

令和元年5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13968

研究課題名(和文) 安定な1,4-ジイルジカチオンの発生/消失に伴うモノマー/ポリマースイッチング

研究課題名(英文) Monomer/oligomer switching upon reversible formation of stable 1,4-diyl dicationic species

研究代表者

鈴木 孝紀 (Takanori, Suzuki)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：70202132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ブタン-1,4-ジイルジカチオンは高活性であるために研究例が少ないが、申請者は安定な誘導体を独自に開発した。本研究では、酸化還元をトリガーとして、当該ジカチオン部位を可逆に発生/消失させることで、モノマーの重合/ポリマーの脱重合が可逆に進行する系を構築した。ここで、当該ジカチオン部位はアルケンの酸化的二量化で生成するため、反応性アルケン部分を複数組み込んだ分子が有用なモノマーとなる。また親水性置換基導入によって水中でのスイッチングを実現することで、ポリマーポリカチオンに更なる機能を付与した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シアニン色素に代表される有機共役型カチオンは、可視領域での大きな吸収や水中での会合能など材料科学的に魅力的なモチーフであり、そのようなカチオン部位が一定の間隔で配列されたポリマーポリカチオンには、集約された状況下で発現する複合的な特性も期待されるものの、その詳細は未だに明らかにされていなかった。本研究は、そのようなa) ポリマーポリカチオンを安定な化学種として発生させる方法論を提供するばかりでなく、b) 出発物となるモノマーへの可逆な脱重合が可能な系を確立した。

研究成果の概要(英文)：Dications with the butan-1,4-diyl unit are highly reactive species and thus only used the reactive intermediates. Our successful design to stabilize such species enabled us to use those class of compounds as novel dicationic dyes. Based on the ditopic-chromophore approach, their redox reactions caused novel switching between monomers and oligomers, which was established in this work based on the electrochemical analyses on a series of newly synthesized compounds. It is noteworthy that not only stability but also solubility in water were attained by attaching the hydrophilic substituents on the electron donating amino group.

研究分野：有機化学

キーワード：酸化還元 カチオン 色素 オリゴマー エレクトロクロミズム

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

シアニン色素に代表される有機共役型カチオンは、可視領域での大きな吸収や水中での会合能など材料科学的に魅力的なモチーフであり、そのようなカチオン部位が一定の間隔で配列されたポリマーポリカチオンには、集約された状況下で発現する複合的な特性も期待されるものの、その詳細は未だに明らかにされていない。本研究は、そのような a) ポリマーポリカチオンを安定な化学種として発生させる方法論を提供するばかりでなく、b) 出発物となるモノマーへの可逆な脱重合が可能な系を確立するものである。

### 2. 研究の目的

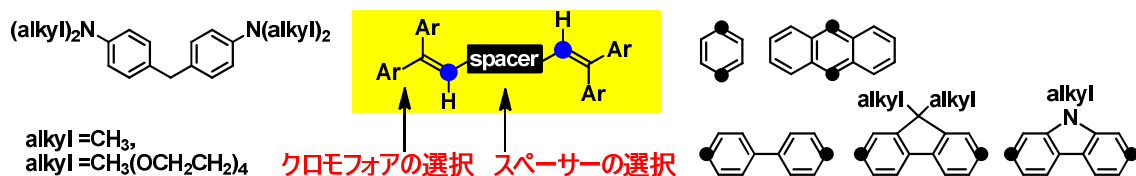
ブタン-1,4-ジイルジカチオンは高活性であるために研究例が少ないが、申請者は安定な誘導体を独自に開発した。本研究では、酸化還元をトリガーとして、当該ジカチオン部位を可逆に発生/消失させることで、モノマーの重合/ポリマーの脱重合が可逆に進行する系を構築する。ここで、当該ジカチオン部位はアルケンの酸化的二量化で生成するため、反応性アルケン部分を複数組み込んだ分子が有用なモノマーとなる。また親水性置換基導入によって水中でのスイッチングを実現することで、ポリマーポリカチオンに更なる機能を付与し、合わせてバルク特性誘起を実現する。また、酸化還元とは独立した外部刺激による応答性を付与し、高機能化へ向けたデザインの有効性を実証する。

### 3. 研究の方法

本研究では、モノマー重合/ポリマー解重合スイッチング系の確立のために、様々なクロモフォアおよびスペーサーを用いてデザインされた多数のモノマーを、Wittig-Horner 反応をベースに合成して検討をおこなった。

