

学位申請論文

大環状フェナントロリンー銅錯体の触媒活性を利用
した[3]ロタキサンの合成および[2]ロタキサンの
シャトリング挙動を利用した置換基サイズの評価

2019 年 3 月

山下 義明

目次

序章		1
第一章	大環状フェナントロリン—銅錯体の触媒活性を利用した [3]ロタキサンの合成	10
1-1.	Introduction	10
1-2.	Results and Discussion	17
1-3.	Conclusion	25
1-4.	Experimental Section	26
1-5.	References	35
1-6.	Spectral Data	38
第二章	<i>N</i> -アリールピロール部位を有する[2]ロタキサンの シャトリング挙動を利用した置換基の嵩高さの評価	63
2-1.	Introduction	63
2-2.	Results and Discussion	68
2-3.	Conclusion	83
2-4.	Experimental Section	84
2-5.	References	93
2-6.	Spectral Data	95
総括		126
謝辞		127

List of Publications

Chapter 1

Synthesis of [3]Rotaxanes that Utilize the Catalytic Activity of a Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex:
Remarkable Effect of the Length of the Axle Precursor

(大環状フェナントロリン—銅錯体の触媒活性を利用した[3]ロタキサンの合成：軸前駆体の長さによる影響)

Yoshiaki Yamashita, Yuichiro Mutoh, Ryu Yamasaki, Takeshi Kasama, and Shinichi Saito

Chemistry—A European Journal, Vol. 21, issue. 5, 2139–2145 (2015 年 1 月)

DOI: 10.1002/chem.201405090

Chapter 2

Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties

(*N*-アリアルピロール部位を有する[2]ロタキサンのシャトルリング挙動を利用した置換基の嵩高さの評価)

Yoshiaki Yamashita, Yuuki Saito, Shoko Kikkawa, Yuichiro Mutoh, Shoichi Hosoya, Isao Azumaya, and Shinichi Saito

European Journal of Organic Chemistry 掲載決定 (Accepted Article)

DOI: 10.1002/ejoc.201801476

Abbreviation

Ac	acetyl		
ATR	attenuated total reflection	<i>t</i> Bu	tertiary butyl
aq.	aqueous	temp	temperature
br	broad	<i>tert</i>	tertiary
CD	cyclodextrin	TFA	trifluoroacetic acid
DEAD	diethyl azodicarboxylate	THF	tetrahydrofuran
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide	TMS	trimethylsilyl
DMSO	dimethyl sulfoxide	Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid	VT	variable temperature
equiv	equivalent(s)		
Et	ethyl		
FAB	fast atom bombardment		
GPC	gel permeation chromatography		
h	hour(s)		
HR-MS	high resolution mass spectroscopy		
Hz	hertz		
<i>i</i> Pr	isopropyl		
IR	infrared		
kcal	kilocalorie		
LAH	lithium aluminium hydride		
M	metal, moles per liter		
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption/ionization- time of flight		
Me	methyl		
min	minute(s)		
MOM	methoxymethyl		
mp	melting point		
Ms	methanesulfonyl		
MS	molecular sieve		
<i>n</i> Bu	normal butyl		
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone		
NMR	nuclear magnetic resonance		
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy		
<i>o</i> -	ortho		
<i>p</i> -	para		
quant.	quantitative		
ref	reference		
rt	room temperature		

序章

軸コンポーネントと環コンポーネントから構成されるインターロック化合物のロタキサンは、その特徴的な構造から分子マシンや分子スイッチなどへの応用や合成法の双方において盛んに研究が行われている¹。ロタキサンの合成法としては軸コンポーネントと環コンポーネント間の相互作用を利用してそれぞれのコンポーネントを仮止めしてからキャッピング²やクリッピング³などによりロタキサンを合成するテンプレート法、軸コンポーネントを環コンポーネントに滑り込ませた後に相互作用や環の内径を縮めることにより安定化させるスリッピング法⁴、大環状金属錯体の触媒活性を利用して環内部に軸コンポーネントを導入する触媒的スレディング法⁵などが知られている (Figure 1、Scheme 1, Scheme 2)。ロタキサンの合成で利用される相互作用としては疎水性相互作用や水素結合、スタッキング、配位結合などがあり、そのため環コンポーネントにはシクロデキストリンやクラウンエーテル、ククルビットウリル、フェナントロリン構造等を有する大環状配位子、環状ピリジニウム塩などが用いられる。それに対して軸コンポーネントはポリエチレングリコールやアミド、アルキル鎖などが用いられる。

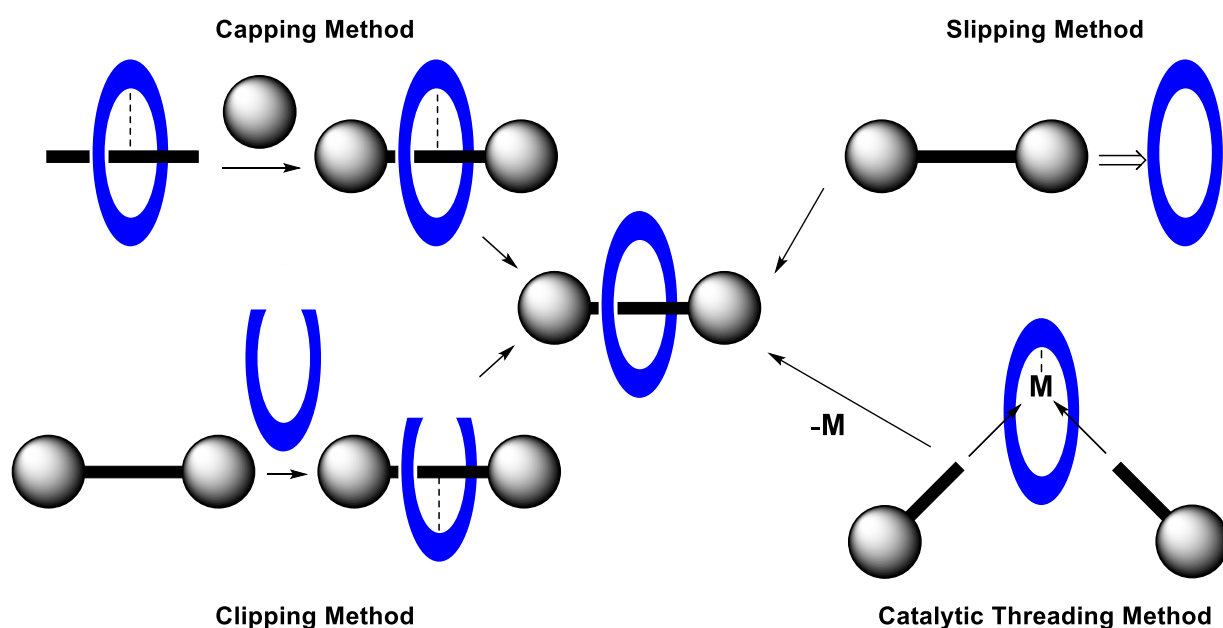
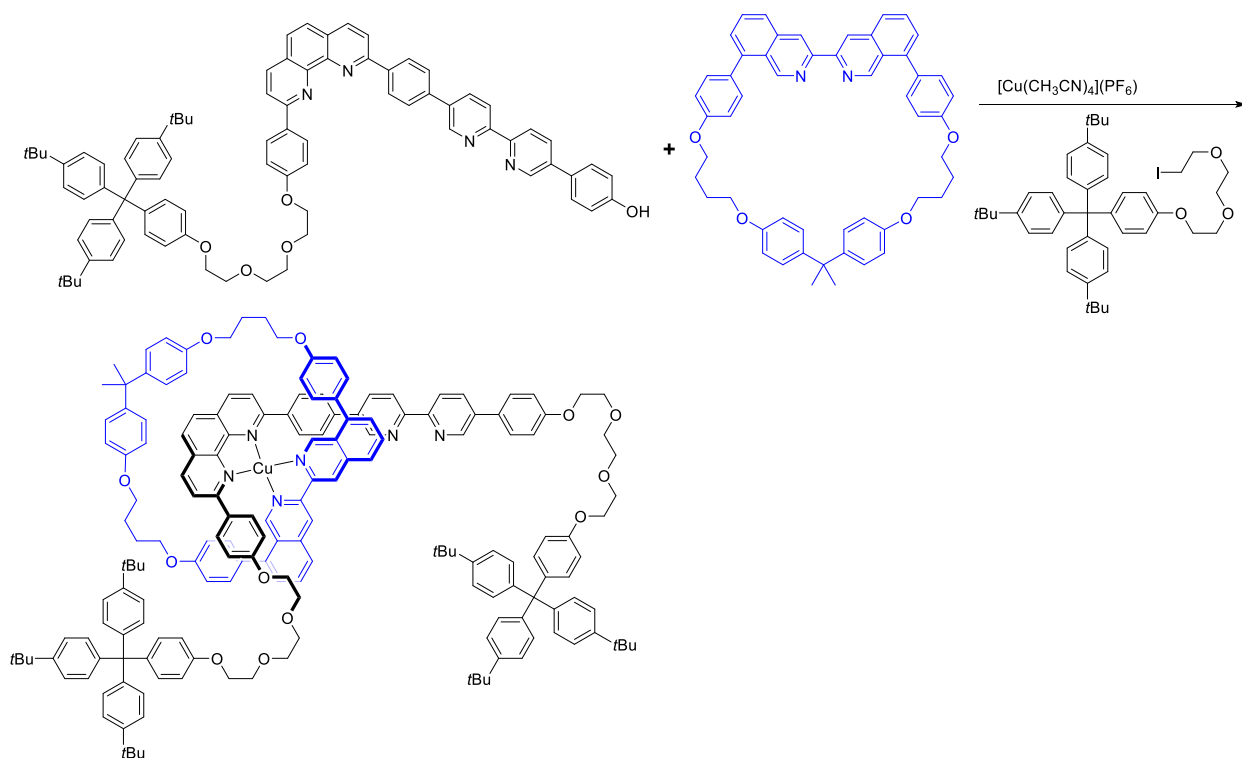
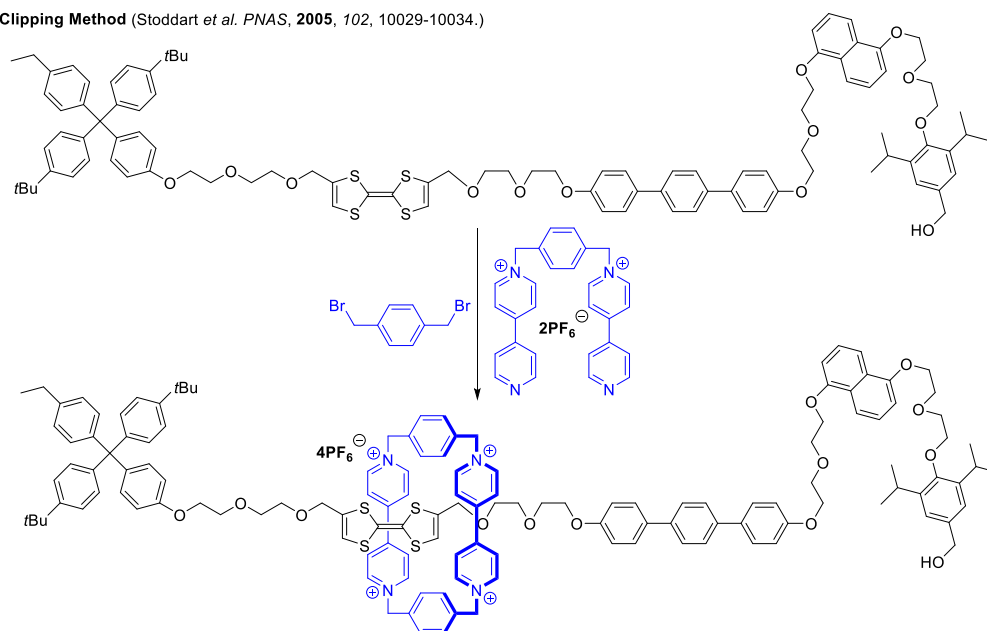


Figure 1. Synthetic Methods for Rotaxane.

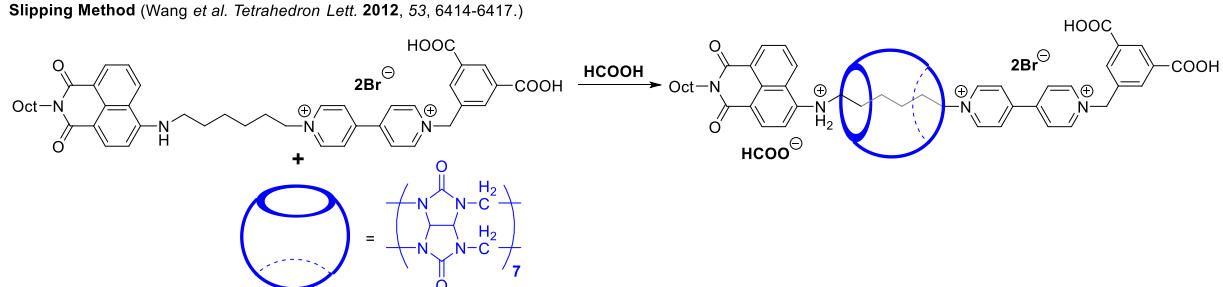
Capping Method (Sauvage *et al.* *New J. Chem.*, **2010**, 34, 34-43.)



Clipping Method (Stoddart *et al.* *PNAS*, **2005**, 102, 10029-10034.)

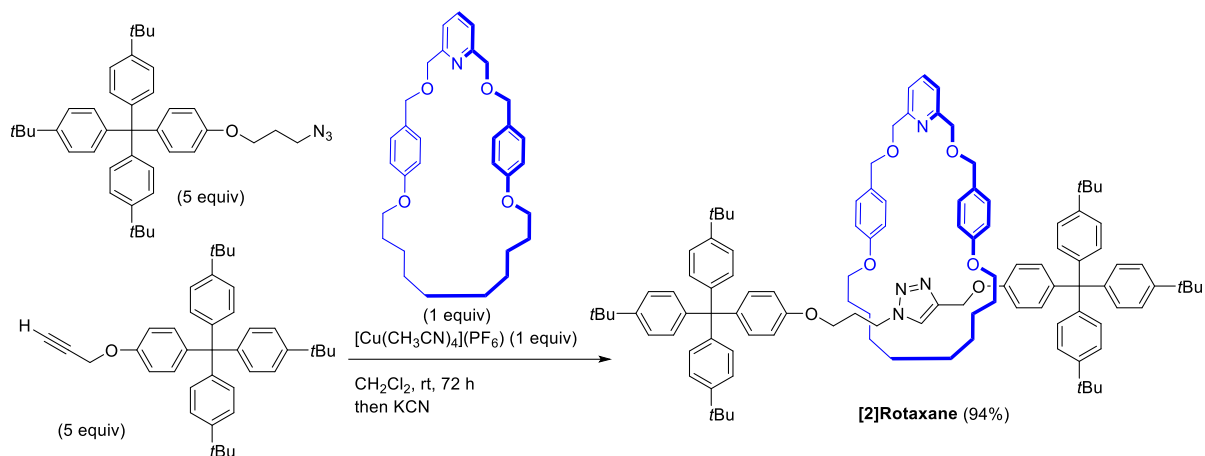


Slipping Method (Wang *et al.* *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 6414-6417.)

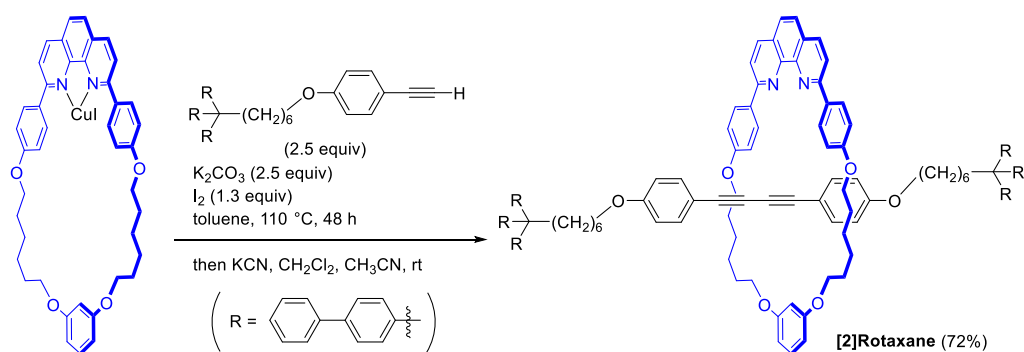


Scheme 1. Synthetic Methods for Rataxane (Capping, Clipping, and Slipping Method).

Catalytic Threading Method

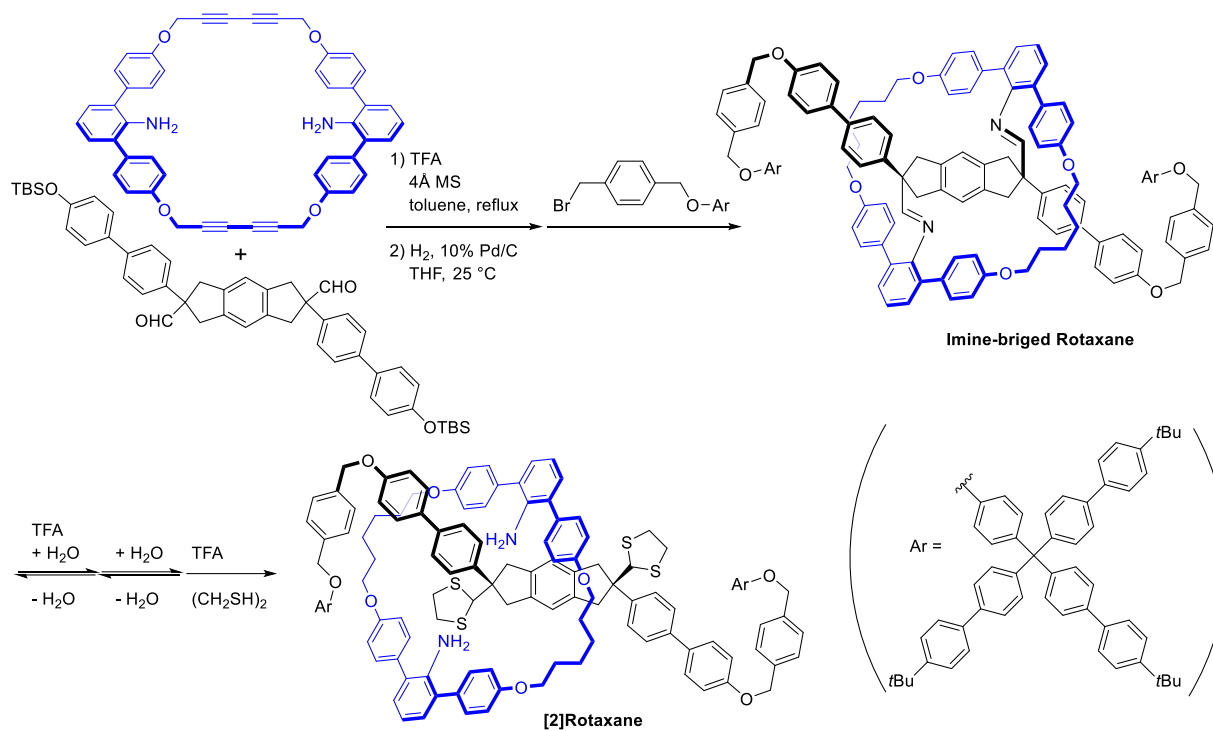


Leigh et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2186-2187.



Saito et al. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5133-5136.

Imine Directed Threading Method (Kawai et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4281-4286.)



Scheme 2. Synthetic Methods for Rotaxane (Catalytic Threading Method and Imine Directed Threading Method).

触媒的スレッディング法は 2006 年に Leigh らのグループが大環状ピリジン-銅錯体を利用した Huisgen 環化反応による合成を報告しており^{5a}、同じく 2006 年に斎藤研究室でも大環状フェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用したアルキンの酸化的二量化反応による[2]ロタキサンの合成を報告している^{5b}。またこの他にもイミン結合で軸と環を「仮止め」し、その後ストッパーを導入して加水分解にてロタキサンを得る合成法も知られている⁶。

この様に様々な合成法でロタキサンは合成されているが、その多くは[2]ロタキサンまたは複数の環コンポーネントの内部を一本の軸コンポーネントが貫通した構造のマルチコンポーネントロタキサン ([3]ロタキサンの type 1.2 など) である (Figure 2)。それに対して、一つの環コンポーネント内部を複数の軸コンポーネントが貫通した構造のマルチコンポーネントロタキサン ([3]ロタキサンの type 2.1 など) の合成についてはあまり多くの例は知られていない¹¹。三つ以上のコンポーネントからなるインターロック化合物としてはこれらロタキサンの他にロタカテナンやマルチコンポーネントカテナンなどが知られているが、ロタカテナンについてもその合成例は限られている⁷。環内部に複数のコンポーネントを有するインターロック化合物は大きいサイズの環を用いなくてはならないが、軸コンポーネントが存在する場合には軸コンポーネントのデスリッピングを防ぐためにストッパーを大きくするなどの対処をしなくてはならない。しかしそれによって今度は軸コンポーネントの導入が妨げられることもあるため、一つの環に対して複数の軸コンポーネントを有するマルチコンポーネントロタキサンや環コンポーネントと軸コンポーネントを有するロタカテナンの合成は困難である。

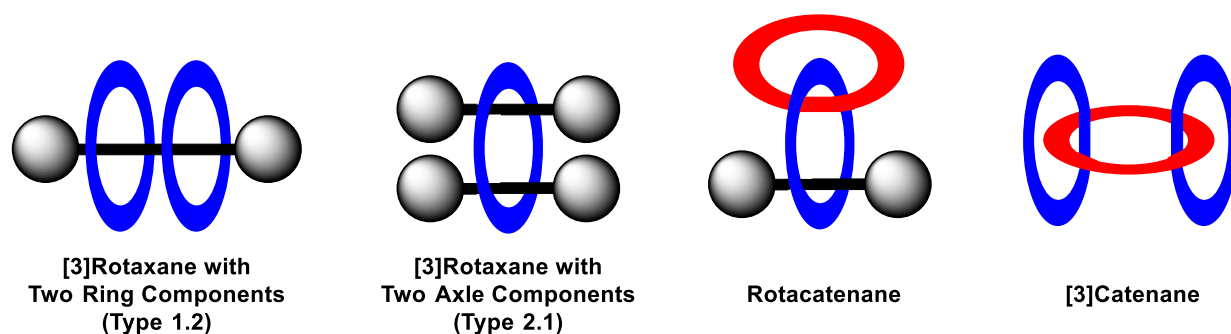
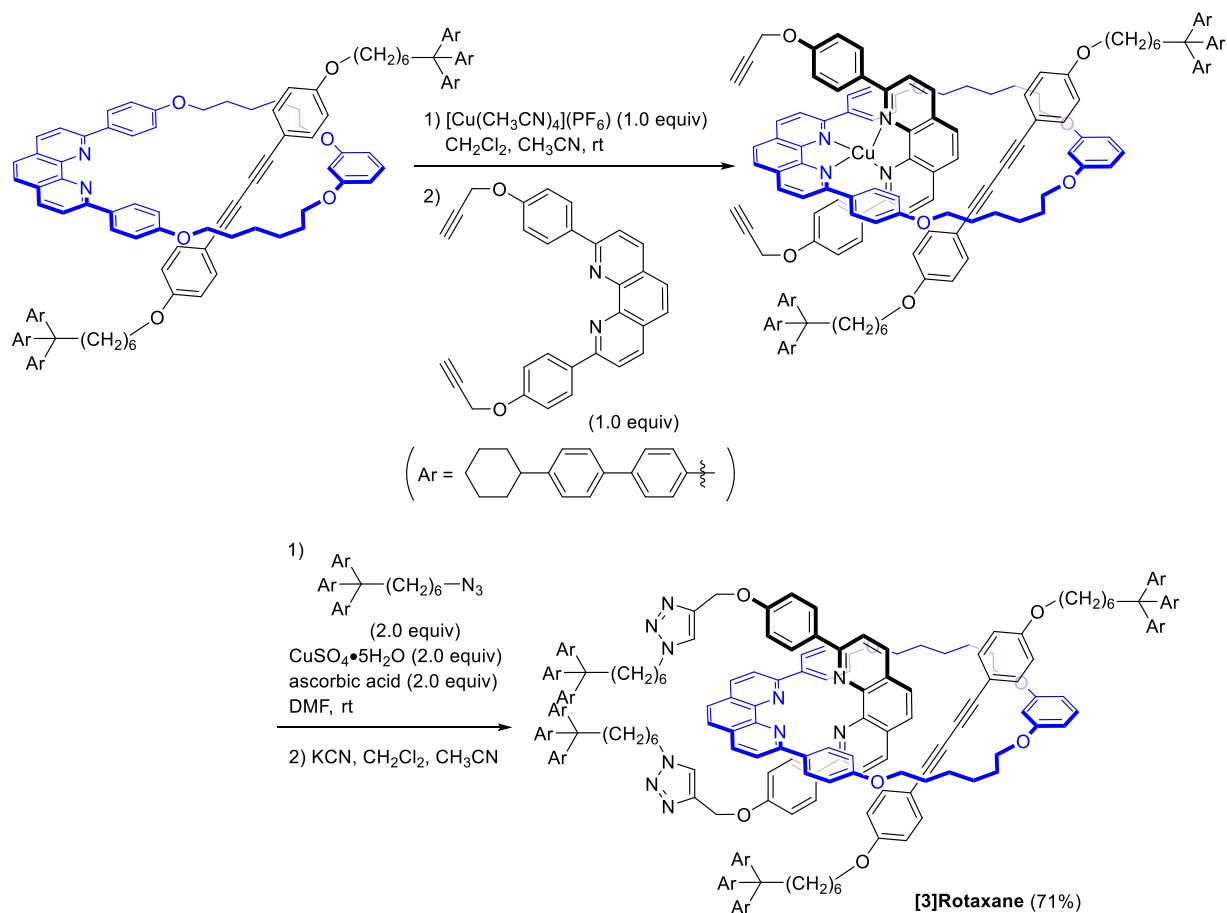


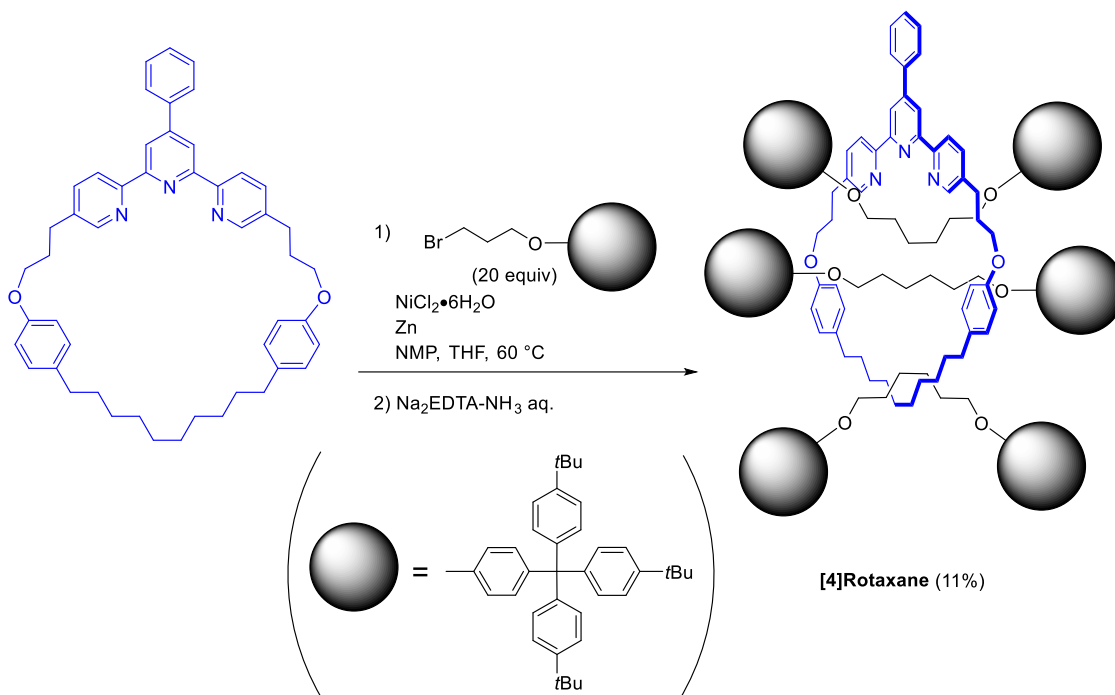
Figure 2. The Structure of Interlocked Compounds.

近年では[2]ロタキサンに対してテンプレート法を行い[3]ロタキサンの合成を行った例^{7c-d}や、大過剰の軸前駆体を用いた触媒的スレッディング法により[4]ロタキサンを合成した報告もされているが (Scheme 3)⁸、現在においても依然としてこれらのように一つの環が軸コンポーネントを含む複数のコンポーネントを内包したインターロック化合物の合成例は少ないままである。

Synthesis of Double Threaded [3]Rotaxane (Hayashi, Saito *et al. J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7536-7546.)

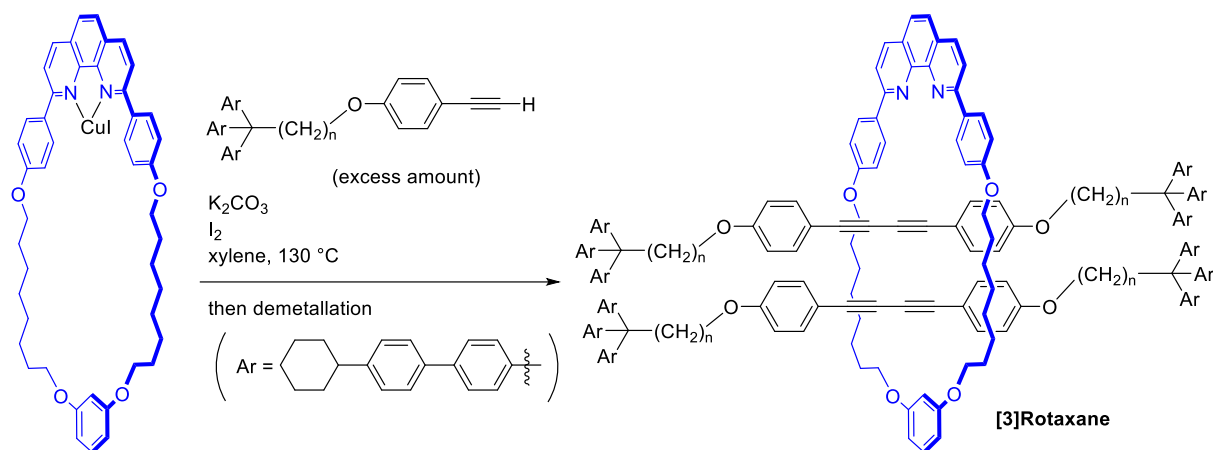


Synthesis of Triply Threaded [4]Rotaxane (Leigh *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12643-12647.)



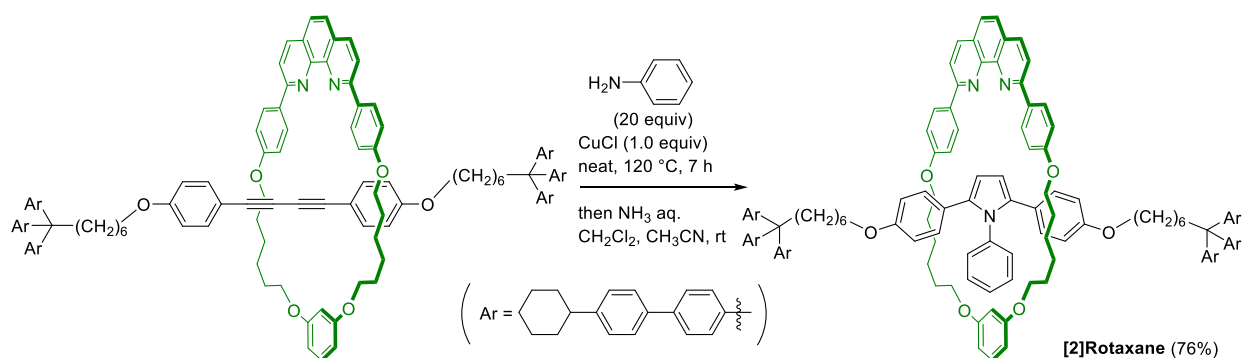
Scheme 3. Recent Synthesis of [3]Rotaxane and [4]Rotaxane.

本論文の第一章では二本の軸コンポーネントを有する[3]ロタキサンの合成を行った。大環状フェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用した触媒的スレディング法により[3]ロタキサンを合成したこと (Scheme 4)、および軸前駆体の長さが[3]ロタキサンの収率に与える影響について述べ、得られた[3]ロタキサンの ^1H NMR について考察を行った。



Scheme 4. Synthetic method for [3]Rotaxane.

第二章ではロタキサンのシャトリング挙動を利用した置換基サイズの評価を行った。前述の様な軸コンポーネントにジイン構造を有する[2]ロタキサンに対して、塩化銅存在下アニリンなどのアミンを作用させることで *N*-置換ピロール構造を含有する[2]ロタキサンが得られることが斎藤研究室の松岡、望月により報告されている (Scheme 5) ⁹。得られたピロール部位を含有した[2]ロタキサンはピロールの *N*-置換基の立体障害によりそのシャトリング挙動が制限されていることが ^1H NMR により観測された。さらに温度可変 ^1H NMR を測定することでそのシャトリング障壁を算出している。



Scheme 5. Synthesis of [2]Rotaxane with *N*-arylpyrrole Moiety (Reported by Matsuoka, Mochizuki, Saito *et al.*).

得られたシャトリング障壁の大きさは置換基の嵩高さに由来するため、これを利用して様々な置換基の嵩高さを定量的に評価できるのではないかと考えた。そのため種々の置換基を有する *N*-アリールピロール部位を持つ[2]ロタキサンを合成し、VT ^1H NMR を測定することでシャトリングの熱力学的な挙動を観測し、さらにシャトリングにおけるエネルギー障壁を算出することで置換基サイズの評価を行った (Figure 3)。また、得られた置換基のサイズの順位を他の置換基サイズの評価法と比較し、本方法が置換基の極性や剛直性などに影響を受けにくいことを見出した。

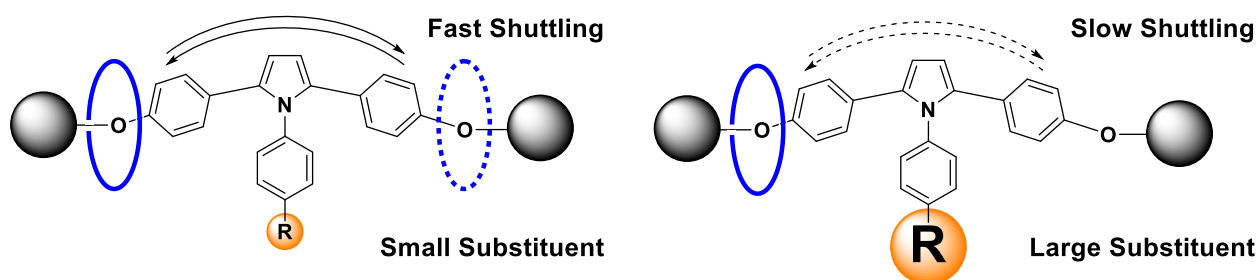


Figure 3. The Shuttling Behavior of [2]Rotaxane with *N*-Arylpyrrole Moieties.

(Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties. Yamashita, Y.; Saito, Y. Kikkawa, S.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Azumaya, I.; Saito, S. *European Journal of Organic Chemistry*, Accepted Article. Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

References

- 1 For recent reviews, see: a) Tian, H.; Wang, Q.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374. b) Champin, B.; Mobian, P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358–366. c) Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Lee, A.-L.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530–1541. d) Beves, J. E.; Blight, B. A.; Campbell, C. J.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260–9327. e) Neal, E. A.; Goldup, S. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5128–5142. f) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398–7501. g) Bruns, C. J.; Stoddart J. F. in *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley, Hoboken, **2016**. h) Lewis, J. E. M.; Galli, M.; Goldup, S. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 298–312. i) Yamazaki, Y.; Mutoh, Y.; Saito, S. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 904–912. j) Denis, M.; Goldup S. M. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0061. k) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094–11125. l) McGonigal, P. R. *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 782–794. m) Jamieson, E. M. G.; Modicom, F.; Goldup, S. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 5266–5311.
- 2 a) Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384. b) Mobian, P.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4907–4909. c) Collin, J.-P.; Frey, J.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P.; Tock, C.; Allouche, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5609–5620. d) Collin, J.-P.; Durola, F.; Lux, J.; Sauvage, J.-P. *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 34–43. e) Hänni, K. D.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240–1251. f) Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974–6023. g) Jakob, M.; Berg, A.; Levanon, H.; Schuster, D. I.; Megiatto Jr., J. D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5044–5052. h) Meng, Z.; Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8241–8244. i) Sato, H.; Aoki, D.; Takata, T. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 785–789. j) Kobayashi, Y.; Nakamitsu, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7066–7069.
- 3 a) Bravo, J. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2565–2571. b) Chang, S.-Y.; Choi, J. S.; Jeong, K.-S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2687–2697. c) Nguyen, T. D.; Tseng, H.-R.; Celestre, P. C.; Flood, A. H.; Liu, Y.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. *PNAS*, **2005**, *102*, 10029–10034. c) Wu, J.; Leung, K. C.-F.; Stoddart, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2007**, *104*, 17266–17271. d) Yin, J.; Dasgupta, S.; Wu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1712–1715. e) Li, Y.; Mullen, K. M.; Sardinha, J.; Félix, V.; Beer, P. D. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12180–12190. f) Hu, F.; Huang, J.; Cao, M.; Chen, Z.; Yang, Y.-W.; Liu, S. H.; Yin, J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7712–7720. g) Han, X.; Li, Z.; Xu, Z.; Zhao, Z.; Liu, S. H.; Yin, J. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 1050–1056.
- 4 a) Harrison, I. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 231–232. b) Ashton, P. R.; Bělohradský, M.; Philip, D.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1269–1274. c) Jeppesen, J. O.; Vignon, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4611–4625. d) Yoon, I.; Narita, M.; Shimizu, T.; Asakawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740–16741. e) Huang, X.; Huang, S.; Zhai, B.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Wang, Q. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6414–6417.
- 5 a) Aucagne, V.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Walker, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186–2187. b) Saito, S.; Takahashi, E.; Nakazono, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133–5136. c) Aucagne, V.; Berná, J.; Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Ronaldson, V. E.; Slawin, A. M. Z.;

- Viterisi, A.; Walker, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950–11963. d) Neal, E. A.; Goldup, S. M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2398–2404. e) Ngo, T. H.; Labuta, J.; Lim, G. N.; Webre, W. A.; D'Souza, F.; Karr, P. A.; Lewis, J. E. M.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Goldup, S. M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6679–6685.
- 6 a) Kawai, H.; Umehara, T.; Fujiwara, K.; Tsuji, T.; Suzuki, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4281–4286. b) Umehara, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13981–13988. c) Sugino, H.; Kawai, H.; Umehara, T.; Fujiwara, K.; Suzuki, T. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13722–13732.
- 7 a) Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Bravo, J. A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1295–1302. b) Barin, G.; Coskun, A.; Friedman, D. C.; Olson, M. A.; Colvin, M. T.; Carmielli, R.; Dey, S. K.; Bozdemir, O. A.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 213–222. c) Hayashi, R.; Wakatsuki, K.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 204–206. d) Hayashi, R.; Slavík, P.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1175–1184.
- 8 Danon, J. J.; Leigh, D. A.; McGonigal, P. R.; Ward, J. W.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12643–12647.
- 9 a) Matsuoka, Y.; Mutoh, Y.; Azumaya, I.; Kikkawa, S.; Kasama, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3479–3487. b) Mochizuki, Y.; Ikeyatsu, K.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Saito, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4347–4350.

第一章

大環状フェナントロリン—銅錯体の触媒活性を利用した

[3]ロタキサンの合成

1-1. Introduction

ロタキサンは軸コンポーネントと環コンポーネントからなるインターロック化合物であり、ロタキサンを構成するコンポーネントの数は[2]ロタキサン、[3]ロタキサンなどの様に括弧の中の数字により示される。[2]ロタキサンは一つの軸コンポーネントと一つの環コンポーネントを有しており、[3]ロタキサンは一つの軸コンポーネントと二つの環コンポーネント、もしくは二つの軸コンポーネントと一つの環コンポーネントから構成され、前者は type 1.2、後者は type 2.1 という分類がなされている (Figure 1)¹。

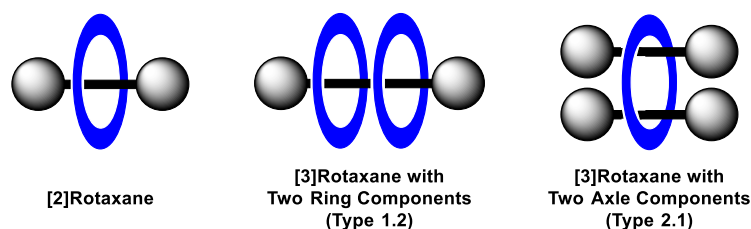
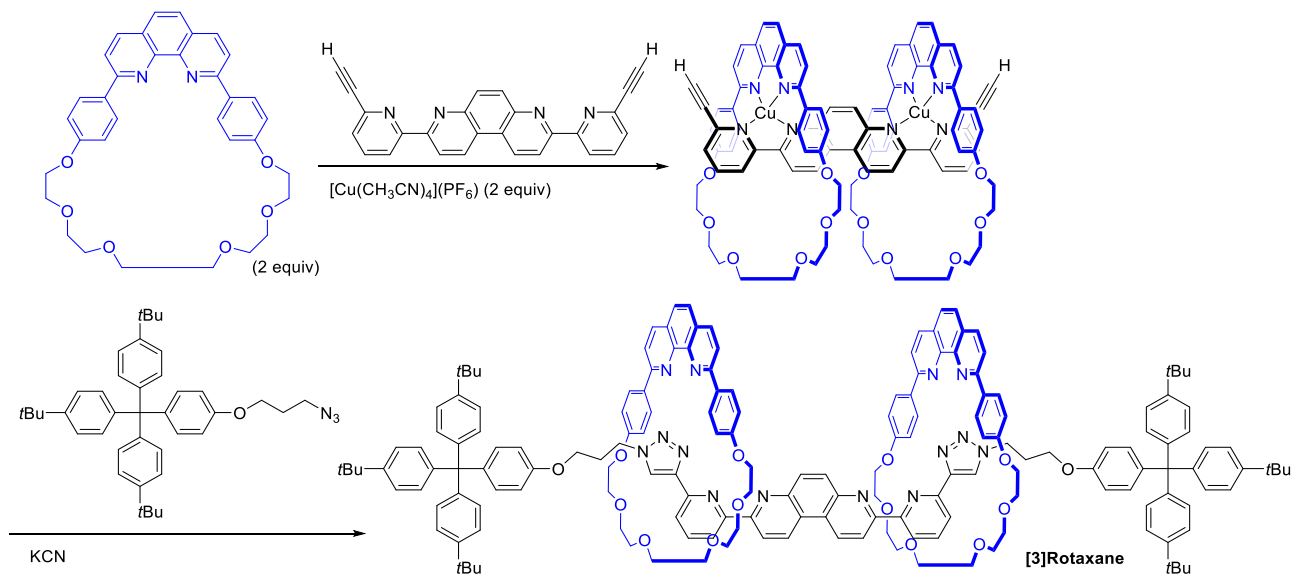


Figure 1. The Structure of [2]- and [3]Rotaxanes.

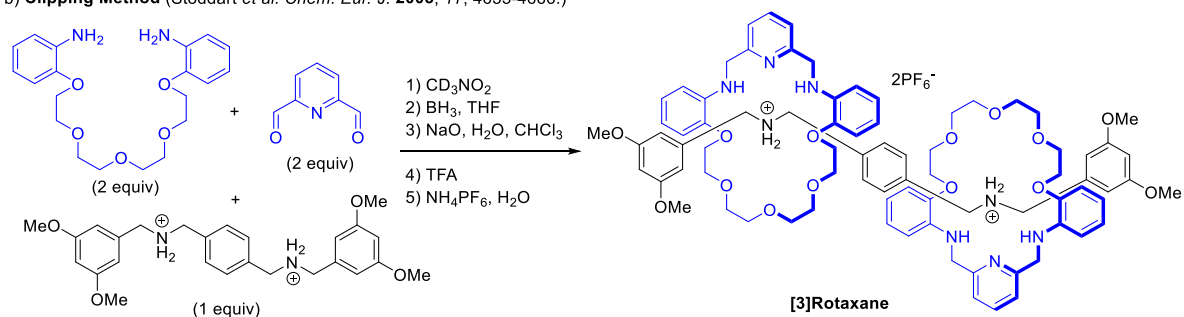
(Synthesis of [3]Rotaxanes that Utilize the Catalytic Activity of a Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex: Remarkable Effect of the Length of the Axle Precursor. Yamashita, Y.; Mutoh, Y.; Yamasaki, R.; Kasama, T.; Saito, S. *Chemistry—A European Journal*, Vol. 21, issue. 5. Copyright © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

一つの軸コンポーネントと二つの環コンポーネントからなる[3]ロタキサン (type 1.2) はテンプレートによるキャッピング法²、クリッピング法³、そして触媒的スレッディング法⁴による合成例が数多く報告されている (Scheme 1)。キャッピング法は、配位結合や疎水性相互作用、水素結合などにより軸前駆体を環コンポーネント内部に仮止めし、その後軸前駆体の両末端にストッパーを導入することでロタキサンを合成する手法である (Scheme 1-a)。クリッピング法も同様に、環前駆体と軸コンポーネントを仮止めし、その後環前駆体を閉環させることでロタキサンを合成する (Scheme 1-b)。これらの手法で[3]ロタキサンを合成する際には軸コンポーネントが相互作用をするステーション部位を複数有していることが多い。Scheme 1-c では触媒的スレッディング法で[3]ロタキサンを合成しており、ピリジンの窒素に配位した銅がアルキン、アジドと相互作用することで2つの環を貫通する形で反応が進行する。

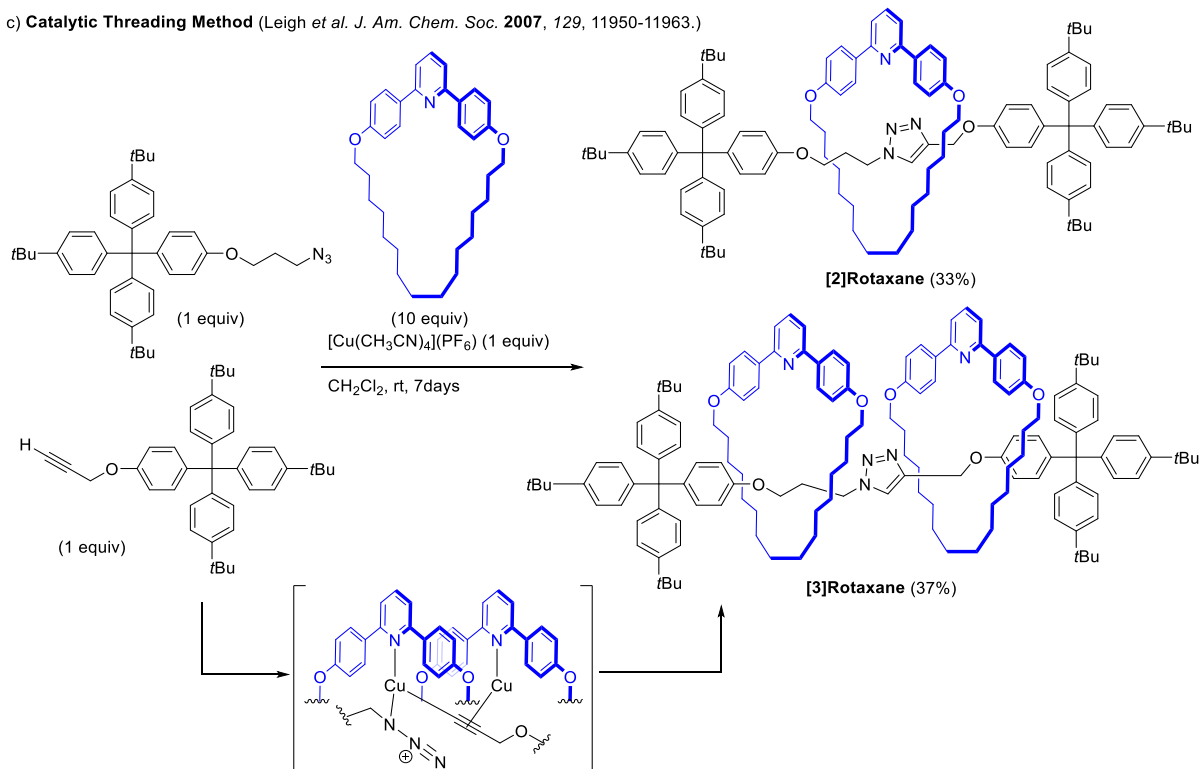
a) **Capping Method** (Sauvage *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1802-1809.)



b) **Clipping Method** (Stoddart *et al. Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4655-4666.)

