

1. 氏名	信田 尚毅
2. 所属機関	横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門
3. 研究題目	含テルル共役系分子のレドックスに基づく分子触媒の開発と応用

4. 研究の目的:

Lewis 酸は電子不足な化学種であり、電子豊富な有機化合物と相互作用することで電子状態を変え、反応を誘起する触媒として利用されている。強力な Lewis 酸は不安定であることが多いため、必要に応じて Lewis 酸性のオンオフが可能な分子が有用であると考えられる。

申請者はこれまでの研究で、2,5-ジフェニルテルロフェン (PT) は酸化によりテルル元素が強い Lewis 酸性を示すことを見出している (図 1)。この電子不足なテルル元素には、PF₆⁻ アニオンなどの弱配位性アニオンであっても配位することを見出しており、テルル元素の強い Lewis 酸性を示唆している。また、

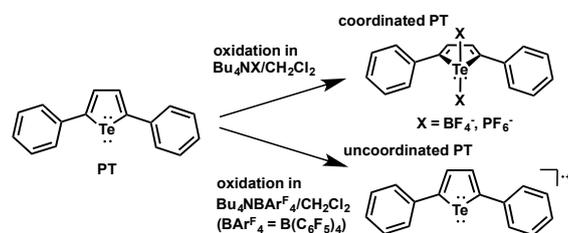


図 1. PT の酸化における溶媒・アニオンの影響

配位性の極めて小さい反応電解液を用いることで、配位を受けていないカチオン種が生じることも確認している。このように π 拡張テルロフェンには、「 π 共役系分子としての酸化還元」と「テルルの価数変化」の 2 つのモードの酸化還元がある。そこで、本研究では、テルロフェン類の酸化還元状態に関するさらなる調査と、酸化状態の PT の Lewis 酸性としての利用を目指した。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

5-1. PT を Lewis 酸として用いた電解反応の開発

まず、酸化状態の PT の高い Lewis 酸性を利用した反応開発を行った。種々反応試薬のスクリーニングを行う中で、ジアゾ化合物がテルル中心に配位することが示唆された。図 2a には、PT のサイクリックボルタンメトリー (CV) を示す。非配位性の条件においては、可逆な 1 電子の酸化還元挙動を示すのに対し (青線)、ジアゾ化合物を添加すると酸化電流が増加し、再還元過程が消失した。一方、酸化電位の立ち上がりはいずれの場合も一致していた。このことから、PT のラジカルカチオンに対しジアゾ化合物が配位することでさらなる酸化が促進されたことが示唆された。

電気化学的な酸化過程で生成した化合物の詳細を追跡するために、分光電気化学測定を行った (図 2b)。ラジカルカチオンに対応する 500~700 nm の領域に吸収帯が見られないことから、ジアゾ化合物の配位が進行していることが示唆された。また、同様の条件でバルク電解を行うと、陽極側で気泡の発生が確認され、脱窒素反応の進行が示唆された。

これらの結果より、電解発生した高酸化状態のテルル中心にジアゾ化合物が配位することで活性化され、さらなる分子変換が進行していることが明らかとなった。

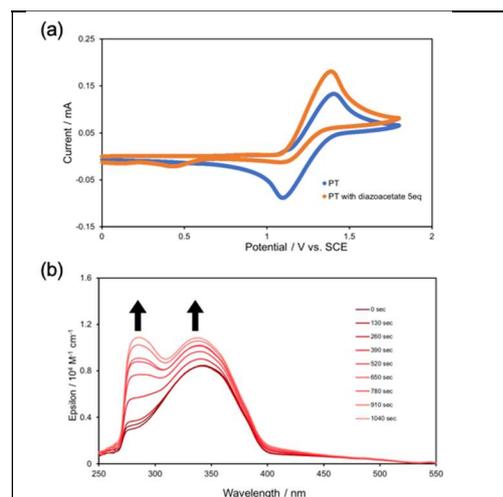


図 2. (a) PT のみ (青) とジアゾ添加時 (橙) の CV, (b) 分光電気化学測定

5-2. 広い共役系を有するテルロフェン類のレドックス挙動調査

PTはフェニル基によりテルロフェンの共役系が拡張されている。ここからさらに π 電子系を拡張した場合、1電子酸化状態（ラジカルカチオン）はより広く非局在化するため安定化するが、テルル中心へのLewis塩基の配位が起こりづらくなるものと予想される。

