

テトラオキサカリックス[4]アレーン誘導体の合成、構造及び DFT 計算

(芝浦工大工) ○安井 悠人・石田 裕己・Gary J. Richards・堀 颯子
 Synthesis, structure, and DFT calculation of tetraoxacalix[4]arene derivatives (*Shibaura Institute of Technology*) ○Yuto Yasui, Yuki Ishida, Gary J. Richards, Akiko Hori

Oxacalix[n]arene derivatives are composed by aromatic rings, which can be easily functionalized by chemical substituents, intriguing many researchers.¹⁾ However, the basic orientation and physical properties of tetraoxacalix[4]arene (**1a**) and the corresponding derivatives are still in investigation by crystallographic and theoretical studies.^{2,3)} In this study, compounds **1b** and **2** (Fig. 1) were prepared to compare with the structure of **1a** and to develop further reactions. The X-ray single crystal structure analysis of **2** shows polymorph crystals, **I** and **II**, which are monoclinic, $P2_1/c$ and $P2_1/n$, respectively (Fig. 2). Polymorph crystals are also observed for **1a**.³⁾ The compound **1b** was prepared by Ullman coupling reaction from resorcinol and 1,3,5-tribromobenzene and characterized by GC-MS; the isotope pattern of dibromo compound was observed at 526 m/z (calcd. 525.92 m/z for **1b**).

Keywords: Calix[4]arene; DFT calculation; Polymorph; Ullmann reaction; X-ray structure

カリックス[n]アレーンは、芳香環に囲まれた構造をもち芳香環部位が化学修飾しやすいため、さまざまな誘導体の合成研究が行われている¹⁾。しかしながら、テトラオキサカリックス[4]アレーン **1a** やその誘導体の基本的な配向や物性については、構造学的及び理論的に明らかになっていないことが多い^{2,3)}。本研究では、化合物 **1a** が多形結晶であったことを受け、**1b** と **2** (Fig. 1) の合成及び構造を明らかにすることを計画した。**2** からは結晶化溶媒によって粒状結晶 **I** と柱状結晶 **II** の2種類の結晶が得られ、それぞれの結晶に対して X 線単結晶構造解析を行ったところ、**I** が $P2_1/c$ (Fig. 2a)、**II** が $P2_1/n$ (Fig. 2b) の異なる空間群を示す多形であることがわかった。どちらも、*p*-フェニレン基が平行な分子構造をとっており、パッキング構造が異なっていた。また resorcinol 及び 1,3,5-tribromobenzene のウルマンカップリングを用いた **1b** の合成を行い、GC-MS から目的物 **1b** の生成を明らかにした (実測値: 526 m/z ; 計算値 525.92 m/z)。 **1b** やその誘導体の理論計算から 1,3-alternate 構造が最安定構造だとわかった。

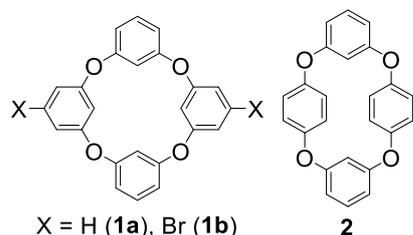


Fig. 1 化合物の分子構造

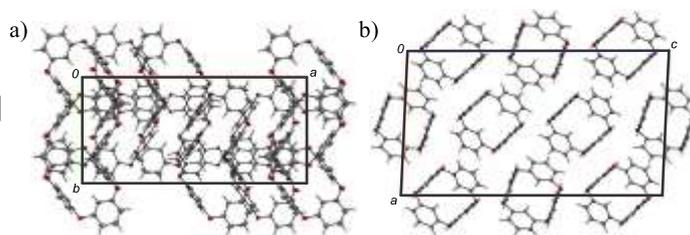


Fig. 2 化合物 **2** の粒状結晶 **I** と柱状結晶 **II** の結晶構造

1) C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905; 2) C. S. Zuo, O. Wiest, Y. D. Wu, *J. Phy. Org.*, **2011**, 24, 1157; 3) A. Hori, E Betsugi, Y. Ikumura, K. Yoza, *Acta Cryst. C75*, **2019**, 265.