

柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」を連結した分子空間の創成

(京大院工¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○生越 友樹^{1,2}

Creation of Molecular Space by Linking Pillar-shaped Macrocyclic Host Molecules "Pillar[n]arenes" (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-NanoLSI, Kanazawa University) ○Tomoki Ogoshi^{1,2}

Pillar[n]arenes serve as valuable building blocks for creating one-dimensional molecular spaces by connecting them vertically due to their pillar-shaped structure. In this study, we mixed pillar[5]arene with secondary amino groups on both faces and pillar[5]arene with benzoic acid on one side. The system eventually converged to a homochiral trimer through the repair of mismatched ion pairs, enabling real-time monitoring of the chiral transfer process. The synthesis of chiral covalently bonded tubes was also achieved by employing dynamic covalent bond formation of imines using pillar[5]arene with aldehyde on one side and diamines. Pillar[5]arene-based cavitands were prepared using a colannelene skeleton with five amino groups as the end cap through dynamic covalent chemistry.

Keywords : Pillar[n]arenes; Non-covalent Bonds; Dynamic Covalent Bonds; Planar Chirality

我々は、新規環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」(Figure 1)を基にした研究を進めている。ピラー[n]アレーンは柱状の構造体であることから、ピラー[n]アレーン上下での連結により、一次元チューブを得ることが可能である。そのため、例えば両縁に相互作用可能な官能基を導入した場合、上下方向に積み重なったチューブの形成を行うことができる。一方で、両縁で容易に伸長できるようにチューブ長の制御は困難であった。そこで本研究では、二級アミノ基を上下面に有するピラー

[5]アレーン (base) に片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) を混合すると、カルボキシレートアニオンとアンモニウムカチオン間でイオン間相互作用が働き、チューブ状トリマーを形成することが明らかとなった (Figure 1)。¹⁾ またチュー

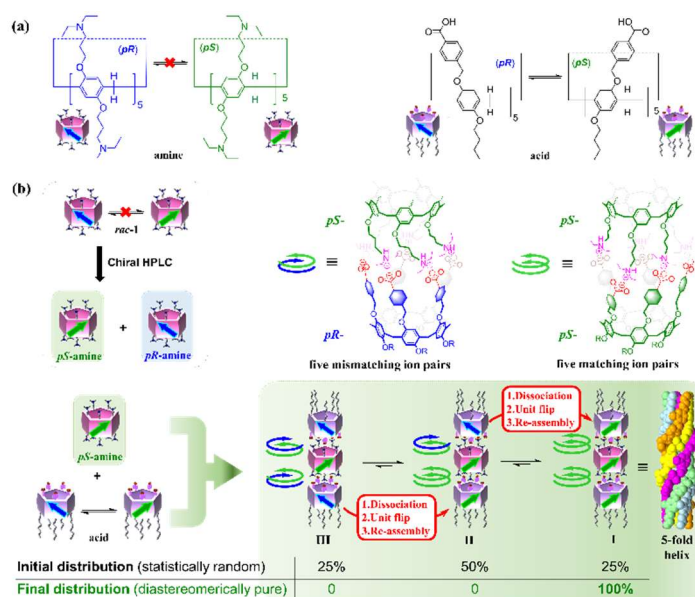


Figure 1 (a) Chemical structures and planar chirality of pillar[5]arenes. (b) The illustration of the process of statistically random to diastereomerically pure discrete trimeric nanotube through chirality transfer by matching ten ion pairs between pS-amine and acid.

ブ状トリマーには、それぞれのピラー[5]アレーンが *pS* 体、*pR* 体のキラリティーを有している。二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (amine) は側鎖の嵩高さから、室温ではユニットが回転することができないため、*pS* 体と *pR* 体の分離が可能であった。一方で片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) は、アルキル鎖側からユニット回転が可能であった。そこで得られたキラルな二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (例えば *pS*-amine) を用いてチューブ状トリマーを形成すると、混合時は統計的にランダムなトリマー3 種が I:II:III=25%:50%:25%で形成するが、ミスマッチのイオンペアが修復されていくことで、最終的にはホモキラルなトリマーIへと収束した (Figure 1b)。これより、そのキラル転写の過程をリアルタイムでモニターすることができた。²⁾

最安定な構造を形成するアルデヒドとアミンからなるイミン形成の動的共有結合を用いることで、キラルな共有結合性チューブの合成も可能となった。5 個のアルデヒド基を片面に有するピラー[5]アレーン2分子を1,4-ジアミノベンゼンでの連結を行うと、10 つの反応点がミスマッチなく連結した最安定なダイマー構造を 65%

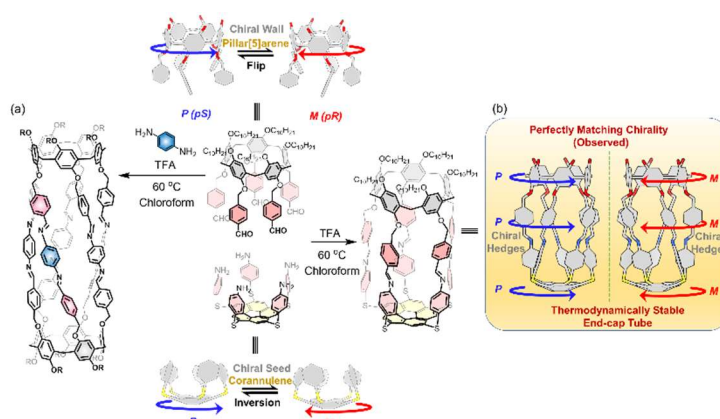


Figure 2 Preparation of (a) tubular dimer and (b) end-capped tube through dynamic covalent bindings. Thermodynamically stable end-capped tube with matching chirality was selectively formed.

の収率で得ることができた (Figure 2a)。得られたチューブをキラルカラムで分割することで、*pS* 体と *pR* 体がヘテロの組み合わせで連結したメソ体 (*pS*-*pR*) と、ホモの組み合わせで連結した (*pS*-*pS*)、(*pR*-*pR*) チューブを得ることができた。³⁾

5 個のアミノ基を有するコラニユレン骨格を用いると片面をキャップした共有結合性チューブの合成も可能であった (Figure 2b)。コラニユレンにも *P* 体と *M* 体のキラリティーがあり、ピラーアレーンにも *P* (*pS*) 体と *M* (*pR*) 体のキラリティーが存在する。また新たに形成される連結部位にも *P* 体と *M* 体のキラリティーが生じる。得られた片面キャップ分子チューブは、すべてのキラリティーがそろったホモキラルな *P*-*P*-*P* と *M*-*M*-*M* のみが 1:1 で形成することが分かった。⁴⁾

- 1) Fa, S.; Sakata, Y.; Akine, S.; Ogoshi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9309.
- 2) Fa, S.; Shi, T.-H.; Akama, S.; Adachi, K.; Wada, K.; Tanaka, S.; Oyama, N.; Kato, K.; Ohtani, S.; Nagata, Y.; Akine, H.; Ogoshi, T. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7378.
- 3) Shi, T.-H.; Fa, S.; Nagata, Y.; Wada, K.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 101173.
- 4) Shi, T.; Nagata, Y.; Akine, S.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23677.