

電気化学的な刺激により分子構造を巧みに制御

～有機半導体などに利用可能な新規アセン構築法として期待～

ポイント

- ・多電子酸化によってペンタセン骨格を一挙に構築することに成功。
- ・還元は段階的に進行し、ペンタセン→アントラセン→ベンゼン骨格が形成されることを実証。
- ・酸化状態では近赤外（NIR）領域に吸収をもつことから、様々な分野への応用を期待。

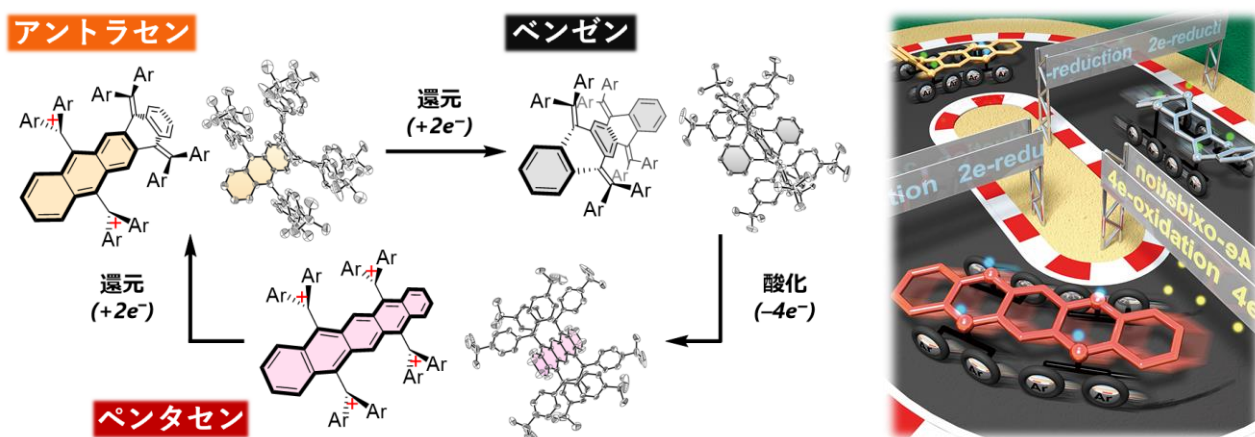
概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐助教らの研究グループは、電気化学的な刺激を用いることで、アセン骨格の一挙構築と段階的な構造制御に成功しました。

研究グループは、折れ曲がった構造を示すキノジメタン骨格に着目し、分子内に二つ導入したビスキノジメタン誘導体を新たに設計しました。ベンゼン環は通常平面構造をとりますが、一つ飛ばしに配置されているため、中性状態では分子全体がジグザグ型に折れ曲がった構造をとっています。一方、四電子酸化を行うことで、五枚のベンゼン環が直線状につながったペンタセン（[5]アセン）骨格が形成されることを明らかにしました。また、還元側は段階的に進行し、中間体としてアントラセン（[3]アセン）骨格をもつ L 字型の化合物を経由して、元のジグザグ型構造へと戻ることを見出しました。ここで、酸化状態では、生体透過性の観点で注目されている近赤外領域（～1,400 nm）に及ぶ吸収を示します。

これらの酸化還元^{*1}過程について、紫外可視近赤外吸収（UV-vis-NIR）スペクトル^{*2}によって明らかにしただけでなく、X線結晶構造解析^{*3}により直接的に分子構造を決定することに成功しました。本手法は、有機半導体などに利用可能なアセン誘導体を構築する新たなアプローチを提供することに加えて、酸化還元により分子構造を可逆に制御可能なことから新規材料への応用も期待されます。

本研究成果は、化学系トップジャーナルの一つである *Journal of the American Chemical Society* 誌（米国化学会）で2021年2月26日（金）にオンライン公開されました。



