

学位論文題名

Studies on Novel Functionalized Redox Systems:
Construction of Multi-input and -output Molecular
Response Systems

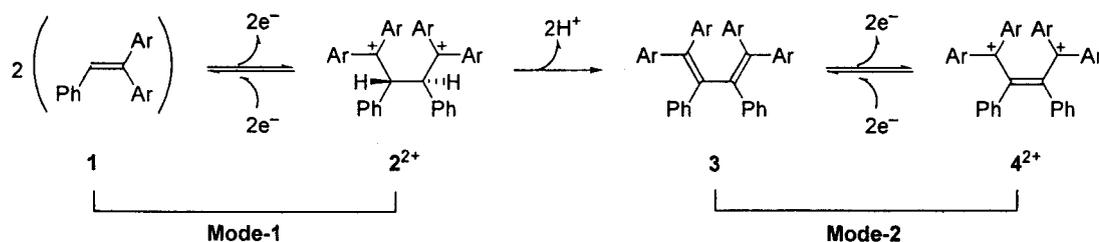
(新規な機能性酸化還元系の研究：多重入出力型分子応答系の構築)

学位論文内容の要旨

光、熱、電場などの外部刺激によってその物性値を可逆に変化させる分子応答系は、分子スイッチやデバイスなどへの応用が期待されている。電気化学的入力によって色調の変化するエレクトロクロミズム系はその代表例である。分子応答系の多くは原理的に単一の入力に対して単一の出力を与える。しかしながら近年では、複数の入力や出力を行うことができる応答系へと興味が移行している。このような観点から本研究ではエレクトロクロミズム系の分子素子としての応用をも踏まえ、さらなる機能の付与された酸化還元系の構築を目指した。特に、1,3-ジエン骨格の 2,3-位がジプロトン化された特異な構造を有するブタン-1,4-ジイルジカチオンの安定化に初めて成功し、このものを機軸とした様々な応答系についての研究を展開した。本論文は以下の五章で構成されている。

第一章では、プロトン移動によってスイッチされる二重モードエレクトロクロミズムという特異な系のプロトタイプ構築に成功した(スキーム 1)。淡黄色のオレフィン **1** の酸化的二量化によって濃青色の 1,4-ジカチオン **2²⁺** が安定な塩として単離することができた。またこの塩を還元すると C-C 結合の開裂を伴って出発物のオレフィン **1** へと変換できる。さらに **2²⁺** に塩基を作用させて脱プロトン化を行うことで強い黄色のジエン **3** へと変化することができ、このものは紫色のジカチオン **4²⁺** とで二電子移動を伴い可逆に相互変換する。したがって、この系ではプロトン移動の前後で二つの異なったモードの色調変化を示すエレクトロクロミズム系であり、電場、pH の二つの信号を入力とする多重入力型応答系としての展開が可能である。

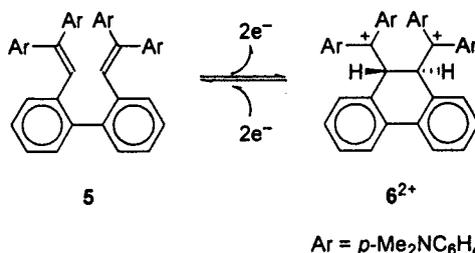
Scheme 1

Ar = *p*-Me₂NC₆H₄

第二章では、ビフェニル骨格を有する酸化還元系を設計した(スキーム 2)。ジオレフィン **5** は酸化によって分子内で C-C 結合を形成し、渡環型 1,4-ジカチオン **6²⁺** を生成する。このものは安定な塩として

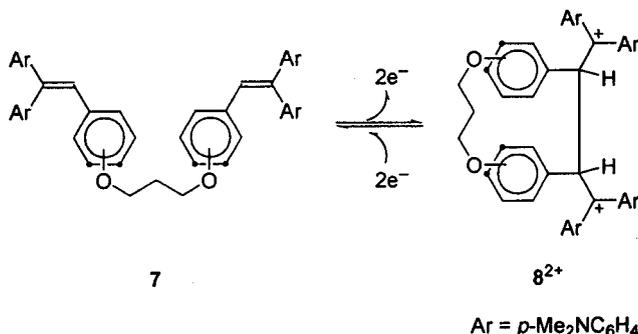
単離され、還元によって出発物のジオレフィン **5** を再生する。またこの時、中性状態とカチオン状態で大きく色調が変化するためこの系は分子内での C-C 結合形成、切断過程を伴ったエレクトロクロミズム系となることが明らかとなった。この時、**5** の軸不斉に基づく鏡像体は容易に変換してしまうが、(*R*)-**5** からは(*R,R*)-**6**²⁺が、(*S*)-**5** からは(*S,S*)-**6**²⁺が特異的に生成すると予想されるためピアリアル骨格の修飾によって、キロオプティカル出力が付与された多重出力型応答系に展開できる可能性が示された。

