

レドックス刺激により多様な分子骨格の構築を実現

～機能性分子を構築する新規アプローチとして科学技術分野での応用性にも期待～

ポイント

- ・芳香族（ π 電子系）化合物は様々な応用が期待され、多様性の獲得は次世代材料開発につながる。
- ・レドックス刺激を用いた本手法は、分子構造と物性の多様化を実現する新たな戦略になる。
- ・およそ一世紀にわたって単離例のなかった分子骨格の構築及び物性解明にも成功。

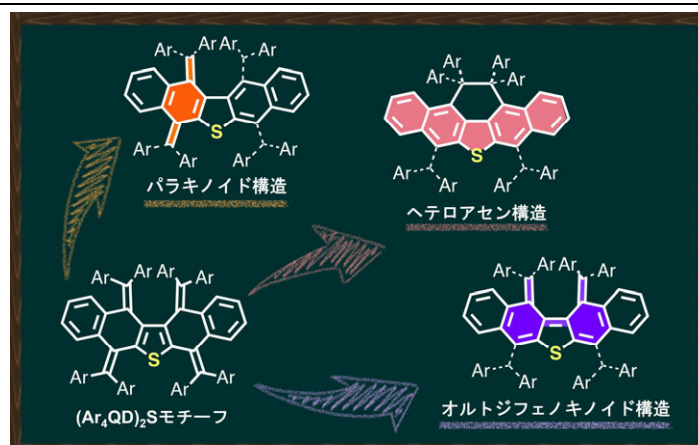
概要

北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐准教授及び同大学大学院総合化学院博士後期課程（研究当時）の張本尚氏（現在：分子科学研究所助教）らの研究グループは、レドックス反応^{*1}を巧みに利用することで、従来のアプローチでは到達困難であった分子骨格を含む、複数の分子構造を作り分ける戦略を考案し、その有効性を実証しました。

複数の芳香環を含む π 電子系化合物は、特異な物性を示すことから機能材料分野において盛んに研究がなされてきました。分子骨格を適切にデザインすることで、その分子骨格に特有の物性（例えば、鮮やかな色調や可視-近赤外領域での発光）を示すことから、 π 電子系化合物は様々な分野で広く利用されています。一方、それらの分子骨格は、一つ一つ丁寧に作り込む必要があるため、新たな分子群の創出には多大な労力を要する場合が多く、分子骨格の多様性の創出、すなわち物性の多様化を実現可能なアプローチの開発が求められてきました。

研究グループは、レドックス活性なユニットを分子内の適切な箇所に配置することで、レドックス刺激によって複数の分子構造を与え得る分子をデザインしました。得られる分子構造を変化させるには、骨格そのものを作り直すことが一般的ですが、周辺に導入する置換基の立体的効果を利用することで、三つの分子骨格をそれぞれ創り出すことに成功しました。立体的に混雑した分子は作りにくいことが知られていますが、レドックス刺激で分子骨格の多様化を実現可能なため、従来の手法ではアクセス困難な化合物を得ることも可能です。実際に、三つのうちの一つは、およそ 100 年にわたって合成・単離例のなかった分子骨格であり、本手法の有効性を裏付けるものです。以上より、学術的価値のみならず、科学技術分野における応用展開が期待されます。

なお、本研究結果は、日本時間 2025 年 5 月 8 日（木）公開の Nature Communications 誌に掲載されます。



【背景】

ベンゼン環などの芳香環を含む π 電子系化合物は、機能性分子に広く見られる骨格です。例えば、パソコンやスマートフォンなどのデバイスにおいてディスプレイ材料や有機半導体として利用されています。これらの機能性分子はもはや生活に欠かすことができず、暮らしをより豊かにするために様々な有機分子が開発され、日々改良が行われています。有機分子は置換基導入などによって物性のチューニングが可能なことも大きな魅力の一つですが、物性発現の根幹を成すのは分子骨格です。分子骨格に特有の物性があり、例えば、分子骨格の種類に応じて鮮やかな色調や可視-近赤外領域での発光を示すことがあります。そのため、 π 電子系化合物の設計および合成は重要な研究課題です。一方、それらの分子骨格は、一つ一つ丁寧に作り込む必要があるため、新たな分子群の創出には多大な労力を要する場合が多く、分子骨格の多様性の創出、すなわち物性の多様化を実現可能なアプローチの開発が求められてきました。

