HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Dynamic Redox Behavior of Hexaphenylethane-type and Diarylethenyl-type Electron Donors Containing the Perfluorobiphenyl Skeleton [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	玉置, 瞳美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12323号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61839
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hitomi_Tamaoki_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　玉置　瞳美

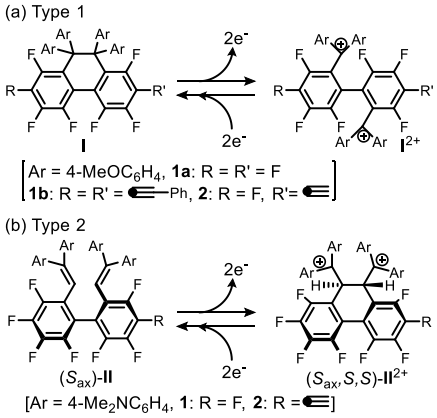
学 位 論 文 題 名

Studies on Dynamic Redox Behavior of Hexaphenylethane-type and Diarylethenyl-type Electron Donors Containing the Perfluorobiphenyl Skeleton

（パーフルオロビフェニル骨格を有するヘキサフェニルエタン型及びジアリールエテニル型電子供与体の動的酸化還元挙動に関する研究）

近年、外部刺激に対して物性値を可逆に変化させる応答性分子が注目を集めている。中でも、外部刺激として電位を利用したエレクトロクロミズム系は、自動車の防眩ミラーや航空機のスマートウインドウなど、調光材料として広く利用されており、大面積化が容易であることや省エネルギーであることから、電子ペーパーへの応用などに注目されている機能性材料である。このエレクトロクロミズム系は、紫外可視吸収（UV-Vis）スペクトルの変化を基本とするが、さらに最近では、複数の出力を与える多重出力型応答系も知られ、例えば、エレクトロキロプティカル系は紫外可視の他に円二色性（CD）スペクトルも変化する系である。

当研究室では、このようなエレクトロクロミズム系の構築に際して、電子移動によって可逆なC-C結合の形成および切断を生じて、動的な構造変化を伴い、分子が酸化および還元される動的酸化還元（*dyrex*）系が有効であることを見出してきた。それは、ほぼ同時に二電子移動が生じるために反応活性なラジカル種の濃度を低く抑え、また電気化学的双安定性を有するからである。この性質は、将来的に１分子が１ビットとして働くような単一分子メモリへの展開を期待できる。このような *dyrex* 系は主に２つのタイプに分類でき、酸化に際して環内の結合が切断されて電荷が生じるもの（Type 1）と、酸化に際して新たに環構造を形成しながら環の外側に電荷が生じるもの（Type 2）である（Scheme 1）。

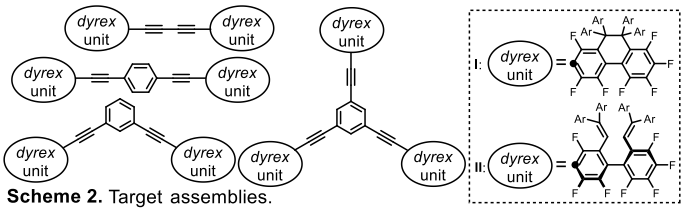


Scheme 1. Two type of *dyrex* units.

一方で、可逆な電子授受の可能な酸化還元骨格を複数有する分子では、それらの構成ユニットそのものに比べて多様な酸化状態をとることができ、またその状態の特性は、構成ユニットをつなぐスペーサーや連結様式によって制御することができる。例えば、強い電子供与能を有し、２段階の一電子酸化を受けるテトラチアフルバレン（TTF）はを互いに近接可能な様式で連結すると、荷電状態によって引力的な分子内の電荷移動相互作用や構成ユニットを離すような斥力が働き、単量体にはない特性が引き出されている。

以上のような背景のもと、電気化学的双安定性や二電子移動を特徴とする *dyrex* 系分子をスペーサーを介して複数連結した化合物の、多段階電子移動挙動や多価カチオン種の生成に興味を抱いた。これは *dyrex* 系で初めての試みであり、オリゴマーへの展開が可能となれば、大きな構造変化という *dyrex* 系の特徴を利用した分子骨格のねじれによる共役長のスイッチングや、また電気化学的双安定性の特徴を利用した n 個のユニットからなる分子で１分子 n ビットの記憶素子への展開が期待できると考えた。

