

分子の酸化特性を加熱/冷却で制御

～温度変化によりラジカル種を発現させ、新たな応答性材料の開発に期待～

ポイント

- ・加熱/冷却により分子構造の変化を実現し、酸化特性の制御に成功。
- ・酸化特性が増強する高温ではラジカル種の比率が増加していることを解明。
- ・有機ラジカル種は磁性を示す可能性があることから、新規磁性応答材料の開発にも期待。

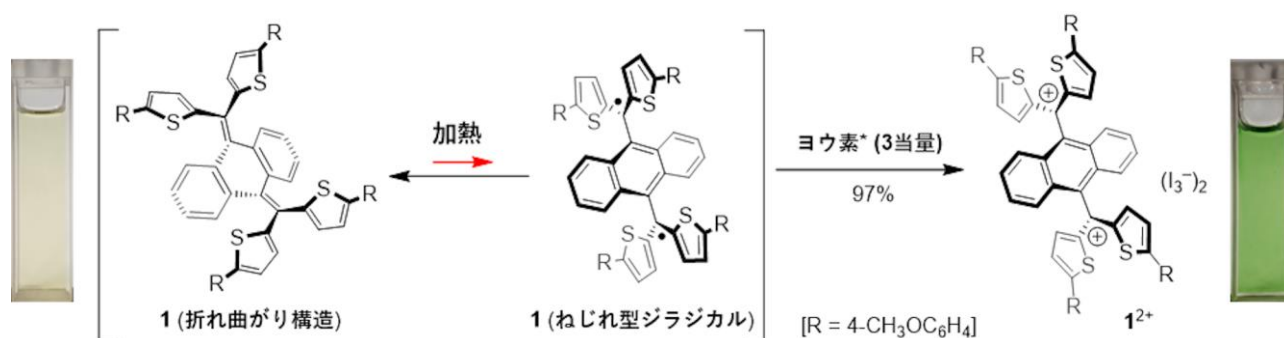
概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐助教、鈴木孝紀教授及び橋本拓実氏らの研究グループは、加熱/冷却により分子の構造（存在比）を変化させることで、酸化特性の制御に成功しました。

研究グループは、炭素=炭素二重結合の周囲に適度な大きさの置換基を複数連結することで、折れ曲がり構造とねじれ構造の両方を取り得る分子を新たに設計しました。これは、基本的には折れ曲がり構造のみをとる一方、ある条件下ではねじれ構造の存在比が増すことを狙ったものです。実際に、X線結晶構造解析^{*1}では折れ曲がり構造のみ観測されましたが、溶液中では折れ曲がり構造とねじれ構造間の速い構造変化が示唆されました。

また、温度可変スペクトルから、低温溶液中では折れ曲がり構造のみが存在しているのに対し、室温より高温ではねじれ構造が一部生じていることを明らかにしました。さらに、このねじれ構造は折れ曲がり構造よりもはるかに酸化されやすいことも見出しました。これにより、温度変化による分子構造変化を実現し酸化特性の制御に成功しただけでなく、ねじれ構造は開殻のラジカル種^{*2}であることも明らかにし、温度が上がるにつれてその比率が増大することも示しました。このような有機ラジカル種は、磁性材料といった応用面でも注目されており新規材料の開発が期待されます。

なお、本研究は大阪大学大学院基礎工学研究科の鈴木修一准教授との共同研究による成果であり、2020年2月20日（木）公開の *Angewandte Chemie (Angewandte Chemie International Edition)* 誌に掲載されました。



加熱により実現した酸化特性スイッチング（ヨウ素は酸化力が弱く折れ曲がり構造は酸化できない）

【背景】

有機化合物は、炭素、水素、酸素、窒素、あるいは硫黄といった原子で構成され、これらの原子が互いに結合することで有機分子を形作ります。この化学結合は、物質を創る最も基本的な要素であり、その長さや結合角は基本的に決まった値を示します。例えば、炭素＝炭素二重結合は平面構造をとることが広く知られています。一方、大きな置換基が複数置換することで折れ曲がり構造やねじれ構造といった、通常とは異なる構造をとることも報告されています(図1)。このような高歪み化合物の特徴として、光や熱、あるいは別の刺激によって構造や機能が可逆的に変化する可能性があり、長年にわたって研究者の注目を集めてきました。

