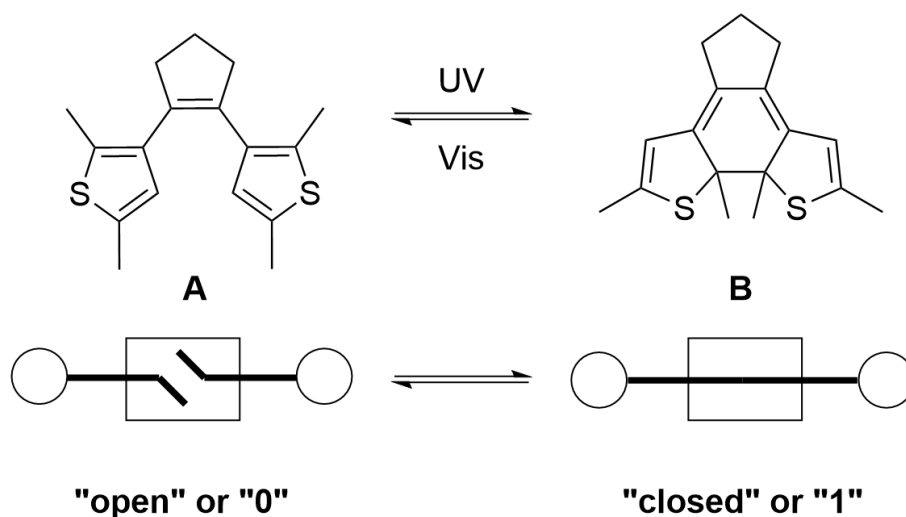


問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

スイスは高性能なクロノメーター（機械式時計）で有名である。このような一流の技術を駆使した高度な製品には、非常に小さな歯車やコンタクタ（接触器）が必要となる。しかし、これらのマクロな部品のサイズには自ずと限界がある。化学者たちは、ロジックデバイスや高機能な薬剤分子に利用できる、より小さなスイッチを研究する中で、技術者を凌ぐ方法を発見した。

分子スイッチとしてよく知られているのはジアリールエテン類であり、**A**はその単純な例である。**A**に紫外線を照射すると、電子環状反応により閉じた状態の**B**に切り替わる。論理的には、二進法で開いた状態の**A**が0を表し、**B**が1を表すことができる。**B**に可視光を照射すると逆反応が進行し、電子環状反応による開環で**A**を与える。



UV：紫外光、Vis：可視光

"open" or "0"：開いた状態またはゼロ、"closed" or "1"：閉じた状態または1

Aと**B**を相互変換する光化学反応は、1960年代にロバート・バーンズ・ウッドワード (Robert Burns Woodward) とロアルド・ホフマン (Roald Hoffmann) が定式化した包括的な規則に従う。電子環状反応に関与する軌道の対称性を考えることで、この規則を簡略化して、熱的あるいは光照射条件での反応の起こりやすさや、生成物の立体化学を予測することができる。

簡略化したウッドワード-ホフマン則を適用するには、まず反応に直接関与する電子数 (N_e) を数える必要がある。結合は2個の電子で構成されるので、この数は、出発物質において切断される結合の総和の2倍、あるいは生成物において新たに形成された

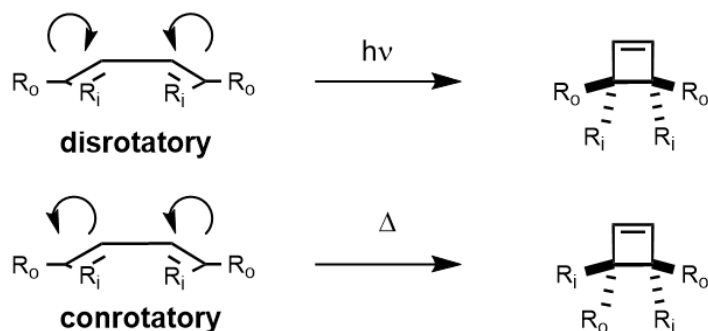
問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

結合の総和 (σ 結合と π 結合の両方) の2倍に等しい。続いて、以下の表と図からわかるように、閉環あるいは開環反応における回転方向は反応条件によって決まる。

π 電子数 (n は自然数)	条件	回転の向き
$N_e = 4n$	熱 (Δ)	同旋
$N_e = 4n$	光 ($h\nu$)	逆旋
$N_e = 4n+2$	熱 (Δ)	同旋
$N_e = 4n+2$	光 ($h\nu$)	逆旋

電子環状反応のウッドワード・ホフマン則

逆旋的な閉環では、新たにC-C単結合を形成する原子上の置換基は反対方向に回転する（すなわち一方は時計回りで他方は反時計回り）。一方、同旋的な閉環では、置換基は同じ方向に回転する（すなわち両方が時計回り、または両方が反時計回り）。開環反応の場合も同様である。ただし、時計回りと反時計回りの反応は同じ確率で起こり、通常は両方の立体異性体が等量生成する。

