

光応答性自己集合 3 量体分子[HyAl-Py]₃ の機能開発

(慶大院薬¹・微化研²) ○鶴岡 航太郎¹・野崎 雅人¹・熊谷直哉^{1,2}

Design and Synthesis of Photo-Responsive Self-Assembling Trimer [HyAl-Py]₃ and Its Strategic Applications (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Kotaro Tsuruoka¹, Masato Nozaki¹, Naoya Kumagai^{1,2}

Hydrazone is used in various chemical fields due to their ease of synthesis, high stability, and unique structural properties. Hydrazone can also be incorporated into dynamic combinatorial chemistry (DCC). We designed and synthesized a bifunctional pyridine monomer HyAl-Py bearing a hydrazine and a formyl group at 2- and 6-positions that can be applied to DCC. Exposure of HyAl-Py to acidic conditions gave rise to cyclic trimer [HyAl-Py]₃ in quantitative yield by three-fold head-to-tail *trans*-hydrazone formation. [HyAl-Py]₃ has six inwardly oriented *sp*² nitrogen atoms capable to capture metal cations. Upon blue light irradiation, photoexcited *trans*-[HyAl-Py]₃ isomerized to *cis*-[HyAl-Py]₃ in which *cis*-configured hydrazono protons formed hydrogen bonding with neighboring pyridine units to acquire entirely shrunk planar structure architecture. *cis*-[HyAl-Py]₃ gave back to the *trans* isomer by partly aqueous acidic treatment, where acidic hydrolysis/cyclization sequence was likely operative.

Keywords: Pyridine; Hydrazone; Photoisomerization; Macrocyclic molecule; Metal complex

ヒドラジンはアルデヒド・ケトンとの脱水反応縮合によりヒドラゾンを形成し、その *trans/cis* 幾何異性構造、ならびに加水分解により逆反応も容易であることから、ダイナミックコンビナトリアルケミストリー (DCC) に広く活用される官能基である。DCC に応用可能な 2,6 位にヒドラジンおよびアルデヒドを擁するピリジンユニットから構成されるモノマー HyAl-Py をデザインし、その縮合様式を精査した。Boc 保護した HyAl-Py は酸性条件下にヒドラゾン形成が駆動し、定量的に環状 3 量体 *trans*-[HyAl-Py]₃ を与えた。*trans*-[HyAl-Py]₃ は平面 18 員環構造の中心空隙に 6 つの *sp*² 窒素原子を有し、aza-crown 様の金属カチオン捕捉能を示す。また、光励起により段階的に *cis* 異性化を起こし、水素結合により安定化された縮小化平面構造体に変換される。*cis* 体は含水酸処理によるヒドラゾン加水分解・再環化を経て *trans*-[HyAl-Py]₃ が再生される。