これまでの報告例では、折れ曲がり構造が安定形であることが多く、ねじれ構造を発現させるには、三環性の置換基を複数連結するといった分子設計が必要でした。本研究では、これまでとは違ったアプローチでねじれ構造を発現させ、折れ曲がり構造との構造変化により新規応答性分子の創出を目指すこととしました。

【研究手法】

研究グループは、上述の背景のもと三環性骨格が連結していない場合でも二重結合周辺の置換基を適度な大きさにすることで、折れ曲がり構造とねじれ構造の両者が存在し得る分子を構築可能と考えました。これらの構造変化を熱といった外部刺激によって実現できれば、酸化特性や色調を変化させられる応答性分子の創出が期待されます。

そこで、折れ曲がり構造のみを示すテトラアリアルアントラキノジメタン誘導体に着目し、六員環のアリアル基を五員環のチエニル基に置き換えることとしました。これにより、中央のアントラキノジメタンユニットとの立体障害が減少し、ねじれ構造が存在すると考えたためです。また、酸化状態での安定性を考慮して、電子供与性のメトキシフェニル基を有する化合物 **1** を設計しました(図2)。実際に複数の構造が存在し得るかを明らかにするため、理論計算化学^{*3}により分子構造を予測しました。

その結果、計算レベルによって折れ曲がり構造とねじれ構造の安定性に逆転が見られ、両者のエネルギー差はわずかであると見積もられました。また、ねじれ構造の中でも、開殻のラジカル種であると予想されたことから、分子構造の詳細とその構造に基づく酸化還元挙動について明らかにすることとしました。

【研究成果】

はじめに、合成により得られた化合物の単結晶を作製し、X線結晶構造解析を行ったところ、折れ曲がり構造のみが得られる結果となりました。これにより、結晶中では折れ曲がり構造として存在することが示されました。一方、溶液におけるNMR^{*4}測定では、低温で折れ曲がり構造由来のシグナルが観測されたのに対し、室温よりも高温の領域ではシグナルの顕著なブロードニングが観測されました。詳細な解析によって、高温ではねじれ型のジラジカルが生じていることを明らかにしました。これにより、新たに合成したテトラチエニル体 **1** において、熱平衡^{*5}による構造変化を実現しました(図3)。

さらに、以上の構造変化に由来して興味深い酸化還元挙動が観測されました。この観測結果では、低温で支配的に存在している折れ曲がり構造の酸化電位^{*6}は+1.03 V (vs. SCE)と見積もられましたが、室温では平衡により生じたラジカル種が非常に酸化されやすいため、+0.30 Vで酸化されることを見出しました(図3)。室温における構造変化は非常に速く、見かけ上ねじれ構造のみが酸化される様子が観測された点は極めて興味深いものです。このような折れ曲がり構造とねじれ構造の熱平衡による酸化特性制御は前例がなく、本成果により初めて実現しました。

【今後への期待】

今回の研究では、加熱することで酸化特性を"オン"へ、そして冷却することで酸化特性を"オフ"へ制御可能な応答性分子の構築に成功しました。熱平衡による比較的柔軟な構造変化を酸化特性スイッチングに結び付けたことから、機能性材料創出に向けた新たな設計指針を与えるものと考えられます。また、本研究により明らかとなった有機ラジカル種の発現は、磁性応答材料開発にもつながると期待されます。

さらに、研究グループはごく最近、光/熱による完全な構造スイッチングを実現し、それによる酸化特性制御も実現しました。これらの研究成果により、酸化還元活性な高歪み化合物による特異な分子構造が新たな機能創出の鍵となることを示しました。現在、より高度な応答性分子の創出に向けた研究を進めており、今後の展開が期待されます。

