



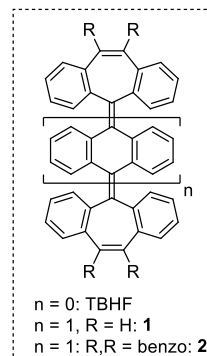
**"光/熱" 駆動型分子スイッチ：
立体異性体間の定量的相互変換に基づく酸化特性の ON/OFF 制御**
**A molecular switch driven by light/heat: ON/OFF control of oxidative property
based on quantitative interconversion between two configurational isomers**

○林裕貴¹、石垣侑祐²、鈴木孝紀² (北大院総化¹・北大院理²)

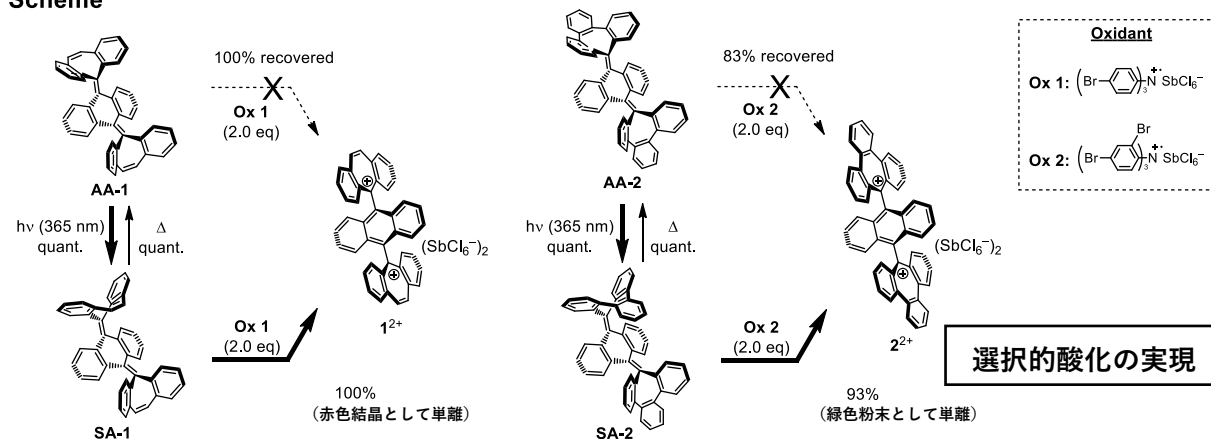
剛直な縮環骨格に基づく高歪み化合物は、通常の化合物と異なる構造的特徴を与える場合がある。例えば、テトラベンゾヘプタフルバレン (TBHF) やその誘導体は、中央の二重結合周りの特異な立体障害によって *syn/anti*-folded 型異性体を有し、光照射や加熱により定量的に *syn/anti* 異性化することが報告されている^{1,2)}。しかし、母体である TBHF に対応するジカチオン種は NMR 測定によって確認されているものの³⁾、酸化還元特性の詳細な調査は行われていない。

そこで本研究では、二つのシクロヘプタトリエンユニット間にアントラキノジメタン骨格を挿入した新規高歪み炭化水素 **1** および **2** を設計した。これらの炭化水素では、*syn/anti*-folded 型異性体間における可逆的異性化と、中性体 **1/2** と対応するジカチオン種 **1²⁺/2²⁺** 間での酸化還元相互変換が期待される。ここで、異性体間で酸化電位に十分な変化が生じれば、一方の異性体のみを選択的に酸化することができるため、酸化電位を光/熱によって制御できる高度な応答系を実現できると我々は考えた。

このような設計指針に基づき、**1** および **2** を合成したところ、二種類の folded 型異性体 *anti,anti* (AA)-**1/2** および *syn,anti* (SA)-**1/2** が室温で安定に存在し、両者間で光/熱定量的相互変換が進行することを見出した。また、酸化還元特性を調査したところ、SA-**1** が AA-**1** と比べて約 0.1 V 酸化されやすいことに加えて、SA-**2** は +1.73 V で酸化されるのに対し、AA-**2** は +2.3 V まで掃引しても酸化されないことが明らかとなった。これにより、適切な酸化剤を作用させることで、**1**、**2** 両者において、光照射によって得られる SA 型異性体の完全な選択的酸化に成功した (スキーム)。本研究は、分子の"光/熱"異性化に基づいて、酸化特性の ON/OFF 制御を実現した最初の例である⁴⁾。



Scheme



<参考文献>

- 1) Agranat, I.; Suissa, M. R., *Struct. Chem.* **1993**, *4*, 59-66.
- 2) Luo, J.; Song, K.; Gu, F.; Miao, Q., *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2029-2034.
- 3) Malandra, J. L.; Mills, N. S.; Kadlecsek, D. E.; Lowery, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11622-11623.
- 4) Ishigaki, Y.; Hayashi, Y.; Suzuki, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293-18300.

発表者紹介

氏名 林 裕貴 (はやし ゆうき)
所属 総合化学院
学年 博士後期課程 2 年
研究室 有機化学第一研究室 (鈴木研)

