

学位論文題名

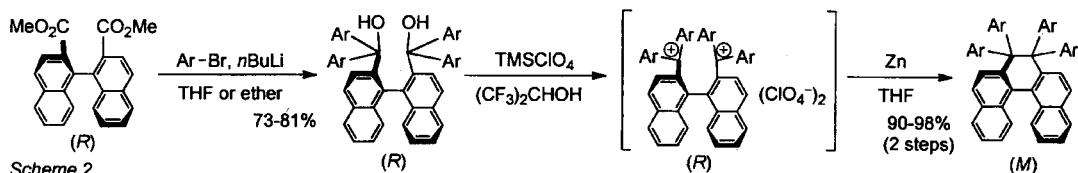
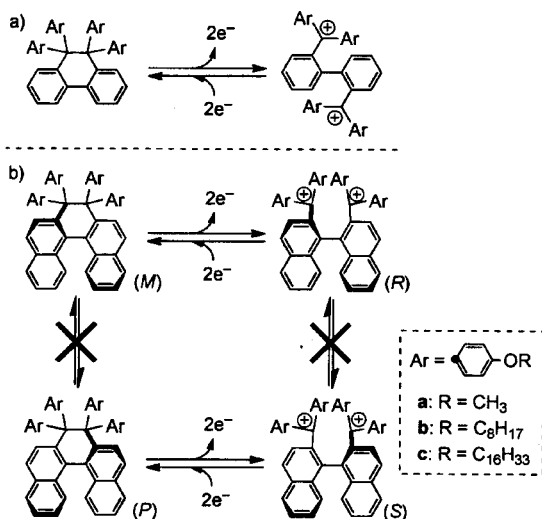
Studies on Multi Response Functions Based on Electrochromic Behavior of Hexaphenylethane-type and Diarylethenyl-type Derivatives

(ヘキサフェニルエタン型誘導体とジアリールエテニル型誘導体のエレクトロクロミズム挙動に基づく多重応答機能に関する研究)

学位論文内容の要旨

外部刺激に対してその物性値を可逆的に変化させる応答性分子は、分子デバイスとして応用できることから多くの研究がなされてきた。例えば、電位の入力に対応して物質の色調が変化する現象はエレクトロクロミズムと呼ばれ、調光材料や表示機能への応用がすでになされている。また、色調の変化に加えて蛍光や円二色性 (CD) スペクトルを出力とする、より高度な応答系も注目を集めているがその成功例は少ない。このような背景のもと、本研究では新たな多重入力、及び多重出力応答を示す酸化還元系の構築を目指した研究を展開した。本論文は、以下の三章で構成されている。

第一章では、ヘキサフェニルエタン (HPE) 誘導体 (スキーム 1a) のビフェニル骨格を立体配置の安定なビナフチル骨格に換えることで CD 活性な系を構築できると考え、キラルな蛍光性発色団であるジヒドロ[5]ヘリセン骨格を有する系について検討を行った (スキーム 1b)。その合成では、まず光学的に純粋なビナフチルジエステルを出発物質とし、アリールリチウムを四重に付加させることでジオール体へと誘導した。得られたジオール体を酸性条件下で脱水し、生じたジカチオン種をそのまま Zn 還元することで、目的とするジヒドロ[5]ヘリセン誘導体を得た (スキ



ーム 2)。立体配置の安定なこれら光学活性体の電気化学応答を調査すると、電位の入力に対して UV/Vis スペクトルのみでなく、蛍光スペクトルや CD スペクトルも変化する多重出力応答を示すことを見出した (図 1)。さらに、長鎖アルキル基を導入したジカチオン塩が極性の

異なる多くの溶媒に可溶となり、このものが興味深いソルバトクロミズム挙動を示すことを明らかにした。溶媒の極性が低くなるほど UV/Vis スペクトルの長波長シフトが認められ、CD スペクトルにおいても極値の長波長シフトが観測された。さらに、低極性溶媒中では A 値が 100 以上も大きくなることを見出した。これにより、電位の入力に加えて溶媒の極性をも入力とする「多重入力ー多重出力型応答分子」の構築を達成した。

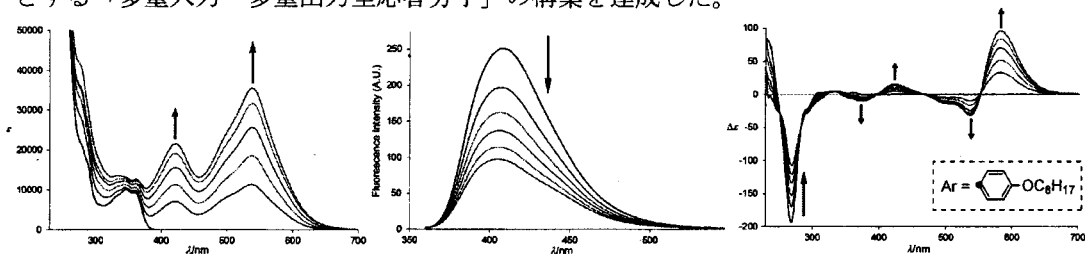


Figure 1. Continuous changes in UV/Vis (left), fluorescence (center), and CD (right) spectra upon electrochemical oxidation in CH_2Cl_2 containing 0.05 M Bu_4NBF_4 as a supporting electrolyte.

