

## 交差による不斉と軸不斉を持つクリプタンドの合成及び2種の分子不斉の協同性

(福井大院工) ○丸山 泰世・徳永 雄次

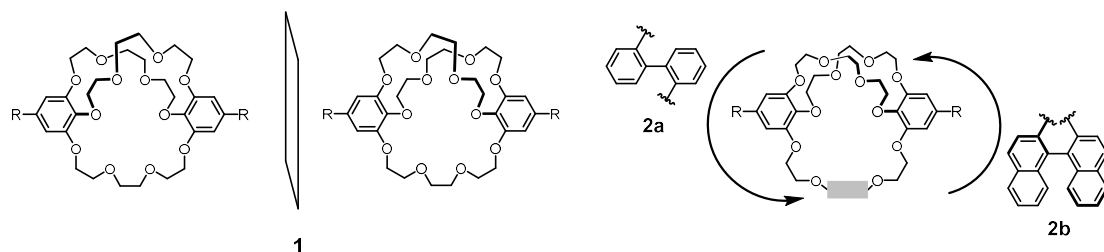
Cooperativity of axial chirality and inherent chirality arising from cross-chain bridging structure in cryptand (Graduate School of Engineering, Fukui University) ○Taisei Maruyama, Yuji Tokunaga

Previously we have synthesized a cross-chain bridging cryptand **1**, which exhibits molecular chirality arising from the crossing without any chiral centers. Dynamic behavior of the chirality can be controlled by regulating a size of the macrocyclic ring. In this study, we synthesize cryptands, which possess biaryl groups featuring potentially axial chirality, and evaluate cooperativity of the cross-linking chirality and the axial chirality.  $^1\text{H}$  NMR of the cryptand **2a**, bearing a biphenyl group, showed that **2a** exists as one diastereomer, suggesting that thermodynamically stable isomer dominantly forms. we also observed one stereoisomer of the cryptand **2b**, featuring optical active binaphthyl group in its  $^1\text{H}$  NMR spectrum, we succeeded in asymmetric synthesis of a cross-chain bridging cryptand.

**Keywords** : Cryptand; Molecular Chirality; Cross-Chain Bridging

我々は2個のベンゼン環の異なる位置に3つのオリゴエチレングリコールで架橋することにより、交差構造を持つクリプタンド**1**の合成に成功している<sup>1)</sup>。このクリプタンドの特徴は、交差に由来する分子不斉を示し、大環状部の空孔サイズを調節することによって、キラリティーの動的挙動を調整できることである。本研究ではクリプタンドの架橋部の一つに潜在的に軸不斉を持つビアリアル構造を導入し、軸不斉と交差不斉間の協同性について検討した。ビフェニル部を導入したクリプタンド**2a**の $^1\text{H}$  NMRは1種類の化学種を示したことから、交差不斉と軸不斉は相互に影響し、熱力学的に安定な片方のジアステレオマーのみが形成しているものと推察した。また光学活性なビナフチル部を導入したクリプタンド**2b**においても、一方のジアステレオマーのみが確認でき、高立体選択的にキラルな交差型クリプタンドの合成に成功した。

Relationship between two molecular chiralities?



1) H. Fujihara, M. Naito, T. Yashima, Y. Okada, N. Kobayashi, S. Miyagawa, H. Takaya, Y. Tokunaga, *Org. Lett.*, 2023, **25**, 8959–8964.