

論文審査の結果の要旨

氏名 Ilies Laurean

本論文は五章から構成されており、ベンゾ[*b*]シロール誘導体の合成、物性評価、および有機素子への応用について論じている。

第一章では、研究背景として、有機材料開発を指向した有機合成の方法論開発の重要性について述べている。特に、材料の物性および構造の最適化が簡便に行える合成的手法の開発の必要性を示している。ここで著者は、合成例が少なく、実用的な性能を示す化合物が少ない *n* 型有機半導体の開発を目的として、ベンゾシロール誘導体に着目し、その新規高効率合成方法論開発について述べている。その方法論とは、金属部位を有する合成中間体を「合成モジュール」として利用する「モジュラー合成」である。これに基づき、以下の章に述べる各種新規合成法の確立を行い、ベンゾシロール誘導体の合成および応用研究を可能とした。

第二章では、2-置換ベンゾシロールの効率的合成法の開発について述べている。(2-アルキニルフェニル)シランに等量もしくは触媒量の水素化カリウムを作用させることで、2-置換ベンゾシロールが良好な収率で得られることを見いだした。本反応は広い基質適用範囲を示し、2-アリール、ヘテロアリール、アルキル、およびシリル置換ベンゾシロールなどが合成可能になった。反応機構の考察および、本反応により得られた化合物の更なる官能基化についても言及している。

第三章では、安定な金属中間体を合成モジュールとして利用する合成法の確立目指した別のアプローチについて述べている。すなわち、著者は、(2-アルキニルフェニル)シランにトリメチルスタニルリチウムを作用させることで、安定な 3-スタニルベンゾシロールがほぼ定量的に得られることを見いだしている。反応機構の検証の結果、最初にスタニルリチウムが三重結合に付加することでビニルアニオン種が生成し、これがケイ素上へ求核攻撃することで分子内環化が進行することが示唆された。スタニルリチウムの三重

結合への立体および位置選択的な付加反応は、四置換アルケン合成などへのさらなる発展が期待できるものである。本反応により得られた安定合成モジュールである 3-スタンニルベンゾシロールから、直接、あるいは金属交換の後、求電子剤とのクロスカップリングを行うことで、2,3-二置換ベンゾシロールおよびベンゾシロール骨格を複数含む化合物へと良好な収率で誘導でき、実際にほん中間体が合成モジュールとして機能し、モジュラー合成が可能であるという点についても述べている。また、この 3-スタンニルベンゾシロール中間体は、ヨウ素を用いて 3-ヨードベンゾシロールへと極性変換することも可能であり、各種求核剤との反応による官能基化も可能である。

第四章では、得られた化合物の物性評価ならびに有機発光ダイオードにおける n 型有機半導体材料としての応用について述べている。有機発光ダイオードは近未来の照明および表示素子として期待されているが、高性能材料の開発が重要な課題である。著者の一連の研究により得られたベンゾシロール誘導体は、高い電子親和力、高い電子移動度および非晶質状態で高い安定性を示すことを明らかにした。ベンゾシロール類を有機発光ダイオードの電子輸送層あるいは正孔阻止層として応用したところ、優れた素子性能を示すことも見出している。

第五章は本研究の総括である。ベンゾシロール誘導体の二つの新規合成法の開発、ならびに化合物の溶液中および固体状態における物性、および有機発光ダイオードにおける n 型有機半導体材料としての応用についてまとめている。

なお、本論文第二～四章は中村栄一博士および辻勇人博士、および第四章は佐藤佳晴博士などとの共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

以上のように、本論文はベンゾシロール類の効率的な合成法の開発から、様々な多置換ベンゾシロールおよび多ベンゾシロール化合物の開発、ならびに物性、デバイス評価までを一貫して行った研究成果について述べたものである。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。