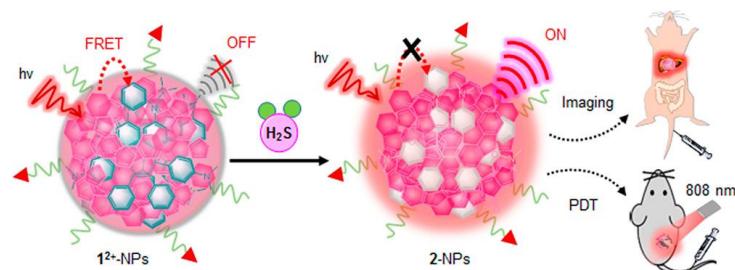
### 4. 研究成果

(1) ビフェニル-4,4'-、フルオレン-2,7-ジイルなどの骨格にビス(4-アミノフェニル)エチニル基を導入した化合物は酸化によって容易に重合し、オリゴカチオン種を安定な塩として与える一方、その還元では解重合を伴い出発物であるジアルケンを定量的に再生することが明らかとなった。アルキル部分にオリゴグリコール型の置換基を導入することで、中性状態で水溶性を獲得するばかりでなく、水中での可逆なクロミズムも実現できた。ここで、フェニレンや9,10-アントラセンジイル型のスペーサーでは、分子間でのオリゴマーにはならず、キノジメタン型のジカチオンが単離されている。



(2) また本研究を通じて、これまで電子供与体合成にはほとんど利用されてこなかったパーフルオロフェニル基を持つ化合物群の特性が明らかとなった。モノマー重合/オリゴマー解重合というサイクルという酸化還元による結合形成切断ばかりでなく、アリールエチニル基の置換という S<sub>N</sub>Ar 反応によって、共役系伸長が特性の優れた色素骨格の形成に有効であることも示された。例えばジアルキルエチニル基を持つパーフルオロフェニル体は、分子量が小さいダイマーのジカチオン種でさえも、電荷移動的な共役系を利用した近赤外の吸収体を持つ。このものは、

生体内での酸化還元応答や光化学療法へ利用できると考え、初期の計画と合わせ、近赤外の吸収体を持つ色素を利用した *in vitro* および *in vivo* での検討を共同研究により行った。具体的には色素をナノカプセルに閉じ込めて生体へ投与し、生体中で硫化物イオン特異的な還元反応を行わせた。有機エレクトロクロミズム系とナノカプセルに共存する近赤外発光性ポリマーとの FRET を鍵としたセンシングは前例のないものであり、今後殺ガン細胞特性への展開が期待される。



## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 29 件) すべて査読有

W. Nojo, Y. Ishigaki, T. Takeda, T. Akutagawa, T. Suzuki, Selective Formation of a Mixed valence State from Linearly bridged Oligo(aromatic diamines): Drastic Structural Change into a Folded Columnar Stack for Half filled Polycations, Chem. Eur. J. 2019, in press. [DOI: 10.1002/chem.201901272]

W. Nojo, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, T. Suzuki, Molecular Wires with Controllable  $\pi$ -Delocalization Incorporating Redox-Triggered  $\pi$ -Conjugated Switching Units, ChemPlusChem 2019, in press. [DOI: 10.1002/cplu.201800341]

Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki, Two-way Chromic Systems Based on Tetraarylanthraquinodimethanes: Electrochromism in Solution and Mechanofluorochromism in a Solid State, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, in press. [DOI: 10.1246/bcsj.20190094]

K. Sugawara, W. Nojo, Y. Ishigaki, J. Ohkanda, T. Suzuki, A Novel Condensed Heterocyclic Quinone with a Dibenzofuranobisthiadiazole Skeleton, Heterocycles 2019, in press. [DOI: 10.3987/COM-19-S(F)7]

R. Katoono, K. Sakamoto, T. Suzuki, Dual dynamic chirality generated in the assembly of three achiral rods through the three-fold twisting of a macrocycle, Chem. Commun. 2019, in press. [DOI: 10.1039/C9CC02226K]

R. Katoono, K. Kusaka, Y. Saito, K. Sakamoto, T. Suzuki, Chiral diversification through the assembly of achiral phenylacetylene macrocycles with a two-fold bridge, Chem. Sci. 2019, in press. [DOI: 10.1039/C9SC00972H]

K. Fujiwara, R. Motousu, D. Sato, Y. Kondo, U. Akiba, T. Suzuki, T. Tokiwano, Total synthesis of kehokorins A and B, Tetrahedron Lett. 2019 in press. [DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.04.011]

T. Saito, K. Fujiwara, Y. Kondo, U. Akiba, T. Suzuki, Synthesis of the cyclohexene segment of portimine, Tetrahedron Lett. 2019, 60, 386-389. [DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.12.063]