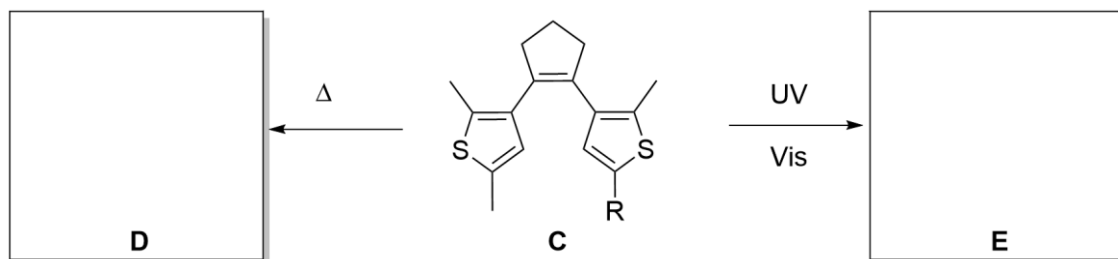


disrotatory : 逆旋的、conrotatory : 同旋的

29.1 ジアリールエテン**A**について、光化学的な電子環状反応による閉環で**B**が生成する際に直接関与している電子数 (N_e) を答えよ。

29.2 **B**が生成するとき、ウッドワード・ホフマン則に従うとジアリールエテン上のメチル基はどのように動くか（逆旋的か同旋的か）答えよ。

問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン



29.3 化合物Cが熱あるいは光照射条件で環化した生成物DとEの構造式を、相対配置を明示して描け。

29.4 得られた構造DとEの間の立体化学的関係を選べ (R = Me)。

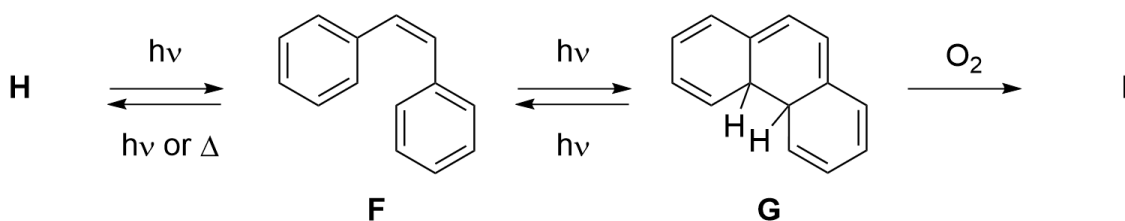
- ☐ ジアステレオマー
- ☐ エナントチオマー
- ☐ エピマー
- ☐ 構造異性体
- ☐ 配座異性体

29.5 R = Etの場合、熱および光化学条件下で生じ得る生成物の数を答えよ。

29.6 R = Etの場合の光化学的閉環で生じる生成物の立体化学的関係を選べ。

- ☐ ジアステレオマー
- ☐ エナントチオマー
- ☐ エピマー
- ☐ 構造異性体
- ☐ 配座異性体

データ記憶デバイスへの応用には、目的の光スイッチング反応の収率を低下させるような副反応がないことが望ましい。また、スイッチのサイクル安定性が高いこと、すなわち不可逆的な副反応を起こさないことが望まれる。



問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.7 スチルベン**F**と電子環状反応の生成物**G**から生じる可能性のある反応生成物**H**と**I**の構造を答えよ。

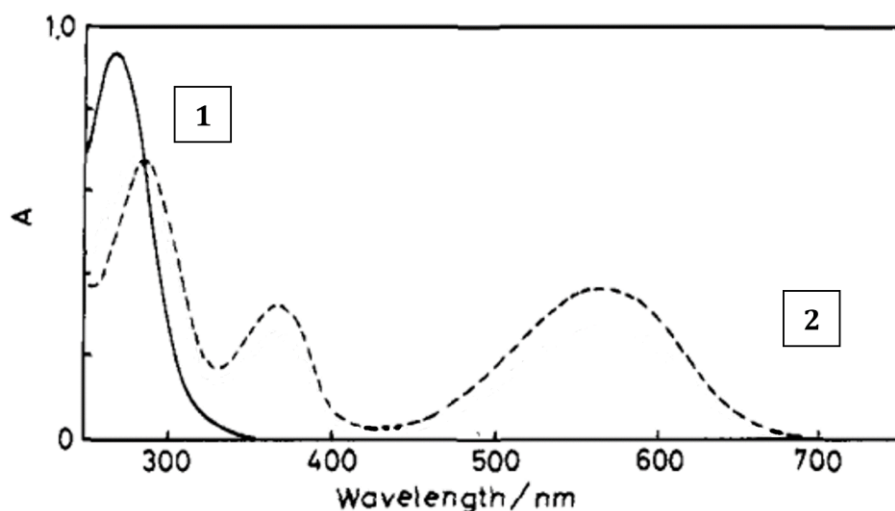
問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.8 **F**や**G**と同様の副反応を起こしにくくする**C**の優れた点として適切なものをすべて選べ。

- ☐ 水素原子の代わりにメチル基が存在すれば、不可逆的な酸化による多環式芳香族化合物の生成を防ぐことができる。
- ☐ メチル基があると分子量が増え、構造のエネルギーがより小さくなる。
- ☐ シクロペンテン骨格は*Z*体から*E*体への異性化を防ぐ。
- ☐ 水素原子の代わりにメチル基があると、親油性が向上する。

