

電気化学的構造変換を利用した多様な分子構造の創出

(北大院理¹・分子研²) 張本 尚^{1,2}・菊池 モト¹・鈴木 孝紀¹・○石垣 侑祐¹

Electrochemical Transformations to Realize Diverse Structures of Linked Quinodimethanes

(¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²Institute for Molecular Science)

Takashi Harimoto,^{1,2} Moto Kikuchi,¹ Takanori Suzuki,¹ ○Yusuke Ishigaki¹

Covalently linked quinodimethane derivatives were designed as unprecedented redox-active motifs that can be converted into three different geometries via electrochemical stimulation. Based on the isolation and X-ray analysis, we demonstrate that the favored geometry of the corresponding redox states of each derivative can be precisely controlled by adjusting the steric bulk of the *ortho* substituents of the aryl group to change the proximity of the quinodimethane units. This redox-mediated strategy also led to the isolation and structural determination of the missing link with an *o*-diphenoquinoid structure, a diphenoquinoid isomer whose isolation had remained elusive for almost a century.

Keywords : redox systems; para-quinodimethanes; long C–C bonds; ortho-diphenoquinoid; NIR absorption

パラキノジメタン (*p*-QD) は代表的な交差共役系骨格であり、可逆的なレドックス挙動を示すモチーフとして利用されてきた。分子内に複数の *p*-QD ユニットを導入することで、多電子移動を駆動可能な応答系が報告されているが、各レドックス状態における構造は母体となる *p*-QD 骨格の性質を引き継ぐのみである。

本研究では、従来にない構造変換を実現するため、共有結合で *p*-QD ユニットを連結した誘導体を設計・合成した。その結果、周辺 π 骨格上のオルト位置換基の嵩高さを調整することで、レドックス活性な *p*-QD ユニット間の σ/π 結合の組み換えの精密制御が可能となり、対応するレドックス状態で発現する分子構造の多様化を実現した。この戦略により、複数構造の発現のみならず、これまで単離例のないオルトジフェノキノイド構造をもつ分子の単離と構造決定に成功した。

