



新規アセン構築法の開発：  
ヒステリシスを伴った三状態間のレドックス相互変換  
**Electrochemical approach for preparing [n]acenes:  
hysteretic three-state redox interconversion**

○張本尚<sup>1</sup>、菅原一真<sup>1</sup>、鈴木孝紀<sup>2</sup>、石垣侑祐<sup>2</sup> (北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>)

[n]アセン類とは、 $n$  個のベンゼン環が直線状に縮環した分子の総称である。アセン骨格に対する  $\pi$  拡張や置換基の導入によって、HOMO/LUMO 準位を自在に変調でき、物性の緻密な制御が可能である。そのため、アセン誘導体は、半導体素子などの機能性有機材料として注目を集めてきた。その合成には、前駆体の環状ケトンから一酸化炭素を脱離させる方法と、キノンを前駆体とする段階的な方法の二つの手法が主に用いられてきた。また、アセン類は光や熱などの刺激に対して、二量化及び解離といった可逆的な応答性を示すことも報告されている。ここで、 $n$  が 5 以上の高次アセン類では、複数存在する反応点の制御が困難となるため、[2]アセンや[3]アセン骨格が混在する場合がある。これらは主に分子間反応であるため、アセン単分子において相互変換が可能な応答系の構築が求められてきた。従って、高次アセン類の簡便な合成と同時に、その構造変換及び物性制御が可能な新規手法の開発も、アセン類の機能創出に向けた重要課題である。

一方、当研究室では以前に、アントラキノジメタン (AQD) 誘導体 **1** が、二電子酸化によりジカチオン  $1^{2+}$  を与えるエレクトロクロミック分子であることを見出した<sup>1</sup> (スキーム 1)。ここで、二電子酸化に伴って、その母骨格が[3]アセンに変化することに着目し、骨格の拡張により新規高次アセン類の合成に応用可能であると考えた。そこで本研究では、8つのアール基を有するビスキノジメタン (BQD) 誘導体 **2** を新たに設計した (スキーム 1)。BQD 誘導体 **2** は、ペンタセントロンから四工程の反応を経て得られた。また、誘導体 **2** を四電子酸化することで、テトラカチオン  $2^{4+}$  を定量的に単離した。興味深いことに、誘導体 **2** のサイクリックボルタンメトリー測定において、酸化側は四電子一挙に進行するのに対し、還元側は二電子還元が二段階で進行する様子が観測された (図 2)。そこで、誘導体  $2^{4+}$  に対して、還元剤 ( $\text{Bu}_4\text{NI}$ ) を用いた滴定実験を実施すると、中間体のジカチオン  $2^{2+}$  を経由する段階的な還元が進行することが確認された (図 3)。カチオン種における近赤外吸収 ( $\sim 1,400 \text{ nm}$ ) が、分子内電荷移動相互作用によることを DFT 計算によって明らかにした。加えて、これら全ての誘導体について、X 線結晶構造解析により分子構造を決定できた点は特筆すべきである。

以上より本研究では、電気化学的刺激によるアセン骨格の一挙構築に加えて、[1]アセン→[5]アセン→[3]アセン→[1]アセン変換に基づく構造制御及び物性変調を実現した<sup>2</sup> (スキーム 2)。

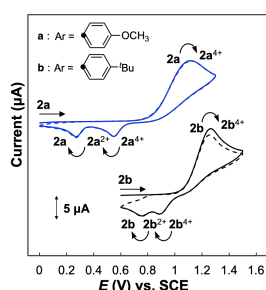


Fig.2 Voltammograms

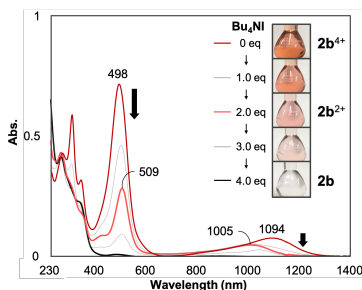
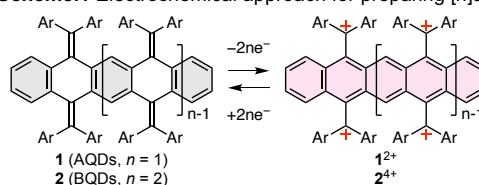
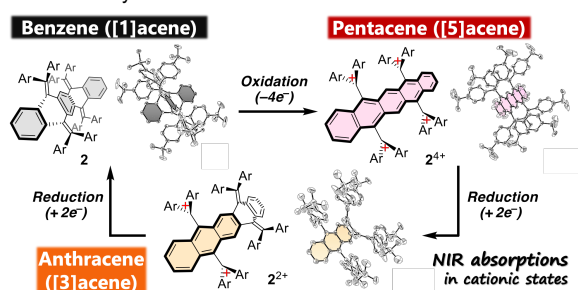


Fig.3 UV-Vis-NIR spectra

Scheme.1 Electrochemical approach for preparing [n]acenes



Scheme.2 Hysteretic three-state redox interconversion



<参考文献>

- 1) Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1211.
- 2) Y. Ishigaki, **T. Harimoto**, K. Sugawara, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3306.

発表者紹介

氏名 張本 尚 (はりもと たかし)

所属 総合化学院

学年 修士課程 2年

研究室 有機化学第一研究室

