



Title	Experimental and Theoretical Studies on Structural Dynamics and Redox Properties of Nonplanar π -Conjugated Systems
Author(s)	田所, 朋樹
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第17020号
Issue Date	2026-06-30
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k17020
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/100073
Type	doctoral thesis
File Information	TADOKORO_Tomoki_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



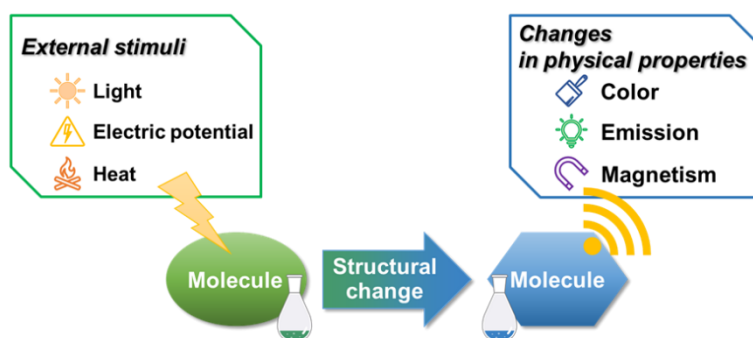
学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 田所 朋樹

学 位 論 文 題 名

Experimental and Theoretical Studies on Structural Dynamics and Redox Properties of Nonplanar π -Conjugated Systems.
(非平面型 π 共役系分子における構造変化ダイナミクスと酸化還元特性に関する実験的および理論的研究)

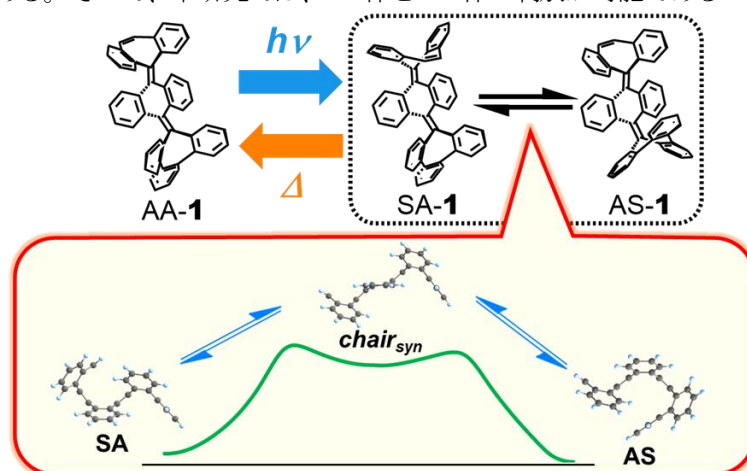
本学位論文は四章で構成されており、第一章では本研究の背景及び目的について述べた。光や熱、電位などの外部刺激に応答して、色調や発光特性などを変化させる刺激応答性分子は、古くから注目を集め、多くの研究が行われてきた。ここで、分子の物性は、電子の軌道準位、すなわち、三次元的な分子構造に基づく電子配置に起因するものである。特定の外部刺激に応答し、目的の物性を変調可能な分子の構築に向けて、刺激応答と物性発現の根幹をなす電子軌道配置の制御が重要であり、それを可能にする緻密な分子設計と有機化合物の立体構造変化の制御が非常に重要となる。電子軌道配置に大きく影響を与えるのものとして、共鳴構造の寄与がある。共鳴構造では、極限構造の寄与が混ざり合い、それぞれの結合長や角度を反映しつつ、一つの共鳴混成体として成立している。そのため、電荷とスピンの双方を分子全体に非局在化させることができれば、吸収波長も大きく長波長シフトが可能となる。一方、共鳴構造ではなく構造変化を伴う



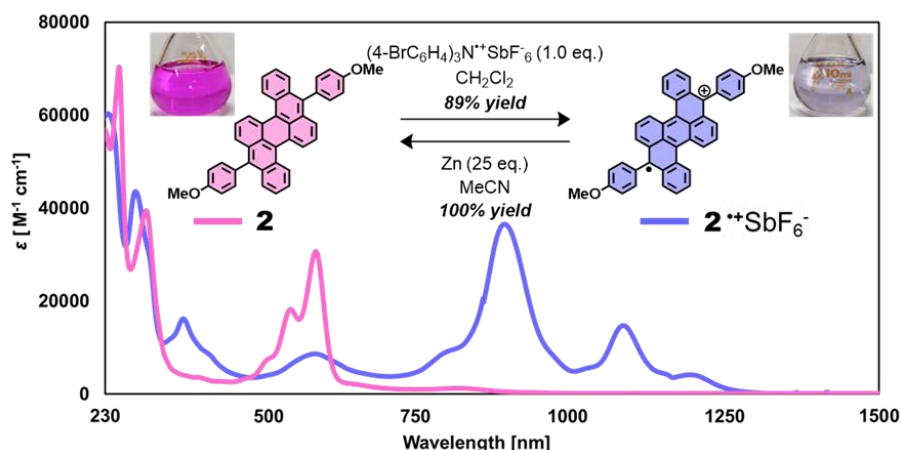
系に着目すると、安定構造が複数存在する場合、それぞれの構造に基づく物性を取り出し、制御することが可能になる。そのため、複数の安定構造をとり得る分子を設計し、それらを制御できれば、原理上、制御性を大きく向上させることもできる。しかしながら、ある外部刺激に対して、特定の物性を変調させることは困難なことが多く、外部刺激に応答して、どのようなメカニズムで分子の立体構造が変化していくのかを明らかにすることが精密制御の鍵となる。また、各構造の単離及び中間体の同定は容易なことではなく、実験のみでは非常に困難である。そこで、量子化学的観点からの解析も組み合わせることで、詳細なメカニズムを解明することができれば、より制御性の高い応答系構築が可能となるだけでなく、中間構造を含めた多段階応答系へと展開可能である。これらの背景を基に、本研究では、機能性有機分子の共鳴構造と構造変化に着目し、実験と理論化学的な手法を組み合わせることで、新奇機能性分子の創出と物性に関与する構造変化の詳細なメカニズム解明を目的とした。

