

酸化還元によるベンゼノイドーキノイド構造相互変換に基づく二光子吸収スイッチング材料

信州大学 学術研究院理学系

武田 貴志

1. はじめに

外部刺激に応答して物性を変化させる化合物は機能の最適化により実用可能な材料となることから盛んに研究されてきた。電位に応じて色調が変化する系はエレクトロミズムとよばれ現在では実用に供されている¹。近年では複数の外部刺激を出入力可能とする系や分子ロジックゲートとなる系、新たな出入力を可能とする系へと展開がなされてきた。

二光子吸収は三次元位置選択的な励起が可能である特徴を有していることから、位置選択的なドラッグデリバリーや薬剤の励起、微細三次元造形、次世代の記憶メディアへの応用が検討されてきた²。高い二光子吸収断面積を有する材料の探索が精力的になされ、縮環ポルフィリノイド³、一重項ビラジカル種⁴、push-pull 型の π 共役化合物⁵ が高い二光子吸収断面積を有することが明らかにされてきた。二光子吸収の特性を外部刺激に対して変えることができる材料ができれば空間選択的な励起だけではなく時間選択性・励起対象選択性も付与でき、高度な材料の創製及びその利用が可能となると考えられる。電位の入力に対してさまざまな出力を有する応答系が報告されてきたが、二光子吸収特性を電位によって任意にスイッチングできる系は報告例がない。アレニルアクリジンの二量化で得られた縮環アクリジン四量体が、化学的酸化還元によって二光子吸収特性が大きく変化することがごく最近報告されて、スイッチング材料への応用実現の可能性が示されている⁶。

筆者はこれまで動的酸化還元系を用いたエレクトロクロミズム系開発に関する研究⁷ および縮環芳香族化合物の合成研究^{8,9} を行ってきた。ヘテロ原子を有するアセン型化合物の合成を検討している過程で大きく湾曲した電子受容体 **1** を合成し、電気化学的にジアニオン種へのクリーンな相互変換が可能であることを確かめた(図 1)¹⁰。この際、長波長部にビラジカル性を有する *p*-キノジメタン部分構造に帰属される特有の吸収が出現することが分かった。DFT 計算から中性体の **1** はビラジカル性を有しない一方で、ジアニオン **1**²⁻ では平面構造であり、中程度のビラジカル性を有することが見積もられた。中程度のビラジカル性を有する π 共役系有機化合物は二光子吸収特性を発現すると予測されている¹¹ こと、大きな構造変化を伴う酸化還元対は電気化学双安定性を有すること¹² から、酸化還元によるビラジカル種発生/消去は、二光子吸収の on/off 制御へとつながるのではないかと着想した。

本研究では二光子吸収特性を電位によって自在に制御する新奇な応答系を確立することを目指した。ビラジカル種が二光子吸収特性を示すこと、 π 電子が比較的容易に電子移動できることに着目し、ビラジカル性を有する π 共役ユニットの末端に動的酸化還元対を組み込んだ化合物を合成し、この化合物の酸化/還元を通じてビラジカルユニットに電子的摂動を加え、二光子吸収特性を on/off することができることを示すことを目指した。