酸化還元による分子構造制御（左）とそのイメージ図（右）

【背景】

六個の炭素原子が環状に連結したベンゼン環は、有機分子に広くみられる骨格であり、機能性分子を創り上げる上で欠かすことのできないビルディングブロックといえます。このベンゼン環が直線状に縮環したものは $[n]$ アセン類と呼ばれ、[3]アセンをアントラセン、[4]アセンをテトラセン、[5]アセンをペンタセンといいます。これらのアセン類は有機半導体として、あるいは光エレクトロニクス分野において注目を集めてきました。その合成には、前駆体である環状ケトンから一酸化炭素を脱離させる手法と、キノンを前駆体とする段階的な反応の二つのアプローチが主に用いられてきました(図 1)。しかしながら、 n の数が増加すると反応中間体の溶解性や安定性にしばしば課題が生じます。また、アセン類は光や熱などの刺激に対して二量化及び解離といった可逆的な応答を示すことが報告されていますが、 n が 5 以上のものでは反応点の制御が困難となり、ナフタレンやアントラセンといった複数の骨格が混合物として生じてしまう場合があります。

そこで本研究では、従来とは異なるアプローチを用いたアセン骨格構築法の開発と、外部刺激による選択的な構造制御を目指すこととしました。

【研究手法】

研究グループはこれまでに、折れ曲がった構造を示すアントラキノジメタン (AQD) 誘導体 **1** を二電子酸化することで、アントラセン骨格を有するジカチオン $^{*4}1^{2+}$ が形成されることを報告しています(図 2a)。また、得られたジカチオン 1^{2+} を二電子還元することで、元の AQD 誘導体 **1** が再生することを明らかにしました。これらの背景を踏まえ、骨格を拡張することで、より大きなアセン骨格を構築できると考えました。従って、非縮環型のベンゼンをもつ誘導体からペンタセン骨格の一挙構築を目的とし、分子内にキノジメタン骨格を二つ導入したビスキノジメタン (BQD) 誘導体 **2** を新たに設計しました(図 2b)。この分子を四電子酸化することにより、ペンタセン骨格を有するテトラカチオン 2^{4+} への変換と可逆的な構造制御を実現する狙いです。

【研究成果】

目的とする BQD 誘導体 **2** は、市販のペンタセンテトロンから四工程で合成しました。この誘導体 **2** に対して、一電子酸化剤を四当量作用させることで 95%以上の収率でテトラカチオンを単離することに成功しました(図 3)。四価のカチオン種を単離することは容易ではありませんが、カチオンの安定化に寄与するメトキシ基をもつ $2a^{4+}$ だけでなく、純粋な炭化水素から成る $2b^{4+}$ についても定量的に得られたのは特筆すべき点といえます。これらの中性体及びテトラカチオンのすべてについて、X線結晶構造解析により分子構造を決定しました(図 3)。また、溶液中において中性体 **2** は紫外 (UV) 領域にのみ吸収を示しますが、テトラカチオン 2^{4+} では分子内電荷移動 (CT) 相互作用によって近赤外 (NIR) 領域に及ぶ吸収を示すことも明らかにしました。

さらに酸化還元特性を詳しく調査すると、酸化側は四電子一挙に進行するのに対し、還元側は二段階の二電子還元が進行する様子が観測されました。そこで、還元剤を用いた滴定実験を行ったところ、中間体であるジカチオン 2^{2+} を経由した段階的な還元が進行することを明らかにしました(図 4)。ジカチオン状態では複数の構造を描くことが可能ですが、多くの検討を重ね、最終的にはX線結晶構造解析によってアントラセン骨格をもつジカチオン 2^{2+} であることを突き止めました。

以上のように、本研究では電気化学的な刺激によりアセン骨格の一挙構築を実現したことに加えて、行きと帰りで異なる経路をとる特異な酸化還元挙動を明らかにしました。すなわち、[1]アセン→[5]アセン→[3]アセン→[1]アセン変換の完全制御を実現しました。

【今後への期待】

今回の研究によって、アセン骨格を形成する新たなアプローチとして電気化学的な刺激が有用であることを実証しました。また、 $[n]$ アセンにおける縮環ユニットの数 n を段階的かつ完全に制御することができるため、適切な電位を設定することで望む物性を取り出すことが可能です。さらに、前駆体である BQD 誘導体は折れ曲がった構造をとるため低溶解性の懸念も低いことから、さらなる拡張系の構築と新規応答性材料としての研究展開が期待されます。

