

シロキサン結合を鍵とする柔軟な骨格を持つ有機ケージの創製

(中大理工) ○前田 晃佑・岩本 貴寛・石井 洋一

Synthesis of Flexible Organic Cages Based on Siloxane Bonds (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Kosuke Maeda, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii

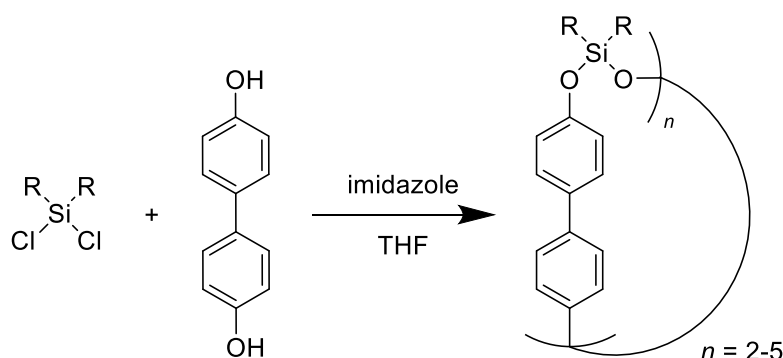
Organic cage molecules having a well-defined inner space have widely been explored for their application in supramolecular chemistry. Most of the previous reports have employed rigid building blocks to construct a cage architecture, and thus organic cages with structural flexibility, which allow for the dynamic shape change of the inner cavity, have been less studied.

To develop an organic cage capable of substantial cavity shape change, we have synthesized siloxane-based organic cages, which features inherent structural flexibility derived from the rotational freedom of Si-O bonds. Reactions of a diol unit with an appropriate silane reagent provided the desired cages in excellent yields. Their molecular structures and structural flexibility were investigated by XRD and theoretical studies.

Keywords : Covalent Organic Framework; Siloxane

これまでにホスト分子としての機能を示す多種多様な有機ケージが生み出されてきたが、その多くは剛直な分子構造を持ち、空孔の動的な形状変化を可能とする有機ケージは限られている¹⁾。本研究では柔軟な有機ケージの創製を目指して、回転自由度を持つシロキサン結合を鍵とした有機ケージを設計し、その合成を検討した。

ケイ素試薬としてはジアルキルジクロロシランを用い、4,4'-ジヒドロキシビフェニルと反応させたところ、定量的に環状化合物を得た。生成物の MALDI TOF-MS から生成物は 2-5 個の(4,4'-ビフェニルジイル)シリルエーテルユニットから成る環状分子の混合物であることが明らかとなった。R=Me の場合にはテトラマー($n=4$)を結晶として単離し、その分子構造を確認した。種々のケイ素試薬を検討したところ、環状化合物の生成比がケイ素上置換基に大きく依存し、かさ高いアルキル基を持つケイ素試薬では小さい環員数の環状分子を与えることが分かった。発表では、その他のジオール化合物との反応に加えて、理論計算を用いた環状化合物の柔軟性に関する知見についても報告する。



- 1) Díaz, A. E. M.; Lewis, J. E. M. *Front. Chem.* **2021**, 9, 1–11.