例えば、PTの酸化状態に対して PF_6 アニオンは強固に配位しTe(IV)の超原子価状態を形成するが、PTのフェニル基をより広い共役系を有するフルオレンを置換したFTを用いた場合、 PF_6 アニオンの配位が起こりづらくなり超原子価状態の化学種とラジカルカチオン性の化学種が混在することをUV-Visスペクトル測定により確認している（図3）。

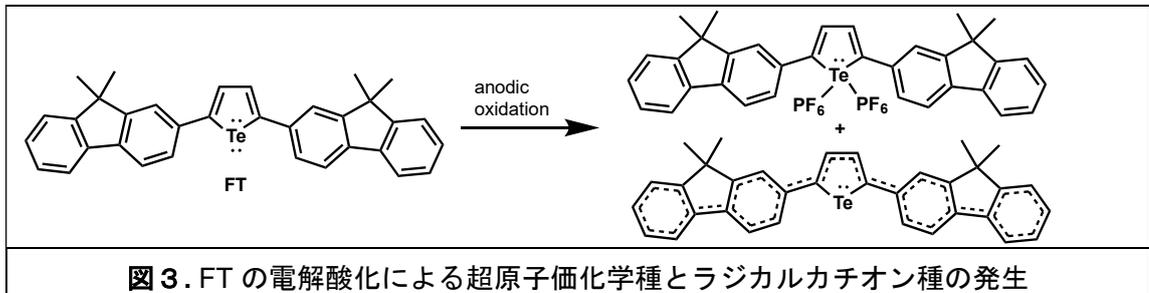


図3. FTの電解酸化による超原子価化学種とラジカルカチオン種の発生

π 電子系の拡張とテルル中心への配位に関してさらなる知見を得るために、高分子状のテルロフェンのレドックス挙動の調査を行った。Ni触媒を用いた連鎖移動重縮合により、単分散性のポリ(3-アルキルテルロフェン) (P3ATe) を合成した（図4a）。

図4bには、ITO電極上に成膜したP3ATe膜のサイクリックボルタモグラムを示す。電解液には0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ を用いた。0.45 V vs SCE に酸化電流の立ち上がりが確認された。同膜を電位印加条件でUV-Vis分光分析を行いエレクトロクロミズムを確認すると、酸化に伴い可視光領域の吸収が減少し、赤外領域に新たな吸収帯を与えた（図4c）。このことから、共役系の広いP3ATeにおいては、 PF_6 アニオンの配位が起こらず、電荷やスピンの π 電子系で非局在化した酸化状態を優先して形成することが明らかとなった。一方、0.1 M $\text{Bu}_4\text{NCl}/\text{MeCN}$ を電解質として用いた同様の実験を行ったところ、可視光領域の吸収は減衰したものの、近赤外領域における新たな吸収帯は現れなかった（図4d）。このことから、P3ATeにおいては、 PF_6 アニオンの配位は起こらない一方、塩化物イオンは酸化状態のテルル中心と相互作用していると考えた。これらの結果は、テルル中心への配位を利用した材料設計には、低分子のみならず、高分子状のテルロフェンを用いることも可能であることを示唆している。

