

【報 文】

ノーリア骨格をテンプレートとした空孔内に水酸基を有する 架橋化合物の合成とそれらの金属イオン包接性能

工藤 宏人*・宮前 翼*・上田 正人*・村山 憲弘**・林 順一**

概 要

アセタール結合を介し、側鎖にスチリル残基を有するノーリア誘導体 Noria-VES を合成し、それらのラジカル重合を、メチレン鎖長が異なるジメタクリルアミド化合物類 DM[n] ($n = 3, 6, \text{ and } 12$)と行い、対応する架橋化合物類 Gel(Noria-VES-co-DM[n])を得た。次に、得られた Gel(Noria-VES-co-DM[n])の酸加水分解反応により、ノーリア部位が脱離した架橋化合物類 Gel(VES-co-DM[n])($n = 3 \text{ and } 6$)を得た。Gel(VES-co-DM[n]) ($n = 3 \text{ and } 6$)は、多数の水酸基を有し、ノーリアをテンプレートとする内部空孔を有することが示唆され、それらは、アルカリ金属イオン類の高い包接性能を示した。

1. 緒言

クラウンエーテル化合物類は二次元環状構造であり、ホスト分子として、アルカリ金属イオンや、遷移金属イオン、およびアンモニウム塩などをゲスト化合物として包接することが可能である。すなわち、クラウンエーテル化合物類はホスト・ゲスト化学分野における先駆的な分子として、超分子化学分野の発展を牽引してきた^{1)~3)}。その後、三次元籠状化合物である、クリプタンド^{4)~6)}やスフェランド^{7)~9)}が見い出され、それらの固定された空孔は、クラウン

エーテル類よりも、優れた包接性能を示した。

さらに、分子内にベンゼン環を有する環状化合物であるカリックスアレーン類の合成が見い出され、それらの構造によっては、固定された空孔を有し、様々な金属イオン類の包接が可能である¹⁰⁾。また、カリックスアレーンを基盤として合成されたキャビタンドやカルセランドは、多種多様の包接性能を示し、酸素や二硫化炭素を包接することが報告されている^{11),12)}。

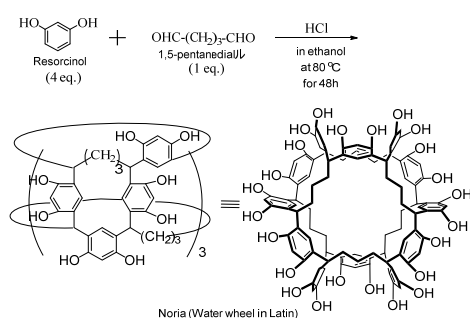
また、天然物由来のシクロデストリン類は、外側に親水性基を有し、内部には疎水性の固定された空孔を有することから、特定の有機化合物類を包接し、ポリロタキサン¹³⁾や分子チューブ¹⁴⁾の合成が達成されている。

一方、我々はこれまでに、ラダー型環状オリゴマーであるノーリアを、レゾルシノー

*関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

**関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

ルと 1,5-ペンタンジアルの動的共有結合化学反応により、選択的に合成可能であることを見出ししている(Scheme 1)¹⁵⁾。



Scheme 1. ノーリアの合成

ノーリアは、一分子内に 24 個の水酸基を有し、固定された空孔を有する。Atwoodらにより、ノーリアの固定された空孔は、炭酸ガスやキセノンガスを選択的に吸着することが明らかにされた^{16),17)}。

最近我々は、ノーリアをテンプレートとする固定された空孔に、カルボキシル基を有する架橋化合物を合成し、それらは、高いアルカリ金属イオン包接性能を示すことを明らかにした¹⁸⁾。

本報告では、ノーリアをテンプレートとする固定された空孔に、水酸基を有する架橋化合物の合成を検討した。さらに、得られた架橋化合物の耐熱性、およびアルカリ金属イオン包接性能を評価検討した。

