HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Control of Various Physical Properties Using Structural Changes of Redox Active Aromatic Amines [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	能條, 航
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14256号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79560
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wataru_NOJO_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　能條　航

審査担当者	主査	教授	澤村 正也
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	谷野 圭持
	副査	特任教授	及川 英秋
	副査	准教授	仙北 久典

学 位 論 文 題 名

Control of Various Physical Properties Using Structural Changes of Redox Active Aromatic Amines
（芳香族アミンの酸化還元に基づく構造変化を利用した多彩な物性制御に関する研究）

学位申請者 能條航の学位論文では、分子エレクトロニクスの分野のさらなる発展を目標とし、芳香族アミンを用いる、構造変化で物性の制御を行う、という 2 点を分子設計の指針として掲げて実験研究がおこなわれた。また、研究対象としては主にディスク形状の芳香族アミンが選択され、電子授受に際して分子構造の変化が起こるように設計された一連の分子について、その合成、電気化学―スペクトル特性調査が行われている。本学位論文は 3 章から構成されており、第 1 章で本研究の背景および目的について述べられている。

第 2 章で申請者は、酸化還元活性骨格が非共役的に連結したオリゴマーについて、選択的に Mixed-valence な多価陽イオン種が生じる原理を提案しそれを実証した。即ち、π 拡張型ディスク形状芳香族ジアミンが酸化に際して、2 分子で陽電荷を 1 つ共有するパイマーと呼ばれる状態を取り得ることに着目し、それに適した連結部位（スペーサー）をスクリーニングによって選抜した後、そのスペーサーによって最大 6 つまで連結したオリゴマーをそれぞれ純粋に有機合成した。これらは中性状態ではジアミン骨格同士に相互作用は存在しないものの、連結されたジアミンユニットの数 (n) の半分にあたる n/2 電子酸化された状態に特異な安定状態を持つことを電気化学測定から明らかにし、それが、ジアミンユニット間の相互作用の発現によることを示唆した。近赤外領域の吸収スペクトルから、その安定状態では、オリゴマー分子が折りたたまれた構造に変化することで、n/2 個の陽電荷が n 個のジアミンに非局在化することを示した。さらに、テトラマーの n/2 酸化状態を安定な塩として単離し、その X 線構造解析を行うことで、折りたたみ構造になっていることと、各ジアミンが部分酸化状態（+0.5 価）になっていることを示した。この結果は、酸化還元活性骨格が最適なスペーサーで連結されたオリゴマー/ポリマーにおいて、Mixed-valence な電子状態に基づく新たな機能を引き出す初めての手法の開発に成功したという点で、特筆すべき成果である。

第 3 章で申請者は、より分子エレクトロニクスという観点から研究を実施し、分子膜形成能を付与した分子の設計と合成により、分子ダイオード/分子ジャンクションに応用可能な分子群を開発した。即ち、ディスク形状の芳香族アミンを電供与性骨格に、ニトロフルオレノンを受容性骨格として持ち、合せて環状ジスルフィド部位を組み込んだ分子の合成に成功した。この化合物については、分子膜の形成や整流作用の検討を通じて、整流作用に温度依存性が存在するなど、従来に検討されてきた化合物には無い新たな物性が観測されている。また、この測定に使用されている、分子膜の両面に電極を持つデバイスは分子ジャンクションと呼ばれるものであり、申請者は次に電位に応答してその電導性の変化する分子ジャンクションを新たに設計し、その開発に利用可能な分子群の設計と合成を行った。具体的には、ジアリールエテニルビフェニル型の酸化還元対に環状ジスルフィド部位を分子内に組み込んだ分子が設計され、効率的な合成ルートの開発により種々のアミノ基が置換された一連の誘導体の供給に成功している。

以上のような本学位論文の内容は、構造有機化学の分野における大きな進歩をもたらすものであり、博士 (理学) の授与にふさわしいものであると認める。