



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_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 張本 尚

審査担当者	主査	教授	永木 愛一郎
	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	大熊 毅
	副査	准教授	石垣 侑祐

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)

申請者の学位論文 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) は四章からなり、第一章では研究の背景として、交差共役系であるパラキノジメタン (*p*-QD) 骨格に着目した理由、すなわち、芳香環を含む共鳴構造の寄与があることで、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したことを述べた。特に *p*-QD のジベンゾπ 拡張した 9、10-アントラキノジメタン (AQD) 骨格が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一方で、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ることを示した。

本学位論文は、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て行った研究に関するものである。第二章では、AQD 誘導体のアリール基のオルト位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することで、近赤外 (NIR) 吸収帯の長波長化 (1100 nm) が観測されたことに加え、そのモル吸光係数はオルト位置換基のないものに比べて大幅に増大し、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。

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。そ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が生成する一方、その還元は、電荷局在型のジカチオン中間体を経由して段階的に進行することを見出した。これらのカチオン種は、分子内電荷移動相互作用に基づく NIR 吸収 (1、400 nm) を示し、NIR 吸収特性の多段階変調が可能であることを明らかにした。電気化学的刺激による [1] → [5] → [3] → [1] アセン変換に基づく構造制御及び物性変調を実現するとともに、置換基を非対称に置換することで、フロンティア軌道準位の緻密な制御によって、多色エレクトロクロミック応答性が可能であることを示した。

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ンへと置き換えることで、温度依存的なレドックス挙動を誘起できることを示した。その際、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ドミノレドックス反応を初めて実証した。

これを要するに、著者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。本学位論文の内容は、基礎有機化学の発展に寄与するところ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。