【研究手法】

研究グループは、レドックス活性なユニットを分子内の適切な箇所に配置することが、分子構造の多様化を実現する鍵を握ると考えました。すなわち、レドックス活性なキノジメタンユニットを炭素-炭素共有結合で直接連結することで、レドックス刺激によって複数の分子骨格へと変換可能な分子を構築可能だと着想しました（図1）。また、得られる分子構造を変化させるには、骨格そのものを作り直すことがほとんどですが、周辺置換基の立体的効果を活用することで、レドックス刺激によってたどり着く先の分子構造を変化させることができると考え、立体的な大きさが異なる三つの置換基を有する分子をそれぞれ設計しました（図2上）。実際に、設計した分子の理論計算^{*2}を行ったところ、立体的効果を反映して、三つの異なる構造へと変換できる可能性が示されました。従って、設計した分子を用いてレドックス特性を詳細に調査し、目的とする分子構造多様化戦略の実現を目指しました。

【研究成果】

前述の分子設計をもとに、三種類の化合物をそれぞれ合成しました。まず、中程度の立体障害が予想される2-フルオロ-4-メトキシフェニル基を有する分子を二電子酸化すると、一方のキノジメタンユニットが二価陽イオンへ変化し、パラキノイド型の分子骨格が得られることが明らかになりました。この構造は、キノジメタン型酸化還元系において基本となる構造です。一方、立体障害の最も小さな4-メトキシフェニル基を有する分子では、二電子酸化に伴って新たな炭素-炭素単結合が生成し、ヘテロアセン^{*3}骨格をもつ二価陽イオン種が得られました。さらに、立体障害の最も大きな4-メトキシ-2-メチルフェニル基を有する分子では、二電子酸化後の構造決定には至らなかったものの、続くヒドリド還元^{*4}を行うことで、オルトジフェノキノイド構造をもつ分子骨格へと変換可能なことを明らかにしました。以上のように、置換基の立体的効果を利用することで、三つの異なる分子骨格へと変換することに成功しました（図2下）。さらに、三つの骨格のうち、オルトジフェノキノイド構造は、論文でその存在が示唆されてからおよそ100年にわたって合成・単離例のなかった分子骨格であり、本手法の有効性を裏付けるものです。本研究では、このオルトジフェノキノイド構造をもつ分子のレドックス特性を解き明かし、可視-近赤外光吸収特性をレドックス刺激で制御可能なこと（レドックス反応を利用して、中性状態とプラスに帯電した状態とを切替可能なこと）も明らかにしました（図3）。

【今後への期待】

本研究では、周辺置換基の立体的効果とレドックス刺激を利用することで、行き先の分子構造を変化させ、骨格及び物性の多様性を創出するアプローチを提案し実証しました。立体的に混雑した分子は通常合成困難ですが、非常に小さな電子のやり取りで分子骨格の多様化は実現可能なため、従来の合成手法ではアクセス困難な化合物を得ることが可能と期待されます。実際に、本研究において得られた分子構造のうちの一つは、100 年近くにわたって入手できなかった分子骨格であり、本手法によってはじめてその物性が解き明かされました。以上より、新たな機能性材料開発にも有効と考えられ、産業分野における応用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「未踏高密度カチオンを基盤とする機能創製（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、JP25H01259）」、「基盤研究（A）（JP25H00873）」、「基盤研究（C）（JP25K08604）」、「若手研究（JP25K18023）」、「研究活動スタート支援（JP24K23093）」、公益財団法人戸部眞紀財団研究助成の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	Diverse Redox-Mediated Transformations to Realize the <i>Para</i> -Quinoid, σ -Bond, and <i>Ortho</i> -Diphenquinoid Forms（パラ-キノイド、 σ 結合、オルト-ジフェノキノイド構造の創出を実現する酸化還元刺激による多様な構造変換）
著者名	張本 尚 ¹ （研究当時）、 ² 、菊池モト ¹ 、鈴木孝紀 ³ 、石垣侑祐 ³ （ ¹ 北海道大学大学院総合化学院、 ² 分子科学研究所、 ³ 北海道大学大学院理学研究院）
雑誌名	Nature Communications（英国総合科学誌）
D O I	10.1038/s41467-025-59317-w
公表日	日本時間 2025 年 5 月 8 日（木）（英国夏時間 2025 年 5 月 8 日（木））（オンライン公開）

お問い合わせ先

<研究内容に関すること>

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[at]sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔（あんどうゆうすけ）

T E L 03-3512-3526 F A X 03-3222-2066 メール presto[at]jst.go.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）

