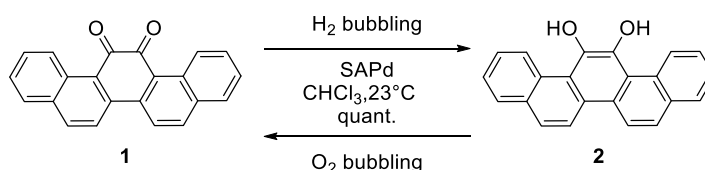


オルトキノン含有多環芳香族化合物の ガスを用いたレドックススイッチング Redox Switching of Orthoquinone-Containing Aromatic Compounds using Gas Energy

浦川一樹¹、隅本倫徳²、有澤光弘³、松田真生¹、石川勇人¹
(熊本大院自然¹、山口大院理工²、大阪大院薬³)

近年、多環芳香族化合物のスイッチング技術が注目されている。我々は、多環芳香族化合物にオルトキノン構造を組み込めば、新たなレドックススイッチング技術を確立できると着想した。まず、Gaussian 09 を用いて様々なオルトキノン含有多環芳香族化合物の *in silico* スクリーニングを行った。UV-Vis、蛍光スペクトル、芳香族性の計算結果から、スイッチングにおいて理想的な基質としてピセン-13, 14-ジオン (**1**) を選出した。**1** の合成は、パラジウムホモカップリング反応、ベンゾイン縮合を鍵工程とし、3 段階、高収率で達成した。本法は、簡便でかつ、基質汎用性が高い合成法である。次の課題として、**1** のレドックススイッチングを行う際、試薬が残留せず、光学特性の測定に影響を与えない条件を設定する必要があった。そこで、還元剤、酸化剤には水素、酸素ガスをを用い、酸化還元触媒には、金メッシュにパラジウムを担持したシート状不均一系触媒である SAPd (Sulfer Modified Au Supported Pd Catalyst) を用いた。**1** のクロロホルム溶液に SAPd 存在下、

水素バブリングを行ったところ、ヒドロキノン体 **2** へ定量的に変換することができた (Scheme 1)。このとき、可視光条件下では黄色 (Figure 1, **1**; Abs., $\lambda_{\max} = 244.5, 300.5, 406.5$ nm) から無色 (**2**; Abs., $\lambda_{\max} = 254.5, 289.5,$



Scheme 1. **1** と **2** のガスを用いたレドックススイッチング

347.0, 399.0 nm) への溶液の色の变化、紫外光条件下では無蛍光から青色蛍光への変化 (**2**; Em., $\lambda_{\max} = 419$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm) を観測でき、光学特性のオン/オフ機能を見出すことに成功した。さらに、このヒドロキノン **2** の溶液は、酸素ガスを吹き込めばオルトキノン体 **1** に定量的に戻すことができた。**1** と **2** の劇的な光学特性の変化は、X 線と計算結果からオルトキノン、ヒドロキノン部位のねじれひずみにより誘起されていると結論づけた。すなわち、対照分子としてオルトキノン部位のひずみが小さいペンタフェン-6, 7-ジオンを選出し、合成、物性評価を行った。結果、本化合物では、そのオルトキノンを含む環構造の芳香族性に由来して **1** とは全く異なる光学特性が観測された。本発表では、その詳細についても報告する。

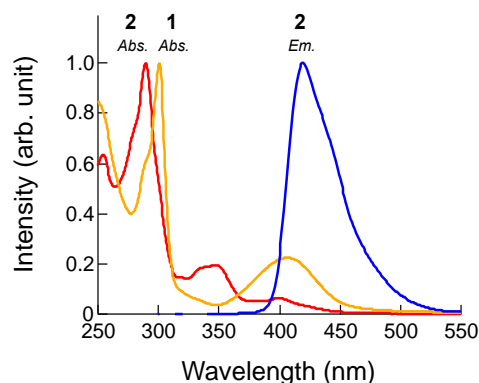


Figure 1. **1** と **2** の UV-Vis スペクトルと **2** の蛍光スペクトル (励起光: 290 nm)

<参考文献>

1) K. Urakawa, M. Sumimoto, M. Arisawa, M. Matsuda*, H. Ishikawa*, *Angew. Chem., Int. Ed. in press*. DOI:10.1002/anie.201601906

発表者紹介

氏名 浦川 一樹 (うらかわ かずき)
所属 熊本大学大学院自然科学研究科
学年 博士後期課程 2 年
研究室 石川研究室

