



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_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



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 田所 朋樹

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

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)

申請者の学位論文 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) は四章からなり、第一章では研究の背景と目的について述べている。すなわち、光、熱、電位といった外部刺激に応答して物性が変化する分子機能が、その三次元構造に基づく軌道配置に強く依存する点に着目し、とりわけ構造変化を伴う分子においては複数の安定構造に応じた物性制御が可能となることから、その変化機構の解明が重要であることを示した。本研究は、共鳴構造と構造変化の相関に基づき、新規機能性分子の創出とその応答機構の解明を目的として行われたものである。

第二章では、刺激応答性分子の基本骨格であるアントラキノジメタン骨格に着目し、その六員環の環反転ダイナミクスについて検討した。従来、この環反転は極めて高速であるため実験的観測が困難であったが、申請者は異なる構造を識別可能な分子を新たに設計し、温度可変 NMR 測定により二つの構造が溶液中で高速平衡にあることを明らかにした。さらに、AFIR 法を用いた量子化学計算により、この構造変化が特定の間体を経由して進行することを解明し、分子構造ダイナミクスの詳細な描像を与えた。

第三章では、共鳴寄与による電子の非局在化を活用して共役系を拡張し、近赤外領域に吸収を示すジベンゾペリレン誘導体を設計・合成した。本分子は中性状態では安定な閉殻構造を有しつつ、一電子酸化により安定なラジカルカチオンを形成し、近赤外領域に強い吸収を示すことが明らかとなった。さらに、酸化還元反応が可逆的に進行することにより、可視から近赤外領域にわたる吸収特性の可逆的スイッチングを実現し、光機能材料への応用に資する重要な知見を得た。

第四章では、構造変化を伴う酸化還元過程における電子移動機構の解明に取り組んだ。従来のフロンティア軌道理論では説明が困難な系に対し、熱補正エネルギーに基づく電位評価手法を適用した結果、一電子酸化後の構造変化が二電子目の酸化を低電位で進行させることを明らかにした。さらに、本手法により新規分子の酸化電位予測が可能であることを示し、分子設計における有効な指針を提示した。

以上を要するに、申請者は非平面型 π 共役系分子における構造変化と電子状態の相関を実験および理論の両面から解明し、レドックス応答分子の合理的設計に向けた新たな設計指針を確立した。

本学位論文の内容は、機能性有機分子化学および物理有機化学の発展に寄与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。