

分子構造を操りドミノ型のレドックス反応を初めて実現

～多電子輸送特性を制御可能な応答性分子として期待～

ポイント

- ・最初の酸化により直ちに分子構造が変化することで、後続の酸化反応が容易に進行することを発見。
- ・柔軟な分子を設計することで、クーロン反発の影響を受けることなく多電子移動を駆動可能。
- ・多電子輸送特性を制御可能な設計指針の獲得により、フロー電池などへの応用に期待。

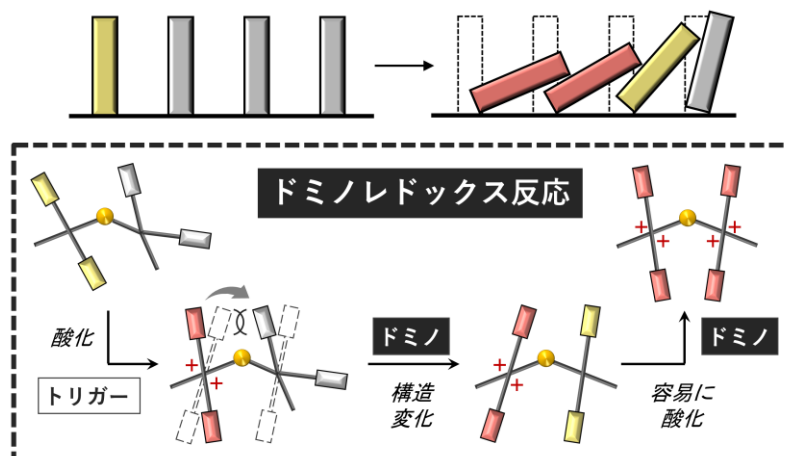
概要

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の張本尚氏らの研究グループは、二つのキノジメタン型レドックスユニットを硫黄原子で架橋したジチンビスキノジメタン型分子 (SS-BQD) を合成し、柔軟な分子構造変化を利用することでドミノ型のレドックス反応^{*1}が進行することを初めて実証しました。

ドミノ倒しから連想されるように、最初の反応が進行することで後続の反応が連鎖的に進行するドミノ型反応は、グリーンケミストリーの観点からも優れた反応様式と言えます。このドミノ型プロセスをレドックス反応に適用することができれば、従来にない機能をもった分子の開発が可能と考えられますが、これまで実現された例はありませんでした。これは、レドックス反応により正または負の荷電種 (陽イオンまたは陰イオン) が生じると、後続のレドックス反応が電荷の反発 (クーロン反発^{*2}) の影響によって進行しにくくなるためです。従って、ドミノ型のレドックス反応を実現するには、このクーロン反発を乗り越えられる独自のアプローチが必要不可欠です。

研究グループは、分子構造自体をコントロールすることが成功の鍵を握ると考え、柔軟なジチンビスキノジメタン型分子 (SS-BQD) を設計、合成しました。その結果、最初の酸化反応をトリガーとして、酸化されやすい分子構造へと速やかに変化することで、後続の酸化反応が連鎖的に進行することを明らかにしました。さらに、温度変化によって多電子輸送特性を制御可能なことから、ドミノレドックス反応を利用した材料開発への展開が期待されます。

なお、本研究成果は、2023年11月28日 (火) 公開の *Angewandte Chemie (Angewandte Chemie International Edition)* 誌にオンライン掲載されました。



ドミノレドックス反応のイメージ図 (分子構造変化と反応メカニズム)

【背景】

持続可能な社会の実現を目指すうえで、エネルギー問題の解決や技術革新を推し進めることは、重要な課題です。一方、地球上の資源には限りがあるため、いかにして無駄を省いて新しい材料開発を進めるかも有機化学者に課せられた使命の一つといえます。すなわち、環境調和型の反応開発が望まれる昨今において、ドミノ型反応の開発はグリーンケミストリーに貢献するアプローチです（図 1）。

ドミノ倒しから連想されるように、最初の反応が進行することで後続の反応が連鎖的に進行するドミノ型反応は、アトムエコノミー^{*3}の観点からも環境調和型の反応様式といえます。このドミノ型プロセスをこれまで適用されてこなかった有機反応に応用することができれば、従来にない材料開発への展開が可能と期待されます。

そこで研究グループは、これまで適用されてこなかったレドックス反応への応用を目指すことにしました。実現されてこなかった理由は、レドックス反応により正または負の荷電種（陽イオンまたは陰イオン）が生じると、後続のレドックス反応が電荷の反発（クーロン反発）によって進行しにくくなるためです。従って、ドミノ型のレドックス反応を実現するには、このクーロン反発を乗り越えられる独創的な手法の開発が求められます。

