

## トリプチセンモノヒドロキノンジベンゾキノンの単分子薄膜としての応用研究

武政雄大<sup>1</sup>・檜森匠吾<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 工学系研究科 化学生命工学専攻 野崎研究室

<sup>2</sup> 工学系研究科 マテリアル工学専攻 坂田研究室

### 要旨

トリプチセンモノヒドロキノンジベンゾキノンは、トリプチセンのベンゼン環が2つのベンゾキノンと1つのヒドロキノンに置換された分子であり、異なる酸化還元特性を持ったユニットが共存する非対称な構造が特徴である。本研究ではこの分子を単分子薄膜として、電極表面上に配列させ、バイオセンシングへの応用を模索した。分子の吸着を行った電極に対して電気化学測定を行った結果、配向が制御された膜の形成を示唆する結果が得られた。

### 著者紹介

武政雄大：専門は構造有機化学。本研究では対象分子の合成を担当した。

檜森匠吾：専門は電気化学センサ。本研究では電気化学測定を担当した。

### 1. 序論

1,4-ベンゾキノン(BQ)誘導体は生体内で重要な役割を果たす分子群である。BQは2段階の還元過程を経て、セミキノン(SQ)、ヒドロキノン(HQ)へと変化をする。このBQ部位を一つの分子に多数導入した例として、トリプチセンの3つのベンゼン環がBQで置換されたトリプチセントリベンゾキノン((BQ)<sub>3</sub>)の合成が1981年に報告された。<sup>1</sup>(BQ)<sub>3</sub>は6段階の還元過程を経て、トリプチセントリヒドロキノン((HQ)<sub>3</sub>)へと変化をする。<sup>2,3</sup>(BQ)<sub>3</sub>と(HQ)<sub>3</sub>の中間の酸化状態を取る分子として、トリプチセンの1つのベンゼン環がHQ、2つのベンゼン環がBQに置換したトリプチセンモノヒドロキノンジベンゾキノン((HQ)<sub>1</sub>(BQ)<sub>2</sub>) (Figure 1)の合成が達成され、その化学的性質が明らかになった。<sup>4</sup>(HQ)<sub>1</sub>(BQ)<sub>2</sub>の特徴として、極性を持った立体的な構造に、BQとHQという酸化還元状態の異なる部位が導入されていることが挙げられる。単一の(HQ)<sub>1</sub>(BQ)<sub>2</sub>分子は結晶中では極性を打ち消すように配列しており、この特徴を活かすことは難しい。本研究では電極表面の修飾手法<sup>5</sup>を用いて、異方性と酸化還元特性を活かしたバイオセンシング材料への応用を試みた。

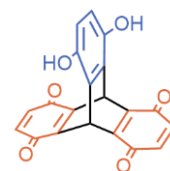


Figure 1. (HQ)<sub>1</sub>(BQ)<sub>2</sub>

## 2. 本研究のコンセプト

$\delta^-$ 性を帯びている BQ 部位を特異的に吸着する電極（特に  $\delta^+$ 性や C-H 結合、 $\pi$ 電子との相互作用を形成する電極）上に  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  分子を配列することで、HQ 部位が露出し異方性を持った単分子薄膜を目指す。このような薄膜が形成されることで、電極としての特性に誘電的な影響を与えると同時に、プロトン移動膜としての働きも期待した。

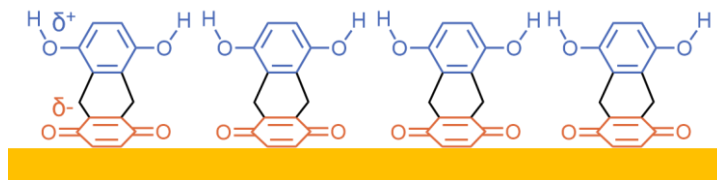


Figure 2. 本研究のコンセプト図

## 3. 結果と考察

### 3.1. 合成

筆者（武政）が開発した手法<sup>4</sup>に基づき、ジメチルスルホキシド溶媒中、還元体であるトリプロチセントリヒドロキノン(HQ)<sub>3</sub>と酸化体であるトリプロチセントリベンゾキノン(BQ)<sub>3</sub>の均化反応によって目的化合物である  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  を合成し、濃縮後 1,4-ジオキサソ/ヘキサソ条件下で再結晶を行い単離した。

### 3.2. 膜形成方法の検討

$(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  分子を電極表面に吸着させ、膜を形成する方法として、テトラヒドロフラン溶液を用いたスピコート法と浸漬法を検討した。それぞれの方法で修飾を施した金電極を作用電極として用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。（参照電極：Ag/AgCl、対極：Pt、溶液：1×PBS）

