

中空錯体への包接による配座制御を介したカリックス[4]アレン類の非対称修飾

(東大院工¹・分子研²) ○飯塚 健太¹・竹澤 浩気¹・藤田 誠^{1,2}

Asymmetric modification of calix[4]arenes through conformational manipulation by inclusion in a hollow complex

(¹Graduate School of Engineering, Tokyo University, ²Institute for Molecular Science)

○Kenta Iizuka,¹ Hiroki Takezawa,¹ Makoto Fujita^{1,2}

Calix[4]arenes are versatile host molecules. Selective functionalization of the hosts is demanded, but it is still difficult to functionalize them partially and selectively because of the multiple and isolated active sites. In this work, we achieved selective functionalization on both rims of calix[4]arenes by varying steric environments around active sites through conformational fixation in a hollow complex. Calix[4]arene derivatives **2a,b** was conformationally fixed in the cavity of cage **1**. By using the fixed conformations, we achieved the selective functionalization of calix[4]arene derivatives. Finally, multistep reactions inside the cage enabled short synthesis of less-symmetric calix[4]arene derivatives **3**.
Keywords : Calixarene; Conformational Fixation; Selective Functionalization; Halogenation

カリックス[4]アレンは汎用的なホスト分子であるが、複数の孤立した反応点から一部だけを選択的に修飾することは困難である。本研究では、中空錯体への包接を介した配座固定により、カリックス[4]アレン類の選択的修飾を達成した。

カリックス[4]アレン誘導体である **2a,b** を錯体 **1** の水溶液に懸濁させ加熱攪拌すると、いずれも錯体 **1** の内部で配座固定された。中空錯体内で誘起された配座を利用することで、選択的な修飾・脱保護反応が進行した。**1**・**2a** に *N*-ブロモスクシンイミド(NBS)を作用させると、芳香環の4箇所の活性点のうち1箇所だけが臭素化された**2c**が定量的に得られた。また、**2b**の水酸基上の保護基を選択的に脱保護することに成功した。さらに、中空錯体内での選択的反応を複数組み合わせることで、対称的なカリックス[4]アレン誘導体 **2b** から三段階で対称性の低い誘導体 **3** を合成することに成功した。

