



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15194号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87208
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SUGAWARA_Kazuma_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 菅原 一真

審査担当者	主査	教授	澤村 正也
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	永木 愛一郎
	副査	准教授	石垣 侑祐
	副査	准教授	仙北 久典

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)

刺激応答性分子では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。可逆的な色調変化を示すクロミック分子は刺激応答性分子の代表例であり、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。申請者は本学位申請論文において、これまでの刺激応答挙動のほとんどが二状態間の変化に由来するものであったことを指摘し、複数配座が関与する応答系を実現できれば、多段階／連続的な色変化が可能なスマート物質開発への足掛かりとなることを提案した。このような背景のもと本論文では、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て、前例のない機能創出が行われ、その内容は三章にわたって記述されている。

研究の背景及び目的についてのべた序論の後、第一章には、テトラアリアルアントラキノジメタン (Ar4AQD) 誘導体による多重クロミック応答系の創出について記述されている。レドックス活性なユニットと凝集有機発光活性なテトラアリアルエチレン構造を併せ持つ Ar4AQD 誘導体は、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り、加えてそれらが固体状態において蛍光発光を示すことが見出された。これにより、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たことが記述されている。

第二章には、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）の変調が可能になるとの分子設計の下、テトラアザアントラキノジメタン (N4AQD) 誘導体について系統的な合成と、その擬多形結晶の一連の X 線結晶構造解析を行った結果が述べられている。それによると、この物質群は、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）を結晶中複数発現可能な骨格であった。その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る為に、結晶中のコンフォメーションに基づく物性の任意に取り出すことが可能な、前例の無い分子群が構築できることを実証した。

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索した第三章では、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記述されている。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を通じて、フラスコ内では起こり得ない様々な反応の進行が近年報告されている。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ている。

以上の学位論文の内容は、当該研究分野に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