

## 光／熱で完全制御が可能な分子スイッチの創出に成功

～酸化特性を巧みに制御し、新たな刺激応答性材料の開発に期待～

### ポイント

- ・光／熱により可逆な構造変化を実現し、酸化特性の完全なオン／オフ制御に世界で初めて成功。
- ・二つの異性体が混合した状態であっても、一方の異性体を選択的に酸化可能なことも実証。
- ・市販の化合物からわずか三工程で合成可能であり、新たな材料開発の進展に期待。

### 概要

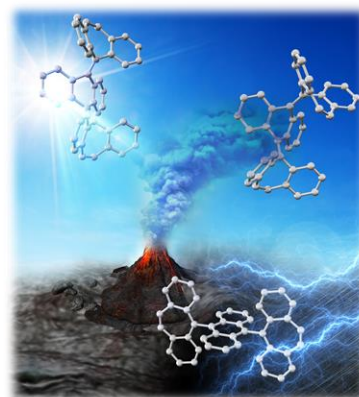
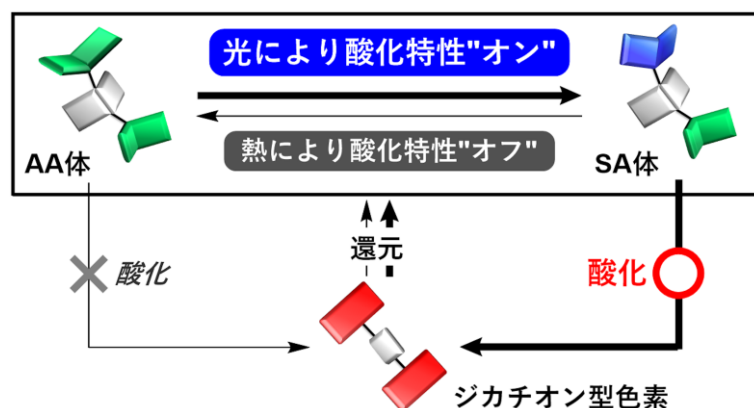
北海道大学大学院理学研究院の石垣侑祐助教、鈴木孝紀教授及び林 裕貴氏の研究グループは、光／熱で酸化特性の完全制御が可能な分子スイッチの創出に世界で初めて成功しました。

研究グループは、かさの大きな置換基が複数置換することで、折れ曲がり構造をとる分子を新たに設計しました。設計した炭化水素は、歪んだ七員環構造を含むことで上下の骨格が外側を向いたアンチ、アンチ (AA) 型と一方の骨格が内側を向いたシン、アンチ (SA) 型の両方が安定に存在するようにデザインされています。両者は安定な異性体<sup>\*1</sup>としてそれぞれ合成され、光によって AA 体から SA 体へ、熱によって SA 体から AA 体へと、完全に相互変換可能なことを見出しました。

詳細な調査の結果、AA 体よりも SA 体の方が酸化されやすいことが明らかとなりました。これにより、光により構造が変化した分子 (SA 体) のみを酸化してジカチオン<sup>\*2</sup>型色素へと導くことが可能となり、前例のない高度な制御性を実現しました。さらに、AA 体と SA 体が混合物として存在した場合でも、SA 体のみをジカチオン型色素へと酸化し、AA 体をそのまま回収することが可能です。

今回設計した分子は、炭素と水素のみから成る極めてシンプルな骨格で実現されており、酸素などを含む官能基<sup>\*3</sup>を導入することによって、酸化還元電位<sup>\*4</sup>や色調を自在に調節できると考えられます。光により酸化特性"オン"へ、そして熱により酸化特性"オフ"へ可逆的にスイッチ可能な、新規材料への応用が期待されます。

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金・若手研究 (JP19K15528)、戸部眞紀財団研究助成、笹川科学研究助成 (研究代表者：石垣侑祐) の一環として行われ、化学系トップジャーナルの一つである *Journal of the American Chemical Society* 誌 (米国化学会) で 2019 年 11 月 1 日 (金) に公開されました。



光／熱による酸化還元特性スイッチングのイメージ図 (右図：光⇒太陽，熱⇒火山，酸化還元⇒雷)

