



Title	Construction and Elucidation of the Properties of Oligothiophene-Based Three-Dimensional Systems
Author(s)	足立, 和彦
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52278
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (足 立 和 彦)

論文題名

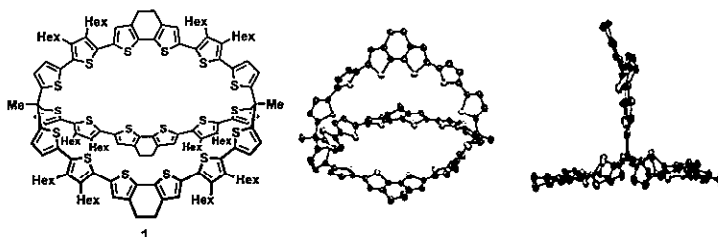
Construction and Elucidation of the Properties of Oligothiophene-Based Three-Dimensional Systems
(オリゴチオフェンを基盤とする三次元パイ電子系の構築と物性の解明)

論文内容の要旨

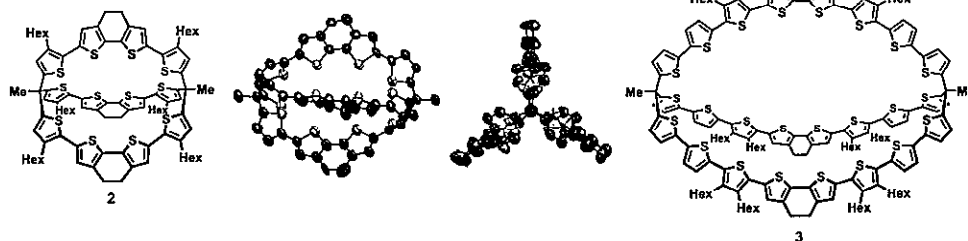
オリゴチオフェンはチオフェンを鎖状に結合させた多量体の総称であり、導電材料、光電変換材料、電界発光材料、電界効果トランジスタ等、今や材料科学における中心的物質の一つである。そうした中において、新規な構造・物性を有するオリゴチオフェン誘導体の開発は基礎・応用両面において重要な研究課題とみなされてきた。本論文では、オリゴチオフェンを組み込んだビシクロ型カゴ状分子を、新規な三次元パイ拡張型オリゴチオフェンと位置づけ、その合成法の開発並びに物性の探索に焦点をあて、研究を行った。このような特異なパイ電子系を有する化合物は、その物性には興味を持たれるにも関わらず合成が困難であるゆえに極めて数が少なく、まだまだ未踏の領域と言えるため、本研究はオリゴチオフェンに限らず、新規機能性共役系分子の開発に対する一つの指針となり得ると期待できる。

第1章では研究の背景や目的、論文の構成について述べる。

第2章では三本のセキシチオフェンを架橋鎖に有するカゴ状分子1の合成とその構造に関して報告する。化合物1の合成は、末端のチオフェン環にビニル基を導入したトリス（ターチエニル）メタンを原料とし、オレフィンメタセシス反応と水素化還元を行うことにより、アルキル鎖で架橋された柔軟な構造を有する中間体を経由した後、酸化的カップリングを行う—という合成戦略を用いることによりことに達成した。NMRスペクトル測定により、1の構造は溶液中において三回対称的なものであることが示唆された。一方、X線結晶構造解析の結果、1は固体中では対称性のくずれた構造であることが明らかとなった。



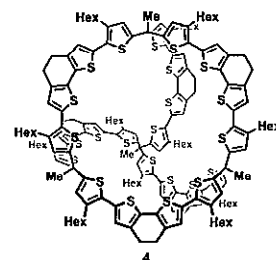
第3章ではクォーターチオフェン及びオクテチオフェンを三本架橋鎖に有するカゴ状分子2及び3の合成検討について述べる。第2章で見出したカゴ構造構築の方法論を適用することで、1よりも小



さなカゴ構造を有する2の合成を行うことに成功し、その構造が溶液中のみならず結晶中においても三回対称的なものであることを明らかとした。また、1よりも大きなカゴ構造を有する3に関しては、高分解能質量分析によりその生成を示唆する結果を得た。これらの結果は本合成法のオリゴチオフェンを組み込んだカゴ構造形成における有用性を示していると言える。

