

## 配位子部位と大環状部位の空間的配置が固定化された分子ジッパー配位子の合成

(東工大理) ○王 子乾・後藤 敬・小野 公輔

Synthesis of a Molecular Zipper Ligand with Fixed Spatial Arrangements of the Ligand and Macrocyclic Moieties (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Ziqian Wang, Kei Goto, Kosuke Ono

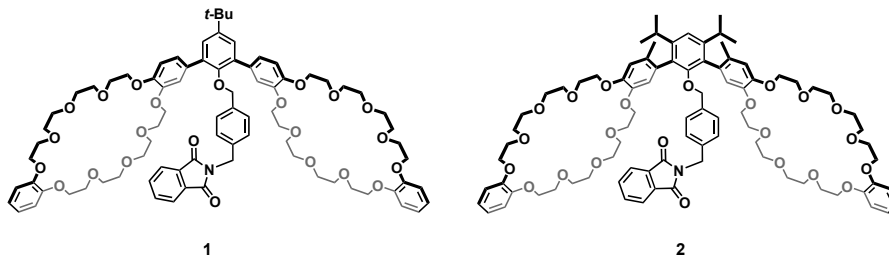
Flexible ladder polymers in which two chain molecules are regularly cross-linked by covalent bonds are attractive polymer motifs. For the synthesis of the desired ladder polymers, the cross-linking reaction must proceed selectively between two specific chain molecules. To challenge this problem, we proposed the use of a molecular zipper catalyst, in which the catalytic site locates on the junction of two macrocycles. To function as a molecular zipper catalyst, the spatial arrangements of the catalyst and macrocyclic moieties must be fixed.

In this work, we investigated the tuning up of the molecular structure of zipper ligand **1** with crown ethers on both sides of the amine ligand, which we previously synthesized, so that the rotation of C-C bond connecting the macrocyclic and ligand moieties would be inhibited. Zipper ligand **2**, where isopropyl and methyl groups were introduced to increase steric hindrance, was synthesized and its rotational behavior was investigated. It was found that rotation of the C-C bond was suppressed sufficiently up to 140 °C.

**Keywords :** *Molecular Zipper, Crown Ether, Amine Ligand, C-C bond Rotation*

2本の鎖状が規則的に架橋された柔軟なラダーポリマーは魅力的な構造である。このラダーポリマーを逐次的架橋反応により合成するためには、架橋反応を特定の2本鎖の間に限定する必要がある。そこで我々は、触媒サイトの両側に大環状部位を有する分子ジッパー触媒の利用を考案した。この時、ジッパー触媒として機能するためには大環状部位と触媒部位の空間的配置が固定化されている必要がある。

そこで本研究では、すでに合成に成功しているアミン配位子前駆体の両側にクラウンエーテルを有する分子ジッパー配位子 **1** に注目し<sup>1)</sup>、その大環状部位と配位子部位をつなぐ C-C 結合の回転を抑制することを目指し検討を行った。イソプロピル基とメチル基を立体障害として組み込んだジッパー配位子 **2** を合成し、回転挙動を調査したところ、140 °C まで加熱しても十分に注目している C-C 結合の回転が抑制されていることがわかり、目的の配位子部位と大環状部位の空間的配置が固定化された分子ジッパー配位子を合成することができた。



1) 光崎 志歩, 後藤敬, 小野公輔, 日本化学会第 102 春季年会, **2022**, H201-1am-05.