2. 実験操作

2.1 試薬および溶媒

1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、およびジクロロメタンは水素化カルシウム (CaH₂)を用いて乾燥し、減圧蒸留にて精製を行った。テトラ

ヒドロフラン (THF)は Na 固体を用いて乾燥を行い、減圧蒸留にて精製を行った。メタノール、ジエチルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシスチレンは精製せず市販品をそのまま使用した。K₂CO₃、NaOH、KOH、RbOH、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)、ピクリン酸、H₂SO₄、およびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)は市販品をそのまま使用した。

2.2 4-{{2-ビニルオキシ}エトキシ}スチレン(VES)の合成

100 ml ナスフラスコに 4-ヒドロキシスチレン(1.20g, 10 mmol), K₂CO₃ (1.51g, 11 mmol), TBAB (0.322g, 1.0 mmol), NMP 30 ml を加え、80 °C、2 時間の条件で攪拌した。その後、2-クロロエチルビニルエーテル (1.51ml, 15 mmol)を加え、80 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 0.1 wt % クエン酸水溶液に滴下し、濾過により固体を回収した。得られた固体を良溶媒にメタノール、貧溶媒に水を用いて沈殿精製を行った。得られた固体を 24 時間乾燥後、IR、¹H NMR にて構造解析を行った。Yield = 1.36 g (63 %). IR (KBr, cm⁻¹); ν = 2947 and 2930 (ν C-H of methylene), 1629 (ν C=C of vinyl), 1202 (ν C-O of ether). ¹H NMR (400MHz, DMSO-*d*₆, TMS); δ (ppm) = 4.00 ~ 4.31 (m, 6H, -O-CH=CH₂ and -OCH₂CH₂O-), 5.12 (d, J = 11.1 Hz, 1H, -CH=CH₂), 5.68 (d, J = 17.8 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.92 ~ 6.70 (m, 2H, -O-CH=CH₂ and -CH=CH₂), 6.92 ~ 7.42 (m, 4H, aromatic H).

2.3 Noria と VES との付加反応

100 ml ナスフラスコに Noria (0.19 g, 0.112

mmol), VES (1.02 g, 5.36 mmol), ピリジニウム *p*-トルエンスルホネート (0.068 g, 0.27 mmol), THF 30 ml を加え、40 °C、48 時間の条件で攪拌した。その後、トリエチルアミンでクエンチし、ジクロロメタンで希釈後、飽和重槽水で 6 回洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。乾燥剤をろ別後、濃縮し、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を行った。得られた固体を濾過により、固体を回収後、室温下、24 時間乾燥した。Yield = 0.41 g (58%)。IR (KBr, cm^{-1}); $\nu = 2931$ (ν C-H of methylene), 1635 (ν C=C of vinyl), 1506 (ν C=C of aromatic), 1092 (ν O-C-O of acetal). ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6 , TMS); δ (ppm) = 1.21 ~ 2.30 (m, 108H, -CH₃ and -CH₂CH₂CH₂-), 3.71 ~ 4.31 (m, 108H, >CH- of Noria and -OCH₂CH₂O- of VES), 4.91 (br s, 24H, >CH- of acetal), 5.12 ~ 5.62 (m, 48H, -CH=CH₂), 6.51 ~ 7.31 (m, 144H, -CH=CH₂, and aromatic H).

2.4 Noria-VES とジメタクリルアミド類 DM[n] (n = 3, 6, and 12) とのラジカル共重合反応

典型的な方法 ; 重合管に Noria-VES (100 mg, 0.0159 mmol) と DM [6] (96mg, 0.38 mmol) 加え、AIBN (6.3mg, 0.038 mmol) 存在下、DMF 中 (3.0 ml) に溶解させた。凍結脱気を行い、封管後、60 °C で 20 時間攪拌した。反応終了後得られた架橋化合物をジエチルエーテルで洗浄し、24 時間乾燥後、IR により構造解析を行った。Yield = 0.2 g (>99 %) [Gel(Noria-VES-co-DM[6])]. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3377$ (ν N-H of amide), 1655 (ν C=O amide), 1114 (ν O-C-O acetal).