L. Wu, Y. Sun, K. Sugimoto, Z. Luo, Y. Ishigaki, K. Pu, T. Suzuki, H.-Y. Chen, D. Ye, Engineering of electrochromic materials as activatable probes for molecular imaging and photodynamic therapy, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16340-16352. [DOI: 10.1021/jacs.8b10176]

Y. Kawada, S. Ohmura, M. Kobayashi W. Nojo, M. Kondo, Y. Matsuda, J. Matsuoka, S. Inuki, S. Oishi, C. Wang, T. Saito, M. Uchiyama, T. Suzuki, and H. Ohno, Direct synthesis of aryl annulated [c]carbazoles by gold(I) catalysed cascade reaction of azide diynes and arenes, Chem. Sci. 2018, 9, 8416-8425. [DOI: 10.1039/C8SC03525C]

Y. Uchimura, T. Shimajiri, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Suzuki, Expandability of a long C-O bond by a scissor effect in acenaphthofuran, Chem. Commun. 2018, 54, 10300-10303 [DOI: 10.1039/C8CC05998E]

Y. Ishigaki, T. Iwai, Y. Hayashi, A. Nagaki, R. Katoono, K. Fujiwara, J. Yoshida, T.

Suzuki, Transmission of Point Chirality to Axial Chirality for Strong Circular Dichroism in Triarylmethyl-*o,o*-dimers, *Synlett* 2018, 29, 2147-2154. [DOI: 10.1055/s-0037-1610190]

T. Tsunoda, K. Fujiwara, S. Okamoto, Y. Kondo, U. Akiba, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Suzuki, Double bond formation based on nitroaldol reaction and radical elimination: a prototype segment connection method for the total synthesis of nigriganoside A dimethyl ester, *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 1846-1850. [DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.091]

T. Suzuki, Y. Ishigaki, K. Sugawara, Y. Umezawa, R. Katoono, A. Shimoyama, Y. Manabe, K. Fukase, T. Fukushima, Narrower HOMO-LUMO gap attained by conformational switching through peripheral polyarylation in 1,4,5,8-tetraaza-9,10-anthraquinodimethanes, *Tetrahedron* 2018, 74, 2239-2244. [DOI: 10.1016/j.tet.2018.03.041]

Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki, Longest C-C Single Bond among Neutral Hydrocarbons with a Bond Length beyond 1.8 Å, *Chem* 2018, 4, 795-806. [DOI: 10.1016/j.chempr.2018.01.011]

T. Saito, K. Fujiwara, Y. Sano, T. Sato, Y. Kondo, U. Akiba, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Suzuki, An improved synthesis of the C42-C52 segment of ciguatoxin 3C, *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 1372-1376. [DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.02.052]

R. Katoono, K. Kusaka, Y. Tanaka, K. Fujiwara, T. Suzuki, Supramolecular chiroptical switching of helical-sense preferences through the two-way intramolecular transmission of a single chiral source, *Org. Biomol. Chem.* 2018, 16, 1167-1171. [DOI: 10.1039/C7OB03057F]

R. Katoono, Y. Obara, K. Fujiwara, T. Suzuki, Enhanced circular dichroism at elevated temperatures through complexation-induced transformation of a three-layer cyclophane with dualistic dynamic helicity, *Chem. Sci.* 2018, 9, 2222-2229. [DOI: 10.1039/C7SC05242A]

R. Katoono, Y. Obara, K. Kusaka, T. Suzuki, Dynamic or undynamic chirality generated by helical arrangement of a shape-persistent ring and rod doubly bridged in a molecule, *Chem. Commun.* 2018, 54, 735-738. [DOI: 10.1039/C7CC09485J]

Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono, T. Suzuki, 9,10-Dihydrophenanthrene with Two Spiro(dibenzocycloheptatriene) Units: A Highly Strained Caged Hydrocarbon Exhibiting Reversible Electrochromic Behavior, *Molecules* 2017, 22, 1900. [DOI: 10.3390/molecules22111900]

② E. Ohta, H. Uehara, Y. Han, K. Wada, H. Noguchi, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ikeda, K. Uosaki, T. Suzuki, Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipolate Units for Binding to Au(111), *ChemPlusChem* 2017, 82, 1043-1047. [DOI: 10.1002/cplu.201600649]

