

## 高歪 $\pi$ 電子系化合物の構造制御と機能創出

(北大院理) ○石垣 侑祐

Control of Structures and Physical Properties of Highly Strained  $\pi$ -Electronic Systems  
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University) ○Yusuke Ishigaki

The 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 on the basis of the bond order and hybrid orbitals. On the other hand, highly strained compounds such as sterically congested and/or curved  $\pi$ -electronic systems have attracted much attention with regard to their characteristic features. Regarding the C-C single bond, whose standard length is 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 limit of a bond. In addition, while the standard C=C double bond prefers a planar geometry, overcrowded ethylenes (OCEs) with bulky substituents can adopt *syn*-, *anti*-folded and/or twisted forms due to the steric hindrance around the central C=C double bond. As a result, many OCEs can exhibit photo- and thermochromic behavior due to a change in structure upon exposure to external stimuli.

Herein, I focus on highly strained  $\pi$ -electronic systems, where control of structures and physical properties based on extremely elongated C-C single bonds and highly strained C=C double bonds was demonstrated. Thus, these strained compounds exhibiting unique response behavior could be promising candidates for the development of functional materials.

*Keywords: Long Bond; Strained Bond; Isomerization; Redox Systems; Highly Strained Compounds*

共有結合は有機分子の基礎となる概念であり、この共有結合の形成/切断を巧みに制御することで、優れた化学反応や機能性分子の開発がなされてきた。その共有結合の中でも、ほぼすべての有機分子がもつ炭素-炭素 (C-C) 結合に着目すると、その長さや原子同士がなす角度は、結合の次数及び混成軌道によって基本的に決まった値を示す。例えば、 $Csp^3-Csp^3$  単結合の標準結合長は 1.54 Å であり、 $Csp^2=Csp^2$  二重結合周囲の結合角は約 120° であるため平面構造をとる。一方、高度に歪んだ化合物では標準的な値から変化することで、通常分子ではもち得ない特異な構造及び機能が発現し得る。しかし、高歪化合物は一般に不安定で取り扱いにくいいため、歪みをもちながらも安定な分子を創出することが重要である。そのような背景のもと、歪みと安定性の両立が可能な分子として、適度な剛直性を有する  $sp^2$  炭素骨格を導入した  $\pi$  電子系化合物をデザインし、構築してきた。これらの高歪  $\pi$  電子系化合物では、歪みによって複数の構造が安定に存在し得る。そのため、外部刺激による可逆な構造変化を利用することで、前例のない機能創出を達成したので本発表にて紹介する。

### 1. 可逆な伸長/収縮を示す柔軟な C-C 共有結合

これまでに外部刺激によって C-C 単結合の形成/切断を伴う応答性分子が多数報告されているものの、従来は結合が形成した状態と切断した状態の二状態のみが考えられてきた。これに対し、結合を極限までに伸長させた状態で発現し得る新たな性質

があると考え、伸長したC-C単結合をもつ化合物の創出を目指して研究に着手した。

実際に、独自の分子内コア-シェル戦略に基づき設計した分子において、1.8 Åを超える単結合が存在することを、初めて実験的に証明した<sup>[1]</sup>。さらに、シェルとして用いたジベンゾシクロヘプタトリエン骨格に含まれる *cis*-スチルベンユニットの二重結合が近接していることを利用して、分子内[2+2]光環化反応が進行することを見出した。これにより得られたかご型化合物では、中央のC-C単結合が最大で5%も収縮しており、ピラセン骨格を有する誘導体では、単結晶を保ったまま結合の伸縮挙動を観測することにも成功した。以上のように、共有結合の柔軟性を初めて発見し、構造変化に基づく酸化特性の劇的な変調も同時に達成した<sup>[2]</sup>。

## 2. 光熱異性化に基づく酸化特性スイッチング

C=C二重結合の周囲に嵩高い置換基が導入された超混雑エチレン(OCE)類では、歪みによって複数の立体配置が安定に存在し得る。これにより、外部刺激により構造及び物性を制御可能なことから注目を集めてきたが、異性体間の定量的な相互変換は困難であった。これに対し、七員環構造を有する超混雑エチレンを新たに設計、合成することで、前例のない応答挙動の実現に成功した。すなわち、二種類の異性体 *anti,anti* (AA)体及び *syn,anti* (SA)体をそれぞれ単離し、光/熱によって一方的かつ定量的に異性体間の相互変換が可能なることを見出した。ここで、SA体がAA体より酸化されやすいことを利用して、SA体のみを選択的酸化を実現した。本成果は、酸化特性の完全なオン/オフ制御を初めて達成した初めての例である<sup>[3]</sup>。

## 3. 熱平衡による閉殻/開殻構造制御

OCE類の多くは、安定構造として *folded* 型構造をとるが、*twisted* 型構造をとる場合もある。従来は、三環式骨格を二つ連結する設計が求められていたのに対し、柔軟性を向上させるアプローチにより *twisted* 型構造の発現とその制御が可能と考え、テトラチエニルアントラキノジメタン誘導体を設計、合成した。検討の結果、メトキシフェニル体において、低温溶液中で *folded* 型構造をとる一方、室温以上で *twisted* 型ジラジカル<sup>[4]</sup>の寄与が現れることを見出した。これにより、加熱/冷却による閉殻/開殻構造の制御が可能となり、分子構造変化に起因する酸化特性の制御を実現した<sup>[4]</sup>。

上記以外にも、高歪π電子系化合物に着目して研究を進め、分子構造を外部刺激により制御することで従来にない応答系構築に成功している<sup>[5-8]</sup>。それらについても併せて述べる予定である。

[1] **Y. Ishigaki**,\* T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki,\* *Chem* **2018**, *4*, 795–806.

[2] T. Shimajiri, T. Suzuki, **Y. Ishigaki**,\* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22252–22257.

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

[4] **Y. Ishigaki**,\* T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki, T. Suzuki,\* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6581–6584.

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

[6] **Y. Ishigaki**,\* K. Sugawara, T. Tadokoro, Y. Hayashi, T. Harimoto, T. Suzuki,\* *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7201–7214.

[7] **Y. Ishigaki**,\* T. Harimoto, K. Sugawara, T. Suzuki,\* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3306–3311.

[8] **Y. Ishigaki**,\* T. Tadokoro, Y. Harabuchi, Y. Hayashi, S. Maeda,\* T. Suzuki,\* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, in press [DOI: 10.1246/bcsj.20210355].