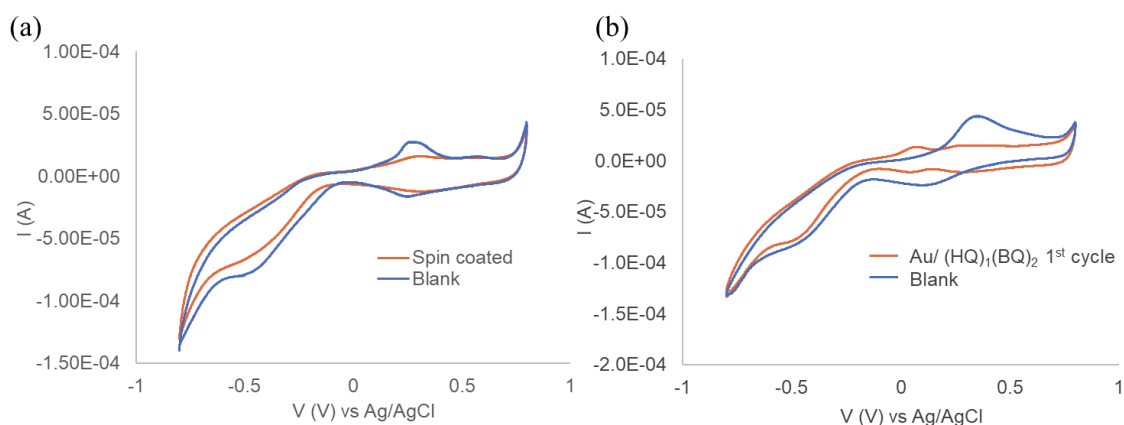


Figure 3. (a) スピコートによる吸着、(b)浸漬法による吸着を施した電極の CV 測定

スピンコートによる吸着の影響は CV 測定の結果からは確認されず、浸漬法による吸着が効果的であると考えられる。しかし、測定を行っている最中に酸化還元波のピーク位置変化が見られた (Figure 4) ことや、ピーク自体の強度が低いことから金電極と  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  の相互作用は弱いと考えられた。

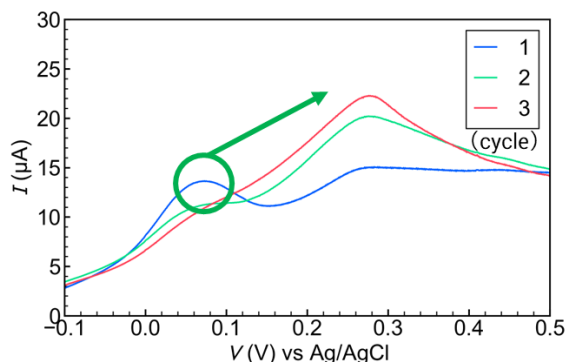


Figure 4. CV 測定における経時変化

これは、通常の芳香族炭化水素系の化合物では、金電極は  $\pi$  平面と相互作用する一方で、トリプチセン骨格の場合、 $\pi$  平面との相互作用をする配座が取りづらいことによると考えられる。このため、 $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  と相互作用を示す電極の検討を行った。

### 3.3. 電極の検討

一般的に BQ 部位、HQ 部位の酸素原子と表面のヒドロキシ基が水素結合を形成すると考えられる ITO 電極、C-H 結合との CH- $\pi$  相互作用を示すと考えられるガラス状炭素電極を用いて、金電極同様の実験を行った。

ITO 電極を用いた実験では  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  分子の吸着による酸化還元波の変化は見られなかったが、ガラス状炭素電極を用いた実験では特異的な酸化還元波が見られた (Figure 5)。

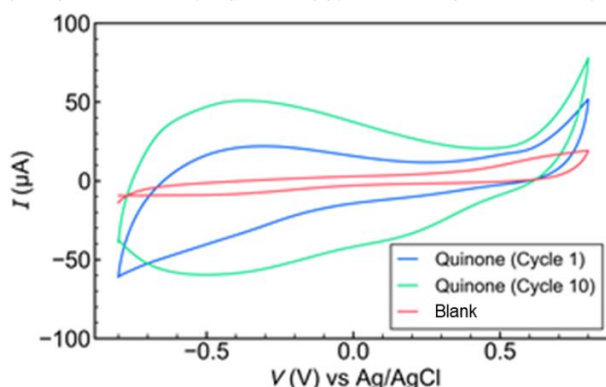


Figure 5. ガラス状炭素電極を用いた CV 測定

サイクルを重ねるにつれ、ピーク強度が増大していく様子が観測された (Figure 5 青から緑)。この結果から電場を印加していく中で、分子の配向が揃い、誘電性が増加した可能性が示唆された (Figure 6)。

