



Title	Development of Unique Switching Systems Based on Multifunctional Hydrocarbons with Dibenzo-Fused Seven-Membered Rings [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	林, 裕貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15401号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89570
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HAYASHI_Yuki_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 林 裕貴

学位論文題名

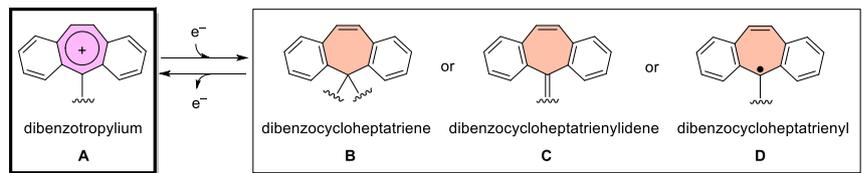
Development of Unique Switching Systems Based on Multifunctional Hydrocarbons with Dibenzo-Fused Seven-Membered Rings

(ジベンゾ縮環型七員環骨格をもつ多機能性炭化水素に基づく特異なスイッチングシステムの開拓)

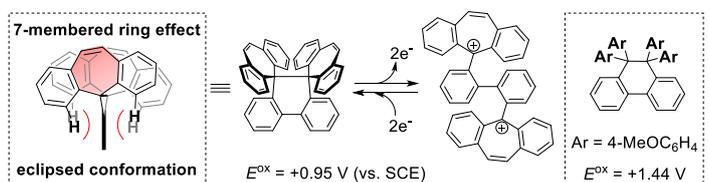
本学位論文は四章で構成されており、第一章では本研究の背景および目的について述べた。安定な π 共役炭素骨格は、有機分子の立体構造と物性の根幹をつかさどる重要な構成要素である。それらの色調、発光、磁性等の特性は、適切な分子設計によって自在に変調可能なため、機能性材料の開発において非常に魅力的である。特に芳香族性は、これらの特性に最も大きな影響を与えるものの一つであり、Hückel によってこの概念が提唱されて以来、ベンゼン環だけでなく様々な芳香族骨格が構築され、有機化学が飛躍的に発展してきた。特に、非ベンゼン系芳香族骨格としての性質が野副によって初めて示されたトロピリウムはその代表例であり、カルボカチオンは通常不安定であるにもかかわらず、 6π 電子系の芳香族安定化によってカチオン性色素骨格として安定に取り出すことができる。一方、炭素七員環骨格は、トロピリウムカチオンだけでなくその中性状態も魅力的である。置換様式に応じていくつかの構造をとることができ (スキーム 1)、例えば、閉殻構造であるジベンゾ縮環型七員環骨格 **B** や **C** は、その適度な剛直性によって複数の安定構造や歪みを導入することができるため、 π 共役炭素骨格に新たな立体的・電子的特性を付与する目的で用いられてきた。しかし、炭素七員環骨格のカチオンとその中性状態の可逆な酸化還元相互変換は実現されてこなかった。そこで本学位論文研究では、これらが持つユニークな幾何学的・電子的特性を引き出すことが可能な酸化還元系を構築し、これまでに実現されてこなかった物性および機能を創出した。第二章では **A** と **B** 間の、第三章では **A** と **C** 間の、第四章では **A** と **D** 間、および **A**、**C**、**D** の 3 つの状態間のクリーンな相互変換に基づき、中性体のフロンティア軌道準位を緻密な分子設計によって調節することで、酸化電位の制御および複数状態間のスイッチングを純粋な炭化水素のみで実現した。

第二章では、代表的な酸化還元系分子であるテトラアリアルジヒドロフェナントレン (DHP) 骨格に着目し、2 つの骨格 **B** を導入した新規 DHP 誘導体について述べた (スキーム 2)。これまでに報告されてきた DHP 誘導体と異なり、骨格 **B** を導入したものは DHP 骨格が平面に固定され、中央

Scheme 1. Rexox interconversion of dibenzo-fused seven-membered ring skeletons.



Scheme 2. Strong electron-donating ability attained by an eclipsed structure of the seven-membered rings.

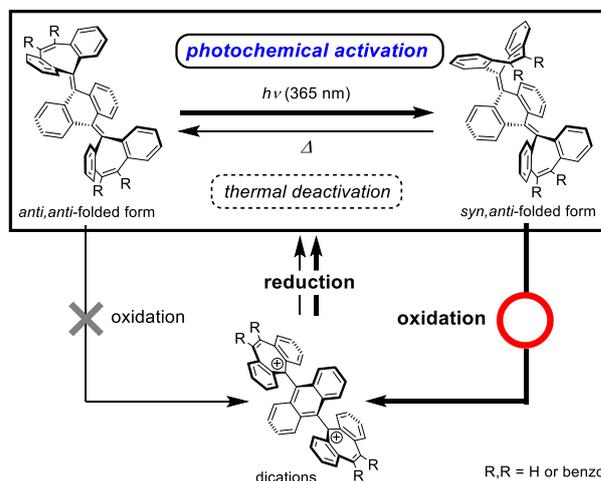


第二電位は、代表的な酸化還元系分子であるテトラアリアルジヒドロフェナントレン (DHP) 骨格に着目し、2 つの骨格 **B** を導入した新規 DHP 誘導体について述べた (スキーム 2)。これまでに報告されてきた DHP 誘導体と異なり、骨格 **B** を導入したものは DHP 骨格が平面に固定され、中央