第4章ではカゴ状分子1及び2に関し、吸収スペクトル測定及び酸化還元測定の結果を各種誘導体とあわせて考察する。カゴ構造によりチオフェン鎖のコンフォメーションを固定した結果、吸収スペクトルにおいて、カゴ状分子では、短波長部に対応する直鎖オリゴチオフェン類とは異なる形状の吸収帯を与えるようになった。また、サイクリックボルタンメトリー測定より、カゴ状分子において多段階の酸化還元が観測されるようになり、カゴ構造に組み込んだ架橋鎖同士の電子的相互作用の存在を示唆する結果を得た。さらにこの効果は化合物1よりも2において顕著に現れた。

第5章では四面体型分子4の合成戦略及び合成検討について述べる。これまでに開発したカゴ構造構築の方法論を拡張することで、オリゴチオフェンを基盤とする四面体型分子の選択的合成を目指し、四面体構造の前駆体となり得るテトラビニル体の合成を行った。さらに種々多量化反応を試みることで、四面体構造構築の検討を行った。



論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (足 立 和 彦)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	久保 孝史
	副 査	教 授	小川 琢治
	副 査	教 授	深瀬 浩一
	副 査	教 授	蔵田 浩之

論文審査の結果の要旨

本論文は新規な三次元系分子としてトリチエニルメタン二分子を三本のオリゴチオフエンにより架橋したビシクロ型カゴ状分子に関し、その合成法の開発及び物性の解明を目指した研究に関するものである。オリゴチオフエンを基盤とする三次元系化合物は、これまで多数の研究がなされているものの、その多くはバルクにおける性能向上を目指した材料志向の研究であり、オリゴチオフエンの構造と物性の相関を分子レベルで解明した研究は少ない。本研究においてはカゴ状分子の単分子における性質の解明を通して、その三次元電子系としての構造—物性相関を明らかにすることを目的としている。また、本研究が取り扱ったカゴ状分子は、これまでのシクロファンを中心とした三次元電子系に比して、架橋鎖に用いたオリゴチオフエンの自由度が小さく、強固に骨格に固定された構造を有するため、オリゴチオフエンそのものの構造や物性も興味深い研究対象であると言える。

本論文ではまず、三本のセキシチオフエンからなるカゴ状分子を具体的な標的分子に選び、カゴ構造構築の合成手法の確立を行っている。この中で、1) カゴ構造の前駆体としては、標的分子の半分のユニットに相当するトリス（ターチエニル）メタンの末端チオフエン環のベータ位をエタノ架橋した分子が有用であること、2) アルファ位のカップリングによる標的分子への変換は Scholl 反応をはじめとする従来の手法は効果的ではなく、さきの前駆体に対し過剰量のブチルリチウムを加えることにより調製されるヘキサアニオンに対し、塩化銅と塩化リチウムの錯体の THF 溶液を低温で作用させることが重要であることを見出し、標的分子の合成に成功した。また本合成法を用いることで、二本のセキシチオフエンからなる環状分子や、三本のクォーターチオフエン、オクチチオフエンからなるカゴ状分子の合成に関しても本論文では報告しており、オリゴチオフエンを基盤とする三次元電子系の構築におけるこの手法の有用性が示されている。X 線結晶構造解析により、カゴ構造の対称性とチオフエン鎖長の関係がクォーターチオフエンからセキシチオフエンへと伸長することにより大きく変化することを見出し、後者の構造がトリチエニルメタンを基盤とするカゴ状分子としては初めて三回対称性を崩した構造を有していることを明らかとした。さらに、カゴ構造中では架橋鎖はチオフエン環の硫黄原子が同一方向に固定された上で、大きな二面角を有するねじれた構造であることを明らかとした。この構造的特徴は紫外可視吸収スペクトルに反映されており、カゴ状分子のスペクトルは、架橋鎖一本に相当する構造を有する直鎖状分子に比して、形状の異なる短波長シフトしたスペクトルとして与えられることを見出し、理論計算を用いてカゴ状分子における各種構造パラメータとスペクトル特性の相関を明らかとした。一方でカゴ状分子におけるオリゴチオフエン鎖間の電子的相互作用は、電気化学的測定ならびに酸化種の電子スペクトル測定を通して捉えており、その効果が短い架橋鎖を有するクォーターチオフエン架橋カゴ状分子で大きくなることを明らかとした。

このように本研究は、これまで合成困難であったカゴ状分子の合成を可能にした点、さらにカゴ構造とオリゴチオフエン鎖長の構造—物性相関に関し、種々の分光化学的測定及び理論計算によりその関連性を明確にした点において、合成化学的にも物理化学的にも大きい貢献を加えたものであると言える。以上を踏まえ、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。