

[2]ロタキサンが持つ非対称環部の向きの相違に起因した認識特異性

(福井大院工) ○岩本 拓也・西嶋 優・宮川 しのぶ・内藤 順也・徳永 雄次
 Orientation of asymmetrical macrocyclic component of [2]rotaxanes affects their specific molecular recognition behaviour (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*)
 ○Takuya Iwamoto, Yu Nishijima, Shinobu Miyagawa, Masaya Naito, Yuji Tokunaga

We synthesized a pair of orientationally isomeric [2]rotaxanes **1** and **2** featuring phenol and phenylurea moieties as stoppers of the axle component and an α -CD as the macrocyclic component (Figure 1). In the case of rotaxane **1**, which has a urea moiety on the wide rim of α -CD, the recognition ability of the urea to anion was enhanced. Interestingly, when excess acetate ion was added to **1**, deprotonation of a hydroxyl group of the phenol on the axle was observed in the second step. In isomer **2**, deprotonation of the phenolic hydroxyl group located at the wide rim of α -CD proceeded preferentially, and then the urea recognized an acetate ion in the second step. These phenomena result from hydrogen bonding between the hydroxyl groups on the wide-rim of α -CD and the anions (acetate and phenoxide ions), respectively¹⁾.

Keywords : Rotaxane; Orientational isomer; Anion recognition

ウレア及びフェノール部を軸に有し、 α -CD を環とする[2]ロタキサンについて、 α -CD の方向に由来する 2 種の異性体 **1**、**2** を合成した(図 1)。 **1**、**2** のアニオン認識を行ったところ、 α -CD のワイドリム側にウレアを持つロタキサン **1** ではウレア部のアニオンに対する認識能の向上が見られた。**1** に過剰に酢酸イオンを添加した場合、興味深いことに 2 段階目の応答が観測され、軸部フェノール性水酸基の脱プロトン化が進行した。一方異性体 **2** は α -CD のワイドリム側に位置するフェノール性水酸基の脱プロトン化が優先され、2 段階目でウレア／酢酸イオンの会合が進行した。これらの挙動は、 α -CD のワイドリム側の水酸基との水素結合によって **1/AcO** 又は **2 salt** が安定化されていることに起因する¹⁾。

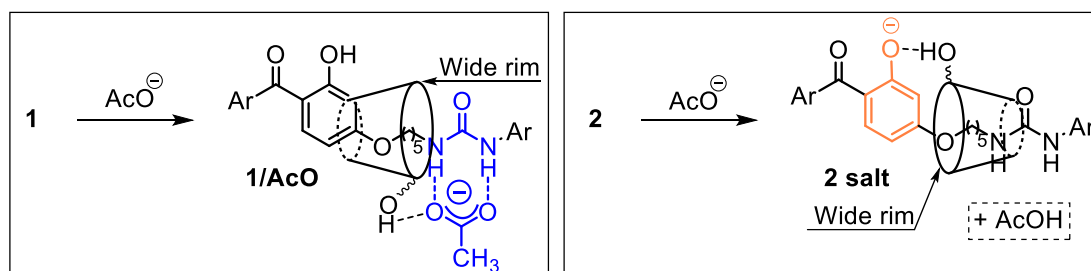


Figure 1. Specific recognition and reaction of the orientationally isomeric [2]rotaxanes **1** and **2** with AcO^- anions.

1) T. Iwamoto, S. Miyagawa, M. Naito, Y. Tokunaga, *Org. Chem. Front.*, DOI: 10.1039/d0qo01337d.