2.5 Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, 12) の加水分解反応

典型的な方法 ; 50 ml ナスフラスコに Gel(Noria-VES-co-DM[6]) を 2 g 量りとり、30% H₂SO₄aq を 10ml 加え、60 °C、6 時間攪拌した。その後濾過し、メタノールで洗浄後、80 °C、24 時間、真空下で乾燥した。Gel(VES-co-DM[6]); Yield = 1.36 g (63 %). IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3,401$ (ν OH), 1,735 (ν C=O of carboxylic acid), 1,655 (ν C=O of amide).

Gel(VES-co-DM[3]); Yield = 56 %. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 3,400$ (ν OH), 1,735 (ν C=O of carboxylic acid), 1,655 (ν C=O of amide).

2.6 アルカリ金属ピクリン酸塩の調製

100 mL 三角フラスコに脱イオン水 25 mL を入れ、ピクリン酸 (1.3 mmol, 0.3 g) を加えて飽和状態にし、ろ過した。得られた飽和ピクリン酸水溶液に、CsOH (1.30 mmol/1.5 mL) を pH 試験紙で確認しながら、中性になるまで加えた。この溶液を室温下におき塩を析出させた。析出した塩をろ過し、エタノール、エーテルの順に洗浄し脱イオン水で再結晶した。得られた Cs ピクリン酸塩は黄色針状結晶であった。NaOH、KOH、および RbOH を用いて、他のピクリン酸塩も同様の操作で生成した。

2.7 アルカリ金属イオン包接能評価

Gel(Noria-VES-co-DVB[n]) (n = 3, 6 and 12) および Gel(VES-co-DVB[n]) (n = 3 and 6) とピクリン酸塩の脱イオン水溶液を 1.0×10^{-3} wt % となるように調製し、室温で 24 時間攪拌した。その後、ろ過により固形物を取り除き、得られたろ液を石英セルに移し、

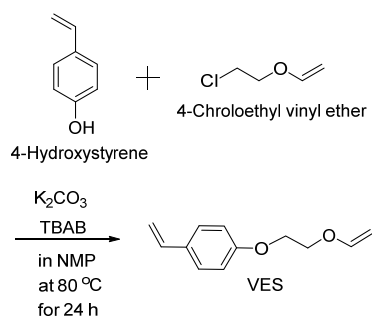
ピクリン酸アニオンの吸収極大波長 (355 nm)における吸光度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 アセタール結合を有する Noria 誘導体(Noria-VES)の合成

3.1.1 4-ヒドロキシスチレンと 2-クロロエチルビニルエーテルとの反応

4-ヒドロキシスチレンと、2-クロロエチルビニルエーテルとの反応は、 K_2CO_3 を塩基として用い、TBAB 存在下、NMP 中、 $80^\circ C$ 、2 時間の条件で行い、ビニルエーテル残基を有するスチレン誘導体 4-{(2-ビニルオキシ)エトキシ}スチレン(VES)、を 63% の収率で、合成した(Scheme 2)。