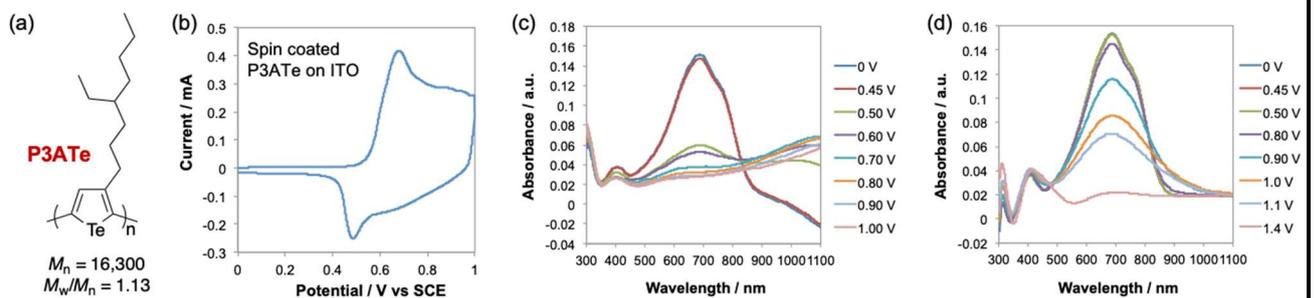


図3. (a)P3ATeの構造, (b) ITO上にスピコートしたP3ATe膜のCV (0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$) (c) 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ 電解液中でのP3ATe膜のエレクトロクロミズム, (d) 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NCl}/\text{MeCN}$ 電解液中でのP3ATe膜のエレクトロクロミズム

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究では、 π 共役系に 16 属元素であるテルルが組み込まれたテルロフェンを鍵とし、電気化学レドックスに基づきスイッチオンとなる分子触媒の開発を行った。種々検討により、電気化学的に酸化された高酸化状態のテルロフェンが、様々な有機分子に対し Lewis 酸として機能することを見出した。また、 π 拡張とテルル元素への配位の相関関係についても知見を深めることができた。

本研究を通じ、 π 拡張テルロフェン類の酸化および配位過程に関する知見を蓄積することに成功している。今後は、配位に伴う分子変換、および生成した化合物の乖離過程の理解が課題として挙げられる。配位・分子変換・乖離の一連の素過程を制御することにより、分子触媒としての利用が可能になると考えている。またこれらの検討を通じ、電気化学反応によるスイッチのオン・オフを通じた、オンデマンド型触媒の開発を進めていく。

π 電子系とそこに組み込まれた典型元素の協奏的／競争的レドックスに関する研究は、依然として広く開拓の余地を残している。テルロフェンの研究から得た知見を他の p ブロック元素を含む共役系分子に拡張することで、一般性の高い概念への昇華していきたい。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

テルロフェン骨格を含む低分子・高分子は、有機トランジスタ、太陽電池、発光材料、熱電材料に応用され注目されている。このようにテルロフェンが電子材料として注目されている一方で、その酸化還元特性について詳細に検討した報告はなかった。我々は最近、酸化状態のテルロフェンにおいて、テルル元素上に溶媒やアニオンの配位が起こることを独自に見出した。この挙動を有機反応に応用する本研究は、同現象の理解をさらに深化させることに繋がり、有機化学分野の発展に貢献する。テルロフェンの酸化と配位に関する深い理解はテルロフェンを鍵骨格とした高機能デバイスの理解、さらには16族元素を含む芳香族化合物の理解につながると考えられ、高分子化学・材料科学などの分野にも横断的に新たな知見をもたらすものであると考えている。

7.2. 社会的価値:

二酸化炭素や窒素、酸素や水といった安定でありふれた分子を、小さなエネルギーで高付加価値な物質に変換することは、持続可能な人類社会の構築のために不可欠である。この目的のためには、高活性、長寿命な触媒の開発が望まれる。高価な遷移金属触媒はこのような反応の触媒となるが、入手容易な元素を用いて同様の反応を実現することで初めて大規模での運用が可能になる。本研究では、電気によって典型元素であるテルル元素の酸化状態を変化させることで、安定分子を活性化させる触媒へと変化させる研究を提案する。テルル元素そのものでは発現しない触媒活性が、電気化学的な刺激を経て発現するという点に新規性があり、本研究は新たな触媒開発の概念を提供し、人類社会の発展に貢献する。

7.3_研究成果:

・「国際会議発表」

発表者: Naoki Shida, Hiroki Nishiyama, Feng Zheng, Shuyang Ye, Dwight S. Seferos, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi

発表題目: Electrochemical Redox Chemistry of Tellurophenes

集会の名称: 8th German Japanese (Global Joint) Symposium on Electrosynthesis (Yokohama, Japan)

発表年度: 令和3年度 [招待]

・「受賞」

受賞者: 信田 尚毅

表彰の名称: 令和3年度有機電子移動化学奨励賞

表彰組織: 公益社団法人電気化学会 有機電子移動化学研究会

表彰年度: 令和3年度