

動的共有結合の不可逆的な変換によるピリジルベンゾオキサゾール環状多量体の合成

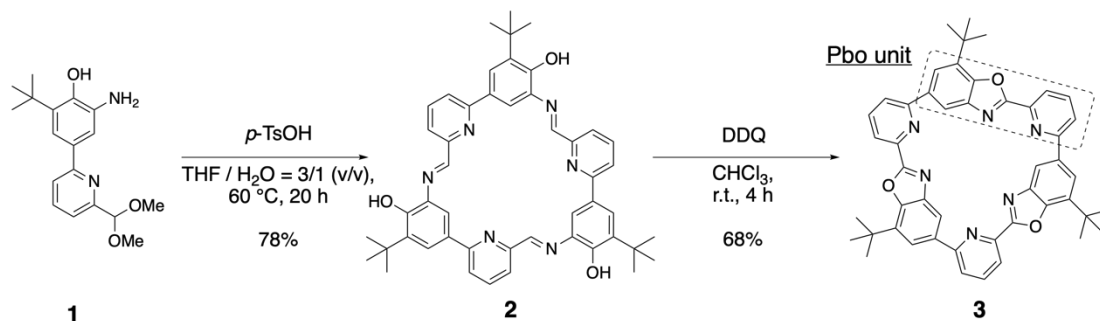
(筑波大理工¹・筑波大数理物質²) ○川本 優也¹・中村 貴志²

Synthesis of Cyclic Oligomer of Pyridyl Benzoxazole Utilizing Irreversible Conversion of Dynamic Covalent Bonds (¹*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, ²*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yuya Hokimoto,¹ Takashi Nakamura²

Compared to macrocycles containing dynamic covalent bonds such as imine bonds, cyclic molecules without such bonds are more stable, and their wider applications are expected. Based on our expertise in the synthesis of hexapap, a macrocyclic hexamer of pyridylmethylenaminophenol (pap), by the imine bond formation¹⁻⁴), we have obtained a cyclic pap trimer **2** by the oligomerization of bifunctional monomer **1** bearing *o*-aminophenol and acetal-protected 2-formylpyridine units. The cyclic trimer of pyridyl benzoxazole (pbo), **3**, was then synthesized by the oxidative conversion of pap units. **3** has a rigid macrocyclic framework in which multiple pbo units are directly connected by covalent bonds with their coordination atoms facing toward the inner cavity, thus the function as a ligand to form interesting multinuclear complexes with their metals fixed at close distances is expected.

Keywords : Supramolecule, Oligomer, Macrocyclic, Imine Bond, Oxazole

イミン結合などの動的共有結合を含む環状分子と比べて、これを持たない環状分子は安定性が高く、より広範な活用が期待できる。我々は、イミン結合形成によるピリジルメチレンアミノフェノール (pap) の環状 6 量体 hexapap の合成の知見を活かして¹⁻⁴)、*o*-アミノフェノール部位とアセタール保護した 2-ホルミルピリジン部位とを有する両官能性単量体 **1** の多量化反応により、pap の環状 3 量体 **2** を高収率で得た。そして、pap 部位の酸化的変換反応により、ピリジルベンゾオキサゾール (pbo) の環状 3 量体 **3** を合成した。**3** は複数の pbo をその配位原子を内孔に向けた状態で共有結合で直接連結した剛直な環状骨格をもつことから、金属が近距離で固定された興味深い多核錯体を形成する配位子としての機能が期待される。



1) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 129.

2) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2421.

3) T. Nakamura, R. Y. Feng, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 308.

4) T. Nakamura, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1822.