第二章では、非対称 HPE 誘導体のフローマイクロ法による効率合成と、分子内不斉誘導に基づく CD 活性を示す酸化還元系の構築を目指して研究を展開した。二つの異なるジアリールメチル基を有する HPE 誘導体において、中間体のカチオンラジカル種が関与する特異な三色クロミズム応答を示すことが以前に報告されている。しかし、ジカチオンの前駆体である非対称ジオールは低収率であり、その興味深い応答系に関するさらなる研究は非常に困難であった。本研究では、フローマイクロ法を適用することで大幅な収率の改善が可能となり、様々な非対称ジオールを高収率で得ることに成功した (図 2)。例えば、一方のジアリールメチル部に点不斉を有するジオール体は 71% の収率で得られ、続く二段階で HPE 誘導体へと導いた。その電気化学応答を調査すると、酸化では無色から紫色へと変化し、続く還元では紫色から青色、そして無色へと戻る三色クロミズム応答を示すことを明らかにした (スキーム 3、図 3)。

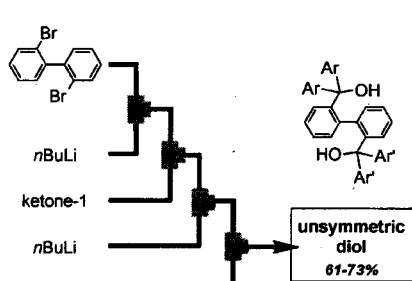
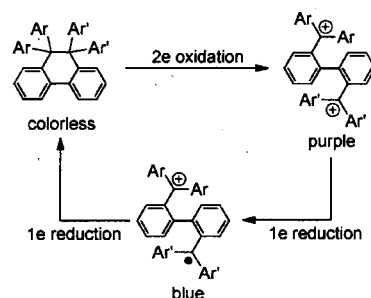


Figure 2.

Ar	Ar'	yield
		73%
		61%
		68%
		62%
		71%



Scheme 3.

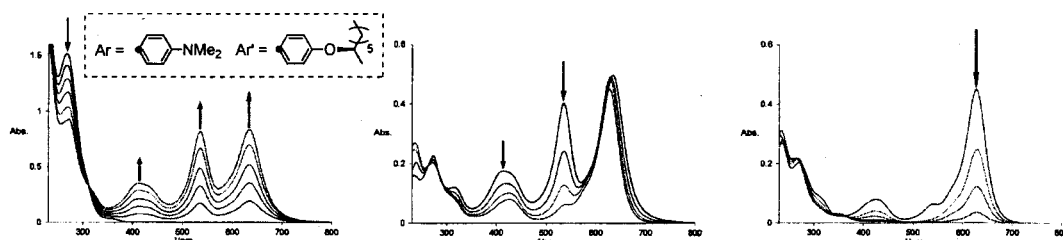
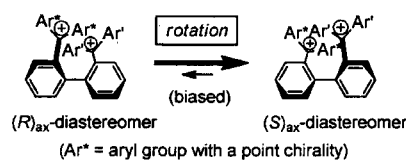


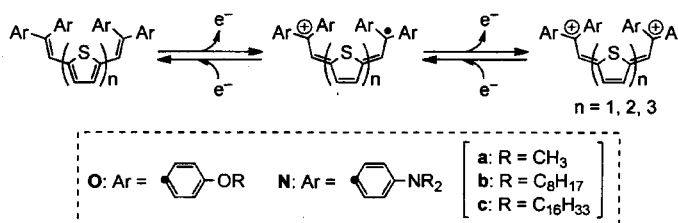
Figure 3. Continuous changes in UV/Vis spectra upon electrochemical oxidation (left) and reduction: stage 1 (center); stage 2 (right) in CH_2Cl_2 containing 0.05 M Bu_4NBF_4 as a supporting electrolyte.

また、点不斉を有するジカチオンにおいて、点不斉が軸不斉へと転写されることでジアステレオ優先性に基づいた CD 活性増幅を示すことを見出した (スキーム 4)。この優先性は π - π スタッキングの程度により変化するため、低極性溶媒中でより大きなコットン効果を示した。



Scheme 4.

