



Title	Study on Stimuli-Responsive Quinodimethane Derivatives with Controllable Photophysical Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	菅原, 一真
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第15194号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/87208
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	SUGAWARA_Kazuma_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

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 菅原 一真

学位論文題名

Study on Stimuli-Responsive Quinodimethane Derivatives with Controllable Photophysical Properties

(光物理的特性の制御が可能な刺激応答性キノジメタン誘導体に関する研究)

光や熱などの外部刺激により別の状態へと変化する化合物は、刺激応答性分子と呼ばれる。これらの分子がマクロな刺激を受けると、異性化や結合形成・切断、コンフォメーション変化など、様々な反応や構造変化を介してミクロな性質が大きく変化することから、分子スイッチ、メモリーデバイス、センサー材料などへの応用研究が広く行われている。その代表例として外部刺激により可逆的な色調変化を示すクロミック分子が挙げられるが、その物性評価は溶液相のみ、あるいは固相のみで行われているものがほとんどである。従って、スマート物質の開発に向け、一つの分子が異なる相で別々のクロミズムを示すような応答系の構築は挑戦すべき課題といえる。一方、分子のトポロジーは変化せず、そのコンフォメーションのみが変化するような応答系では、色調と発光色の両方が劇的に変化する可能性もあり、非常に興味深い。しかしながら、分子設計指針が限られていることに加え、そのような刺激応答挙動は二状態間の変化に由来するものが大半を占める。以上のことから、複数配座が関与する応答系の実現は、多段階、あるいは連続的な色変化を示す刺激応答性材料の開発への大きな足掛かりとなる。これらの背景のもと本研究では、容易に構造修飾可能な刺激応答性キノジメタン誘導体を用いた研究を展開し、前例のない機能創出を目指した。

本学位論文は三章で構成されており、序論では本研究の背景及び目的について述べた。

第一章では、テトラアリアルアントラキノジメタン (Ar_4AQD) 誘導体による多重クロミック応答系の創出について述べた。より高度なクロミック材料を目指すには、複数の刺激に対して多様な応答を示す分子の開発が求められる。さらに、これらの応答が溶液中と固体状態という異なる相によるものであれば、スマート物質創出への第一歩となる。そこで、レドックス活性なユニットと凝集有機発光(AIE)活性なテトラアリアルエチレン構造を併せ持つ Ar_4AQD 誘導体 **10** に着目した。この分子は、電子授受に際する大きな構造変化に由来して高い電気化学的安定性を有するエレクトロクロミック分子である。加えて、**10** は固体状態において蛍光発光を示すことを新たに見出した。ここで、固体発光特性を示す分子はメカノクロミック挙動を示すことが期待される。従って、機械的刺激により固体発光特性を制御できれば、溶液中でのエレクトロクロミズムに加えて、固体状態でメカノクロミック発光を示す、従来にない応答系を構築できると着想した。本研究では、アリアル基上の 4 位の置換基がメトキシ基である **10** に加え、より電子供与性の強いモルフォリノ基及びジメチルアミノ基を有する **1M** 及び **1N** を

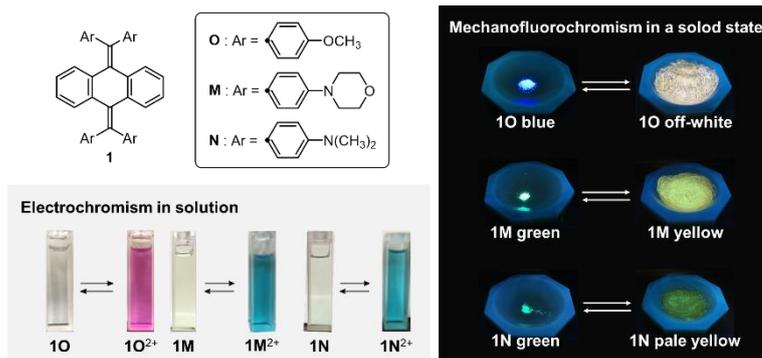


Figure 1. Two-way chromic systems based on Ar_4AQDs 1.

