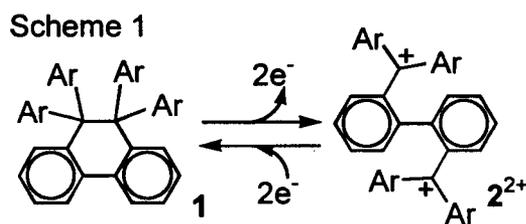


学位論文題名

Hexaarylethane Derivatives and Related Compounds:
Dynamic Redox Behavior and Electrochromism(ヘキサアリールエタン誘導体と関連化合物：
動的酸化還元挙動とエレクトロクロミズム)

学位論文内容の要旨

光、熱、電場などの外部からの刺激に対して、その物性値を大きく変える分子は、応答性分子として利用することができる。最近では、キロオプティクス材料のように光による入力に対し、二つ以上の物性値の変化を出力とする系が注目を集めている。一方、電場の変化で入力する系は、多くの場合電子移動の過程で構造変化が小さいため、十分な双安定性を有した応答系を構築することは困難である。大きな構造変化を引き起こされるカテナンのような超分子を用いたアプローチはこの問題を解決しているが、応答の速度という観点では単分子を用いたほうが優れている。高い電気化学的雙安定性を有する単分子応答系は、可逆な結合の形成と切断を伴うような動的な酸化還元系を用いることで達成され得る。今までに数少ない例が報告されているが、C-C 結合の可逆な形成や切断を伴い、強力な発色団を発生させてエレクトロクロミズムを示す系は報告されていない。これらの背景を踏まえ、ヘキサアリールエタン誘導体 **1** とビス(トリアリールメタン)型ジカチオン 2^{2+} に代表される新しい酸化還元系をデザインした(スキーム 1)。**1** は高高いアリール基のために中心のエタン結合が伸び、電子移動を引き金にして解裂することが期待される。分子はアリール基が正電荷を非局在化させるように構造変化し、古くから染料として知られているトリアリールメチルカチオンが分子内に発現する。本研究は、電位によって入力される情報が、分子構造、色、旋光度の変化、又は気体分子の捕獲特性などの興味深い機能を伴った出力に変換できることを示している。本論文は以下の四章で構成されている。



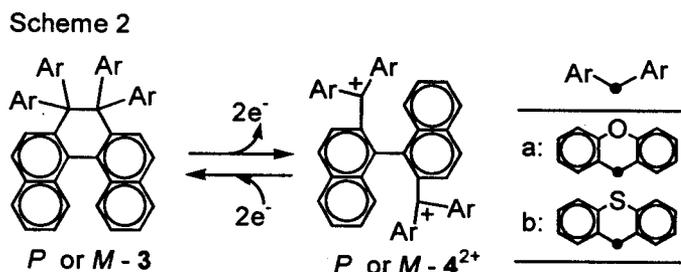
第一章では、ビフェニル骨格を含むエタン **1** とジカチオン 2^{2+} が可逆な C-C 結合の解裂と形成を起こす酸化還元対となることを示した。これらの X 線構造解析を行い、エタン **1** はビフェニルを含む面がほぼ平面であるが、ジカチオン 2^{2+} では、ビフェニルの軸を中心にして大きくねじれていることが明らかになった。大きな構造変化は、酸化還元電位の大きなヒステ

リシスとして現れ、高い電気化学的な双安定性を与えている。相互変換に際し、無色のエタンと強力な発色団を持つジカチオンの間で鮮やかな色の変化が観測された。紫外可視スペクトルを用いた電解反応の追跡は、ほぼ定量的な変換と中間体のカチオンラジカルが有意な濃度で存在しないことを示した。

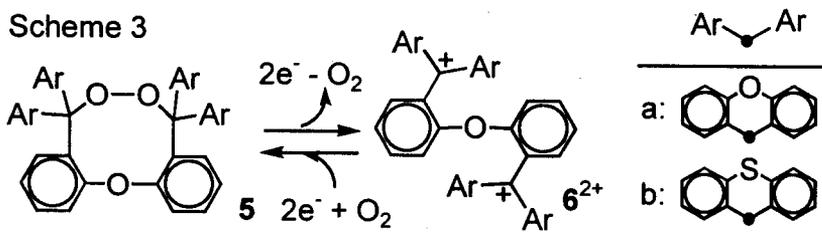
第二章では、カチオンラジカル不均化を抑制するために二種類のトリアリールメチルカチオン部分を有する非対称型の化合物を合成した。電気化学的分析から、開環型の 2^{+} のタイプのカチオンラジカルが安定であることが明らかにされた。即ち、結合解裂は1電子酸化後に、結合形成は2電子還元後に起きる。紫外可視スペクトルを用いた電解反応の追跡では、還元過程でのみ中間体のカチオンラジカルが観測できる。このようなヒステリシスを伴う三色クロミズムは前例がない。またエタンの結合長は $1.646(4) \text{ \AA}$ と C-C 結合の標準値 (1.54 \AA) より大きく伸びており、それは主として立体障害によることが結論された。

