ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン誘導体を用いた光に応答する水素結合性有機フレームワークの構築

(阪大院基礎工) ○糟谷 昂毅・桶谷 龍成・久木 一朗

Construction of light-responsive hydrogen-bonded organic frameworks using dimethyldihydrobenzo[e]pyrene derivatives (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Okoki Kasuya, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

We designed carboxylic acid derivatives 1 and 2 with a photo-responsive dimethyldihydrobenzo[e]pyrene moiety, aiming at the creation of hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) whose structure and function can be reversibly controlled by light. First, we synthesized 1 and 2 using 4-tert-butyltoluene as the starting material. UV-visible spectroscopy showed that 1 and 2 are reversibly photoisomerized by visible light irradiation and heating in DMF solution. Subsequently the compounds were crystallized to construct the molecular assemblies. Single crystal X-ray structure analysis showed that 1 and 2 constructed HOF-1 and molecular assemblies of 2 by complementary hydrogen bonding of carboxy groups, respectively. In addition, a photosalient behavior was observed in the ring-closed crystals of 2 upon visible light irradiation.

Keywords: Porous structures, Photochromic molecules, Hydrogen bonding, Dimethyldihydrobenzo[e]pyrene, Supramolecular chemistry

光によって構造や機能を可逆的に制御できる水素結合性有機フレームワーク (HOFs) の創製を目指し、光応答性のジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレンを用いたカルボン酸誘導体 1 および 2 を設計した。まず、4-tert-butyltoluene を出発物質として 1 および 2 を合成した。紫外可視分光法により、1 と 2 は、DMF 溶液中で可視光照射および加熱によって可逆的に光異性化することが明らかになった。次いで、結晶化により分子集積体を構築した。単結晶 X 線構造解析の結果、1、2 はそれぞれカルボキシ基の相補的な水素結合によって、HOF-1 および分子集積体を構築することが明らかになった。また、2 の閉環体結晶は可視光照射により結晶がはじける、フォトサリエント現象が観察された。

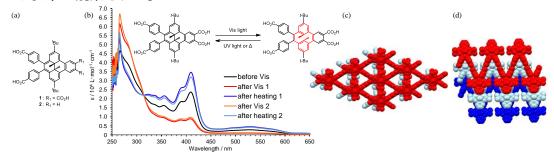


Figure 1. (a) Molecular structures of **1** and **2**. (b) Absorption spectra of **1** before and after photoisomerization. (c) Crystal structure of **1**. (d) Crystal structure of **2**. 1) R. H. Mitchell *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2974.