



石垣 侑祐

(北海道大学 大学院理学研究院 化学部門)

「高歪化合物の特異な立体構造に基づく機能創出」

化学結合は物質を構成する基礎的概念の一つである。例えば、有機分子の根幹を成す共有結合に着目すると、結合長や結合角はほぼ決まった値をとる。一方、高度に歪んだ化合物では特異な値を示し、その値（及び構造）が外部刺激によって変化する可能性がある。本研究では、そのような高歪化合物に酸化還元活性を付与することで、新たな機能創出を目指した。これまでに、「極度に長いC-C単結合」、「二重結合の異性化を鍵とする新規応答系」、そして「多重クロミック分子」の構築を実現した。以下、それらの概略について述べる。

1) 超結合の創出：分子内コア-シェル構造に基づく極度に伸長したC-C単結合

通常、C-C単結合は1.54 Åというほぼ決まった長さを示す。一方、1.7 Åよりも長い結合を有する化合物もいくつか報告されてきた。また、最短の非結合性C...C原子間距離は1.80(2) Åと報告されており、この1.8 Åという値は結合としての限界とも考えられた。そのような背景のもと、我々は「分子内コア-シェル構造」、「重なり形配座」、「Scissor効果」の三つを設計指針として、分子**1a-1c**を設計した。ここで、ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格は適度な嵩高さと剛直さを兼ね備えており、以前明らかにしたように重なり形配座に基づく結合の効果的な伸長が期待される^[1]。対応するジカチオン種の二電子還元により合成し、単結晶X線結晶構造解析を行ったところ、**1c**において200 Kでは1.7980(18) Å、400 Kでは1.806(2) Åという極度に伸長したC-C単結合が観測された(図1)。ラマン測定によりC-C伸縮振動が確認され、詳細なX線結晶構造解析によって、結合電子の存在も明らかとなった。炭化水素**1c**は極めて安定であり、400 Kにおいても分解することなくシャープなNMRシグナルを与えた。最短の非結合性原子間距離を超えるこのC-C結合は、結合とジラジカルの間にある安定領域と考えられ、『超結合』と呼ぶことを提唱した^[2]。

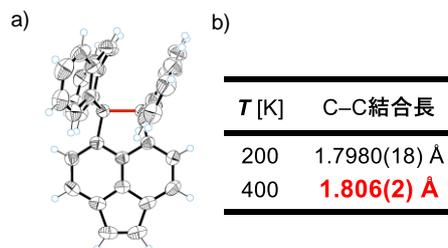
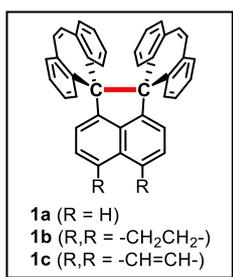
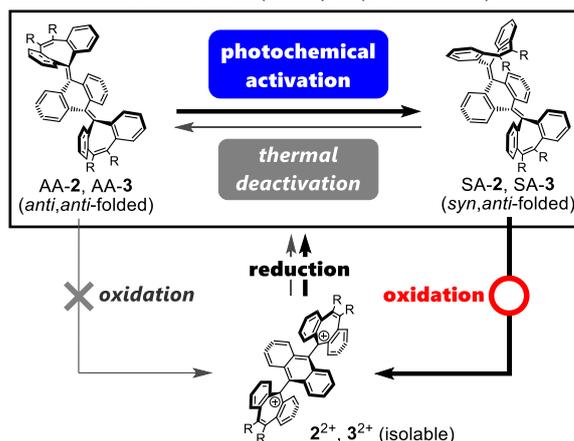


図 1: **1c** の a) ORTEP 図, b) C-C 結合長

2) 光/熱定量的異性化を鍵とする酸化特性のON/OFFスイッチング

C=C二重結合に着目すると、嵩高い置換基を複数有するovercrowded ethylene (OCE)類では、folded型あるいはtwisted型構造をとることが知られている。例えば、二つのジベンゾシクロヘプタトリエンが二重結合により連結したテトラベンゾヘプタフルバレンでは、*syn-/anti-folded*型構造間の光/熱異性化が報告されているが、酸化還元特性の詳細な調査はなされていない。そこで、異性化応答にレドックス特性を付与すれば、より高度な応答系の構築が可能と考え、炭化水素**2** (R = H)及び**3** (R,R = benzo)を設計した。これらの高歪炭化水素**2**, **3**は、それぞれ二種の異性体混合物として得られ、X線結晶構造解析により*anti,anti-folded* (AA)型、*syn,anti-folded* (SA)型と归属できた。また、AA型とSA型は光 (365 nm) 及び熱により定量的に相互変換可能であり、AA型と比べてSA型が酸化されやすいことを見出した。これにより、適切な酸化剤を用いることで、SA型異性体のみを選択的酸化が可能となり、光により酸化特性"ON"へ、そして熱により酸化特性"OFF"へ制御可能な、新規応答系の構築を実現した (スキーム1) [3]。

スキーム 1: 新規応答系 **2** (R = H), **3** (R,R = benzo)



3) 固相/液相で異なるクロミズムを示すOCE型分子の構築

これまでに述べた応答性分子は、炭化水素のみで構成されているにも関わらず、溶液中でエレクトロクロミズムを示し、安定なジカチオン型色素を与える。一方、固体状態で観測可能なメカノクロミズムに近年注目が集まっている。そこでエレクトロクロミック分子であるテトラアリーールアントラキノジメタン (Ar₄AQD) **4**に着目した。これらは歪みによってfolded型構造をとっており、外部刺激によってその構造パラメータに変化が生じ、クロミック特性の発現が期待される。実際に、Ar₄AQD誘導体**4**が固体発光を示し、磨り潰しによる発光挙動の変化を見出した。また、X線回折及び発光寿命測定により、結晶-アモルファス転移に由来するメカノフルオロクロミズムであることを明らかにした。これにより、図2に例示したように、異なる相で別々のクロミズムを示す応答性分子を構築した[4]。

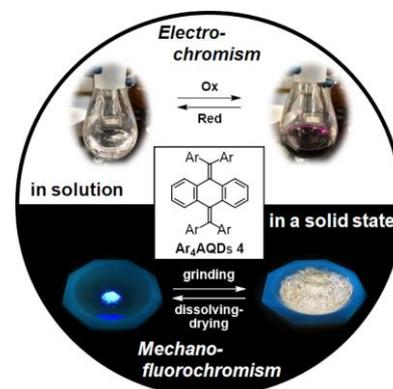


図 2: **4** (Ar = 4-CH₃OC₆H₄)の多重クロミズム

謝辞: 本研究は、北海道大学大学院理学研究院化学部門 有機化学第一研究室で行われたものであり、鈴木孝紀教授及び上遠野亮助教のご協力により得られた成果です。特に、日々実験に励んでくれた学生諸氏のたゆまぬ努力のおかげです。共同研究者をはじめ、本研究に関わった全ての方へ、心より感謝申し上げます。本奨励賞受賞を励みに、北海道支部の化学の発展に向けて、より一層精進する所存です。

[1] Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono, T. Suzuki, *Molecules* **2017**, *22*, 1900.

[2] Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki, *Chem* **2018**, *4*, 795-806.

[3] Y. Ishigaki, Y. Hayashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293-18300.

[4] Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1211-1217.