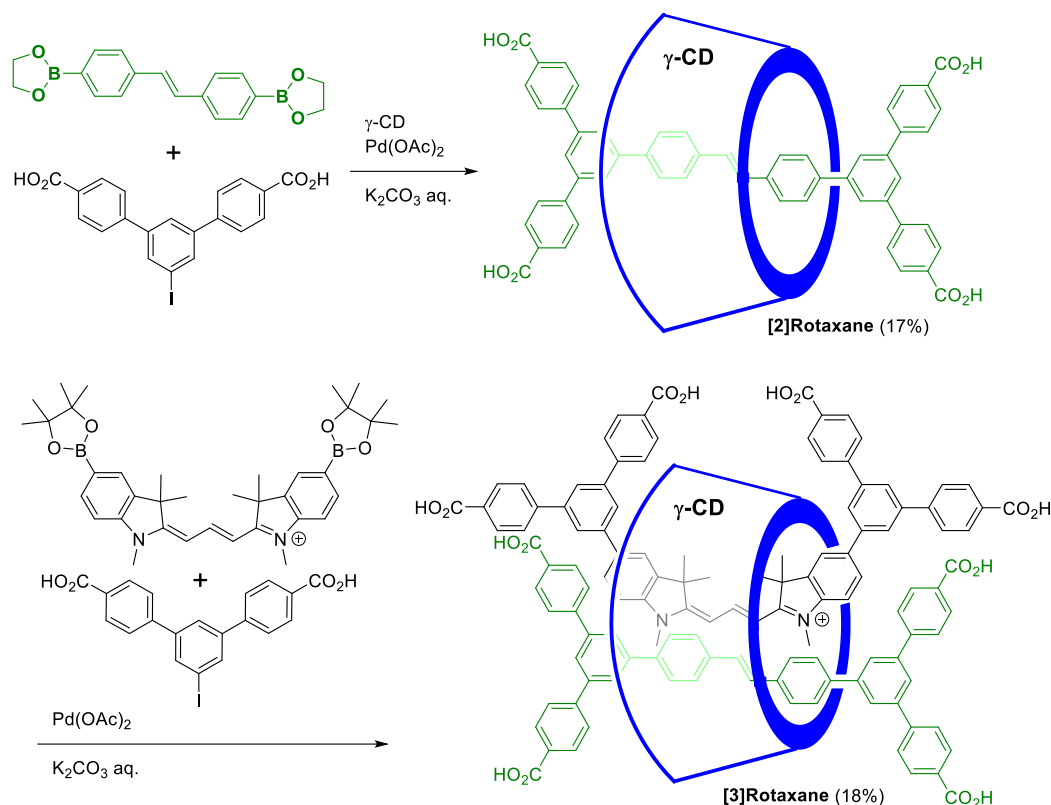


c) **Catalytic Threading Method** (Leigh *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11950-11963.)



Scheme 1. Synthetic Methods for [3]Rotaxane (Type 1.2).

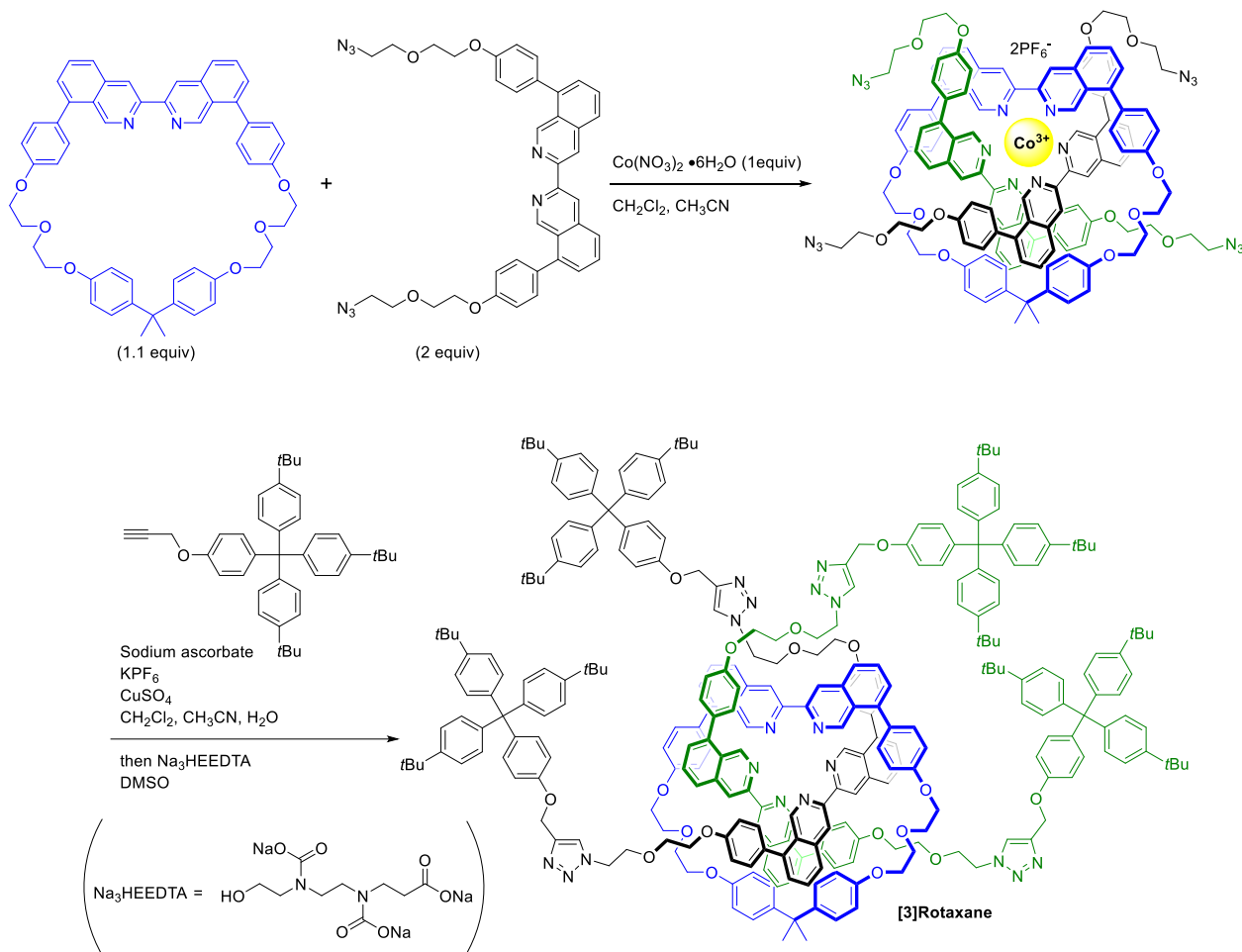
二つの軸コンポーネントと一つの環コンポーネントからなる[3]ロタキサン (type 2.1) の合成は Anderson らがシクロデキストリン (CD) の疎水性相互作用を利用して 2006 年に初めて合成を行っている (Scheme 2) ⁵。[2]ロタキサンを合成するとき、多くの場合はグルコースが 6 個結合した α -シクロデキストリンや 7 個結合した β -シクロデキストリンが用いられるが、より巨大な γ -シクロデキストリン (グルコース 8 個が結合) を用いることで 2 本の軸コンポーネントを含有することが可能となっている。



Scheme 2. Synthesis of [3]Rotaxane (Type 2.1) by Capping Method (Reported by Anderson).

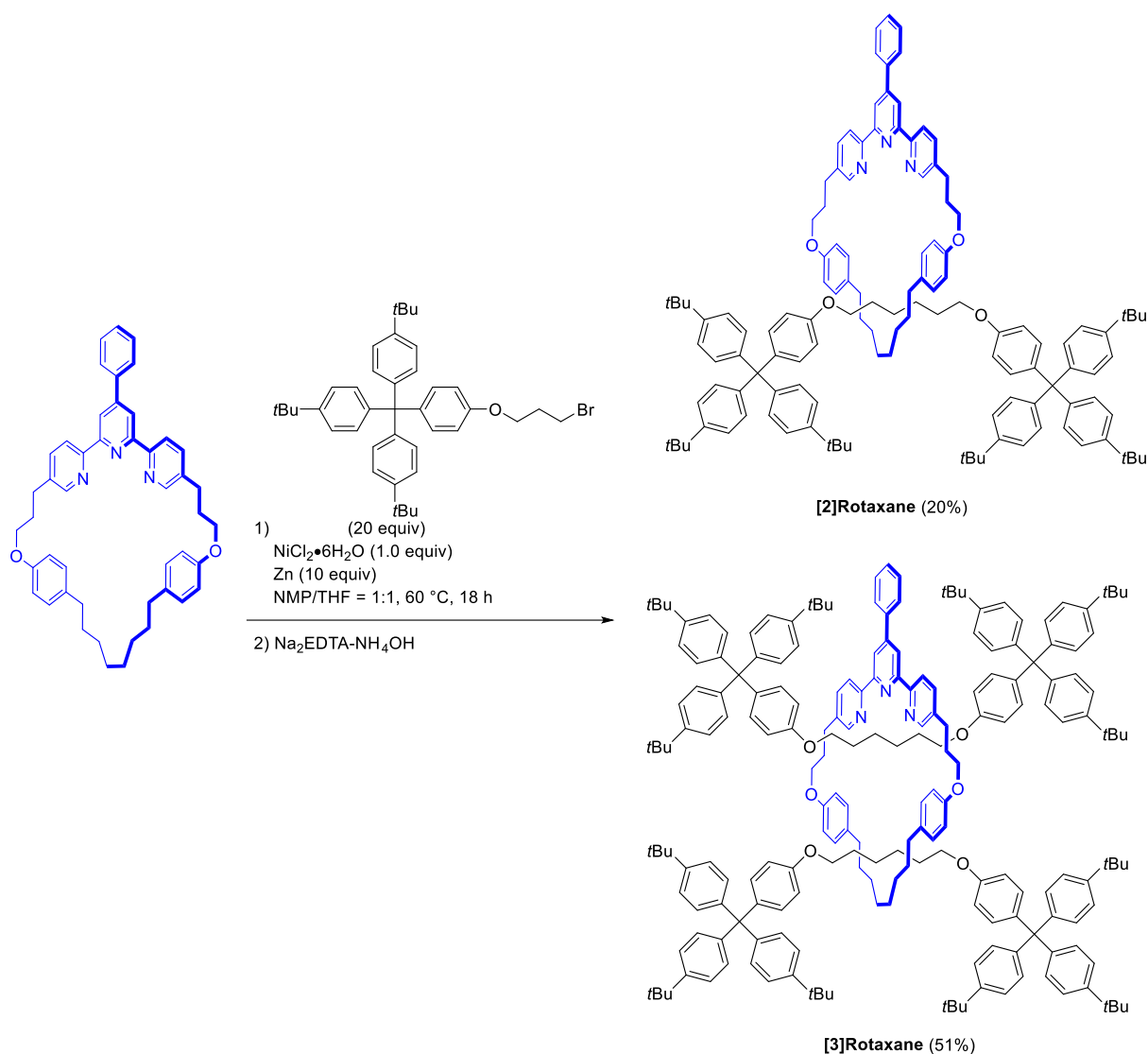
Type 1.2 の[3]ロタキサンについては多くの合成例がある一方で、type 2.1 の[3]ロタキサンの合成については他にテンプレート法⁶や触媒的スレディング法⁷によるいくつかの例があるのみであった。また、多環式構造の環コンポーネントを有する[3]ロタキサン⁸や一つの環コンポーネントに対して二つの軸コンポーネントが貫通した構造を有する[n]ロタキサン⁹、擬[3]ロタキサン¹⁰の例も少数報告されている。2014 年以降においては井上らによるテンプレート法による[4]ロタキサンの合成¹¹、斎藤研究室の林によるテンプレート法と触媒的スレディング法を組み合わせた[3]ロタキサンの合成¹²、Tykwinski らによるポリイン構造を有する軸を含有する[3]ロタキサンの合成¹³、そして Leigh らの触媒的スレディング法による一つの環コンポーネントに三つの軸コンポーネントが貫通した[4]ロタキサンの合成¹⁴が報告されている。

Sauvage らによるキャッピング法では鉄、またはコバルト錯体を用いてテンプレートさせ、最終的に末端アジド部位に対して Huisgen 環化を行うことでストッパー部位を導入している (Scheme 3) ^{6b}。鉄を用いた場合、金属の周囲が混み合っているために[3]ロタキサン-鉄錯体の脱メタル化が進行せず、代わりに三価のコバルトを用いることで脱メタル化された[3]ロタキサンを得ている。



Scheme 3. Synthesis of [3]Rotaxane (Type 2.1) by Capping Method (Reported by Sauvage).

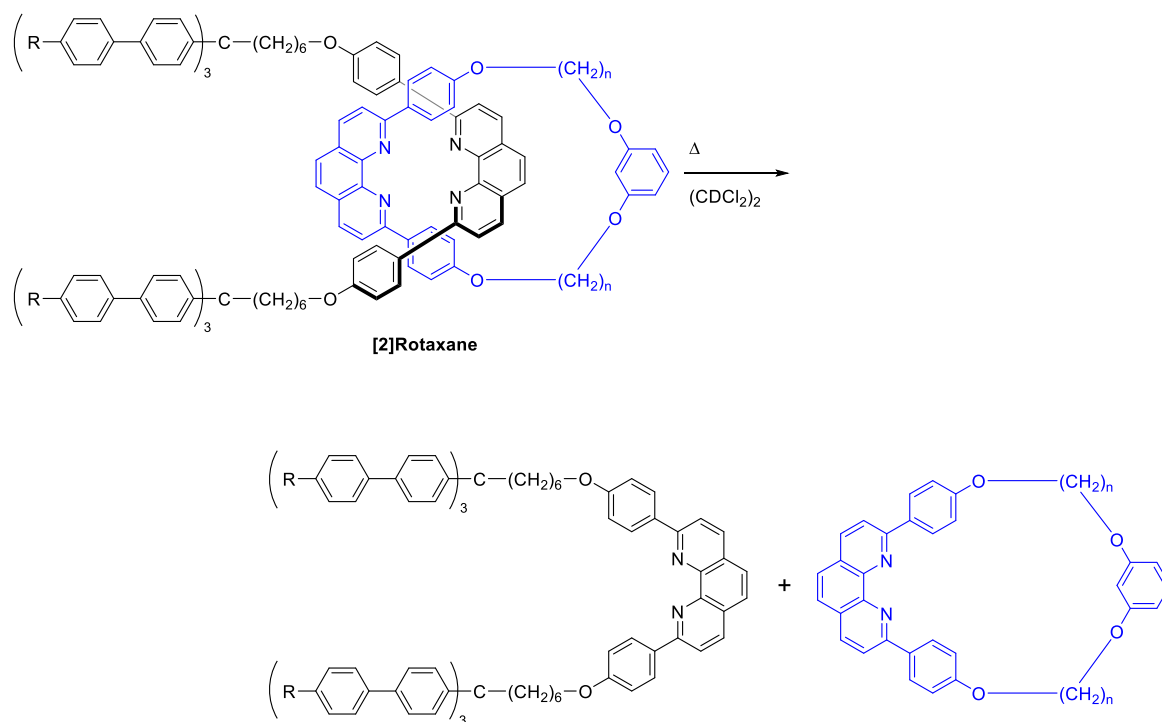
触媒的スレッディング法を用いた type 2.1 の[3]ロタキサン合成は 2011 年に Leigh らが初めて報告しているが、その際[3]ロタキサンは大過剰（20 当量）の軸前駆体を用いることで収率 51%にて得られていた⁷ (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of [3]Rotaxane (Type 2.1) by Ni mediated Alkyl Bromide Coupling Reaction (Reported by Leigh).

Type 2.1 の[3]ロタキサンの合成例が少ないことは合成の困難さに起因している。Type 2.1 の[3]ロタキサンの合成では、[2]ロタキサンに二本目の軸コンポーネントを導入する際に環コンポーネント内部に既に存在する一本目の軸コンポーネントとの立体障害の影響を受けることになる。また複数の軸コンポーネントを含有するのに十分な環サイズが必要とされるが、環構造を大きくすることで軸コンポーネントと環コンポーネントが解離するデスリッピングが容易に進行するようになるため、より立体障害の大きいストッパー部位が必要となる。例えば、トリス（エチルビフェニル）ストッパーを有する[2]ロタキサンでは、33 員環の大環状フェナントロリン（ $n=6$ ）を用いた場合には 130°C にて 10 日間加熱しても 20%程度の分解しか観測されなかったが、37 員環の大環状フェナントロリン（ $n=8$ ）を用いた場合ではその半減期は 1.1 時間であり、デスリッピングに対する安定性が大きく下がっていることがわかる（Table 1）。より嵩高いトリス（シクロヘキシルビフェニル）ストッパーを用いた場合には、環サイズが小さいときはデスリッピングが観測されなかったのに対し、大きい環サイズの場合では 35 時間で半減期を迎えていた¹⁵。以上の様に環サイズを大きくするためにはより嵩高いストッパーが必要となるが、そうすると嵩高いストッパーによって二本目の軸コンポーネントの導入が困難になるという問題が発生する。

Table 1. Stability of [2]Rotaxane Consist of Macrocylic Phenanthroline (Reported by Saito).



n	R	Stability of [2]Rotaxane
6	Ethyl	20% of dissociation was observed after heating at 130 °C for 240 h.
8	Ethyl	Half life of the [2]rotaxane was 1.1 h at 130 °C.
6	Cyclohexyl	No dissociation was observed after heating at 130 °C for 240 h.
8	Cyclohexyl	Half life of the [2]rotaxane was 35 h at 130 °C.

このように type 2.1 の[3]ロタキサンの合成は type 1.2 の[3]ロタキサンに比べて困難であり、合成例も限られている。そこで本研究では大環状フェナントロリンー銅錯体の触媒活性を利用したアルキンの酸化的二量化反応によるより効率的な [3]ロタキサンの合成を試みることにした (Figure 2)。すなわち、大環状フェナントロリンー銅錯体の内部でアルキンのカップリングが進行することで得られた[2]ロタキサンー銅錯体に対して再度軸前駆体の酸化反応が進行することで[3]ロタキサンが得られるとした。中間体である[2]ロタキサンー銅錯体は、配位している銅によって環内部の空間が狭くなるためデスリッピングは起こりにくいと推測され、そのため軸前駆体を過剰量用いることで[3]ロタキサンが生成すると考えられる。[3]ロタキサンの合成に必要な巨大なストッパーは二本目の軸コンポーネントを導入する際に障害となると考えられる。そのため軸前駆体を長くすることでストッパーによる立体障害の影響を軽減し、効率的に[3]ロタキサンが合成できるのではないかと考え、軸前駆体が[3]ロタキサンの収率に与える影響を検討することとした。ロタキサンの軸コンポーネントの長さに関する研究としては、シャトリング速度に与える影響や[1]ロタキサンの速度論的安定性に対する影響などについて報告されているが¹⁶、[3]ロタキサンの様に混み合った分子を合成する際の影響についてはこれまで報告がなく、今後より複雑な構造のロタキサンを合成するための重要な知見になると考えられる。

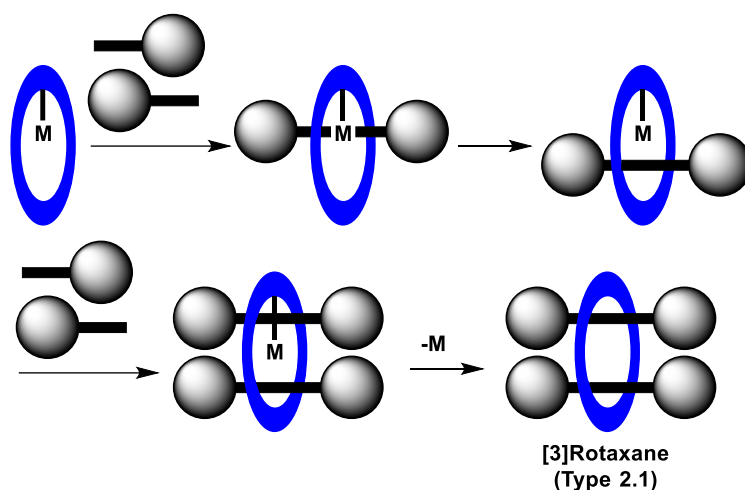


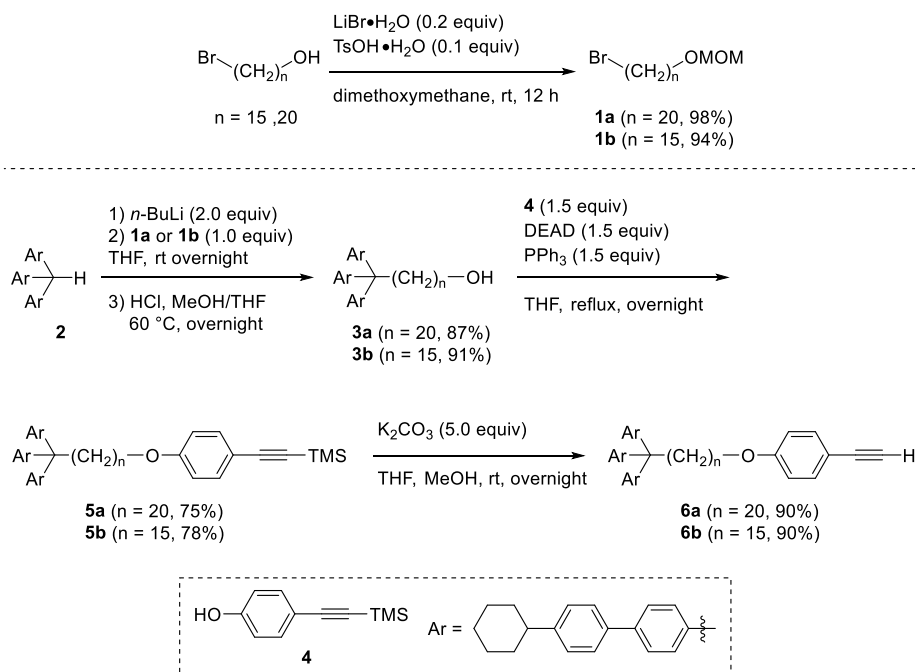
Figure 2. Double Catalytic Threading Method for the Synthesis of [3]Rotaxane of Type 2.1.

(Synthesis of [3]Rotaxanes that Utilize the Catalytic Activity of a Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex: Remarkable Effect of the Length of the Axle Precursor. Yamashita, Y.; Mutoh, Y.; Yamasaki, R.; Kasama, T.; Saito, S. *Chemistry—A European Journal*, Vol. 21, issue. 5. Copyright © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

1-2. Results and Discussion

1-2-1. 軸前駆体の合成

[2] ロタキサンの環内部に存在する軸コンポーネントの末端ストッパーの立体障害によって2度目の軸前駆体の接近が妨げられると予測されるため、軸前駆体のアルキル鎖を長くすることでストッパー同士の接近を回避し、立体障害を軽減できると考えた。そこで既知の長いメチレン鎖を有するブロモアルコールを出発物として末端アルキン軸前駆体の合成を行った (Scheme 5)。LiBr、TsOH 存在下、20 メチレン鎖および 15 メチレン鎖のブロモアルコールをジメトキシメタン溶媒中室温で反応させることで MOM 保護体 **1a, b** を得た。これらをリチオ化したトリス(シクロヘキシルビフェニル)メタン **2** と反応させ、酸により MOM 基を脱保護することで嵩高いストッパー部位を有するアルコール **3a, b** が得られた。**3a, b** とフェノール **4**¹⁷ との光延反応から **5a, b** が得られ、最後に TMS 基を脱保護することでトリス(シクロヘキシルビフェニル)基をストッパーとして有する末端アルキン軸前駆体 **6a, b** が得られた。

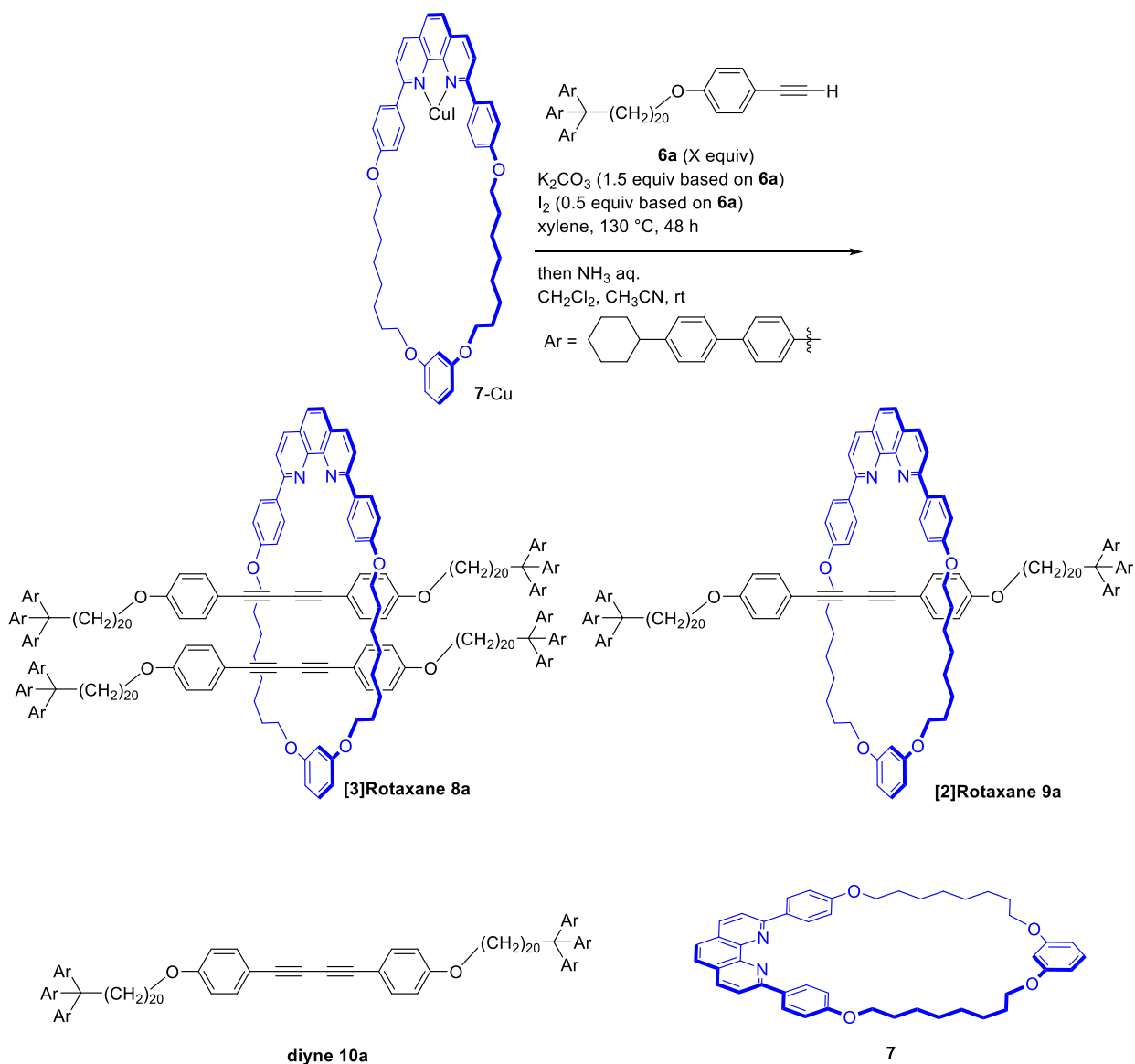


Scheme 5. Preparation of Terminal Alkynes with a Bulky Blocking Group.

1-2-2. [3]ロタキサンの合成

まず 20 メチレン鎖を有する末端アルキン軸前駆体 **6a** を用いて[3]ロタキサンの合成を試みた。37 員環の大環状フェナントロリン銅錯体 **7-Cu** に対して軸前駆体 **6a**、炭酸カリウム、ヨウ素を加えキシレン溶媒中 130 °Cで 48 時間反応させることでアルキンの酸化的二量化 (Glaser カップリング) が進行し^{15,18,19}、反応終了確認後にアンモニア水溶液にてフェナントロリン部位の脱メタル化を行った (Table 2)²⁰。

Table 2. Synthesis of the [3]Rotaxane and [2]Rotaxane.



Entry	X (equiv.)	Yield of 8a (%) ^[a]	Yield of 9a (%) ^[a]	Yield of 10a (%) ^[b]	Recovery of 7 (%) ^[a]
1	2.5	0	42	40	53
2	4.0	21	55	52	10
3	10.0	63	9	33	trace

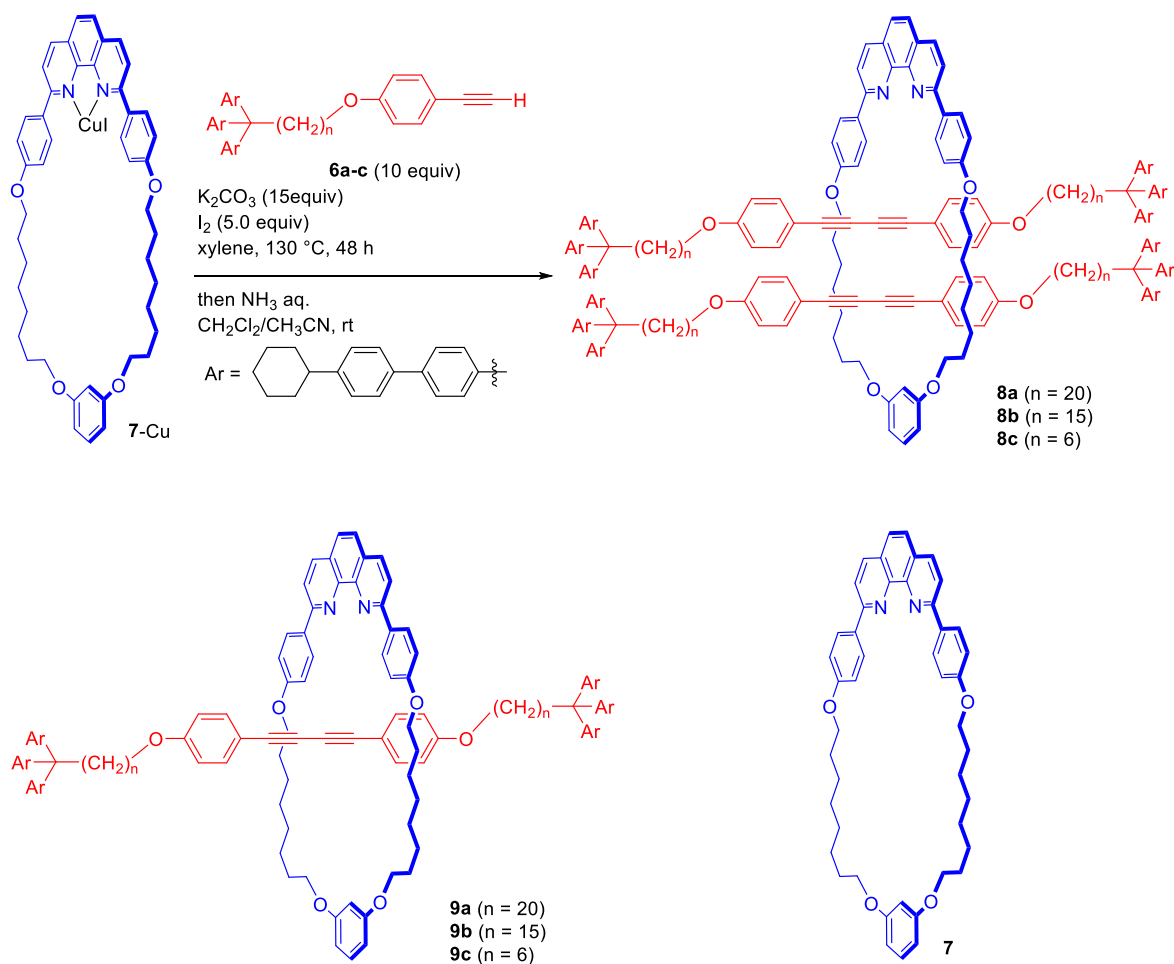
[a] Based on **7-Cu**. [b] Based on **6a**.

軸前駆体 **6a** を 2.5 当量用いることで[2]ロタキサン **9a** のみを収率 42%で得る事ができ、軸のカップリング体 **10a** を 40%、脱メタル化された大環状フェナントロリン **7** を 53%回収した。続いて **6a** を 4 当量用いると[3]ロタキサン **8a** が 21%、[2]ロタキサン **9a** が 55%の収率で得られた。軸前駆体 **6a** の使用量を 10 当量まで増やすと **8a** の収率は 63%まで向上し、**9a** の収率 (9%)、環の回収量 (trace) は大きく低下した。

以前の研究では、33 員環の大環状フェナントロリン—銅錯体と 2.5 当量の軸前駆体 **6a** を用いた場合の[2]ロタキサンの収率は 76%であり^{18e}、比較すると収率は大きく低下している。これは環が大きくなったことによるデスリッピングや、環のアルキル鎖が長くなったことにより環の構造の自由度が高くなり、環内部を貫通しない形での軸前駆体のカップリングが進行しやすくなったためであると考えられる。軸前駆体を 2.5 当量用いたときには[3]ロタキサンが得られなかったことから、[2]ロタキサン—銅錯体の反応性は環内部の軸前駆体の存在により大環状フェナントロリン—銅錯体よりも低くなっていると考えられる。すなわち反応中に生成した[2]ロタキサン—銅錯体に対して二回目の軸前駆体のカップリング反応が進行するよりも、大環状フェナントロリン—銅錯体に対してカップリングが進行してロタキサンが生成する反応が優先的に進行したため[3]ロタキサンが得られなかったと考えられ、過剰量の軸前駆体を加えたときのみ[3]ロタキサンが生成している。軸前駆体のカップリング体であるジイン **10a** は生成した[2]ロタキサンから軸コンポーネントがデスリッピングするか、大環状フェナントロリン—銅錯体の環外部でカップリングが進行することで得られている。本合成における[3]ロタキサンの収率を他の触媒的スレッディング法による[3]ロタキサンの収率と比較した場合 (Scheme 4、Table 2)、本合成では軸前駆体 10 当量を使用して収率 63%であるのに対し、以前の合成は軸前駆体 20 当量を使用して収率は 51%であり⁷、本合成法では大きな環コンポーネントと長いアルキル鎖を有する軸前駆体を使用したことにより、より効率的に[3]ロタキサンを合成できている。

そこで次に軸前駆体のアルキル鎖の長さが[3]ロタキサンの収率に及ぼす影響について検討を行った (Table 3)。Entry 2 で 15 メチレン鎖を有する軸前駆体 **6b** を用いた場合では[3]ロタキサンの収率は 70%と 20 メチレン鎖の場合とほとんど変わらない結果となった。さらに短い軸前駆体 **6c** (6 メチレン鎖) を用いるとその収率は 15%へと低下している (entry 3)。いずれの場合においても軸前駆体の消失は確認されており、これらの結果から軸前駆体のアルキル鎖の長さが収率に大きな影響を与えている事が確認された。このような[3]ロタキサンの収率の低下については予測されていた様に、短い軸前駆体 **6c** がカップリングを行う際にそのストッパー部位が[2]ロタキサン—銅錯体の軸コンポーネントのストッパー部位と近接し、その立体障害のために反応性が低下していると考えられる。それに対して長いアルキル鎖を有する軸前駆体 **6a**, **6b** ではストッパー部位同士が十分な距離を保つことができるために立体障害が軽減され反応がスムーズに進行したと考えられる。

Table 3. Effect of the Length of the Alkyne Axle Precursor on the Synthesis of [3]Rotaxanes.



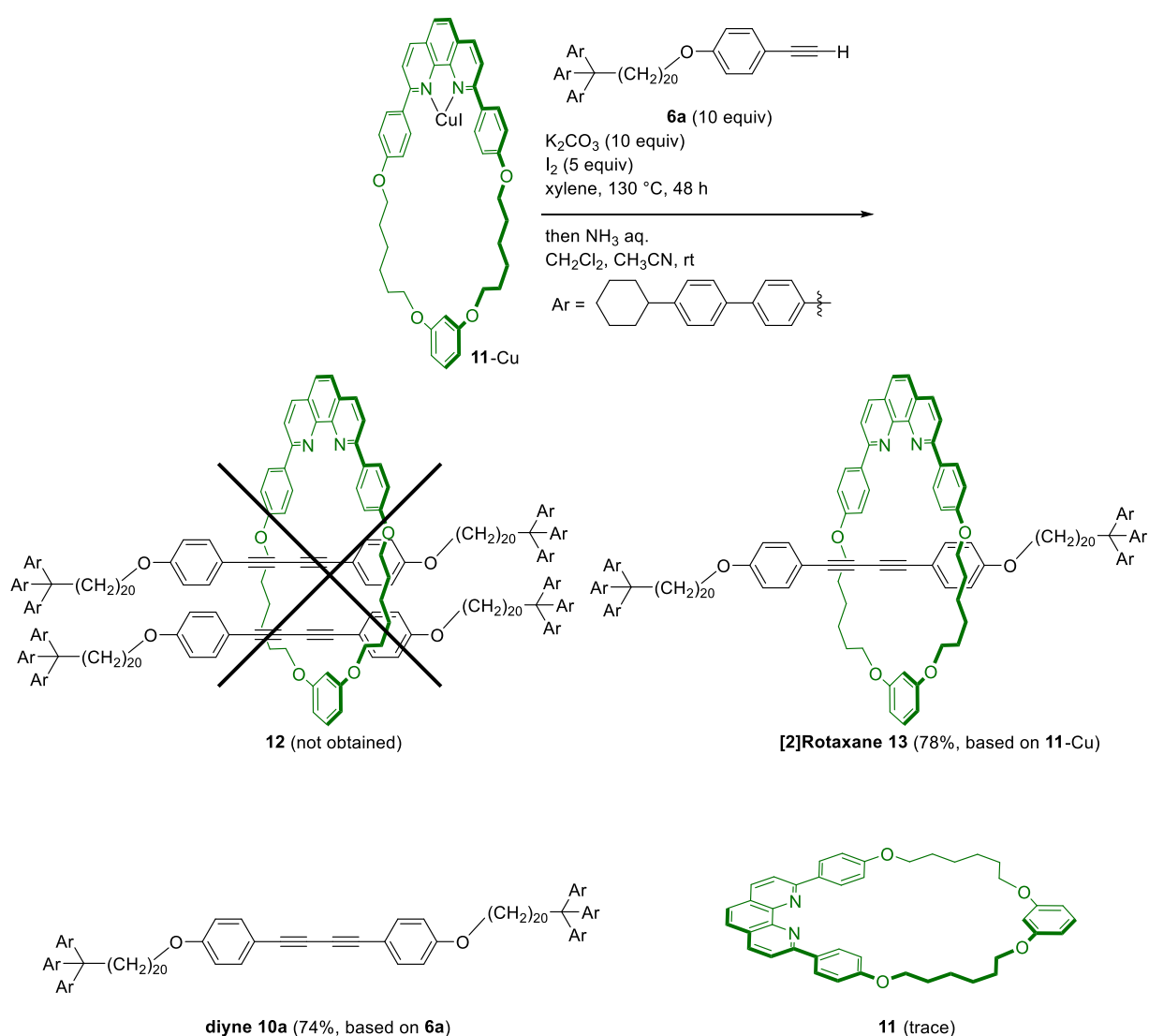
Entry	6	n	Yield of 8 (%) ^[a]	Yield of 9 (%) ^[a]	Recovery of 7 (%) ^[a]
1	6a	20	63 (8a)	9 (9a)	trace
2	6b	15	70 (8b)	trace (9b)	trace
3	6c ^[b]	6	15 (8c)	trace (9c)	trace

[a] Based on **7-Cu**. [b] A mixture of unidentified phenanthroline derivatives was isolated.

6c を用いた際には[2]ロタキサン **9c** と脱メタル化された環 **7** がほとんど回収されず、構造不明のフェナントロリン由来と思われる化合物が得られており (**6a**、**6b** の場合でも少量得られている)、このため **8a**、**9a**、**7** の回収率が低下していると思われる。デスリッピング等によるロタキサンの分解なども考えられるが、生成した[3]ロタキサンを反応条件下 130℃で 48 時間加熱したところ、分解と見られる変化は 10%以下であった。[3]ロタキサンが生成する反応速度が低いために[2]ロタキサンのデスリッピングが優先して進行した可能性も考えられ、当研究室では以前に今回と同じトリス (シクロヘキシルビフェニル) ストッパーを用いた[2]ロタキサンのデスリッピングによる半減期がテトラクロロエタン溶媒下 130℃では 35 時間であったと報告している (Table 1)¹⁵。しかし今回の条件では系中に存在するのは[2]ロタキサン—銅錯体であるため実質的な環サイズが小さくなり、デスリッピングは前述の検討よりも進行しにくいものと考えられる。

続いて、より小さいサイズの環を用いて[3]ロタキサン合成を試みた (Scheme 6)。33 員環の大環状フェナントロリン銅錯体に対して軸前駆体 **6a** を 10 当量反応させたところ、[3]ロタキサンは得られず[2]ロタキサンが収率 78%で得られるのみであり、[3]ロタキサン合成には十分な大きさの環が必要であることがわかる。

以上の結果を Figure 3 にまとめる。十分な環のサイズと軸の長さがあれば[2]ロタキサン銅錯体に対して軸前駆体のカップリングはスムーズに進行して[3]ロタキサンを与えるが (Figure 3-a)、短い軸前駆体を用いると[2]ロタキサン銅錯体に対して二本目の軸を導入する際にストッパー同士の立体障害によってカップリング反応が阻害され、収率が低下してしまう (Figure 3-b)。環についても十分なサイズがなければ二本目の軸を導入する空間を確保できないため、[3]ロタキサンは合成できない (Figure 3-c)。



Scheme 6. Synthesis of Rotaxane with a Smaller Ring.

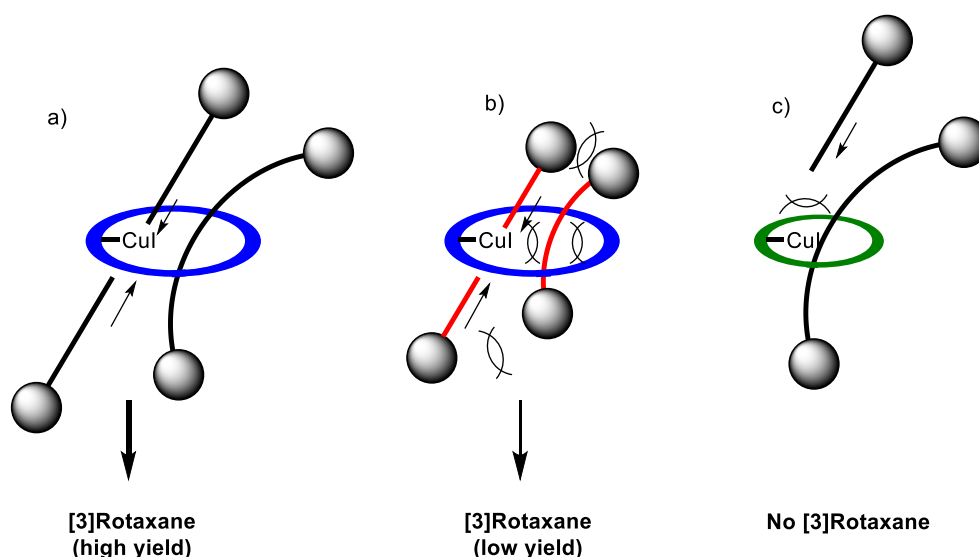


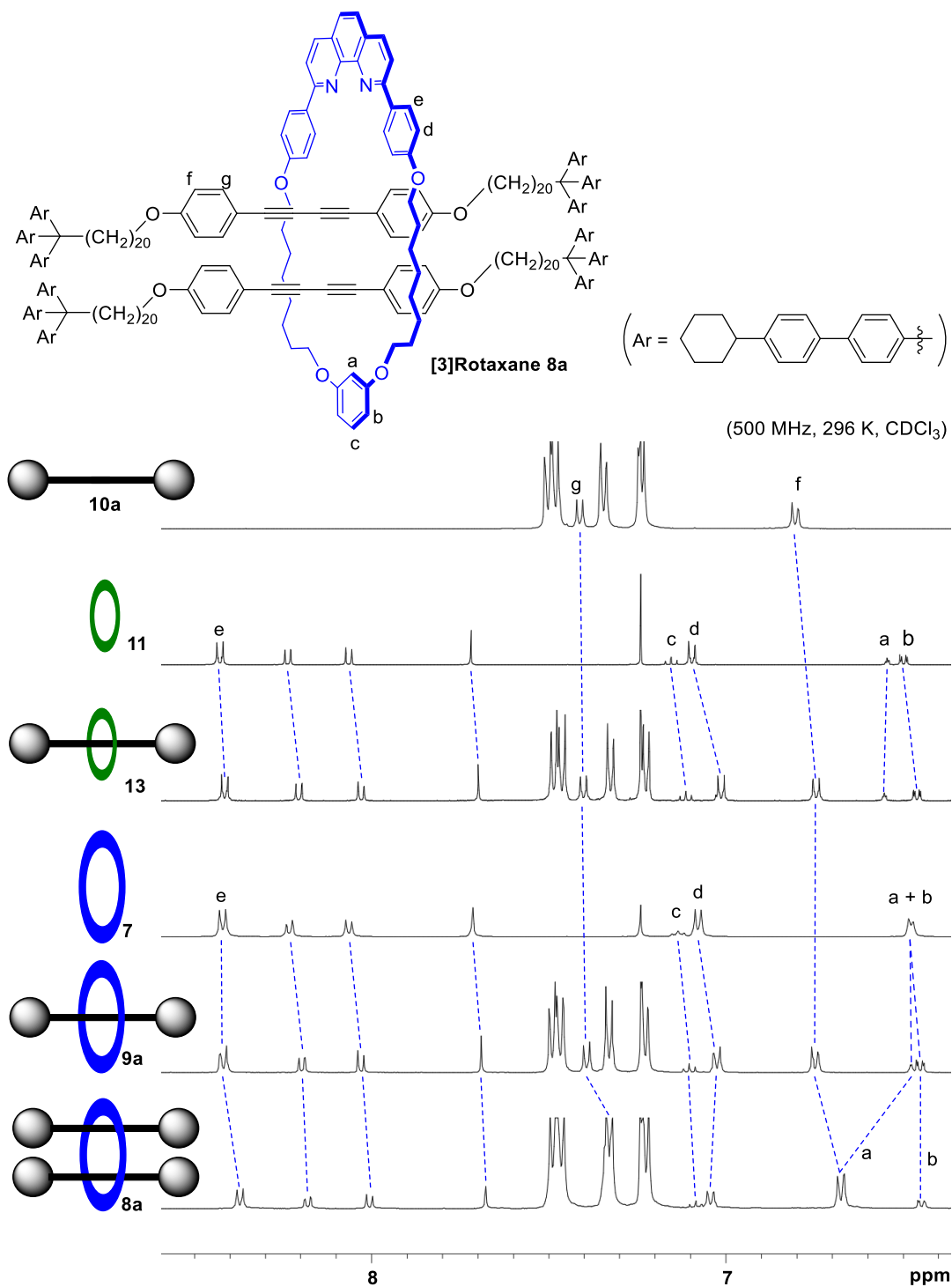
Figure 3. a) The Reaction of the 20-methylene Chain Axle Precursor **6a** and 37-membered Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex **7-Cu**. b) The Reaction of the 6-methylene Chain Axle Precursor **6c** and **7-Cu**. c) The Reaction of **6a** and 33-membered Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex **11-Cu**.

(Synthesis of [3]Rotaxanes that Utilize the Catalytic Activity of a Macrocyclic Phenanthroline-Cu Complex: Remarkable Effect of the Length of the Axle Precursor. Yamashita, Y.; Mutoh, Y.; Yamasaki, R.; Kasama, T.; Saito, S. *Chemistry—A European Journal*, Vol. 21, issue. 5. Copyright © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

1-2-3. ロタキサンの ^1H NMR スペクトル

[2]および[3]ロタキサンの構造は MALDI-TOF MS および ^1H , ^{13}C NMR により確認された。得られたロタキサンおよび関連する化合物の ^1H NMR スペクトルを Table 4 に示す。33 員環の大環状フェナントロリン **11** が [2]ロタキサン **13** へと変換されると多くの芳香環のプロトンは 0.03–0.08 ppm 程度高磁場シフトしているが、環の内側を向いている a のプロトンは低磁場側へとシフトしている。一方で 37 員環の大環状フェナントロリン **7** が [2]ロタキサン **9a** へ変換された場合は、a のプロトンはほとんどシフトせず、その他のプロトンのケミカルシフトの変化量も 33 員環の時よりも比較的小さいものであった。ロタキサンを形成することで多くの芳香環プロトンが高磁場シフトしたことは、当研究室でこれまで合成してきたロタキサンと同様の傾向であるが^{18a}、環サイズが大きいために環コンポーネント **7** と軸コンポーネント **10a** が相互に及ぼす影響はあまり大きくなく、そのためケミカルシフトの変化量が以前よりも小さくなっている。[2]ロタキサン **9a** と [3]ロタキサン **8a** のスペクトルを比較すると多くのプロトンのピークで高磁場側へのシフトが見られている。その中で a のプロトンは低磁場側へ 0.20 ppm、f、g のプロトンは高磁場側へ 0.06–0.07 ppm と比較的大きなケミカルシフトの変化を示しており、これは環内部に存在している a、f、g のプロトンが、環内部の軸が二本になった影響を大きく受けているためであると推測される。逆に環の外側を向いている b、c のプロトンは環内部が混み合う影響をあまり受けないためほとんど変化していない。

Table 4. Comparison of the ^1H NMR Chemical Shifts of the Rotaxanes and Related Compounds.