の σ 結合周りが重なり形窩座をとることを明らかにした。その結果、 σ 軌道と骨格 **B** の π 軌道が効果的に相互作用（スルーボンド相互作用）し、炭化水素骨格であるにもかかわらず HOMO 準位の劇的な上昇を明らかにした。すなわち、酸化電位 (E^{ox}) は CH_2Cl_2 中で +0.95 V であり、この値は電子供与性の 4-メトキシフェニル基を有する DHP 誘導体 ($E^{\text{ox}} = +1.44$ V) よりもはるかに低く、非常に酸化されやすいといえる。また対応するジカチオンを安定に単離し、炭化水素のみから成る分子として、クリーンかつ可逆なエレクトロクロミズム（無色⇄赤色）を実証した。

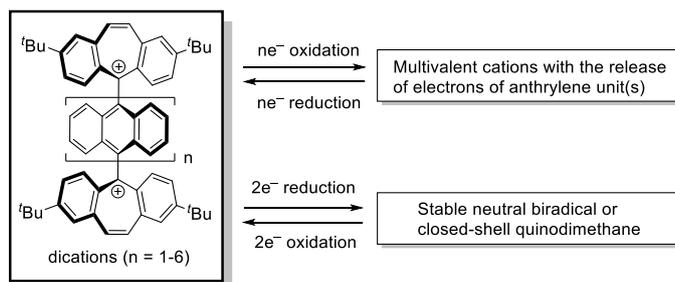
第三章では、2つの骨格 **C** を $\text{C}=\text{C}$ 結合を介して導入した新規アントラキノジメタン誘導体について述べた（スキーム 3）。中央のアントラキノジメタン骨格と骨格 **C** は大きな立体障害により平面から逸脱した folded 型構造をとっており、2種類の立体配置異性体を単離することでその構造を明らかにした。また、これら異性体間で、光と熱による定量的かつクリーンな相互変換の進行を見出した。*syn,anti*-folded 型は *anti,anti*-folded 型よりも酸化されやすいことが明らかになり（ $\text{R}=\text{H}$: $\Delta E = 0.12$ V; $\text{R,R}=\text{benzo}$: $\Delta E > 0.5$ V in CH_2Cl_2 ）、異性体混合物を用いた場合でさえも、*syn,anti*-folded 型の選択的な酸化によるジカチオンの定量的な単離と *anti,anti*-folded 型の定量的な回収が可能なることを実証した。本研究は光/熱異性化に基づいて酸化特性の ON/OFF 制御を実現した最初の例である。

Scheme 3. Complete ON/OFF switching of oxidation properties triggered by light/heat.



第四章では、巨大なオリゴ（9,10-アントリレン）骨格の電子的特性を解明するため、1~6 個の 9,10-アントリレンユニットを2つのトロピリウムカチオン（骨格 **A**）でエンドキャップした一連のジカチオンについてまとめた（スキーム 4）。これらは、巨大かつカチオン性炭化水素骨格であるにもかかわらず、有機溶媒への十分な溶解性と高い安定性を兼ね備えている。これにより、最大で8つの平面 14π 電子ユニットが連結した場合（ $n = 6$ ）でも X 線解析によって構造を決定することができた。固体、溶液の両状態で、隣接するユニット間ではほぼ直交したねじれ構造をとっていることを見出し、ユニット間の電子的相互作用が起きないことが示唆された。その結果、さらなる酸化による多価カチオンの可逆的な形成が可能となり、それぞれのアントリレンユニットからの電子の放出に対応する段階的な酸化過程が観測され、これまで調査が不可能だったオリゴアントリレンの電子的特性を初めて明らかにした。これらのジカチオンの 2 電子還元により、アントリレンユニットが 1 個の場合、第二章と同様の骨格 **C** を持つ folded 体が得られ、アントリレンユニットが 3~6 個の場合、骨格 **D** を持つ開殻種が安定に単離された。一方、アントリレンユニットを 2 つもつ誘導体からは、骨格 **D** を持つ開殻種が準安定種として定量的に得られ、加熱により最安定な folded 体へと変換された。この際の劇的な酸化電位の変化は、これまでに報告された中で最大である（ $\Delta E = 1.32$ V in CH_2Cl_2 ）。また、これら全ての中性体（骨格 **C** および **D**）を酸化すると元のジカチオンが定量的に再生されたことから、アントリレンユニット数の選択によって、色調、磁気特性、酸化特性を自在に制御可能な一連の分子スイッチを構築した。

Scheme 4. Dications with one to six anthrylene units enabling both reversible oxidation and reduction.



以上、本学位論文では炭素七員環骨格を利用した精密な設計に基づく分子構築および機能付与を実現した。特に、『Cation-capped orthogonal approach』による分子設計は、次世代機能材料の開発への重要な指針として期待される。