



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Novel Bis(spiroacridan)-substituted Dihydrophenanthrene Derivatives: Structural Features and Development toward Memory Units Based on Dynamic Redox Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	和田, 和久
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11148号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53933
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazuhisa_Wada_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 和田 和久

学 位 論 文 題 名

Novel Bis(spiroacridan)-substituted Dihydrophenanthrene Derivatives: Structural Features and

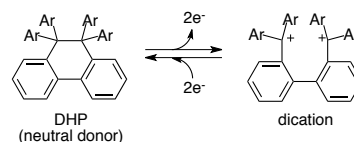
Development toward Memory Units Based on Dynamic Redox Properties

(新規なビス（スピロアクリダン）置換ジヒドロフェナントレン誘導体：構造的特徴と動的酸化還元挙動に基づくメモリーユニットへの展開）

9,9,10,10-テトラアリアルジヒドロフェナントレン（DHP）

は，酸化還元に伴い， C^9-C^{10} 結合が可逆的に切断/形成され，対応するジカチオンと相互変換される．これは，一般の有機酸化還元系にはみられない挙動であり，動的酸化還元挙動とよばれる（スキーム 1）．また，この酸化還元前後での大きな構造変化により，中性体である DHP の酸化電位と酸化体であるジカチオンの還元電位は大きく分離し，高い電気化学的雙安定性を示す．また，構造的特徴として，DHP はかさ高い 4 つのアリアル基間の立体反発を解消するため，ビフェニル部位が大きくねじれた構造をとり，また，9,10 位に 1.6 Å 以上の通常よりも長い炭素-炭素結合をもつ．本研究では，これらの DHP 誘導体の特徴に基づき，DHP 骨格の遠隔位の置換基が C^9-C^{10} 結合長に及ぼす立体効果の解明，そして，動的酸化還元挙動に基づく新たなメモリー分子の開発を目指した研究を展開した．なお，DHP 上の酸化還元部位としては，系統的な合成の容易さやジカチオンの安定性を考慮し，*N*-メチルアクリダン/アクリジニウムを選択した．

Scheme 1



第一章では，DHP 骨格のベイ領域に導入した置換基の立体効果による C^9-C^{10} 結合の伸長について調査を行った．DHP 骨格は C^9-C^{10} 結合周りの立体障害によりねじれた構造をとり， C^9-C^{10} 結合が通常よりも長い値であるが，別の要因を加えることによって DHP 骨格をのねじれをさらに増大させることができれば， C^9-C^{10} 結合が引き伸ばされると予想した（図 1）．そこで，ベイ領域に種々の置換基を導入し，置換基どうしの立体反発による DHP 骨格のねじれの増大と，それによる C^9-C^{10} 結合長の伸長性を調査した．実際に合成した DHP 誘導体の

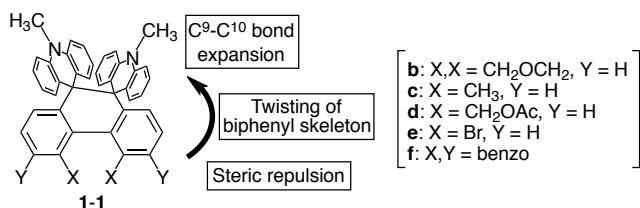


Figure 1.

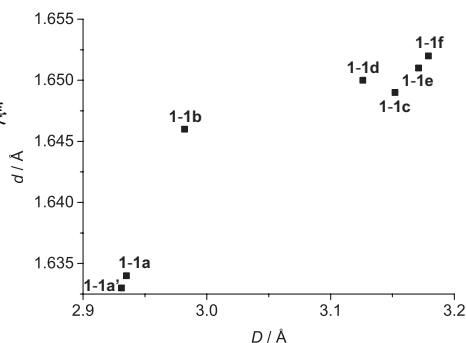
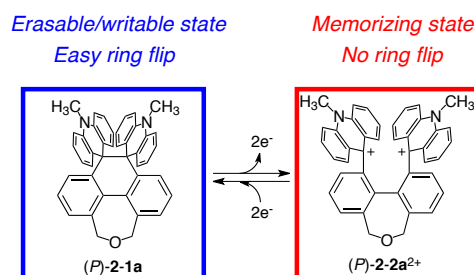


Figure 2. Scattering plot of C^4-C^5 distance (D) vs. C^9-C^{10} bond length (d) determined by low-temperature X-ray analyses

X 線結晶構造解析により、置換基のかさ高さを反映する C^4 -- C^5 間距離に加え、ビフェニル部位周辺のねじれ角は C^9 - C^{10} 結合に対して明確な正の相関を示し (図 2), 予想通り, 骨格のねじれによる C^9 - C^{10} 結合の伸長が確認された. また, これは, C^4 , C^5 位の置換基の立体反発の効果が骨格のねじれを通じて遠隔位にある C^9 - C^{10} 結合に及ぶことを示しており, DHP 骨格における遠隔立体効果の存在を示すものである.