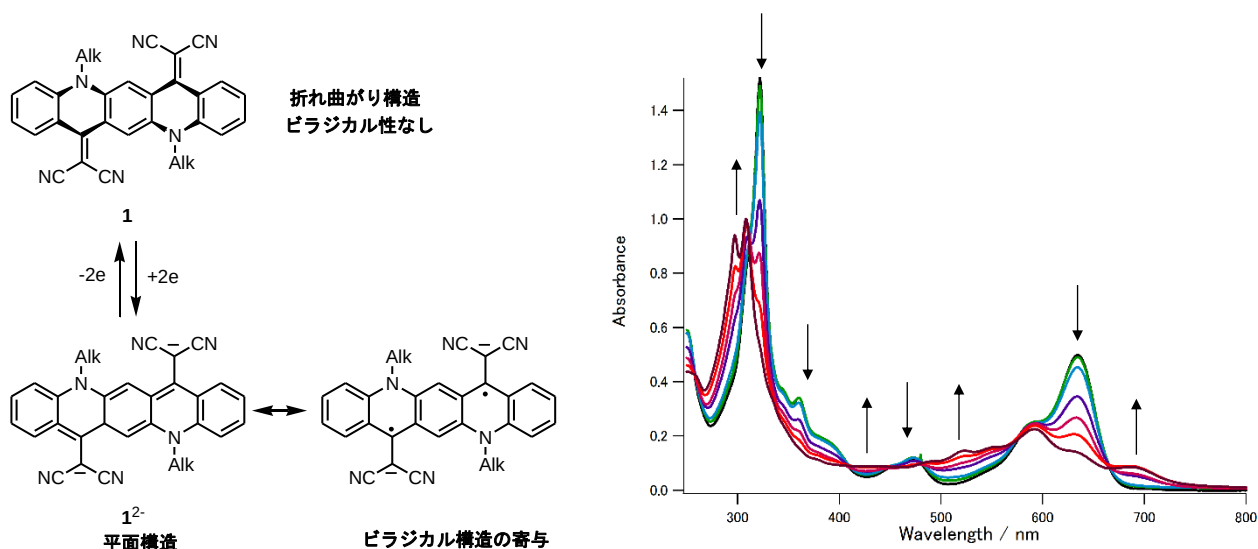


図 1 (左) ジシアノメチレン基が導入されたキナクリドン **1** が示す酸化還元挙動。(右) **1** の定電流還元による UV スペクトルの変化。

2. 結果と考察

本研究の目的実現には、酸化還元反応でビラジカル性化学種の発生/消去が可能であることと合わせて、酸化体/還元体ともに安定で、それぞれの構造及び物性を詳細に調査可能である必要がある。筆者が以前に報告した分子 **1** はそのジアニオン 1^{2-} との間の電気化学的相互変換が可能であったものの、ジアニオン種が不安定であり単離が不可能であった(図 2 上)。一般にカルボアニオン種はカルボカチオン種と比較して不安定であり、水や空気により分解することが知られている。この問題を克服するため、本研究では分子 **1** で用いているキナクリドン骨格に、電子供与性のジアリールメチレン基を二つ導入した電子供与体 **2** を設計した(図 2 下)。これにより分子 **1** のおよびジアニオン 1^{2-} の構造・ビラジカルとの共鳴構造を維持しながら、ジアニオン 1^{2-} の不安定性の問題を克服することを計画した。

化合物 **2** の合成スキームを図 2 に示す。アルキルキナクリドン **4** をジブromoアルケンへ導き、鈴木宮浦カップリングにより目的物を得る計画を立てた。しかし、ジブromoアルケンへの変換が進行せず目的物を得ることができなかった。合成計画を改め、チオケトン **5** とジアリールジアゾメタンを用いた Barton-Kellogg 反応により合成を行い、目的物を得た。比較化合物として部分構造を有するジアリールアクリドン **3** も同様に合成した。

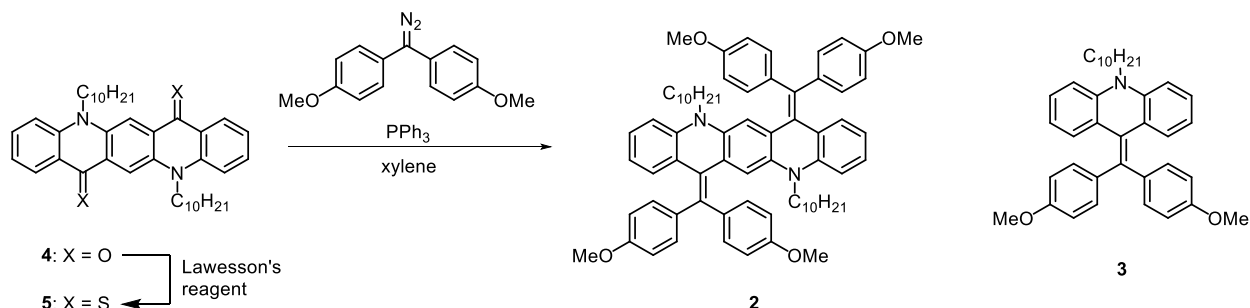


図 2 化合物 **2** と **4** の分子構造及び **2** の合成スキーム。

図 3a にジクロロメタン溶液中の **2** の UV-Vis スペクトルを示す。322, 456 nm に吸収ピークが観測された。この値はジシアノメチレン基を有する **1**、および **4** と比較して、大きく短波長にシフトしていた。このことは分子内電荷移動相互作用の有無、 π 共役の違いによって理解することができる。

図 3b にアセトニトリル溶液中の **2** のサイクリックボルタモグラムを示す。0.27, 0.37, 0.78 V に異なる強度の可逆な酸化波が観測された。微分パルスボルタンメトリー測定および比較化合物 **4** のサイクリックボルタモグラムとの比較から、ジカチオン $\mathbf{2}^{2+}$ を經由し、さらに酸化が進行し $\mathbf{2}^{4+}$ が生じていることが示唆された。今後、単結晶 X 線構造解析を行い、酸化状態および分子構造を明らかにする予定である。