【研究手法】

研究グループは、分子構造自体をコントロールすることがドミノレドックス反応実現への鍵になると考え、二つのキノジメタン型レドックスユニットを硫黄原子で架橋したジチンビスキノジメタン型分子（SS-BQD）を考案しました。ここで、ドミノレドックス反応をいかにして実証するかが重要です。そこで、柔軟な構造変化によりドミノレドックス反応の実現が期待される 4-メトキシ体（a）に加えて、比較化合物として 2-クロロ-4-メトキシ体（b）を設計しました（図 2）。理論計算^{*4}の結果から、SS-BQD（a）では酸化電位が大きく異なる複数の構造（折れ曲がり、あるいはねじれ構造）をとり得ることが明らかになった一方、比較化合物である SS-BQD（b）では酸化されにくい折れ曲がり構造のみをとることが予想されました。従って、これらの構造とレドックス特性の関係性を明らかにすることで、ドミノ型のレドックスプロセスについて詳しく調査する狙いです。

【研究成果】

前述の分子設計に基づき、二種類の化合物（a）及び（b）をそれぞれ合成しました。まず、折れ曲がり構造のみをとると予想された（b）のレドックス挙動を調査したところ、理論計算による予測と同様に、折れ曲がり構造のキノジメタンユニットに由来する酸化ピークが高電位側に観測されました。これはそれぞれのキノジメタンユニットが独立して酸化されている可能性を否定できないため、この分子（b）ではドミノ型反応を実証することは困難です。一方、柔軟な分子（a）を用いて同様に室温で調査したところ、大きく低電位側にシフトした酸化ピークが観測されました。この酸化電位の大幅なシフトは、ねじれ構造のキノジメタンユニットが酸化されていることを意味します。

そこで、これらの分子構造とレドックス特性の関係性について詳細に調査したところ、メトキシ体（a）の酸化電位が温度によって連続的に変化することを見出し、ドミノ型のレドックス反応が進行していることを突き止めました（図 3）。すなわち、一方のキノジメタンユニットの酸化反応をトリガーとして、もう一方のキノジメタンユニットが速やかにねじれ構造へと変化することで、後続の酸化反応が連鎖的に進行することを明らかにしました（図 4）。

【今後への期待】

本研究では、柔軟性の異なる分子を設計し評価することで、ドミノ型のレドックス反応が進行することをはじめて実証しました。分子構造変化を利用することで、クーロン反発の影響を受けることなく酸化電位の制御が可能になったことから、重要な分子設計指針を獲得できたといえます。置換基の導入や温度変化によってレドックス電位を自在に制御可能なことも大きな特徴の一つです。さらに、キノジメタンユニットの拡張により、より多くの電子移動を駆動可能なドミノレドックス分子の構築が可能と考えられます。以上より、多電子輸送特性を利用した材料開発の促進が期待されます。

【謝辞】

本研究は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費助成事業「基盤研究（B）（JP20H02719, JP21H01912）」、「学術変革領域研究（A）（JP23H04011）」、「特別研究員奨励費（JP22KJ0115, JP23KJ0065）」、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）」、一般財団法人イオン工学振興財団の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	Domino-Redox Reaction Induced by An Electrochemically Triggered Conformational Change（電気化学的刺激に基づく構造変化により実現されたドミノレドックス反応）
著者名	張本 尚 ¹ 、田所朋樹 ¹ 、杉山聡一郎 ¹ 、鈴木孝紀 ² 、石垣侑祐 ² （ ¹ 北海道大学大学院総合化学学院、 ² 北海道大学大学院理学研究院）
雑誌名	<i>Angewandte Chemie (Angewandte Chemie International Edition)</i> （ドイツ化学会誌）
DOI	10.1002/anie.202316753
公表日	2023年11月28日（火）（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）
TEL 011-706-2701 FAX 011-706-2701 メール yishigaki@sci.hokudai.ac.jp
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

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）
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

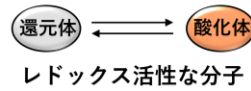
【参考図】

A) ドミノ反応

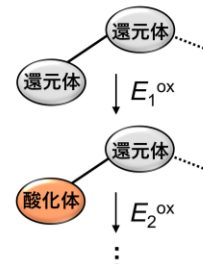


- ✓ 環境調和型の化学反応 ex. アトムエコノミー
- ✓ バイオテクノロジーへの貢献
- ✓ 高分子の精密な合成
- ✓ 結晶工学への展開

B) "通常の" レドックス反応



反応前後で構造変化無し & クーロン反発の影響有り
 $\Rightarrow E_1^{ox} < E_2^{ox}$



課題：後続のレドックス反応が進行しにくい

C) ドミノレドックス反応 (本研究コンセプト)

