

2023 年度年次報告書

物質探索空間の拡大による未来材料の創製

2023 年度採択研究代表者

石垣 侑祐

北海道大学 大学院理学研究院

准教授

未踏高密度カチオンを基盤とする機能創製

研究成果の概要

本研究では、有機カチオン種の新たな可能性を開拓するため、カチオンユニットを分子内に配列した高密度カチオンを基盤とする機能性分子創成を目的とする。

本年度は、酸化還元活性ユニット(エレクトロフォア)をどのような形で配列した際に、単独のエレクトロフォアでは成しえない機能発現が可能となるかを基本となる分子を用いて調査した。具体的には、キノジメタン型エレクトロフォアをジチンスペーサーで連結した分子を設計し、詳細な検討を実施した。ここで、中央のジチイン骨格は柔軟に構造が変化し得るため、エレクトロフォア間の電子的、あるいは立体的な相互作用に基づき、特異な応答を示すと期待される。実際に、4-メキシフェニル基を有する誘導体において、酸化されにくい折れ曲がり(F)構造が最安定である一方、酸化されやすいねじれ(T)構造が準安定構造であることを明らかにし、これらの熱平衡を利用して酸化電位の制御が可能なることを見出した。さらに、中間のジカチオン状態においては T 構造が最安定となるため、最初の酸化をトリガーとしてドミノ過程で四電子酸化が一挙に進行することを突き止めた。これらは、より高密度にカチオンユニットを配列し、有機多価カチオンの機能を追究するうえで重要な知見であり、この成果は ACIE 誌に掲載された(業績 1)。

以上のレドックス活性分子について、基板上での刺激応答性を利用した材料開発に向けた共同研究も開始している。また、提案課題の遂行に向け、さらに多くのエレクトロフォアを連結した分子の合成にも着手し、前駆体の合成ルートを概ね確立できた。今後、直鎖/環状誘導体の合成及び異なるスペーサーで架橋した誘導体の検討を実施する。これらの分子を用いて多価カチオンならではの機能を引き出し、高密度カチオンに基づく材料創製へと繋げる。

【代表的な原著論文情報】

1) "Domino-Redox Reaction Induced by An Electrochemically Triggered Conformational Change"

T. Harimoto, T. Tadokoro, S. Sugiyama, T. Suzuki, Y. Ishigaki* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202316753.