

論文内容の要旨

有機薄膜太陽電池や有機 EL など次世代デバイスにおいて重要な有機電子材料には、高度に設計された π 電子共役系を有する小分子や高分子が使われている。これら π 共役材料の強力な合成手法は、有機金属反応剤と求電子剤に遷移金属触媒を作用させるクロスカップリング反応である。なかでも有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応は、反応剤が安定で毒性が低く官能基選択性に優れているため、グリーンケミストリーの観点から注目されている。しかし、有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応にはいくつもの優位性があるにもかかわらず、 π 共役材料の合成にほとんど利用されていなかった。本論文では、遷移金属触媒を用いて炭素-ケイ素結合を形成させる反応を研究し、クロスカップリング用有機ケイ素反応剤の新規調製法を確立するとともに、この有機ケイ素反応剤を用いてクロスカップリング反応を実施し、炭素-炭素結合および炭素-窒素結合を連続的に形成させて実用的な π 共役材料合成の途を拓いたものであり、全 5 章からなっている。

第 1 章序論では、遷移金属触媒によるクロスカップリング反応の意義と歴史を概説し、有機ケイ素反応剤を使う反応の重要性と現状について言及したのち、本研究の目的と各章の概要について述べている。

第 2 章では、パラジウム・銅触媒によってハロアレーンとジシランを反応させてアリールカップリング用有機ケイ素反応剤 HOMSi[2-*HydrOxymethyl(phenyl)diMethylSilane*] の新規調製法を開発した経緯について述べている。

第 3 章では、有機ケイ素反応剤 HOMSi とジハロアレーン、または二官能性の HOMSi 反応剤とブロモアレーンとのパラジウム触媒クロスカップリング反応により二重カップリングを進行させる条件を詳細に吟味し、この反応を二官能性 HOMSi 反応剤とジブロモアレーンとの反応に適用すると、炭素-炭素結合形成反応が同時連続的に進行させて π 共役高分子が合成可能になる事実を述べている。

第 4 章では、*N*-シリルアミンとハロアレーンとの炭素-窒素結合形成クロスカップリング反応がニッケルまたはパラジウム触媒と塩基によって進行し、炭素-窒素結合形成反応を同時連続的に進行させて π 共役高分子合成が可能になる事実を述べている。

第 5 章では、本博士論文の総括と展望について述べている。

学位論文審査結果

1 論文の主題

本博士論文は有機電子材料に汎用されている π 共役化合物を環境負荷なく効率的に合成することを目的として、有機ケイ素化合物のクロスカップリング反応を適用して実現したものである。

2 当該研究分野における位置づけ

有機薄膜太陽電池や有機 EL など次世代デバイスにおいて重要な有機電子材料は、高度に設計された π 共役小分子やポリマーから成っている。これら π 共役材料の強力な合成手法が遷移金属触媒によるクロスカップリング反応である。なかでも有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリングは、反応剤が安定で毒性が低く官能基選択性に優れているため、グリーンケミストリーの観点から注目されている。しかし、有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応にはいくつもの優位性があるのにもかかわらず、 π 共役材料の合成に利用された例は少なかった。

3 論文の構成

本論文では、有機ケイ素反応剤の新規調製法として炭素-ケイ素結合を形成させる反応とともに、有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応を基本として連続的な炭素-炭素結合および炭素-窒素結合を形成させる反応による π 共役材料の合成について述べたものであり、全 5 章からなっている。

第 1 章 序論

第 2 章 HOMS_i 反応剤の新規調製法の開発

第 3 章 HOMS_i 反応剤を用いるクロスカップリング反応によるポリアリレン合成

第 4 章 *N*-シリルアミンを用いる C-N カップリング反応

第 5 章 総括と展望

4 論文の独自性・成果

π 共役材料の強力な合成手法は、有機金属反応剤と求電子剤に遷移金属触媒を作用させるクロスカップリング反応である。なかでも有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応は、反応剤が安定で毒性が低く官能基選択性に優れているため、グリーンケミストリーの観点から注目されている。しかし、有機ケイ素反応剤を用いるクロスカップリング反応にはいくつもの優位性があるのにもかかわらず、 π 共役材料の合成にほとんど利用されていなかった。本論文では、遷移金属触媒を用いて炭素-ケイ素結合を形成させる反応を研究し、クロスカップリング用有機ケイ素反応剤の新規調製法を確立するとともに、この有機ケイ素反応剤を用いてクロスカップリング反応を実施し、炭素-炭素結合および炭素-窒素結合を連続的に形成させて実用的な π 共役材料合成の途を拓いたものであり成果は次の 3 点に要約できる。

(1) ハロゲン化アリールとジシランをパラジウム・銅触媒と塩基共存下に反応させると炭素-ケイ素結合形成反応が進行し HOMSi 反応剤の合成を可能とした。本反応では、これまで合成が困難であった官能基を有する HOMSi 反応剤を直截合成することが可能となり、 π 共役材料合成に必要となる二官能性の HOMSi 反応剤を簡便に合成できることを示している。

(2) HOMSi 反応剤を用いるクロスカップリング反応を重合反応に素反応である、ジハロアレーンと HOMSi 反応剤またはハロアレーンと二官能性 HOMSi 反応剤との多重カップリング反応を検討し、高収率で生成物が得られることを認めた。このとき、有機電子材料の基本骨格に用いられる基質においても良好に反応が進行する。これをジハロアレーンと二官能性 HOMSi 反応剤との同時連続的クロスカップリング反応に応用し、有機電子材料として用いられる π 共役ポリマーが簡単に合成できることを示した。

(3) ハロアレーンと *N*-シリルアリールアミン反応剤をパラジウム触媒とフッ化物イオン存在下反応させると C-N カップリング反応が進行し、トリアリールアミンを合成できることを示した。*N*-シリルカルバゾールとの反応では特異的にニッケル触媒と酢酸ナトリウム存在下反応させる条件が効果的であり、*N*-アリールカルバゾールが得られることを見つけた。これらの C-N カップリング反応は同時連続的な炭素-窒素結合形成にも用いることが可能であり、窒素を含む π 共役ポリマーを合成できることを示した。

5 論文の課題

HOMSi 反応剤の新規調製法はジシランの片方のケイ素基が利用できないことから、ジシランでなくヒドロシランによる炭素-ケイ素結合を形成する調製法を開発することが望ましい。また、合成した二官能性 HOMSi 反応剤による重合反応による π 共役ポリマー合成ではポリマーの分子量や多分散の値の向上を目指して反応条件を改善する必要がある。さらに、シリルアミンによる C-N カップリング反応では、反応機構を解明して反応性を制御することが望ましい。

6 論文の評価

本論文は、ケイ素化合物を用いるクロスカップリング反応によって有機電子材料を合成する目的のために、ケイ素反応剤の新規調製法の開発、ケイ素反応剤を用いる π 共役ポリマーの合成、そしてケイ素反応剤を用いる C-N カップリング反応と π 共役ポリマーの合成を行ったものであり、これまでに π 共役ポリマー合成において課題となっていた諸問題を解決する道筋を示しただけでなく、それら反応の詳細を調べることで今後の発展にも重要な知見を与えるものであり、学術上および實際上寄与するところが少なくない。したがって、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 26 年 2 月 3 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。