

有機分子の還元反応が"加圧"により進行することを発見！

～圧力応答性材料開発に向けた新たな設計指針を提供～

ポイント

- ・わずかな水分子の存在と分子構造変化が鍵となり、圧力応答型の還元反応を初めて実現。
- ・対イオンの選択で還元反応のオン／オフ制御も可能なため、圧力応答性材料の開発に期待。
- ・圧力応答型現象の駆動メカニズムを分子レベルで解き明かす指針を提供。

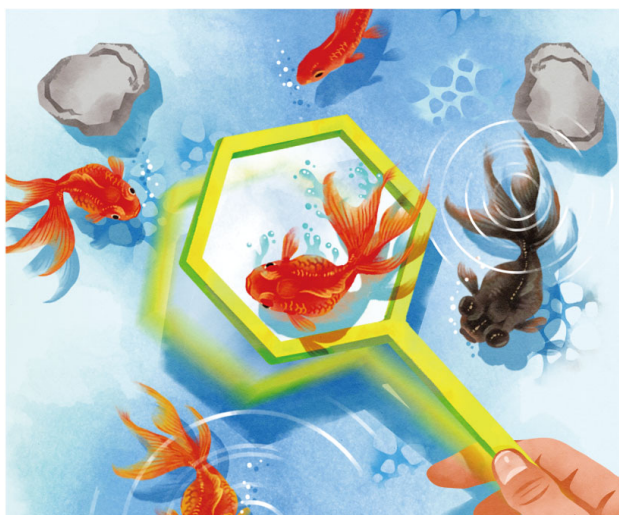
概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐准教授、同大学大学院総合化学院博士後期課程の菊池モト氏及び九州大学先端物質化学研究所の福原 学教授らの研究グループは、独自に開発したシクロファン^{*1}型のジカチオン^{*2}に対して、静水圧を作用させることでレドックス反応^{*3}が進行することを明らかにしました。

シクロファン型分子は、直鎖状分子ではもち得ない物性を示す可能性があることから、機能材料分野において盛んに研究対象とされてきました。例えば、近年大きな注目を集めているピラーアレーンもシクロファン的一种であり、分子認識やドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されます。一方、非常に小さな電子のやり取りで駆動可能なレドックス反応は、生体内をはじめとする多様な場で重要な反応と考えられているものの、外部環境、特に圧力刺激によって制御することは困難でした。

研究グループは、カチオンユニットを環状に連結したシクロファン型ジカチオンをデザインしました。通常、正電荷同士は互いに反発するため積層させることは困難ですが、シクロファン型分子内にカチオンユニットを組み込むことで積層構造の形成が可能になります。この積層構造が鍵となり、含水溶媒中で加圧することで、一電子還元が進行することを発見しました。溶液中に存在するわずかな水分子がジカチオン近傍にたかると（溶媒和^{*4}）が重要であり、より親水性の高い対イオンが存在する場合は還元反応が進行しないことも明らかにしました。有機分子を用いた研究において、加圧により還元反応の進行が確認された例はこれまでになく、未解明のまま残されている圧力応答メカニズムの実証や新たな環境応答性材料の開発に繋がることが期待されます。

なお、本研究成果は、2025年7月18日（金）公開の Materials Chemistry Frontiers 誌にオンライン掲載されました。



本研究のイメージ図：

ポイ（分子）で金魚（電子）を
捕まえる（還元が進行する）様子

【背景】

静水圧は身近な刺激の一つであり、例えば水中に潜るとその深さに応じて一定の圧力を受けます。水中、特に深海に生息する生物は陸上に住む私たちとは比較にならないほど高い圧力に晒されており、そのような環境下でどのような現象が起こるのか興味もたれます。これに対し、私たちの生体内においても圧力変化で様々な現象が生じている一方、分子レベルでは解明されていないことも依然としてあります。そのような圧力応答性材料を新しく構築し、分子レベルでそのメカニズムを解明できれば、設計通りの機能創出に繋がられるだけでなく多彩な展開が可能と期待されます。

【研究手法】

研究グループは、シクロファン型ジカチオンに着目しました。環状構造をもつシクロファン型分子は、直鎖状分子ではもち得ない物性を示す可能性があることから、幅広い分野において研究対象とされてきました。例えば、近年盛んに研究されているピラーアレーンもシクロファン的一种であり、分子認識やドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されます。一方、電子のやり取りで駆動するレドックス反応も興味もたれてきましたが、カチオンユニット間の静電反発によって近接させることが困難なため、カチオン性シクロファンの研究は、より大きな空孔をもつ分子に限られていました。従って、シクロファン分子のレドックス特性へ与える静水圧の影響は未解明のままでした。