② T. Suzuki, T. Kuroda, H. Tamaoki, S. Higasa, T. Nehira, R. Katoono, Y. Ishigaki, K. Fujiwara, T. Fukushima, H. Yamada, Oxidative Desulfurization of Electron-Donating 5,5,7,7-Tetraaryl-5,7-dihydrodibenzo[*c,e*]thiepins and the Related Heterocycles: Generation of Dicationic Dyes upon Two-Electron Oxidation, *Heterocycles* 2017, 95, 816-829. [DOI: 10.3987/com-16-s(s)50]

③ T. Suzuki, J. P. Cerón-Carrasco, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Fukushima,

- H. Pérez-Sánchez, Stereoselective Encapsulation for A Triarylmethyl cation o,o-Dimer by Natural  $\alpha$ -Cyclodextrin: Origin of Chiral Recognition for the Axially Chiral Dicationic Guest, *Heterocycles* 2017, 94, 1123-1132. [DOI: 10.3987/COM-17-13674]
- ②④ T. Sato, K. Fujiwara, K. Nogoshi, A. Goto, D. Domon, N. Kawamura, Y. Nomura, D. Sato, H. Tanaka, A. Murai, Y. Kondo, U. Akiba, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki, Synthesis of the ABCDEF-ring of ciguatoxin 3C, *Tetrahedron* 2017, 73, 703-726. [DOI: 10.1016/j.tet.2016.12.041]
- ②⑤ Y. Ishigaki, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, H. Higuchi, H. Kikuchi, T. Suzuki, Bis(diarylethenyl)thiophenes, -bithiophenes, and -terthiophenes: A New Series of Electrochromic Systems that Exhibit a Fluorescence Response., *Can. J. Chem.* 2017, 95, 243-252. [DOI: 10.1139/cjc-2016-0222]
- ②⑥ T. Suzuki, W. Nojo, Y. Sakano, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ohno, K. Fujiwara, Redox-induced conformational changes in 1,3-propylene- and m-xylylenebis[5-(10-butyl-5,10-dihydrobenzo[a]indolo[2,3-c]carbazole)]: Twin-BIC donors that form sandwich-like dimeric cations exhibiting NIR absorption, *Chem. Lett.* 2016, 45, 720-722. [DOI: 10.1246/cl.160278]
- ②⑦ R. Katoono, S. Kawai, T. Suzuki, Dynamic helical cyclophanes with two quadruply-bridged planes arranged in an "obverse and/or reverse" relation, *Chem. Sci.* 2016, 7, 3240-3247. [DOI: 10.1039/c5sc04673d]
- ②⑧ H. Tamaoki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki, Assembly of an Axially Chiral Dynamic Redox System with a Perfluorobiphenyl Skeleton into Dumbbell- or Tripod-type Electron Donors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 2582-2586. [DOI: 10.1002/anie.201510935]
- ②⑨ R. Katoono, T. Suzuki, Planar chiral desymmetrization of a two-layered cyclophane and control of dynamic helicity through the arrangement of two nonstereogenic centers, *Chem. Commun.* 2016, 52, 1029-1031. [DOI: 10.1039/c5cc09069e]

[学会発表](計8件)

鈴木孝紀, Studies on Dynamic Redox Systems: Construction of Record-breaking Strained Compounds and Development of Unimolecular Memory、日本化学会第99春季年会、兵庫県神戸市、2019.3.18(受賞講演)

鈴木孝紀, 超結合：共有結合の限界を超えた化学、日本化学会第99春季年会特別企画、兵庫県神戸市、2019.8.16(招待講演)

鈴木孝紀, 有機酸化還元系設計の愉しみ：世界一の構造から単一分子メモリまで、日本化学会第98春季年会特別企画、千葉県船橋市、2018.3.20(招待講演)

Takanori Suzuki, Toward the realization of molecular-based data storage Devices: An approach from the organic chemistry based on dynamic redox systems、The 18th RIES-Hokudai International Symposium、北海道札幌市、2017.11.30(招待講演)

Takanori Suzuki, Dynamic redox system that can form an organic molecular layer : Toward the realization of molecular-based data storage devices、17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17)、アメリカ NY 州ストーニーブルック、2017.7.27(招待講演)

鈴木孝紀, 単一分子メモリユニットとしての動的酸化還元系：発想とプロトタイプ構築、第

41 回有機電子移動化学討論会、北海道札幌市、2017.6.22(基調講演)

Takanori Suzuki, Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox Active Functionalized Dyes and Novel Structure, 2016 年 北大・NIMS・南京大ジョイントシンポジウム, 北海道札幌市, 2016.7.29

Takanori Suzuki, Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox Active Functionalized Dyes and Novel Structure, 2nd International Symposium on -System Figuration, 埼玉県さいたま市, 2016.4.12 (招待講演)

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。