



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Unique Redox Systems Based on Multiply Aligned Para-Quinodimethane Units [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	張本, 尚
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15870号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92117
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HARIMOTO_Takashi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



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 張本 尚

学 位 論 文 題 名

Studies on Unique Redox Systems Based on Multiply Aligned *Para*-Quinodimethane Units

(*p*-キノジメタンの集積化を基軸とした特異なレドックス応答系に関する研究)

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。交差共役系であるパラキノジメタン (*p*-QD) 骨格 (図 1 上) は、芳香環を含む共鳴構造の寄与があり、分子設計あるいは外部刺激によって異なる電子構造に基づく物性を取り出すことが可能と期待される。しかし、母体の *p*-QD は、 α 位炭素における

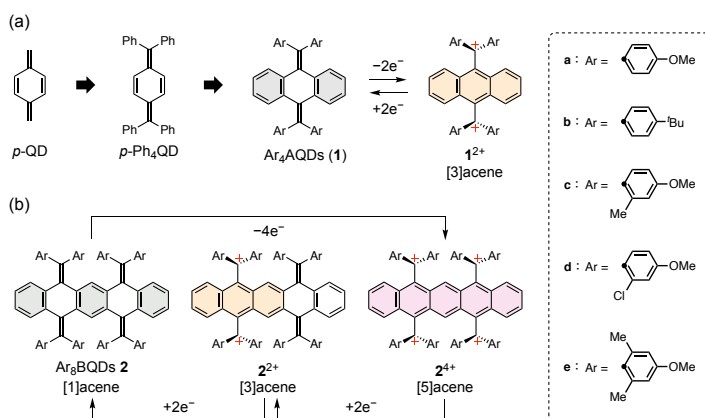


Fig. 1 *p*-QD units for the design of (a) Ar₄AQDs **1** and (b) Ar₆BQDs **2**.

C-C 結合形成が容易に起こるため、オリゴマーやポリマーへと変換される高反応性中間体である。*p*-Ph₄QD のように、反応活性部位へのフェニル基の導入により観測や単離が可能となる一方、安定な芳香環の形成を駆動力とするビラジカル性を依然として有するため、*p*-Ph₄QD は光や酸素に対して本質的に不安定であるという課題がある。一方、*p*-QD をジベンゾ π 拡張した 9,10-アントラキノジメタン (AQD) 骨格は、中性状態の安定性が大きく向上するため、AQD 骨格を有する有機分子は多環芳香族炭化水素の合成前駆体や磁性有機分子の足場として幅広く注目を集めてきたが、そのカチオン状態の物性制御及び *p*-QD ユニットの集積化に伴うレドックス挙動の研究については未開拓であった。そこで本研究では、レドックス活性なアリール化 *p*-QD の集積化を足掛かりに、電子的・構造的特性の自在制御が可能な新奇応答系の創出とその物性制御を目的とした。

第二章では、AQD 誘導体のアリール基のオルト位置置換基の立体効果がジカチオンの電子的・構造的特性に及ぼす影響について述べた。すなわち、4-メトキシフェニル基のオルト位に様々な置換基を導入した一連の誘導体 **1c–1e** を新たに設計・合成した (図 1 上)。X 線結晶構造解析及び吸収スペクトル測定の結果、ジカチオン状態において中央骨格とメチリウムユニット間の二面角が変化することで、メチリウムの LUMO 準位の低下及びメチリウムと[3]アセン間の分子内電荷移動 (ICT) 相互作用の増強が示唆された。実際に、新規ジカチオン **1e**²⁺では、近赤外 (NIR) 吸収帯の長波長化 (~1,100 nm) が観測されたことに加え、そのモル吸光係数は母体 **1a**²⁺に比べて大幅に増大した。以上より、オルト置換基の立体効果により、ジカチオンの LUMO 準位を緻密に変調可能なことを実証した。この立体効果は、第四章で述べるレドックス特性や分子構造の制御においても重要な指針を与えるものである。