論文情報

論文名	Hysteretic Three-State Redox Interconversion among Zigzag Bisquinodimethanes with Non-fused Benzene Rings and Twisted Tetra-/Dications with [5]/[3]Acenes Exhibiting Near-Infrared Absorptions (非縮環ベンゼン環をもつジグザグ型ビスキノジメタンと[5]/[3]アセン骨格をもち近赤外吸収を示すねじれ型のテトラ/ジカチオン間のヒステリティックな酸化還元相互変換)
著者名	石垣侑祐 ¹ , 張本 尚 ¹ , 菅原一真 ¹ , 鈴木孝紀 ¹ (¹ 北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名	<i>Journal of the American Chemical Society</i> (米国化学会誌)
DOI	10.1021/jacs.1c00189
リンク	https://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-DWFNDT9MWXTRMB7TBNUR ※上記 URL から論文を取得可能 (ダウンロード制限: 合計 50 回まで)
公表日	2021 年 2 月 26 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)

T E L 011-706-2701 F A X 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp

U R L <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)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【用語解説】

- *1 酸化還元 … ある分子から電子が放出されること (酸化), あるいは電子を受け取ること (還元)。
- *2 紫外可視近赤外吸収 (UV-vis-NIR) スペクトル … 電磁波のうち、波長が約 200~400 nm の範囲を紫外 (UV), 約 400~780 nm のものを可視 (vis), 約 780~2,500 nm のものを近赤外 (NIR) と呼ぶ。UV-vis-NIR スペクトルとは、試料にこれらの領域に対応する電磁波を照射し、その透過光や反射光を検出して図示したものを指す。物質固有の性質が反映されるため、試料の色や分子構造に関する情報を取得できる。
- *3 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。分子の構造を決定することで、結合長や結合角といった情報も取得できる。
- *4 カチオン … 陽イオン (正の電荷を帯びたもの) のこと。二価のものをジカチオン, 四価のものをテトラカチオンと呼ぶ。

