

2024 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、有機カチオン化学を切り拓くため、分子内に複数のカチオンユニットを配置した「高密度カチオン」を基盤とする機能性分子の創成を目的とする。

本年度は、近接型カチオンを基盤とする分子群について調査を進め、興味深い現象を見出した。例えば、カチオンユニット同士が相互作用し得るほどに近接した誘導体を設計・合成することで、特異な結合の創出やカチオンスタッキングに基づく開殻種の安定化を実現した。また、アルコキシフェニルチエニル基を利用し、カチオンとラジカルの双方を安定化させることで、新しい機能を創出した。これらの研究は、カチオンユニットが近接した際の特性解明に関するものであり、本研究課題が目指す未踏の高密度カチオンの化学を開拓するうえで、重要な意義をもつ。代表的な成果として、還元によって生じるラジカル間で極度に伸長した σ 結合を形成可能な誘導体において、一価カチオン状態で炭素原子間に一電子 σ 結合が存在することを明らかにし、この成果は *Nature* 誌に掲載された(業績 1)。 σ 結合の形成は困難な場合でも、レドックス活性ユニット(エレクトロフォア)間に相互作用が発現する誘導体では、ラジカルカチオンのみならず、ビラジカル状態も安定化可能なことを見出した。この知見は、多価カチオン化学を切り拓くうえで重要である(業績 2)。一方、カチオンユニット間の相互作用はレドックス特性だけでなく、カチオン性色素の可視近赤外吸収特性にも顕著な影響を与えることを見出された。具体的には、アルコキシフェニルチエニル基を導入したキノジメタン(QD)型誘導体において、特異な環境応答型レドックス特性を明らかにした(業績 3)。さらに、この QD ユニートを複数導入することで、四価カチオン状態において顕著なクロモフォア間相互作用が発現し、三色クロミック応答を示すことを明らかにした(業績 4)。加えて、エレクトロフォアの環状集積化にも着手し、環状アントラキノジメタンダイマーの合成に成功した(業績 5)。

以上の成果を基盤として、エレクトロフォアを直鎖/環状に集積化することで、カチオン化学を切り拓く。領域内外共同研究も加速させ、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) "Direct evidence for a carbon–carbon one-electron σ -bond" T. Shimajiri*, S. Kawaguchi, T. Suzuki, **Y. Ishigaki*** *Nature* **2024**, 634, 347-351.
- 2) "Cation-Stacking Approach Enabling Interconversion between Bis(xanthylum) and its Reduced Species" M. Kikuchi, T. Tadokoro, T. Tachibana, S. Suzuki, T. Suzuki, **Y. Ishigaki*** *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401683.
- 3) "Thermal Equilibrium between Quinoid/Biradical Forms Enhancing Electrochemical Amphotericity" **Y. Ishigaki***, S. Mizuno, K. Sugawara, T. Hashimoto, S. Suzuki, T. Suzuki* *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202400916.
- 4) "Structural-Change-Induced Two-Stage Redox Behavior of Pentacenebisquinodimethane with Tricolor Chromism" **Y. Ishigaki***, S. Mizuno, T. Harimoto, T. Shimajiri, T. Suzuki* *Chem. Asian J.* **2024**, 19, e202400316.
- 5) "Synthesis and Chiroptical Properties of Cyclic Anthraquinodimethane Dimer Using Au-Templated Method" S. Sugiyama, K. Murotani, F. Ishiwari, A. Sacki, H. Kawai, T. Suzuki, Y. Tsuchido*, **Y. Ishigaki*** *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae102.