

## ヨウ化アリールとアルキニルホウ素化合物のカップリング反応を利用した[2]ロタキサンの合成とその動的挙動

(東理大理) ○永山 晶・海老沢 優弥・武藤 雄一郎・吉越 裕介・斎藤 慎一

Dynamic behavior of [2]rotaxane synthesized by the coupling reaction of aryl iodides with alkynylboranes (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Akira Nagayama, Masaya Ebisawa, Yuichiro Mutoh, Yusuke Yoshigoe, Shinichi Saito

Rotaxanes are compounds with a structure in which an axle molecule penetrates a cyclic molecule. The coupling reaction of axle precursor mediated by the macrocyclic metal complex is a useful method for the synthesis of rotaxane. In our laboratory, we have succeeded in the synthesis of rotaxanes utilizing the catalytic activity of macrocyclic phenanthroline-copper iodide complexes. The oxidative dimerization of terminal alkynes<sup>1)</sup> and Sonogashira-type reaction<sup>2)</sup> were used to synthesize the rotaxane.

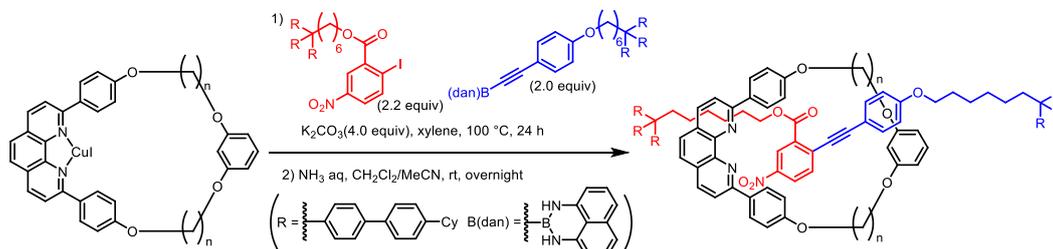
In the Sonogashira-type reaction, the oxidative dimerization of terminal alkynes proceeded as a side reaction, leading to a decrease in the yield of the desired rotaxane. In this study, we report the synthesis of rotaxane by the coupling reaction of aryl iodide with alkynylboranes<sup>3)</sup> in the presence of macrocyclic copper complex. The dynamic behavior of the rotaxanes synthesized by this method was examined.

**Keywords :** rotaxane, interlocked compounds, diastereomer, shuttling behavior

ロタキサンとは環状分子を軸状分子が貫通した構造を有する化合物である。ロタキサンの合成法はいくつか知られているが、その中に環状分子内部に配置した触媒部位における反応を利用した手法がある。当研究室では大環状フェナントロリン-ヨウ化銅錯体の触媒活性を利用し、末端アルキンの酸化的二量化反応<sup>1)</sup>や菌頭型反応<sup>2)</sup>を用いたロタキサンの合成に成功している。

菌頭型反応を用いたロタキサンの合成では、副反応として末端アルキンの酸化的二量化反応が進行することにより目的とするロタキサンの収率が低下することが知られている。本研究では、銅触媒存在下におけるヨウ化アリールとアルキニルホウ素化合物のカップリング反応<sup>3)</sup>を利用したロタキサンの合成を行った。また、合成したロタキサンの動的挙動についても検討した。

**Scheme 1.** Synthesis of rotaxane by Cu-mediated cross-coupling reaction



1) Saito, S.; Takahashi, E.; Nakazono, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133–5136.

2) Ugajin, K.; Takahashi, E.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2684–2687.

3) Tani, T.; Sawatsugawa, Y.; Sano, Y.; Hirataka, Y.; Takahashi, N.; Hashimoto, S.; Sugiura, T.; Tsuchimoto, T. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*(8), 1815–1834.