



| | |
|---------------------|--|
| Title | Development of Unique Switching Systems Based on Multifunctional Hydrocarbons with Dibenzo-Fused Seven-Membered Rings [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 林, 裕貴 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第15401号 |
| Issue Date | 2023-03-23 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/89570 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | HAYASHI_Yuki_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 林 裕貴

| | | | |
|-------|----|-----|--------|
| 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 | 大熊 毅 |
| | 副査 | 教授 | 永木 愛一郎 |
| | 副査 | 准教授 | 石垣 侑祐 |

学位論文題名

Development of Unique Switching Systems Based on Multifunctional Hydrocarbons with Dibenzo-Fused Seven-Membered Rings
(ジベンゾ縮環型七員環骨格をもつ多機能性炭化水素に基づく特異なスイッチングシステムの開拓)

安定な π 共役炭素骨格は、有機分子の立体構造と物性の根幹をつかさどる重要な構成要素である。それらの色調、発光、磁性等の特性は、適切な分子設計によって自在に変調可能なため、機能性材料の開発において非常に魅力的である。特に芳香族性は、これらの特性に最も大きな影響を与えるものの一つであり、Hückelによってこの概念が提唱されて以来、ベンゼン環だけでなく様々な芳香族骨格が構築され、有機化学が飛躍的に発展してきた。一方、非ベンゼン系芳香族骨格としての性質が野副によって初めて示されたトロピリウムはその代表例であり、カルボカチオンは通常不安定であるにもかかわらず、6パイ電子系の芳香族安定化によってカチオン性色素骨格として安定に取り出すことができる。

申請者は、炭素七員環骨格が、トロピリウムカチオンだけでなくその中性状態も魅力的であり、置換様式に応じていくつかの構造をとることができること、およびその適度な剛直性によって複数の安定構造や歪みを導入することができることに着目し、炭素七員環骨格のカチオンとその中性状態の可逆な酸化還元相互変換の実現を目指すこととした。そこで本学位論文研究では、これらが持つユニークな幾何学的・電子的特性を引き出すことが可能な酸化還元系を構築し、これまでに実現されてこなかった物性および機能を創出した。

初めに、代表的な酸化還元系分子であるテトラアリアルジヒドロフェナントレン（DHP）骨格に注目し、2つのシクロヘプタトリエン骨格を導入した新規 DHP 誘導体について研究を行った。これまでに報告されてきた DHP 誘導体と異なり、DHP 骨格が平面に固定され、中央のシグマ結合周りが重なり形配座をとることを明らかにした。その結果、シグマ軌道と骨格のパイ軌道が効果的にスループOND相互作用し、炭化水素骨格であるにもかかわらず HOMO 準位が非常に高いことを明らかにした。また対応するジカチオンを安定に単離し、炭化水素のみから成る分子として、クリーンかつ可逆なエレクトロクロミズム（無色と赤色）を実証した。

続いて、2つのシクロヘプタトリエニリデン骨格を導入した新規アントラキノジメタン誘導体について研究を実施した。中央のアントラキノジメタン骨格は大きな立体障害により平面から逸脱した folded 型構造をとっており、2種類の立体配置異性体を単離することでその構造を明らかにした。また、これら異性体間で、光と熱による定量的かつクリーンな相互変換の進行を見出した。syn,anti-folded 型は anti,anti-folded 型よりも酸化されやすいことが明らかになり、異性体混合物を用いた場合でさえも、syn,anti-folded 型の選択的な酸化によるジカチオンの定量的な単離と anti,anti-folded 型の定量的な回収が可能なることを実証した。この結果は光/熱異性化に基づいて酸化特性の ON/OFF 制御を実現した最初の例である。

更に、巨大なオリゴ（9,10-アントリレン）骨格の電子的特性を解明するため、16個の9,10-アントリレンユニットを2つのトロピリウムカチオンでエンドキャップした一連のジカチオンについて研究を進めた。これらは、巨大かつカチオン性炭化水素骨格であるにもかかわらず、有機溶媒への十分な溶解性と高い安定性を兼ね備えている。これにより、最大で8つの平面14 π 電子ユニットが連結した場合（ $n = 6$ ）でも X 線解析によって構造を決定することができた。固体、溶液の両状態で、隣接するユニット間でほぼ直交したねじれ構造をとっていることを見出し、ユニット間の電子的相互作用が

起きないことが示唆された。その結果、さらなる酸化による多価カチオンの可逆的な形成が可能となり、それぞれのアントリレンユニットからの電子の放出に対応する段階的な酸化過程が観測され、これまで調査が不可能だったオリゴアントリレンの電子的特性を初めて明らかにした。また、これらのジカチオンの2電子還元により、アントリレンユニット数の選択によって、色調、磁気特性、酸化特性を自在に制御可能な一連の分子スイッチを構築した。

以上、本学位論文で申請者は炭素七員環骨格を利用した精密な設計に基づく分子構築および機能付与を実現した。これを要するに、申請者は構造有機化学における分子設計の新しい指針を示すとともに新たな概念を提供する画期的な成果をあげたものであり、関連分野に対し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。