

交差型クリプタンドの合成

(福井大院工) ○八島 貴史・内藤 順也・宮川 しのぶ・徳永 雄次

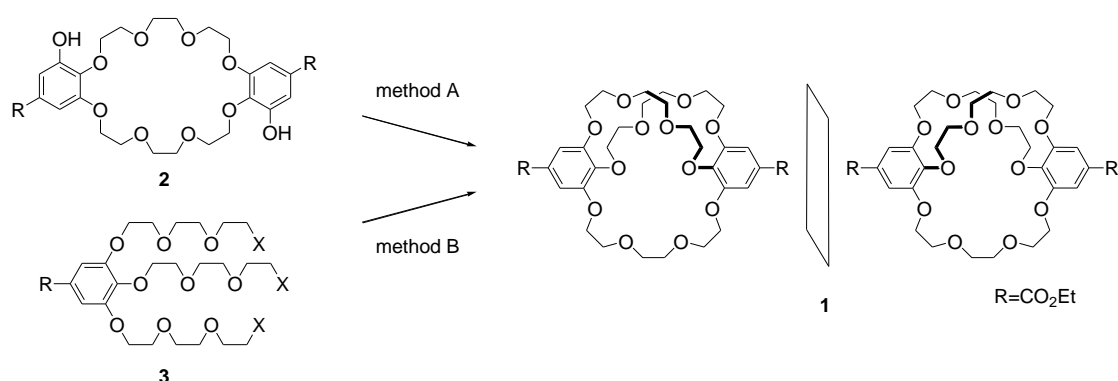
Synthesis of Cross-Type Cryptand (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○ Takafumi Yashima, Masaya Naito, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Molecular entanglements have attracted much attention in recent years because of their unique topology. Entangled structures have been constructed in relatively high yields by using the template effects of transition metal ions by some groups. We have already synthesized a cross-type cryptand **1** bearing entanglement of ethylene glycol chains without any template effects of transition metals. In this work, we have developed new synthetic methods. First, we synthesized **1** through cross-linking of rotationally symmetric crown ether **2** as a precursor. The second, triple cross-linking reaction of **3** was carried out in one step, and then the cross-type cryptands **1** was isolated from a mixture of the topological isomers. Molecular chirality of the cryptand was confirmed by chiral HPLC analysis.

Keywords : *Cryptand; Entanglement; Molecular Chirality*

分子ノットなどの交差構造を持つ分子は、特徴的な分子構造を持つことから、近年、注目されており、例えば、交差の相違に基づくトポロジーに関する異性体、或いは交差方向に由来する光学活性体が存在する。交差構造は、遷移金属イオンのテンプレート効果を用い構築可能であることが、いくつかのグループにより報告されている。我々は、遷移金属イオンを用いず、エチレングリコールが交差した構造を持つクリプタンド **1** の合成を既に達成しているものの、総収率は低いものだった。

今回、新たな2つの合成法を検討した (Scheme 1)。1つ目は、回転対称なクラウンエーテル **2** を前駆体として、3本目の架橋鎖を導入する方法であり (A 法)、本法によりその合成を達成した。もう一方では、化合物 **3** を基質に3本の架橋を1工程で行い (B 法)、得られたトポロジーに関する異性体との分離を実施することで、交差型クリプタンド **1** を単離した。前者では、工程数を短縮でき、また後者では工程数と収率の改善が見られた。また、得られたクリプタンド **1** をキラル HPLC 分析に付し、分子不斉を持つことを明らかにした。



Scheme 1. Synthesis of the cross-type cryptand