第二章では, DHP 骨格のらせん性に着目し, キラリティの形で情報の記憶が可能なキラルメモリー分子の開発を行った. DHP 骨格に適切な 7 員環構造を縮環させた **2-1/2-2²⁺** は, 中性状態で容易に環が反転し, らせん性に基づく立体配置の情報が消去される一方, 酸化してジカチオンとすると環反転が進行しなくなり, 立体配置の記憶が可能と予想した (スキーム 2). 実際に VT-NMR と円二色性 (CD) スペクトル変化から, らせん反転の障壁を決定し, **2-1a**

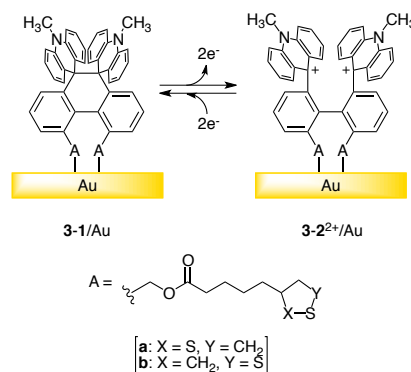
Scheme 2



が $\Delta G^\ddagger = 12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, **2-2a²⁺** が $\Delta G^\ddagger > 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり, **2-1/2-2²⁺** が実際にこのキラルメモリーユニットとしての挙動を示すことを確認した. さらに, この挙動は, メモリーの消去過程の観測によっても確認した. すなわち, 光学活性体として合成した (*M*)-**2-2a²⁺** を電解還元, 続いて再酸化し, 挙動を UV-Vis, 蛍光, CD スペクトルで追跡したところ, 初期状態においてジカチオンに記憶された立体配置の情報が還元によって消去されたことを示す結果が得られた. このようにして本章では, 目的としたキラルメモリーユニットの構築に成功した.

第三章では, DHP 骨格に基づく動的酸化還元系を金表面上に固定化し, 金表面上で酸化還元を行うことが可能な系の構築を目的として, 金電極表面に固定化が可能な酸化還元系の構築を行った. 金表面へのアンカー部位として, ジスルフィド結合をもつリポ酸エステルを選択した (スキーム 3). また, リポ酸エステルに存在する不斉点による異性体の生成の影響を除くため, 不斉点をもたない異性体であるイソリポ酸エステルについても検討した.

Scheme 3



合成した中性体 **3-1a,b** について, 金(111)単結晶電極への修飾を行い, サイクリックボルタメトリーと表面 IR スペクトルの測定を行った. その結果, **3-1a,b** は実際に金表面上への修飾と, 表面上での酸化還元が可能であることを確認した (図 3). 観測された酸化還元ピークから, これまでの動的酸化還元系とは異なり, このものは金表面上へ固定化することにより, 電気化学的安定性の低下が見られることが明らかとなった.

以上のように, 本研究において申請者は, DHP 骨格の様々な誘導体化により, 遠隔立体効果による C^9 - C^{10} 結合の伸長, キラルメモリー分子の開発, 金表面上への酸化還元系の固定化といった様々な機能化を実現した.

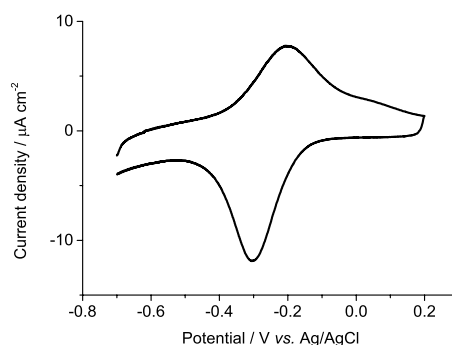


Figure 3. Cyclic voltammogram of **3-1a/Au(111)** in 0.1 M NaClO_4 aqueous solution at scan rate of 100 mV s^{-1}