Entry	Compound	Chemical Shift [ppm]						
		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f	H_g
1	axle 10a	-	-	-	-	-	6.80	7.41
2	Ring 11	6.54	6.50	7.16	7.10	8.43	-	-
3	[2]Rotaxane 13	6.57	6.47	7.12	7.02	8.42	6.75	7.41
4	Ring 7	6.48	6.48	7.13	7.08	8.42	-	-
5	[2]Rotaxane 9a	6.48	6.45	7.10	7.02	8.42	6.75	7.39
6	[3]Rotaxane 8a	6.68	6.45	7.08	7.04	8.37	6.68	7.33

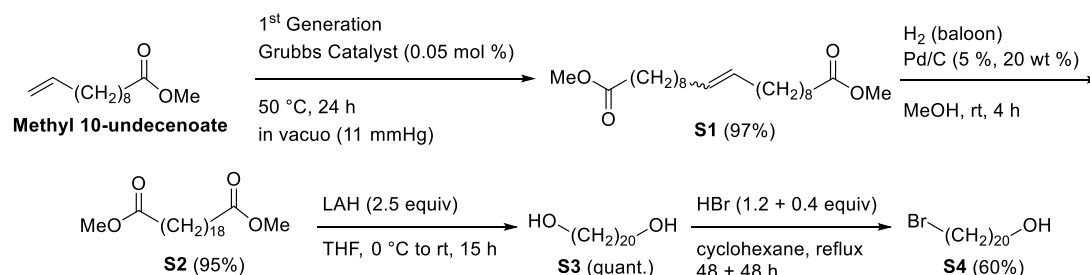
1-3. Conclusion

大環状フェナントロリンー銅錯体の触媒活性を利用することで一つの環コンポーネントに対して二本の軸コンポーネントが貫通した構造の[3]ロタキサンの合成を行い、[3]ロタキサンの合成において軸コンポーネントの長さや環コンポーネントのサイズが重要な要素であることを見出した。また各種のロタキサンの ^1H NMR を比較することで環のサイズや軸コンポーネントが二本になることによる影響についても確認した。本研究は複雑なインターロック化合物の合成における各コンポーネントの構造の重要性に焦点をあてるものである。

1-4. Experimental Section

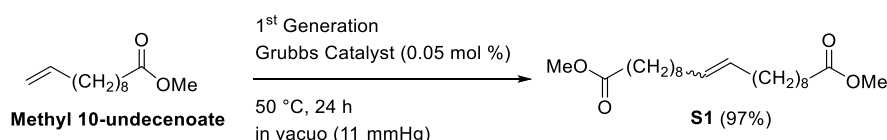
General Information. Reagents were commercially available and used without further purification unless otherwise noted. NMR spectra were recorded using a JEOL JNM EX-300L FT NMR SYSTEM (300 MHz), a JEOL JNM LA 500 FT NMR SYSEM (500 MHz), and a Bruker Avance DPX-300 (300 MHz). Chemical shifts were reported in delta units (δ) relative to chloroform-*d* (7.24 ppm for ^1H NMR and 77.0 ppm for ^{13}C NMR). Multiplicity is indicated by s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quint (quintet) or m (multiplet). Coupling constants, *J*, are reported in Hz. IR spectra were recorded on a HORIBA FT-710 (FT-IR). Elemental analysis was measured by a YANACO CHN-recorder MT-6. High-resolution mass spectra (HR-MS) were measured by a Bruker Daltonics ultrafleXtreme in an α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (10 mg/mL in MeOH) as a matrix (MALDI-TOF ultrafleXtreme) or a Bruker Daltonics autoflex speed in a Diothranol (20 mg/mL in CHCl_3) as a matrix (MALDI-TOF autoflex speed). A JSI LC-918 was used for a GPC separation. Thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck silica gel 60F-254 plates. Column chromatography was performed using Kanto Chemical silica gel 60N (spherical, neutral 63-210 μm).

Preparation of Bromoalcohols.



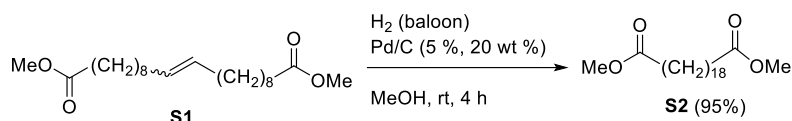
Scheme S1. Preparation of 20-Bromoeicosan-1-ol (S4).

Dimethyl icos-10-enedioate (S1).



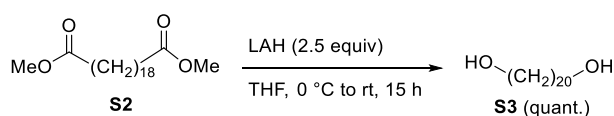
The general procedure and the analytical data were reported in the reference²¹. Methyl 10-undecenoate was purified by distillation prior to use. Methyl 10-undecenoate (45.3 g, 228 mmol) was added 1st generation Grubbs catalyst (95.5 mg, 0.116 mmol, 0.05 mol %) and the mixture was stirred at 50 °C under reduced pressure (11 mmHg). The product was used for next reaction without further purification (97% conversion by ^1H NMR).

Dimethyl icosane dioate (**S2**).



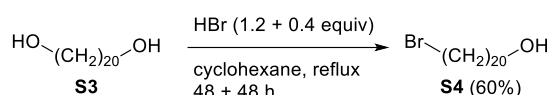
The general procedure and the analytical data were reported in the reference²². To a mixture of dimethyl icos-10-enedioate **S1** (56.6 g, 154 mmol) in MeOH (300 mL) was added Pd/C (11.3 g, 20 wt % of **S1**) and the mixture was stirred at room temperature under hydrogen atmosphere (balloon) for 4 h. The catalyst was then filtered off with hot CHCl₃ and the solvent was removed at reduced pressure to afford **S2** (53.8 g, 145 mmol, 95%) as a white solid.

1,20-Eicosane diol (**S3**).

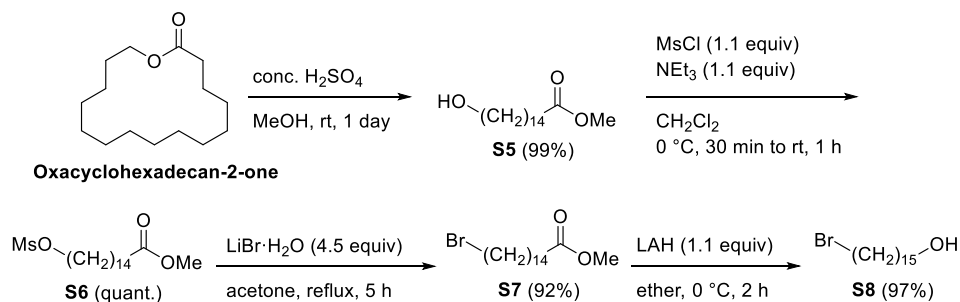


The general procedure and the analytical data were reported in the reference²³. To a suspension of lithium aluminum hydride (13.8 g, 363 mmol) in dry-THF (600 mL) was added dimethyl icosane dioate **S2** (53.8 g, 145 mmol) at 0 °C and the mixture was stirred at 0 °C to room temperature for 15 h. To the stirred solution was added dropwise water (14 mL), 15% NaOH (aq.) (14 mL) and water (52 mL) sequentially and the mixture was filtered through celite with hot CHCl₃. The solvent was evaporated to afford **S3** (45.5 g, 145 mmol, quant.) as a white solid.

20-Bromoicosan-1-ol (**S4**).

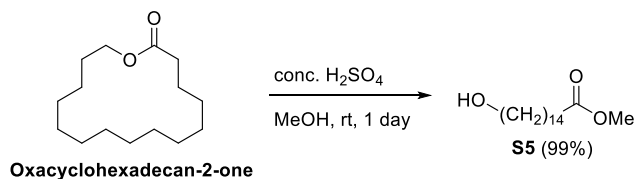


The general procedure and the analytical data were reported in the reference.²⁴ To a solution of 1,20-eicosane diol **S3** (11 g, 35 mmol) in cyclohexane (110 mL) was added 47% HBr (aq.) (4.9 mL, 43 mmol) and the mixture was stirred at reflux for 48 h. Then further HBr (1.6 mL, 14 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at reflux for another 48 h. The reaction mixture was allowed to cool to rt and 4 mL of 1M NaOH and 50 mL of H₂O was added. The aqueous layer was extracted with hot CHCl₃ and the combined organic layer was evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane as the eluent to remove the dibromide, then CH₂Cl₂ as the eluent to afford **S4** (7.9 g, 21 mmol, 60%) as a white solid.



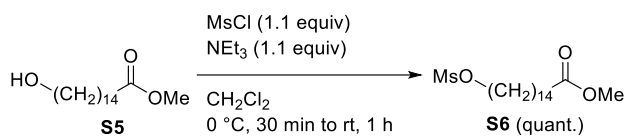
Scheme S2. Preparation of 15-Bromopentadecan-1-ol (**S8**).

Methyl 15-hydroxypentadecanoate (**S5**).



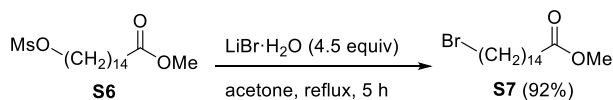
The general procedure²⁵ and the analytical data²⁶ were reported in the reference. To a solution of oxacyclohexadecan-2-one (0.2 g, 0.8 mmol) in MeOH (1 mL) was added conc. H₂SO₄ (0.01 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 1 day. After removing the solvent, the residue was extracted with Et₂O. The solution was washed with saturated NaHCO₃ and brine, and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated to afford **S5** (0.2 g, 0.8 mmol, 99%) as a colorless crystal.

Methyl 15-((methylsulfonyl)oxy)pentadecanoate (**S6**).



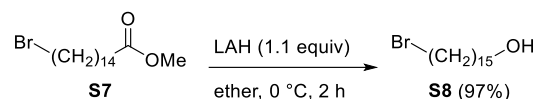
The general procedure²⁷ and the analytical data²⁶ were reported in the reference.

Methyl 15-bromopentadecanoate (**S7**).



The analytical data was reported in the reference.²⁸ A solution of methyl 15-((methylsulfonyl)oxy)pentadecanoate **S6** (0.5 g, 1.4 mmol) and lithium bromide (0.66 g, 6.3 mmol) in anhydrous acetone (24 mL) was stirred at reflux for 5 h. After removing the solvent, the residue was extracted with CH₂Cl₂, washed with brine, and dried over MgSO₄. The crude product was purified by silica gel column chromatography using hexane-ether (20/1) as the eluent to afford **S7** (0.4 g, 1.3 mmol, 92%) as a white solid.

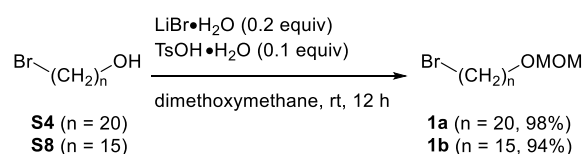
15-Bromopentadecan-1-ol (S8).



The general procedure and the analytical data were reported in the reference.²⁹ To a suspension of lithium aluminum hydride (1.0 g, 27 mmol) in dry-ether (54 mL) was added methyl 15-bromopentadecanoate **S7** (8.3 g, 25 mmol) in dry-ether (25 mL) dropwise for 30 min at 0 °C and the mixture was stirred at 0 °C for 2 h. To a reaction mixture was added MeOH (0.5 mL) and 2M HCl (54 mL) at 0 °C, extracted with ether, washed with 2M HCl and saturated NaHCO₃, and dried over MgSO₄. The crude product was purified by silica gel column chromatography using hexane-ethyl acetate (8/1) as the eluent to afford **S8** (7.3 g, 24 mmol, 97%) as a white solid.

Synthesis of Terminal Alkynes with a Bulky Blocking group.

1-Bromo-20-(methoxymethoxy)icosane (1a). A representative procedure (procedure A).



The mixture of 20-bromoicosan-1-ol **S4** (7.9 g, 21 mmol), lithium bromide (0.45 g, 4.3 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.44 mg, 2.3 mmol) was added in dimethoxymethane (90 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ and the combined organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane-ethyl acetate (15/1) as the eluent to afford **1a** (8.7 g, 21 mmol, 98%) as a white solid.

white solid; mp 37.0-37.8 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.60 (s, 2H), 3.49 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.38 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.34 (s, 3H), 1.83 (quint, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.51-1.64 (m, 2H), 1.18-1.47 (m, 32H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 96.4, 67.9, 55.1, 34.0, 32.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 28.8, 28.2, 26.2; IR (KBr): 2924, 2854, 2769, 1466, 1211, 1149, 1110, 1041, 926, 725, 648, 563 cm⁻¹; Anal. Calcd for C₂₂H₄₅BrO₂: C, 62.69; H, 10.76. Found: C, 62.47; H, 10.74.

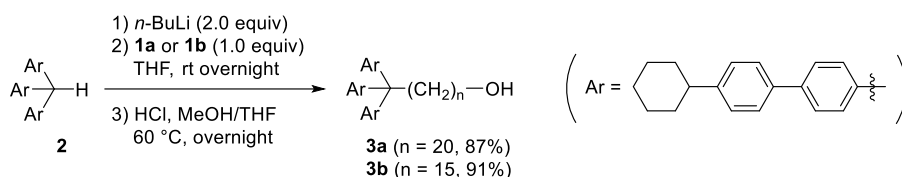
1-Bromo-15-(methoxymethoxy)pentadecane (1b).

According to the procedure A, 15-bromopentadecan-1-ol **S8** (7.2 g, 23 mmol) was used. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane-ethyl acetate (15/1) as the eluent to afford **1b** (7.6 g, 22 mmol,

94%) as a colorless oil.

colorless oil; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4.58 (s, 2H), 3.48 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.37 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 3.32 (s, 3H), 1.81 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.55 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.18-1.35 (m, 22H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 96.4, 67.8, 55.0, 3.9, 32.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 28.7, 28.1, 26.2; IR (KBr): 2924, 2854, 2769, 1466, 1219, 1149, 1111, 1049, 918, 725, 648, 563 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BrO}_2$: C, 58.11; H, 10.04. Found: C, 58.25; H, 10.22.

21,21,21-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)henicosan-1-ol (3a). A representative procedure (procedure B).



To a solution of tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methane¹⁵ **2** (13 g, 18 mmol) in dry THF (80 mL) was added 1.6 M *n*-BuLi (22 mL, 36 mmol) with stirring at room temperature under Ar atmosphere. To the resulting blue suspension was added 1-bromo-20-(methoxymethoxy)icosane **1a** (8.1 g, 21 mmol) at room temperature. After 24 h, the reaction mixture was diluted with MeOH (160 mL) and added conc. HCl (16 mL). Then the mixture was heated to 60 °C and stirred for overnight. The mixture was added water, extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 , and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane-ethyl acetate (8/1) as the eluent to afford **3a** (15 g, 15 mmol, 87%) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.25 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 3.62 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.45-2.69 (m, 5H), 1.69-2.01 (m, 15H), 1.00-1.63 (m, 51H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 129.6, 127.2, 126.8, 126.2, 63.1, 56.0, 44.2, 40.5, 34.4, 32.8, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 26.9, 26.2, 25.7, 25.7; IR (KBr): 3348, 3024, 2924, 2846, 1496, 1450, 1003, 779, 532 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{75}\text{H}_{98}\text{O}$: C, 88.70; H, 9.73. Found: C, 88.74; H, 9.63.

16,16,16-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)hexadecan-1-ol (3b).

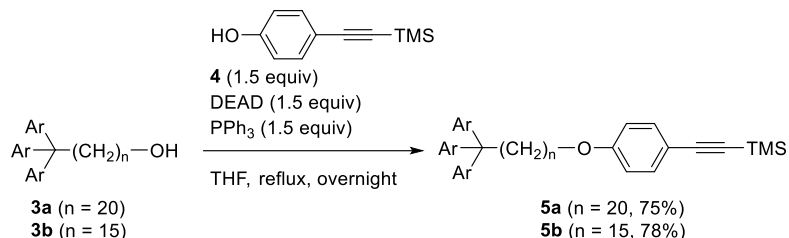
According to the procedure B, to a solution of **2** (2.0 g, 2.8 mmol) in dry THF (14 mL) was added *n*-BuLi (3.4 mL, 5.6 mmol) under Ar atmosphere. To the resulting blue suspension was added 1-bromo-15-(methoxymethoxy)pentadecane **1b** (0.99 g, 2.8 mmol) and stirred at room temperature. **3b** was obtained in 91% yield (2.41g, 2.5 mmol) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 3.61 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.45-2.64 (m, 5H), 1.69-1.94 (m, 15H), 1.08-1.58

(m, 41H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 129.6, 127.2, 126.8, 126.2, 63.1, 56.0, 44.2, 34.4, 32.8, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 26.9, 26.2, 25.7; IR (KBr): 3394, 3024, 2924, 2854, 1496, 1450, 1003, 818, 779, 532 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{88}\text{O}$: C, 88.93; H, 9.38. Found: C, 88.68; H, 9.64.

21,21,21-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynyltrimethylsilylphenoxy)henicosane (5a).

A representative procedure (procedure C).



To a solution of 2-(4-hydroxyphenyl)-1-trimethylsilylacetylene **4**¹⁷ (0.59 g, 3.1 mmol) and PPh_3 (0.81 g, 3.1 mmol) in dry THF (6 mL) was added a solution of 21,21,21-tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)henicosan-1-ol **3a** (2.1 g, 2.1 mmol) and 2.2 M diethyl azodicarboxylate (1.4 mL, 3.1 mmol) in dry THF (6 mL) and the solution was stirred at reflux under Ar atmosphere for one night. The solvent was removed in vacuo and the residue was purified by silica gel column chromatography using hexane- CH_2Cl_2 (10/1) as the eluent to afford **5a** (1.8 g, 1.5 mmol, 75%) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.36 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 6.78 (dt, $J = 9.0$, 2.4 Hz, 2H), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.44-2.66 (m, 5H), 1.68-1.97 (m, 17H), 1.06-1.51 (m, 49H), 0.22 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.3, 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 133.4, 129.6, 127.1, 126.8, 126.2, 115.0, 114.3, 105.3, 92.2, 68.0, 56.0, 44.2, 40.6, 34.4, 30.5, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 26.9, 26.2, 26.0, 25.7; IR (KBr): 3023, 2924, 2854, 2152, 1604, 1504, 1450, 1250, 1003, 864, 841, 818, 540 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{110}\text{OSi}$: C, 86.96; H, 9.33. Found: C, 86.77; H, 9.21.

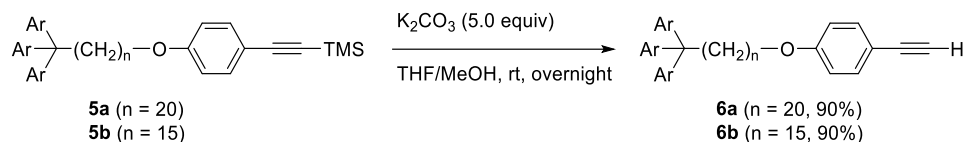
16,16,16-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynyltrimethylsilylphenoxy)henicosane (5b).

According to the procedure C, to a solution of **4** (0.73g, 3.8 mmol) and PPh_3 (1.1 g, 4.2 mmol) in dry THF (10 mL) was added a solution of 16,16,16-tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)hexadecan-1-ol **3b** (2.4 g, 2.6 mmol) and diethyl azodicarboxylate (1.9 mL, 4.2 mmol) in dry THF (10 mL) and stirred at reflux. **5b** was obtained in 75% yield (2.22 g, 2.0 mmol) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.36 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 6.77 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.45-2.65 (m, 5H), 1.68-1.94 (m, 17H), 1.09-1.48 (m, 39H), 0.22 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.3, 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 133.4, 129.6, 127.2, 126.8, 126.2, 115.0, 114.3, 105.3, 92.2, 68.0, 56.0, 44.2, 40.6, 34.4, 30.5, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.2, 26.9, 26.2, 26.0, 25.7; IR (KBr): 3433, 3024, 2924, 2854, 1604, 1496, 1450, 1250, 1003, 864, 841, 818, 779, 540 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{OSi}$: C, 87.04; H, 9.02.

Found: C, 87.12; H, 9.27.

21,21,21-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynylphenoxy)henicosane (6a). A representative procedure (procedure D).



The mixture of 21,21,21-tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynyltrimethylsilylphenoxy)henicosane **5a** (1.3 g, 1.1 mmol) and K_2CO_3 (0.73 g, 5.3 mmol) in dry-THF (5 mL) and MeOH (10 mL) was stirred at room temperature for overnight. The solution was filtered to remove K_2CO_3 and the solvent was removed in vacuo. The residue was added water, extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 , and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography using hexane- CH_2Cl_2 (8/1) as the eluent to afford **6a** (1.1 g, 0.99 mmol, 90%) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.39 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 6.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.92 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.97 (s, 1H), 2.41-2.67 (m, 5H), 1.68-1.97 (m, 17H), 1.07-1.48 (m, 49H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.5, 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 133.5, 129.6, 127.2, 126.8, 126.2, 114.4, 113.9, 83.8, 75.6, 68.0, 56.0, 44.2, 40.5, 34.4, 30.5, 29.7, 29.6, 29.4, 29.2, 26.9, 26.2, 26.0, 25.7; IR (KBr): 3309, 3294, 3024, 2924, 2854, 1604, 1496, 1466, 1450, 1250, 818, 640, 532 cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{83}\text{H}_{102}\text{O}$: C, 89.35; H, 9.21. Found: C, 89.39; H, 9.26.

16,16,16-Tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynylphenoxy)henicosane (6b).

According to the procedure D, 16,16,16-tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynyltrimethylsilylphenoxy)henicosane **5b** (0.19 g, 0.17 mmol) and K_2CO_3 (0.12 g, 0.89 mmol) in dry-THF (0.8 mL) and MeOH (1.5 mL) was stirred at room temperature. **6b** was obtained in 90% yield (0.16 mg, 0.16 mmol) as a white amorphous.

white amorphous; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (d, $J = 7.8$ Hz, 6H), 7.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.41 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 7.26 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H), 6.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.98 (s, 1H), 2.47-2.69 (m, 5H), 1.70-1.98 (m, 17H), 1.10-1.50 (m, 39H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.5, 147.0, 146.4, 138.4, 138.2, 133.5, 129.6, 127.1, 126.8, 126.2, 114.4, 113.9, 83.8, 75.6, 68.0, 56.0, 44.2, 40.5, 34.4, 30.5, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 26.9, 26.2, 26.0, 25.7; IR (KBr): 3309, 3286, 3024, 2924, 2854, 1604, 1496, 1466, 1450, 1250, 818, 532 cm^{-1} ; HR-MS (FAB); Calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{92}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$). 1045.7221. Found; 1045.7222.

Synthesis of [3]Rotaxane 8 and [2]Rotaxane 9

A mixture of 21,21,21-tris(4'-cyclohexyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-(4-ethynylphenoxy)henicosane **6a** (89.3 mg, 0.080 mmol), macrocyclic phenanthroline-CuI complex **7-Cu** (17.7 mg, 0.020 mmol), ^{14a} K₂CO₃ (16.6 mg, 0.120 mmol) and I₂ (10.3 mg, 0.040 mmol) in dry xylene (1 mL) under Ar atmosphere was stirred at 130 °C for 2 days. The solution was cooled to room temperature and CH₂Cl₂ (1.5 mL), CH₃CN (3.5 mL) and NH₃ (aq.) (1.7 mL) was added. After stirring at room temperature for overnight, the solution was extracted with CH₂Cl₂ and the combined organic layer was washed with water and brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane-CH₂Cl₂ (5/1 → 1/1)) and GPC to afford **8a** (21.1 mg, 0.004 mmol, 21%) and **9a** (32.2 mg, 0.011 mmol, 55%) as yellow amorphous.

[3]Rotaxane (8a).

yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.33 (d, *J* = 8.5 Hz, 32H), 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.08 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 6.68 (d, *J* = 9.0 Hz, 9H), 6.45 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.95 (t, *J* = 6.8 Hz, 8H), 3.78 (t, *J* = 6.8 Hz, 8H), 2.44-2.63 (m, 20H), 1.59-1.95 (m, 76H), 1.07-1.49 (m, 212H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 160.6, 160.5, 159.7, 156.6, 147.0, 146.4, 146.3, 138.4, 138.2, 136.6, 134.0, 132.0, 129.8, 129.6, 129.0, 127.5, 127.2, 126.8, 126.2, 125.6, 119.4, 114.7, 114.6, 113.7, 107.2, 101.1, 81.7, 73.6, 68.1, 68.1, 68.0, 56.0, 44.2, 40.6, 34.4, 30.5, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 26.9, 26.2, 26.0, 25.9, 25.7; IR (KBr): 3024, 2924, 2846, 1597, 1496, 1466, 1450, 1288, 1242, 1173, 1003, 810, 532 cm⁻¹; HR-MS (MALDI-TOF ultrafleXtreme): Calcd. for C₃₇₈H₄₅₄N₂O₈ ([M+H]⁺) 5150.5253; Found 5150.5047.

[3]Rotaxane (8b).

yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.47 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.33 (d, *J* = 8.5 Hz, 32H), 7.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 24H), 7.09 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 6.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 9H), 6.46 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 2H), 3.95 (q, *J* = 6.5 Hz, 8H), 3.77 (t, *J* = 6.7 Hz, 8H), 2.46-2.64 (m, 20H), 1.57-1.94 (m, 76H), 1.07-1.50 (m, 172H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 160.5, 160.4, 159.7, 156.6, 147.0, 146.4, 146.2, 138.3, 138.2, 136.6, 134.0, 131.9, 129.7, 129.6, 129.0, 127.5, 127.1, 126.8, 126.2, 125.5, 119.4, 114.7, 114.5, 113.6, 107.2, 100.9, 81.6, 73.5, 68.1, 68.0, 67.9, 56.0, 44.2, 40.5, 34.4, 30.5, 30.5, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.2, 27.0, 26.9, 26.2, 26.1, 26.0, 25.7, 25.7; IR (KBr): 3024, 2924, 2846, 1604, 1496, 1466, 1450, 1288, 1250, 1173, 1003, 810, 532 cm⁻¹; HR-MS (FAB); Calcd. for C₃₅₈H₄₁₄N₂O₈ ([M+H]⁺) 4870.2123; Found 4870.2403.

[3]Rotaxane (8c).

yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.34 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.96 (d, *J*

= 8.0 Hz, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.45 (m, 48H), 7.27 (t, J = 6.9 Hz, 32H), 7.20 (d, J = 8.0 Hz, 24H), 7.06 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 6.65 (s, 1H), 6.60 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 6.42 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 2H), 3.90 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 3.86 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 3.67 (t, J = 6.6 Hz, 8H), 2.45-2.54 (m, 20H), 1.64-1.91 (m, 76H), 1.04-1.47 (m, 100H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 160.5, 160.4, 159.6, 156.6, 147.0, 146.3, 146.2, 138.3, 138.1, 136.6, 134.0, 131.8, 129.7, 129.5, 129.0, 127.5, 127.1, 126.8, 126.2, 125.3, 119.4, 114.6, 114.5, 113.5, 107.1, 100.9, 81.7, 73.6, 68.0, 67.9, 67.9, 55.9, 44.2, 40.3, 34.4, 30.2, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.2, 26.9, 26.1, 26.1, 26.0, 25.9, 25.8, 25.7; IR (KBr): 3024, 2924, 2846, 1604, 1496, 1466, 1450, 1288, 1250, 1173, 1003, 810, 532 cm^{-1} ; HR-MS (FAB); Calcd. for $\text{C}_{322}\text{H}_{342}\text{N}_2\text{O}_8$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 4365.6489; Found 4365.6388.

[2]Rotaxane (9b).

yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 8.20 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 12H), 7.49 (d, J = 8.5 Hz, 12H), 7.42 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 7.3 Hz, 12H), 7.25 (d, J = 7.3 Hz, 12H), 7.13 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 6.76 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 6.52 (s, 1H), 6.48 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 3.98 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 3.93 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 3.85 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 2.46-2.68 (m, 10H), 1.56-2.06 (m, 42H), 1.09-1.52 (m, 94H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 160.5, 160.4, 159.8, 156.2, 147.0, 146.4, 146.0, 138.3, 138.2, 136.6, 133.9, 131.8, 129.7, 129.6, 128.9, 127.4, 127.1, 126.8, 126.2, 125.5, 119.0, 114.6, 114.6, 113.6, 106.9, 100.8, 81.4, 73.1, 68.1, 68.0, 67.8, 56.0, 44.2, 40.5, 34.4, 30.5, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.4, 29.3, 29.1, 26.9, 26.1, 26.0, 25.9, 25.8, 25.8; IR (KBr): 3024, 2924, 2854, 1597, 1496, 1466, 1288, 1250, 1173, 1003, 818, 532 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF ultrafleXtreme); Calcd. for $\text{C}_{202}\text{H}_{232}\text{N}_2\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$). 2782.7983; Found 2782.8138.

The spectroscopic data of **9a**, **9c**, **10a**, **13** was identical to the reported data.^{18f}

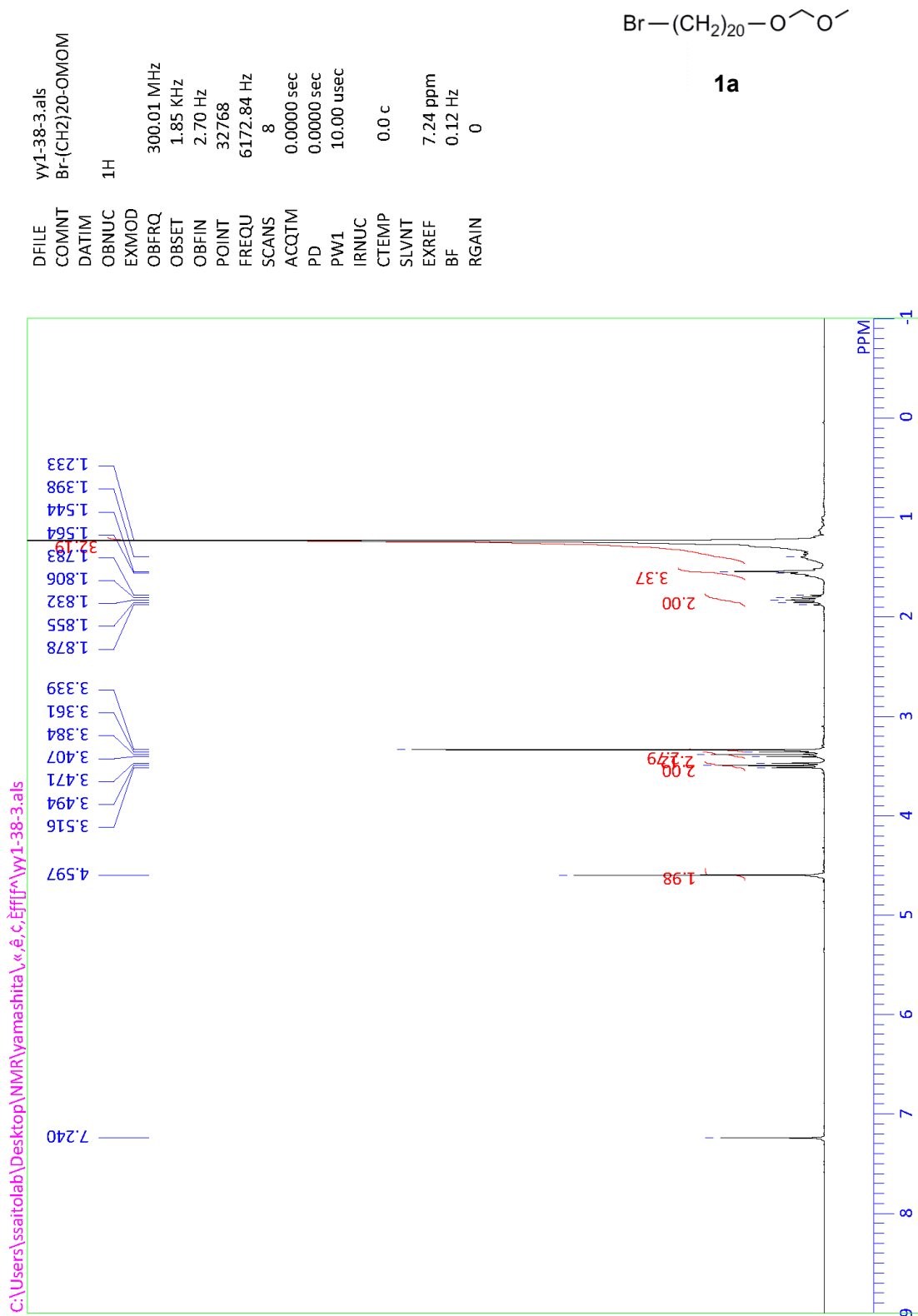
1-5. References

- 1 Yerin, A.; Wilks, E. S.; Moss, G. P.; Harada, A.; Hartshorn, R. M.; Damhus, T.; Brecher, J.; Degtyarenko, K.; Heller, S. R.; Hellwich, K. H.; Hodge, P.; Hutton, A. T.; Leigh, G. J.; Wilson, J.; Kahovec, J.; Jones, R. G.; Lawson, A.; Norlander, E.; Nyitrai, J.; Powell, W. H.; Ansari, F. L.; Do, Y.; Dukoy, I. L.; Hashem, M. A.; Lajunen, L. H. J.; Ogino, H.; Reedijk, J.; Schomburg, D.; Metanowski, W. V.; Favre, H. A.; Eller, G. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2041–2068.
- 2 a) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature*, **1992**, *356*, 325–327. b) Chambron, J.-C.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384. c) Ashton, P. R.; Glink, P. T.; Stoddart, J. F.; Tasker, P. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736. d) Collin, J.-P.; Frey, J.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P.; Tock, C.; Allouche, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5609–5620. e) Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974–6023. f) Joosten, A.; Trolez, Y.; Collin, J.-P.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1802–1809. g) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398–7501. h) Han, X.; Liu, G.; Liu, S. H.; Yin, J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10331–10351. i) Wang, X.-Q.; Li, W.-J.; Wang, W.; Yang, H.-B. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13303–13318.
- 3 a) Chang, S.-Y.; Choi, J. S.; Jeong, K.-S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2687–2697. b) Aricó, F.; Chang, T.; Cantrill, S. J.; Khan, S. I.; Stoddart, J. F. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4655–4666. c) Wu, J.; Leung, K. C.-F.; Stoddart, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2007**, *104*, 17266–17271. d) Yin, J.; Dasgupta, S.; Wu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1712–1715. e) Hu, F.; Huang, J.; Cao, M.; Chen, Z.; Yang, Y.-W.; Liu, S. H.; Yin, J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7712–7720.
- 4 a) Aucagne, V.; Berná, J.; Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Hänni, K. D.; Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Ronaldson, V. E.; Slawin, A. M. Z.; Viterisi, A.; Walker, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950–11963. b) Neal, E. A.; Goldup, S. M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2398–2404. c) Neal, E. A.; Goldup, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12488–12493. d) Lewis, J. E. M.; Winn, J.; Cera, L.; Goldup, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16329–16336.
- 5 Klotz, E. J. F.; Claridge, T. D. W.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *126*, 15374–15375.
- 6 a) Prikhod'ko, A. I.; Durola, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 448–449. b) Durola, F.; Sauvage, J.-P.; Wenger, O. S. *Coordination Chemistry Reviews.* **2010**, *254*, 1748–1759.
- 7 Cheng, H. M.; Leigh, D. A.; Maffei, F.; McGonigal, P. R.; Slawin, A. M. Z.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12298–12303.
- 8 Goldup, S. M.; Leigh, D. A.; McGonigal, P. R.; Ronaldson, V. E.; Slawin, A. M. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 315–320.
- 9 a) Lee, C.-F.; Leigh, D. A.; Pritchard, R. G.; Schultz, D.; Teat, S. J.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Nature* **2009**, *458*, 314–318. b) Zhang, Z.-J.; Zhang, H.-Y.; Wang, H.; Liu, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10834–10838.
- 10 Ackermann, D.; Schmidt, T. L.; Hannam, J. S.; Purohit, C. S.; Heckel, A.; Famulok, M. *Nat. Nanotech.* **2010**, *5*, 436–442.
- 11 Inouye, M.; Hayashi, K.; Yonenaga, Y.; Itou, T.; Fujimoto, K.; Uchida, T.; Iwamura, M.; Nozaki, K. *Angew.*

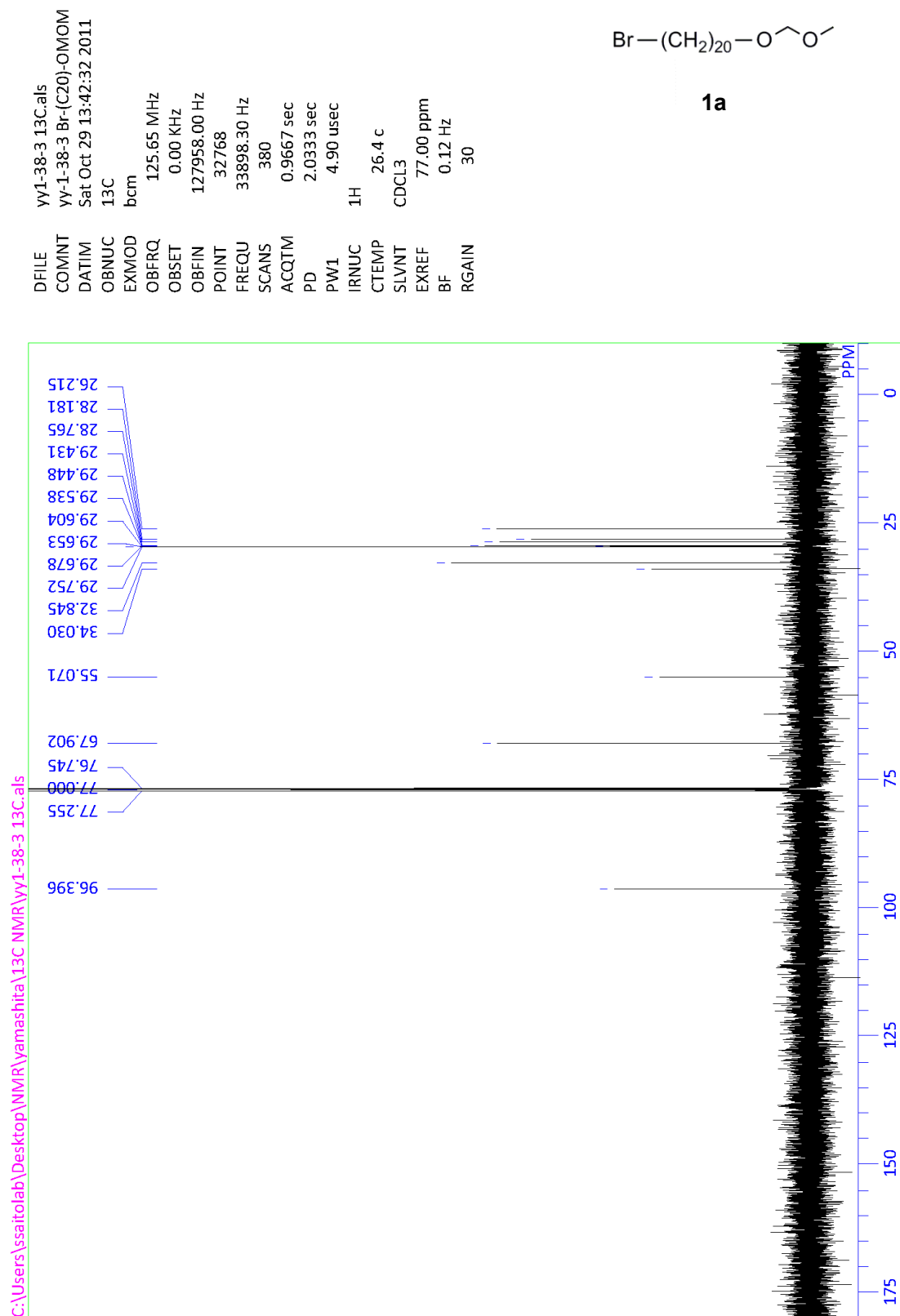
- Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14392–14396.
- 12 Hayashi, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7536–7546.
 - 13 Movsisyan, L. D.; Franz, M.; Hampel, F.; Thompson, A. L.; Tykwinski, R. R.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1366–1376.
 - 14 Danon, J. J.; Leigh, D. A.; McGonigal, P. R.; Ward, J. W.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12643–12647.
 - 15 Saito, S.; Takahashi, E.; Wakatsuki, K.; Inoue, K.; Orikasa, T.; Sakai, K.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3553–3560.
 - 16 a) Lane, A. S.; Leigh, D. A.; Murphy, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092–11093. b) Young, P. G.; Hirose, K.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7899–7906. c) Masai, H.; Terao, J.; Fujihara, T.; Tsuji, Y. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6624–6630. d) Gholami, G.; Zhu, K.; Baggi, G.; Schott, E.; Zarate, X.; Loeb, S. J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7718–7723. e) He, H.; Sevic, E. M.; Williams, D. R. M. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 134905 (1)–134905(7).
 - 17 Mohamed Ahmed, M. S.; Mori, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9977–9982.
 - 18 a) Saito, S.; Takahashi, E.; Nakazono, K. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133–5136. b) Sato, Y.; Yamasaki, R.; Saito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 504–507. c) Weisbach, N.; Baranova, Z.; Gauthier, S.; Reibenspies, J. H.; Gladysz, J. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7562–7564. d) Movsisyan, L. D.; Kondratuk, D. V.; Franz, M.; Thompson, A. L.; Tykwinski, R. R.; Anderson, H. L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3424–3426. e) Hayashi, R.; Wakatsuki, K.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 204–206.
 - 19 a) Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424. b) Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137–171. c) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2357. d) Sindhu, K. S.; Anilkumar, G. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27867–27887.
 - 20 Megiatto Jr., J. D.; Schuster, D. I. *Org. Lett.* **2011**, *7*, 1808–1811.
 - 21 a) Blackwell, H. E.; O'Leary, D. J.; Chatterjee, A. K.; Washenfelder, R. A.; Busmann, D. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58–71. b) Warwel, S.; Demes, C.; Steinke, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1601–1609.
 - 22 Firdaus, M.; Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. R. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7253–7562.
 - 23 For the general procedure, see: Simon, K. A.; Burton, E. A.; Cheng, F.; Varghese, N.; Falcone, E. R.; Wu, L.; Luk, Y.-Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2434–2441. For the analytical data, see: Weber, M. E.; Schlesinger, P. H.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 636–642.
 - 24 For the general procedure, see: Chong, J. M.; Heuft, M. A.; Rabbat, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5837–5838. For the analytical data, see: Beck, A.; Heissler, D.; Duportail, G. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1459–1472.
 - 25 Kai, K.; Takeuchi, J.; Kataoka, T.; Yokoyama, M.; Watanabe, N. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6760–6769.
 - 26 Kamitakahara, H.; Nakatsubo, F. *Cellulose* **2005**, *12*, 209–219.
 - 27 Hang, C. H.; Geutjes, E.; Grotenbreg, G.; Pollington, M. A.; Bijlmakers, J. M.; Ploegh, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2744–2745.
 - 28 Al Dulayymi, J. R.; Baird, M. S.; Roberts, E.; Minnikin, D. E. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11867–11880.
 - 29 For the general procedure, see: Banaszak, E.; Xu, L.; Bardeau, J.; Castanet, A.; Mortier, J. *Tetrahedron*

2009, *65*, 3961–3966. For the analytical data, see: Cimatú, K.; Moore, H. J.; Barriet, D.; Chinwangso, P.; Lee, T. R.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14529–14537.