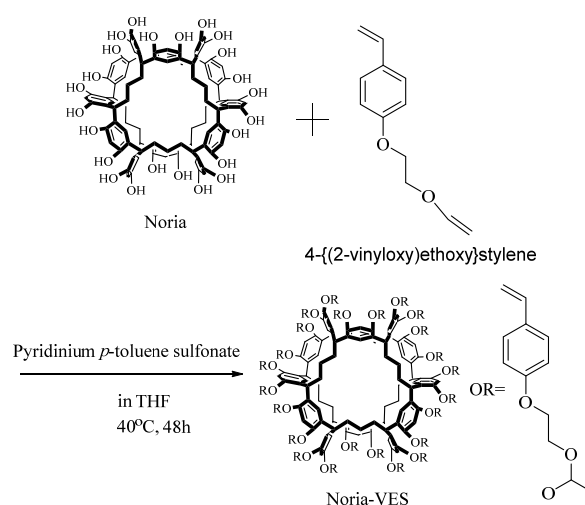


Scheme 2. 4-{(2-ビニルオキシ)エトキシ}スチレン(VES)の合成

3.1.2 Noria と VES との付加反応

Noria と VES との付加反応は、ピリジニウム *p*-トルエン sulfonate を触媒に用い、THF 中、 $40^\circ C$ 、48 時間の条件で行った (Scheme 3)。得られた化合物の構造確認を IR と 1H NMR スペクトルで行った。IR スペクトルでは、 1635 cm^{-1} にビニルエーテル、 1506 cm^{-1} にビニル基に起因するピーク、 1092 cm^{-1} にアセタール結合に起因するピークが確認された。また、 1H NMR スペクトルに

おいて、 $5.12 \sim 5.62\text{ ppm}$ にビニル基に起因するピーク、 4.91 ppm にアセタール結合に起因するメチンに起因するピークが確認された。さらに、Noria の水酸基に起因するピークが全く確認されなかったことから、Noria と VES の付加反応が、反応率 100% で進行し、側鎖にスチリル残基を有する Noria 誘導体 Noria-VES が 58% の収率で得られたことが分かった。



Scheme 3. Noria と VES との付加反応

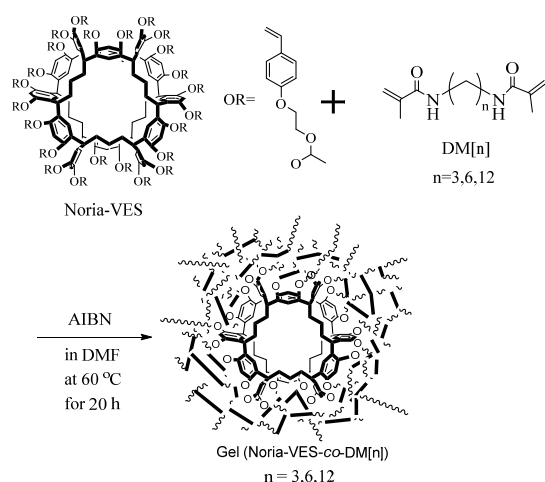
3.2 Noria-VES とジメタクリルアミド類 DM[n] ($n = 3, 6, \text{ and } 12$)とのラジカル共重合反応による Gel(Noria-VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6, 12$)の合成

重合管に Noria-VES と架橋剤として、メチレン鎖の長さが異なるジメタクリルアミド類 DM[n] ($n = 3, 6, 12$)とのラジカル共重合反応を AIBN 存在下、DMF 中、 $60^\circ C$ 、20 時間の条件で行った。その結果、いずれの場合においても、一般的な溶媒に不溶な化合物が得られた。FT-IR により構造解析を行った結果、 1114 cm^{-1} にアセタール結合に起因するピーク、 3377 cm^{-1} 、 1655 cm^{-1} にアミ

Table 1. Radical copolymerization of Noria-VES and DM[n] (n = 3, 6, and 12)

Run	Feed ratio Noria-VES : DM[n]	Gel	Yield(%)
1	1.0 : 24.0 (n = 3)	Gel(Noria-VES-co-DM[3])	>99
2	1.0 : 24.0 (n = 6)	Gel(Noria-VES-co-DM[6])	>99
3	1.0 : 24.0 (n = 12)	Gel(Noria-VES-co-DM[12])	>99

ド結合に起因するピークが確認されたことから、ラジカル共重合反応が進行し、対応する架橋化合物類 Gel(Noria-VES-co-M[n]) (n = 3, 6, 12)が定量的に得られたことが分かった(Scheme 4 and Table 1)。

