

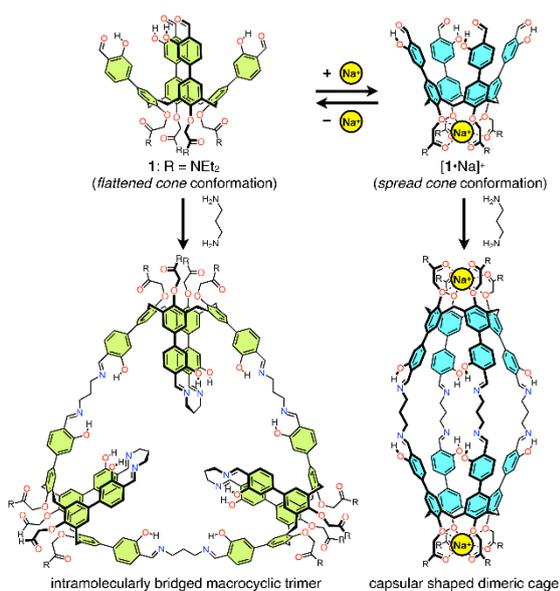
動的共有結合によるカリックス[4]アレーン型分子集合体の構築と錯形成による構造制御

(金沢大院自然¹・金沢大NanoLSI²) ○杉本 晋梧¹・露木 諒¹・酒田 陽子^{1,2}・秋根 茂久^{1,2}
 Formation of Calix[4]arene Assemblies Based on Dynamic Covalent Chemistry and Their Structural Control by Metal Complexation (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Nano Life Science Institute, Kanazawa University)
 ○Shingo Sugimoto,¹ Ryo Tsuyuki,¹ Yoko Sakata,¹ Shigehisa Akine²

We synthesized a calix[4]arene derivative **1** having salicylaldehyde and amide groups at upper and lower rims, respectively. The reaction of **1** with 1,3-propanediamine resulted in the selective formation of a macrocyclic trimer that has three intramolecular bridges. On the other hand, the intermolecularly bridged dimeric cage was selectively formed by the condensation of **1** with 1,3-propanediamine in the presence of Na⁺ ion.

Keywords : Calix[4]arene; Dynamic Covalent Bond; Conformational Control; Metal Complexation; Molecular Cage

外部刺激により自己集合構造の構成要素の構造変化を誘起すれば、集合体全体の大きな構造変化を引き起こし、それに伴いゲスト認識能等を制御できると期待される。我々は、このような外部刺激により構造が変化する構成要素として、cone 型のカリックス[4]アレーンに着目した。cone 型のカリックス[4]アレーンは、通常向かい合う芳香環が近接した C_{2v} 対称の flattened cone 配座に平衡が偏っているが、lower rim にアミドもしくはエステル基を導入しアルカリ金属イオンと錯形成させることで、C_{4v} 対称の spread cone 配座に構造変化することが知られている。



そこで本研究では、フェニルサリチルアルデヒドを upper rim に、アミド基を lower rim に導入したカリックス[4]アレーン誘導体 **1** を新たに設計し、動的共有結合と金属配位結合という二つの独立した動的結合を利用することで、カリックス[4]アレーンの配座制御と連動した集合構造の選択的な構築を達成した(Scheme 1)^[1]。

カリックス[4]アレーン誘導体 **1** に対して、1,3-プロパンジアミンを添加すると、イミン形成反応に伴い分子内架橋構造を含む環状三量体が生成した。一方、Na⁺存在下で **1** と 1,3-プロパンジアミンを反応させたところ、縮合反応が良好に進行し、四ヶ所で分子間架橋された二量体カゴ型分子が選択的に生成することを見出した。

[1] Y. Sakata, R. Tsuyuki, S. Sugimoto, S. Akine, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 13510–13513.