



# 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	<a href="https://hdl.handle.net/2115/92337">https://hdl.handle.net/2115/92337</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	CHONG_Su-Gi_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 鄭 樹基

	主査	教授	谷野 圭持
	副査	教授	鈴木 孝紀
審査担当者	副査	教授	澤村 正也
	副査	教授	大熊 毅
	副査	准教授	石垣 侑祐

## 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)

申請者の学位論文 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) 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ている。有機カチオン種が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類した場合、其々を如何にして安定化が可能であるのか、またそれらカチオン種の特有の機能を如何にして開拓可能であるのかについて考察した。その際、正電荷の分子全体にわたる局在化、あるいは、分子内 CT 相互作用の誘起を通じて、可視領域 (Vis) から近赤外領域 (NIR) にわたる光吸収を示すカチオン種について、外部刺激によってその色調変化を制御するクロミズム系に展開可能であることを示した。

第二章では、 $\pi$  共役により安定化された有機カチオン種であるシアニンユニットへ、チオフェン環さらに  $\pi$  挿入するという設計戦略により、一つのシアニンユニットのみからなるエレクトロクロミズム系を初めて実現した。即ち 2 級 / 3 級カチオンとして合成・単離した新規拡張型シアニンユニットの酸化還元挙動について調査し、速度論的保護のない 2 級ラジカルは還元の際に定量的に  $\sigma$ -ダイマーを与えることで、また、9-アントリル型置換基による速度論的保護を有する 3 級カチオンは還元の際に熱力学的に安定化された中性ラジカル種を与えることで NIR 領域に及ぶエレクトロクロミズムがクリーンに進行することを実証した。

第三章および第四章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  $\pi$  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詳述した。いずれの章に於いても、4 級窒素カチオン部位が  $\pi$  系に組み込まれたアゾニア型分子を新たに設計し、その合成に成功した。第三章では、元来電子受容性のあるアセナフチレンに 4 級窒素カチオン部位を組み込み、これをアクセプター部分とし、ここに電子供与性の高いアニリン部位を 2 つ連結した分子内 CT 型化合物とすることで、1000nm を超える NIR 吸収を実現、興味深い溶媒依存性、クリーンなハロクロミズムが実現できることを示した。第四章ではフルオレン骨格に 4 級窒素カチオン部位を組み込み、高歪み分子の一つである Bis(tricyclic) Aromatic Ene の骨格とすることで、複数の立体構造が可能な化合物群について、導入した 4 級窒素カチオン部位が吸収や発光に与える影響を明らかにした。

これを要するに、著者は既存の  $\pi$  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強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を実現した。本学位論文の内容は、基礎有機化学の発展に寄与するところ貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。