分子構造スイッチングに基づく革新的応答系の開発

石　垣　侑　祐*

Development of Novel Response System Triggered by a Change in Molecular Structures

Yusuke ISHIGAKI*

Carbon–carbon covalent bond is one of the most basic concept in organic chemistry. Bond length and bond angle among carbon atoms are nearly constant based on the bond order and hybrid orbitals. On the other hand, highly strained molecules such as sterically-congested and/or curved polycyclic aromatic hydrocarbons have attracted much attention in terms of their characteristic features. With regard to the C–C single bond, whose length is generally 1.54 Å, several attempts have been made to elongate the C–C single bond to gain new insight into the chemical bond and understand what happens at the limits of a bond. In contrast to the standard C=C double bond with planar structure, the overcrowded ethylenes (OCEs) with bulky substituents can adopt folded and/or twisted structures due to the steric hindrance around the central C=C double bond, and thus many OCEs exhibit photo-, thermo-, and/or electrochromic behavior upon exposure to external stimuli. In this study, we focus on redox-active strained molecules, where unprecedented flexible C–C bonds based on extremely elongated C–C single bonds and perfect control of the number of fused benzene rings in the acene structure were demonstrated.

1．研究背景

共有結合は有機分子を構成する重要な概念の一つであり，結合長や結合角といった構造パラメータはほぼ決まった値を示す．一方，高度に歪んだ化合物では，標準値から逸脱した構造パラメータを有し，その値（あるいは分子構造）が外部刺激によって変化する場合がある（図 1）．例えば，通常は 1.54 Å という値を示す C–C 単結合に着目し，温度による結合長変化と 1.8 Å を超える極度に長い結合長の存在を明らかにした[1]．また，ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格を有するジヒドロフェナントレン誘導体において，酸化還元による C–C 単結合の可逆的形成／切断が進行することを見出した[2]．さらに，C=C 二重結合が関与する応答系として，光／熱による酸化特性制御及び多重クロミック応答系の開発に成功した[3,4]．これらの研究背景を踏まえ，本研究では高歪化合物をモチーフとした新たな応答性分子構築を目指した．

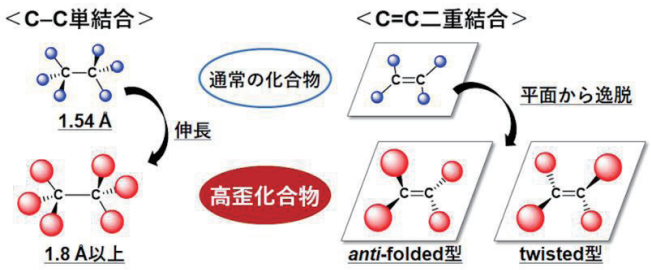


図 1　高歪化合物による特異な構造の例．

2．光／熱相互変換による結合の伸長／収縮及び大幅な物性変調

これまでに，図 2 に示した分子 **1c** が 400 K において 1.806(2) Å という極度に長い結合をもつことを明らかにしている．この値は中性炭化水素で報告されたものの中で最長であることに加えて，1.8 Å を超える結合の存在を実証した最初の例である[1]．このように長く弱い結合は，弱い力や外部環境の変化といったわずかな刺激であっても柔軟に変化することが期待される．そこで，ジベンゾシクロヘプタトリエン（DBCHT）骨格に含まれるスチルベン構造に着目し，光反応性について調査した．その結果，**1** に対して光を照射すると，分子内[2+2]光環化反応が進行し，かご型分子 **2** が定量的に得られることを見出した．また，

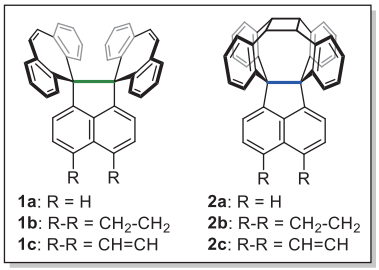
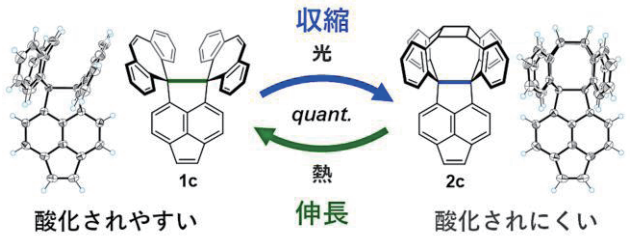


図 2　光／熱相互変換を示す分子（**1**⇔**2**）．

2021 年 3 月 3 日　受理
* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院理学研究院化学部門

熱による開環反応も定量的に進行することを確認し，可逆的な相互変換が可能なことを明らかにした．分子構造スイッチングに伴って，中央の長い結合は最大で 5%もの伸縮を伴うことが X 線結晶構造解析によって示された．特に，**1b**/**2b** では単結晶を保ったまま異性化が進行することから，C–C 単結合の伸長／収縮過程の直接的な観測に成功したといえる．加えて，光／熱相互変換によって最大で 1.1 eV も HOMO 準位が変化することを明らかにし，結合の『柔軟性』に基づく大幅な物性変調も実現した（図 3）[5].