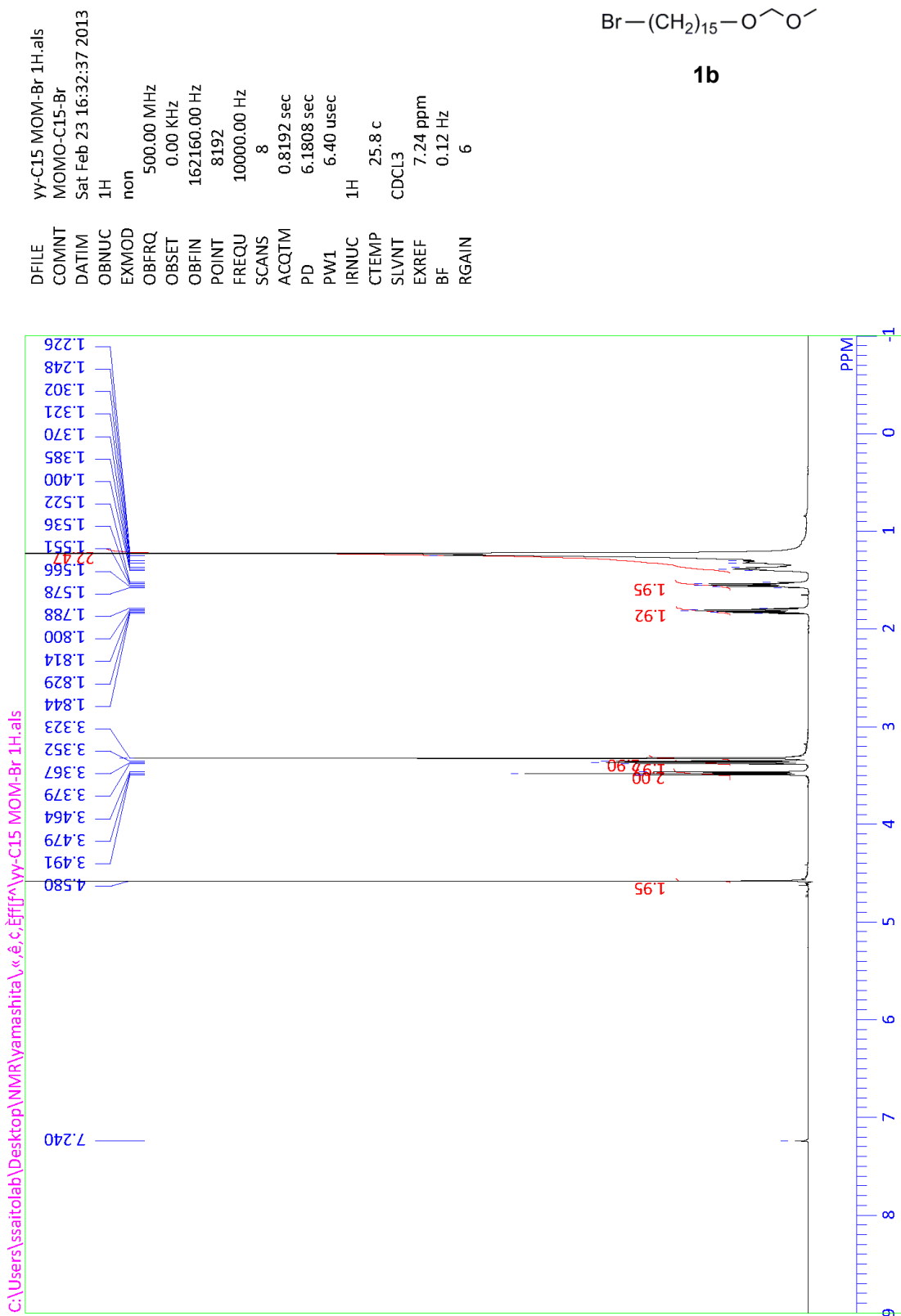
(¹H NMR, 300 MHz)



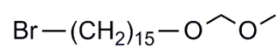
(¹³C NMR, 126 MHz)



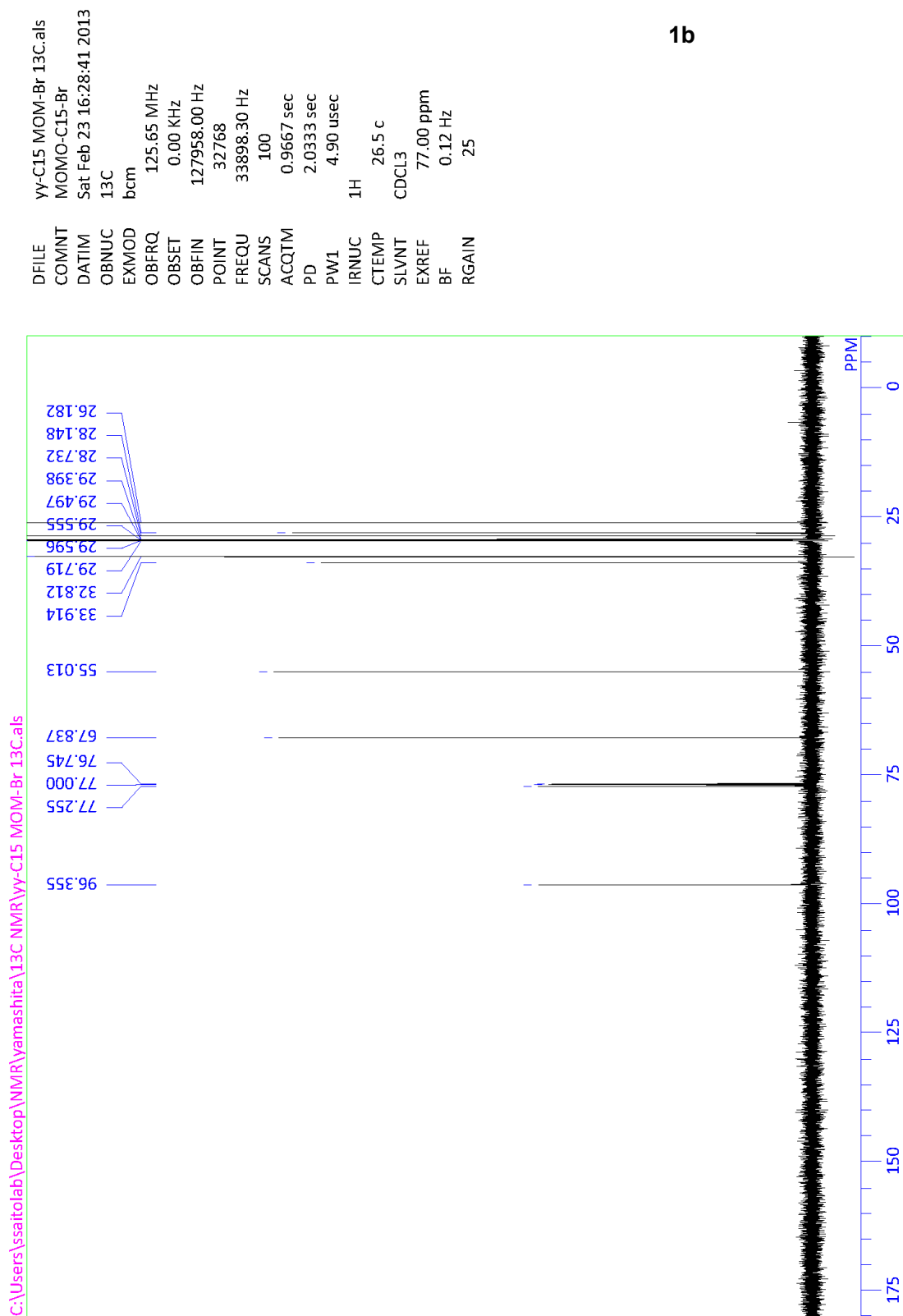
(¹H NMR, 500 MHz)



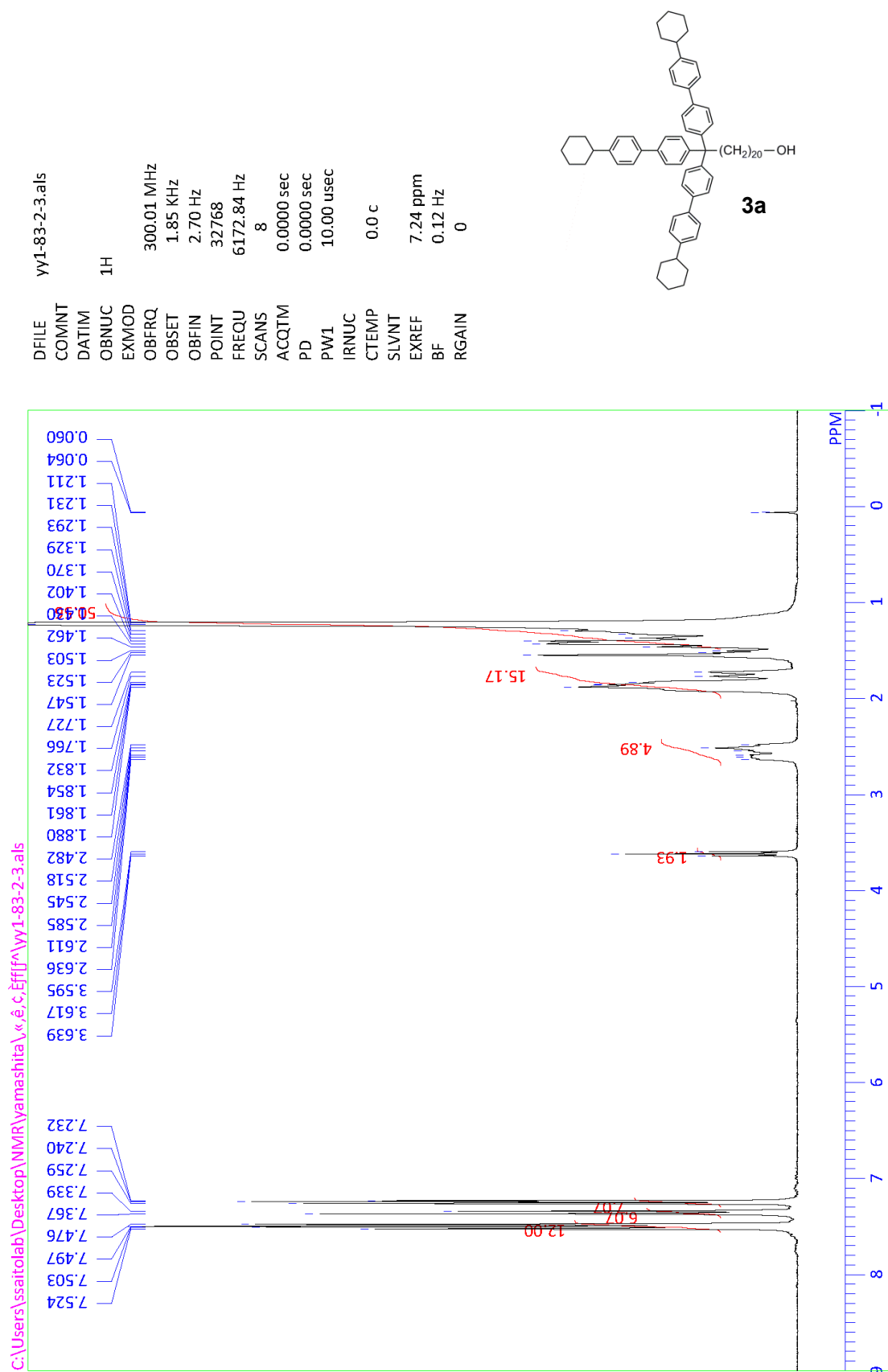
(¹³C NMR, 126 MHz)



1b

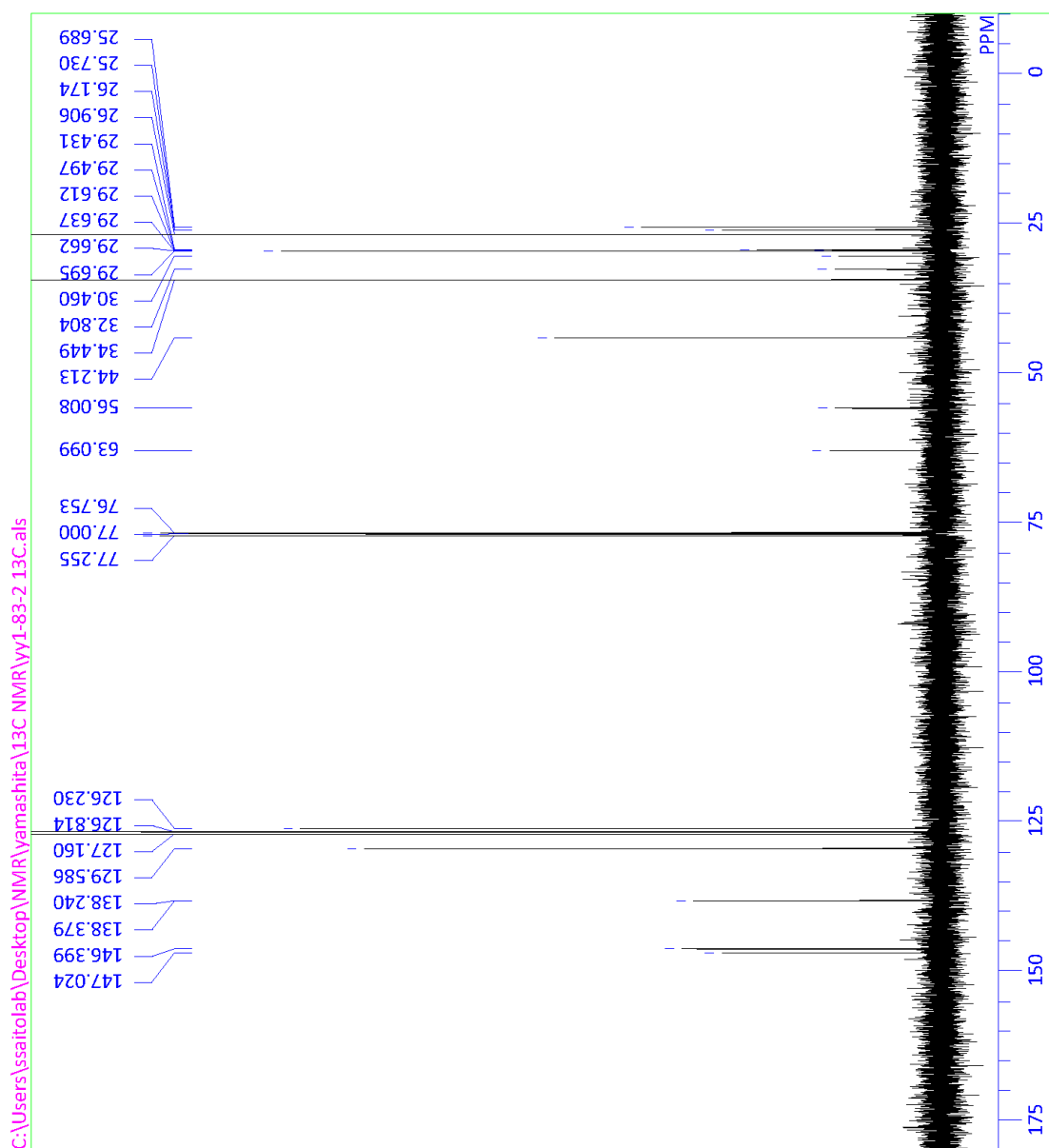
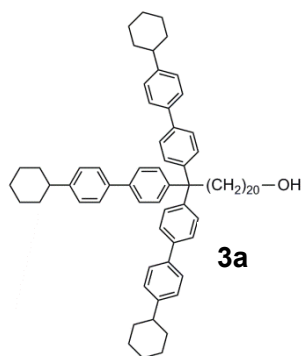


(¹H NMR, 300 MHz)

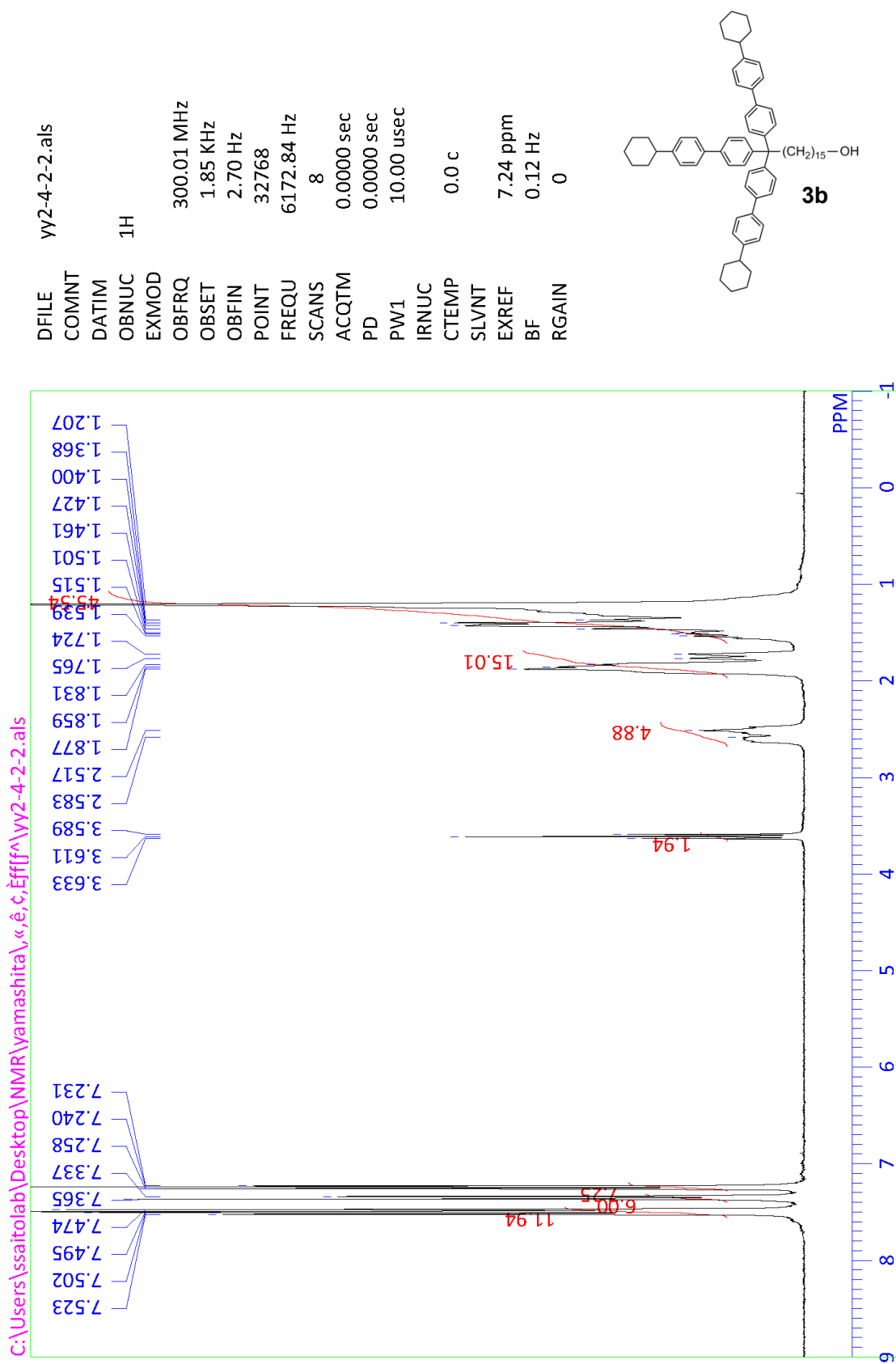


(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy1-83-2 13C.als
 COMNT yy1-83-2 stopper-C20-OH 13C
 DATIM Tue Jan 24 13:15:28 2012
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 226
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 24.5 c
 SLVNT CDCL3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 30

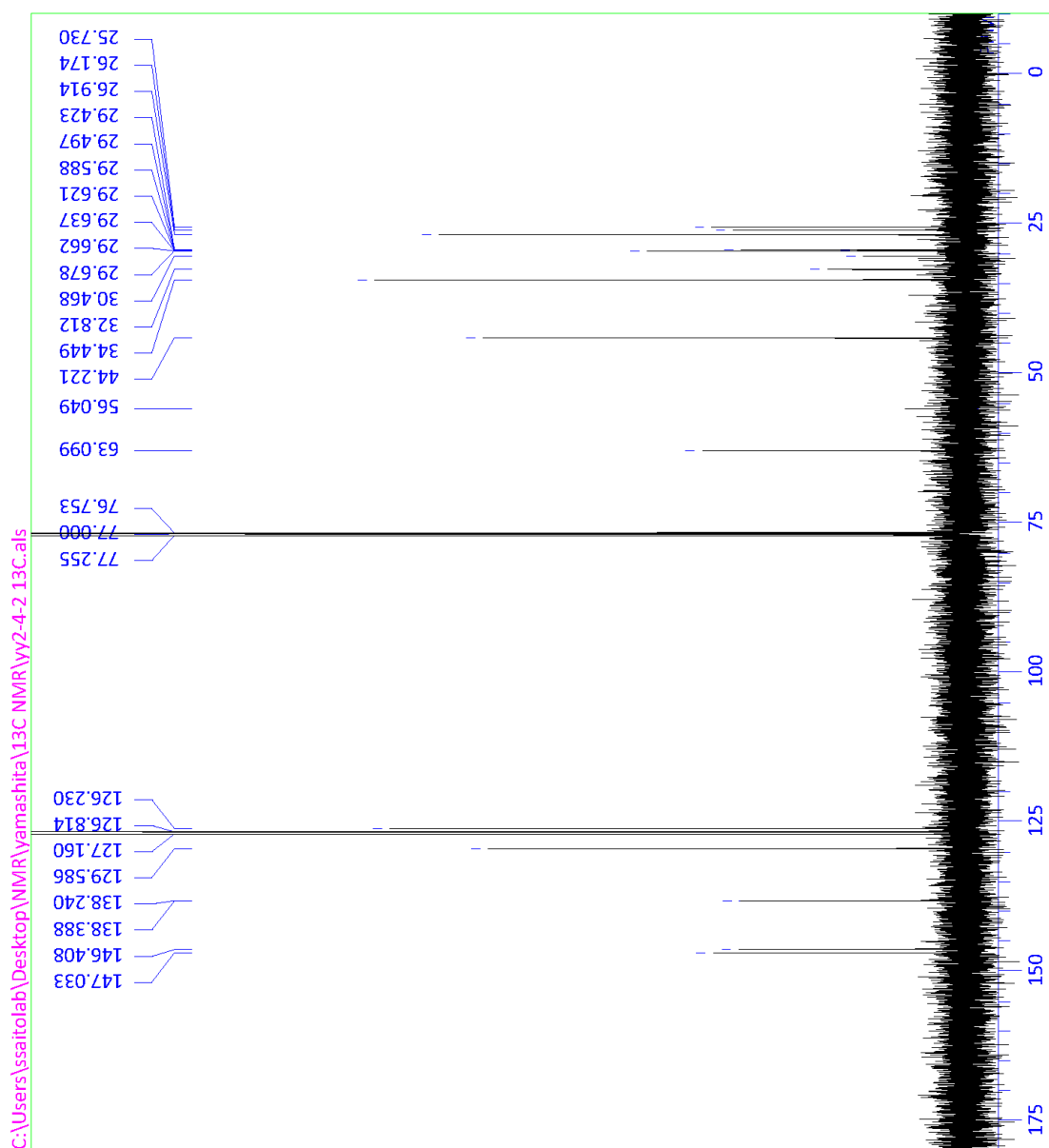
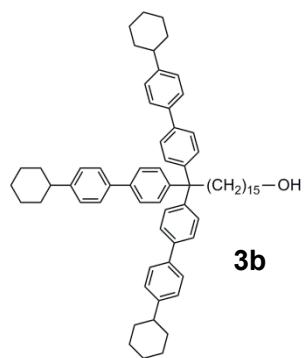


(¹H NMR, 300 MHz)



(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy2-4-2 13C.als
 COMNT yy2-4-2 13C stopper-C15-OH
 DATIM Thu May 10 11:45:03 2012
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 257
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 26.5 c
 SLVNT CDCL3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 31



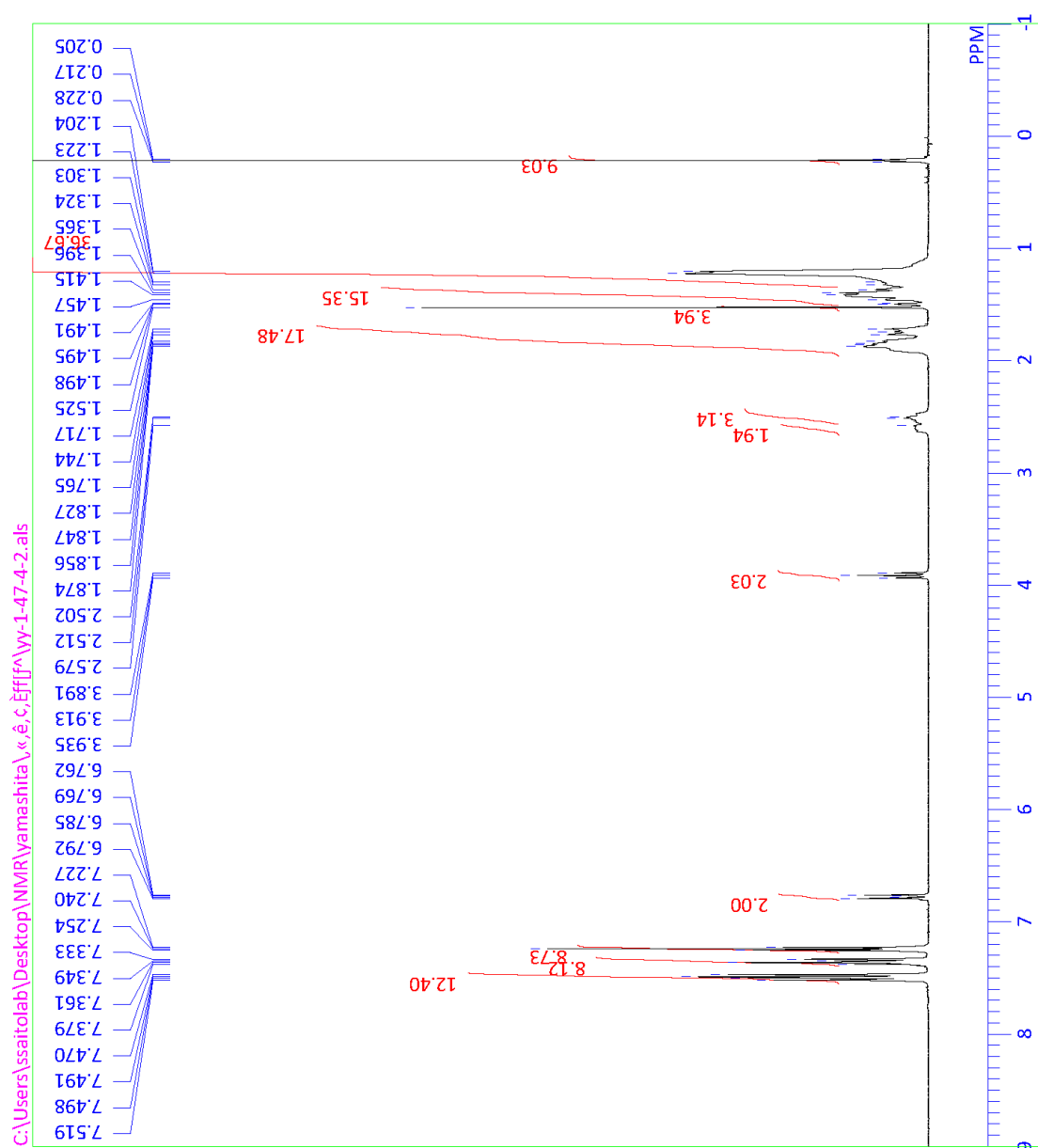
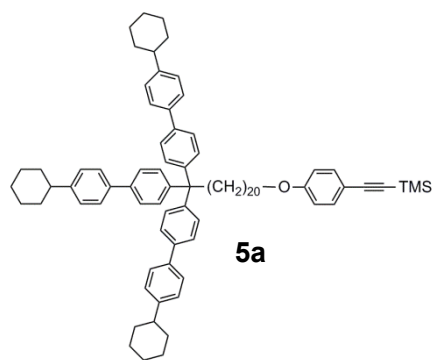
(¹H NMR, 300 MHz)

yy-1-47-4-2.als
stopper-C20-alkyne-TMS

1H

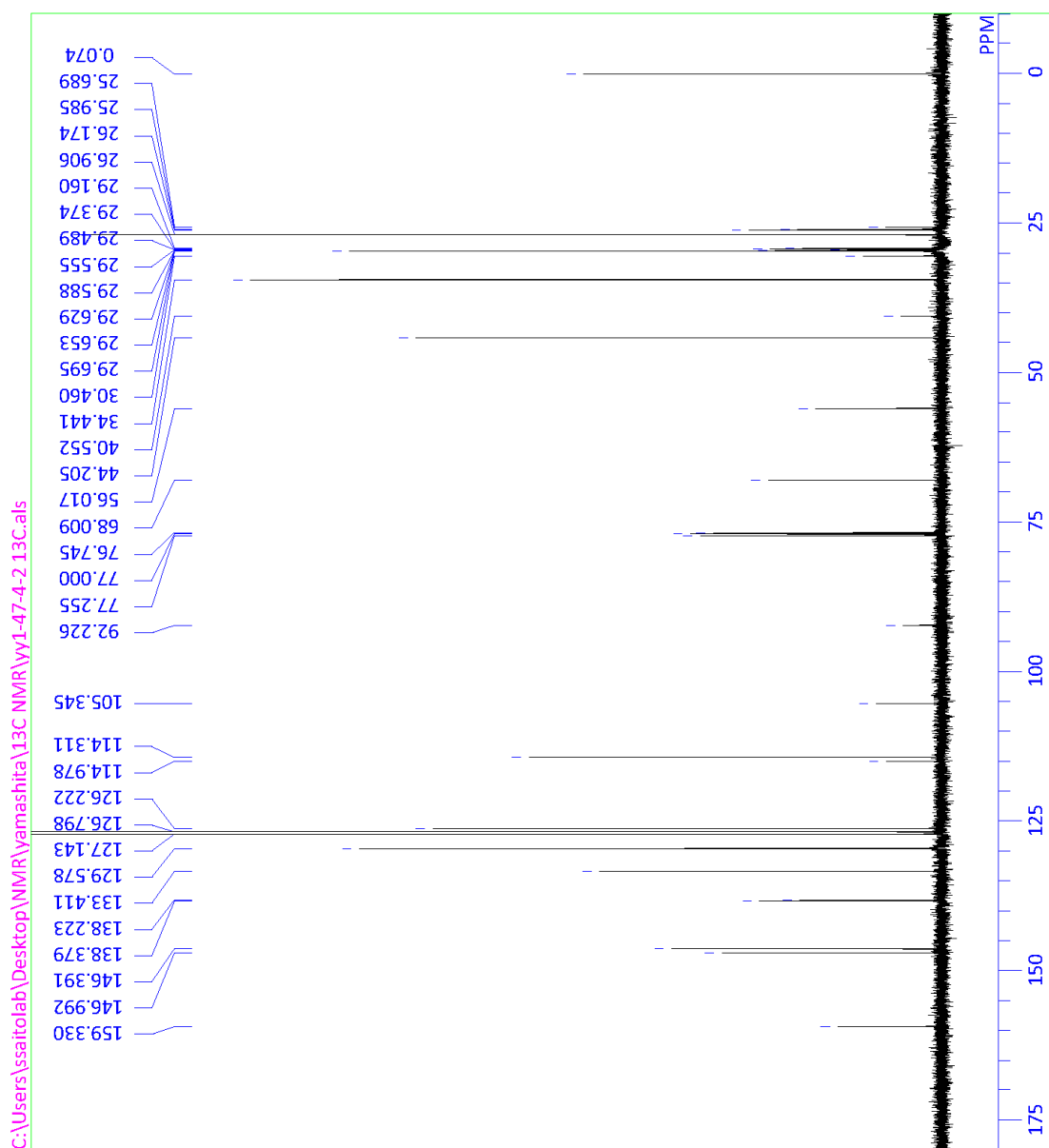
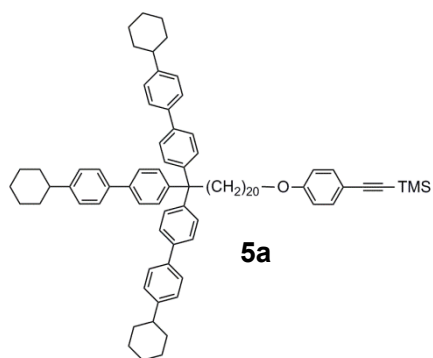
DFILE
COMNT
DATIM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

300.01 MHz
1.85 KHz
2.70 Hz
32768
6172.84 Hz
8
0.0000 sec
0.0000 sec
10.00 usec
0.0 c
7.24 ppm
0.12 Hz
0



(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy1-47-4-2 13C.als
 COMNT yy1-47-4 13C
 DATIM Mon Nov 07 15:04:21 2011
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 258
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 26.8 c
 SLVNT CDCl3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 31



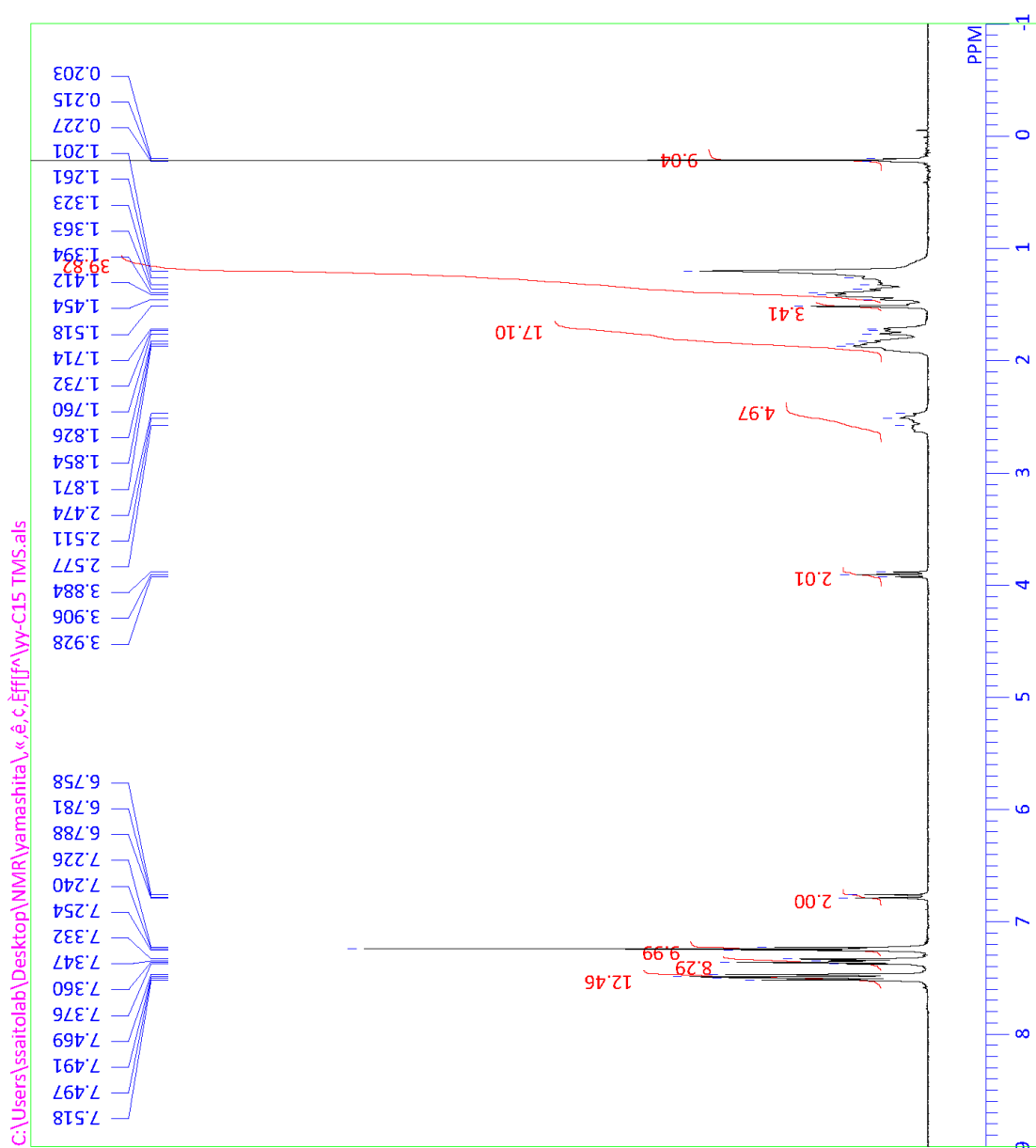
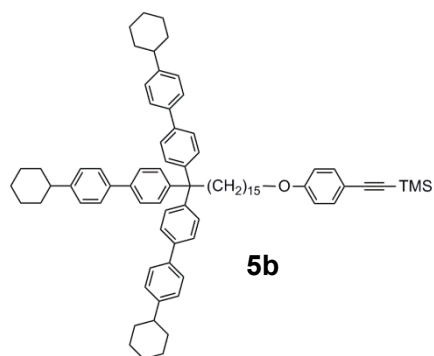
(¹H NMR, 300 MHz)

vy-C15 TMS.als
vy2-9-2 stopper-C15-alkyne-TMS

1H

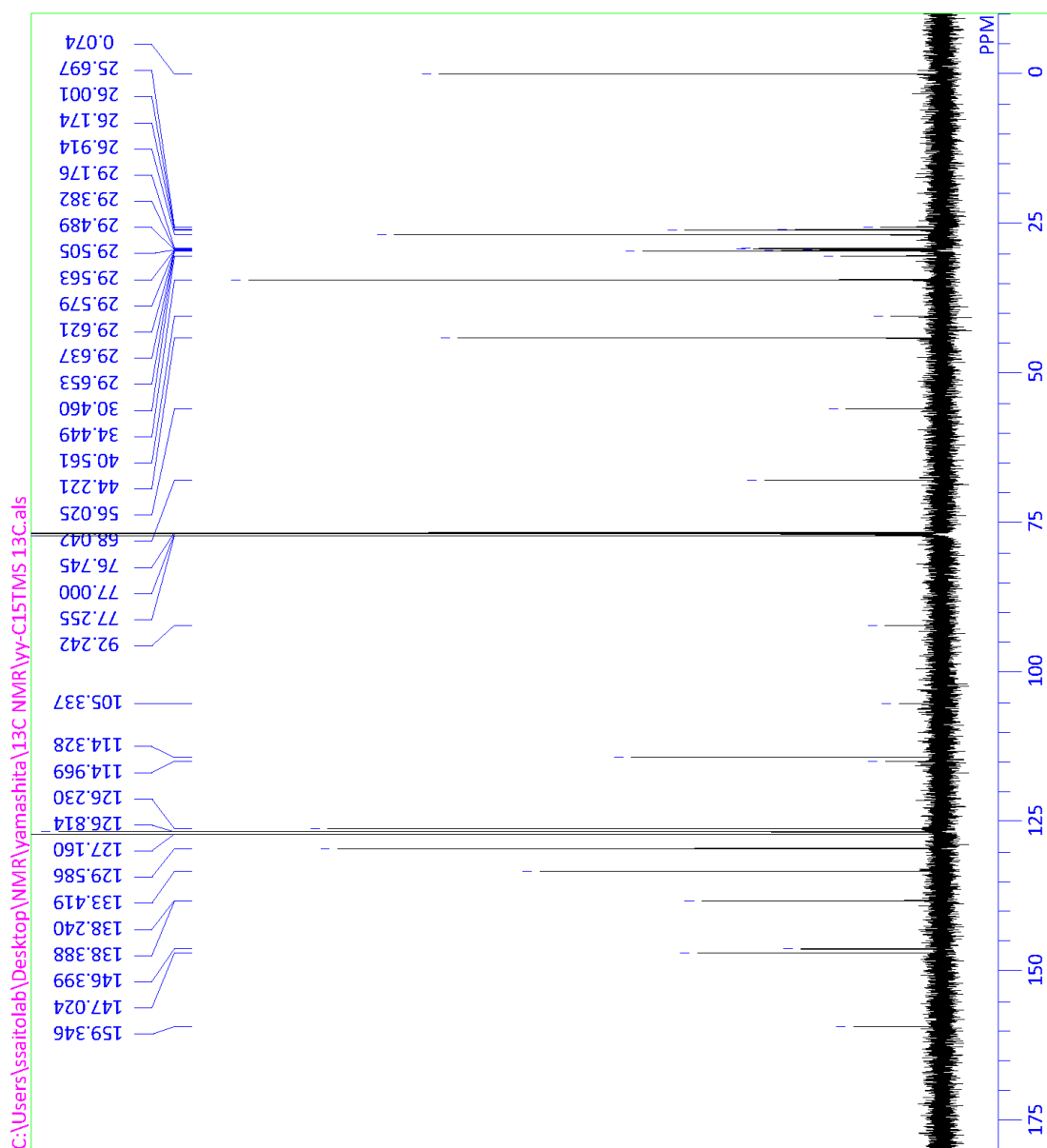
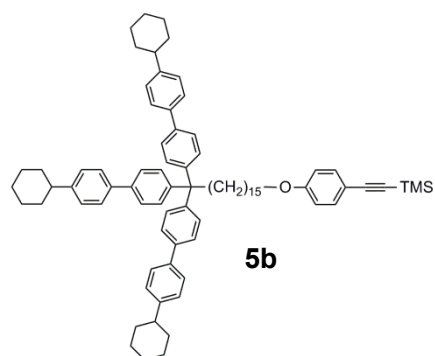
DFILE
COMNT
DATIM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

300.01 MHz
1.85 KHz
2.70 Hz
32768
6172.84 Hz
8
0.0000 sec
0.0000 sec
10.00 usec
0.0 c
7.24 ppm
0.12 Hz
0

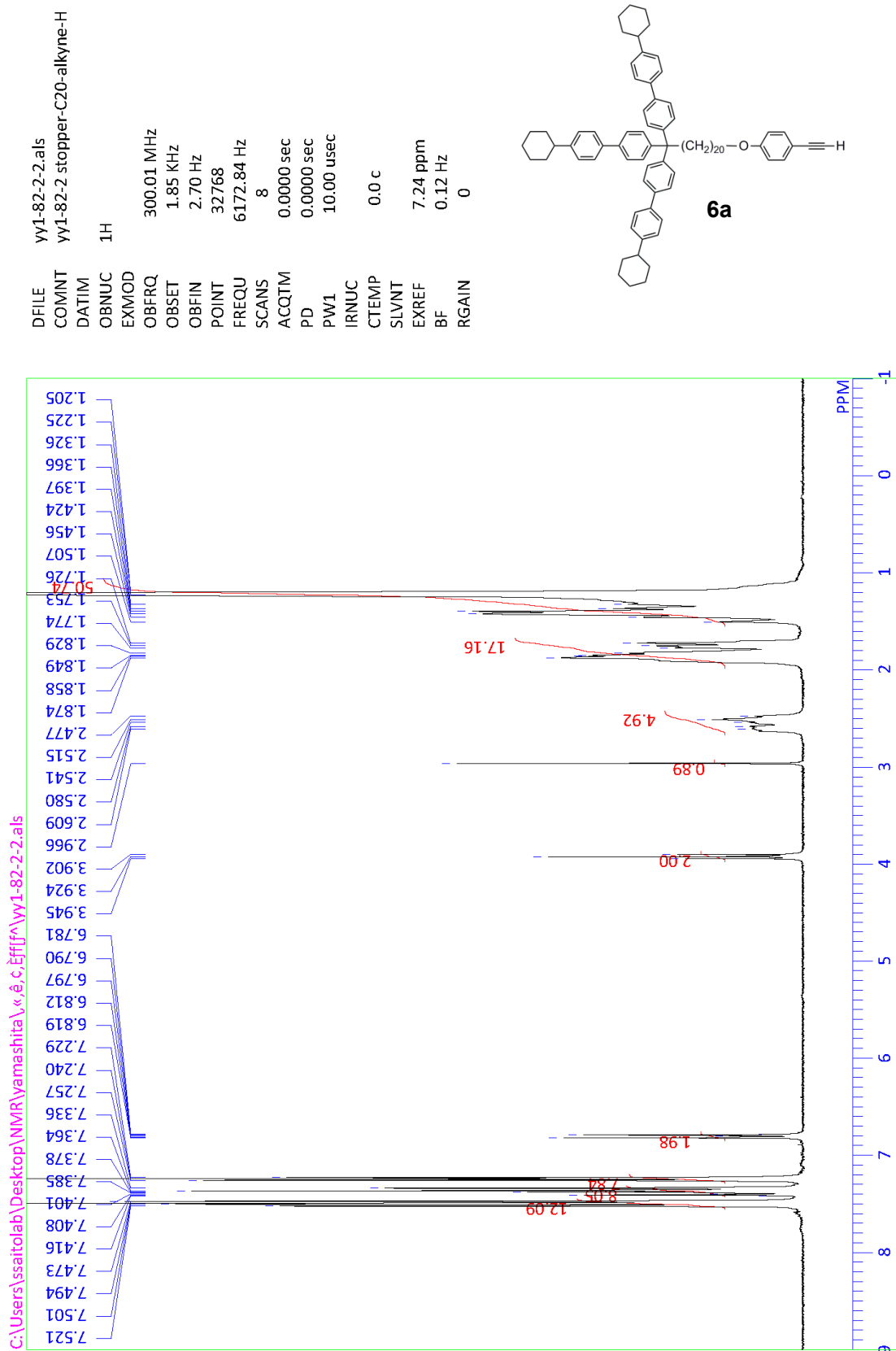


(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy-C15TMS 13C.als
 COMNT (CyPhPh)-C15-TMS 13C
 DATIM Sat Feb 23 16:19:57 2013
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 905
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 26.7 c
 SLVNT CDCl3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 25

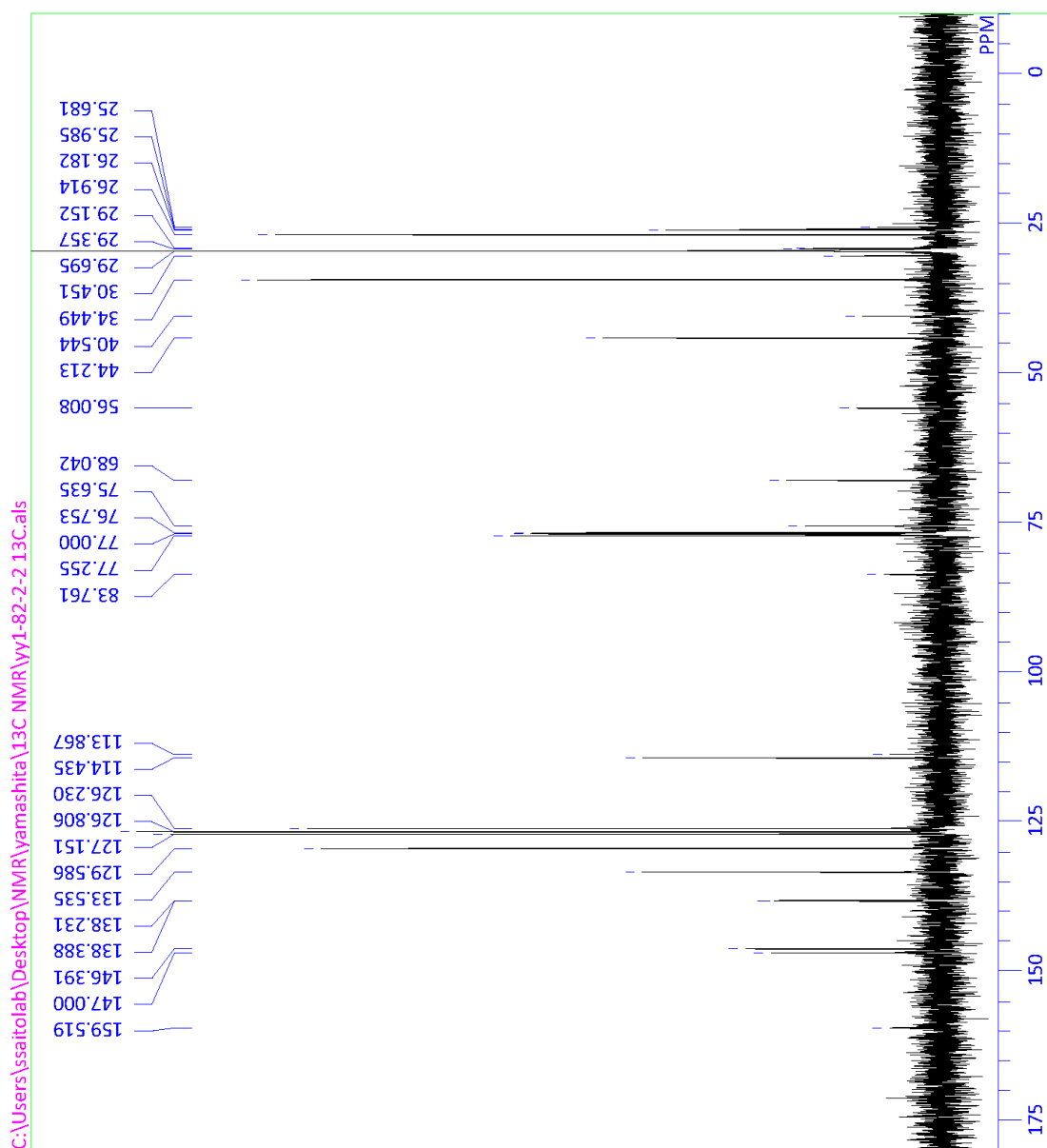
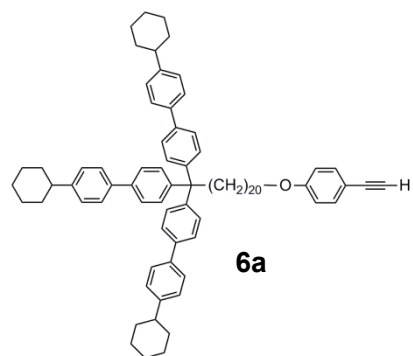


(¹H NMR, 300 MHz)



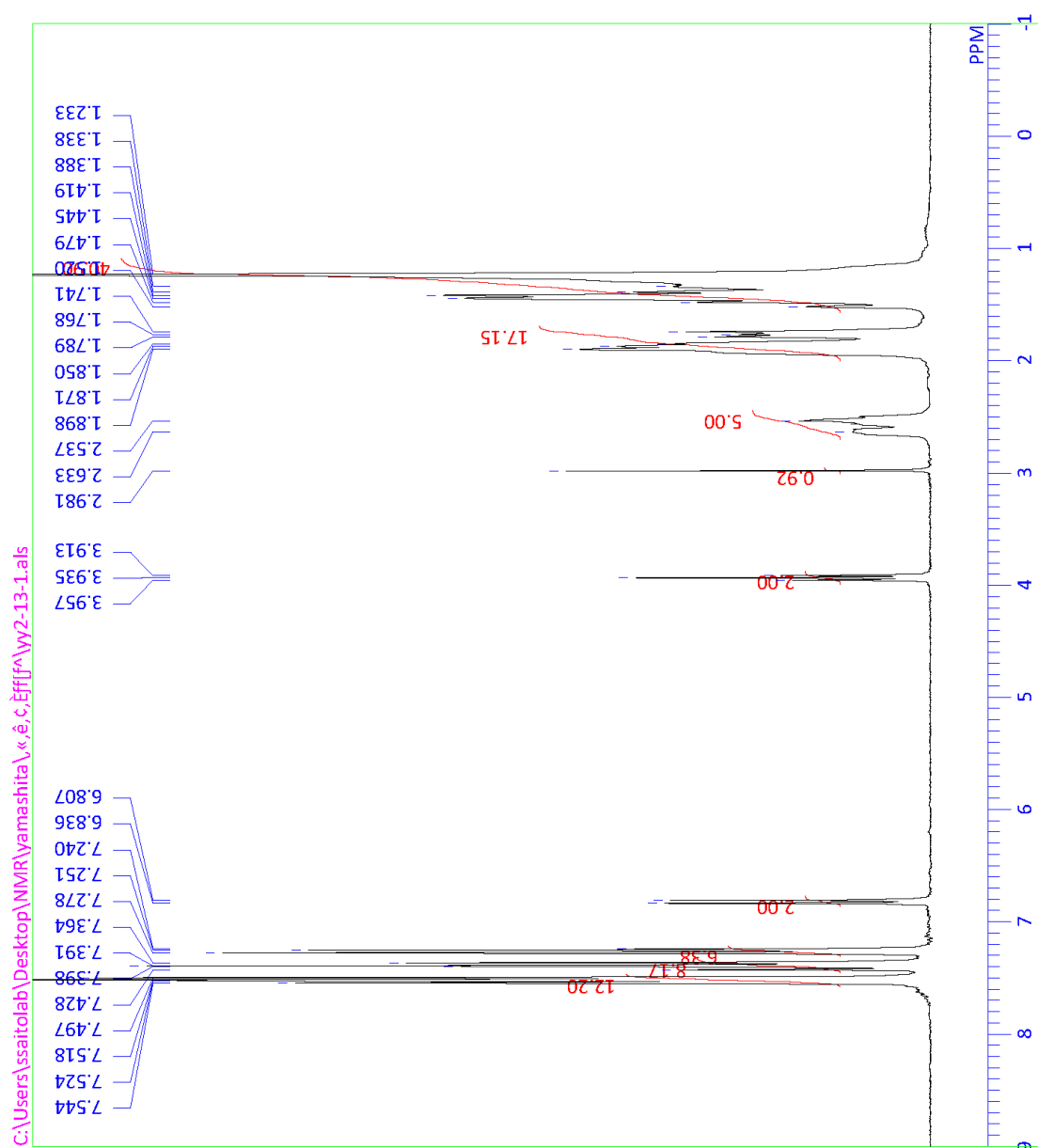
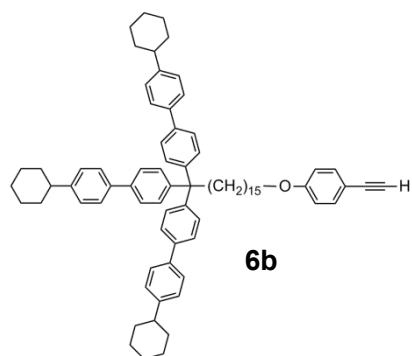
(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy1-82-2-2 13C.als
 COMNT yy1-82-2 C20-alkyne-H 13C
 DATIM Fri Jan 27 16:35:46 2012
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 131
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 25.6 c
 SLVNT CDCL3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 31