論文情報

論文名 Switching of Redox Properties Triggered by Thermal Equilibrium between Closed-shell Folded and Open-shell Twisted Species (閉殻の折れ曲がり構造と開殻のねじれ構造間の熱平衡による酸化還元特性のスイッチング)
著者名 石垣侑祐¹, 橋本拓実¹, 菅原一真¹, 鈴木修一², 鈴木孝紀¹ (¹北海道大学大学院理学研究院, ²大阪大学大学院基礎工学研究科)
雑誌名 *Angewandte Chemie, Angewandte Chemie International Edition* (ドイツ化学会誌)
DOI 10.1002/anie.201916089
公表日 2020年2月20日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 助教 石垣侑祐 (いしがきゆうすけ)
TEL 011-706-2701 FAX 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/yishigaki.html>
北海道大学大学院理学研究院 教授 鈴木孝紀 (すずきたかのり)
TEL 011-706-2714 FAX 011-706-2714 メール tak@sci.hokudai.ac.jp
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【参考図】

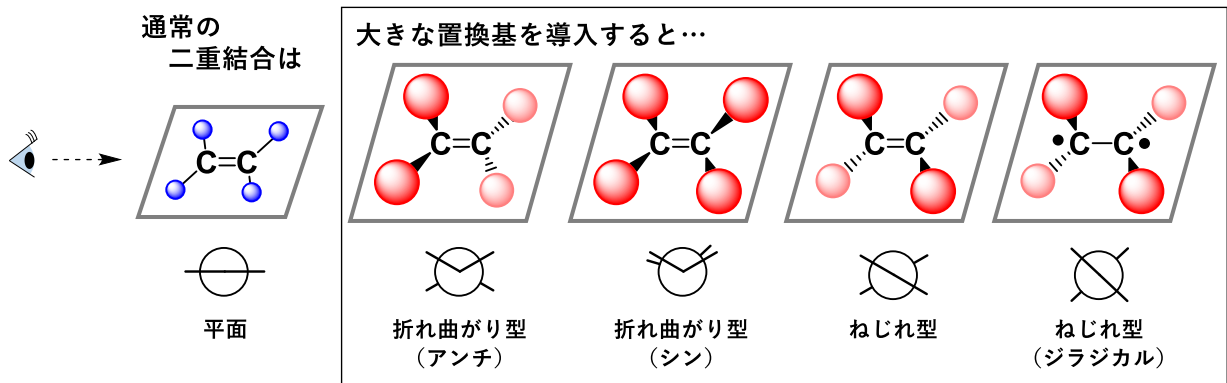


図1. 炭素=炭素二重結合が関与する立体異性体の種類

