

【目的】分子ひずみを持つ化合物は、反応化学的、構造化学的にも興味を持たれる対象である。小員環化合物はひずみエネルギーを持つため、温和な反応条件においても速やかに反応することができるが、通常の状態では安定に存在し単離可能な場合も多い。我々は、ひずみ化合物の特性の理解を深めるため、ひずみ化合物の合成法の開発、ひずみ化合物の反応性を利用した新たな合成化学的利用、および生体機能分子設計への展開について研究を進めている。本研究課題では、縮環シクロブタンの高エネルギー特長に焦点をあて、酸化刺激により構造変化して機能を発現する分子の創製を目指して検討を行った。

【方法】我々がすでに合成法を報告している芳香族縮ビシクロ [4.2.0] オクタノール **1** は、酸性や塩基性の刺激を与えるとひずみエネルギーの解消を駆動力として種々の分子変換が進行するが、ここでは酸化剤でどのような反応が進行し、生成物の性質にどのような変化がみられるか検討することとした。具体的には、酸化剤として超原子価ヨウ素反応剤および次亜塩素酸を用いて検討を行った。

【結果】酸化剤として (ジアセトキシヨード) ベンゼン (PIDA) を用いたところ、**1** は速やかに反応が進行しフラン環をもつ多環芳香族炭化水素 **2** を与えた。この際、 π 共役が拡張することで、生成物の紫外可視吸収スペクトルは基質に比べ長波長シフトすることが明らかとなった。一方、酸化剤として次亜塩素酸を用いたところ、**1** は塩素化体 **3** に良好な収率で変換されることが分かった。**3** は化合物 **2** が脱芳香族的クロロ化 (酸化) されて得られることも明らかになった。この分子変換を利用すると、酸化刺激を与えることにより光学的に OFF/ON の信号変換する物質の創製が期待できる。

芳香族縮環シクロブタノールの酸化による分子変換