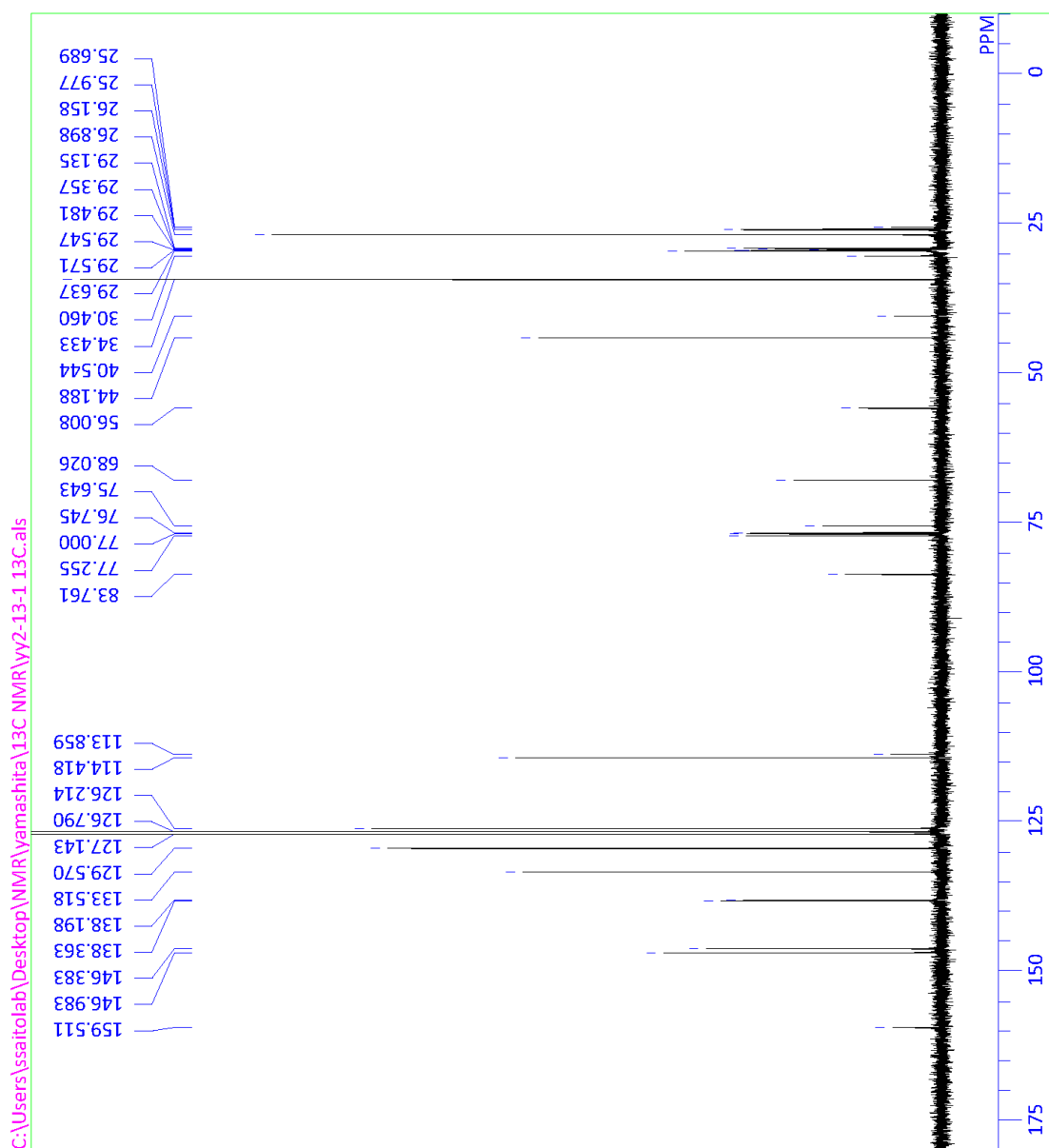
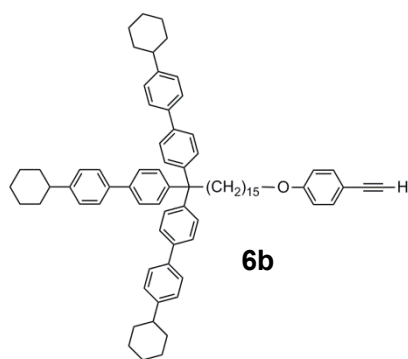
(¹H NMR, 300 MHz)

DFILE yy2-13-1.als
 COMINT stopper-C15-alkyne-H
 DATIM 1H
 EXMOD 300.01 MHz
 OBFRQ 1.85 KHz
 OBSET 2.70 Hz
 OBFIN 32768
 POINT 6172.84 Hz
 FREQU 8
 SCANS 0.0000 sec
 ACQTM 0.0000 sec
 PD 10.00 usec
 PW1 0.0 c
 IRNUC 7.24 ppm
 CTEMP 0.12 Hz
 SLVNT 0
 EXREF
 BF
 RGAIN



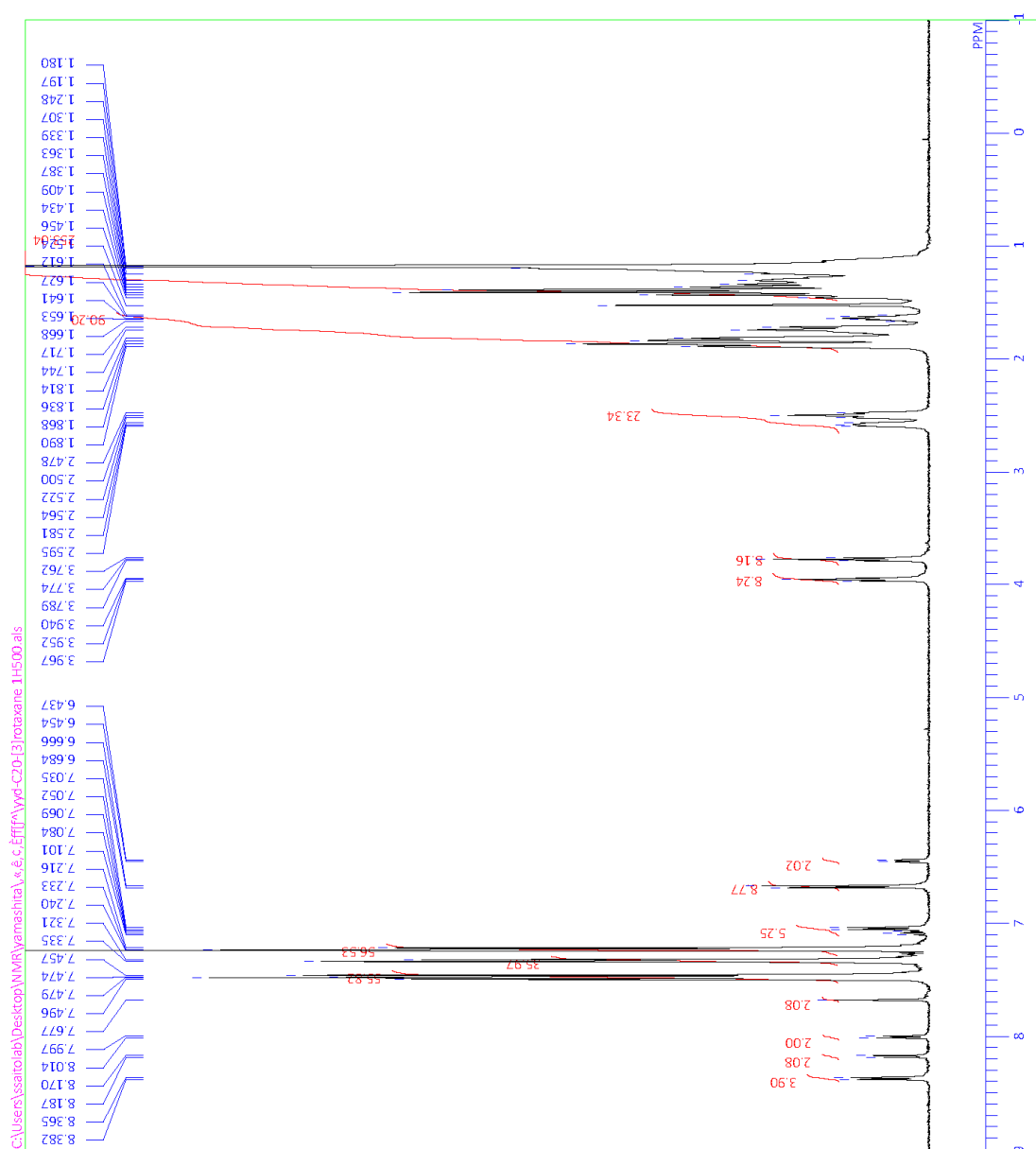
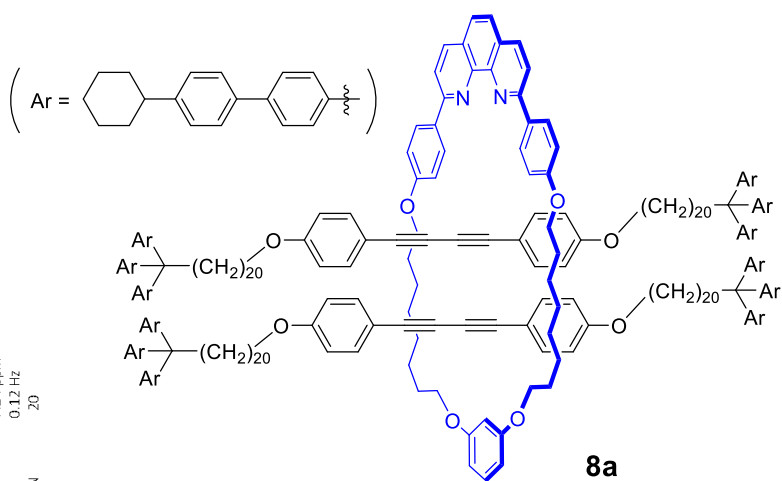
(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE yy2-13-1 13C.als
 COMNT yy2-13-1 13C stopper-C15-alkyne
 DATIM Thu May 10 11:23:51 2012
 OBNUC 13C
 EXMOD bcm
 OBFRQ 125.65 MHz
 OBSET 0.00 KHz
 OBFIN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 228
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.90 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 26.2 c
 SLVNT CDCl3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 30



(¹H NMR, 500 MHz)

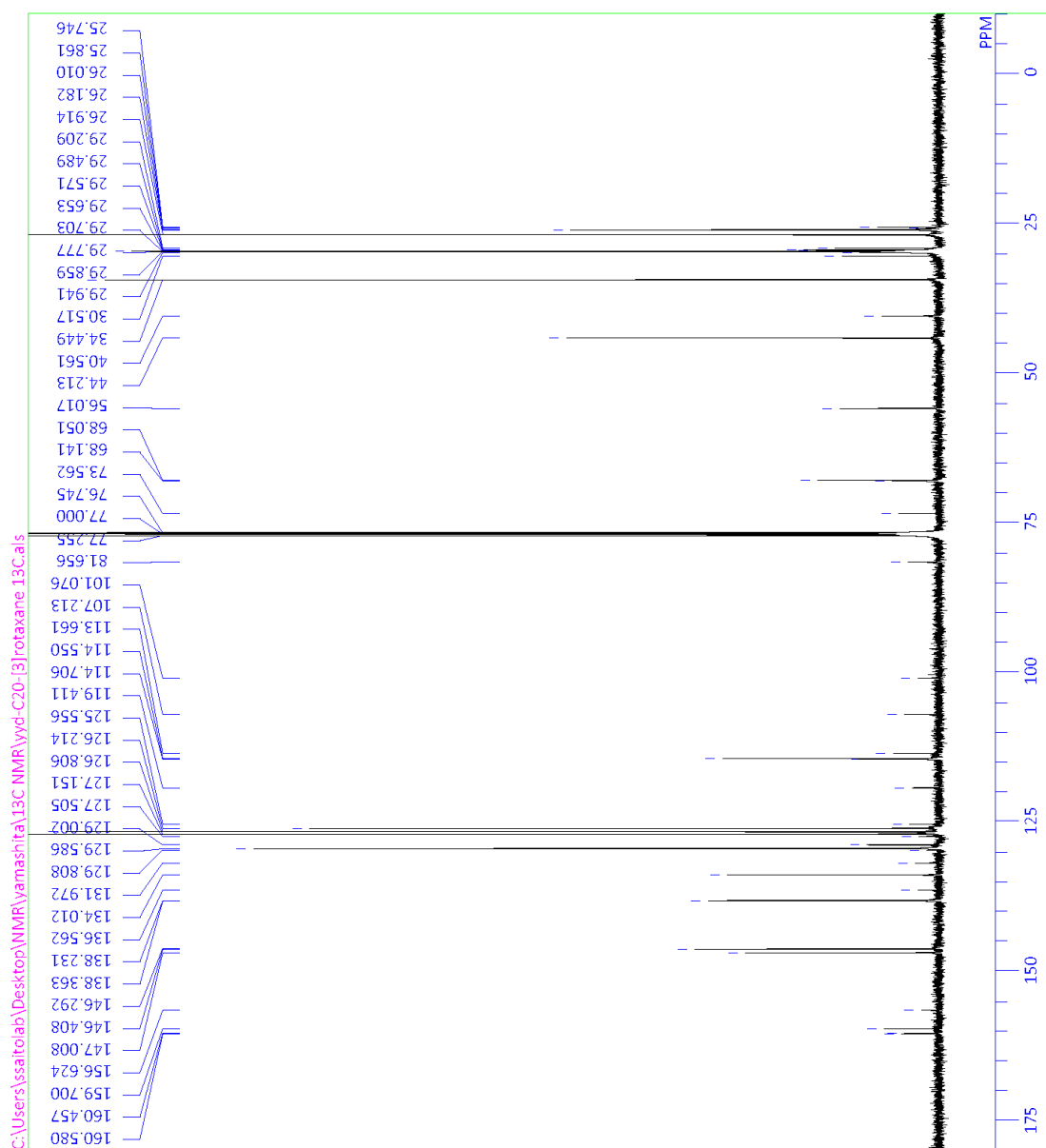
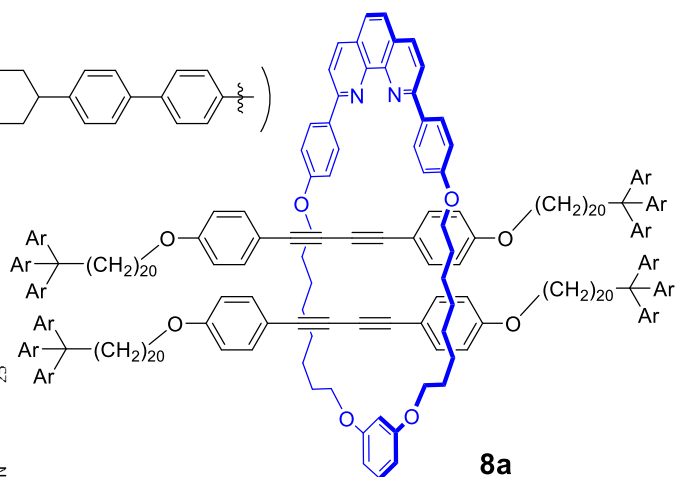
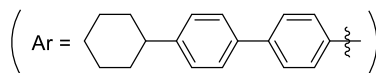
DFILE Yyd-C20-[3]rotaxane 1H500.als
 COMNT WY1-100-4-[3]Rotaxane 500
 DATIM Tue May 15 15:49:33 2012
 EXMOD 1H
 OBNUC non
 OBFRQ 500.00 MHz
 OBSET 0.00 kHz
 OBFIN 162160.00 Hz
 POINT 8192
 FREQU 10000.00 Hz
 SCANS 8
 ACQTM 0.8192 sec
 PD 6.1808 sec
 PW1 6.20 usec
 1H
 IRNUC 25.4 c
 CDCL3
 CTEMP 7.24 ppm
 EXREF BF 0.12 Hz
 RGAIN 20



(¹³C NMR, 126 MHz)

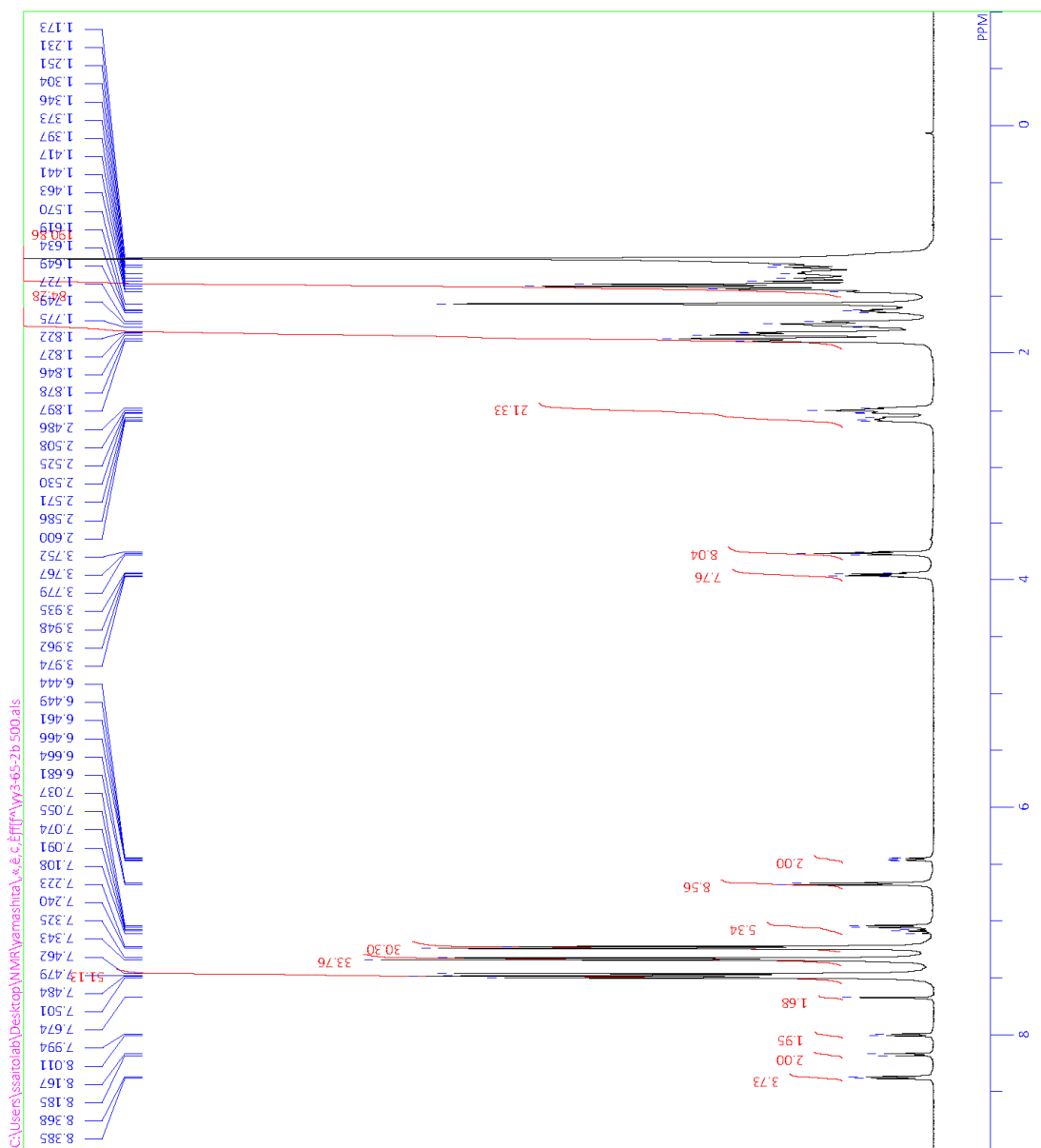
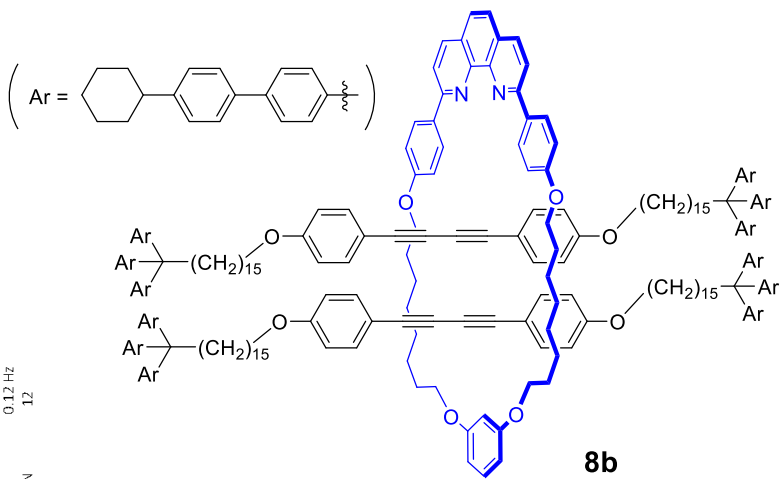
DDFILE
COMINT
DATIM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

yyd-C20-[3]rotaxane 13C.als
Thu Mar 07 09:59:55 2013
13C
bcm
125.65 MHz
0.00 KHz
127958.00 Hz
32768
33898.30 Hz
13821
0.9667 sec
2.0333 sec
4.90 usec
1H
26.9 c
CDCl3
77.00 ppm
0.12 Hz
25

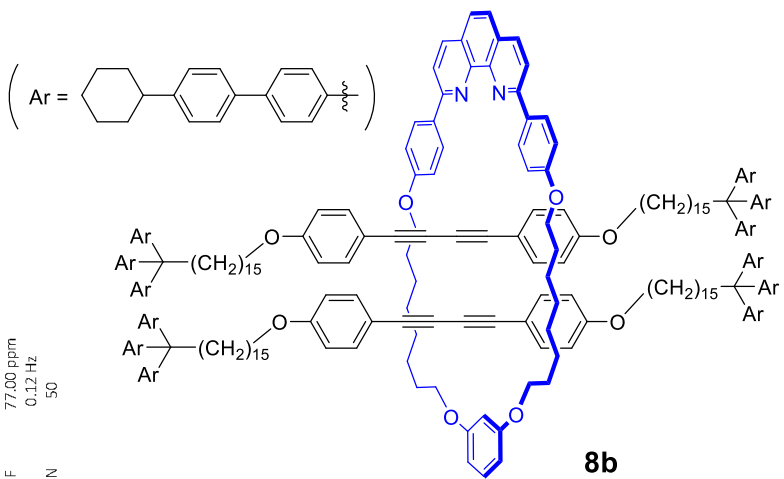
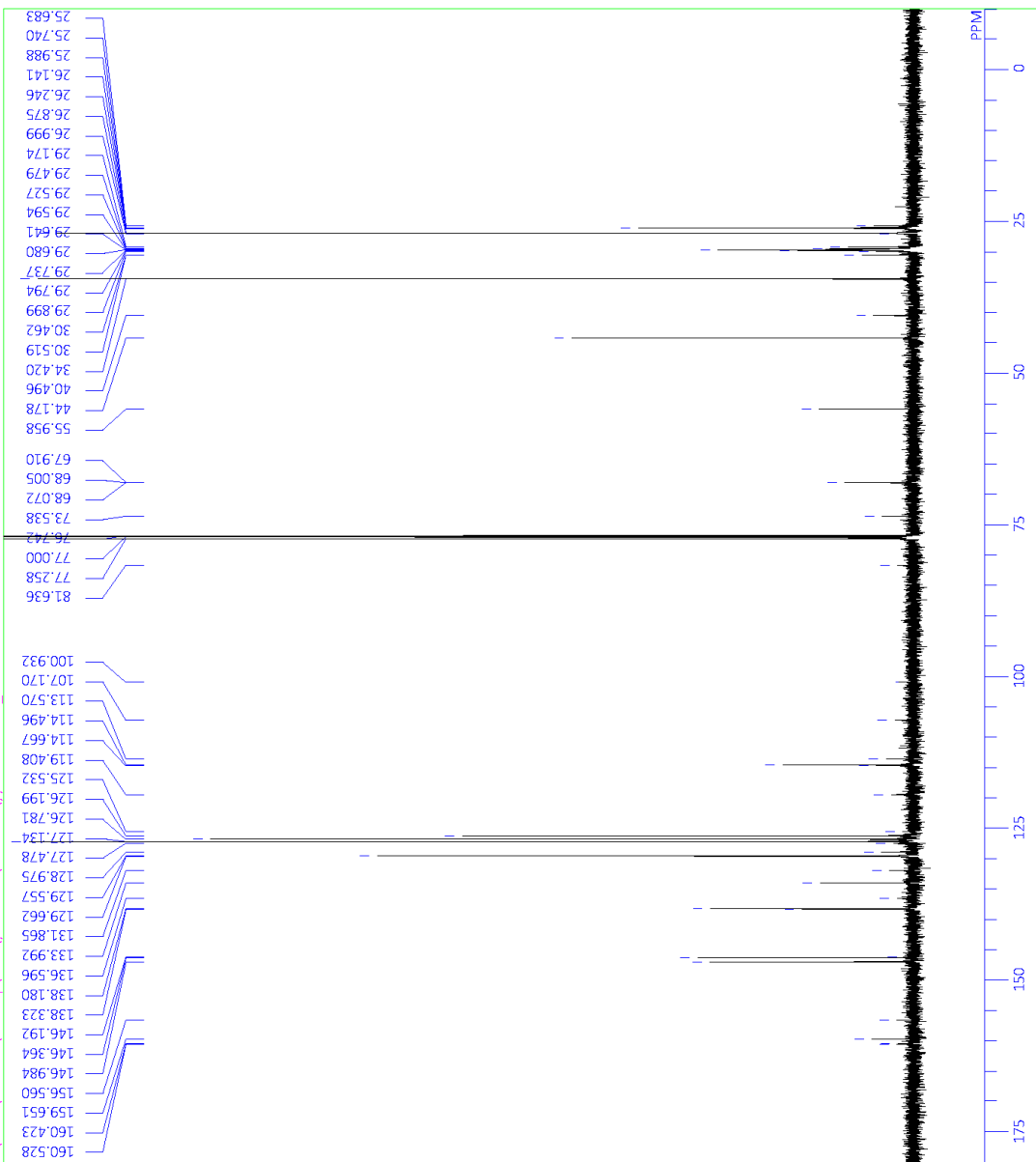


(¹H NMR, 500 MHz)

DFILE	W3-65-2b 500.als
COMINT	W2-65-2b (3)ns 15+15
DATIM	Thu Aug 01 10:32:17 2013
QNUC	1H
EXMOD	non
QFREQ	500.00 MHz
QSBET	0.00 kHz
QFBN	162.600 MHz
POINT	8192
FREQ	10000.00 MHz
SCANS	32
ACQTIM	0.8192 sec
PD	6.1808 sec
PW1	6.40 usec
IRNUC	1H
CTEMP	26.2 c
SUNVT	CDCL3
XREF	7.24 ppm
BF	0.12 Hz
RGAIN	12



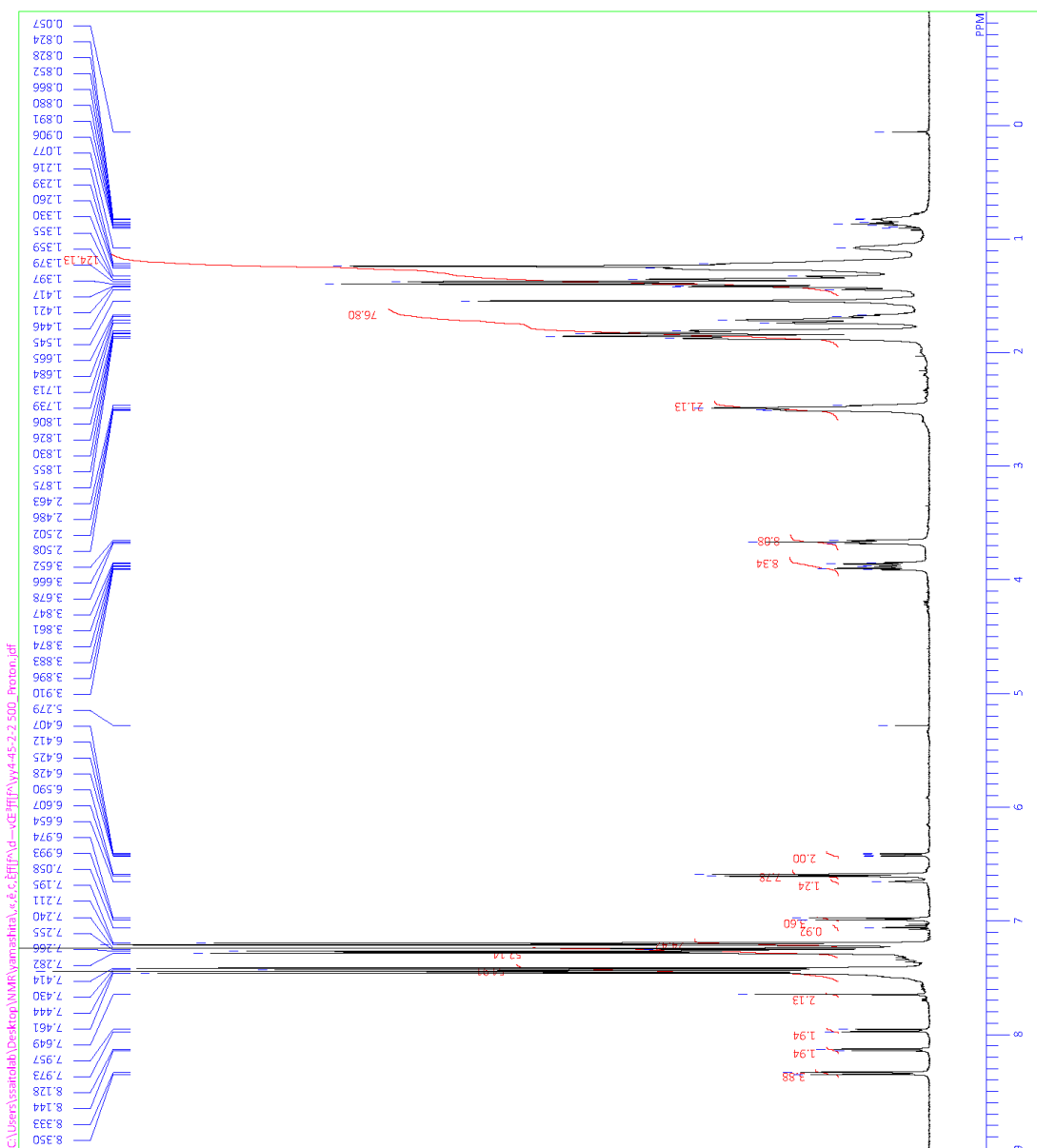
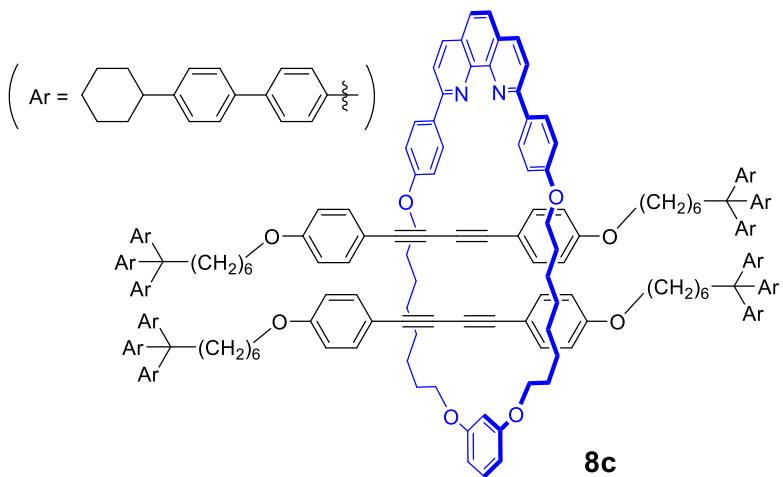
(¹³C NMR, 126 MHz)



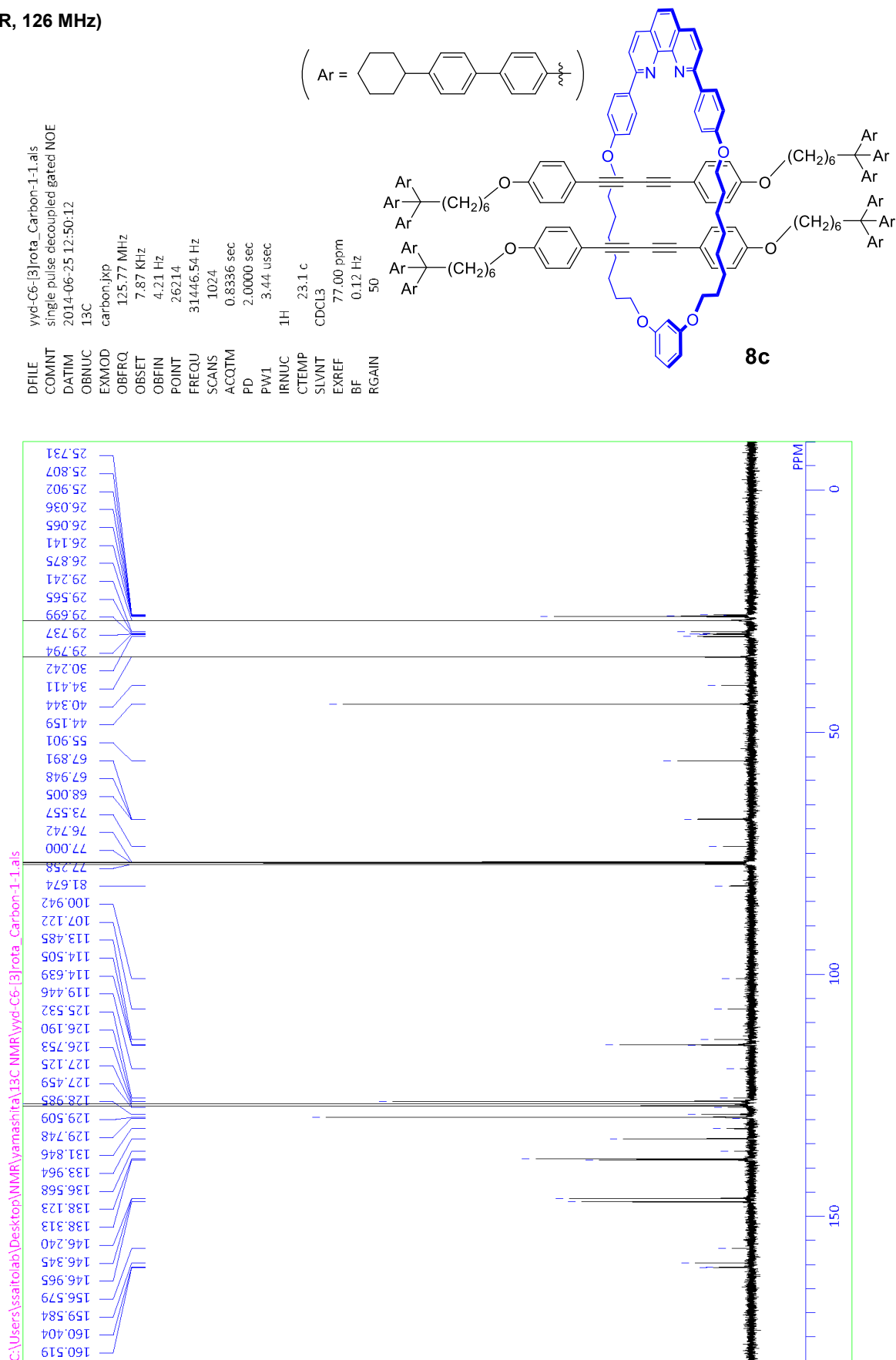
DFILE	yyd-rtos-A-13C_Carbon-11.als
COMINT	[3]rtos C13xvle n8ring
DATIM	2014-05-15 20:13:01
ONUC	13C
EXMOD	carbon_xip
EXMRQ	125.77 MHz
OBSET	7.87 KHz
OBFIN	4.21 Hz
POINT	26214
FREQU	31446.54 Hz
SCANS	768
ACQTM	0.8336 sec
PD	2.0000 sec
PW1	3.44 usec
IRNUC	1H
CTEMP	21.5 c
SUVRT	CDCL3
EXREF	77.00 ppm
BF	0.12 Hz
RGAIN	50

(¹H NMR, 500 MHz)

DFILE	single_pulse	500.16 MHz	2.41 KHz	6.01 KHz	16384	POINT	FREQU	9384.38 Hz	8	17459 sec	5.0000 sec	3.45 usec	18.5 c	7.24 ppm	0.12 Hz	36
COM1																
COM2																
COM3																
COM4																
COM5																
COM6																
COM7																
COM8																
COM9																
COM10																
COM11																
COM12																
COM13																
COM14																
COM15																
COM16																
COM17																
COM18																
COM19																
COM20																
COM21																
COM22																
COM23																
COM24																
COM25																
COM26																
COM27																
COM28																
COM29																
COM30																
COM31																
COM32																
COM33																
COM34																
COM35																
COM36																
COM37																
COM38																
COM39																
COM40																
COM41																
COM42																
COM43																
COM44																
COM45																
COM46																
COM47																
COM48																
COM49																
COM50																
COM51																

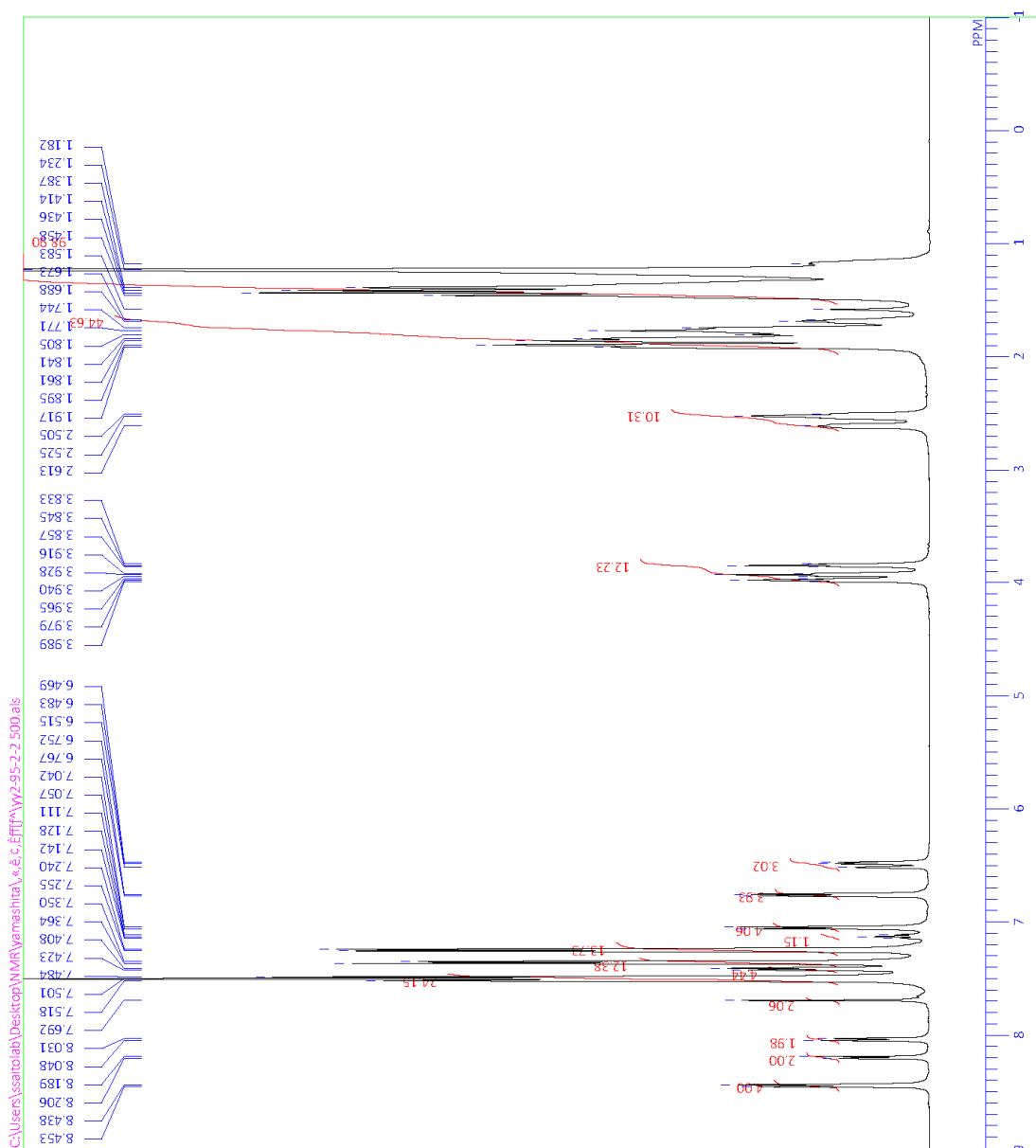
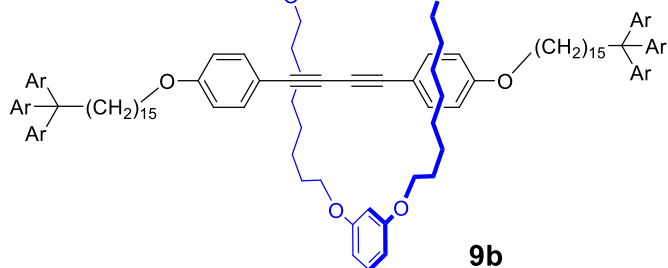
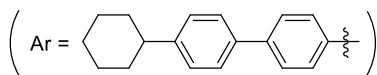


(¹³C NMR, 126 MHz)



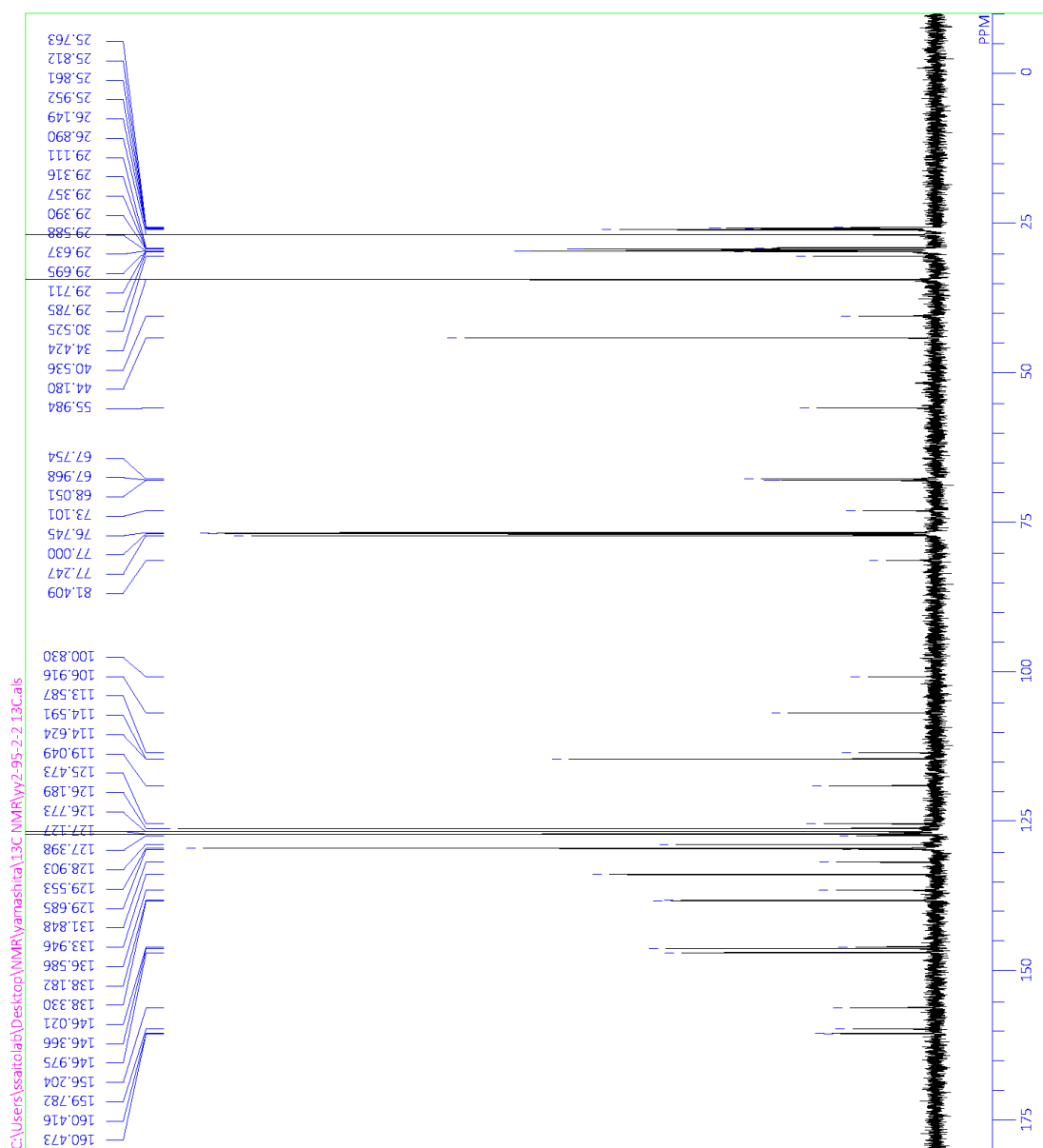
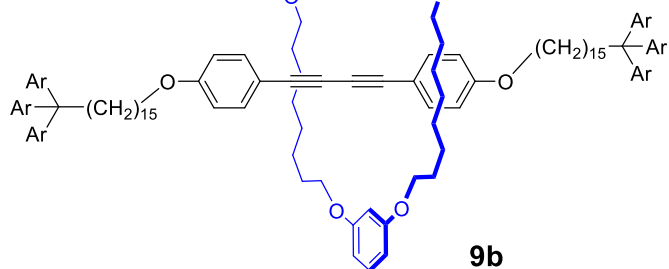
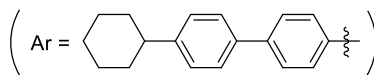
(¹H NMR, 500 MHz)

DFILE W2-95-2-2 500.als
 COMNT C15.n8[2]roaxane
 DATIM Mon Dec 10 14:58:58 2012
 EXMOD 1H
 EXNUC non
 OBFREQ 500.00 MHz
 OBFSET 0.00 kHz
 OBFIN 162160.00 Hz
 POINT 8192
 FREQU 10000.00 Hz
 SCANS 16
 ACQTM 0.8192 sec
 PD 6.1808 sec
 PW1 6.40 usec
 1H
 IRNUC 25 6 c
 CTEMP CDCL3
 SALVT 7.24 ppm
 EXREF BF 0.12 Hz
 RGAIN 10

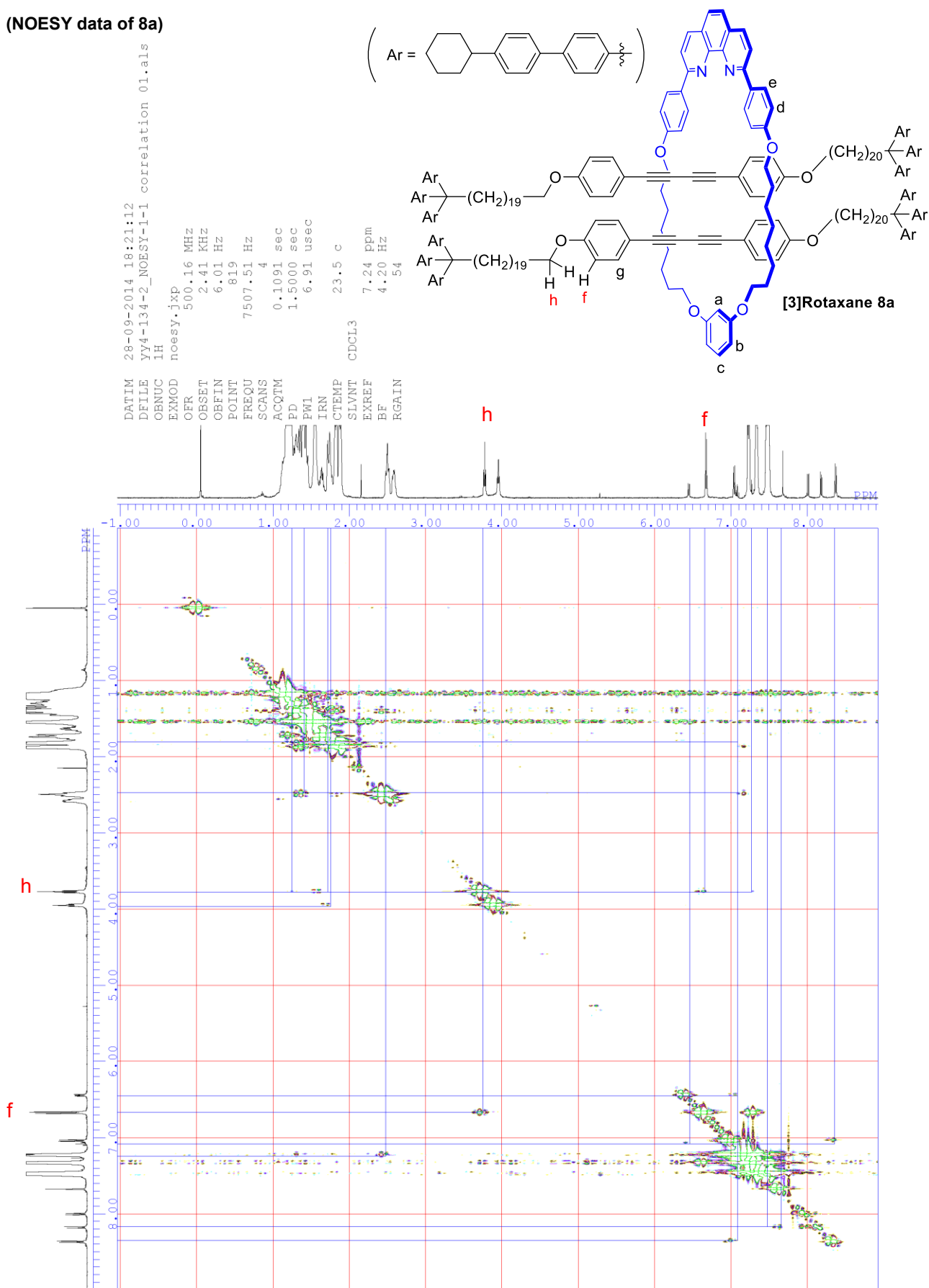


(¹³C NMR, 126 MHz)