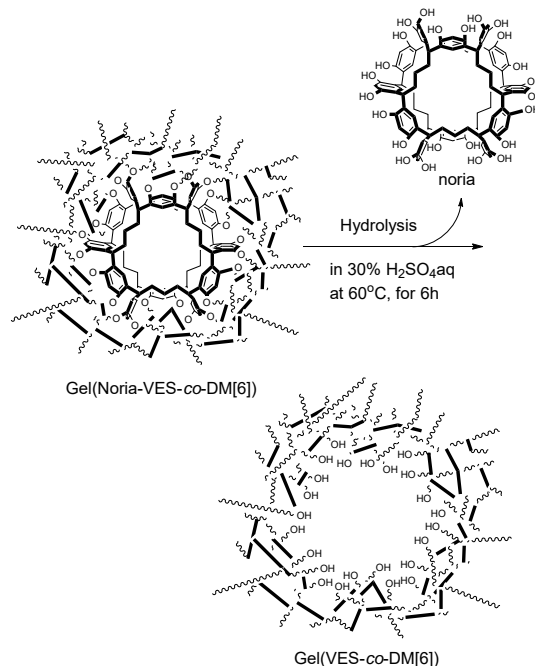


Scheme 4. Noria-VES と DM[n] (n = 3, 6, 12) とのラジカル共重合

3.3 Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, 12)の加水分解反応

Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, 12)の主鎖は、スチリル基とメタクリル基の共重合により形成され、側鎖はアミド結合とアセタール結合による架橋構造で形成されている。ここで、酸加水分解反応を温和な条件で進行させ、アセタール結合部位を加水分解させ、Gel(Noria-VES-co-DM[n])から、Noria 部位を脱離させることが可能であった。そこで、Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3,

6, 12)の加水分解反応を、30% H₂SO₄aq 中、60 °C、6 時間の条件で行った(Scheme 5)。その結果、いずれの場合においても反応は終始不均一系で進行した。このことは、架橋部位のアミド結合が加水分解されなかったことを示唆している。反応終了後、得られた架橋化合物を濾過により反応系内から取り出し、メタノールで洗浄後、80 °C、24 時間、真空下で乾燥した。



Scheme 5. Gel(Noria-VES-co-DM[n])の加水分解

Figure 1 に、Gel(Noria-VES-co-DM[6])の加水分解反応前後の FT-IR スペクトルを示した。

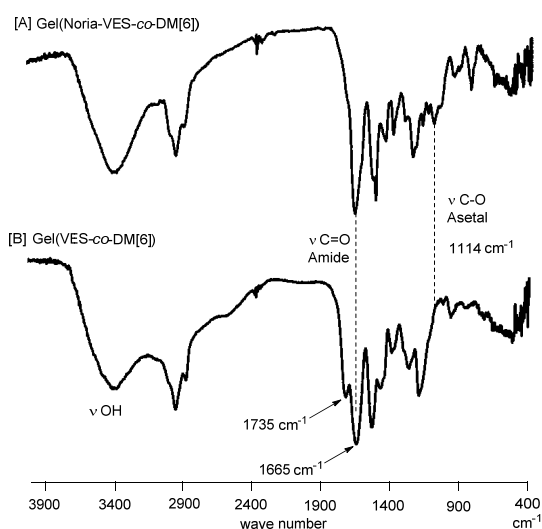


Figure 1. FT-IR spectra before and after hydrolysis reaction of

Gel(Noria-VES-co-DM[6]). [A];

Gel(Noria-VES-co-DM[6]). [B];

Gel(VES-co-DM[6]).