光スイッチング実験では、通常、熱力学的により安定な異性体に特定の波長の光を照射し、光化学的な異性化を誘起する。光スイッチング実験は可逆的であり、定量的に変換するには、出発物質と生成物のスペクトルの重なりが、照射する波長において十分に小さくなければならない。これにより、光照射によって生成物が出発物質に戻ることがなくなる。照射波長でのスペクトルの重なりが大きいと、反応収率が低下し、異性体の平衡混合物となる。そこで、**A**から**B**への変換（紫外光）と**B**から**A**への逆反応（可視光）には、異なる波長の電磁波が使用される。

29.9 **A**と**B**の変換について当てはまる選択肢をすべて選べ（グラフのY軸のAは吸光度を表す）。

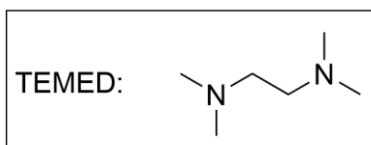
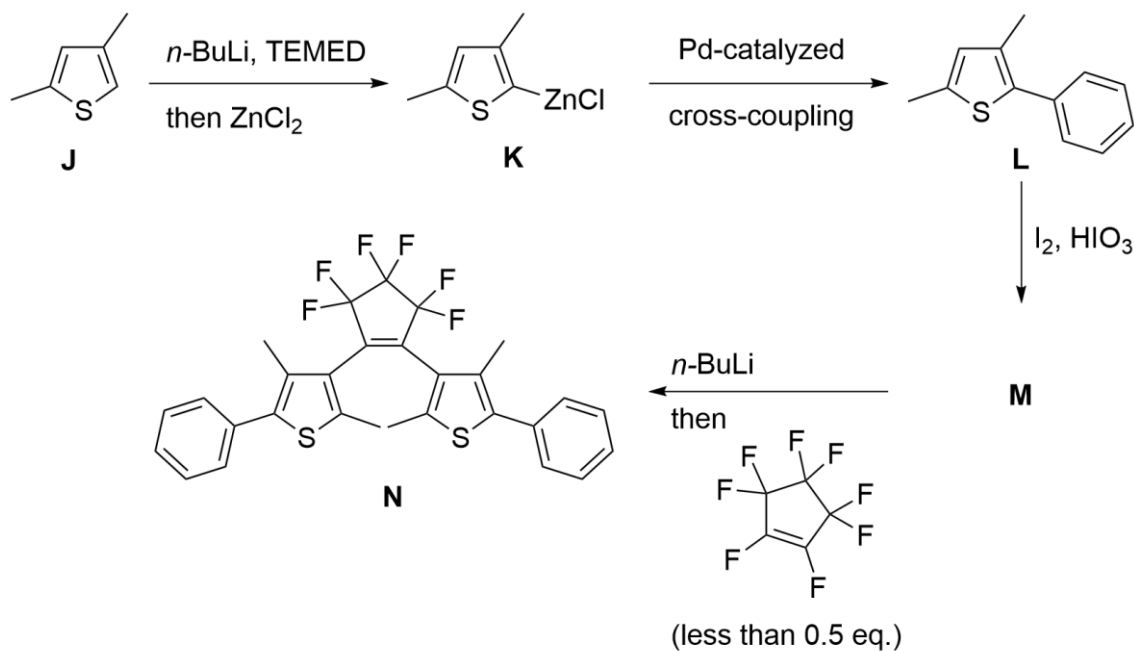


- ☐ **A**と**B**の光スイッチングに関する極大吸収波長は $\lambda_{\text{MAX,A}} > \lambda_{\text{MAX,B}}$ である。
- ☐ **A**と**B**の光スイッチングに関する吸収極大の波数は、 $\tilde{\nu}_{\text{MAX,A}} > \tilde{\nu}_{\text{MAX,B}}$ である。
- ☐ **A**の吸収スペクトルは破線 (2) で表される。
- ☐ **B**の吸収スペクトルは実線 (1) で表される。
- ☐ **A**の吸収スペクトルは実線 (1) で表される。
- ☐ **B**の吸収スペクトルは破線 (2) で表される。

問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.10 BからAに変換するための適切な波長を見積もれ。

ジアリールエテンNは、九州大学の入江らによって、金属を用いる以下の変換で合成された。



then : 続いて、Pd-catalyzed cross-coupling : Pd触媒クロスカップリング

less than 0.5 eq : 0.5当量以下

29.11 KからLに変換するための試薬と触媒を提案せよ。

29.12 中間体Mの構造を示せ。

29.13 J→K、K→L、M→Nの各過程について、有機金属化合物の役割を選べ。

- ☐ 脱プロトン化とトランスメタル化
- ☐ 金属触媒クロスカップリング反応
- ☐ ハロゲン-金属交換
- ☐ 化学量論量の遷移金属による酸化
- ☐ 金属触媒によるオレフィンのクロスメタセシス反応