そこで研究グループは、カチオンユニットが近接して積層可能なシクロファン型ジカチオンをデザインし、圧力応答性を調査することにしました。カチオンユニット間が相互作用可能なほどに近接することで、還元反応が段階的に生じ、各酸化還元状態における分子構造も変化することが期待されます（図 1）。これにより圧力応答性を付与し、その応答メカニズムを解明する狙いです。

【研究成果】

シクロファン型ジカチオン（ BF_4^- 塩）の合成と物性については 2024 年に国際学術論文誌にて報告しています（Chem. Eur. J. 2024, 30, e202401683.）。本研究では、圧力応答性における対イオンの効果を明らかにするため、 BF_4^- 塩に加えて PF_6^- 塩及び NTf_2^- 塩を新たに合成しました。有機溶媒としてジクロロメタンを用い、それぞれの紫外可視吸収スペクトルを調査したところ、通常の大気圧下（1 気圧 = 0.10 MPa）では対イオンの種類によらず溶液中の挙動に変化は見られませんでした。まず、 BF_4^- 塩を用いて圧力応答性を調査したところ、わずかな水分子の存在下、静水圧を 280 MPa までかけることで一電子還元が進行することが明らかになりました（図 2a）。

一方、シクロファン型ではない非環状カチオンユニットを用いて同様に圧力応答性を調査したところ、還元反応は全く進行せず、シクロファン構造が重要であることが示されました（図 2d）。また、 PF_6^- 塩でも同様に一電子還元が進行したのに対し、 NTf_2^- 塩では非環状カチオンと同様に還元反応が進行しませんでした（図 2b, c）。これらの結果から、一電子還元を駆動するにはシクロファン型ジカチオンへ水分子が溶媒和することが重要であると考えられます。すなわち、対イオンとして NTf_2^- を用いた場合、水分子が NTf_2^- へ溶媒和してしまうために還元反応が進行しなかったことが示されました。以上より、有機分子における圧力応答型レドックス特性を初めて明らかにし、そのメカニズムを明らかにしました（図 3）。

【今後への期待】

本研究では、シクロファン型ジカチオンを用いることで、静水圧を印加することによって一電子還元反応が進行することを明らかにしました。また、非環状カチオンや対イオンの異なるジカチオンを

調査することで、レドックス反応が引き起こされる条件とメカニズムを解明しました。有機分子を用いた研究において、わずかな水分子の共存下、加圧により還元反応の進行が確認された例はこれまでになく、環境応答性材料の開発に向けた新たな設計指針を与えるものです。さらに、分子レベルで圧力応答現象を解明する指針にもなり、学術・産業分野の双方においてさらなる展開が期待されます。

【謝辞】

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけ「物質探索空間の拡大による未来材料の創製（JPMJPR23Q1）」、文部科学省・日本学術振興会科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）（JP23H04011、JP23H04020、JP25H01259）」、「基盤研究（A）（JP25H00873）」、「基盤研究（B）（JP24K01536）」、「基盤研究（C）（JP25K08604）」、「挑戦的研究（萌芽）（JP24K21791）」、「特別研究員奨励費（JP25KJ0481）」、公益財団法人豊田理化学研究所の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	A redox reaction triggered by hydrostatic pressure in dicationic cyclophanes (ジカチオン性シクロファンへの静水圧印加により駆動する酸化還元反応)
著者名	菊池モト ¹ 、桑原知也 ² 、福原 学 ^{2,3} 、鈴木孝紀 ⁴ 、石垣侑祐 ⁴ (¹ 北海道大学大学院総合化学 院、 ² 東京科学大学理学院、 ³ 九州大学先導物質化学研究所、 ⁴ 北海道大学大学院理学研究院)
雑誌名	<i>Materials Chemistry Frontiers</i> (英国王立化学会誌)
D O I	10.1039/D5QM00426H
公表日	2025 年 7 月 18 日 (金) (オンライン公開)

