

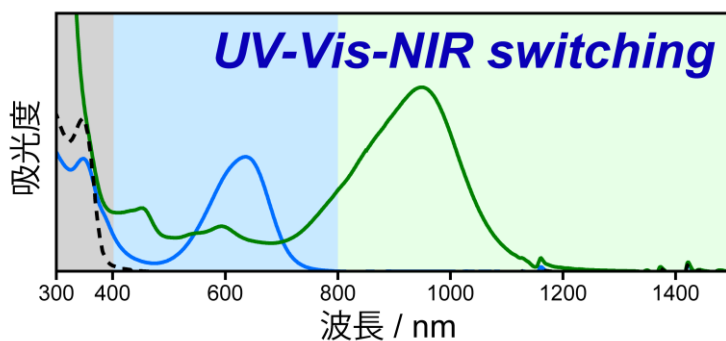
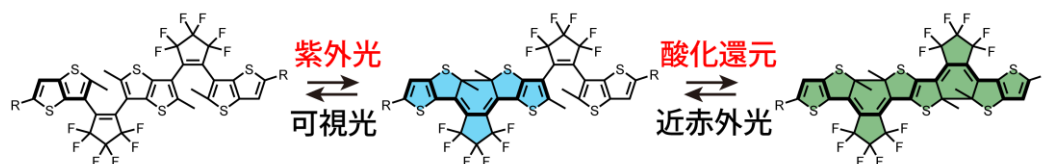
ジアリールエテン縮環二量体の二閉環体の合成に成功

—光と電気化学刺激による紫外・可視・近赤外光吸収の段階的スイッチングを実現—

概要

工学研究科合成・生物化学専攻の松田 建児教授、東口 顕士講師、佐竹 来実修士課程学生、大月 直人修士課程学生（研究当時）、の研究チームは、光と電気化学刺激によりジアリールエテン 2 個をつないだ縮環二量体の 2 つのユニットが共に閉環した二閉環体の合成に成功し、この化合物が紫外・可視・近赤外光を吸収する 3 つの状態間で段階的にスイッチングすることを示しました。

本研究は米国現地時間 2025 年 3 月 7 日に、米国化学会が発行する学術誌『*Journal of the American Chemical Society*』オンライン版に掲載されました。



ジアリールエテン縮環二量体の光と酸化還元（電気化学刺激）による紫外・可視・近赤外光吸収の段階的スイッチング

1. 背景

本研究チームは、有機色素の一種である「ジアリールエテン」を扱っています。ジアリールエテンは、光で着色したり消色したりする性質を持っています（図1）。元の分子構造は「開環体」と呼ばれる形で、可視光を吸収できない無色透明の分子ですが、紫外光を吸収すると分子構造が変化し、「閉環体」になります。このとき分子中の π 共役構造が長くなって、可視光を吸収できるようになることで着色します。

このジアリールエテンを開環体の状態で二つ繋げ、分子中の π 共役構造をより長くすることで、近赤外光の吸収を目指しました。二つの閉環体同士をラダー型構造で直結させると、長く剛直な π 共役構造が得られるため、この二閉環体は原理上、近赤外光の吸収能を獲得します。しかし光反応でこのような二閉環体を得ることはできません。紫外光で片方を閉環体にした後、続けてもう片方も閉環体にしても、先に閉環体になった側へとエネルギーが逃げてしまうためです。この反応性の問題は、二つの閉環体間の π 共役の繋がりを弱くする、例えば反応には無関係のスペーサーを差し込む、ラダー型にせず π 共役が柔軟に動くようにする、といった方法により解決できますが、そのような柔軟な構造では、 π 共役は完全には繋がらず、吸収波長は近赤外には到達しません。この「あちらを立てればこちらが立たず」を世界で初めて突破したのが、今回の成果です。ジアリールエテンは光だけでなく電気化学的にも反応を起こせることを利用しました。

