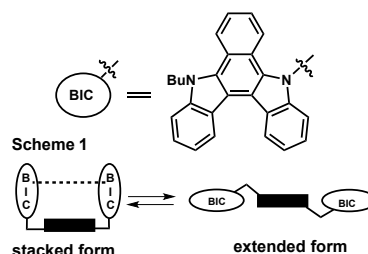




ディスク状供与性骨格を有する鎖状オリゴマーの 酸化還元的構造制御による一次元 π -スタックの形成 Linear oligomer with disk-shaped π -electron donating skeleton – Redox controlled formation of one-dimensional π -stacking –

能條 航¹、石垣 侑祐²、上遠野 亮²、鈴木 孝紀² (¹ 北大院総化、² 北大院理)

ジヒドロベンゾインドロカルバゾール (BIC) は当研究グループで開発された縮環型フェニレンジアミン誘導体であり、平面ディスク型形状を特徴とする。BIC 骨格を 2 つ有するダイマーでは、BIC 部位が分子内でスタックした構造と離れた位置に存在する構造の 2 つの構造を取ることができ (スキーム 1)、酸化還元を行なって CT 相互作用、ラジカル対相互作用、静電反発を制御することにより、その優先性は変化する。例えば、トリメチレン鎖やメタ



キシリレンをスペーサーとする誘導体では、中性状態では離れた構造であるが、酸化によってスタック構造への変化が起き、その効果は鎖長や連結部位により特徴的な違いを見せる²⁾。メタキシリレン連結構造を有するダイマーでは特に、一電子酸化状態で安定なスタック構造を形成し、結果としてそのボルタモグラムでは、一電子酸化波と二電子酸化波の分裂が観測された。

一方で、より多くの同一ユニットを有するオリゴマーにおける酸化還元状態に依存した構造スイッチングの研究は未開拓である。その発展は分子長や分子サイズの変化、導電性の変化などのモノマーユニットやダイマーにはない新たな物性を発現する可能性があることから興味深い。本発表では、先の研究にてスタック構造の優先性が確認されたメタキシリレンをスペーサーとする鎖状 BIC オリゴマー (図 1) を合成し、その酸化還元的構造スイッチングを電気化学測定、NIR 領域でのエレクトロクロミズム、および X 線結晶構造解析により調査した。その結果、BIC ユニットのオリゴマーでは、 $n/2$ 電子酸化状態が特に安定化されることを見いだした。サイクリックボルタモグラムおよび微分パルスボルタモグラムで見られる偶奇性もこれによって説明可能である (図 2)。実際、テトラマーの二電子酸化体であるジカチオンジラジカル塩の X 線結晶構造解析から、 $n/2$ 電子酸化状態で、擬らせん状の一次元スタック構造が形成されていることが確認された (図 3)。ユニット数で酸化種の安定な酸化状態を制御できる現象は前例がなく、またその π スタック構造が、高次オリゴマーでは導電パスと成り得る点は興味深い。

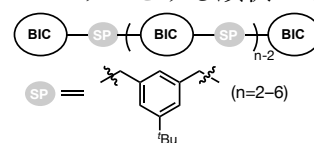


Figure 1 | Linear BIC oligomers

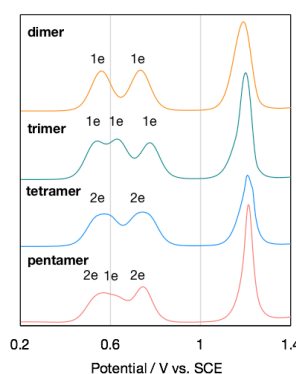


Figure 2 | DPV of BIC oligomers in CH_2Cl_2

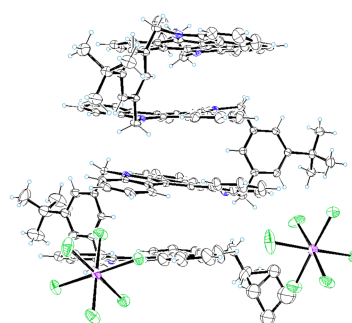


Figure 3 | X-ray structure of tetramer²⁺²⁺ (SbCl_6^-)₂

<参考文献>

- 1) T. Suzuki et al. *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1841-1846.
- 2) T. Suzuki, W. Nojo et al. *Chem. Lett.* **2016**, 45, 720-722.

発表者紹介

氏名 能條 航 (のうじょう わたる)
所属 北海道大学大学院総合化学院
分子化学コース
学年 博士後期課程 1 年
研究室 有機化学第一研究室