第三章では、*p*-QD ユニットを二つ集積化したビスキノジメタン (BQD) 誘導体 **2** を設計・合成し、多電子酸化還元に基づく構造制御及び物性変調について述べた。BQD 誘導体の酸化は一波四電子過程で進行し、[5]アセン骨格を有するテトラカチオン 2^{4+} が生成する一方、その還元は、中間体のジカチオン 2^{2+} を経由して段階的に進行することを見出した (図 1 下)。これらのカチオン種は、ICT 相互作用に基づく NIR 吸収 ($\sim 1,400$ nm) を示し、NIR 吸収特性の多段階変調が可能である。従って本研究では、電気化学的刺激による [1] $\rightarrow$ [5] $\rightarrow$ [3] $\rightarrow$ [1]アセン変換に基づく構造制御及び物性変調を実現した。ここで、供与性の異なる二種類の置換基を導入した AQD 誘導体のレドックス挙動を調査することで、中間体のジカチオン 2^{2+} が電荷局在型 *p*-QD 構造をとる理由を解明した。さらに、BQD 骨格を多段階の二電子移動を制御可能な足場として捉え、異なるエレクトロフォアを含むハイブリッド誘導体を新たに設計した。ハイブリッド誘導体では、酸化還元の両過程において構造変化を伴う二電子移動が段階的に進行し、中性 (無色) /ジカチオン (青色, NIR OFF) /テトラカチオン (紫色, NIR ON) の各状態を自在にスイッチ可能である。加えて、テトラカチオンでは、分子内クロモフォア間相互作用に基づく吸収特性の変調が可能である。以上より、BQD 骨格はラジカルカチオンなどの開殻性の荷電状態をスキップ可能なだけでなく、フロンティア軌道準位の緻密な制御が可能な多色応答性分子の足場として有望であることを見出した。

第四章では、第三章で述べた BQD 骨格における *p*-QD ユニットの架橋スペーサーを、剛直なベンゼンから非平面ジチインへと置き換えた SS-BQD 誘導体の特異なレドックス応答について述べた。

誘導体 **3a** の電気化学的測定により、室温 (298 K) では可逆な一波四電子のレドックス過程が観測された一方、低温 (195 K) では酸化電位の劇的な高電位シフトが生じ、酸化波と還元波の大きな分離が観測された (図 2)。温度依存的なレドックス挙動を詳細に調査した結果、一方の QD ユニットの二電子酸化がトリガーとなり、隣接する Folded 型 QD ユニットが Twisted 型構造へと変化するというドミノ過程が誘起され、後続の二電子酸化が促進されることを見出した。従って、

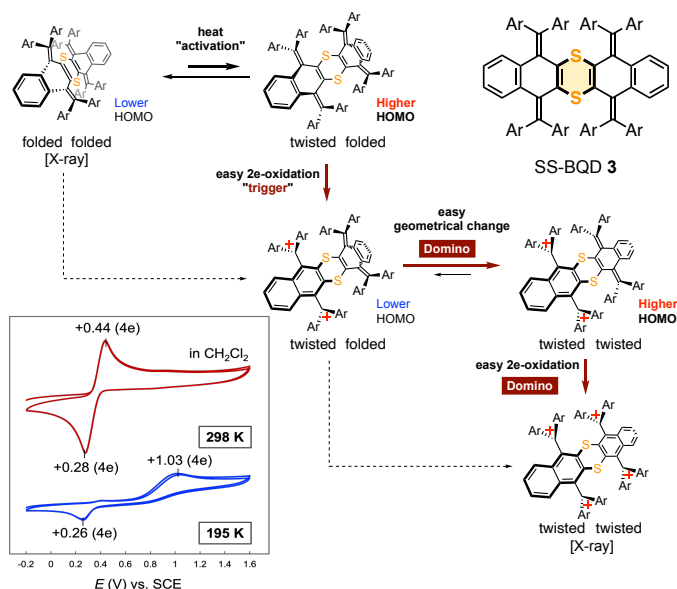


Fig. 2 Domino-redox reaction based on SS-BQD **3a**.

分子構造の柔軟かつ劇的な変化による HOMO 準位の連続的制御により、クーロン反発の影響を受けることなく多電子酸化を駆動可能なドミノレドックス反応を初めて実証した。

以上、本学位論文ではレドックス活性なアリール化 *p*-QD ユニットを利用した緻密な設計に基づく分子構築及び機能付与を実現した。特に、*p*-QD ユニットの集積化によりモノマーAQD では成し得ない特性の付与を可能とする本設計指針に対して、光や熱、機械的刺激など他のインプットを取り入れることで、より高度な応答系へと発展させることが可能であると期待される。