



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Synthesis of Novel Organic Cations and Exploration of Their Functions by an Effective Incorporation of Main-Group Elements [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	鄭, 樹基
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15866号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92337
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	CHONG_Su-Gi_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 鄭 樹基

学位論文題名

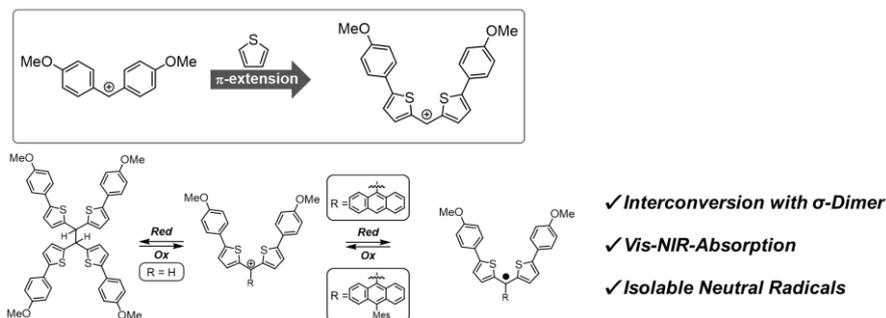
Studies on Synthesis of Novel Organic Cations and Exploration of Their Functions
by an Effective Incorporation of Main-Group Elements

(効果的な典型元素導入による新規有機カチオン種の合成および機能開拓に関する研究)

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。有機カチオン種は、中性有機化合物と比較して特異な物性を示すため、多様な機能開拓が報告されている。有機カチオン種を大きく分類すると、典型元素を主としたヘテロ元素中心カチオンと炭素中心カチオンに分けられる。ヘテロ元素中心カチオンは一般に高い安定性を有し、種々の応用がなされている。特に π 共役化合物においては、窒素ドープグラフェンの部分骨格として、共役系内部の第4級 sp^2 炭素を第4級窒素カチオンに置換したアゾニア芳香族化合物の合成および機能開拓が報告されている。これらはカチオン性窒素導入に基づき効果的な電子状態の変調をもたらす一方で、既存の合成法では主として6員環のみからなる共役系に限られている。そのため、5員環が縮環した骨格や高度に歪んだ骨格を有するアゾニア芳香族化合物の報告例は極めて乏しく、その機能は未開拓である。また、炭素中心カチオンは一般に不安定であることが知られているが、カチオン中心への芳香環の置換による共鳴効果によって安定化することで単離される。ヘテロ元素中心カチオンとは異なり、正電荷が分子全体を広く非局在化するためVis-NIR領域で光吸収を示すことが特徴である。とりわけ、その色調変化を酸化還元によって制御するエレクトロクロミズム系においては、二つのシアニンユニットを π 共役系に組み込んだシアニン/ピオレンハイブリッド系が基本的な設計理念として挙げられる。ここで、一つのシアニンユニットのみから成る有機酸化還元応答系は対応する中性ラジカル種の不安定さ故に達成されておらず、その指針となる分子設計戦略も示されていない状況である。本学位論文の第二章では、シアニンユニットへのチオフェン環導入を利用した設計戦略により、一つのシアニンユニットのみから成るエレクトロクロミズム系を初めて実現した。第三章および第四章では独自開発したキノリン類およびフェニルピリジン類の酸化的閉環反応に基づき、5員環を含む電子受容性 π 共役系の構築とドナー・アクセプター (D-A) 型有機色素への展開および高度に歪んだカチオン性超混雑エチレン類の機能開拓についてまとめた。

第二章では、代表的なシアニンユニットである4,4'-ジメトキシフェニルメチリウムに対して、チオフェン環を挿入する π 拡張戦略によって設計した2級/3級カチオンの合成・単離・酸化還元挙動について述べた。9-アントリル基による速度論的保護に加えて、共役系の拡張に伴いカチオン種のみならず対応する中性ラジカル種も熱力学的に安定化され、モノラジカルが定量的に単離された。一方、9-アントリル基による速度論的保護のない2級ラジカルは定量的に σ -ダイマーを与えた。これら中性種から元のカチオンへの酸化は高収率で進行し、酸化還元に伴う劇的な色調変化は光吸収測定によっても観測された。すなわち、チオフェン環の効果的な導入により、一つのシアニンユニットのみでも、モノカチオン \rightleftharpoons モノラジカル、モノカチオン \rightleftharpoons σ -ダイマーから成る二種類のエレクトロクロミック応答を実現可能であることを初めて実証した (スキーム1)。

Scheme 1. Electrochromic Systems Consisting of Only One Cyanine Unit.