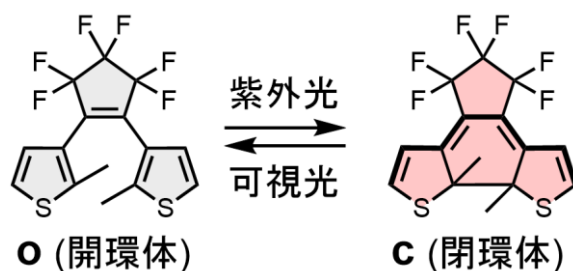


図1. ジアリールエテン（太線は π 共役構造を表す）

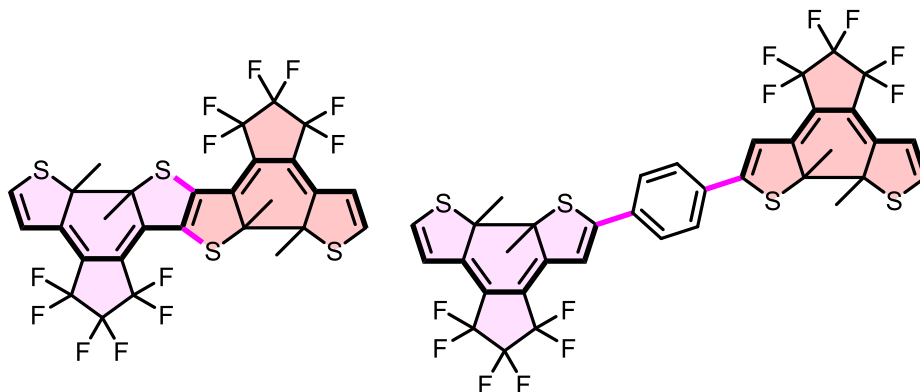


図2. ジアリールエテン二量体二閉環体モデル 左：剛直なラダー構造 右：スペーサーを持つ柔軟な構造

2. 研究手法・成果

今回、本研究チームは、従来の光による閉環反応に、電気化学的な閉環反応を組み合わせることで、二つのジアリールエテンユニットをともに閉環させることに成功しました。適切な置換基を導入した「ジアリールエテン縮環二量体」（図3）を合成し、光や電気化学刺激に伴う構造変化を調べました。まず、紫外光を照射すると、無色の開環体（**oo**）は水色の一閉環体（**co**）へと変化しました。その後、さらに酸化と還元を順に行う（電気化学刺激を加える）ことで、近赤外域に吸収を有する二閉環体（**cc**）が得られました（図4）。この二

閉環体の構造は、単結晶 X 線構造解析によって確認されました。また、二段階目の酸化還元に伴う構造変化の詳細な調査や、量子化学計算のサポートにより、電気化学的閉環反応が「ラジカルカップリング」と呼ばれるメカニズムで進行したことを明らかにしました。さらに、二閉環体 (**cc**) は、近赤外光を照射することで元の一閉環体 (**co**) へと戻り、さらに可視光を照射すると開環体 (**oo**) へと戻ることが確認されました。すなわち、本研究で合成した「ジアリールエテン縮環二量体」は、紫外・可視・近赤外光を吸収する 3 つの状態間を段階的、かつ可逆にスイッチング可能な分子であることを見出しました。