その結果、加水分解反応前後において 1655 cm^{-1} のアミド結合に起因するピークを確認することができ、 1114 cm^{-1} のアセタール結合に起因するピークは完全に消失し、 3400 cm^{-1} 付近のピークがブロード化したことが確認された。また、 1735 cm^{-1} 付近に、カルボキシル基に起因するピークが確認された。このことは、アセタール結合部位は酸加水分解反応が完全に進行し、新たに水酸基が生成し、同時にアミド結合部位の一部も加水分解されカルボキシル基が生成したと考えられる。

同様の結果は、Gel(Noria-VES-co-DM[3])の場合においても確認された。しかし、Gel(Noria-VES-co-DM[12])の場合は、アセタール結合に起因するピークの減少は確認されなかった。このことから Gel(Noria-VES-co-DM[12])の加水分解反応はアミド結合部位とアセタール部位の両方とも進行しなかつ

ったと考えられる。このことは、架橋部位に長鎖アルキル基が存在し、より疎水性が高かったためと考えられる。以上より、Gel(Noria-VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6$)の場合、Noria 部位が脱離された対応する架橋化合物類 Gel(VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6$)が得られた (Table 2)。

Table 2. Hydrolysis reaction of Gel(Noria-VES-co-DM[n]).

Run	Gel	Yield(%)
1	Gel(VES-co-DM[3])	56
2	Gel(VES-co-DM[6])	63
3	Gel(VES-co-DM[12])	Not observed

また、得られた架橋化合物類の耐熱性を熱重量損失温度測定(TGA)で調査したところ、5%重量損失温度 ($T_d^{5\%}$)が $346 \sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ と、高耐熱性であった (Table 3)。

Table 3

Thermal stability of Gel(Noria-VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6, \text{ and } 12$) and Gel(VES-co-DM[n]) ($n = 3 \text{ and } 6$)

	$T_d^{5\%}$
Gel(Noria-VES-co-DM[3])	346
Gel(Noria-VES-co-DM[6])	356
Gel(Noria-VES-co-DM[12])	360
Gel(VES-co-DM[3])	360
Gel(VES-co-DM[6])	348

a) 5 wt % loss of thermal decomposition temperature.

3.4. Gel(Noria-VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6, 12$)およびGel(VES-co-DM[n]) ($n = 3, 6$) のアルカリ金属包接能評価

合成した Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, and 12)と、それらのアセタール結合部位を加水分解した架橋化合物 Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6)についてアルカリ金属イオン包接性能の評価を行った。その結果、Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, and 12)は、いずれの場合も殆ど包接能を示さなかった (Runs 1 ~ 3 in Table 4)。一方、加水分解後の架橋化合物 Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6)の場合、いずれのアルカリ金属イオンに対しても、良好な包接能を有することが判明した (Runs 4 and 5 in Table 4)。このことは、Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6)は、Noria を鋳型とした固定された空孔を有し、その内部に多数の水酸基を有するためと考えられる (Scheme 5)。また、Gel(VES-co-DM[3])は、Rb⁺や Cs⁺に対する包接能が優れ、Gel(VES-co-DM[6])は Rb⁺に対する包接能が優れていた。このことは、架橋構造を固定化させる DM[n]のメチレン鎖の長さにより、Noria を鋳型とした固定された空孔サイズが僅かに異なるためと考えられる。

4. まとめ

スチリル残基を有する Noria 誘導 Noria-VES を合成し、それらのラジカル共重合反応を、メチレン鎖の長さが異なるジメタクリルアミド DM[n] (n = 3, 6, 12)と行なった。その結果、対応する架橋化合物 Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, 12)を定量的に得た。次に、Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, 12)の酸加水分解反応を、30%硫酸水溶液中、80 °C、6 時間の条件で行い、Noria 部位が脱離した対応する架橋化合物 Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3, 6)が得られた、し

Table 4. Metal inclusion complexation of Gel(Noria-VES-co-DM[n]) (n = 3, 6, and 12) and Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6)

Run	Polymer	Alkali metal extraction rate (%) ^{a)}			
		Na	K	Rb	Cs
1	Gel(Noria-VES-co-DM[3])	1>	4	1>	1>
2	Gel(Noria-VES-co-DM[6])	7	1>	15	12
3	Gel(Noria-VES-co-DM[12])	9	1>	1>	1>
4	Gel(VES-co-DM[3])	53	58	80	81
5	Gel(VES-co-DM[6])	33	47	68	44

a)Percentage of cation extraction from an aqueous solution with corresponding hosts gel at 25°C.