## 【背景】

有機化合物は、炭素や水素、酸素、あるいは窒素といった原子で構成され、これらの原子が互いに結合することで有機分子を形作ります。この化学結合は、物質を創る最も基本的な要素であり、その長さや二つの結合がなす角度は基本的に決まった値を示します。例えば、炭素＝炭素二重結合は平面構造をとることが知られている一方、大きな置換基が複数置換することで折れ曲がり構造やねじれ構造といった、通常とは異なる構造をとることも報告されています（図 1）。折れ曲がり構造にはシン型とアンチ型が存在し、これらの構造間で相互変換を示すような分子も研究対象とされてきました。実際に、2016 年に「分子機械の設計と合成」に関して欧米の研究者 3 名がノーベル化学賞を授与されたように、光や熱、あるいは別の刺激によって構造や機能が可逆的に変化する応答性分子は、長年にわたって研究者の注目を集めています。

そのような背景のもと、二つのジベンゾシクロヘプタトリエン骨格が二重結合によって連結した化合物である TBHF（テトラベンゾヘプタフルバレン）及びその類縁体において、光／熱によってシン／アンチ異性化の進行が明らかとされてきましたが、酸化状態の不安定性のため、酸化還元応答に関して詳細な調査はこれまでなされていませんでした（図 2）。

## 【研究手法】

研究グループは、電位の刺激によって物質の色調が変化するエレクトロクロミズムについてこれまで精力的に研究を行っており、光や熱による構造スイッチングと組み合わせることで、より高度な応答性分子を構築できると考えました。例えば、図 1 に示したシン型とアンチ型の構造において、どちらか一方が酸化されやすくなるような分子設計を行えば、光や熱によって構造が変化した分子のみを選択的にジカチオン型色素へと変換可能と期待されます。

そこで、酸化状態の安定性を獲得するために、二つのジベンゾシクロヘプタトリエン骨格の間に別のユニットを挿入することとしました。具体的には、図 3 に示した炭化水素 **1** 及び **2** を新たに設計しました。これらの分子では、シン及びアンチ構造をとる箇所が一つの分子内に二つあるため、複数の異性体が存在すると考えられます。理論計算化学<sup>\*5</sup>により分子構造を予測したところ、上下の骨格が外側を向いたアンチ、アンチ (AA) 型が最安定であり、一方が内側を向いたシン、アンチ (SA) 型がその次に安定であることが明らかとなりました。この結果を受け、市販の化合物から三工程で得る効率的な方法を考案し、実際に合成した化合物を用いて検討を行うこととしました。合成したところ、二種類の異性体が得られ、それぞれ X 線結晶構造解析<sup>\*6</sup>によって AA 体と SA 体と決定することができました。これらの異性体を用いて光／熱による異性化の調査と酸化還元応答について詳しく調査することとしました。

## 【研究成果】

はじめに、合成により得られた AA 体と SA 体の混合物を 170°C まで加熱したところ、AA 体のみが得られる結果となりました。純粋な SA 体から始めても同様の結果が得られたことから、理論計算により予測されたように、AA 体が最安定であることを確認できました。次に、AA 体に対して光（波長：365 nm）を照射したところ、SA 体のみが得られる結果となりました。これにより、新たに合成した炭化水素 **1** 及び **2** の両者において、光と熱による相互変換が完全に進行することを明らかにしました（図 3）。

続いて、酸化還元挙動について調査しました。その結果、炭化水素 **1** では SA 体がおよそ 0.1 V 程度、**2** では SA 体が 0.5 V 以上も酸化されやすいことを見出しました。これらの結果を踏まえて検討を進めた結果、SA 体の選択的な酸化が可能なことを明らかにしました（図 4）。特筆すべき点として、AA 体及び SA 体が混在した状態であっても、SA 体みの選択的な酸化が可能な点が挙げられます。このような光／熱による完全な選択的酸化を実現した例はなく、本成果により世界で初めて実現しました。

## 【今後への期待】

今回の研究によって、光によって酸化特性を"オン"へ、そして熱により酸化特性を"オフ"へ制御可能な応答性分子の構築に成功しました。本成果は複数の刺激を組み合わせることによって高度な制御を可能にし、新たな機能性材料の創出につながるものと考えられます。また、光と酸化によって"書き込み"をした後であっても、還元と熱によって"消去"することが可能であり、実際の応用に向けた研究展開が期待されます。