お問い合わせ先

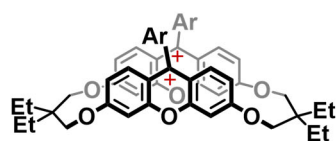
北海道大学大学院理学研究院 准教授 石垣侑祐 (いしがきゆうすけ)
T E L 011-706-2701 F A X 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp
U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>
九州大学先導物質化学研究所 教授 福原 学 (ふくはらがく)
T E L 092-802-2517 メール gaku@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp
U R L <https://photomed.cm.kyushu-u.ac.jp/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒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 jp-press@general.hokudai.ac.jp
九州大学総務部広報課 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)
T E L 092-802-2130 F A X 092-802-2139 メール koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

【参考図】

シクロファン型ジカチオン



レドックス相互変換



非環状カチオン

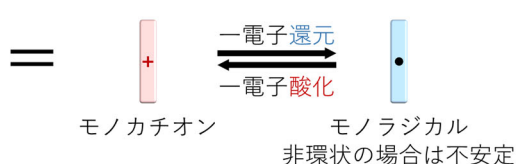
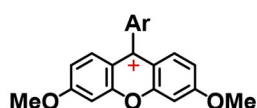
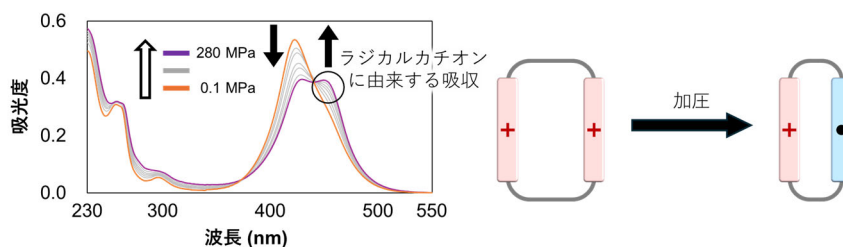
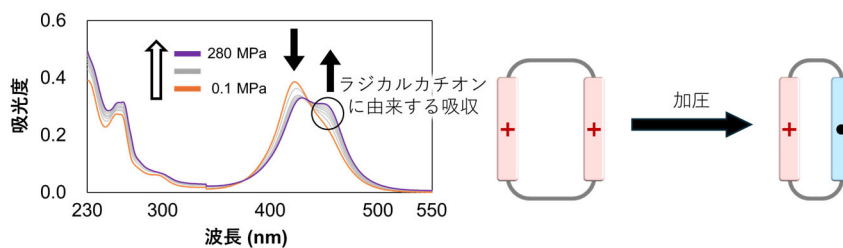