Scheme 2



第三章では、電子移動によって可逆なシクロファン構造の形成と消失を伴う酸化還元系を構築した(スキーム 3)。中性状態の電子供与体 **7** は直線状の構造を有しているが、酸化によってジカチオン状態へと変化する際に分子内での C-C 結合形成を伴ってシクロファン型構造になる。シクロファン型 1,4-ジカチオン **8**²⁺ は安定な塩として単離され、還元によって直線状の **7** を定量的に再生する。またこの時、淡黄色と濃青色という劇的な色調の変化を伴う。したがって、この系は電子移動によって大きく構造が変化する“動的シクロファン”とも呼ぶべき特徴を有することが明らかとなった。シクロファン類は一般に、渡環相互作用や分子の歪みに由来する特徴的な物性を有することが知られていることから、それらを出力として取り出す系のプロトタイプを与えたことになる。

Scheme 3



第四章では、ベンゼン環上の離れた位置に二つの発色団を有する電子供与体 **9** の酸化還元応答系を研究した(スキーム 4)。このものは酸化によって分子間で C-C 結合形成を行い、オリゴメリックなポリ(1,4-ジカチオン) **10**²ⁿ⁺を生じた。**10**²ⁿ⁺は安定な塩として単離され、還元によってモノメリックな **9** を再生する。したがってこの系では、電子移動によってモノマーとオリゴマーとで可逆な相互変換をする特異な酸化還元系となることが明らかとなった。これらの系は N 上の置換基によって、流動性や粘性のような溶媒のバルクの性質をスイッチできる可能性が示された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	鈴木孝紀
副査	教授	宮下正昭
副査	教授	澤村正也
副査	教授	及川英秋
副査	助教授	藤原憲秀

学位論文題名

Studies on Novel Functionalized Redox Systems: Construction of Multi-input and -output Molecular Response Systems

(新規な機能性酸化還元系の研究：多重入出力型分子応答系の構築)

本論文は外部刺激によってその物性値が可逆に変化する分子応答系に関するものである。光、熱、電場などの外部刺激によってその物性値が可逆に変化する分子応答系は、分子スイッチへの応用が期待されるものであり、最近、構造有機化学の分野で注目を集めている。電気化学的な入力によって化合物の紫外可視スペクトル、即ち色調の変化するエレクトロクロミズムは、酸化還元反応を利用した代表的な応答機能であり、調光材料や表示物質として実用化された例もある。著者は、エレクトロクロミズム系を将来的に分子素子へと展開することを目指し、これまでにない新たな機能の付与された酸化還元系の構築を行っている。特に、従来の応答系では、単一の入力に対して単一の出力を与えるものが殆どであることを考え、電気化学信号以外の入力に対しても応答するような多重入力型の応答系、また、紫外可視スペクトル以外の別のスペクトル応答が可能な多重出力型の応答系を構築することを目的に検討を行い、顕著な成果を得ている。

可逆な応答系を構築するためには可逆な酸化還元対が必要であるが、本論文では既存のものを修飾して用いるのではなく、ブタン-1,4-ジイルジカチオンというこれまで検討例のない陽イオン種に着目した検討を行っている。このイオン種は、1,3-ジエン骨格の2,3-位がジプロトン化されたという特異な構造を有するものであり、これまで化学反応の中間体として提案されたことはあったが、スペクトル的な観測さえされていなかった不安定化学種である。著者は電子供与性アリール基を複数導入することで、立体的および電子的にブタン-1,4-ジイルジカチオンの安定化とその単離に初めて成功し、このものを機軸として、様々な応答系についての研究を展開した。例えば第1章に示された化合物は、電気化学的入力とプロトン授受という2つの外部刺激によって色調の変化する多重入力型応答系のプロトタイプとなるものである。また、第5章では、別途デザインしたツイン型電子受容体骨格を用いた検討を行い、紫外可視、円二色性、蛍光という3種のスペクトル出力を与える多重出力型応答系の構築に世界で初めて成功している。

これらの結果は構造有機化学分野ばかりでなく、広く材料科学や機能物質科学分野の発展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。