




平成 27 年 9 月 7 日

# 学 位 論 文 審 査 報 告 書

【理学研究科】

報 告 番 号	甲 第 1069号	氏 名	井 上 亮 太
論文審査担当者	(主 査)	石 川 春 樹	
	(副 査)	梶 山 和 政	
	(副 査)	犬 井 洋	

論 文 題 目 酸化還元活性な  $\pi$  共役分子からなる新規大環状化合物の効率的合成および性質

## 【論文審査の要旨】

近年、曲面上の共役系や大きな内部空孔を有する等の特徴を持つ三次元環状オリゴアレーン類の研究が盛んになってきているが、容易な電子授受が期待できるチオフェン環などの、ベンゼン環以外の芳香環を用いた三次元環状分子の報告は少なく、その物性には興味を持たれる。そこで、井上君は本学位論文研究において、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン4〜8個を硫黄原子で架橋した大環状化合物の効率的合成法の確立を行うと共に、その物性について調査した。

2,6-ジブロモジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン誘導体とビス(トリブチルスズ)スルフィドのStilleクロスカップリングを行い、一段階で行う環化反応として非常に良好な効率で目的の環状体の合成方法を確立した。反応条件を変えることで、環状体のサイズの分布を変えることができることも見出された。得られた環状体の構造は、X線結晶構造解析により決定した。さらに、CVおよびDPVによる電気化学的特性の測定から複数の酸化種の存在を確認し、環状体が期待通り電子授受の性質を持つことを示した。また、フラーレンC<sub>60</sub>、およびC<sub>70</sub>との会合挙動について調査し、五量体および六量体は1:1の錯形成を行うことを見出した。四量体については、フラーレンとの結晶を作成したところ、1分子につき2個のC<sub>60</sub>を包接していることを明らかにした。この秩序高い結晶構造から、電荷輸送の機能が期待されるものである。

学位論文後半では、複数の水素結合部位を有するテトラチアフルバレン(TTF)誘導体からなる多様な集積構造について検討した。メチルチオ基および長鎖アルキルチオ基を有するピリダジンジオール縮環TTFを新規合成し、結晶やナノ構造体における構造、物性を調査した。前者では、ゲルや結晶での構造にヒドラジンが大きく関与していることを明らかにし、また、ゲル-結晶転移を用いて一部の擬モルフォロジーを制御することに成功した。後者では、マイクロファイバーやナノファイバーの作成や溶液の選択によって別の集積構造を有するナノ構造体も得られることを見出した。

これらの研究は、Angew. Chem. Int. Ed. 誌等に掲載されるなど広く注目を集めるものであり、井上亮太君の論文は本学大学院理学研究科における博士学位論文として相応しい内容であると判定した。