第三章では、軸不斉を有するジヒドロ[5]ヘリセン誘導体 **3** とジカチオン 4^{2+} を合成し、その相互変換によるキラル応答系の構築を行った(スキーム2)。光学分割は、ジカチオン 4^{2+} に、キラルなアルコールを付加させる方法で行った。キラルなスピロチオキサテン型ヘリセン **P-3b** の電気化学的酸化を、円二色性(CD)スペクトルを用いて追跡した時、キラルなジカチオン **P-4b $^{2+}$** の生成に伴い、コットン効果の反転と長波長領域での CD シグナルの出現が観測された。分子楕円率 $[\theta]$ は

最高で40万変化した。これは、電位の変化でキロオプティカルな出力を制御できた数少ない例の一つである。一方、**3b** のX線構造解析の結果、エタンの C-C 結合はこの場合も $1.651(6) \text{ \AA}$ と伸びていた。



第四章では、ジフェニルエーテル骨格を有するジカチオン 6^{2+} が二電子還元の際に、酸素分子の挿入を伴った九員環状の過酸化物 **5** を与えることが示されている(スキーム3)。過酸化物 **5** のX線構造解析を行い、挿入された酸素部分が環状過酸化物としては珍しいトランス型であることが明らかにされた。また中心の O-O 結合長は、**5a** では $1.507(4) \text{ \AA}$ 、**5b** では $1.502(3) \text{ \AA}$ であり、通常の O-O 結合 (1.48 \AA) に比べて長い。一方、この過酸化物は再酸化に際し、高収率でジカチオンを再生した。**5a** の酸化に際しては、発生する酸素の理論量に相当するガスの放出が観測された。これらの結果は、酸素の存在下で過酸化物とジカチオンが高い電気化学的な双安定性を有した酸化還元対となることを示している。このような化合物は、大気中からの酸素分子の抽出や反応系内での電位による酸素濃度の調整などに応用される可能性がある。



学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 孝
副 査 教 授 村 井 章 夫
副 査 教 授 宮 下 正 昭
副 査 助 教 授 鈴 木 孝 紀

学 位 論 文 題 名

Hexaarylethane Derivatives and Related Compounds: Dynamic Redox Behavior and Electrochromism

(ヘキサアリーールエタン誘導体と関連化合物：
動的酸化還元挙動とエレクトロクロミズム)

近年、可逆な酸化還元挙動を示す有機分子は、分子素子や応答系の構築という観点から興味を持たれているが、既存の系では応答機能に不可欠な双安定性に欠けるという難点がある。著者は、電子移動に際して共有結合の形成や切断が併発する新規な物質を開発し、それらが高い双安定性を有し、電位によって入力された情報が分子構造、吸収スペクトル、旋光度の変化、酸素分子の捕獲と放出などの興味深い機能を伴った出力に変換できることを示した。

本論文は4章から構成されており、第1章ではジヒドロフェナントレン骨格を有する新規なヘキサアリーールエタン型化合物を合成し、可逆なC-C結合の切断と形成を伴ってビス(トリアリールメチル)ジカチオンと相互変換できることを明らかにした。分子構造の変化をX線結晶構造解析により、双安定性については電気化学的測定により解析し、さらに電解条件下での紫外可視吸収スペクトルの測定からこれらが可逆なクロミズム系となること、また、置換基によって様々な発色が可能であることを明らかにした。第2章では、カチオンラジカルでの不均化を抑制するため非対称形の誘導体を合成し、その電気化学的挙動の解析から結合解裂は1電子酸化後に、結合形成は2電子還元後に起こることを明らかにした。続く第3章では、軸不斉を有するピナフチル骨格を導入したジカチオンについて検討を行い、ジヒドロ[5]ヘリセン型化合物との電気化学的な相互変換によって紫外可視吸収スペクトルの変化ばかりでなく、円二色性スペクトルに大きな変化が誘起されることを示し、電位の入力によってキロオプティカルな出力が生じる応答系の構築に成功した。第4章では、さらに、ジフェニルエーテル骨格をもつジカチオンが、その還元に伴って酸素分子を取り込んだ9員環状過酸化物を与え、再酸化すると可逆的に酸素を放出してジカチオンを再生することを見出し、酸素の吸収-放出機能とエレクトロクロミズム機能を合わせ持つ系の開発に成功した。

以上のように、著者は電位によって入力された情報が分子構造、吸収スペクトル、旋光度の変化、酸素分子の捕獲と放出などの興味深い機能を伴った出力に変換できる新規化合物の開発に成

功すると共に、その変換過程の詳細を明らかにしており、広く関連分野の化学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。