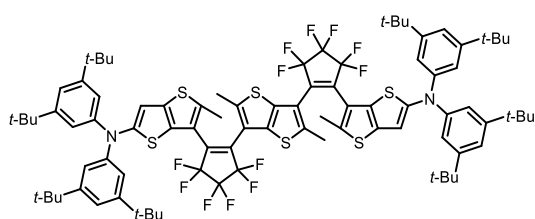


図 3. 本研究で合成したジアリールエテン縮環二量体

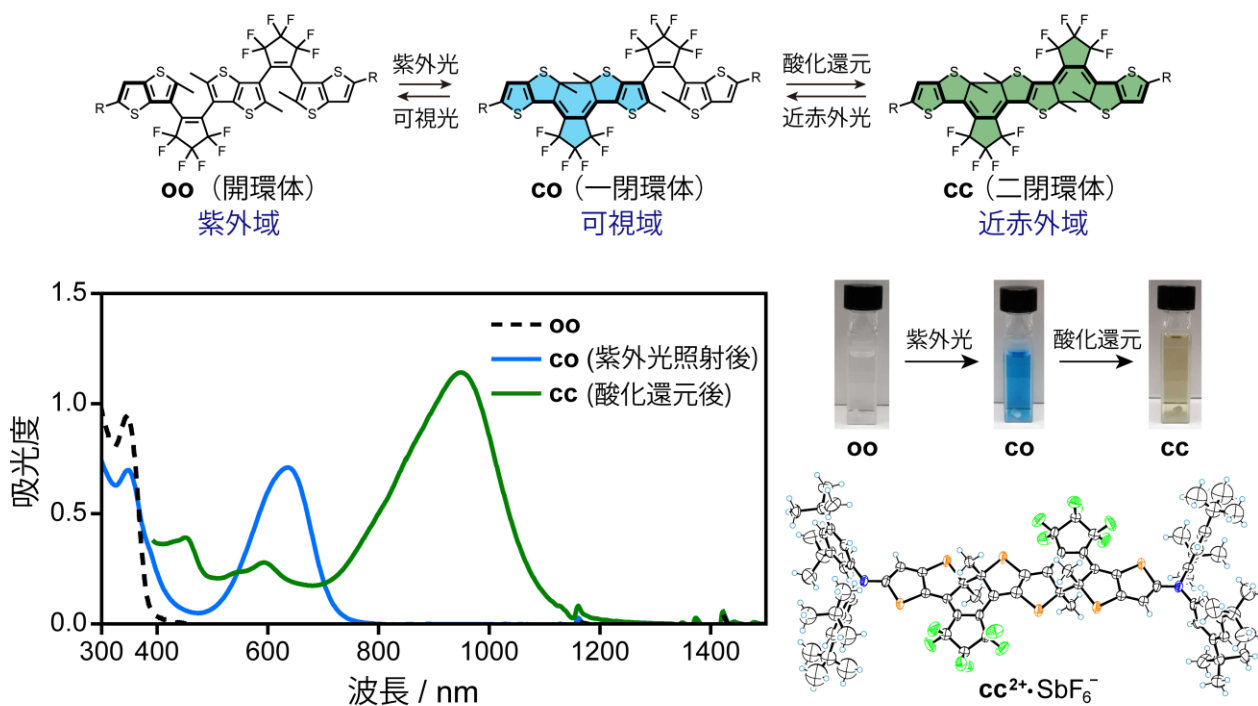


図 4. ジアリールエテン縮環二量体の光と酸化還元（電気化学刺激）に伴う構造変化および吸収波長域変化

3. 波及効果、今後の予定

ジアリールエテンが光だけでなく電気化学（酸化還元）によっても反応することは、以前から知られていました。しかしながら、電気化学が光に勝るメリット、あるいは電気化学でないと起こせない現象といったものがほとんど見つからなかったため、光だけでも十分と見なされ、その価値が見過ごされてきました。今回のジアリールエテン縮環二量体の二閉環体は、どうやったら得られるのかわかっていなかった夢の分子です。本研究チームは、光と電気化学の両方を揃えて使うことで、この分子を作り出すことに成功しました。この新手法による成果は、ジアリールエテンに限らず多くの光機能性材料におけるケミカルスペースを大きく押し広げるものとなりました。今後様々な研究グループが同様の手法により新たな機能性材料を生み出すものと期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

・文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(領域代表：関修平) 20H05868

<用語解説>

(1) π 共役とラダー型構造

「 π 共役」とは、有機色素の分子構造に含まれる、二重結合・単結合…の繰り返し構造のことである。一般に長いほど長波長吸収を示すようになる。二重結合は自由に回転できないが、単結合の部分は容易に回転する。 π 共役に関わる π 電子は共役平面の表裏だけに存在するため、単結合の部分が各々自由に回転するなら、 π 共役は確率的にいずれかの単結合付近で切れてしまい、見かけほど長くは繋がらない。「ラダー (ハシゴ) 型構造」は、つかい棒のように単結合周りでの回転を抑えるための部位である。ジアリールエテン閉環体はラダー型構造を分子内に有している (図 1 右)。その閉環体を二つ繋げる場合も、図 2 左の赤紫の部分のように新たなラダー型構造を作りながら繋げなければ分子全体を一つの平面にすることは出来ず、図 2 右のようにすると二つの閉環体がスペーサーの軸周りで各々回転してしまう。

(2) ラジカルカップリング

炭素・炭素間の単結合 C-C は、高いエネルギーを加えると各々が「不対電子 (ラジカル)」1つを有する形で開裂する (C \cdot ·C)。ラジカルカップリングはその逆で、2つの炭素間に結合が無い場合、それぞれの炭素上に不対電子を置くことが出来れば、それらが共有されることで「炭素・炭素間結合 (カップリング)」になる。本研究でのラジカル発生は、電気化学的酸化すなわち二つの窒素原子各々から電子を一つ持ち去り、二つのラジカルカチオンを作り出す形で行われ、それらが狙った二箇所の炭素上に来ることでカップリング反応を起こす。なお通常のジアリールエテンの光閉環反応においては、電子環状反応という別の機構で閉環することがわかっている。

(3) 酸化還元と電気化学

「酸化」は分子から電子を持ち去ること、「還元」は分子に電子を与えることを指す。電荷ゼロの有機分子を一電子酸化した場合、ラジカル性と陽イオン性を同時に持ったラジカルカチオン状態になり、二電子酸化すると、+2の電荷を持ったジカチオン状態になる。続けて還元すると、再びラジカルカチオンを経て、電荷ゼロの状態に戻る。このような操作をまとめて「酸化還元」と呼び、また電子の出入りが関与するため「電気化学」と呼ぶ。ほぼ同じ意味であるが、本稿では特に光反応に対応した言葉として電気化学反応を用いている。

<研究者のコメント>

本報告の分子は、長い間、興味深い合成不可能とされてきた化合物で、それを実際に合成できたことは感慨深いです。光と電気化学を使うというアイデアで研究を開始してからも5年以上の時間を要し、ひとえに佐竹さん、大月君、東口先生の努力の賜物です。一つ目の環化は光でしか進まず、二つ目の環化は電気化学でしか進まないという反応機構は、当初考えていた以上のもので、化合物の持つ力を感じました。本成果をきっかけとして光と電気化学を組み合わせた機能性分子材料の世界が広がってくれるとうれしく思います。(松田建児)

<論文タイトルと著者>

タイトル：“NIR-Responsive Double Closed-Ring Isomer of a Diarylethene Fused Dimer Synthesized by Stepwise Photochemical and Oxidative Cyclization Reaction”

(光と酸化還元を用いた段階的閉環で生成し近赤外吸収を示すジアリールエテン縮環二量体の二閉環体)

著 者：Satake, Kurumi; Ootsuki, Naoto; Higashiguchi, Kenji;* Matsuda, Kenji*

掲 載 誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI : 10.1021/jacs.4c17757