

速度論的支配と熱力学的支配におけるボレートクラウン/アンモニウム型ロタキサンの形成能

(福井大院工) ○瀧澤 拓巳・宮川 しのぶ・徳永 雄次

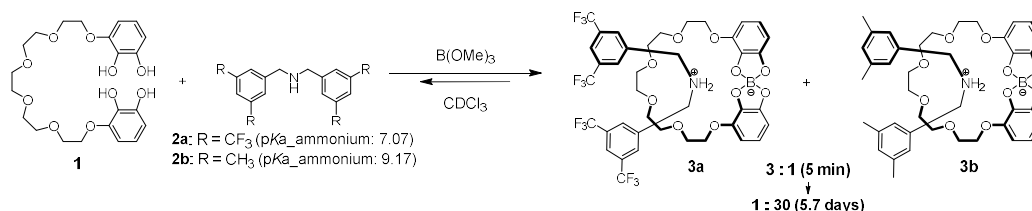
Formation of borate crown/ammonium-type rotaxanes under kinetic and thermodynamic conditions (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Takumi Takizawa, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Crown ether and secondary ammonium ion pair is typical combination in rotaxane formation. We previously reported construction of crown/ammonium ion-type rotaxanes featuring borate anion in macrocycle through ion pairing as well as hydrogen bonding. These rotaxanes were stabilized through reversible borate formation reaction.¹⁾ Here, we investigated some functional groups acting as stoppers to the 23-membered ring borate crown. Phenyl group is not enough, but cyclohexyl group acted as a stopper at room temperature. Next, rotaxane formation was performed in the presence of two different secondary amines with various basicity. NMR monitoring of the rotaxane formation reaction revealed that rotaxane **3a** was preferentially formed under kinetic conditions, and then exchange of axle component proceeded over time to form thermodynamically stable rotaxane **3b**, predominantly.

Keywords : Rotaxane; Ionic interaction; Dynamic covalent chemistry

クラウンエーテルと第二級アンモニウムイオンのペアーは、ロタキサン形成における代表的な組み合わせである。当研究室ではボレートクラウンとアンモニウムを環と軸成分とした[2]ロタキサンの開発に成功している。可逆的なボレート形成反応を動的共有結合に用い、クリッピングによりロタキサンが形成する。軸成分にアンモニウムカチオン、環成分にはボレートアニオンが形成するため、両成分間に水素結合に加えてイオン間相互作用が働くことによるロタキサン構造の安定化が見込まれる¹⁾。

まず、23員環ボレートクラウンに対し、ストッパーとして働く官能基を調査したところ、フェニル基では十分な嵩高さを持っておらず、シクロヘキシル基はストッパーとして作用することが確認できた。続いて、ロタキサン形成において、用いるアミンの塩基性度による形成能の違いを調べる目的で、電子吸引基または供与基を持つアミン **2b** と **2c** 共存下にロタキサン形成を行った。その結果、反応初期の段階では速度論的にロタキサン **3a** が優先的に形成し、時間経過と共に軸交換が進行し、熱力学的に安定なロタキサン **3b** に置き換わっていく様子が確認された。



1) T. Takizawa, K. Ohtani, M. Naito, S. Miyagawa, Y. Tokunaga, *Org. Lett.* 2024, **26**, 8211–8215.