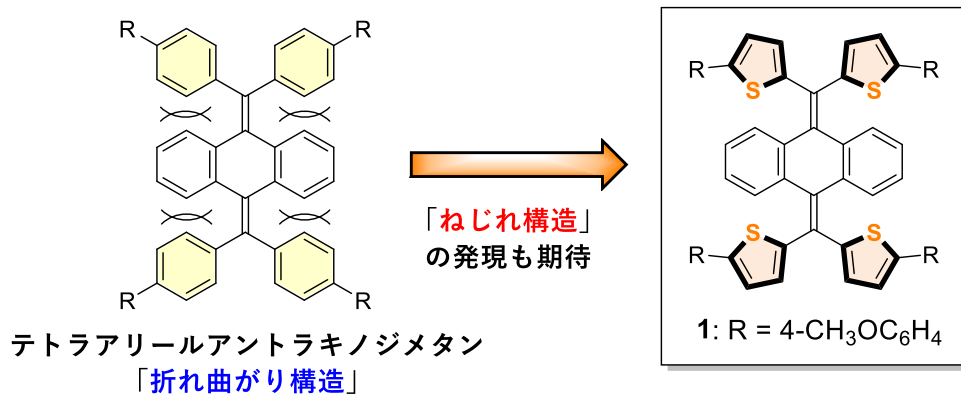


図2. 本研究により新たに設計した分子

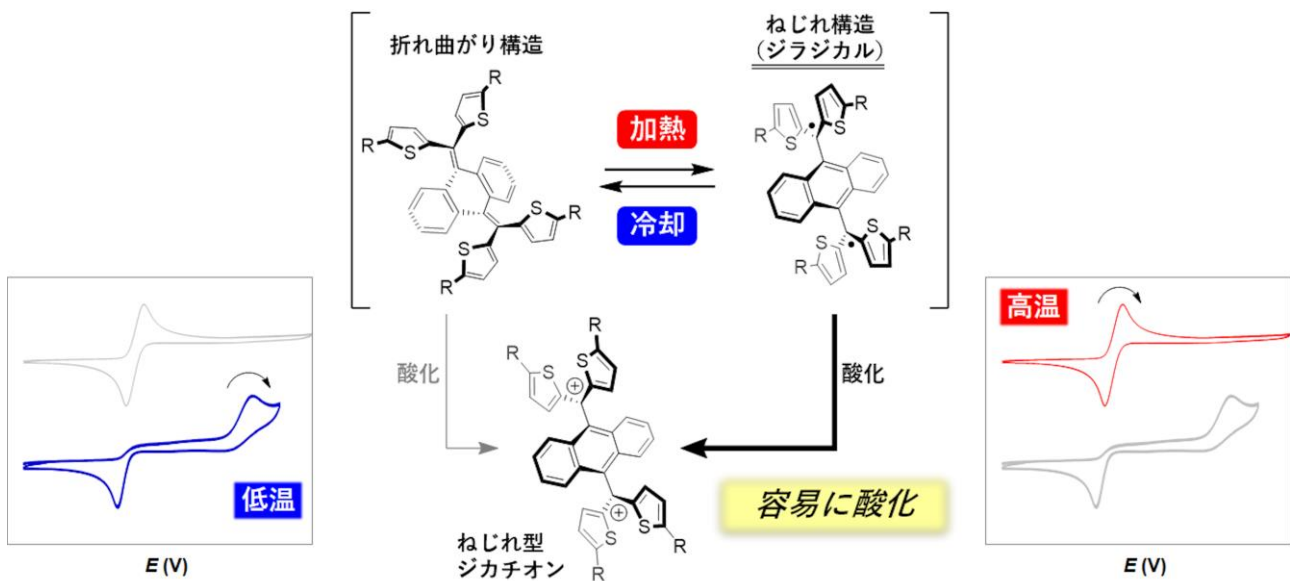


図3. 加熱／冷却による構造変化と酸化特性スイッチング

【用語解説】

- *1 X線結晶構造解析 … 試料（単結晶）に X線を照射し、結晶構造を明らかにする解析法のこと。分子の構造を確認することで、結合長や結合角といった情報を取得できる。
- *2 ラジカル種 … 不対電子をもつ化学種（開殻系）。一般的には電子がペア（対）になって結合を形成する（閉殻系）。ラジカル種は反応性が高い場合が多いが、安定なものは磁性材料などへの応用が期待される。
- *3 理論計算化学 … コンピューターを用いて分子の構造を予測したり、反応経路を解析したりする手法のこと。本研究では、密度汎関数（DFT）法と呼ばれる手法を用いて、結晶の最適化構造やエネルギーを導いている。この方法は電子密度から計算するものであり、有機化合物に広く用いられている。
- *4 NMR … Nuclear Magnetic Resonance（核磁気共鳴）の略。強力な磁場の中におくことで生じる「原子の共鳴現象」を観測することで、分子構造を解析できる。
- *5 平衡 … 状態 A と状態 B の分子において、A から B へ、B から A への変化を繰り返しているが、反応速度が釣り合っているため、全体として比率が変化しない状態。
- *6 酸化電位 … ある分子の電子の放出しやすさを評価する指標であり、単位にはボルト（V）を用いる。対照的に、電子の受け取りやすさ（還元）を評価する場合には還元電位で示す。