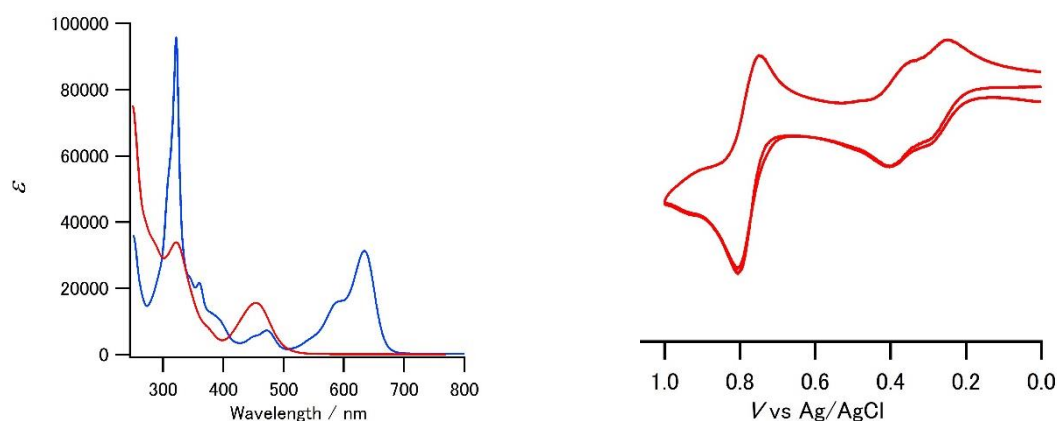


図 3 (a) **2**(赤)および **1**(青)の UV-Vis スペクトル。(b) **2** のサイクリックボルタモグラム。

9. まとめ

本研究では、酸化還元によるベンゼノイドーキノイド構造相互変換に基づく二光子吸収スイッチング材料の創製を目指し、化合物 **2** を設計・合成し、その光学特性、酸化還元特性を明らかにした。サイクリックボルタンメトリー測定から多段階の可逆な酸化過程が存在していることが明らかとなった。今後、単結晶 X 線構造解析による分子構造および分子集合体構造の調査を行い、酸化還元による二光子吸収特性を含めた光学特性のスイッチング能を調査する予定である。

謝辞

本研究の遂行に当たり、ご支援を賜りました公益財団法人天野工業技術研究所に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, 1995.

- 2) M. Pawlicki, H. A. Collins, R.G. Denning, H. L. Anderson, "Two-photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244-3266.
- 3) T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim, "Relationship between Two-photon Absorption and the π -Conjugation Pathway in Porphyrin Arrays through Dihedral Angle Control" *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700-1704.
- 4) K. Kamada, K. Ohta, T. Kubo, A. Shimizu, Y. Morita, K. Nakasuji, R. Kishi, S. Ohta, S. Furukawa, H. Takahashi, M. Nakano, "Strong Two-Photon Absorption of Singlet Diradical Hydrocarbons" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544-3546.
- 5) G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, "Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications" *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245-1330.
- 6) K. Kamada, S. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, Y. Yamamoto, "Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor" *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 232-241.
- 7) H. Kawai, T. Takeda, K. Fujiwara, T. Suzuki, "Short Nonbond and Long C-C Bond in Naphthalene-1,8-diylbis(10-methylacridinium) and the Corresponding Hexaphenylethane Derivative: A New Electrochromic Pair Exhibiting Dynamic Redox Properties" *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8289-8293.
- 8) T. Takeda, K. Inukai, K. Tahara, Y. Tobe, "Electrophilic Transannular Cyclization of Octadehydrodibenzo[12]annulene Reexamined: Indication of the Formation of Both *anti*- and *syn*-Indenofluorene" *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9116-9121.
- 9) T. Takeda, Y. Tobe, "Synthesis and Structure of 1,4,5,8-Tetraethynylnaphthalene Derivatives" *Chem. Commun.* **2012**, *50*, 7841-7843.
- 10) T. Takeda, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Akutagawa "Dynamic Behavior, Electrochromism, and Two-Photon Absorption of Dicyanomethylenated Quinacridone" *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9669-9677.
- 11) M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, A. Takebe, H. Takahashi, S. Furukawa, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Yamaguchi, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, "Origin of the Enhancement of the Second Hyperpolarizability of Singlet Diradical Systems with Intermediate Diradical Character" *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074113.
- 12) T. Suzuki, E. Ohta, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Fukushima, "Dynamic Redox Systems as Electrochromic Materials: Bistability and Advanced Response" *Synlett*, **2007**, 851-869.