第三章では、ジアリールエチニル基を有する π 拡張系に関する検討を行った。本研究では、芳香族性の低いチオフェン環を挿入し、ジカチオンとの可逆な相互変換が可能なエレクトロクロミズム系をデザインした。スペクトル特性や酸化還元特性の fine-tuning のために、チオフェン、ビチオフェン、ターチオフェンの三つの骨格を用い、また電子供与性の置換基としてアルコキシフェニル基(**O**)、あるいはジアルキルアミノフェニル基(**N**)を導入することとした。さらにアルキル基としてメチル、オクチル、ヘキサデシル基を用い、合計 18 種の誘導体について検討を行った (スキーム 5)。目的とする電子供与体は Wittig-Horner 反応により容易に合成でき、黄色ー赤色の固体、またはアモルファスとして収率良く得られた。これらは全て蛍光性であり、その量子収率はチオフェンコアの数とアルキル鎖長に依存することを見出した。また、サイクリックボルタンメトリー測定を行うと、**O** では二段階の一電子酸化波が観測されたのに対し、**N** では一波二電子の酸化波が観測された。電解酸化を行うとどちらも NIR に新たな吸収を生じながらクリーンなエレクトロクロミズム挙動を示し、**N** はより可逆性の高い酸化還元系であることが明らかとなった。また、中性体のみが蛍光を示すため、電位の入力に対して UV/Vis/NIR スペクトルと蛍光スペクトルの二重出力応答を示す系となることを見出した (図 4)。



Scheme 5.

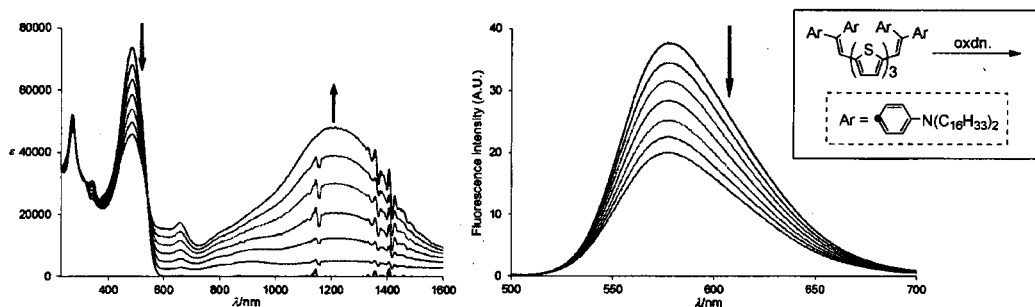


Figure 4. Continuous changes in UV/Vis/NIR (left) and fluorescence (right) spectra upon electrochemical oxidation in CH_2Cl_2 containing 0.05 M Bu_4NBF_4 as a supporting electrolyte.

以上、申請者はエレクトロクロミズム系に新たな出力として蛍光スペクトルや CD スペクトルを組み込んだ「多重出力型応答分子」の構築を達成した。また、これらの応答系は溶媒の極性によって出力が変化するものやアルキル鎖長によって出力強度が増すものなど、より高度な応答系分子になることを明らかにした。

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	谷野圭持
副査	教授	加藤昌子
副査	准教授	藤原憲秀

学位論文題名

Studies on Multi Response Functions Based on Electrochromic Behavior of Hexaphenylethane-type and Diarylethenyl-type Derivatives

(ヘキサフェニルエタン型誘導体とジアリールエテニル型誘導体の
エレクトロクロミズム挙動に基づく多重応答機能に関する研究)

外部刺激に対してその物性値を可逆的に変化させる応答性分子は、分子デバイスとして応用できること興味を集め、近年では更に高度な機能性を持つ分子が注目されている。例えば、電位の入力に対応して物質の色調が変化するエレクトロクロミズム系をもとに、色調の変化に加えて蛍光や円二色性スペクトルを出力とする、多重出力型応答系も開発されているがその成功例は少ない。このような背景のもと、学位申請者はその学位論文 (Studies on Multi Response Functions Based on Electrochromic Behavior of Hexaphenylethane-type and Diarylethenyl-type Derivatives) の中で、新たな多重入力、及び多重出力応答を示す酸化還元系の構築を目指した研究を展開し、多くの実験を元にくつもの優れた系の開発に成功している。

その第一は、立体配置の安定なキラルな蛍光性骨格であるジヒドロ[5]ヘリセンの部分構造が、酸化還元前後で可逆的に形成/分解されるヘキサフェニルエタン型誘導体であり、このものが電位の入力に対して色調ばかりでなく、蛍光ならびに円二色性スペクトルもが変化する多重出力型応答性を示すこと、また酸化状態での可視部の吸収や円二色性スペクトルは、溶媒極性に伴って変化することを見出している。続いて、フローマイクロ法を駆使して合成可能になった非対称型ヘキサフェニルエタンをモチーフとした研究、更には、オリゴチオフェン骨格にジアリールエテニル部が連結したビオレンーシアニンハイブリッド型化合物の研究を行い、それぞれが多重応答機能を獲得した新規な応答系になることを実証している。本論文の一部は既に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員は著者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。