図 1. (上) 本研究におけるシクロファン型ジカチオンの分子構造とレドックス相互変換
(下) 比較化合物である非環状カチオンの分子構造

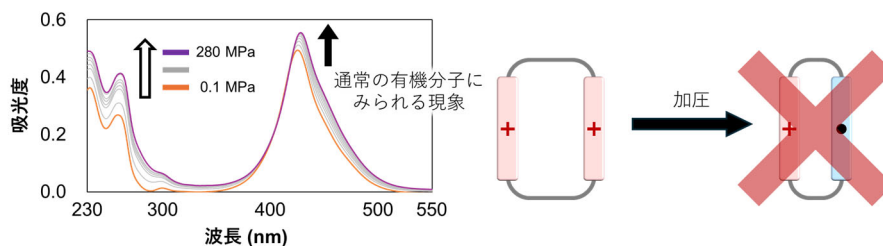
(a) BF_4^- 塩



(b) PF_6^- 塩



(c) NTf_2^- 塩



(d) 非環状カチオンの BF_4^- 塩

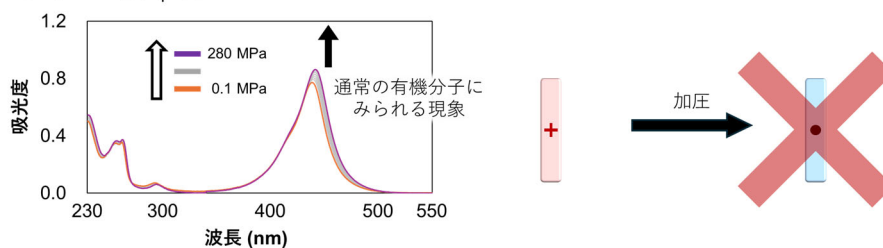
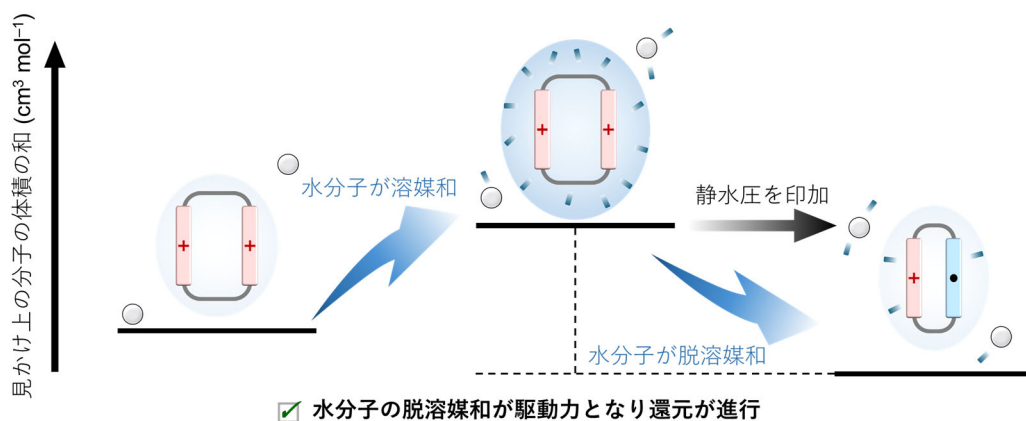
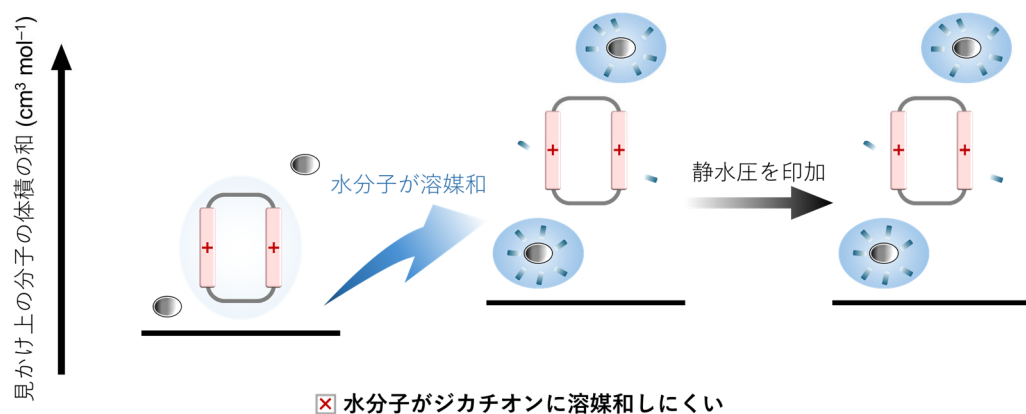


図 2. 紫外可視吸収スペクトルの圧力応答挙動：対イオンとして (a) BF_4^- 、(b) PF_6^- 、(c) NTf_2^- を有するシクロファン型ジカチオンと (d) 非環状カチオンの BF_4^- 塩

(a) BF_4^- 塩及び PF_6^- 塩の場合



(b) NTf_2^- 塩の場合



○ : より親水性の低い対イオン (BF_4^- , PF_6^-)

● : より親水性の高い対イオン (NTf_2^-)

■ : 水分子

図 3. シクロファン型ジカチオンにおける圧力応答型レドックス反応に関するイメージ図：

(a) BF_4^- 塩及び PF_6^- 塩の場合は一電子還元が進行、(b) NTf_2^- 塩の場合は進行しない

【用語解説】

- *1 シクロファン … ベンゼンなどの芳香環の 2 か所以上が炭素などの鎖状構造によって環状に結びついた構造をもつ大環状分子のこと。代表的なものとしてピラーアレーンが挙げられる。
- *2 カチオン … 陽イオン（正の電荷を帯びたもの）のこと。二価陽イオンをジカチオンと呼ぶ。物質全体としては中性となる必要があるため、対イオン（アニオン＝陰イオン）が必ず存在する。
- *3 レドックス反応 … 酸化還元（Redox）反応のこと。ある分子から電子が放出されることを酸化（Oxidation）と呼び、ある分子が電子を受け取ることを還元（Reduction）と呼ぶ。
- *4 溶媒和 … 溶液中に存在する溶質分子に対し、それを溶かしている溶媒分子が近接し相互作用することで安定化すること。