

Title	Aromaticity and Charge Transfer Tuning of Nonlinear Optical Property in Open-Shell Molecular Systems
Author(s)	福田, 幸太郎
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/61803">https://hdl.handle.net/11094/61803</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 福 田 幸 太 郎 )

論文題名

Aromaticity and Charge Transfer Tuning of Nonlinear Optical Property in Open-Shell Molecular Systems  
(開殻分子系における芳香族性および電荷移動性に基づいた非線形光学物性の制御)

## 論文内容の要旨

本論文は開殻分子系が持つ非線形光学物性の設計に対する芳香族性、電荷移動性の与える影響、これらの相関関係を明らかにすることを目的とし、理論的な検討を行った。開殻一重項分子系は二つのラジカル源が弱い相互作用を持つことで基底一重項状態となっている分子系一般を指す。これらの系は一般に不安定であるため、合成が難しかったが、約10年前に中野らによって理論的に提唱された、中間的な開殻性で大きな非線形光学物性が発現するという予測を発端に、盛んに検討が行われるようになってきた。特に近年では、有機合成技術の発展により、反芳香族環をラジカル源として持つものや、電荷移動性を持つ、単なるラジカル源の組ではなく、複雑な電子状態を併せ持つ開殻一重項系が現実のものとなっている。これらの新しい実在開殻一重項分子系は、それぞれ反芳香族性、電荷移動性という化学的な概念を内包するため、具体的な設計原理の構築には、従来検討が行われてきた単純な構造と開殻性、非線形光学物性の間の相関を超える、高度な構造特性相関の解明が必須となる。そこで本論文では、実在の開殻一重項分子骨格における非線形光学物性の設計理論の構築を目指し、芳香族性と電荷移動性に着目し、開殻性と非線形光学物性との相関関係の解明を量子化学計算によって行った。

まず、反芳香族環をラジカル源として持つ $\pi$ 共役骨格の検討により、芳香族性、開殻性、第二超分極率の間の空間的な相関関係が存在することを見出した。また、反芳香族環の導入によって引き起こされる構造的な特異性である、曲がった $\pi$ 平面、およびマルチラジカル性を持つ開殻分子系の非線形光学物性の検討を行った。一方、電荷移動性に関しては、対称X- $\pi$ -X (X = donor(D)/acceptor(A))型、非対称DA型の電荷移動性が開殻一重項非線形光学分子系に与える影響をモデル系、実在系の両面から検討し、開殻性と電荷移動性に基づいた設計指針を見出した。特に、非対称DA系においては中間的なイオン性を持つ分子系が開殻において非常に大きな非線形光学物性を発現することを初めて発見した。本研究成果は、開殻一重項分子系における非線形光学物性の制御指針を実在骨格および開殻領域へと拡張するとともに、芳香族性と電荷移動性という化学における中心的な概念と有効化学結合の弱さ(開殻一重項性)との関係に新たな知見を与えるものであり、様々な機能分子設計理論の発展および根源的な化学概念のさらなる理解へと貢献するものと期待される。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 福 田 幸 太 郎 )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教 授 中 野 雅 由
	副 査	教 授 戸 部 義 人
	副 査	教 授 實 川 浩 一 郎
	副 査	准 教 授 北 河 康 隆

## 論文審査の結果の要旨

本博士学位論文では、開殻一重項分子系における芳香族性、電荷移動性といった化学概念に着目し、その非線形光学（NLO）物性との間の相関関係を量子化学に基づいて検討している。

本論文ではまず、開殻一重項NLO分子系における反芳香環の影響として、局所芳香族性、曲面性、マルチラジカル性に着目し、非線形光学物性との相関関係を解明した。具体的には、インデノフルオレン系に関する解析から、従来定性的な関連性のみが知られていた開殻性、局所芳香族性、三次NLO物性の中に空間的な相関関係があることを見出している。また、曲面性を有するフラレンナノフレークに関する検討から、フラレン系に比べ、開殻性の発現した擬二次元骨格を持つフラレンナノフレークがより大きな三次NLO物性を有することを見出している。さらに、インデノフルオレンを基本骨格とするマルチラジカル性を持つ擬一次元オリゴマーを設計し、その構造特性相関の解明および擬似的なポリマーとしてのNLO物性を密度汎関数法を用いて算出している。これらの結果は、実在の安定な開殻一重項骨格を持つ分子系の電子状態に反芳香環が与える影響を明らかにするのみならず、将来の芳香族性の制御に基づく開殻NLO分子系の設計に貢献すると考えられる。

さらに、開殻一重項系への電荷移動性の影響について、対称X- $\pi$ -X型、非対称DA型の双方のモデルおよび実在系の検討より明らかにしている。対称系に関する検討においては、点電荷パラキノジメタンモデル、実在高周期典型元素置換キノジメタン系に対する高精度量子化学計算の結果より、大きな開殻性を持つ骨格への大きな電荷移動性の導入が優れたNLO物性を発現することを見出している。また、非対称系に関する検討においては、実在の二置換チチバベン炭化水素系および非対称ヘテロフェナレニル二量体の開裂モデルに着目し、中間的な電荷移動性（イオン性）を持つ開殻系が未開拓のNLO分子系であることを見出している。

これらの結果は、開殻一重項分子系におけるNLO物性の制御指針に、新たに芳香族性、電荷移動性という化学概念を導入し、より実際的な設計指針を構築する試みであり、また、開殻性という観点から芳香族性、電荷移動性という化学概念のさらなる理解へ貢献するものである。以上より、本論文は学術的に高いレベルの内容を有しており、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。