かしながら、Gel(Noria-VES-co-DM[12])は、Noria を脱離することができなかった。さらに、架橋化合物類のアルカリ金属イオンの包接能を調査したところ、Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3, 6)がすべてのアルカリ金属イオンを包接することが判明した。このことは、Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3, 6)は、Noria を鋳型とした固定された空孔を有し、その空孔内に多数の水酸基を有することが示唆された。以上のことから、Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3, 6)は、金属イオン類の包接性能や、様々なガス成分の吸着性能および透過性能などを有す機能性架橋化合物として応用可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 - 7036 (1967).
- 2) C. J. Pederson, *Angew Chem Int Ed.*, **27**, 1021 - 1027 (1988).
- 3) C. J. Pederson, *Org. Syn.* **50**, 395 - 400 (1988).
- 4) For example; J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6700 - 6707 (1975).
- 5) For example; B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1**, 15 - 16 (1973).

- 6) For example; J. M. Lehn, E. Sonveaux, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4914 - 4916 (1987).
- 7) For example; E. Graf, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5022 - 5024 (1975).
- 8) For example; E. Graf E, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6403 - 6405 (1976).
- 9) For example; D. J. Cram, T. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6752 - 6754 (1979).
- 10) C. D. Gutsche, *Calixarenes* Royal Society of Chemistry: Cambridge **1989**.
- 11) D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, K. N. Trublood, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2574 - 2575 (1985).
- 12) W. Xu, J. P. Rouke, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **2**, 145 - 147 (1993).
- 13) For example; Y. Inoue, M. Miyauchi, H. Nakajima, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem Soc.*, **128**, 8994 - 8995 (2006).
- 14) For example; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **364**, 516 - 518 (1993).
- 15) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7948 -7952 (2006).
- 16) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5492 - 5495 (2009).
- 17) R. Patil, D. Banerjee, C. Simon, J. Atwood, P. Thallapally, *Chem. Eur. J.* **22**, 12618 - 12623 (2016).
- 18) H. Kudo, T. Miyamae, K. Kitagawa, K. Isoi, N. Murayama, J. Hayashi, *Chemistry Select*, **3**(8), 2223-2228 (2018).

[Original]

Synthesis and Metal-Complexation Ability of Cross-Linking Materials Containing Noria-Templated Cavities with Pendant Hydroxy Groups

Hiroto Kudo*, Tsubasa Miyamae* Masato Ueda*, Norihiro Murayama**,
and Jun-ichi Hayashi**

工藤 宏人*・宮前 翼*・上田 正人*・村山 憲弘**・林 順一**

* Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials
and Bioengineering, Kansai University (3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka,
564-8680)

** Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,
Kansai University

(3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka, 564-8680)

Synopsis

We synthesized Noria-containing cross-linking materials, Gel(Noria-VES-*co*-DM[n]), by radical polymerization of a Noria derivative with pendant styryl groups (Noria-VES) and α , ω -alkanedimethacrylamides (DM[n], n = 3, 6, 12) at feed ratios of Noria-MA/DM[n] = 1/24. Acid hydrolysis reaction of Gel(Noria-VES-*co*-DM[n]) (n = 3 and 6) could remove the Noria moieties to give corresponding cross-linking materials Gel(VES-*co*-DM[n]) (n = 3 and 6) containing Noria-templated fixed cavities with pendant hydroxy groups. Examination of the inclusion-complex-forming ability using aqueous solutions of metal ions revealed that Gel(VES-*co*-DM[n]) (n = 3 and 6) had great absorption capacity, indicating that they indeed contain Noria-templated cavities that can accommodate metal ions in aqueous solution.

Key-words; Noria, Metal-complexation, Noria-templated cavity, Cross-linking,