

テトラリン骨格の 5 位に臭素を導入した新規分子バルブの合成と光異性化挙動

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・江陵原州大理³・千葉工大工⁴) ○片山 知季¹・朱 喜英¹・李 恩智³・池田 茉莉⁴・幅田 揚一^{1,2}・桑原 俊介^{1,2}

Synthesis and Photoisomerization of New Molecular Valves with 5-Bromotetraline Unit (¹*Faculty of Science and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Gangneung-Wonju National University,* ⁴*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Tomoki Katayama,¹ Huiyeong Ju,¹ Eunji Lee,³ Mari Ikeda,⁴ Yoichi Habata,^{1,2} Shunsuke Kuwahara^{1,2}

Recently several groups have demonstrated artificial molecular machines, showing switches, gears, brakes, shuttles, and motors. Among molecular machines, “molecular valves” have attracted much recent attention. We have designed new molecular valves (**1**), which are expected to work as the one-directional molecular transport system by photoirradiation. Since **1** can rotate the valve part in one direction by light, it is expected to control [inclusion] \rightleftharpoons [release] of the cationic molecule at the crown ether site by light irradiation. In the molecular valve (**3**) in which the pillar arene derivative is linked as a pocket, [encapsulation] \rightleftharpoons [release] of larger cationic molecules will also be controlled. Here we will report the synthesis and isomerization behavior of a molecular valve (**2**) in which bromine was introduced as a linking site with a pillar arene derivative. **2** was synthesized using a 12-step reaction, including the Barton-Kellogg reaction. The structures of (*E,E*)-**2** and (*Z,Z*)-**2** were determined by NMR and X-ray crystallography. We also report the photoisomerization of (*E,E*)-**2** and (*Z,Z*)-**2**.

Keywords: *Molecular machine; Photoisomerization; Molecular valve; Barton-Kellogg Coupling*

近年スイッチ、ギア、シャトル、モーターなどの機械部品を模倣した人工分子マシンの開発が盛んに行われている。本研究室では光照射による分子の一方向輸送を目的とした新規分子バルブ(**1**)を設計した。**1**は光によって弁部を一方向に回転することができるため、クラウンエーテル部位におけるカチオン性分子の [包接] \rightleftharpoons [放出] の光照射による制御が期待される。ピラーアレーン誘導体をポケット部位として連結させた分子バルブ(**3**)では、より大きなカチオン性分子の [取り込み] \rightleftharpoons [放出] も期待される。本研究では、ピラーアレーン誘導体との連結部位として臭素を導入した分子バルブ(**2**)の合成および異性化挙動を検討した。

(*E,E*)-**2** と (*Z,Z*)-**2** は

Barton-Kellogg 反応を含む 12 段階の反応で合成した。それぞれの構造は NMR および X 線結晶構造解析により決定した。*(E,E)*-**2** と (*Z,Z*)-**2** の光異性化反応についても併せて報告する。