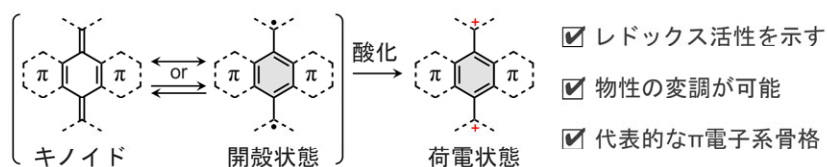
T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press[at]general.hokudai.ac.jp

科学技術振興機構広報課（〒102-8666 千代田区四番町 5 番地 3）

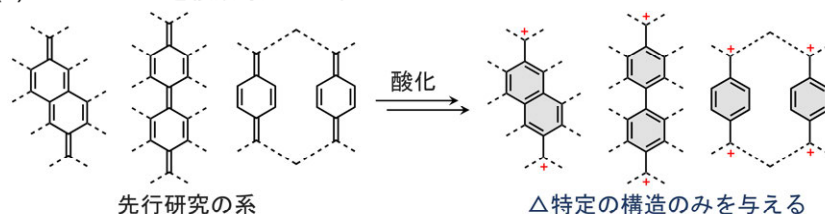
T E L 03-5214-8404 F A X 03-5214-8432 メール jstkoho[at]jst.go.jp

【参考図】

(a) キノジメタン(QD)ユニット



(b) QDユニットを複数導入した系



レドックス刺激により得られる構造の多様化のための新たな設計指針が必要

➡ QDユニットの直接連結により、ユニット間相互作用の増大を期待

図 1. 本研究の分子設計指針と多様性創出アプローチ

- (a) QD ユニットでは、環外二重結合をもつキノイド型と、中央に芳香環が形成した開殻型構造とが共鳴、あるいは平衡状態をとり得るが、いずれも二電子酸化により類似の構造 (荷電状態) となる。
- (b) 先行研究では、QD ユニートを複数導入してもレドックス刺激では特定の構造のみが得られる。一方、本研究で用いた QD ユニートの直接連結という手法によって、構造の多様化が期待される。