【参考図】

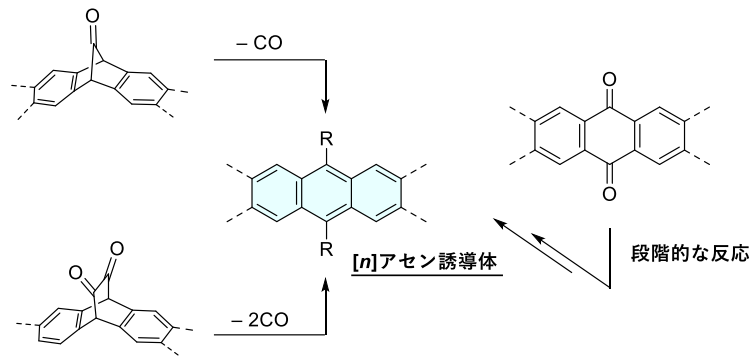


図 1. 従来のアセン構築アプローチ

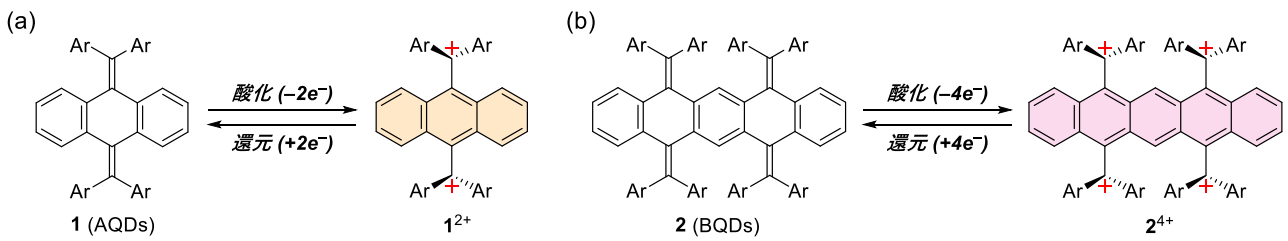


図 2. 研究グループによる (a) 先行研究と (b) 本研究

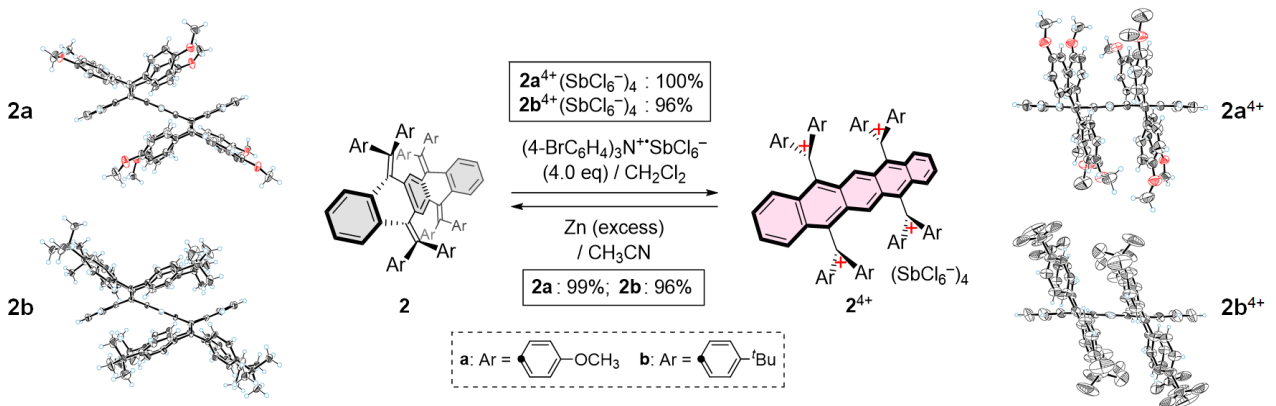


図 3. 酸化還元相互変換と各誘導体の X 線により求めた分子構造

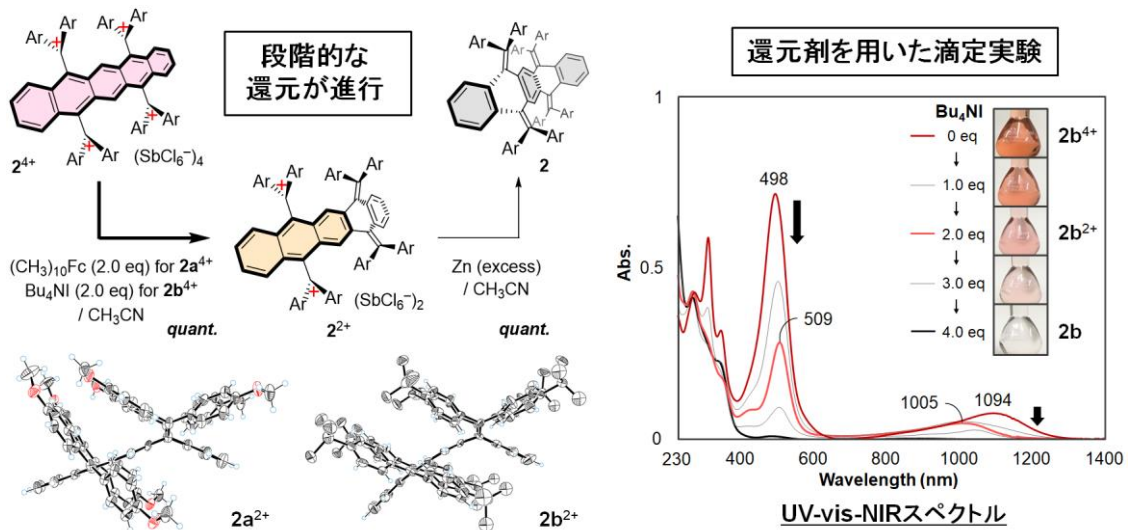


図 4. 本研究により明らかとなった段階的な還元挙動