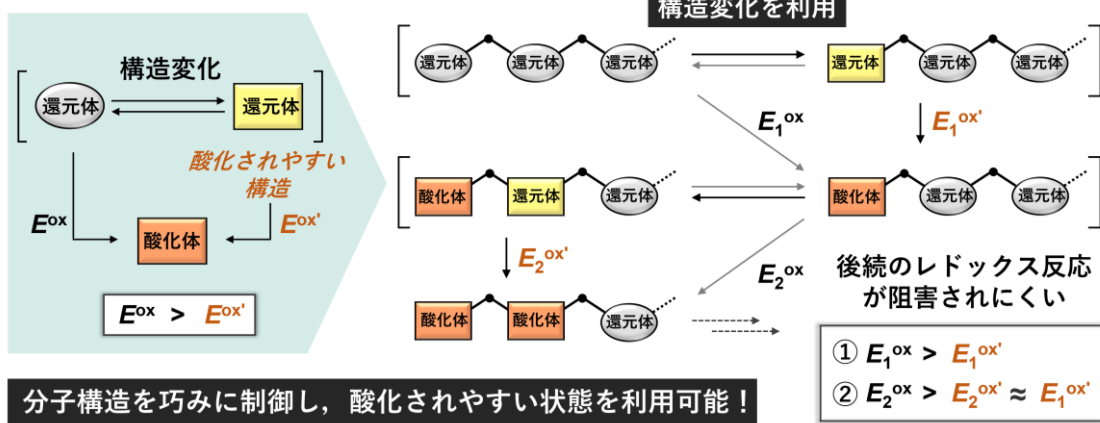


図 1. ドミノ反応のコンセプトとレドックス反応への展開

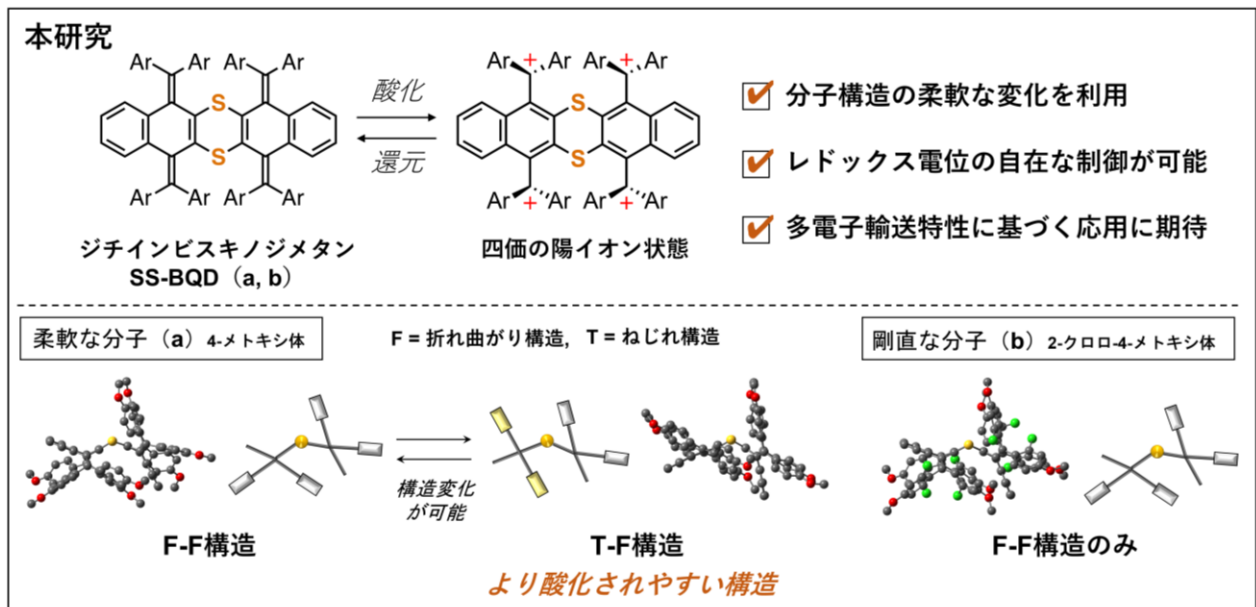


図 2. 本研究で設計した SS-BQD (a 及び b) : 分子構造とレドックス電位の関係

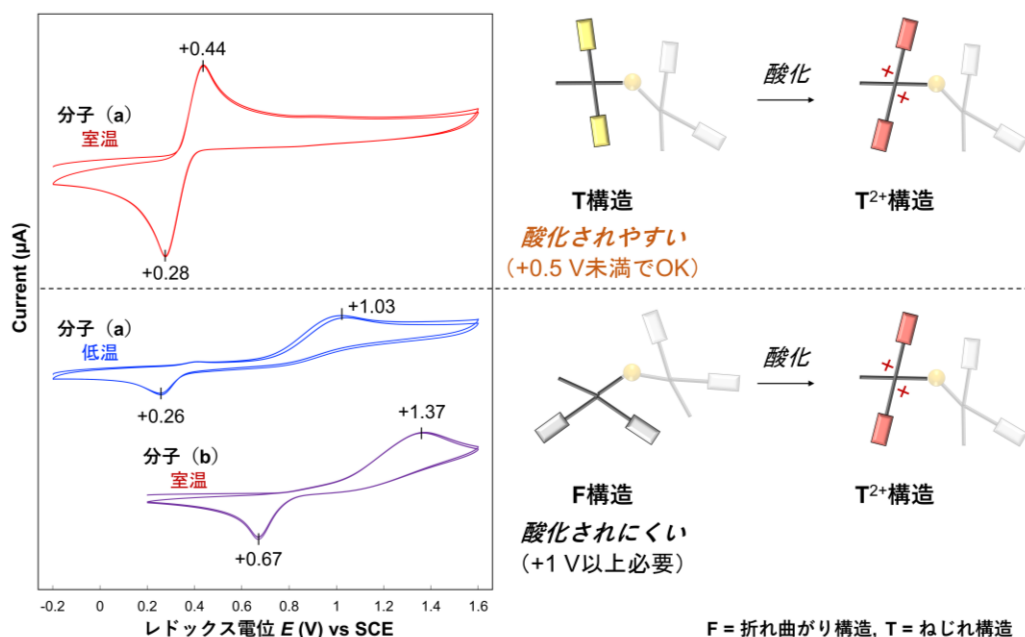


図 3. SS-BQD (a 及び b) のレドックス挙動：温度及び置換基依存性

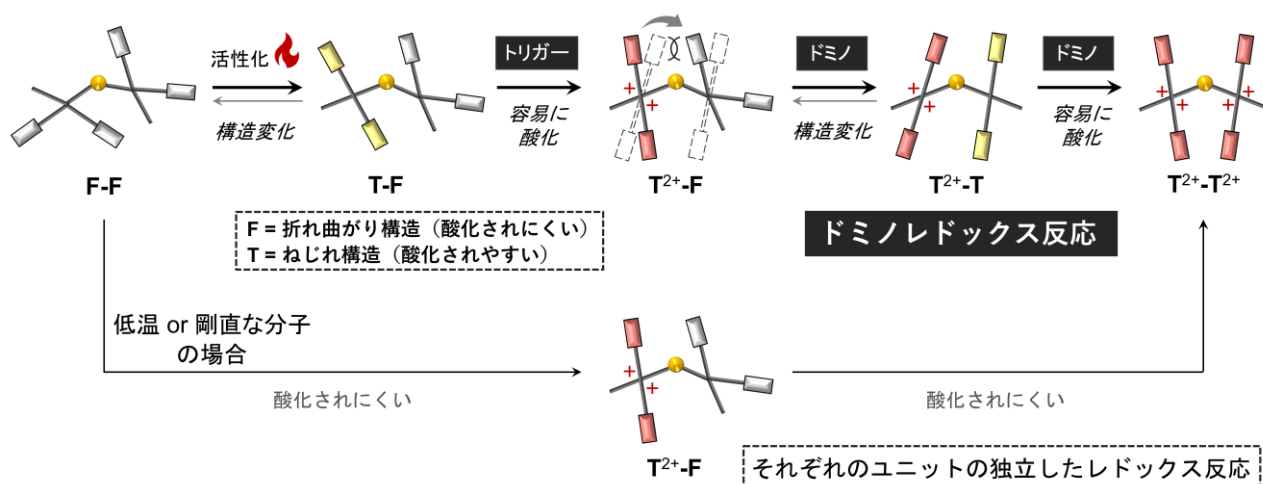


図 4. ドミノレドックス反応のメカニズムの詳細

【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。
- *2 クーロン反発 … 電荷を持ったもの同士が近づくと、同じ電荷同士の場合は反発し合い、違う電荷同士の場合は引き付け合う力が働く。この静電的な反発を、クーロン反発と呼ぶ。
- *3 アトムエコノミー … ある反応において、無駄にならずに反応に使われた原子の割合に着目したうえで、化学変換プロセスの効率を表す指標のこと。1991年にバリー・トロスト教授 (米国) によって提唱された概念であり、効率的な化学合成を目指すうえで重要な概念の一つになっている。
- *4 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。