設計・合成し、アリール基上の置換基の違いによる系統的な調査を実施した。電解酸化還元挙動を調査したところ、**1M** 及び **1N** は共に濃青色のジカチオンとの相互変換を示し、アリール基上の置換基によって大きく異なるエレクトロクロミック挙動を示すことを明らかにした。また、**1M** 及び **1N** の HOMO 準位はアリール基の電子供与性によって異なる一方、対応するジカチオン **1M²⁺** 及び **1N²⁺** の UV/Vis スペクトルほぼ一致した。これは、色調を維持したまま、動作電位の制御が可能であることを示すものである。従って、電子ドナー設計に際して新たな指針を得ることに成功した。一方、固体状態の特性に着目すると、**1** の合成後の粉末を磨り潰すことで、発光色が変化することを見出した。粉末 X 線回折測定から、機械的刺激によりアモルファス状態への相転移が生じていることが確認され、この応答挙動は結晶-アモルファス相転移に基づくメカノフルオロクロミズムであることを明らかにした。すなわち、Ar₄AQD 誘導体 **1** が溶液中ではエレクトロクロミズム、固体状態ではメカノフルオロクロミズムを示す多重クロミズム系分子であることを実証した (図 1)。

第二章では、結晶中の複数のコンフォメーションに基づく光物性 (色調や発光色) の変調が可能なたテトラアザアントラキノジメタン (N₄AQD) 誘導体について述べた。C=C 二重結合周りに嵩高い置換基を有するアルケン is overcrowded ethylene (OCE) 類と呼ばれる。通常のアルケンが平面構造をとるのに対し、OCE 類では、その C=C 二重結合周りの大きな立体障害のために、folded 型や twisted 型など平面から逸脱した構造をとる場合がある。OCE 類において folded 型と twisted 型との構造スイッチングによる劇的なクロミズム系が報告されているが、その分子設計戦略は、OCE 類の中でも三環性芳香族基を連結した bistricyclic aromatic ene (BAE) 類に限られている。また、ほとんどの系でスイッチング挙動に関与するのは二種類の構造のみである。本研究では、BAE 型以外の新規分子で二つ以上の構造を持つ応答系を開発するため、フィヨルド領域の立体障害を適度に低減した柔軟なポリアリールテトラアザアントラキノジメタン (N₄AQD) 誘導体 **2** を設計し、X 線結晶構造解析を行った。その結果、**2** は folded 型や twisted 型のみならず、その中間ともいえる構造 (planar 型や twisted-folded 型) を複数発現することが見出された (図 2)。得られた構造に応じて結晶の色調及び発光色の大きな変化が観測され (黄色~赤色)、結晶中のコンフォメーションに基づく物性を任意に取り出すことが可能であるといえる。本研究は、有機分子では前例のない、多形結晶中の分子構造に由来した発光特性制御を実現したものであり、これらの構造を外部刺激により制御することで、センサー材料などへの応用も期待される。

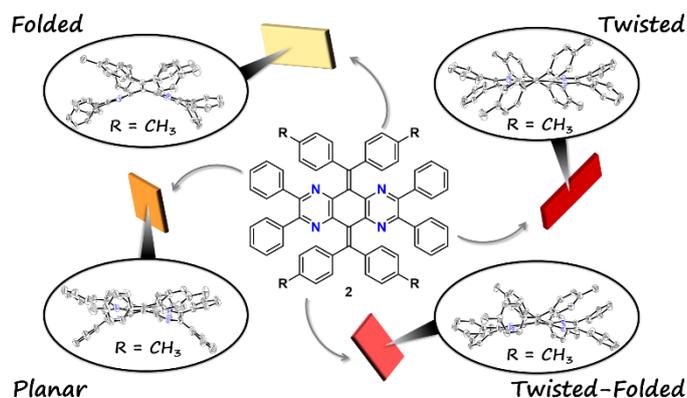


Figure 2. Modulation of photophysical properties based on multiple conformations of N₄AQDs **2**.

第一章及び第二章で得られた知見をもとに、N₄AQD 誘導体の新たな可能性を探求することとした。すなわち第三章では、任意の N₄AQD 誘導体の効率的合成法の確立と、金属表面化学への応用について述べた。金属表面原子の熱触媒作用による小分子の変換や連結反応に関する研究が近年盛んに行われており、フラスコ内では起こり得ない様々な反応の進行が報告されている。本研究では、N₄AQD 誘導体を金属基板上で高温アニーリングすることにより、一つの芳香環に含まれる二つの窒素原子が二つの含窒素芳香環に分割される新規反応 (heterocyclic segregation) が進行することを見出した。さらにこの過程で、中央骨格に任意の置換基を有する N₄AQD 誘導体構築に重要な鍵前駆体であるテトラアザアントラキノンの効率的かつ汎用的な合成法の開発にも成功した。

以上、本学位論文では刺激応答性キノジメタンを用いた前例のない機能創出及び多彩な応答系の構築を実現した。この知見は、今後のスマート物質開発へ重要な設計指針を与えるものである。