

中空錯体への包接によるメチレン架橋芳香族オリゴマーの配座制御と反応制御

(東大院工¹・分子研²) ○飯塚健太¹・竹澤浩気¹・藤田誠^{1,2}

Conformation and reaction controls of methylene-bridged aromatic oligomers by inclusion in a hollow complex (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo University*, ²*Institute for Molecular Science*) ○Kenta Iizuka,¹ Hiroki Takezawa,¹ Makoto Fujita,^{1,2}

Selective functionalization of methylene-bridged aromatics is difficult because of their conformational flexibility and the existence of multiple active sites with similar reactivities. In this work, we achieved both controls of the conformation and selective reaction of methylene-bridged aromatics by including in the cavity of a coordination cage **1**. NMR spectroscopy and X-ray diffraction revealed that calix[4]arene variants **2–4** were included in cage **1** at different conformations to each other. A calix[4]arene variant **5** with two equivalent ester substituents was also conformationally fixed in the cage. By processing with base, the product was quantitatively obtained in which only one ester substituent was hydrolyzed.

Keywords : Conformational control; Selective reaction; calixarene

複数の芳香環がメチレン架橋された化合物は、一般に配座が柔軟で、似た反応性を示す部位を複数持つため選択的な官能基変換が難しい。本研究では、中空錯体 **1** への包接によるカリックス[4]アレン誘導体の配座制御と選択的反応を実現した。

カリックス[4]アレン四置換体である **2–4** を中空錯体 **1a** の水溶液に懸濁させると、いずれも錯体 **1a** に 1 分子包接された。包接状態において、**2–4** がそれぞれ異なる配座に固定されていることが NMR および単結晶 X 線構造解析によって確かめられた。

等価な 2 つのエステル部位を有する二置換体 **5** も中空錯体 **1b** 内部で配座固定された。ここに水酸化ナトリウムを加え室温で 20 分間攪拌すると、片方のエステル部位のみが加水分解した生成物が定量的に得られた。