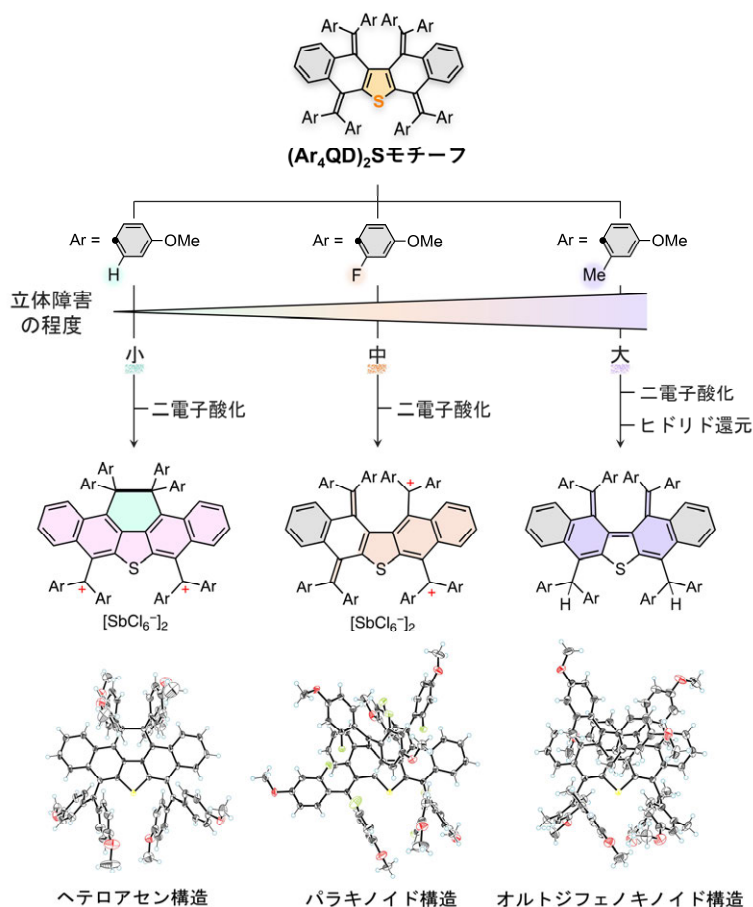


図 2. (上) 本研究で設計した置換基の立体的な大きさ (立体障害の程度) が異なる分子。(下) 得られる多様な分子骨格 (X 線構造)。

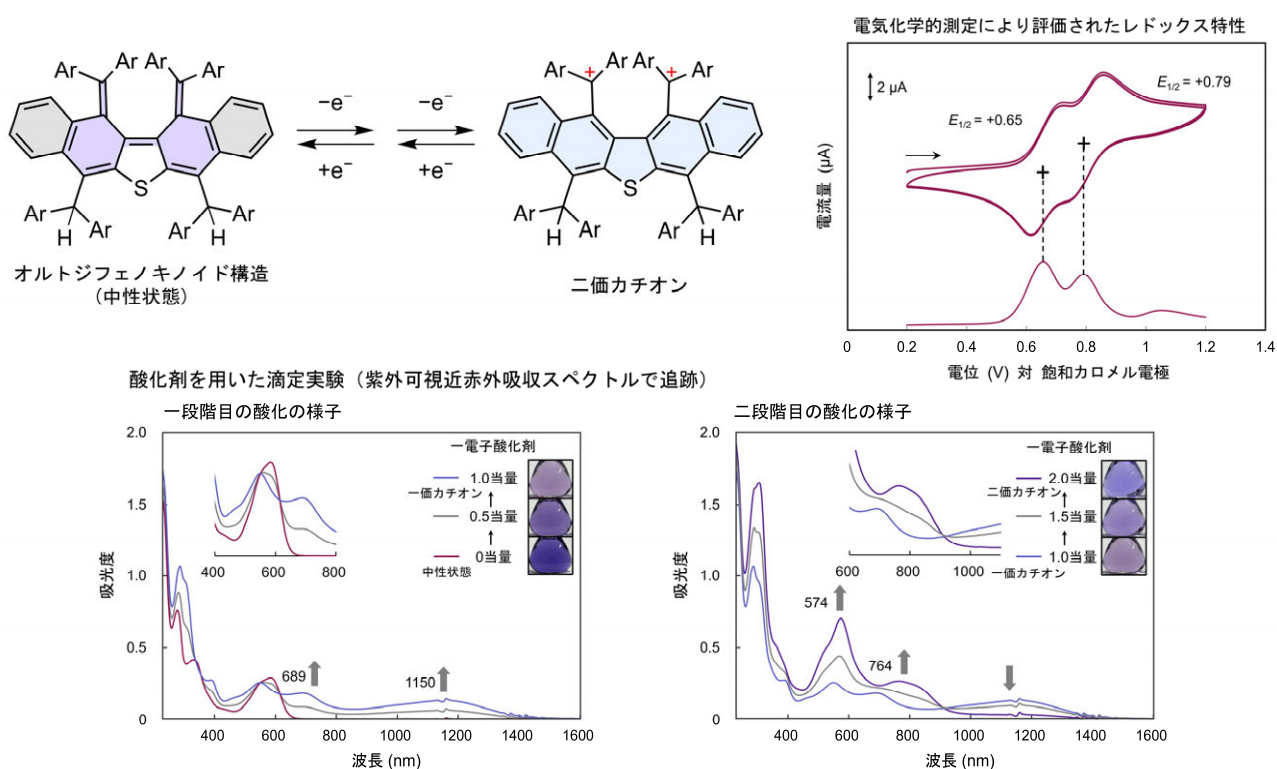


図 3. オルトジフェノキノイド骨格に基づく物性スイッチング

左上：中性状態と二価カチオン間のレドックス相互変換は可逆的であり、一電子ずつ進行。

右上：電気化学的測定により、一電子ずつ二段階でレドックス反応が進行していることを確認。

左下：一電子酸化剤を中性分子（オルトジフェノキノイド構造）に対し一当量加えると、689 nm と 1150 nm での吸光度が増加。等吸収点を有することから、一電子酸化がクリーンに進行。

右下：一電子酸化剤をもう一当量加えると、574 nm と 764 nm での吸光度が増加し、一価カチオン由来の 1150 nm における吸光度が減少。一価から二価カチオンへの酸化もクリーンに進行。

【用語解説】

- *1 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。レドックス反応が起こる分子のことを「レドックス活性がある (レドックス活性な)」、レドックス反応を起こすための電子のやりとり (あるいは電位をかけること) を「レドックス刺激」と呼ぶ。
- *2 理論計算 … 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。
- *3 ヘテロアセン … 六個の炭素原子が環状に連結したベンゼン環が、直線状に縮環したものをアセンと呼ぶ。これに対し、ベンゼン環とは異なる芳香環を含むアセンをヘテロアセンと呼ぶ。「ヘテロ」は「異なる」という意味をもつギリシャ語由来の接頭辞である。
- *4 ヒドリド還元 … ヒドリドとは水素原子の陰イオン (H^-) であり、水素化物イオンとも呼ぶ。電子ではなくヒドリドが付加することで還元されることをヒドリド還元と呼ぶ。