

学位論文題名

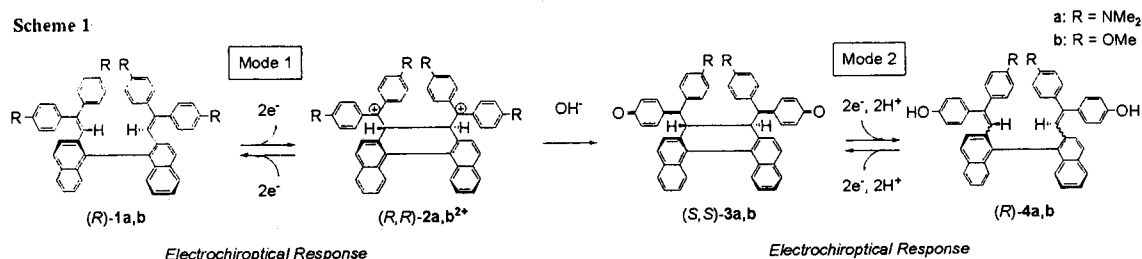
Studies on Novel Multifunctional Redox Systems
with Chiroptical, Fluorescence, and
Surface-modifying Properties(キロプティカル特性、発光特性及び表面修飾能を有する
新規な多機能型酸化還元系に関する研究)

学位論文内容の要旨

光・熱・電場などの外部刺激に対応して、その物性が可逆に変化する分子応答系は、分子デバイスとしての応用が期待され、注目を集めている。単一の入力に対して単一の出力を与えるというシンプルな系にとどまらず、多機能化された分子応答系の構築について知見を得ることは、高度に制御されたナノサイズ素子の実現のための極めて重要な課題である。申請者は、電子移動前後に著しい分子構造の変化を伴う動的酸化還元系を、多機能型応答系へと発展することを目的として研究を展開した。

初めに、第一章ではエレクトロキロプティカル応答系の開発に着手した。エレクトロキロプティクスは、電位の変化に対応して物質の色調およびキラリティの変化が出力として得られる多重出力型応答原理であり、効果的な分子スイッチを提供しうるものとして興味を集めているが、十分な強度の円二色性(CD)シグナルを得ることは難しく、構築の成功例は限られている。申請者は、光学活性なビナフチル骨格に電子供与基としてジアリールエチニル基を2つ導入した化合物 **1a,b** をデザインして検討を行い、これらの2電子酸化によって分子内 C-C 結合が形成され、1,4-ブタンジイルジカチオン **2a,b²⁺** が安定な塩として単離できることを明らかにした。この C-C 結合形成により、酸化還元前後で分子構造は著しく異なり、高い電気化学的安定性を有する酸化還元対であることも同時に明らかとなった。光学活性な **1a,b** の電気化学的酸化を UV-Vis および CD スペクトルで追跡したところ、非常に大きなスペクトル変化が観測され、**1a,b/2a,b²⁺** が感度の良いエレクトロキロプティカル応答系であることを明らかにすることができた(スキーム 1)。

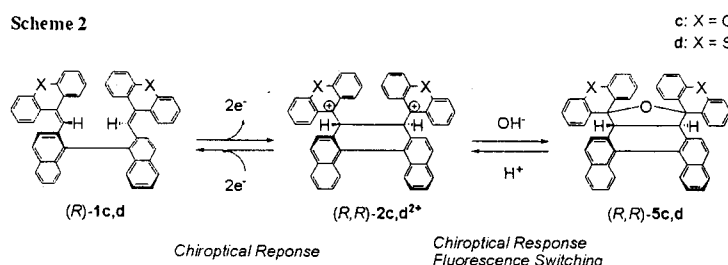
Scheme 1



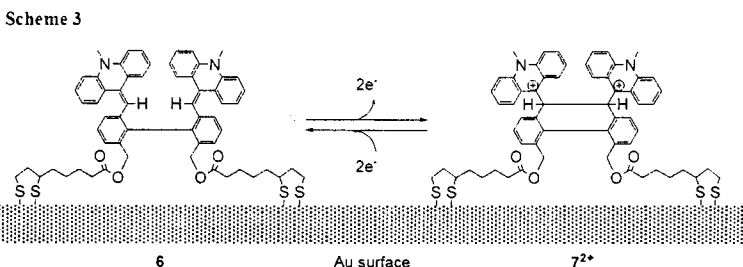
また、カチオン中心の隣接炭素上にプロトンを持ち、通常不安定であると予想される 1,4-ブタンジイルジカチオン **2a,b²⁺** が安定に単離されたことも興味深い。ジカチオン **2b²⁺** のビナフチル骨格をビフェニル骨格と置換した場合には、発生したジカチオンは速やかな脱プロトンを受け、単離不可能であること