研究グループは、ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格が特異な性質を示す化合物を創出するための鍵骨格であることを 2018 年に報告し、1.8 オングストローム<sup>\*7</sup>を超える炭素-炭素単結合として「超結合」の概念を提唱しました。これらの研究成果は一見すると独立した研究のように見えますが、七員環構造を用いた分子設計によって、さらに興味深い分子を創出可能と考えられます。

## 論文情報

論文名 Photo- and Thermal Interconversion of Multiconfigurational Strained Hydrocarbons Exhibiting Completely Switchable Oxidation to Stable Dicationic Dyes  
(光及び熱による相互変換で安定なジカチオン型色素への酸化を完全にスイッチ可能な複数配置をもつ高歪み炭化水素)

著者名 石垣侑祐<sup>1</sup>, 林 裕貴<sup>1</sup>, 鈴木孝紀<sup>1</sup> (<sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院)

雑誌名 *Journal of the American Chemical Society* (米国化学会誌)

DOI 10.1021/jacs.9b09646

リンク <https://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-HxzabQntMVkICyXb8uzY>  
※上記 URL から論文を取得可能 (ダウンロード制限: 合計 50 回まで)

公表日 2019 年 11 月 1 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 助教 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](mailto:yishigaki@sci.hokudai.ac.jp)  
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/yishigaki.html>

北海道大学大学院理学研究院 教授 鈴木孝紀 (すずきたかのり)  
TEL 011-706-2714 FAX 011-706-2714 メール [tak@sci.hokudai.ac.jp](mailto:tak@sci.hokudai.ac.jp)  
URL <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~org1/>

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒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 [kouhou@jimuhokudai.ac.jp](mailto:kouhou@jimuhokudai.ac.jp)