DFILE W2-95-2-2 13C.als
 COMNT C15 n8 [2]rotaxane
 DATIM Mon Dec 10 14:51:03 2012
 OBNUC 13C
 EXMOD bcrn
 OBFREQ 125.65 MHz
 OBSFET 0.00 kHz
 OBSFEN 127958.00 Hz
 POINT 32768
 FREQU 33898.30 Hz
 SCANS 659
 ACQTM 0.9667 sec
 PD 2.0333 sec
 PW1 4.50 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 26.1 c
 SLVNT CDCl3
 EXREF 77.00 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 25



(NOESY data of 8a)



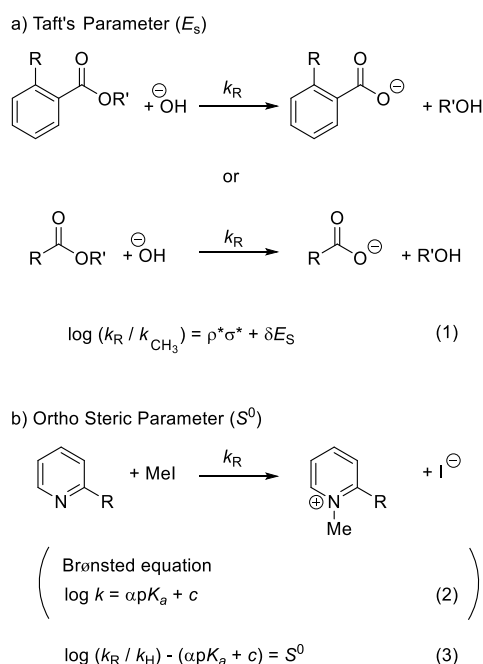
第二章

N-アリアルピロール部位を有する[2]ロタキサンの

シャトリング挙動を利用した置換基の嵩高さの評価

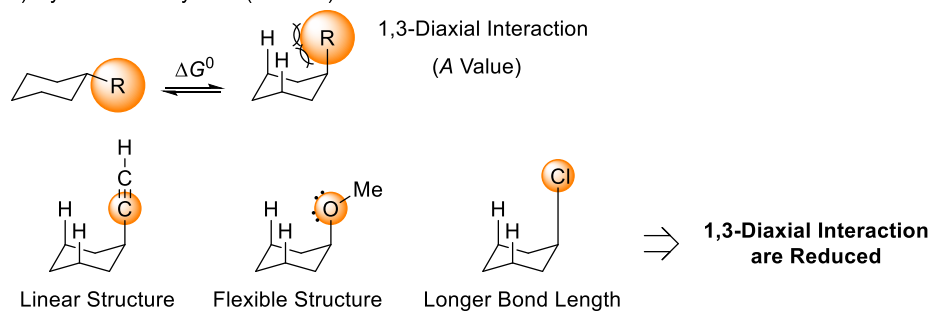
2-1. Introduction

分子中の置換基の立体的な嵩高さを理解することは、化学の分野において基礎的かつ重要な問題である。複雑な構造や入り組んだ構造を有する分子の合成やそのコンフォメーションの解明、反応の立体選択性、生物活性化合物の構造活性相関などを理解するためには分子や置換基のサイズに関する情報が重要となる。そのため置換基の嵩高さを決定するために多くの研究が行われてきた¹。一つの方法としては反応速度から定量的な立体パラメータを算出手法がある (Scheme 1)。Taft は Hammett 則を適用する際に、オルト置換安息香酸エステルと脂肪族化合物の加水分解においては置換基 R の立体効果が反応に影響を及ぼすことから、その補正として立体効果の項 E_s を算出している (Scheme 1-a)²。オルト位の置換基が R の時と CH_3 の時の加水分解反応の速度からエステルの極性による効果 $\rho^*\sigma^*$ と立体効果 δE_s を与えることで、反応における立体効果を分離して扱っている。このとき、 ρ^* は置換基 R の電子供与、求引性を表す置換基定数、 σ^* は反応の種類に依存する反応定数である。その後の研究で Taft の立体パラメータから電子的な影響を完全に取り除くための研究も行われている³。オルト置換ピリジンの *N*-メチル化の速度から算出される立体パラメータ (S^0) もまた置換基 R の嵩高さの定量的な評価の一つである (Scheme 1-b)⁴。Brønsted の式は溶媒固有のパラメータ α と c を用いて式(2)の様に表される。この時オルト置換ピリジンを用いた場合の *N*-メチル化の反応を $\log(k_R / k_H)$ と $\text{p}K_a$ についてプロットすると立体障害による影響により Brønsted の式から乖離が生じる (S^0)^{4a}。こうして算出される S^0 はオルト位の置換基の嵩高さを表している。

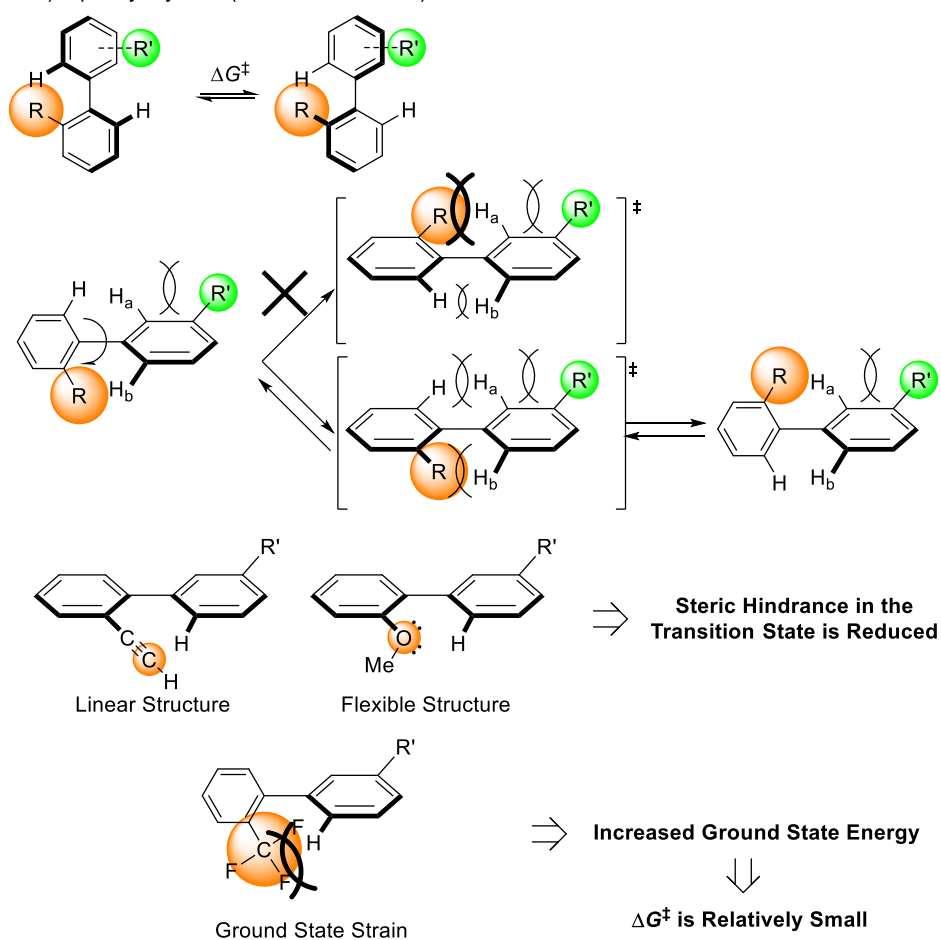


Scheme 1. Steric Parameter of Kinetic Processes.

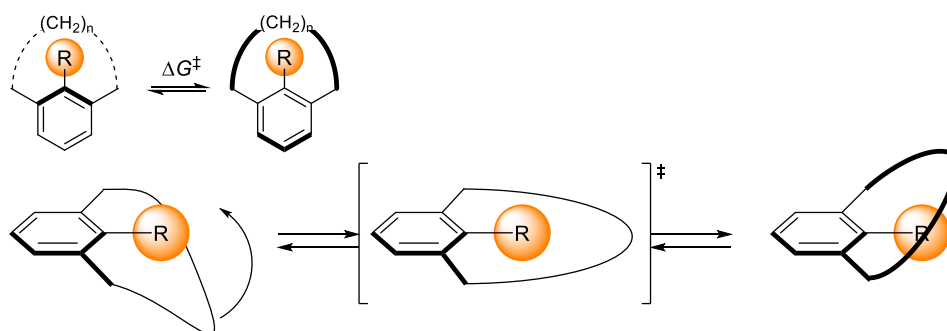
a) Cyclohexane System (A Value)



b) Biphenyl System (Interferreces Value)



c) Cyclophane System



Scheme 2. Methods for the Determination of the Steric Bulk of the Substituents by Conformational Process. (a) A Value. (b) Rotational Barrier of Biphenyl Compound. (c) Ring Flipping of Cyclophane Compound.

立体的な嵩高さを算出する別のアプローチとしては立体配座の変換、遷移を分析していく手法もある。シクロヘキサンにおける置換基のアキシアル、エクアトリアル間の平衡の自由エネルギーの差を表す *A Value* も置換基の立体効果を示すものである (Scheme 2-a) ⁵。この平衡エネルギーの差は置換基とアキシアル水素との 1,3-ジアキシアル相互作用に起因するので *A Value* は置換基の嵩高さを反映するが、置換基の結合長が長い場合や柔軟な構造を有する場合などでは立体反発が低減され、正確に置換基のサイズによる影響を測れないという制限がある。本論文ではこれを「Cyclohexane system」と呼称する。ビフェニル化合物などの回転障壁を利用して計算される Interferences value も置換基の立体効果を表すパラメータであり近年多くの報告がある (Scheme 2-b) ⁶。回転障壁は主に置換基とその近傍にある C-H 結合との間の相互作用により生じ、温度可変 (VT) ¹H NMR により coalescence temperature (コアレス温度) を測定することで回転障壁を算出できる。H_b は R' により押し出されるため H_a よりも回転時に立体障害を発生させやすく、回転する際の平面型中間体は置換基 R がプロトン H_b の側ではなく、プロトン H_a の側を通過する構造を経由すると考えられている ^{6b}。この方法では置換基による電子的な影響をほとんど取り除くことができ、多くの置換基を簡便に導入することが可能であるため非常に有用である。しかしこの方法も Cyclohexane system と同様に直線的な構造や柔軟な構造の置換基では遷移状態の立体障害が軽減されることが考えられる。また対象となる置換基 R が嵩高い場合には、基底状態にもプロトン H_a、H_b との立体障害が生じることで基底状態のエネルギーが高くなることもある (ground state strain)。この様な置換基では、相対的に回転障壁の活性化エネルギーが低下するため、置換基 R が非常に嵩高い場合には正確な活性化エネルギーが測定できないこともある。本稿では「Biphenyl system」と呼称する。これら 2 つの手法は置換基と特定の C-H 結合との立体障害を観測するものである。置換基の嵩高さを求める他の方法にはメタシクロファンの環のフリッピングを利用するものがある (Scheme 2-c) ⁷。メタシクロファンの環が小さければ、フリッピングの速度が芳香環上の置換基によって影響を受ける。シクロファンのアルキル鎖と置換基間の立体障害はフリッピングの反転障壁となり、その環のフリッピングの挙動を VT ¹H NMR により測定することで立体効果を観測することができる。本論文ではこれを「Cyclophane system」と表すこととする。

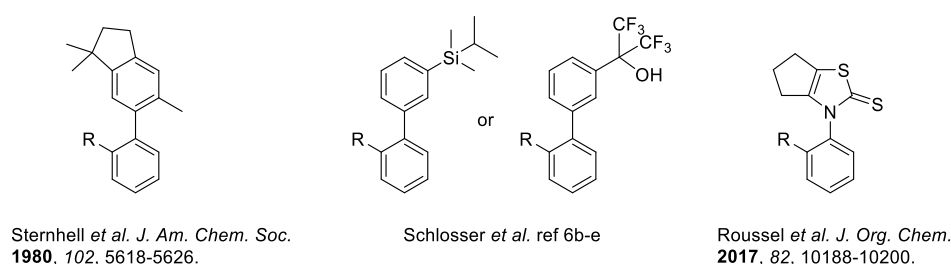
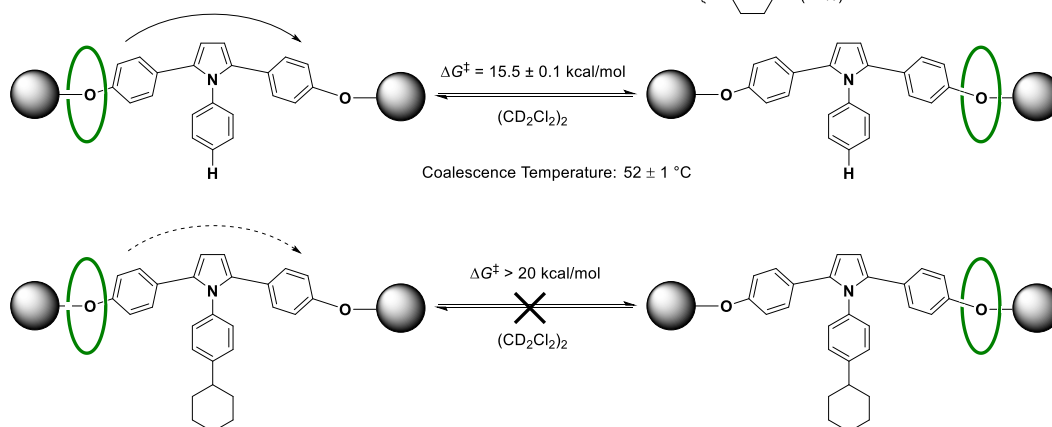


Figure 1. Compounds Used for Rotational Barrier Method.

回転障壁を利用した biphenyl system では様々なビフェニル化合物やアトロプ異性体がいわれている (Figure 1)。初めて VT NMR を用いて回転障壁を測定したのは Sternhell らのグループで、1,1,5-trimethyl-6-phenylindane を用いていた ^{6a}。Schlosser らは 3-(isopropyl dimethylsilyl)biphenyl や 3-(hexafluoro- α -hydroxyisopropyl)biphenyl を用いて多くの置換基のサイズを定量的に評価している ^{6b-e}。近年 Roussel らが報告した *N*-aryl-cyclopentathiazoline-2-thione を用いた手法は、従来の Biphenyl system よりも回転障壁の活性化エネルギーの値が大きく、置換基同士の差異をより敏感に検出できると述べている ⁶ⁱ。

[illegible]

Reaction scheme for the synthesis of *rac*-[2]Rotaxane:

Starting material: A macrocyclic precursor with a central alkyne and a terminal alkyne-protected with a trimethylsilyl group.

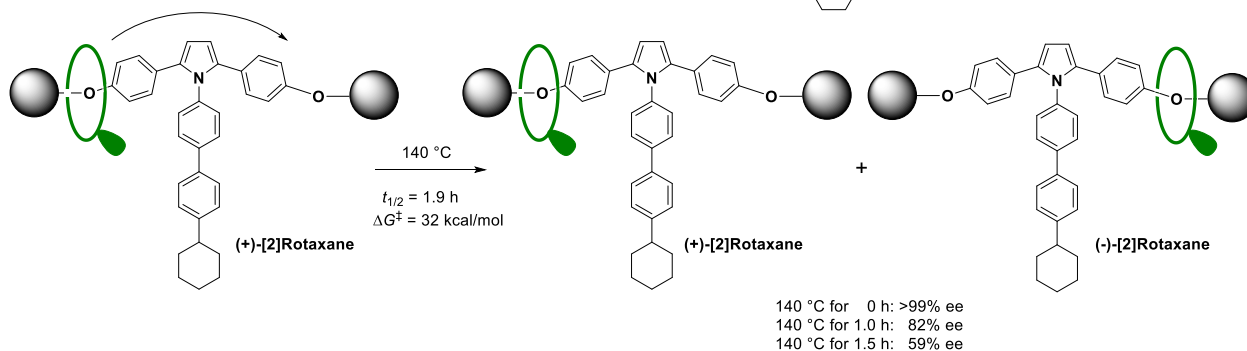
Reagents and conditions:

- $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ (20 equiv)
- CuCl (1.0 equiv)
- neat, 120°C , 7 h
- then NH_3 aq.
- CH_2Cl_2 , CH_3CN , rt

Product: *rac*-[2]Rotaxane, a [2]catenane where the macrocycle is covalently linked to the central alkyne.

Substituents R:

- $\text{R} = \text{p-phenylene-cyclohexyl}$: (76%)
- $\text{R} = \text{p-phenylene-cyclohexyl}$: (84%)



66

一つの軸コンポーネントと一つの環コンポーネントからなる[2]ロタキサンは様々な合成法や応用が知られている⁸。我々は近年、ジイン構造を有する[2]ロタキサンに対して塩化銅とアニリンを無溶媒条件下、120 °Cで作用させることで軸コンポーネントに *N*-アリアルピロール構造を有するロタキサンを合成している (Scheme 3-a)⁹。*N*-フェニルピロール部位を有する[2]ロタキサンでは環コンポーネントは NMR のタイムスケールではゆっくりとしたシャトリングをしており、より嵩高い置換基を有する *N*-(4-シクロヘキシルフェニル)ピロール部位を有する[2]ロタキサンでは環コンポーネントのシャトリングが制限され、*N*-アリアルピロール構造を境に左右の一方に局在化していた。VT ¹H NMR を測定することでその際の熱力学的なパラメータ (シャトリング障壁) も算出している。望月は対称性の低い環コンポーネントを用いることで面不斉[2]ロタキサンを合成している。シクロヘキシルやシクロヘキシルビフェニルをピロールの *N*-置換基として有する面不斉[2]ロタキサンの環は NMR タイムスケールでは一方に局在化しており VT NMR の結果からはシャトリング障壁を測定することはできなかったが、これらをキラル HPLC により分取し 140 °Cで加熱することでラセミ化が進行することを HPLC により確認した。置換基がシクロヘキシルビフェニルの場合、このラセミ化におけるキラル[2]ロタキサンの半減期は約 2 時間であり、そのシャトリング障壁は 32 kcal/mol と算出された (Scheme 3-b)。

本研究ではこのようなシャトリングの挙動を利用することで置換基の嵩高さを評価できるのではないかと考え、様々な *N*-アリアルピロール構造を有する[2]ロタキサンを合成し、そのシャトリング挙動を VT ¹H NMR によって分析した (Figure 2)。ここから得られるシャトリング障壁から、置換基の嵩高さを定量的に評価した。置換基の異なるアニリンを反応させるだけで様々な置換基を導入でき、得られたロタキサンを VT ¹H NMR により測定するだけでシャトリング障壁が算出されるので非常に簡便な方法と言える。この測定法は他の置換基サイズの測定法のデータを補完するものであり、またロタキサンの新たな活用法という観点からも興味深いものとなる。

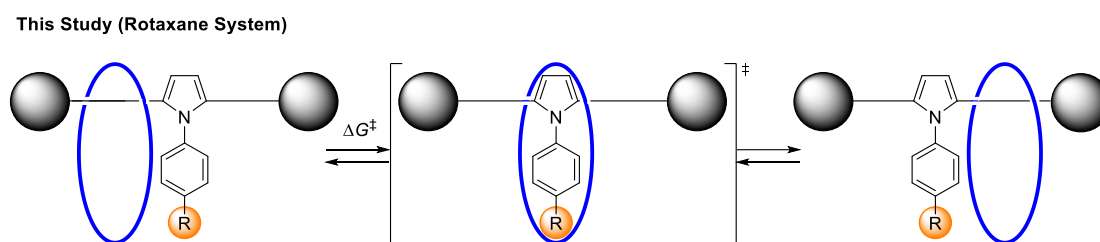


Figure 2. New Method for the Evaluation of the Size of the Substituent Utilizes the Shuttling Barrier.

2-2. Results and Discussion

2-2-1. *N*-アリールピロール部位を有する 33 員環[2]ロタキサンの合成とシャトリング挙動

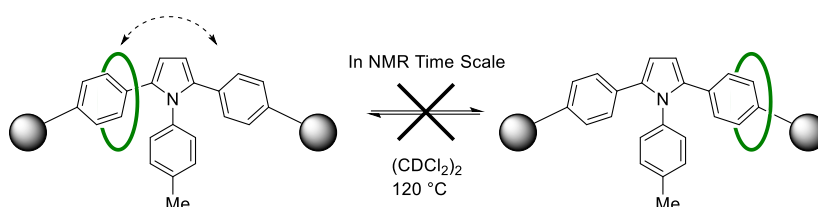
初めに松岡らの用いていた 33 員環の大環状フェナントロリンを有する[2]ロタキサンを用いてシャトリングの検討を行った^{9a}。松岡らは *N*-フェニルピロール部位を有する[2]ロタキサンでは NMR タイムスケールでゆっくりとしたシャトリングが観測され (NMR スペクトルはブロードしている)、*N*-(4-シクロヘキシルフェニル)ピロール部位を有する[2]ロタキサンでは環のシャトリングが制限されたことを報告している。そこで本研究ではメチル、エチル、*t*-ブチル基を有するアニリンを用いて反応を行った。[2]ロタキサンに対して塩化銅 1.0 当量とアニリン 20 当量を加え、無溶媒条件下 120 °C にて反応させた。アンモニア水により銅イオンを除去することで[2]ロタキサンが 66-69%と良好な収率で得られた (Table 1)。しかし得られた[2]ロタキサンの VT ¹H NMR を測定すると、最も小さいメチル基を有する[2]ロタキサンを 120 °Cまで加熱しても若干の変化は見られるものの、NMR のタイムスケールでは環が一方に局在化したままであった。

以上のことから 33 員環の大環状フェナントロリンではシャトリング挙動を VT ¹H NMR で観測するには環サイズが小さすぎると判明したため、より大きな 37 員環の大環状フェナントロリンを有する[2]ロタキサンをピロール化し、シャトリングの検討を行った。

Table 1. Synthesis of 33-Membered Ring [2]Rotaxane with a Pyrrole Moiety.

[2]Rotaxane

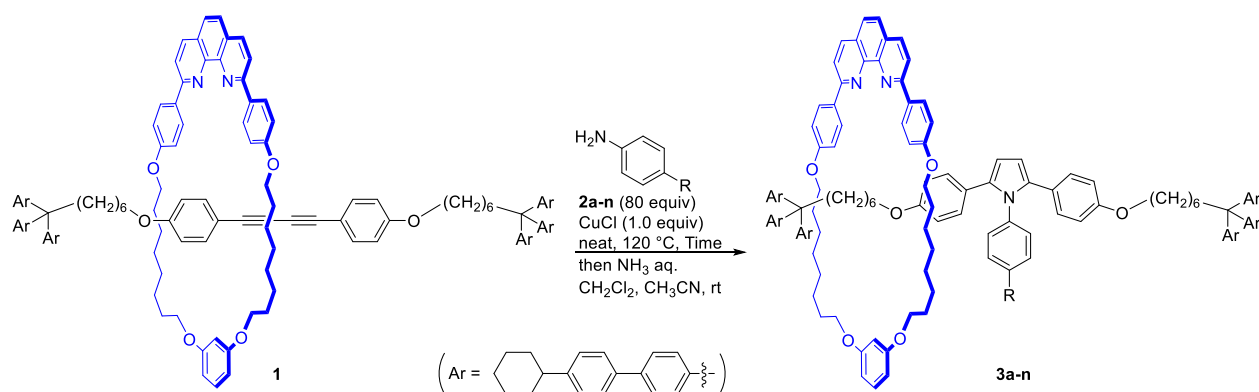
Entry	R	Yield (%)
1	Me	69
2	Et	69
3	<i>t</i> Bu	66



2-2-2. *N*-アリールピロール部位を有する 37 員環[2]ロタキサンの合成

[2]ロタキサン **1**¹⁰ に対して塩化銅 1.0 当量と過剰量 (80 当量) のアニリン **2** を加え、無溶媒条件下 120 °C にて反応させた (Table 2)。アンモニア水により銅イオンを除去することで [2]ロタキサン **3** が得られた。アニリン (**2a**) や 4-アルキルアニリン (**2b-e**) を用いた場合、反応は 17-21 時間で完結し、対応する [2]ロタキサンは 61-67% の収率で得られており、アルキル基による影響はほとんどなかった (entry 1-5)。4-フルオロアニリン (**2f**) や 4-クロロアニリン (**2g**) などのハロゲン化アニリンでもほぼ同様の結果となった (entry 6-7)。一方で *p*-アニシジン (**2h**) は反応性が高く、より低温下かつ少量のアニリン (20 当量) を用いても 8 時間で速やかに反応は進行し、対応する [2]ロタキサン **3h** を収率 64% で与えた。また、**2h** を他のアニリンと同様の 80 当量、120 °C で反応させると不溶性の黒い固体が生じ、少なくとも 2 種類の分離困難なロタキサンと思われる化合物が他に得られた。**2h** のメチル基を重水素化した **2i** も同様に 60% の収率で **3i** を与えた (entry 8-9)。**1** と *N,N*-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン (**2j**) との反応も速やかに完結し、[2]ロタキサン (**3j**) を 62% の収率で与えた (entry 10)。電子求引基を有する 4-シアノアニリン (**2k**) を用いた場合では [2]ロタキサン (**3k**) の収率は 48% へと低下した (entry 11)。同じく電子求引基を有する 4-トリフルオロメチルアニリン (**2l**) との反応では [2]ロタキサンは 59% の収率で得られている (entry 12)。4-ブromoアニリン (**2m**) を用いると収率は低下し、分離困難な **1** 由来と思われる構造不明な化合物が得られた。置換基として末端アルキンを有する *N*-アリールピロール構造を導入するために TBDMS エチニル基を有するアニリン **2n** を反応させてみたが原料 **1** が残存しており、分離も困難であった。

Table 2. Synthesis of [2]Rotaxane with a Pyrrole Moiety.



Entry	R	Time (h)	Yield (%)	Entry	R	Time (h)	Yield (%)	Entry	R	Time (h)	Yield (%)
1	H (2a)	21	67	6	F (2f)	22	69	11	CN (2k)	17	48
2	Me (2b)	21	65	7	Cl (2g)	22	62	12	CF ₃ (2l)	18	59
3	Et (2c)	17	61	8 ^[a]	OCH ₃ (2h)	8	64	13	Br (2m)	22	<15 ^[b]
4	<i>i</i> Pr (2d)	20	62	9 ^[a]	OCD ₃ (2i)	9	60	14	≡-TBDMS (2n)	18	<46 ^[c]
5	<i>t</i> Bu (2e)	21	62	10	NMe ₂ (2j)	14	62				

[a] The reaction was performed with 20 equiv of aniline (**2**) at 100 °C. [b] Mixture of **3m** and unidentified rotaxane derivatives. [c] Mixture of **3n** and **1**.

得られた[2]ロタキサン **3b**, **3d**, **3e** の 23 °C における ^1H NMR スペクトルを示す (Figure 3)。**3b** (R = Me) のスペクトルでは鋭いシグナルが観測されている。*N*-アリールピロール部位を境として右側、左側のどちらの区画においても軸コンポーネントのストッパー部位や芳香環部位などに違いはなく、同一のスペクトルとなっている。例えば、**3b** の m、m' と表したプロトンは 6.7 ppm に 4H 分のダブルレットが観測されており、m と m' が等価なプロトンであることを示している。このことは k–q にかけてのプロトンについても同様である。**3a** (R = H)、**3c** (R = Et)、**3f** (R = F)、**3g** (R = Cl)、**3h** (R = OCH₃)、**3i** (R = OCD₃)、**3k** (R = CN) の ^1H NMR についても **3b** と同様のスペクトルが得られている (Figure 4)。

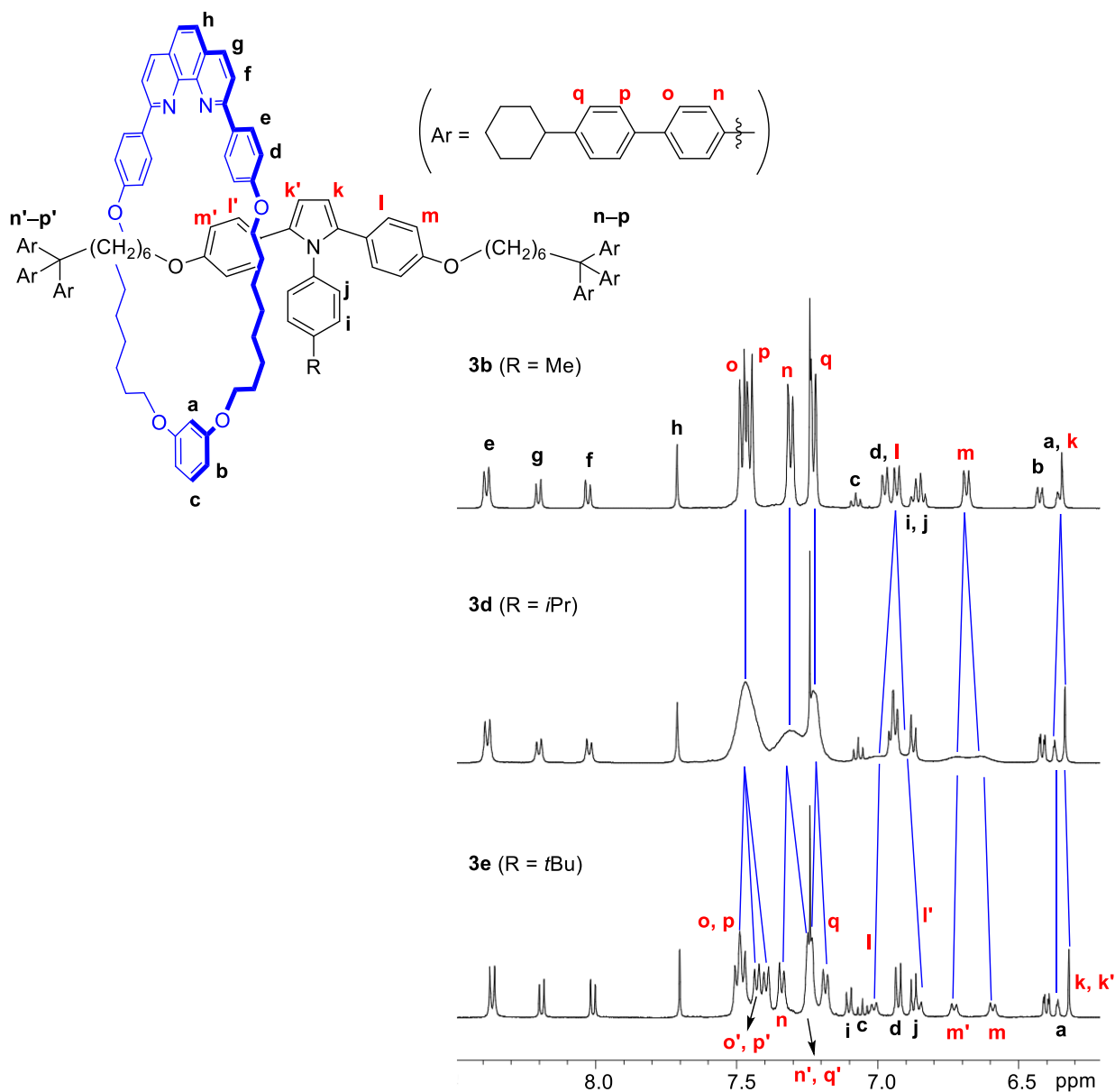


Figure 3. ^1H NMR Spectra of [2]Rotaxanes (500 MHz, CDCl₃, 23 °C).

(Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties. Yamashita, Y.; Saito, Y. Kikkawa, S.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Azumaya, I.; Saito, S. *European Journal of Organic Chemistry*, Accepted Article. Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

この結果は環コンポーネントがアリールピロール部位を乗り越える際に左右の区画を素早くシャットリングしており、NMR のタイムスケールでは $k-q$ と $k'-q'$ のプロトンが等価に観測されているためと考えられる。それに対して **3d** ($R=iPr$) の NMR スペクトルでは軸コンポーネント上のプロトンシグナルがブロード化しており (プロトン $n-q$)、 m 、 m' のシグナルは 6.6 ppm と 6.7 ppm において 2 つのブロードしたシグナルとして観測されている。同様のスペクトルは **3j** ($R=NMe_2$)、**3l** ($R=CF_3$) でも見られている。この様なブロード化は、環コンポーネントがアリールピロール部位を乗り越えて移動するシャットリングの速度が遅くなっているためであると推測される。最も大きい置換基を有する [2] ロタキサン **3e** ($R=iBu$) の NMR スペクトルでは鋭く複雑なシグナルが得られており、アリールピロール部位を境に左側と右側のストッパー部位や芳香環部位のプロトンが磁氣的に非等価に現れている。**3e** における m 、 m' は 6.6 ppm と 6.7 ppm に 2 つの鋭い 2H 分の積分値のダブルットとして別々に観測されている¹¹。また、**3b** においては 7.2-7.5 ppm にシクロヘキシルピフェニル基の芳香環のプロトン由来の 4 つのダブルットが観測されているが、**3e** ではこれらもアリールピロール部位の左右の区画で分裂している (プロトン $n-q$)。これらの結果は、環コンポーネントが軸コンポーネントの非常に嵩高い *N*-(4-*tert*-ブチルフェニル)ピロール部位によって、左右どちらかの区画に局在化しているためであると考えられ、松岡らの研究結果 (Scheme 3a)^{9a} や、*N*-(4-シクロヘキシルフェニル)ピロール部位を有する 33 員環 [2] ロタキサンの結果とも一致する (Table 1)。唯一 k 、 k' のプロトンは磁氣的に非等価であるはずなのにもかかわらず単一のピークとして観測されている。このことは k が軸コンポーネントの中心に位置するため、磁氣的な環境が左右の区画で比較的類似しているためであると考えられる。

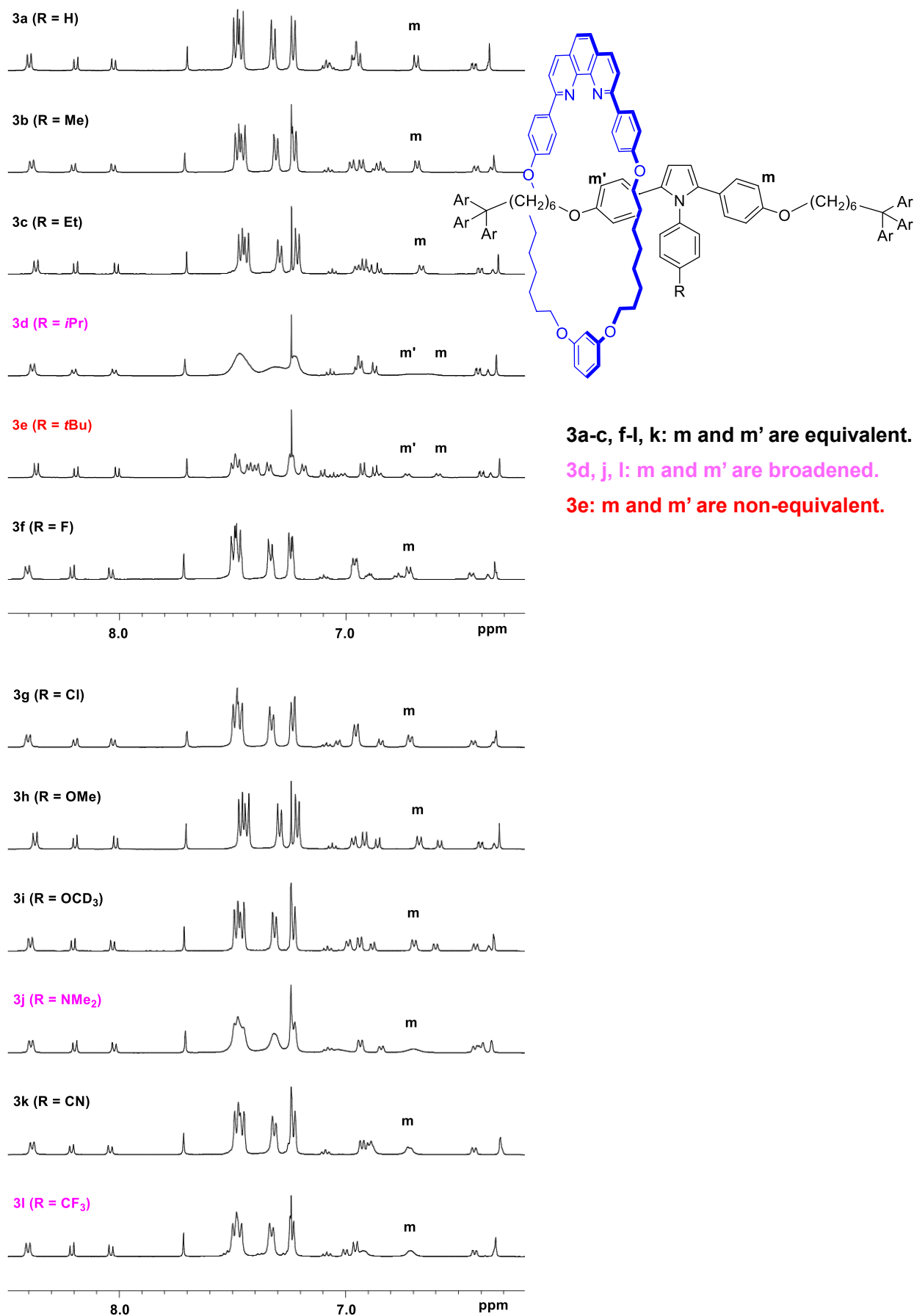


Figure 4. ¹H NMR Spectra of Pyrrole Rotaxanes (500 MHz, CDCl₃, 293 K).

2-2-3. *N*-アリールピロール部位を有する 37 員環[2]ロタキサンの VT ^1H NMR 測定

得られた[2]ロタキサンの VT ^1H NMR を測定し、シャトルリングをする際の活性化エネルギーを算出した。**3d** ($R = i\text{Pr}$) の 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 中での VT ^1H NMR を Figure 5 に示す。

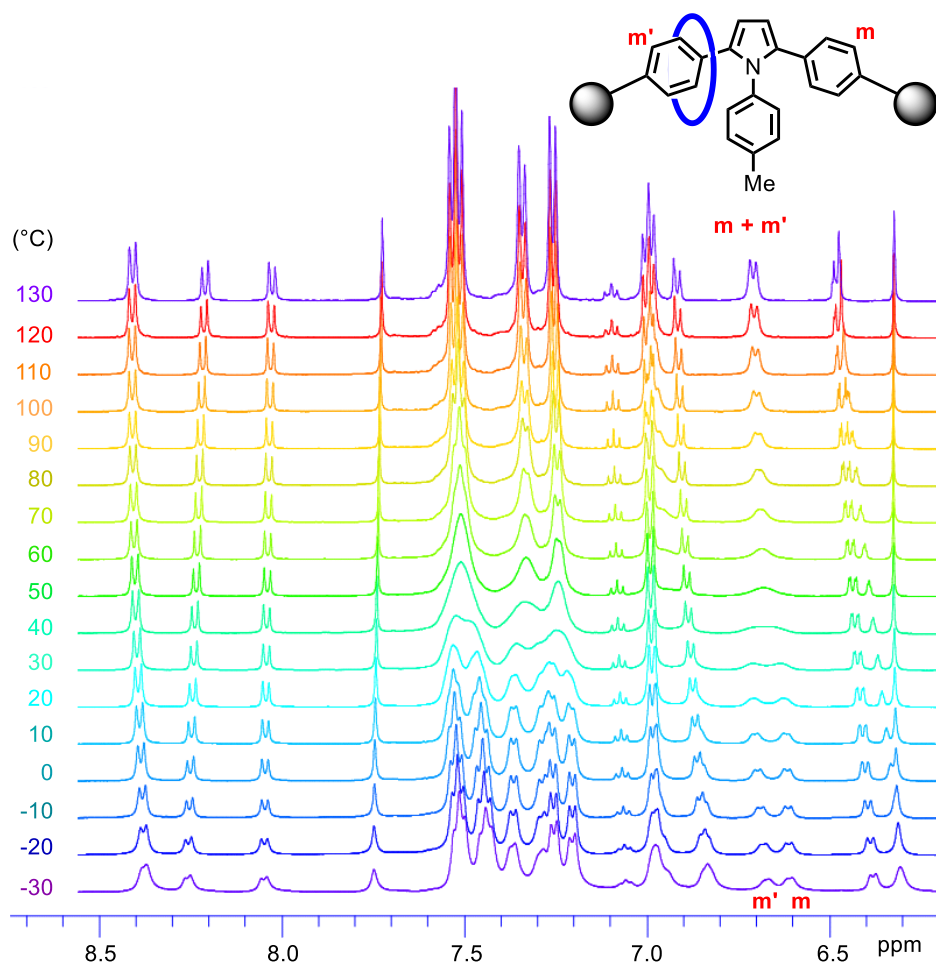


Figure 5. VT ^1H NMR Spectra of **3d** ($R = i\text{Pr}$) (500 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2).

(Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties. Yamashita, Y.; Saito, Y. Kikkawa, S.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Azumaya, I.; Saito, S. *European Journal of Organic Chemistry*, Accepted Article. Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

常温ではスペクトルはブロードしているが、110-130 °Cにおいては鋭いシグナルが観測されている。このとき H_a と H_a' のダブルレットのようにどちらの区画のプロトンも同一のシグナルとして検出されており、高温では NMR タイムスケールにおいて環コンポーネントが左右へと素早くシャトルリングできるようになったことが示されている。10 °C以下の低温ではこれら H_a 、 H_a' のプロトンは 6.6 ppm と 6.7 ppm の二つのダブルレットへと分裂しており（それぞれ 2H 分の積分値）、これは環コンポーネントのシャトルリングが NMR タイムスケールにおいて遅く、そのため軸コンポーネントの左右の区画のプロトンが別個のものとして検出されているためである。この VT ^1H NMR の測定結果から **3d** の 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 中でのコアレス温度（ H_a 、 H_a' 二つのピークが融合して一つのピークになる温度）は 40 ± 2 °C と求められ、シャトルリングの活性化エネルギーは 15.3 ± 0.1 kcal/mol と算出された。他の[2]ロタキサンの活性化エネルギーも同様にして得られた (Table 3) ¹²。

Table 3. Activation Energy for the Shuttling of [2]Rotaxanes.^[a]

Compound	R	Coalescence Temp (°C)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
3a	H	< -90	-
3b	Me	-83 ± 1	9.2 ± 0.1
3c	Et	-50 ± 2	10.7 ± 0.1
3d	<i>i</i> Pr	13 ± 1	13.9 ± 0.1
3d ^[b]	<i>i</i> Pr	40 ± 2	15.3 ± 0.1
3e ^[b]	<i>t</i> Bu	100 ± 10	18.8 ± 0.5
3f	F	< -90	-
3g	Cl	-88 ± 2	8.9 ± 0.1
3h	OMe	-60 ± 5	10.3 ± 0.3
3i	OCD ₃	-60 ± 5	10.3 ± 0.3
3j	NMe ₂	-3 ± 3	13.3 ± 0.1
3k	CN	-50 ± 5	10.6 ± 0.3
3l	CF ₃	-33 ± 3	11.6 ± 0.1

[a] In dichloromethane-*d*₂. [b] In 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂.

VT ¹H NMR はジクロロメタン-*d*₂ 中で測定された。[2]ロタキサン **3a** (R=H) と **3f** (R=F) のシャットリング速度は-90 °Cにおいても非常に速く、活性化エネルギーは測定できなかった。一方で **3e** のシャットリングの活性化エネルギーは非常に高く、より沸点の高い溶媒 (1,1,2,2-テトラクロロエタン-*d*₂) で測定する必要があった。**3d** ではコアレス温度と活性化エネルギーの値がジクロロメタン-*d*₂ と 1,1,2,2-テトラクロロエタン-*d*₂ との間で大きく異なっていた。このような大きな溶媒効果は **3d** のフェナントロリン部位と溶媒との間の弱い相互作用によるものではないかと考えられる。溶媒分子の酸性プロトンがフェナントロリンの窒素分子と相互作用することで環のシャットリングを阻害するものと考えられる。Table 3 に示されるシャットリングの活性化エネルギーから置換基の嵩高きの順位は以下のように評価された。



得られた結果から、Me 基は Cl 原子よりも少し大きいことがわかる (**3b** vs. **3g**)。この結果は X 線結晶構造解析の結果とも一致するが¹³、逆の結果を報告している例もある (**2-2-4**以降参照)。OMe 基は Et 基よりも小さく、これは C-O 結合は C-C 結合よりも結合長が短いことを反映している (**3h** vs. **3c**)。NMe₂ 基と *i*Pr 基も同様で (**3j** vs. **3d**)、C-N 結合は C-C 結合よりも短いために NMe₂ 基の方が *i*Pr 基よりも小さい置換基であると評価されている¹³。Schalley らはストッパー部位を重水素化した[2]ロタキサンのデスリッピングに関する同位体効果を報告しており¹⁴、我々は **3i** (R=OCD₃) のシャットリング挙動において同様の同位体効果が観測されることを期待して測定を行ったが、**3i** (10.3 ± 0.3 kcal/mol) と **3h** (R=OCH₃, 10.3 ± 0.3 kcal/mol) の間にはそのような同位体効果は観測されなかった。

2-2-4. 他の置換基サイズの評価法との比較

N-アリアルピロール部位を有する[2]ロタキサンのシャトリングの活性化エネルギーと Taft の立体パラメータ E_s^{3b} 、オルト置換ピリジンのオルト立体効果のパラメータ S^0 ^{4b} を比較した (Table 4)。

Table 4. Comparison of the Activation Energy and Steric Parameter Reported in Kinetic Processes.

R	Rotaxane System ΔG^\ddagger (kcal/mol) ^[a]	Taft's Parameter E_s ^[b]	Steric Parameter S^0 ^[c]
Me	9.2	0	-0.73
Et	10.7	-0.07	-1.08
<i>i</i> Pr	13.9	-0.47	-1.44
<i>t</i> Bu	18.8 ^[d]	-1.54	-3.94
F	-	-0.02	-
Cl	8.9	-0.18	-0.54
OMe	10.3	-0.05	-1.28
NMe ₂	13.3	-	-2.32
CN	10.6	-	-0.89
CF ₃	11.6	-1.16	-

[a] In dichloromethane-*d*₂. [b] Ref 3b. [c] Ref 4. [d] In 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂.

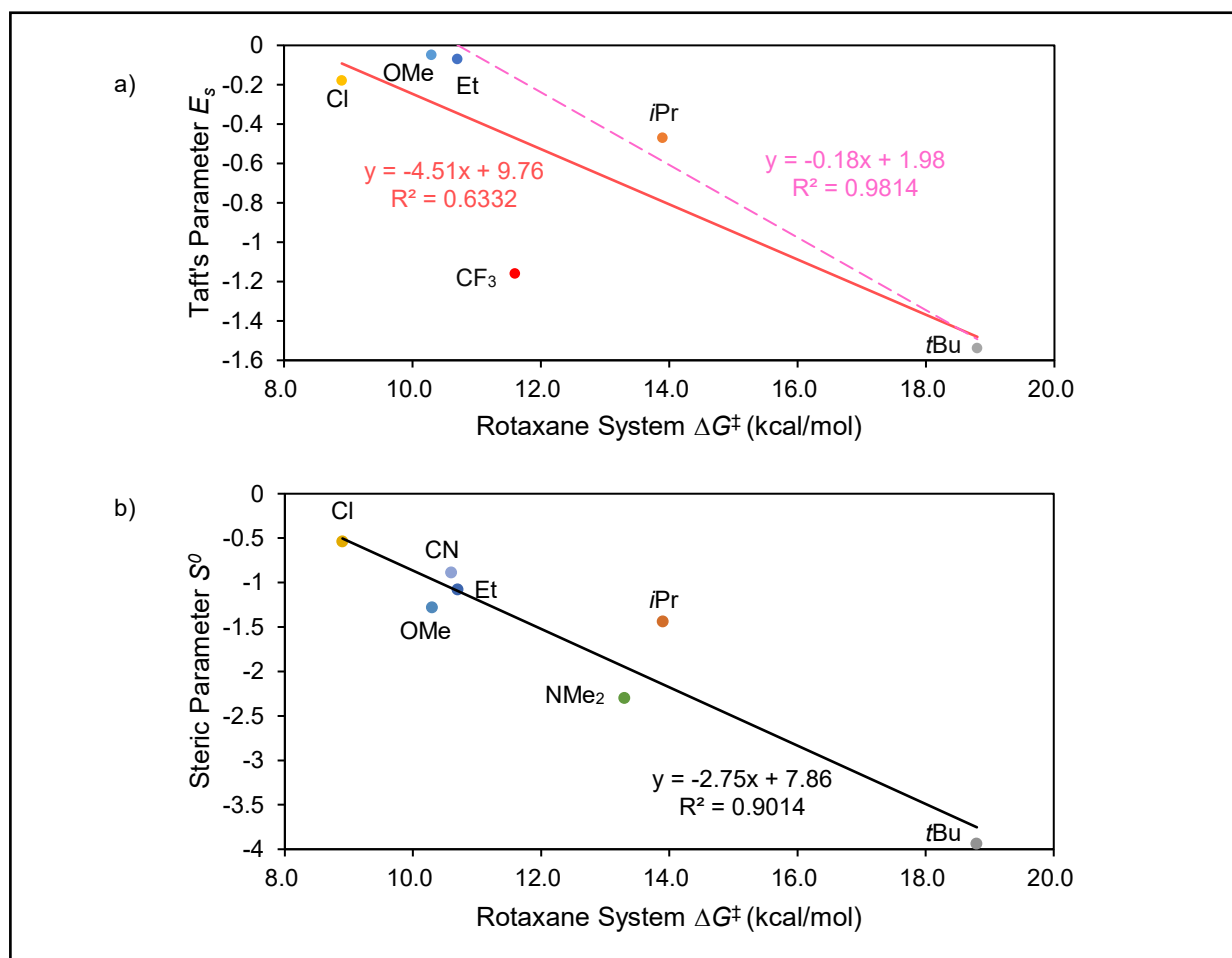
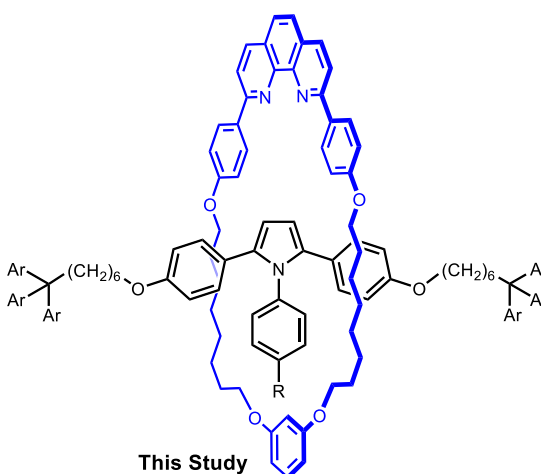
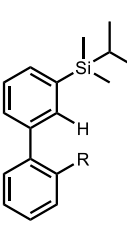

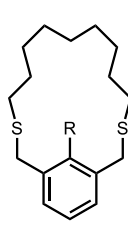


Figure 6. Rotaxane System vs Taft's Parameter E_s and Steric Parameter S^0 .