分子設計としては、既存のビフェニル骨格を有する *dyrex* 系において、ビフェニル部の水素をすべてフッ素置換した化合物をユニットとしてそれぞれ設計した。このフッ化芳香環の利点としては、フッ素の芳香族求核置換（S_NAr）反応を利用することで、骨格構築した後からの修飾が可能であることや、またフッ化芳香環の結晶中でのパッキングの特徴から、分子サイズを大きくしていった際にも十分な溶解性が期待できることにある。フッ素が電子求引性であるためフッ化芳香環を有する電子供与体の例は少ないが、*dyrex* 系供与体ではフッ化芳香環の発色団に与える影響が、骨格のねじれや sp^3 炭素生成によって最小限に抑えられると期待される。一方で、H と F の原子半径、C_6H_6 と C_6F_6 の四極子モーメントの違いにより、フッ素導入によって新たな特性が付与される可能性もある。また、*dyrex* 部分をつなぐ連結スペーサーとしては、ユニット同士の分子内会合を防ぐ剛直なジイン、それにパラフェニレンが挿入されたもの、そのメタフェニレン異性体、また 1,3,5 の位置で 3 つの dyrex ユニットを連結したものを設計した（Scheme 2）。



Scheme 2. Target assemblies.

第一章では、フッ素化したビフェニル骨格を有するタイプ 1 の *dyrex* ユニットとその連結体の *dyrex* 挙動についてまとめた。まず、フッ化芳香環を導入しても十分な電子供与性を持ち、対応するジカチオンも安定に単離できることを確認した。その *dyrex* 挙動は、サイクリックボルタンメトリー（CV）法および電解酸化によって調査され、フッ素のないノンフルオロ体と同様にエレクトロクロミズム挙動を示した。また、*dyrex* ユニットの S_NAr 反応は望み通り進行し、ビフェニル長軸方向にπ共役を拡張した **I1b** では、その電解酸化において特有のスペクトル変化が UV 領域に見られ、共役長のスイッチングが確認できた（Figure 1）。最後に、S_NAr 反応でエチニル基の導入を行い、グレーサーもしくは薗頭カップリング反応を適用して、連結化合物の合成に成功した。これらは複数の *dyrex* 骨格を持つ初めての化合物群であり、分子量が 1500-2300 程度と大きいにもかかわらず良好な溶解性を示した。これらは、基本の *dyrex* ユニットと同様に等吸収点を持つエレクトロクロミズム挙動を示し、連結されたユニットはほぼ同時に酸化され対応する多価カチオン種を生じることが確認できた。

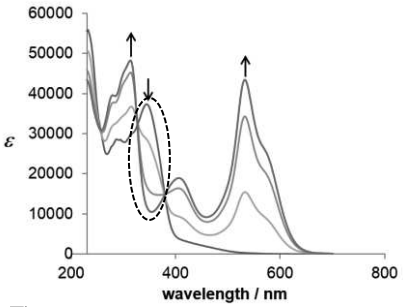
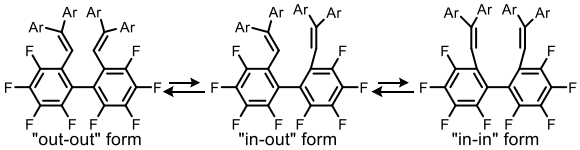


Fig 1. UV-Vis spectral changes upon oxidation (60 μA) of **I1b** (17.0 μM) every 5 min in MeCN.

第二章では、フッ素化したビフェニル骨格を有するタイプ 2 の *dyrex* ユニットとその連結体の *dyrex* 挙動についてまとめた。これは、十分な電子供与性を持つだけではなく、ベイ領域のフッ素とジアリールエテニル基との立体障害により、軸不斉の立体配置が安定化され骨格のねじれに基づくキラリティに関連した出力を取り出せる応答系である。立体配置の安定性は、光学活性体の単離、*dyrex* 挙動の調査、カップリング反応条件に十分に耐えるもので、光学的に純粋な化合物群の挙動調査を可能とした。また、基本骨格となる **II1** の結晶構造解析では、対応するノンフルオロ体の場合とは異なり、2 つのジアリールメチレン基が内側に折りたたまれた構造を確認した（Scheme 3, in-in 型）。この溶液中における配座の知見を得るため、MacroModel による配座探索、VT-NMR、DFT 計算を行うと、ノンフルオロ体の結晶構造と類似のジアリールエテニル基が 2 つ外側に向いた out-out 型の配座が最安定構造であり、準安定構造として in-in 構造の他に in-out 構造の存在が示唆された。酸化される際は、最も安定な配座である out-out 型から立体特異的に閉環反応が進行することも確認できた。また S_NAr 反応によるエチニル基の導入も可能で、種々のカップリング反応により連結化合物の合成に成功した。これらの *dyrex* 挙動は、UV-Vis だけではなく CD スペクトルも変化させるエレクトロキロプティカル応答を示し、中性体と対応する多価カチオン種がほぼ直接相互変換する系であることが確認できた。また、テトラカチオン体の単離にも成功した。

以上本論文は、予想されるフッ化芳香環の難点を克服しながら、複数の電子供与性 *dyrex* ユニットを連結する方法を確立し、将来分子エレクトロニクス分野で注目される分子の開発への道を拓いたものと確信する。



Scheme 3. Three conformations in **II1.** [Ar = 4-$Me_2NC_6H_4$]