ペンタセンの研究では、中心ベンゼン環の置換基修飾により、ペンタ

センが **cofacial** パッキングした例が報告されている。これらの知見をもとに、**O**-アセンの官能基化を試みた。始めに、効率的な置換 **O**-アセン合成を目指し、**O**-アセンのヨウ素化を試みた。その結果、アセン骨格中心のベンゼン環をジヨウ素化することに成功した。得られたジヨウ素体を持ちいて、置換基サイズの異なる置換 **O**-アセンを合成した。結晶構造解析により、得られた置換 **O**-アセンが **cofacial** パッキングすることがわかった。さらに、 π 平面間の重なり領域は置換基のサイズに依存していた。すなわち、置換基のサイズコントロールにより、 π 平面間の相互作用が制御可能であるといえる。以上の知見は、アセン骨格中心の官能基化は分子を **cofacial** パッキングへ導く有効な分子設計であることを示す結果である。

第五章では、第四章に引き続き、分子配列制御を目的とした。新たな試みとして、非対称構造を持ちいた配向制御に着目した。これまで非対称構造を有するアセンの報告例は少なく、パッキング構造に関する知見はない。第四章の知見に非対称構造の誘起する双極子の二次的効果を加えることで、より密な π スタックが実現すると考えた。このような非対称分子として、フラン環とピロール環を併せ持つヘテロアセン、11-アリールベンゾフロ[3,2-*b*]カルバゾール(**N,O**-アセン)を開発した。合成は、**O**-アセン合成にもちいたジベンゾフラン類縁体を持ちいて四段階で目的の **N,O**-アセンを得た。結晶構造解析により、**N,O**-アセンは、**antiparallel cofacial** スタッキングすることがわかった。 π スタックしたペアが **antiparallel** となる要因は、フラン環とピロール環という非対称構造の誘起する双極子が関与していると考えられる。以上の結果は、非対称構造のもたらず電子的・構造的要因が分子を **antiparallel cofacial** スタッキングさせることを示す。第五章で得られた知見は、第四章の結果に、非対称構造という新たな分子設計指針を加えることで、より密な π スタック構造を有する分子合成に成功している。本章で得られた知見は、**FET** 材料の開拓おこなう上で、一つの合成指針となる非常に意義深い結果である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。