Taft's Parameter E_s との比較では (Figure 6a)、赤の実線で示した近似曲線とはほとんど一致していない。一方でピンク色の点線で示した、アルキル基のみを用いた近似曲線とは良い一致を示すことから、極性の置換基の電子的な影響を受けていることが考えられる。オルト置換ピリジンの *N*-メチル化から導かれる Steric Parameter S^o とは比較的よい一致を示しており、Taft's Parameter よりも比較的電子的な影響を受けていないと考えられる (Figure 6b)。

Table 5. Comparison of the Activation Energy (or Energy Difference) Reported in Various Conformational Processes.

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>This Study</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>				
R	Rotaxane System ^[a] ΔG^\ddagger (kcal/mol)	Biphenyl System ^[b] ΔG^\ddagger (kcal/mol)	Cyclohexane System ^[c] ΔG^0 (kcal/mol)	Cyclophane System ^[d] ΔG^\ddagger (kcal/mol)
Me	9.2	7.4	1.7	12.0
Et	10.7	8.7	1.8	-
<i>i</i> Pr	13.9	11.1	2.2	-
<i>t</i> Bu	18.8 ^[e]	15.4	4.9	-
F	-	4.4	0.4	-
Cl	8.9	7.7	0.6	11.6
OMe	10.3	5.6	0.8	17.9
NMe ₂	13.3	6.9	2.1	-
CN	10.6	5.9	0.2	14.5
CF ₃	11.6	10.5	2.5	-

[a] In dichloromethane-*d*₂. [b] Ref 6e. [c] Ref 5e. [d] Ref 1a. [e] In 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂.

Table 6. Rank of the Activation Energy (or Energy Difference) in Various Conformational Processes.

Rotaxane System	Cl < Me < OMe < CN < Et < CF ₃ < NMe ₂ < <i>i</i> Pr < <i>t</i> Bu
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	8.9 9.2 10.3 10.6 10.7 11.6 13.3 13.9 18.8
Biphenyl System	OMe < CN < NMe ₂ < Me < Cl < Et < CF ₃ < <i>i</i> Pr < <i>t</i> Bu
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	5.6 5.9 6.9 7.4 7.7 8.7 10.5 11.1 15.4
Cyclohexane System	CN < Cl < OMe < Me < Et < NMe ₂ < <i>i</i> Pr < CF ₃ < <i>t</i> Bu
ΔG^0 (kcal/mol)	0.2 0.6 0.8 1.7 1.8 2.1 2.2 2.5 4.9
Cyclophane System	Cl < Me < CN < OMe
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	11.6 12.0 14.5 17.9

a) In dichloromethane-*d*₂. b) In 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂.

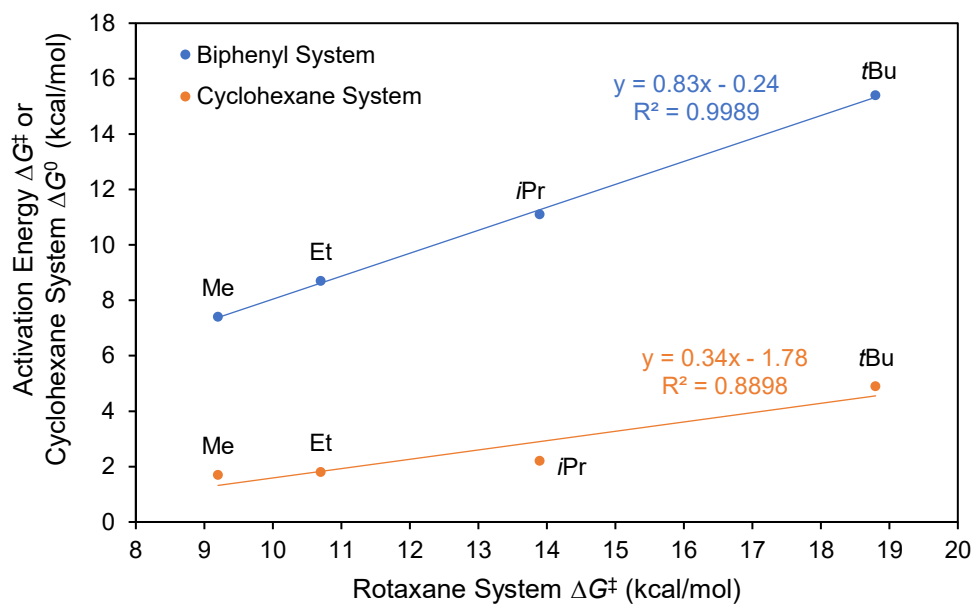


Figure 7. Rotaxane System vs Biphenyl System and Cyclohexane System (Alkyl Groups).

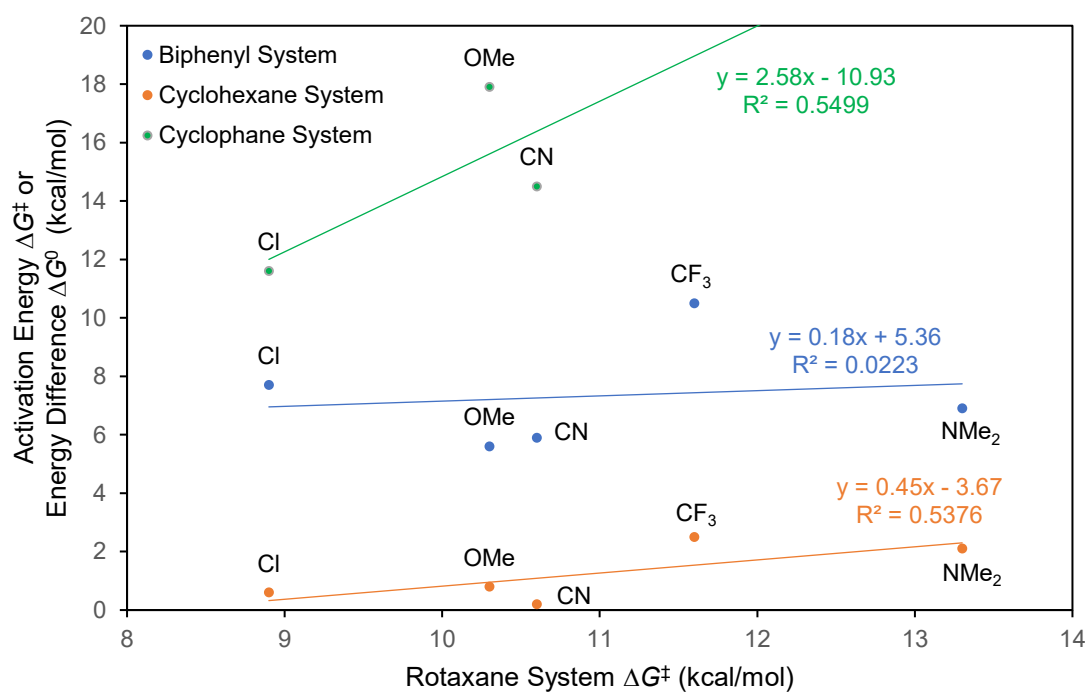


Figure 8. Rotaxane System vs Biphenyl System, Cyclohexane System, and Cyclophane System (Non-alkyl Groups).

続いてロタキサンシャットリングの活性化エネルギーと他の立体配座を利用した手法とを比較した (Table 5、6)。測定法により置換基の嵩高さの順位が異なっていることがわかる。この結果を横軸を Rotaxane system の活性化エネルギー、縦軸を比較する他の評価法の活性化エネルギー、または自由エネルギーの差としてグラフを作成した (Figure 6、8)。アルキル基については良い一致を示しており (Figure 7)、Biphenyl system においてはほぼ一致している^{6c}。Cyclohexane system^{5e}では *i*Pr 基の場合の活性化エネルギーが近似曲線よりも低い値となっており、これは後述する立体障害を小さくする配座をとることができるためであると思われる。アルキル基以外の置換基の相関を Figure 8 に示す。アルキル基の場合とは異なりいずれの方法でも相関性は低いものとなっており、Rotaxane system との置換基サイズの検出方法の違いが現れている。すなわち、Biphenyl system や Cyclohexane system では置換基 R の結合に対して垂直方向や斜め方向に生じる立体障害を主に検出しているが、これに対して Cyclophane system と Rotaxane system では置換基が環により囲まれているため、垂直方向や斜め方向に加えて置換基の結合に対して鉛直方向も含めた嵩高さを検出することが可能である (Figure 9)。そのため置換基が直線的な構造の場合でも活性化エネルギーが軽減されることなく測定可能である。また置換基が柔軟な構造をしている場合には Biphenyl system や Cyclohexane system では置換基の立体障害が軽減されるため嵩高さが小さく評価されるが (Scheme 2)、Cyclophane system と Rotaxane system では置換基の周囲を環状構造が取り囲んでいるため、立体障害を軽減する配座をとりづらくなっている。

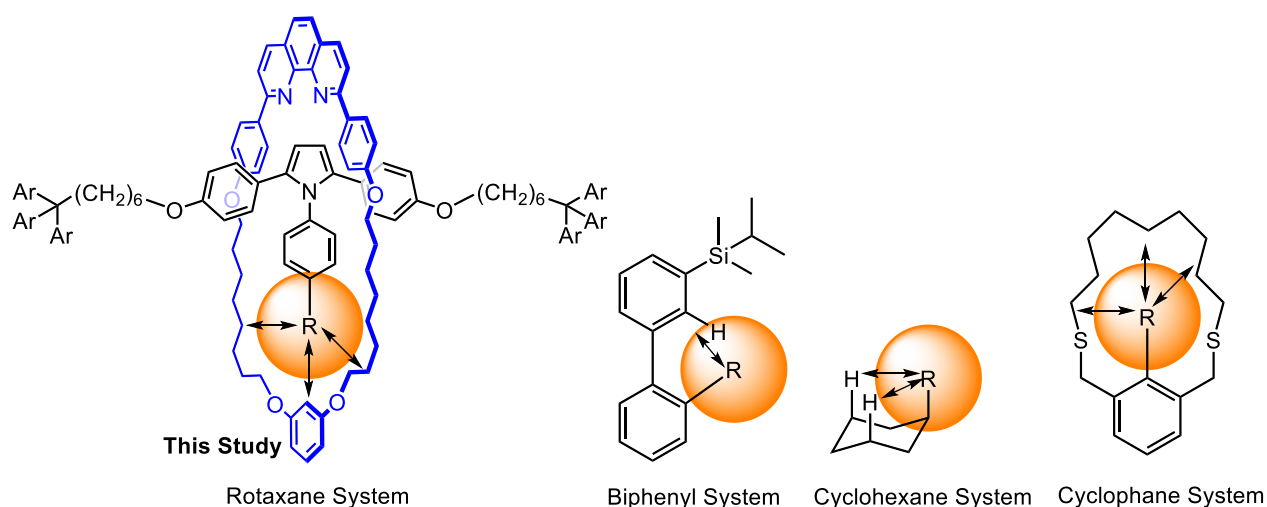


Figure 9. Valid Direction of the Steric Bulk for Various Conformational Process.

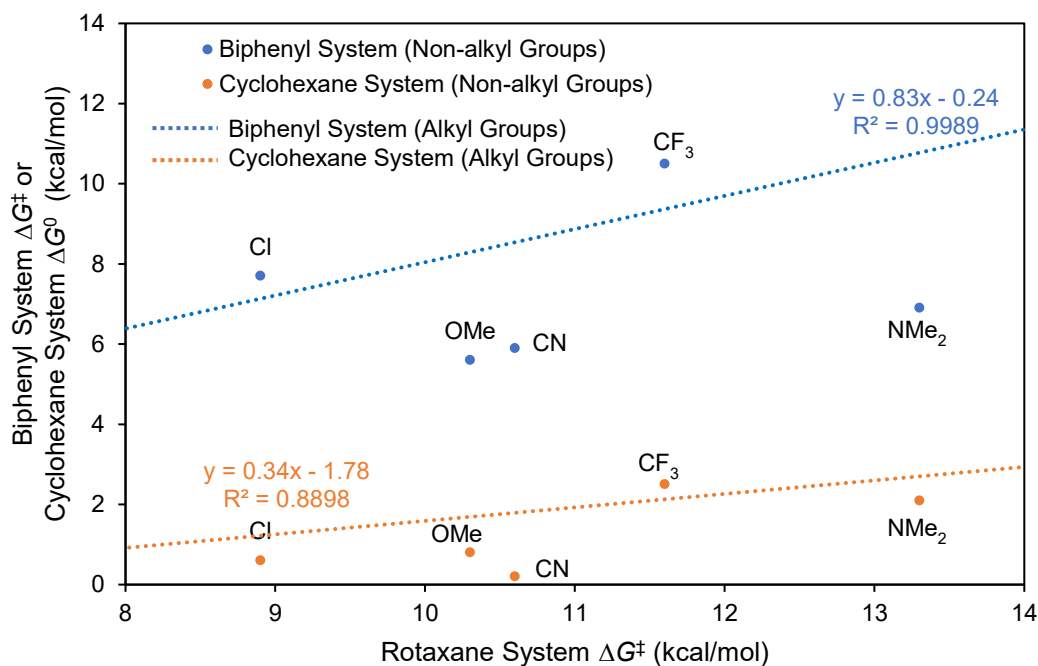
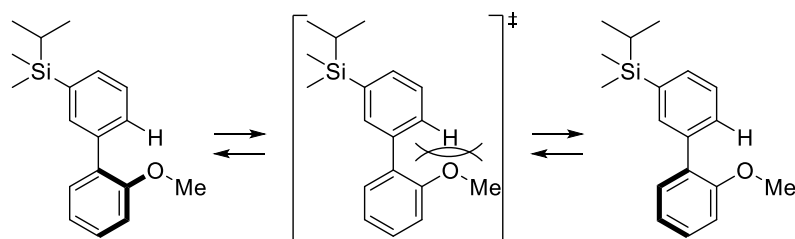


Figure 10. Rotaxane System vs Bipheryl System and Cyclohexane System with Reference of Alkyl Groups.

Rotaxane system と Bipheryl system、Cyclohexane system との相関を、置換基がアルキル基の場合とアルキル以外の置換基とで比較した (Figure 10)。Bipheryl system においては、良好な相関を示すアルキル置換基の近似曲線に対して OMe 基、CN 基、NMe₂ 基の活性化エネルギーは低い値となっている。回転障壁は置換基とその近傍に存在する C-H 結合との相互作用を反映するため、置換基の柔軟さは Bipheryl system の活性化エネルギーに影響を与える。OMe 基や NMe₂ 基は回転の遷移状態においてより立体障害の小さい配座をとることが可能であり、そのためこの様に低い活性化エネルギーとなっている (Scheme 4)。また Figure 9 で示したように、Bipheryl system では置換基の結合に対して垂直方向や斜め方向の立体障害を検出するため、直線的な構造である CN 基の嵩高さは低く評価されている。

Cyclohexane system においても Cl 基、OMe 基、CN 基、NMe₂ 基の活性化エネルギーはアルキル置換基の近似曲線に対して低い値となっている。CN 基、OMe 基、NMe₂ 基は Bipheryl system と同様に直線的構造や柔軟な構造のため、Cl 基の場合は Introduction で述べたように、結合長が他のものよりも長いため、1,3-ジアキシャル相互作用による立体反発が低減されているためにその嵩高さが低く評価されている。



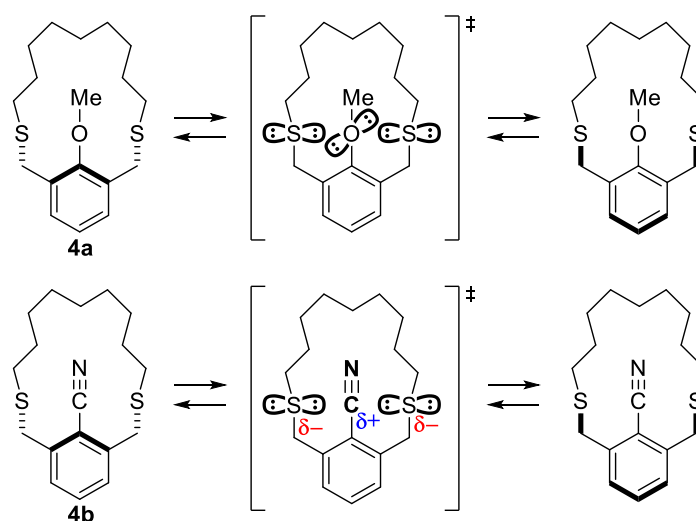
Scheme 4. The Transition State of the Rotation of a Methoxy-substituted Biphenyl Derivative.

(Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties. Yamashita, Y.; Saito, Y. Kikkawa, S.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Azumaya, I.; Saito, S. *European Journal of Organic Chemistry*, Accepted Article. Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Table 7. Comparison of the Activation Energy of Rotaxane System and Cyclophane System.

Rotaxane System	Cl	<	Me	<	OMe	<	CN
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	8.9		9.2		10.3		10.6
Cyclophane System	Cl	<	Me	<	CN	<	OMe
ΔG^\ddagger (kcal/mol)	11.6		12.0		14.5		17.9

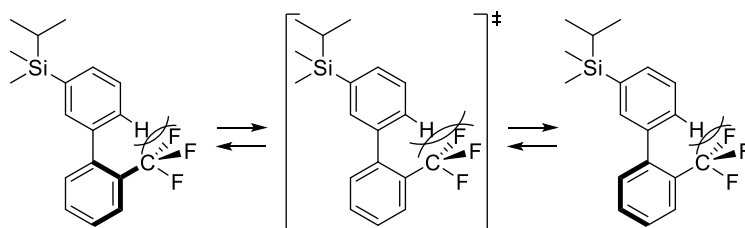
Cyclophane system は Rotaxane system と同様に置換基と大環状部位との立体障害を利用しているため類似した結果となった (Table 7)。環状部位に囲まれていることからメトキシ基はフリッピングの遷移状態で立体障害を小さくする安定な配座 (Scheme 4) をとれないため、最も大きい置換基として評価されている (OMe > CN > Me > Cl)。唯一の違いはメトキシ基とシアノ基の順番であり、この違いは Cyclophane system におけるフリッピングの過程での遷移状態において、硫黄原子が存在することによる電子的な影響と推測される (Scheme 5)。メトキシ基を有するメタシクロファン (4a) のフリッピングの過程では、遷移状態は硫黄原子と酸素原子の孤立電子対同士の反発により不安定であると考えられる。これに対してシアノ基を有するメタシクロファン (4b) のフリッピングの過程では、電子密度の低いシアノ基の炭素とそれに対して相対的に若干電子的に陰性な硫黄原子との間の相互作用により遷移状態が安定化され、フリッピングを加速したものと推測される。



Scheme 5. The Transition State for the Ring Flipping Process in the Cyclophane System.

ジメチルアミノ基、イソプロピル基、トリフルオロメチル基間の順位の差もまた興味深いものである。Rotaxane system では $i\text{Pr} > \text{NMe}_2 > \text{CF}_3$ 、Biphenyl system では $i\text{Pr} > \text{CF}_3 > \text{NMe}_2$ 、Cyclohexane system では $\text{CF}_3 > i\text{Pr} > \text{NMe}_2$ であり、Rotaxane system の順位は van der Waals 半径と結合長から算出される順位と同様である¹³。Biphenyl system ではジメチルアミノ基よりもトリフルオロメチル基の方を嵩高く評価しておりこの結果はメトキシ基と同様にジメチルアミノ基が遷移状態において孤立電子対が C-H 結合の方を向く、立体障害を小さくする配座をとることが可能であるためと考えられる。イソプロピル基もまたジメチルアミノ基と同様の遷移状態をとることができると考えられるが、トリフルオロメチル基よりも嵩高さの順位は上である。この原因として2つの理由が考えられる。1つ目は、イソプ

ロピル基がより安定な遷移状態を経由したとしても、イソプロピル基の C-H 結合がジメチルアミノ基の孤立電子対よりもずっと嵩高いためである。2 つ目の理由としてはビフェニル化合物の基底状態のねじれ (ground state strain) による影響が考えられる^{6b-d,6i}。嵩高いトリフルオロメチル基がビフェニル化合物のオルト位に存在することにより分子の基底状態が不安定化し、それゆえに回転における活性化エネルギーが相対的に低下するためである (Scheme 6)。



Scheme 6. The Ground State Strain and the Transition State of a CF₃-substituted Biphenyl Derivative.

(Evaluation of the Steric Bulk of Substituents Utilizing the Shuttling Behavior of [2]Rotaxanes with *N*-Arylpyrrole Moieties. Yamashita, Y.; Saito, Y. Kikkawa, S.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Azumaya, I.; Saito, S. *European Journal of Organic Chemistry*, Accepted Article. Copyright © 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

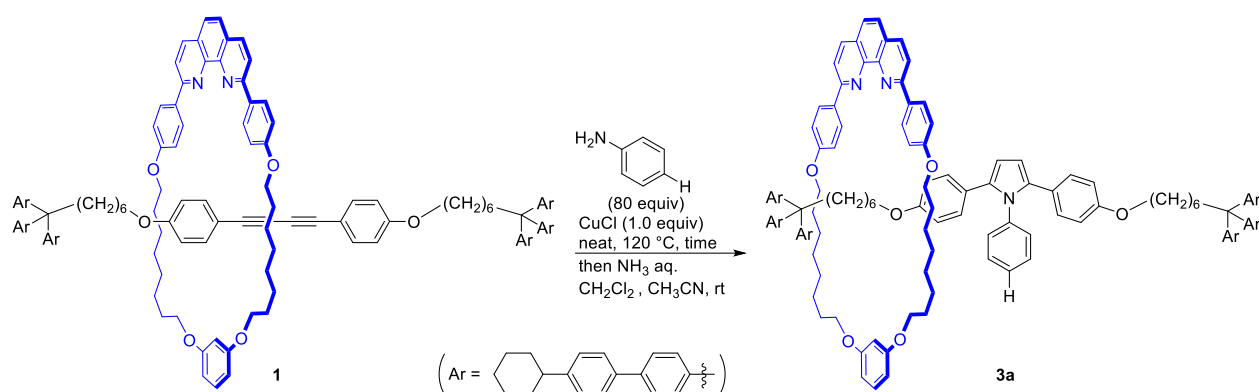
これらの要素により Biphenyl system の順位は決定されていると考えられる (*i*Pr > CF₃ > NMe₂)。Cyclohexane system ではジメチルアミノ基とイソプロピル基はトリフルオロメチル基よりも嵩高さの順位は低くなっている。これは Biphenyl system と同様に立体障害を小さくする配座をとることができることと、Biphenyl system とは異なり基底状態のねじれが存在しないことによる影響であると考えられる。

2-3. Conclusion

様々な *N*-アリールピロール部位を有する[2]ロタキサンを合成し、それらのシャトリング挙動を観測した。シャトリング挙動における活性化エネルギーを VT ^1H NMR により算出し、この値は *N*-アリールピロール部位の置換基のサイズを反映している。他の評価法と比較すると、この Rotaxane system は置換基サイズの評価に影響を与えがちな剛直性（柔軟性）や電子的な影響、基底状態のねじれによる影響を受けづらいことが特徴であり、本手法は他の置換基サイズの評価法を補完するものである。

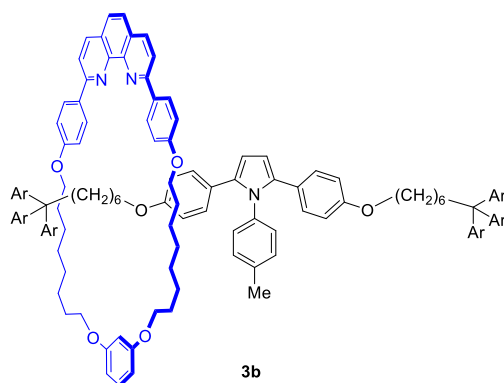
2-4. Experimental Section

General Information. Reagents were commercially available and used without further purification. Chemical shifts were reported in delta units (δ) relative to chloroform-*d* (7.24 ppm for ^1H NMR and 77.0 ppm for ^{13}C NMR). Multiplicity is indicated by s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quint (quintet) or m (multiplet). Coupling constants, *J*, are reported in Hz. IR spectra were recorded on a FT-IR spectrometer using a diamond ATR module. A YMC-GPC T-30000 (21.2 mm ID \times 600 mm L) column was used for GPC separation using CHCl_3 as the eluent. Thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck silica gel 60F-254 plates. Column chromatography was performed using Kanto Chemical silica gel 60N (spherical, neutral 50-60 μm). High-resolution mass spectra (HR-MS) were obtained by using a time-of-flight mass analyzer (MALDI-TOF).

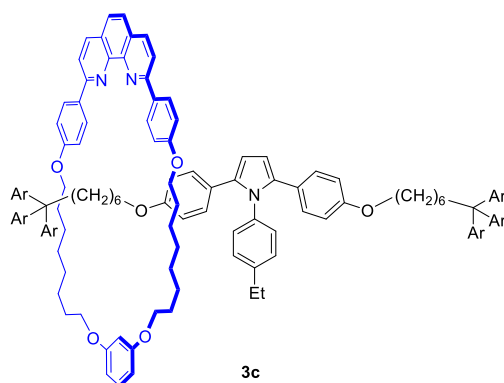


Synthesis of [2]Rotaxane with Pyrrole Moiety **3a (A Representative Procedure, Procedure A):** A reported procedure^{9a} was generally followed to synthesize [2]rotaxane **3a**. A mixture of [2]rotaxane **1**¹⁰ (51 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), CuCl (2.1 mg, 0.021 mmol, 1.0 equiv), aniline **2a** (150 μL , 1.6 mmol, 84 equiv) was stirred at 120 °C for 21 h under Ar atmosphere. The progress of the reaction was monitored by TLC (hexane/ CH_2Cl_2 = 1/3 (v/v)). To the reaction mixture was added CH_2Cl_2 (1.5 mL), CH_3CN (3.5 mL), and aqueous ammonia (30% solution, 1.7 mL), and the mixture was stirred at room temperature overnight. The resulting mixture was extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic layer was washed with water and brine, dried over Na_2SO_4 , and concentrated in vacuo. The crude product was purified by flash silica gel column chromatography using hexane- CH_2Cl_2 (1/3 (v/v)) as the eluent and GPC to afford **3a** (36 mg, 0.013 mmol, 67%). Yellow amorphous solid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 8.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.09-7.07 (m, 4H), 6.97-6.94 (m, 10H), 6.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.43 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2H), 6.37 (m, 3H), 3.83-3.79 (m, 12H), 2.57-2.52 (m, 10H), 1.91-1.67 (m, 46H), 1.42-1.30 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 160.6, 160.5, 157.8, 156.4, 147.22, 147.17, 146.4, 146.2, 139.3, 138.5, 138.3, 136.8, 135.3, 132.0, 130.1, 129.9, 129.7, 129.10, 129.07, 128.8, 127.6, 127.3, 126.9, 126.4, 126.1, 125.7, 119.3, 114.8, 114.0, 109.2, 107.0, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.2, 26.0, 25.9 (three signals are missing); IR (ATR): 3027, 2926, 2851, 2114, 1907, 1603, 1588, 1497, 1447, 1388, 1283, 1249, 1175, 1152, 1029, 1005, 835, 814, 530 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{190}\text{H}_{204}\text{N}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

2623.5745; Found 2623.5741.

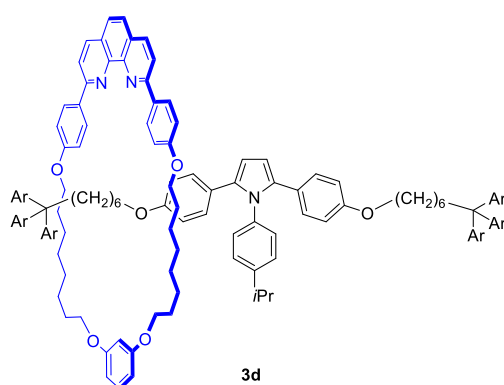


[2]Rotaxane 3b: According to Procedure A, a mixture of **1** (51 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), CuCl (2.0 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv) and *p*-toluidine (170 mg, 1.6 mmol, 80 equiv) was stirred for 21 h. **3b** was obtained in 65% yield (34 mg, 0.013 mmol). Yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 8.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 8.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.3 Hz, 12H), 7.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 12H), 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.23 (d, *J* = 5.2 Hz, 12H), 7.08 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.86 (m, 4H), 6.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.35 (m, 3H), 3.82-3.77 (m, 12H), 2.54-2.51 (m, 10H), 2.09 (s, 3H), 1.90-1.60 (m, 46H), 1.38-1.23 (m, 54H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 160.6, 160.5, 157.7, 156.5, 147.2, 146.5, 138.5, 138.4, 136.9, 136.8, 136.7, 135.4, 132.0, 130.0, 129.9, 129.7, 129.5, 129.1, 128.8, 127.6, 127.3, 127.0, 126.46, 126.38, 126.2, 125.7, 119.3, 114.8, 114.0, 109.1, 107.0, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.4, 26.2, 26.0, 25.9, 21.1 (three signals are missing); IR (ATR): 3026, 2921, 2848, 2110, 1907, 1602, 1587, 1495, 1446, 1387, 1282, 1244, 1173, 1151, 1027, 1004, 833, 811, 526 cm⁻¹; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for C₁₉₁H₂₀₆N₃O₆ ([M+H]⁺) 2637.5901; Found 2637.5875.

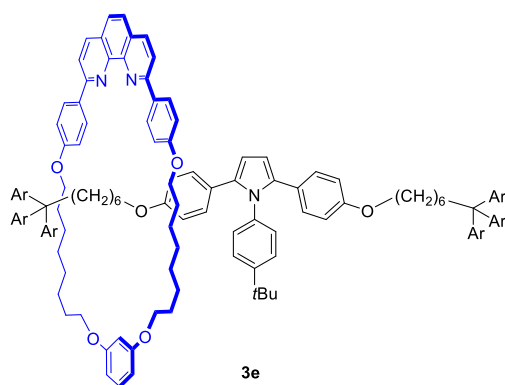


[2]Rotaxane 3c: According to Procedure A, a mixture of **1** (51 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), CuCl (2.1 mg, 0.021 mmol, 1.1 equiv) and 4-ethylaniline (200 μL, 1.6 mmol, 80 equiv) was stirred for 17 h. **3c** was obtained in 61% yield (32 mg, 0.012 mmol). Orange amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 8.37 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H),

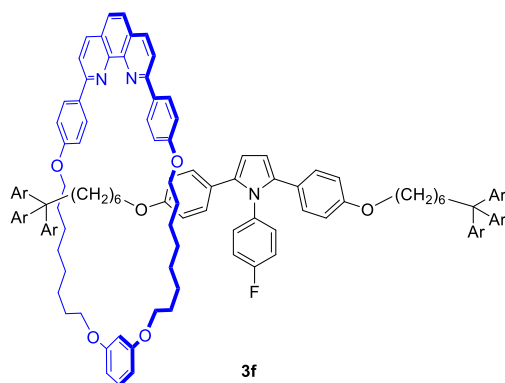
8.19 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.47 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.29 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.06 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.41 (dd, $J = 8.0$, 1.7 Hz, 2H), 6.35 (s, 1H), 6.33 (s, 2H), 3.79-3.76 (m, 12H), 2.53-2.50 (m, 10H), 2.41 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.89-1.58 (m, 46H), 1.37-1.22 (m, 54H), 1.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 160.6, 160.5, 157.7, 156.5, 147.2, 146.4, 146.3, 138.6, 138.5, 138.4, 136.83, 136.79, 135.4, 132.0, 130.0, 129.9, 129.7, 129.1, 128.9, 128.2, 127.6, 127.3, 127.0, 126.4, 126.2, 125.7, 119.3, 114.8, 114.0, 109.1, 107.0, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.7, 29.5, 29.4, 28.3, 27.1, 26.4, 26.2, 26.0, 25.9, 15.1 (three signals are missing); IR (ATR): 3026, 2921, 2849, 2085, 1908, 1602, 1588, 1495, 1447, 1388, 1282, 1245, 1173, 1150, 1022, 1004, 833, 811, 526 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{192}\text{H}_{208}\text{N}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2651.6058; Found 2651.6047.



[2]Rotaxane 3d: According to Procedure A, a mixture of **1** (100 mg, 0.040 mmol, 1.0 equiv), CuCl (4.2 mg, 0.042 mmol, 1.1 equiv) and 4-isopropylaniline (440 μL , 3.2 mmol, 81 equiv) was stirred for 20 h. **3d** was obtained in 62% yield (66 mg, 0.025 mmol). Yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 8.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.48-7.46 (br, 24H), 7.32-7.30 (br, 12H), 7.24-7.23 (br, 12H), 7.07 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.99-6.90 (br, 12H), 6.72-6.64 (br, 4H), 6.42 (dd, $J = 8.0$, 2.3 Hz, 2H), 6.38-6.36 (s, 1H), 6.33 (s, 2H), 3.82-3.77 (m, 12H), 2.73-2.67 (quint, $J = 7.0$ Hz, 1H), 2.53-2.51 (m, 10H), 1.90-1.60 (m, 46H), 1.47-1.15 (m, 54H), 1.06 (s, 3H), 1.05 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 160.6, 160.5, 157.7, 156.5, 147.8, 147.2, 146.5, 146.3, 138.5, 138.4, 136.87, 136.81, 135.4, 132.1, 130.0, 129.9, 129.7, 129.1, 128.8, 127.6, 127.3, 127.0, 126.8, 126.4, 126.2, 125.7, 119.4, 114.8, 114.0, 109.1, 107.0, 101.2, 68.1, 67.91, 67.85, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 33.6, 30.5, 29.51, 29.49, 29.4, 27.1, 26.4, 26.2, 26.0, 25.9, 23.9 (three signals are missing); IR (ATR): 3027, 2922, 2849, 2226, 2083, 1908, 1602, 1587, 1495, 1447, 1387, 1282, 1246, 1174, 1152, 1027, 1004, 947, 886, 835, 812, 529 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{193}\text{H}_{210}\text{N}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2665.6214; Found 2665.6221.

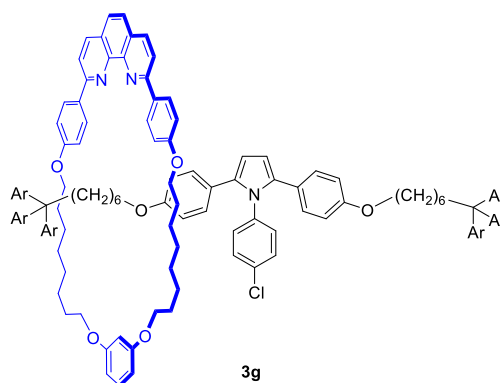


[2]Rotaxane 3e: According to Procedure A, a mixture of **1** (150 mg, 0.060 mmol, 1.0 equiv), CuCl (6.0 mg, 0.061 mmol, 1.0 equiv) and 4-*tert*-butyl aniline (760 μ L, 4.8 mmol, 80 equiv) was stirred for 21 h. **3e** was obtained in 62% yield (100 mg, 0.037 mmol). Orange amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 8.37 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.01 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.50-7.48 (m, 12H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.34 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.25-7.24 (m, 12H), 7.19 (d, J = 8.0 Hz, 6H), 7.10 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.05 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 6.87-6.85 (m, 4H), 6.73 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.59 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.40 (dd, J = 8.0, 2.3 Hz, 2H), 6.36 (s, 1H), 6.32 (s, 2H), 3.82-3.76 (m, 12H), 2.60-2.51 (m, 10H), 1.81-1.65 (m, 46H), 1.37-1.24 (m, 54H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 160.51, 160.45, 157.8, 157.5, 156.3, 150.1, 147.1, 147.0, 146.4, 146.1, 138.5, 138.3, 138.24, 138.22, 136.7, 136.5, 135.3, 135.2, 132.0, 129.93, 129.85, 129.8, 129.7, 129.0, 128.5, 127.5, 127.3, 127.2, 126.90, 126.87, 126.8, 126.4, 126.3, 126.1, 125.6, 119.2, 114.7, 114.1, 113.8, 109.1, 109.0, 106.9, 101.1, 67.9, 67.80, 67.77, 67.7, 56.1, 56.0, 44.3, 40.5, 34.5, 31.3, 30.6, 30.3, 29.8, 29.44, 29.39, 27.0, 26.3, 26.0, 25.95, 25.88, 25.8 (some signals are missing); IR (ATR): 3026, 2922, 2849, 2226, 2081, 1908, 1600, 1575, 1490, 1447, 1394, 1281, 1246, 1173, 1152, 1023, 1003, 947, 886, 835, 812, 627, 529 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{194}\text{H}_{212}\text{N}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2679.6371; Found 2679.6365.

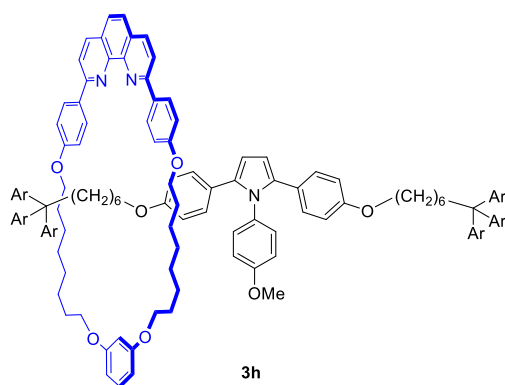


[2]Rotaxane 3f: According to Procedure A, a mixture of **1** (76 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv), CuCl (3.0 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv) and 4-fluoroaniline (230 μ L, 2.4 mmol, 80 equiv) was stirred for 22 h. **3f** was obtained in 69% yield (55 mg, 0.021 mmol). Yellow-green amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 8.41 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.49 (d, J = 8.6 Hz, 12H), 7.46 (d, J = 8.6

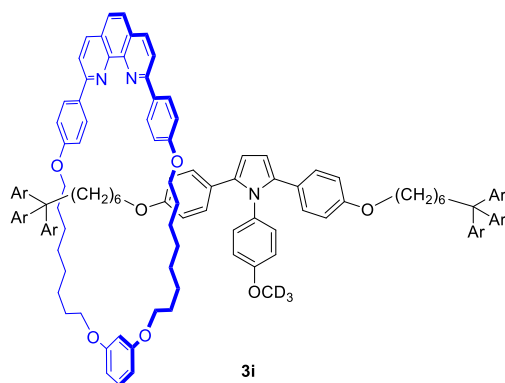
Hz, 12H), 7.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 12H), 7.24 (d, $J = 4.0$ Hz, 12H), 7.10 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.96-6.95 (m, 8H), 6.90-6.89 (m, 2H), 6.78-6.76 (m, 2H), 6.72 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H), 6.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.34 (s, 2H), 3.85-3.81 (m, 12H), 2.59-2.53 (m, 10H), 1.83-1.73 (m, 46H), 1.38-1.28 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 160.6, 160.5, 159.7, 157.9, 156.5, 147.1, 146.4, 146.2, 138.5, 138.3, 136.8, 135.4, 132.1, 130.6 (d, $J = 7.7$ Hz, $\text{F}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}$), 130.2, 129.9, 129.7, 129.1, 127.6, 127.3, 127.0, 126.4, 125.8, 125.7, 119.4, 115.7 (d, $J = 23.1$ Hz, $\text{F}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 114.8, 114.1, 109.3, 106.9, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.2, 26.0, 25.9 (four signals (including $\text{F}-\text{C}=\text{CH}$) are missing); IR (ATR): 3026, 2922, 2849, 2084, 1907, 1602, 1588, 1495, 1447, 1388, 1282, 1245, 1174, 1151, 1028, 1004, 834, 811, 527 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{190}\text{H}_{203}\text{FN}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2641.5650; Found 2641.5619.



[2]Rotaxane 3g: According to Procedure A, a mixture of **1** (76 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv), CuCl (3.0 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv) and 4-chloroaniline (310 mg, 2.4 mmol, 80 equiv) was stirred for 22 h. **3g** was obtained in 62% yield (49 mg, 0.018 mmol). Yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 8.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 8.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.50 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.47 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.08 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 6.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H), 6.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.34-6.34 (m, 3H), 3.85-3.79 (m, 12H), 2.59-2.52 (m, 10H), 1.91-1.63 (m, 46H), 1.37-1.27 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 °C) δ 160.6, 160.5, 158.0, 156.5, 147.2, 146.4, 146.2, 138.5, 138.3, 137.9, 136.8, 135.3, 132.8, 132.1, 130.3, 130.2, 129.9, 129.7, 129.1, 129.0, 127.6, 127.3, 127.0, 126.4, 125.7, 119.4, 114.8, 114.2, 109.6, 106.9, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.2, 26.00, 25.96 (four signals are missing); IR (ATR): 3025, 2921, 2849, 2099, 1908, 1602, 1587, 1492, 1447, 1387, 1282, 1245, 1173, 1151, 1093, 1016, 1004, 833, 811, 523 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{190}\text{H}_{203}\text{ClN}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2657.5355; Found 2657.5391.

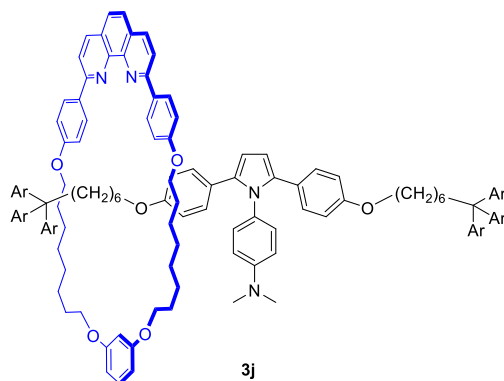


[2]Rotaxane 3h: According to Procedure A, a mixture of **1** (76 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv), CuCl (3.1 mg, 0.031 mmol, 1.0 equiv) and 4-methoxyaniline (75 mg, 0.61 mmol, 20 equiv) was stirred at 100 °C for 8 h. **3h** was obtained in 64% yield (51 mg, 0.019 mmol). Yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 8.37 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 8.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.22 (d, *J* = 8.9 Hz, 12H), 7.06 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.91 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 6.86 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 6.67 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 6.58 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.40 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2H), 6.34 (s, 1H), 6.32 (s, 2H), 3.80-3.75 (m, 12H), 3.52 (s, 3H), 2.51-2.49 (m, 10H), 1.89-1.55 (m, 46H), 1.37-1.21 (m, 54H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 160.6, 160.5, 158.4, 157.7, 156.5, 147.1, 146.4, 146.2, 138.5, 138.3, 136.8, 135.5, 132.2, 132.0, 130.0, 129.9, 129.7, 129.1, 127.6, 127.3, 127.0, 126.4, 126.2, 125.7, 119.3, 114.8, 114.1, 114.0, 108.9, 107.0, 101.1, 68.1, 67.90, 67.85, 56.1, 55.2, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.4, 26.2, 26.0, 25.9 (four signals are missing); IR (ATR): 3025, 2921, 2849, 2085, 1908, 1603, 1587, 1511, 1495, 1446, 1394, 1283, 1245, 1173, 1151, 1028, 1004, 833, 811, 527 cm⁻¹; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for C₁₉₁H₂₀₆N₃O₇ ([M+H]⁺) 2653.5850; Found 2653.5876.

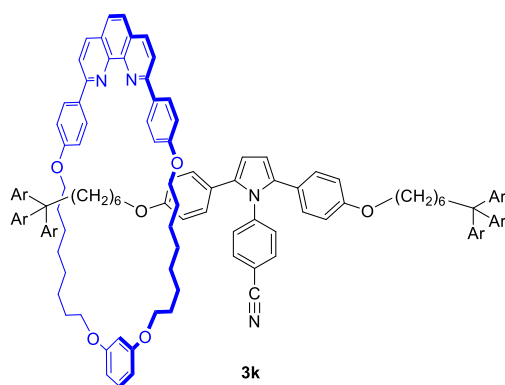


[2]Rotaxane 3i: According to Procedure A, a mixture of **1** (76 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv), CuCl (3.0 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv) and 4-(methoxy-*d*₃)-aniline¹⁵ (76 mg, 0.60 mmol, 20 equiv) was stirred at 100 °C for 9 h. **3i** was obtained in 60% yield (48 mg, 0.018 mmol). Yellow amorphous; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 23 °C) δ 8.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 8.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 12H), 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H), 7.08 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.60 (d, *J* = 8.6 Hz,

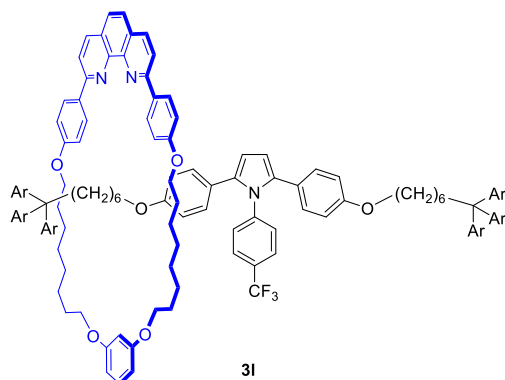
2H), 6.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.36-6.35 (m, 3H), 3.80-3.78 (m, 12H), 2.54-2.52 (m, 10H), 1.83-1.67 (m, 46H), 1.38-1.23 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 160.6, 160.5, 158.3, 157.7, 156.4, 147.1, 146.4, 146.2, 138.5, 138.3, 136.8, 135.5, 132.2, 132.0, 130.0, 129.9, 129.7, 129.1, 127.6, 127.3, 127.0, 126.4, 126.2, 125.7, 119.3, 114.8, 114.1, 114.0, 108.9, 106.9, 101.1, 68.1, 67.9, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.2, 26.0, 25.9 (five signals (including $\text{D}_3\text{C}-\text{O}$) are missing); IR (ATR): 3025, 2920, 2849, 2070, 1903, 1602, 1587, 1509, 1494, 1446, 1390, 1280, 1244, 1172, 1150, 1026, 1004, 832, 811, 527 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{191}\text{H}_{203}\text{D}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2656.6039; Found 2656.6022.



[2]Rotaxane 3j: According to Procedure A, a mixture of **1** (51 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), CuCl (2.1 mg, 0.021 mmol, 1.1 equiv) and N,N -dimethyl-1,4-phenylenediamine (220 mg, 1.6 mmol, 81 equiv) was stirred for 14 h. **3j** was obtained in 62% yield (33 mg, 0.012 mmol). Yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 8.39 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.20 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.52-7.41 (m, 24H), 7.36-7.28 (br m, 12H), 7.25-7.20 (br m, 12H), 7.08 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.03-7.03 (br m, 4H), 6.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.70-6.70 (br m, 4H), 6.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.41-6.39 (m, 3H), 6.35 (s, 2H), 3.82-3.77 (m, 12H), 2.69 (s, 6H), 2.60-2.48 (m, 10H), 1.94-1.57 (m, 46H), 1.49-1.10 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 160.6, 160.6, 156.5, 149.2, 147.2, 146.5, 146.3, 138.6, 138.5, 138.4, 136.8, 135.6, 132.0, 129.92, 129.85, 129.7, 129.6, 129.1, 128.2, 127.6, 127.3, 127.0, 126.5, 126.4, 125.7, 119.3, 114.9, 114.0, 112.0, 108.6, 107.0, 101.1, 68.1, 67.9, 56.1, 44.4, 40.6, 40.2, 34.6, 30.5, 29.7, 29.54, 29.50, 29.45, 29.45, 27.1, 26.4, 26.2, 26.0, 25.9 (four signals are missing); IR (ATR): 3025, 2921, 2848, 2389, 2350, 2286, 2114, 1908, 1602, 1587, 1495, 1446, 1394, 1282, 1244, 1173, 1150, 1023, 1004, 892, 833, 811, 777, 760, 527 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{192}\text{H}_{209}\text{N}_4\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2666.6167; Found 2666.6160.