第二章では刺激応答性分子に広く用いられている骨格の一つであるアントラキノジメタン (AQD) 骨格に着目した。AQD 骨格中央の六員環の環反転 (AQD リングフリップ) は通常、非常に速いプロセスであり、これまで実験的に観測されていなかった。これらの構造変化の理解は、より高度な応答系の構築に不可欠であることから、構造変化の機構解明は重要な課題である。そこで、本研究では、SA 体と AS 体の判別が可能であるヘテロメリックな AQD 誘導体 **1** を設計した。

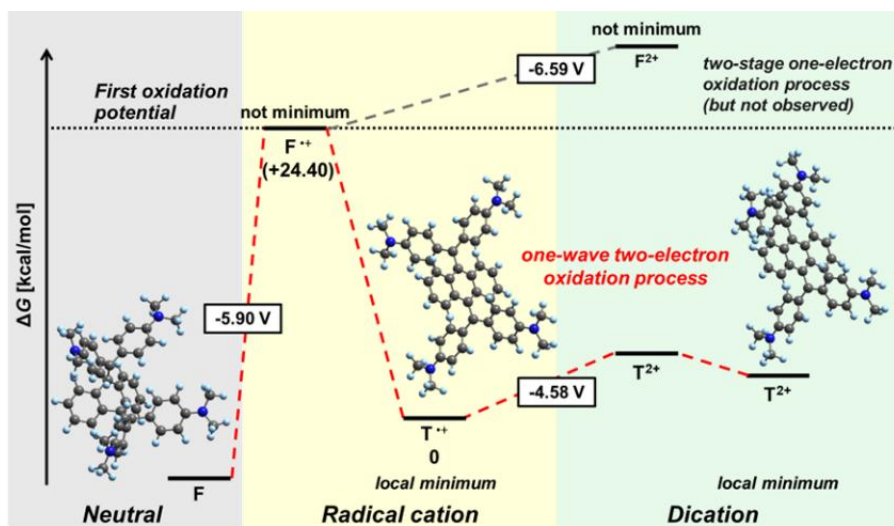
SA 体と AS 体の区別が可能となったことで、温度可変 ^1H NMR 測定より、SA-**1** と AS-**1** が溶液中で速い平衡 ($\Delta G^\ddagger = 19.3 \text{ kcal/mol}$) にあることを突き止めた。さらに、反応経路探索を得意とする人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いた量子化学計算 (U ω B97X-D/6-31G*) による解析を行った。その結果、この構造変化は、*syn* ユニットから動き始め、中間体として *chair* 体を経由することを見出した。



第三章では共鳴寄与による共役系の拡大と安定化を利用することで、NIR 領域に及ぶ吸収特性を有するジベンゾペリレン誘導体 **2** を構築した。トリアリールメチル型のラジカルおよびそのカチオンを、分子内に二つ導入した分子はこれまでも複数報告されているが、段階的なレドックス挙動の観測は難しく、中間となるラジカルカチオンを安定に取り出した例はない。これに対し、中性状態では閉殻種として単離可能な **2** は、一電子酸化が測定条件及び合成的スケールでも高効率で進行し、大気下で安定に取り扱い可能なラジカルカチオン塩が得られた。UV-Vis-NIR スペクトル測定より、ラジカルカチオン種では NIR 領域 (1080 nm, 885 nm) に吸収極大を有し、吸収末端は 1250 nm まで及ぶことを明らかにした。一方、ラジカルカチオン塩から中性種への還元反応が定量的に進行することを明らかにし、レドックス相互変換と Vis-NIR 領域に及ぶ吸収帯のスイッチングを実現した。この研究は特異な光学特性を有する荷電 π 共役系分子のさらなる発展を促すものになるといえる。



第四章ではサイクリックボルタンメトリー測定において、二電子酸化が見かけ上同時に進行しているような AQD 誘導体における、一電子酸化後の構造変化と酸化電位の変化に関して研究を展開した。このような系では、酸化還元過程において分子構造変化が密接に関連するため、有機化学分野で主流とされているフロンティア軌道のエネルギー準位からメカニズムを推定することは困難である。一方、熱補正されたエネルギー変化に基づく電子移動の動作電位比較を適用することで、構造変化を含む系にも展開可能と着想した。これにより、中性体で最安定構造である F form が、一電子移動後に、より低電位印加で酸化可能な T form へと直ちに構造変化することで、二電子目の酸化が進行しやすくなることを明らかにした。また、新規 AQD 誘導体を設計し、本解析手法を適用することで、ジカチオンへの酸化電位を予測できることを示した。これにより、未知化合物に対しても本手法が有効であることを明らかにした。本研究により、多電子移動及び構造変化を伴う酸化還元系分子の設計に重要な知見となるだけでなく、解析手法の有用性を実証した。



以上、本学位論文では、実験的および理論的な手法を組み合わせることで、非平面型 π 共役系分子における構造変化ダイナミクスの解明とレドックス応答分子の設計指針の確立を達成した。