	1c	2c
結合長 (Å) [a]	1.806(2)	1.7146(19)
伸縮振動 (cm^{-1}) [b]	587	648
酸化電位 (V) [c]	+0.57, +0.69	+1.66 (2e)

[a] 400 Kで測定; [b] 298 Kで測定; [c] 参照電極（SCE）

図３　極度に伸長した結合をもつ**1c**とかご型分子**2c**間の光／熱相互変換に伴う結合の伸長／収縮と酸化電位の大幅な変調.

３．ヒステリシスを伴った三状態間のレドックス相互変換

嵩高い置換基の導入により平面構造から逸脱した C=C 二重結合を有する超混雑エチレン（OCE）類に着目し，多くの応答系を構築してきた[3,4,6]．これまでは，これら OCE 類の中性状態における外部刺激応答に焦点を当てていたが，本研究ではアントラキノジメタン誘導体を酸化することで，中央にアントラセン骨格ができる点に注目した．すなわち，分子内に複数のキノジメタンユニットを導入することで，多電子酸化により拡張アセンの構築が可能と考え，二つのキノジメタンユニットを組み込んだビスキノジメタン（BQD）誘導体 **3** を新たに設計した．検討の結果，酸化は一波四電子過程で進行し，ペンタセン骨格を有するテトラカチオン $\mathbf{3}^{4+}$が生じることを明らかにした．一方，還元側は二段階の二電子還元が進行し，中間体としてアントラセン骨格を有するジカチオン $\mathbf{3}^{2+}$を経由して元の BQD 誘導体を再生することを見出した．ここで，酸化により生じるカチオン種は，分子内電荷移動相互作用によって近赤外領域に吸収を示すため，近赤外吸収のオン／オフ制御が可能な点でも興味深い．また，純粋な炭化水素から成る多価カチオン種の単離にも成功し，それぞれの分子構造を X 線結晶構造解析によって直接決定した（図 4）．これにより，非縮環型のベンゼン環を有する BQD 誘導体を酸化することでペンタセンが一挙に形成し，続く還元ではアントラセンを経由して元の BQD 誘導体へと戻るという，ヒステリシスを伴ったアセン構造制御が可能なことを明らかにした[7].

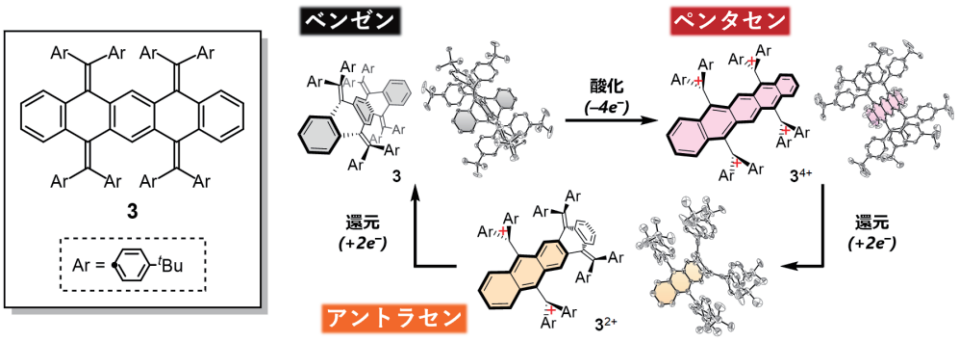


図４　BQD誘導体**3**のレドックス応答とORTEP図.

４．まとめ

本研究では，光や熱，電気化学的な刺激によって分子構造を制御することで，HOMO/LUMO 準位や色調の大幅な変調が可能な応答系を構築した．これらは，酸化還元活性な高歪化合物を適切に設計することで，外部刺激応答性物質を創出できることを実証したものであり，今後のさらなる発展が期待される．

REFERENCES

1) Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono and T. Suzuki, *Chem*, **4** (2018) 795-806.
2) Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono and T. Suzuki, *Molecules*, **22** (2017) 1900.
3) Y. Ishigaki, Y. Hayashi and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (2019) 18293-18300.
4) Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato and T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92** (2019) 1211-1217.
5) T. Shimajiri, T. Suzuki and Y. Ishigaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 22252-22257.
6) Y. Ishigaki, T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki and T. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 6581-6584.
7) Y. Ishigaki, T. Harimoto, K. Sugawara and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 3306-3311.