



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 玉置 瞳美

審査担当者	主査	教授	澤村 正也
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	特任教授	原 正治
	副査	教授	谷野 圭持

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)

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のうち、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は、現在調光材料として広く用いられている。近年では、色調の変化に加えて円二色性スペクトルなどをも出力とする、多重出力型応答系も開発されている。その研究の中で最近、電子移動に際して可逆な C-C 結合の形成および切断を生じるような動的な構造変化を伴う動的酸化還元 (dyrex) 系の有効性が示されてきた。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。

このような背景のもと、学位申請者はその学位論文の中で、これまで前例のない複数の dyrex ユニットが含まれる分子を設計して研究を展開した。物質創成に関しては、分子にフッ素化したビフェニル骨格を組み込むことで SNAr 反応性を付与し、dyrex 骨格構築が完了してからの分子変換を可能とした。また様々な遷移金属触媒を用いるカップリング反応を駆使することで、dyrex 骨格を損なうことなく、剛直なリンカーで連結された dyad 及び triad 型電子供与体の合成単離に成功した。酸化還元特性やクロミズム応答の調査から、中性子供与体並びに多価カチオン種における dyrex ユニット間相互作用を見積もり、構造-物性相関についての知見を得るとともに、多価カチオン種の単離にも成功した。また、光学活性な dyrex 骨格を合成中間体として創製した dyad, triad では、円二色性スペクトルの劇的な変化を伴う多重出力型応答挙動を観測した。

以上のように申請論文は、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 ユニー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である。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。