ピラー[5]アレーンのジアステレオ選択的な結晶化と ロタキサン合成

(京大工¹•京大院工²•金沢大 WPI-NanoLSI³) ○安澤 樹一¹•和田 圭介²•Shixin Fa²•加藤 研一²•大谷 俊介²•生越 友樹^{2,3}

Diastereoselective Crystallization of Pillar[5]arenes and Rotaxane Synthesis (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³WPI-Nano Life Science Institute, Kanazawa University) O Kiichi Yasuzawa, ¹ Keisuke Wada, ² Shixin Fa, ² Kenichi Kato, ² Shunsuke Ohtani, ² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Pillar[5]arenes are macrocyclic hosts which have electron-rich cavities, and show planar chirality because of the position of the alkoxy groups. The introduction of point chirality into the side chains of pillar[5]arene results in formation of diastereomers (**Fig. 1**, **I**) because **I** has point and planar chirality. In previous studies, the planar chirality of **I** is biased in the solution state depending on the type of achiral guest solvents. In this study, we confirmed that co-crystallization with a guest molecule resulted in a complex with a larger de%. In particular, by using 1,12-diaminododecane as a guest molecule, we succeeded in obtaining diastereoselective co-crystals of the *pS* form. A chiral rotaxane was also synthesized by capping the ends under solvent-free condition.

Keywords: Pillar[5]arene; Diastereomer; Rotaxane; Solvent-free condition

ピラー[5]アレーンは電子豊富な空孔を有する環状ホスト分子であり、アルコキシ基の位置により面性不斉(pR,pS体)を示す。また、側鎖へ点不斉を導入することでジアステレオマーとなる(Fig. 1, I)。過去研究により、化合物 I はアキラルなゲスト溶媒の種類に依存して、溶液状態で面性不斉が偏ることがわかっている。しかし、この方法では大きな偏りを達成することは困難であった 1)。本研究では、ゲスト分子と共結晶を作成することで溶液状態よりも大きなジアステレオマー過剰率で錯体を得られることがわかった。特に、1,12-ジアミノドデカンをゲスト分子とすることで、ジアステレオ選択的に pS 体の共結晶を得ることに成功した。続いて、溶媒を用いずにキャッピング反応を行うことで、誘起した不斉を保持したままロタキサンの合成に成功した。

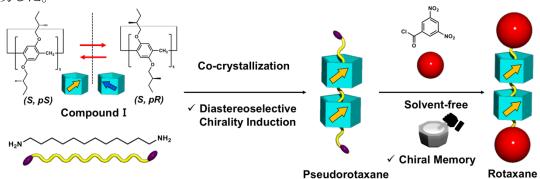


Fig. 1. Chemical structure of compound **I** and scheme of diastereoselective rotaxane synthesis. 1) Nagata, Y. *et al.*, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 8424.