から、本モチーフのジカチオンの安定性には、脱プロトン後の平面型構造が不利となるような立体反発が寄与していることが確認できた。ジカチオン **2a,b²⁺** を塩基で処理してもメチンプロトンは脱離することはない、アルカリ条件下においてはアリール基の末端が攻撃を受け、ビスキノンメチド **3a,b** を与えた。得られたビスキノンメチド **3a,b** は push-pull 型の電子構造によって強い発色を示し、2 電子還元を受けると C-C 結合が解裂して無色のビスフェノール **4a,b** へと変換された。この変換においても UV-Vis および CD スペクトルには極めて大きな変化が観測され、**3a,b/4a,b** もまた感度の良いエレクトロクロプティカル応答を示した。これにより、**1a,b/2a,b²⁺** および **3a,b/4a,b** という興味深い二重モードエレクトロクロプティカル応答系構築に成功したこととなる。

次に、第二章ではキラル蛍光スイッチの開発を行った。蛍光スイッチング応答系は、その検出感度の高さから分子センサーやメモリといった分子素子の実現のための有効な候補として期待が持たれる。申請者は、電子供与部位を立体混雑の小さなキサンテン・チオキサンテンとした **1c,d** について検討を行った。**1a,b** の場合と同様、**1c,d** は劇的なスペクトル変化を伴ってジカチオン **2c,d²⁺** と相互変換され、感度の良いエレクトロクロプティカル応答を示した。さらに、ジカチオン **2c,d²⁺** は架橋エーテル **5c,d** と酸塩基反応によって相互変換することができ、その際蛍光の ON/OFF スwitching 応答を示した。この酸塩基反応は UV-Vis、蛍光、CD、さらには FDCCD の各種スペクトルによって感度良く追跡することが可能であり、**1c,d/2c,d²⁺/5c,d** は電位・酸塩基の入力に対応してクロプティカル特性変化および蛍光 ON/OFF スwitching が出力される多重入力・多重出力型分子応答系であることが明らかとなった(スキーム 2)。



続いて第三章で申請者は、金電極表面への集積化能を有する動的酸化還元系の開発に着手した。酸化還元活性な自己組織化膜(SAM)を分子メモリとして応用するには、電子供与体と電子受容体の間での電子授受が起こらない、電気化学的両安定性を有する酸化還元対の SAM が必要となる。それには酸化還元前後で共有結合の生成・切断が生じるような応答系が有力な候補となりうるが、そのような酸化還元対の SAM はいまだ開発されていない。そこで申請者は、金電極表面へのアンカーを有する **6** をデザインして検討を行った。**6** はバルク溶液において 2 電子酸化を受け、新たに分子内 C-C 結合が形成されたジカチオン **7²⁺** を与えた。また、**6** は金表面に SAM を形成し、SAM においても類似した酸化還元活性を示した。その変化は ATR 法 IR スペクトルにより厳密に帰属することができ、**6/7²⁺** 間の C-C 結合の生成・切断を伴った動的酸化還元が、金表面上においても同様に行えることを明らかにした(スキーム 3)。



以上、申請者は新規な多機能型動的酸化還元系の開発研究を行い、二重モードのエレクトロクロプティカル応答系、多重入力・多重出力型応答系、金表面への集積化能を有する動的酸化還元系の構築に成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鈴 木 孝 紀
副 査 教 授 澤 村 正 也
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 准教授 藤 原 憲 秀

学 位 論 文 題 名

Studies on Novel Multifunctional Redox Systems with Chiroptical, Fluorescence, and Surface-modifying Properties

(キロプティカル特性、発光特性及び表面修飾能を有する
新規な多機能型酸化還元系に関する研究)

学位申請論文「Studies on Novel Multifunctional Redox Systems with Chiroptical, Fluorescence, and Surface-modifying Properties」は、近年材料科学の分野で注目され応用例が広がっているエレクトロクロミズム応答系に関するものである。従来のシンプルな応答系に双安定性を組み込んだ動的酸化還元系基盤としながら、その多機能型への展開を目指す際の分子設計の指針を提案し、更にそのプロトタイプの構築を目指した実験を行った。これにより申請者は、ビナフチル骨格の軸不斉の利用によりエキシトンカップリングに基づく強い円二色性が付与されたキロオプティカル応答性を示す分子系、およびジヒドロジベンゾフェナントレン骨格の不斉な発色団に由来する発光応答性を備えた新たな物質開発に成功した。また、リボ酸残基の導入によって、これらの分子をデバイスとして応用する為に必要な表面修飾能の付与にも成功している。以上は構造有機化学および物性有機化学分野において非常に高く評価される成果である。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。