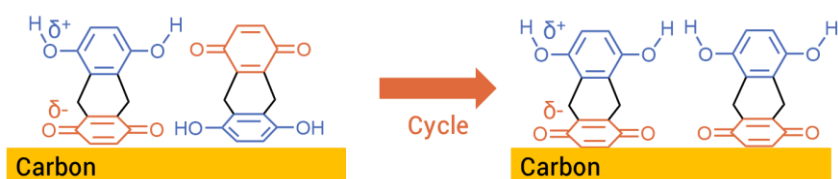


Figure 6. 想定される配向制御

以上のような配列制御を示唆する結果が得られた一方、観測された酸化還元波は一般的な有機分子としては幅広であり、これは表面が均一でないガラス状炭素電極を用いたためであると考えられた。そのため、より表面が均一かつ平坦である単層グラフェン電極を用いて CV 測定を行った (Figure 7)。

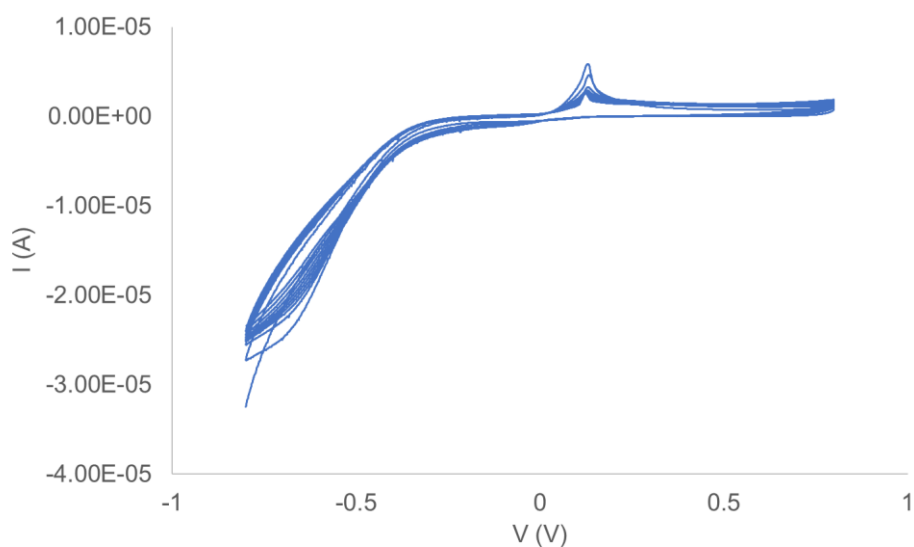


Figure 7. 単層グラフェン電極を用いた CV 測定の結果

結果として、吸着による酸化還元波は観測されなかった。これは、浸漬の過程でグラフェンが剥離してしまっているためだと考えられる。そこでガラス状炭素電極が最適な条件であると結論付け、異なる分子を用いた比較実験を行った。

### 3.4. 比較実験

比較する分子として、同じトリプチセン骨格を持つ酸化体(BQ)<sub>3</sub>、還元体(HQ)<sub>3</sub>、また、トリプチセン骨格を持たないベンゾキノン(BQ)、ヒドロキノン(HQ)を用いた。

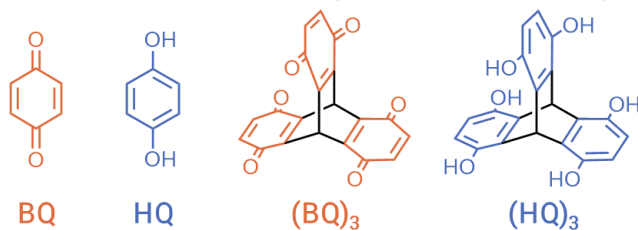
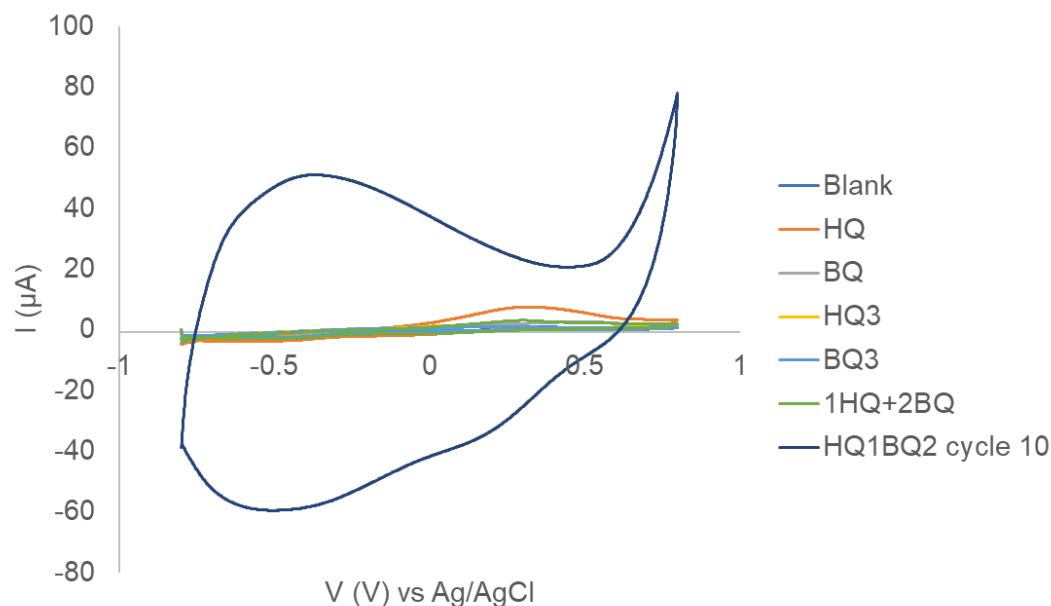