【参考図】

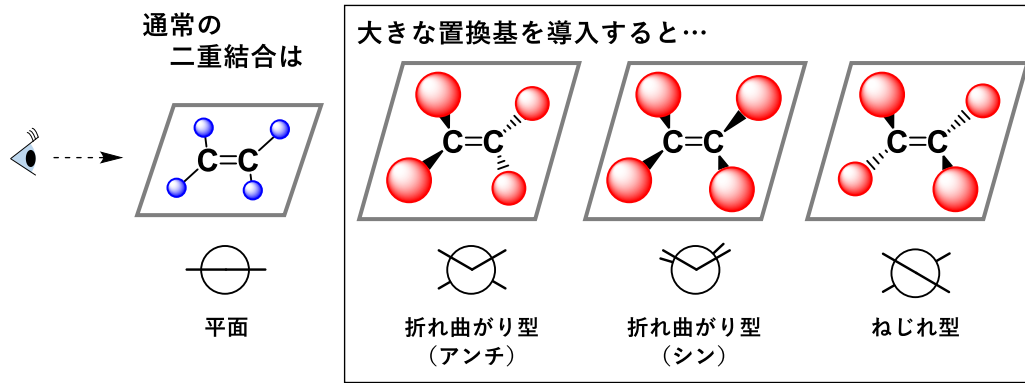


図1. 炭素=炭素二重結合が関与する立体異性体の種類

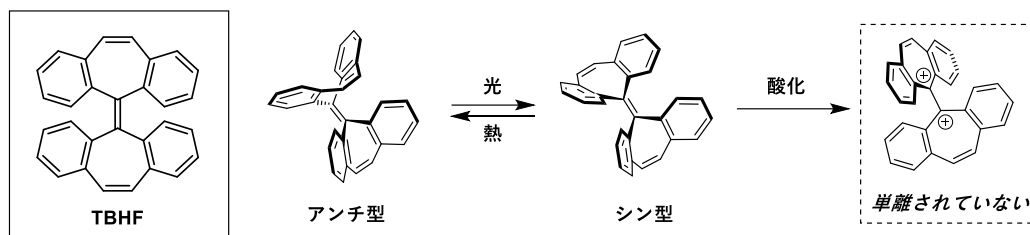


図2. 光/熱異性化の報告例

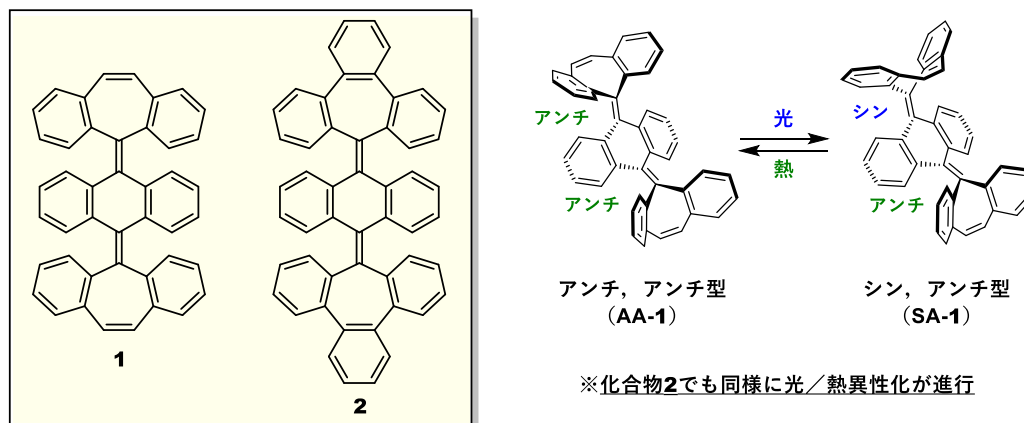
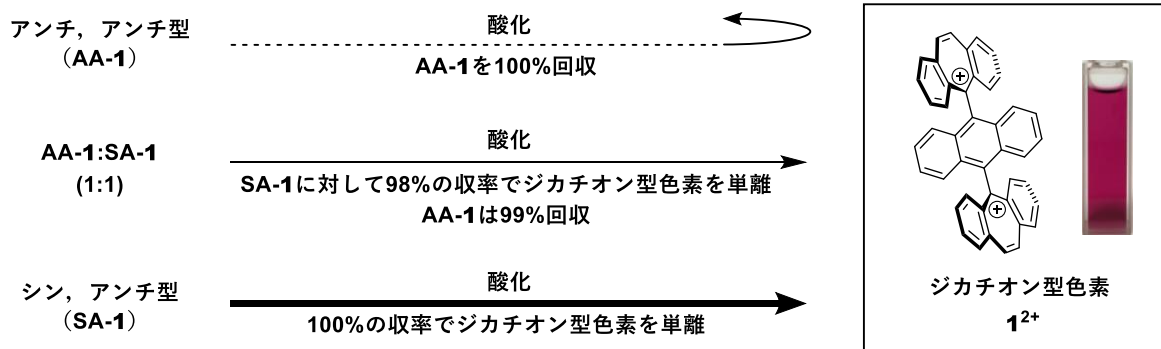


図3. 本研究により新たに設計した分子と光/熱による異性化挙動



※化合物2でも同様に選択的な酸化を実現 ( $2^{2+}$ は緑色)

図4. 本研究により達成した完全な選択的酸化

## 【用語解説】

- \*1 異性体 … 同じ分子式で表されるが、構造が異なる物質のことを異性体と呼ぶ。原子の並び順が異なる「構造異性体」と、原子の並びは同じでも三次元空間での配置の異なる「立体異性体」に分けられる。本研究では後者の立体異性体のことを指し、外部刺激によってある異性体から別の異性体に構造が変化することを異性化という。
- \*2 ジカチオン … 二価の陽イオン（正の電荷を帯びたもの）のこと。
- \*3 官能基 … 原子団（原子の集合体）のことを「基」と呼び、化合物の化学的特性や反応性に注目した場合に官能基と呼ぶ。ヒドロキシ基 (-OH, アルコール) やアミノ基 (-NH<sub>2</sub>, アミン) など。
- \*4 酸化還元電位 … ある分子の電子の放出しやすさ（酸化）、あるいは受け取りやすさ（還元）を評価する指標であり、単位にはボルト (V) を用いる。
- \*5 理論計算化学 … 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。
- \*6 X線結晶構造解析 … 試料（単結晶）にX線を照射し、結晶構造を明らかにする解析法のこと。分子の構造を確認することで、結合長や結合角といった情報を取得できる。
- \*7 オングストローム (Å) … 0.1 nm (ナノメートル), 1 nm は百万分の 1 mm (ミリメートル)。