Scheme 2. Synthesis of D-A Type Dye with Cationic Aza-doped Acenaphthylene

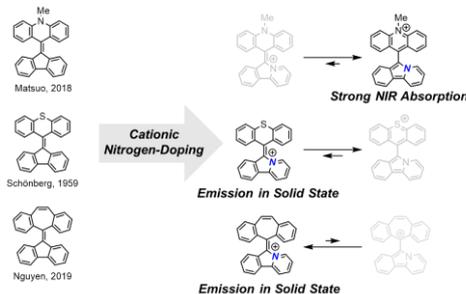


第三章では、電子受容性多環芳香族炭化水素の一つとして知られるアセナフチレン骨格に、カチオン性窒素を導入する手法の開発および D-A 型有機色素のアクセプターユニットとしての展開について述べた。従来のアゾニア芳香族化合物

の合成法は、主としてキノリジニウム環を中心とした 6 員環のみから成る骨格を与える。電子供与性基を置換することで、アゾニア芳香環の高い電子受容性を利用した D-A 型色素への応用が図られているが、その吸収帯は最大でも可視領域にとどまっている。一方、5 員環が縮環したピラシレンやアセナフチレンは多環芳香族炭化水素の中で π 電子受容性が比較的高い骨格として知られるため、そのカチオン性窒素導入体は極めて高い π 電子受容性を示すと考えられる。そこで、キノリン誘導体の二電子酸化に基づく変換反応を新たに開発し、アセナフチレン骨格へのカチオン性窒素導入およびドナーユニットとの連結を二段階で達成した (スキーム 2)。合成した D-A 型有機色素は、カチオン性アザアセナフチレンの高い π 電子受容性に立脚した長波長吸収を示し、最大で 1000nm を超える NIR 吸収を実現した。これは、従来のアゾニア芳香環型アクセプターユニットを超える受容性によるものである。さらに、興味深い溶媒依存性を見出したことに加えて、クリーンなハロクロミズム挙動を明らかにした。

第四章では、高歪み分子の一つである Bis(tricyclic) Aromatic Ene (BAE) に着目し、骨格内部へのカチオン性窒素の導入法の開発およびカチオン種の機能開拓について述べた。従来のアゾニア芳香環構築法では、主に 6 員環のみから成る平面性の高い骨格の形成に限られ、特に歪みを有するものに関してはカチオン性含窒素ヘリセン類の合成にとどまっていた。一方、歪みを有する π 共役分子は一般的な π 共役分子とは異なり、ユニークな物性を示すことが知られる。特に BAE 類は、二重結合周りの立体障害に起因して歪んだ折れ曲がり構造 (folded) あるいは捻じれ構造 (twisted) 構造を形成し、それぞれの骨格に起因した電子的特性、光学的特性を示し、クロミック材料への応用も図られている。そこで、フェニルピリジン誘導体の二電子酸化に基づく変換反応を新たに開発し、既存の中性 BAE 類に対するカチオン性窒素導入を実現した。得られたカチオン性 BAE 類は、アザフルオレニリデンユニットの対となる三環式骨格の架橋部位の電子供与性および嵩高さによって、folded 構造あるいは twisted 構造をとることを見出した (スキーム 3)。加えて、単結晶 X 線構造解析、UV-Vis-NIR 吸収測定および蛍光測定により、その構造的特性および光学的特性を明らかにした。特に、カチオン性 BAE 類では、folded 構造と twisted 構造でカチオン中心の位置が大きく違うことを明らかにし、本研究は骨格の変化に付随して分子内の正電荷が移動する新たなクロミック分子の設計指針の開発に寄与するものと考えられる。

Scheme 3. Cationic Nitrogen-Doping into BAEs



以上、本学位論文では既存の π 共役骨格への効果的な典型元素導入を実現し、有機カチオン種の共役系の拡張および高い電子受容性骨格に基づく光学的特性を中心とした機能開拓に関する研究を展開した。