Figure 8. 比較対象として用いた分子



**Figure 9.** 比較分子を用いた CV 測定の結果

トリプチセン骨格の影響を見るため、BQ 分子と HQ 分子のみの溶液 (Figure 9 橙線、灰線)、それぞれを 1 : 2 の両比で混合した溶液による吸着を試みた (Figure 9 緑線)。すべての CV 測定において  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  と同様の酸化還元波は得られず、トリプチセン骨格の必要性が示唆された。また、同様の骨格を持つ酸化体  $(\text{BQ})_3$ 、還元体  $(\text{HQ})_3$  においても、この挙動は見られなかった。つまり、トリプチセン骨格に BQ 部位と HQ 部位が共存している分子にのみこのような酸化還元波が観測されると考えられる。

#### 4. 結論・展望

本研究では、酸化還元部位をトリプチセン骨格に持つ  $(\text{HQ})_1(\text{BQ})_2$  分子を電極上に吸着させ、CV 測定により酸化還元特性を調査した。ガラス状炭素電極に浸漬させることで、吸着の影響によると考えられる酸化還元波が観測された。CV 測定時の電場の印加によって分子の配向が電極表面上で制御されていることを示唆する挙動も観測され、剛直かつ非対称な構造に由来するものと考えられる。

今後は、再現性の調査を行いつつ、浸漬条件の最適化を行うとともに、測定前後での表面状態の分析から、さらなる知見を得る予定である。また、HQ 部位の化学変換を行うことで、生体分子に対するレセプターを導入し、バイオセンシング材料としての応用を試みる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である野崎京子教授、坂田利弥准教授から多大なご支援・ご協力を賜りましたことを深く感謝いたします。また、岩崎孝紀准教授には交流の機会を与えてくださり、具体的な実験に関してもご指導いただいたことを深く感謝いたします。副指導教員である、岩佐義宏教授には本研究の提案をご快諾頂いたことを感謝いたします。また、貴重な機会を与えてくださり、研究活動に対する経済的な援助をくださいました MERIT プログラムに深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- (1) Russell, G. A.; Suleman, N. K.; Iwamura, H.; Webster, O. W. Radical Anions of Triptycene Bis- and Tris(Quinones). *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (6), 1560–1561.
- (2) Shuku, Y.; Mizuno, A.; Ushiroguchi, R.; Hyun, C. S.; Ryu, Y. J.; An, B. K.; Kwon, J. E.; Park, S. Y.; Tsuchiizu, M.; Awaga, K. An Exotic Band Structure of a Supramolecular Honeycomb Lattice Formed by a Pancake  $\pi$ - $\pi$  Interaction between Triradical Trianions of Triptycene Tribenzoquinone. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (31), 3815–3818. <https://doi.org/10.1039/c8cc00753e>.
- (3) Kwon, J. E.; Hyun, C. S.; Ryu, Y. J.; Lee, J.; Min, D. J.; Park, M. J.; An, B. K.; Park, S. Y. Triptycene-Based Quinone Molecules Showing Multi-Electron Redox Reactions for Large Capacity and High Energy Organic Cathode Materials in Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (7), 3134–3140. <https://doi.org/10.1039/c7ta09968a>.
- (4) Takemasa, Y.; Nozaki, K. Synthesis of Triptycenenomohydroquinonedibenzoquinone by Comproportionation. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (2), 1502–1506. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c01683>.
- (5) Himori, S.; Nishitani, S.; Sakata, T. Aptamer-Based Nanofilter Interface for Small-Biomarker Detection with Potentiometric Biosensor. *Electrochim. Acta* **2021**, *368*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137631>.