[2]Rotaxane 3k: According to Procedure A, a mixture of **1** (76 mg, 0.030 mmol, 1.0 equiv), CuCl (3.2 mg, 0.032 mmol, 1.1 equiv) and 4-aminobenzonitrile (290 mg, 2.4 mmol, 79 equiv) was stirred for 17 h. **3k** was obtained in 48% yield (38 mg, 0.014 mmol). Yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 8.39 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 8.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.48 (d, J = 8.0 Hz, 12H), 7.46 (d, J = 8.0 Hz, 12H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 12H), 7.24-7.22 (m, 14H), 7.09 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.91-6.87 (m, 6H), 6.73-6.71 (m, 4H), 6.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.32-6.30 (m, 3H), 3.85-3.77 (m, 12H), 2.57-2.51 (m, 10H), 1.86-1.72 (m, 46H), 1.39-1.23 (m, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 160.6, 160.5, 158.2, 156.4, 147.2, 146.4, 146.2, 143.1, 138.5, 138.3, 136.9, 135.1, 132.6, 132.1, 130.3, 129.9, 129.7, 129.6, 129.1, 127.7, 127.3, 127.0, 126.4, 125.7, 125.3, 119.4, 118.4, 114.8, 114.3, 110.4, 106.9, 101.2, 68.1, 68.0, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.2, 26.1, 26.0, 25.9 (three signals are missing); IR (ATR): 3026, 2921, 2849, 2099, 1908, 1603, 1588, 1490, 1447, 1386, 1282, 1245, 1174, 1151, 1028, 1004, 834, 811, 526 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{191}\text{H}_{203}\text{N}_4\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2648.5697; Found 2648.5627.



[2]Rotaxane 3l: According to Procedure A, a mixture of **1** (51 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv), CuCl (2.0 mg, 0.020 mmol, 1.0 equiv) and 4-aminobenzotrifluoride (200 μL , 1.6 mmol, 79 equiv) was stirred at 17 h. **3l** was obtained in 59% yield (32 mg, 0.012 mmol). Yellow amorphous; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 8.40 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 12H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 12H), 7.33 (d, J = 7.4 Hz, 14H), 7.24 (d, J = 7.5 Hz, 12H), 7.08 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.92 (br s, 3H), 6.71 (br s, 3H), 6.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.33 (s, 3H), 3.87-3.77 (m, 12H), 2.59-2.52 (m, 10H), 1.91-1.67 (m, 46H), 1.40-1.26 (m, 54H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 23 $^\circ\text{C}$) δ 160.6,

160.5, 158.1, 156.5, 147.2, 146.4, 146.2, 138.5, 138.3, 136.8, 135.2, 132.1, 130.3, 129.9, 129.7, 129.3, 129.1, 127.6, 127.3, 127.0, 126.45, 126.40, 125.8 (q, $J = 3.9$ Hz, $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 125.7, 125.5, 119.4, 114.8, 114.2, 110.0, 106.9, 101.2, 68.1, 68.0, 67.8, 56.1, 44.4, 40.6, 34.6, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 27.1, 26.3, 26.3, 26.0, 25.9 (five signals (including F_3C and $\text{F}_3\text{C}-\underline{\text{C}}=\text{CH}$) are missing); IR (ATR): 3025, 2921, 2849, 2360, 2341, 2105, 1908, 1603, 1588, 1495, 1447, 1386, 1322, 1244, 1172, 1125, 1019, 1004, 892, 833, 811, 777, 744, 527 cm^{-1} ; HR-MS (MALDI-TOF): calcd. for $\text{C}_{191}\text{H}_{203}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 2691.5619; Found 2691.5649.

VT ^1H NMR Spectra of **3a-l**

VT ^1H NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-ECA500 (500 MHz) spectrometer. Chemical shifts (δ in ppm) were determined with respect to non-deuterated solvent residues as internal references. The activation barriers ΔG^\ddagger were estimated at the coalescence temperature by using the Gutowsky–Holm approximation¹⁶ and Eyring equation.

$$\Delta G^\ddagger = -RT_c \ln(k_c \times h / k_B \times T_c)$$

$$k_c = \pi \times \{(\Delta\nu)^2 + (J_{AB})^2\}^{1/2} / 2^{1/2}$$

$$R = 8.314 \text{ (J/K}\cdot\text{mol)} \quad \text{gas constant}$$

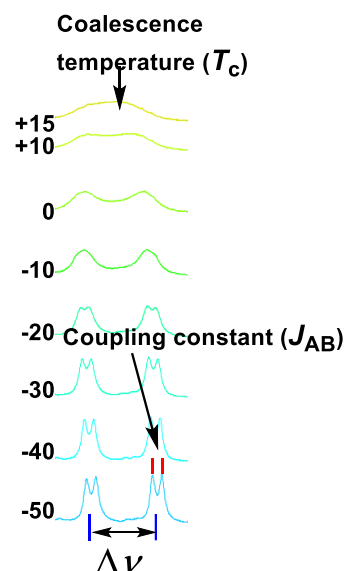
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)} \quad \text{Planck's constant}$$

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ (J/K)} \quad \text{Boltzmann constant}$$

$$\Delta\nu \quad \text{Difference of the chemical shifts}$$

$$J_{AB} \quad \text{Coupling constant}$$

$$T_c \quad \text{Coalescence temperature}$$

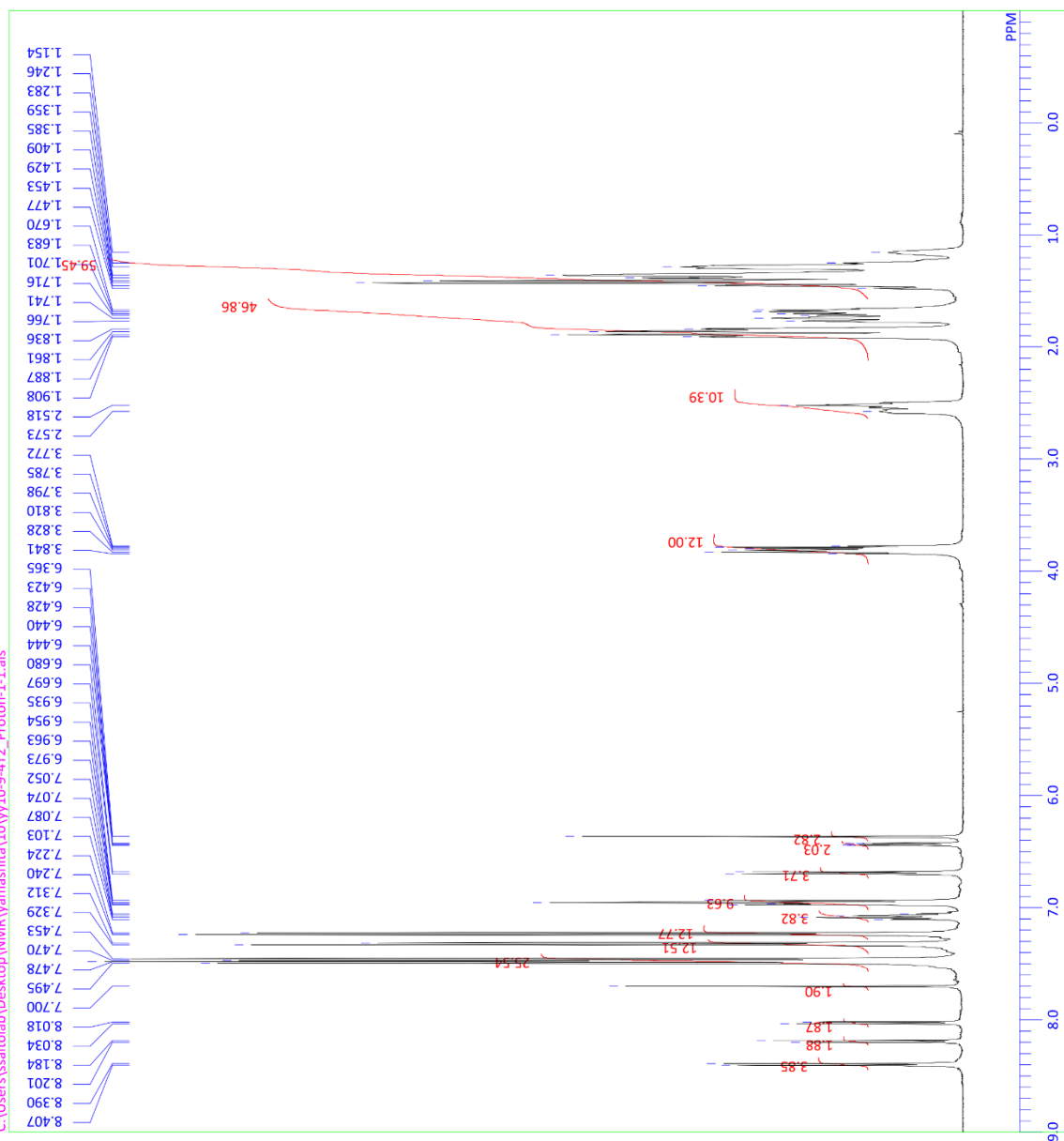


2-5. Reference

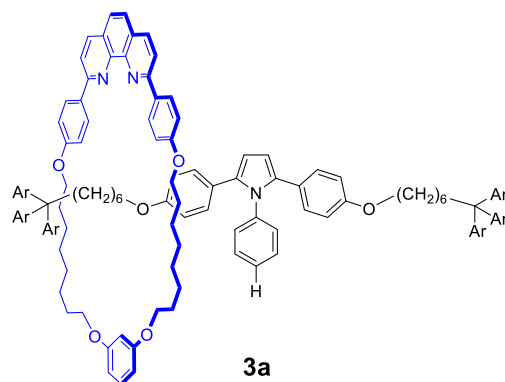
- 1 a) Förster, H.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 429–441 and references cited therein. b) Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2035–2056.
- 2 a) Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2729–2732. b) Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120–3128. c) Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4538–4539.
- 3 a) Hancock, C. K.; Meyers, E. A.; Yager, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4211–4213. b) Fujita, T.; Takayama, C.; Nakajima, M. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1623–1630.
- 4 a) Berg, U.; Gallo, R.; Klatte, G.; Metzger, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 1350–1355. b) Gallo, R.; Roussel, C.; Berg, U. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, *43*, 173–299.
- 5 a) Winstein, S.; Holness, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5562–5578. b) Eliel, E. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 761–774. c) Jensen, F. R.; Bushweller, H.; Beck, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 344–351. d) Anet, F. A. L.; Krane, J.; Kitching, W.; Dodderel, D.; Praeger, D. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3255–3258. e) Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. in *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, pp. 696–697. f) Wiberg, K. B.; Hammer, J. D.; Castejon, H.; Bailey, W. F.; DeLeon, E. L.; Jarret, R. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2085–2095. g) Wiberg, K. B.; Castejon, H.; Bailey, W. F.; Ochterski, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1181–1187. h) Kleinpeter, E.; Taddei, F.; Wacker, P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1360–1368.
- 6 a) Bott, G.; Field, L. D.; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618–5626. b) Ruzziconi, R.; Spizzichino, S.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A.; Schlosser, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2645–2652. c) Mazzanti, A.; Lunazzi, L.; Ruzziconi, R.; Spizzichino, S.; Schlosser, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9186–9192. d) Ruzziconi, R.; Spizzichino, S.; Mazzanti, A.; Lunazzi, L.; Schlosser, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4463–4471. e) Lunazzi, L.; Mancinelli, M.; Mazzanti, A.; Lepri, S.; Ruzziconi, R.; Schlosser, M. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1847–1855. f) Masson, E. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2859–2871. g) Díaz, J. E.; Vanthutne, N.; Rispaud, H.; Roussel, C.; Vega, D.; Orelli, L. R. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1689–1695. h) Ehn, M.; Vassilev, N. G.; Pašteka, L. F.; Dangalov, M.; Putala, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7935–7942. i) Belot, V.; Farran, D.; Jean, M.; Albalat, M.; Vanthuynne, N.; Roussel, C. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10188–10200.
- 7 a) Vögtle, F.; Neumann, P. *Tetrahedron.* **1970**, *26*, 5299–5318. b) Vögtle, F.; Neumann, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*, 73–83. c) Sherrod, S. A.; da Costa, R. L.; Barnes, R. A.; Boekelhide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1565–1577. d) Vögtle, F.; Grütze, J.; Nätscher, R.; Wieder, W.; Weber, E.; Grün, R. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1694–1711. e) Imashiro, F.; Oda, M.; Iida, T.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 371–374.
- 8 For recent reviews, see: a) Tian, H.; Wang, Q.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374. b) Champin, B.; Mobian, P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358–366. c) Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Lee, A.-L.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530–1541. d) Beves, J. E.; Blight, B. A.; Campbell, C. J.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260–9327. e) Neal, E. A.; Goldup, S. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5128–5142. f) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398–7501. g) Bruns, C. J.; Stoddart, J. F. in *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, Wiley, Hoboken, **2016**. h) Lewis, J. E. M.; Galli, M.; Goldup, S. M. *Chem.*

- Commun.* **2017**, *53*, 298–312. i) Yamazaki, Y.; Mutoh, Y.; Saito, S. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 904–912. j) Denis, M.; Goldup, S. M. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0061. k) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094–11125. l) McGonigal, P. R. *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 782–794. m) Jamieson, E. M. G.; Modicom, F.; Goldup, S. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 5266–5311.
- 9 a) Matsuoka, T.; Mutoh, Y.; Azumaya, I.; Kikkawa, S.; Kasama, T.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3479–3487. b) Mochizuki, Y.; Ikeyatsu, K.; Mutoh, Y.; Hosoya, S.; Saito, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4347–4350.
- 10 a) Hayashi, R.; Wakatsuki, K.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 204–206. b) Yamashita, Y.; Mutoh, Y.; Yamasaki, R.; Kasama, T.; Saito, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2139–2145.
- 11 The assignment of the signals was based on our previous study. See ref. [9a].
- 12 Since the ΔG^\ddagger values are reported in different temperatures, the ΔS^\ddagger values might influence the ΔG^\ddagger values. It has been reported, however, that the ΔS^\ddagger values were negligible in many conformational processes which proceeded at low temperature (see, for example, ref 6c and a) Hoogosian, S.; Bushweller, C. H.; Anderson, W. G.; Kigsley, G. J. *Phys. Chem.* **1976**, *80*, 643–648. b) Casarini, D.; Rosini, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1815–1820.). Based on the previous studies, we assume that ΔS^\ddagger values were negligible in most VT NMR experiments we conducted. The ΔS^\ddagger values may not be negligible when bulky substituents such as *i*Pr or *t*Bu group were introduced to the [2]rotaxanes.
- 13 The van der Waals radii and the radius of the methyl group are reported as follows CH₃–, 2.0 Å; F, 1.35 Å; Cl, 1.80 Å. See Pauling, L. in *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, New York, **1960**, pp. 260; The bond lengths are reported as follows CH₂ (*sp*³)–CH₃, 1.51 Å; CH (*sp*³)–CH₃, 1.52 Å; C (*sp*³)–C (*sp*²), 1.51 Å; O–CH₃, 1.42 Å; C(*sp*³)–F₃, 1.34 Å; C(*ar*)–Cl, 1.74 Å; C (*sp*³)–N, 1.47 Å; C (*sp*²)–N, 1.42 Å. See Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.
- 14 It is noteworthy that Schalley et al. reported the kinetic isotope effects in the deslipping reaction of [2]rotaxanes. See, Felder, T.; Schalley, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2258–2260.
- 15 Bencivenni, G.; Cesari, R.; Nanni, D.; Mkami, H. E.; Walton, J. C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5097–5104.
- 16 Gutowsky, H. S.; Holm, C. H. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228–1234.

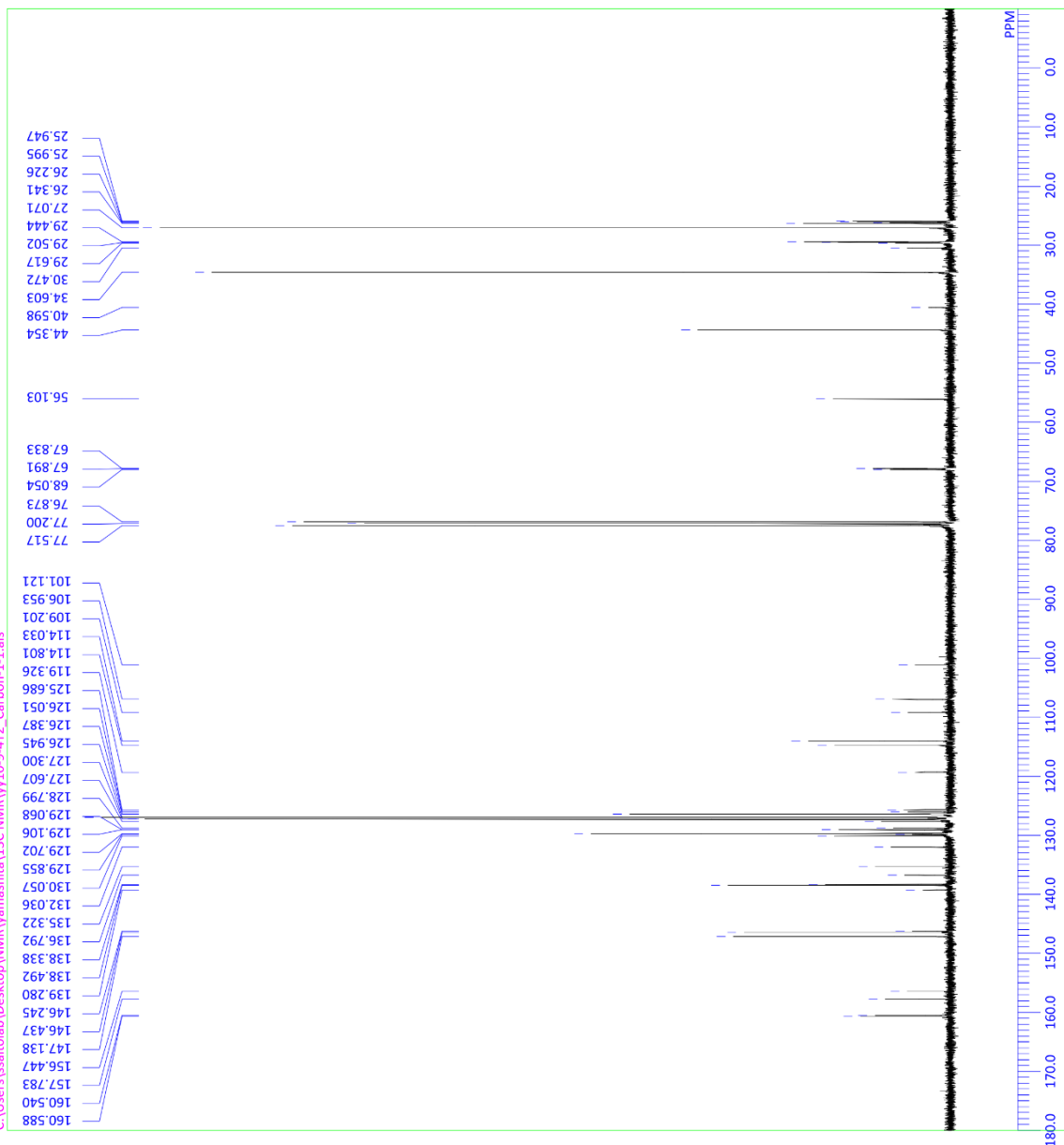
C:\Users\saitolab\Desktop\NMR\yamashita\10\vy10-9-4T2_Proton-1-1.als



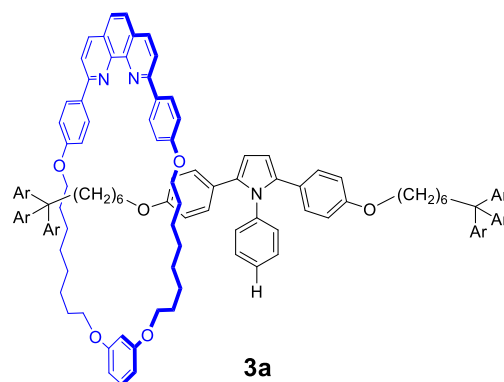
DFILE vy10-9-4T2_Proton-1-1.als
 COMNT single_pulse
 DATIM 2018-02-21 22:15:42
 1H
 EXMOD proton.jpg
 OBFRC 500.16 MHz
 OBSET 2.41 KHz
 OBFIN 6.01 Hz
 POINT 13107
 FREQU 7507.51 Hz
 SCANS 8
 ACQTM 1.7459 sec
 PD 5.0000 sec
 PW1 3.35 usec
 1H
 IRNUC 19.1 c
 CTMP CDCl3
 SLVNT 7.24 ppm
 EXREF 0.12 Hz
 BF 20
 RGAIN

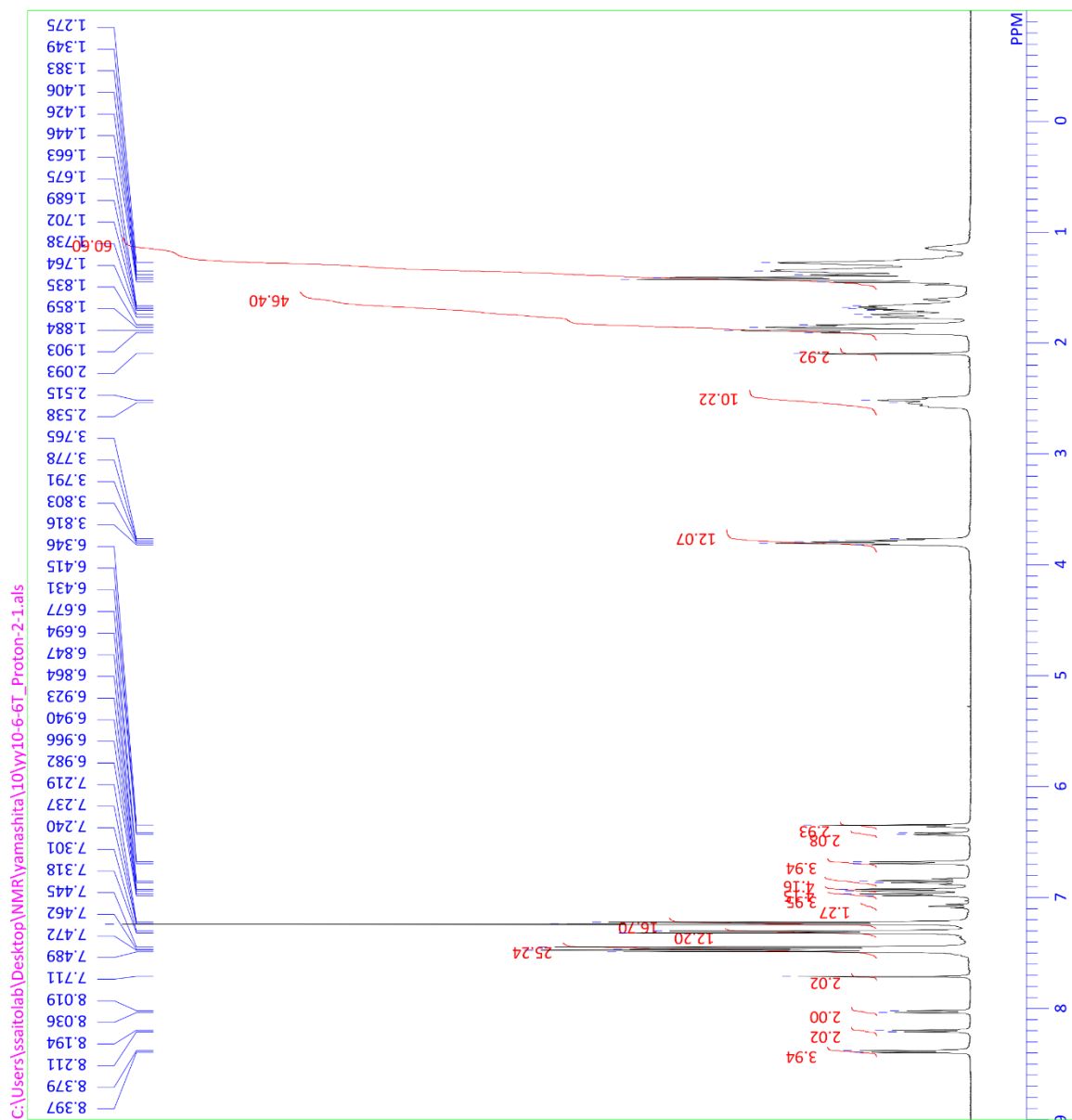


C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy10-9-4T2_Carbon-1-1.als

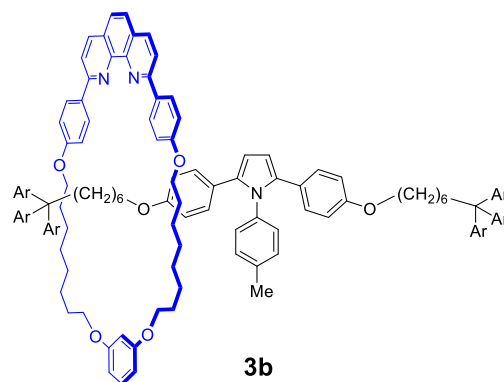


DFILE yy10-9-4T2_Carbon-1-1.als
 CONNT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-02-21 21:23:44
 OBNUC 13C
 EXMOD carbon_jxp
 OBFRQ 100.28 MHz
 OBSET 3.88 KHz
 OBFIN 0.44 Hz
 POINT 26214
 FREQU 25252.53 Hz
 SCANS 1024
 ACQTM 1.0381 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 3.63 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 22.7 c
 SILNT CDCL3
 EXREF 77.20 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 50

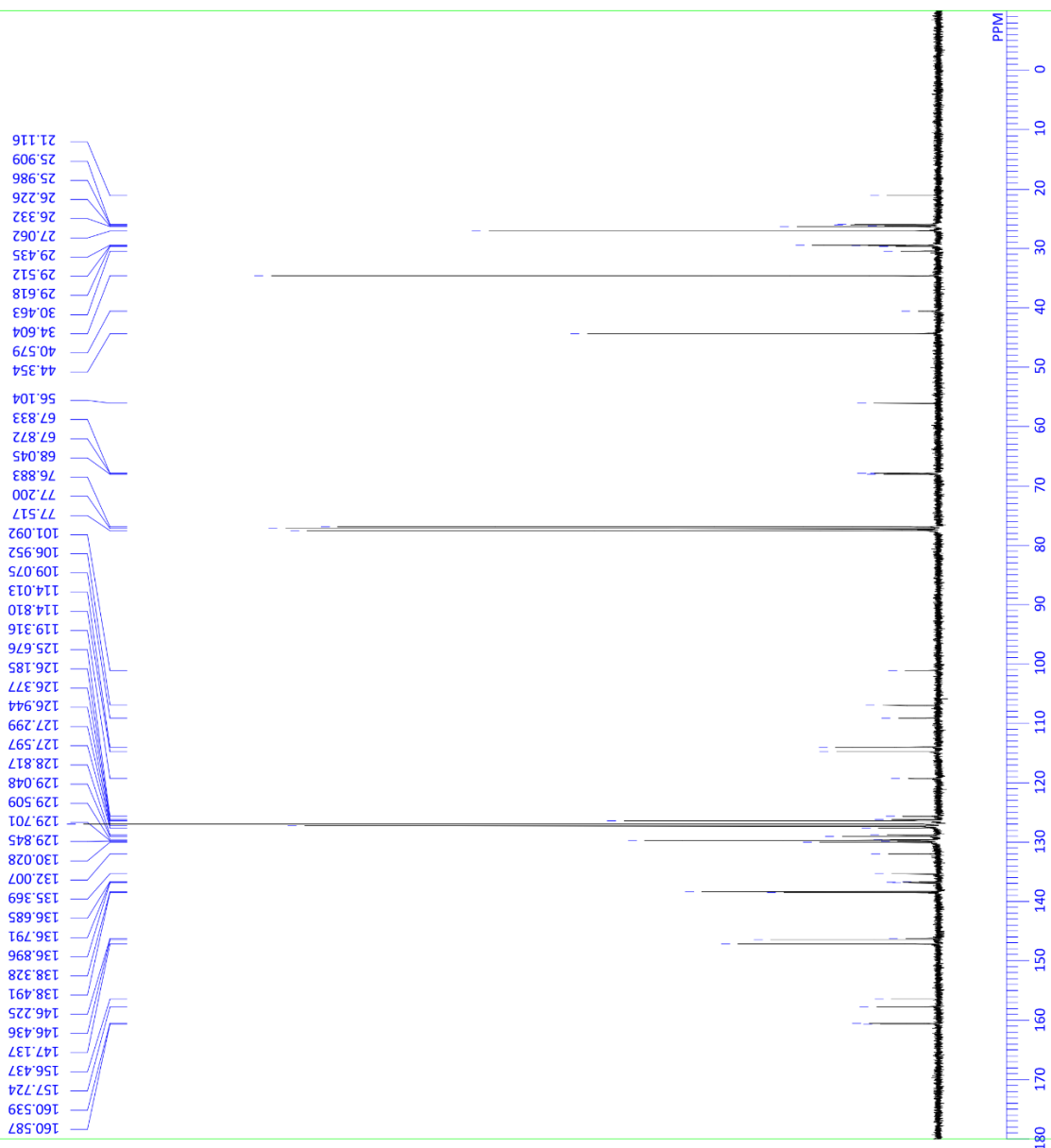




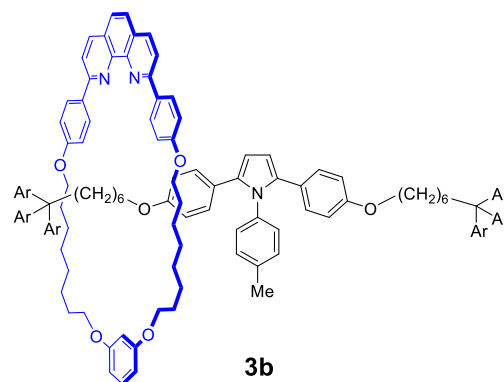
DFILE	YW10-6-6T_Proton-2-1.als
COMMT	single_pulse
DATIM	2017-12-05 11:31:24
OBNUC	1H
EXMOD	proton_jxp
OBFRQ	500.16 MHz
OBSET	2.41 KHz
OBFIN	6.01 Hz
POINT	13107
FREQU	7507.51 Hz
SCANS	8
ACQTM	1.7459 sec
PD	5.0000 sec
PW1	3.35 usec
IRNUC	1H
CTEMP	21.0 c
SLVNT	CDCL3
EXREF	7.24 ppm
BF	0.12 Hz
RGAIN	26



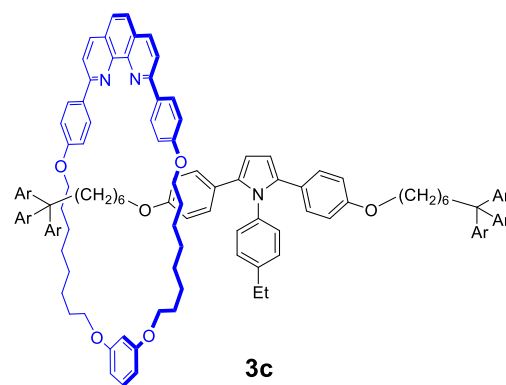
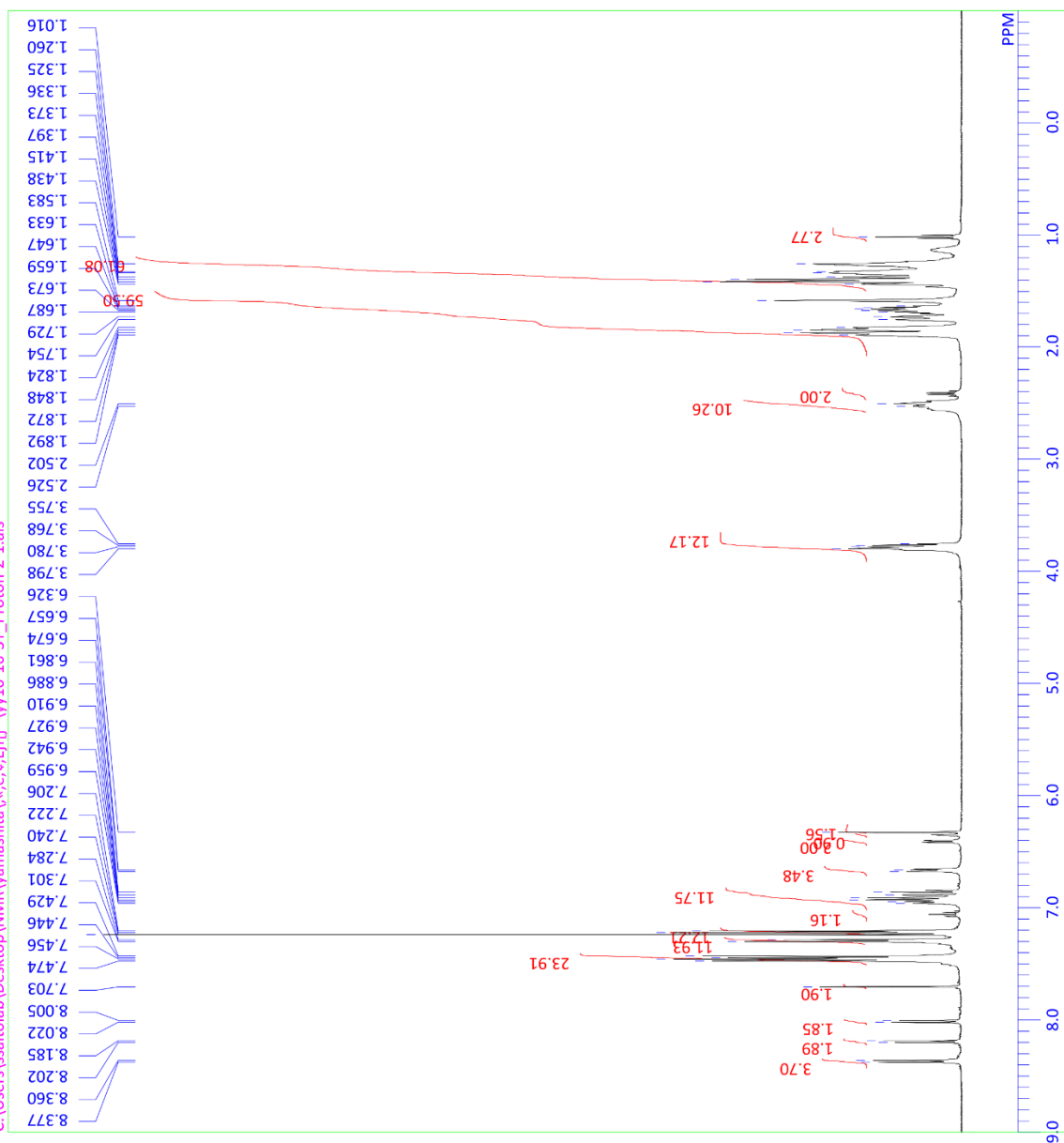
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\vy10-6-6T2_Carbon-1-1.als



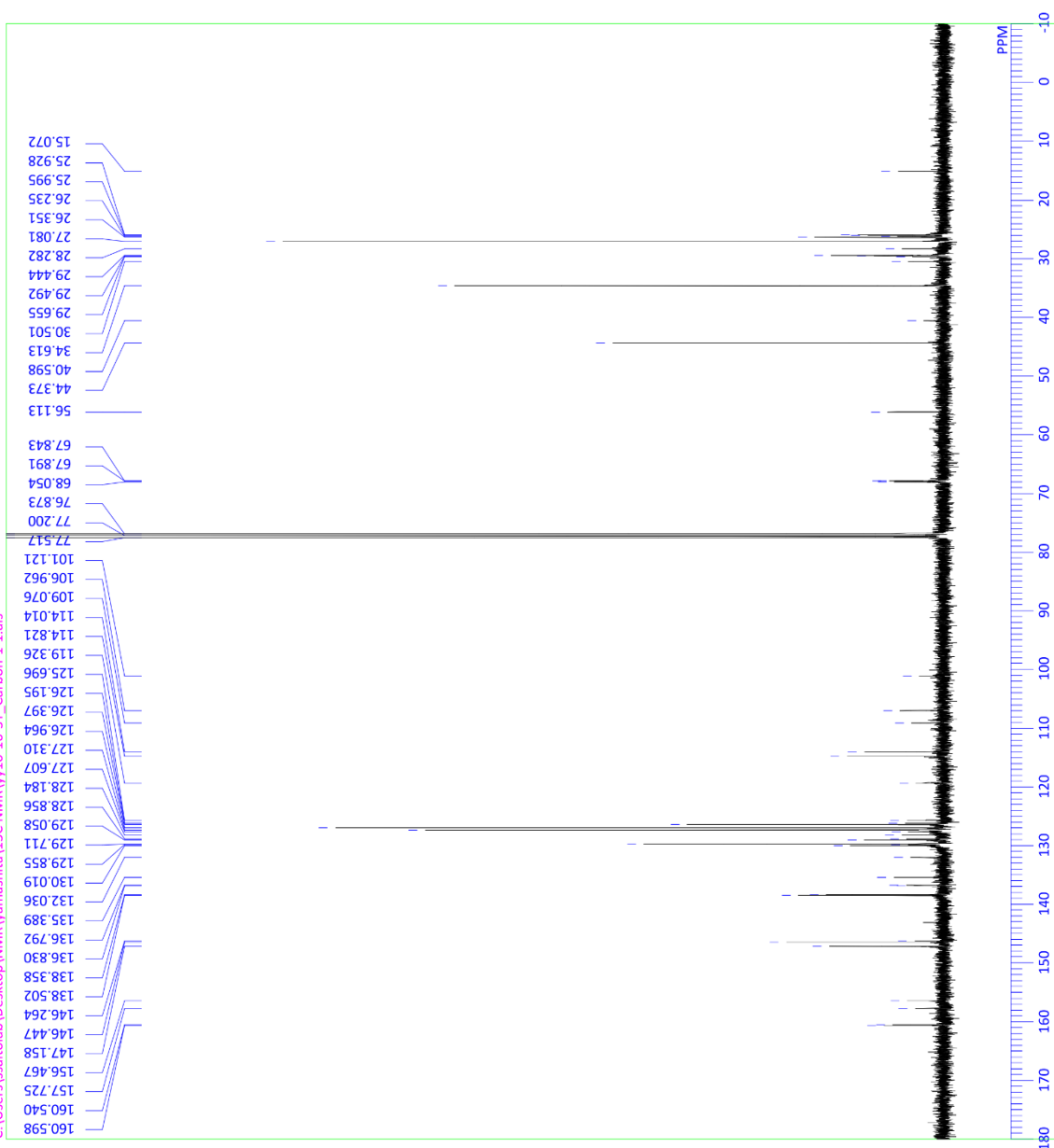
DFILE vy10-6-6T2_Carbon-1-1.als
 COMNT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-02-27 11:18:53
 OBNUC 13C
 EXMOD carbon.jpg
 OBFRQ 100.28 MHz
 OBSET 3.88 KHz
 OBFIN 0.44 Hz
 POINT 32767
 FREQU 31565.66 Hz
 SCANS 1024
 ACQTM 1.0381 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 3.63 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 22.4 c
 SLVNT CDCL3
 EXREF 77.20 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 50



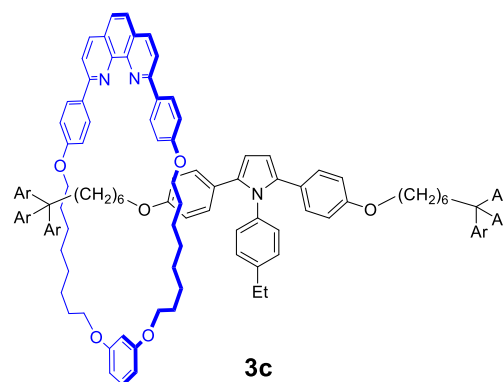
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\« $\hat{e}, \hat{e}^{\text{Eff}^A}$ »\y10-16-3T_Proton-2-1.als

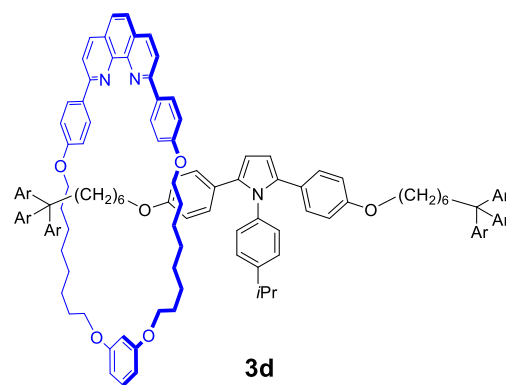
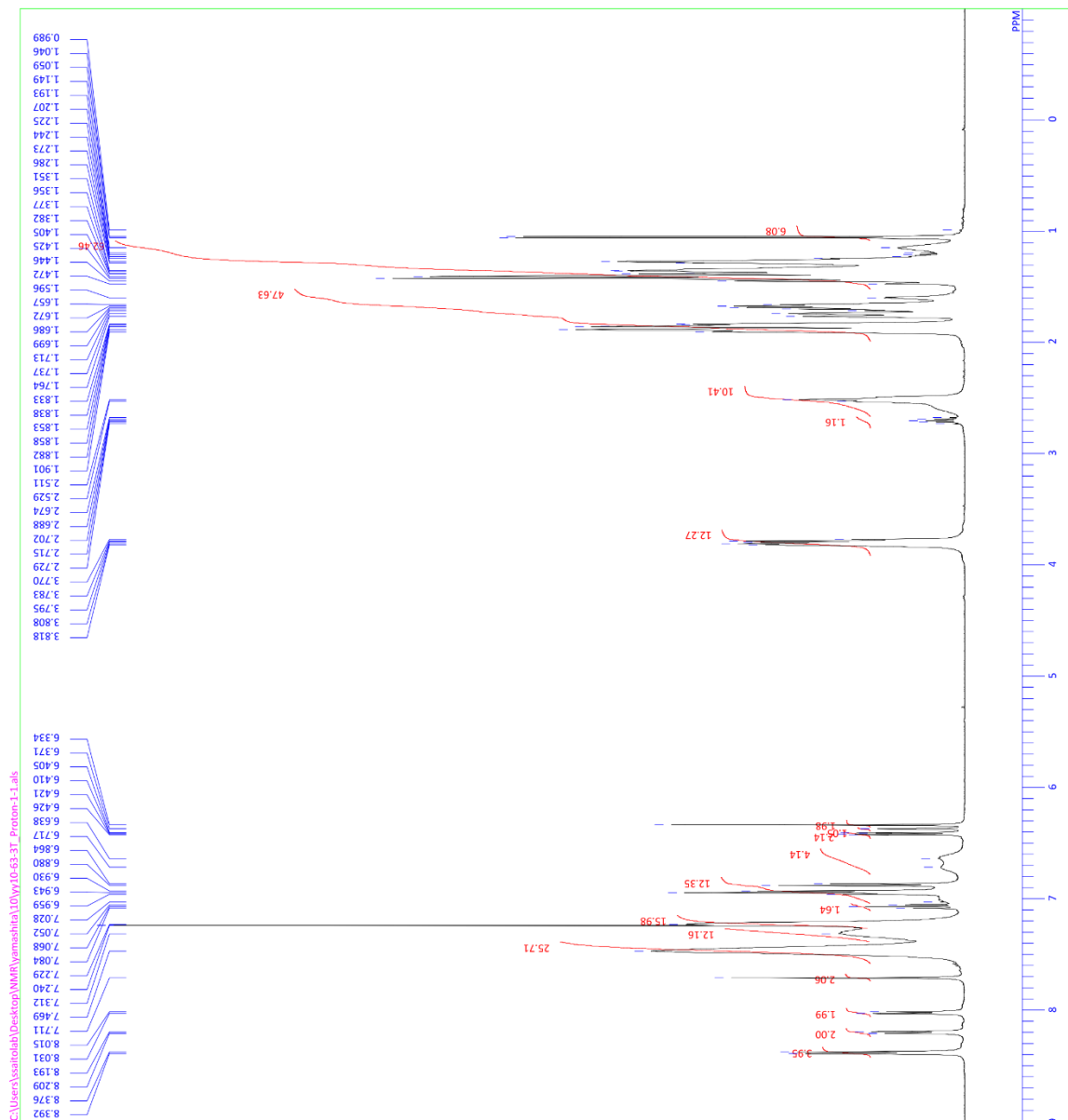


C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\vy10-16-3T_Carbon-1-1.als

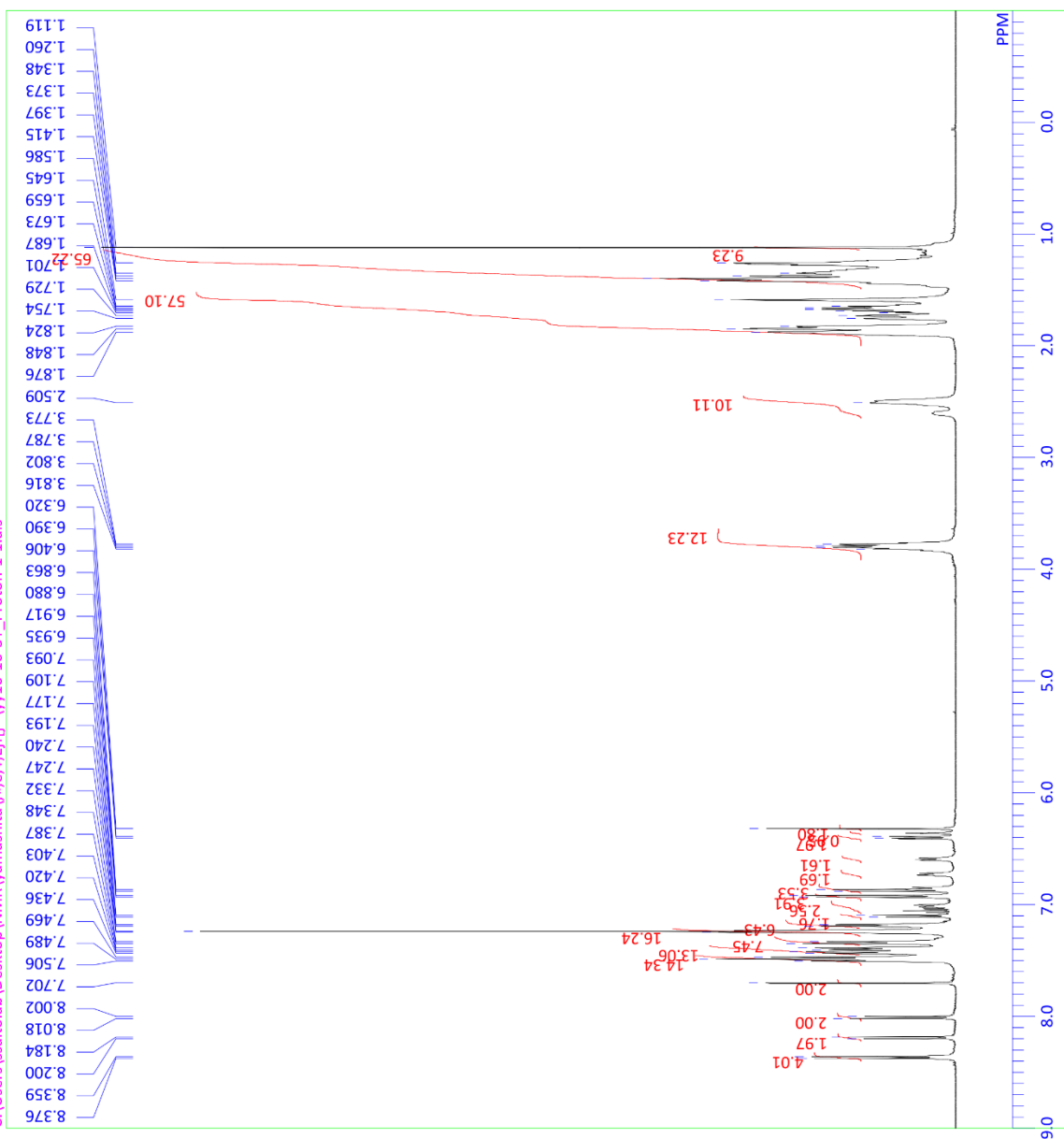


DFILE vy10-16-3T_Carbon-1-1.als
 COMNT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-02-09 03:35:25
 OBNUC 13C
 EXMOD carbon.jpg
 OBFRQ 100.28 MHz
 OBSET 3.88 KHz
 OBFIN 0.44 Hz
 POINT 26214
 FREQU 25252.53 Hz
 SCANS 1024
 ACQTM 1.0381 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 3.63 usec
 1H
 IRNUC 22.4 c
 CTEMP CDCL3
 SLVNT 77.20 ppm
 EXREF 0.12 Hz
 BF 50
 RGAIN

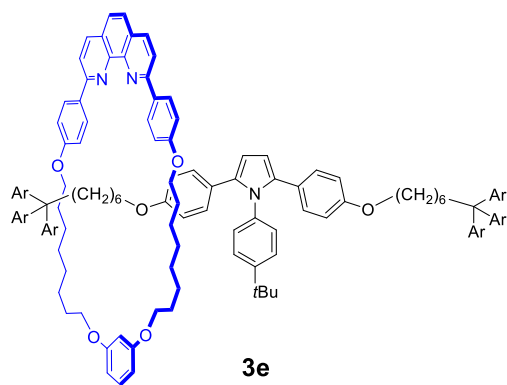




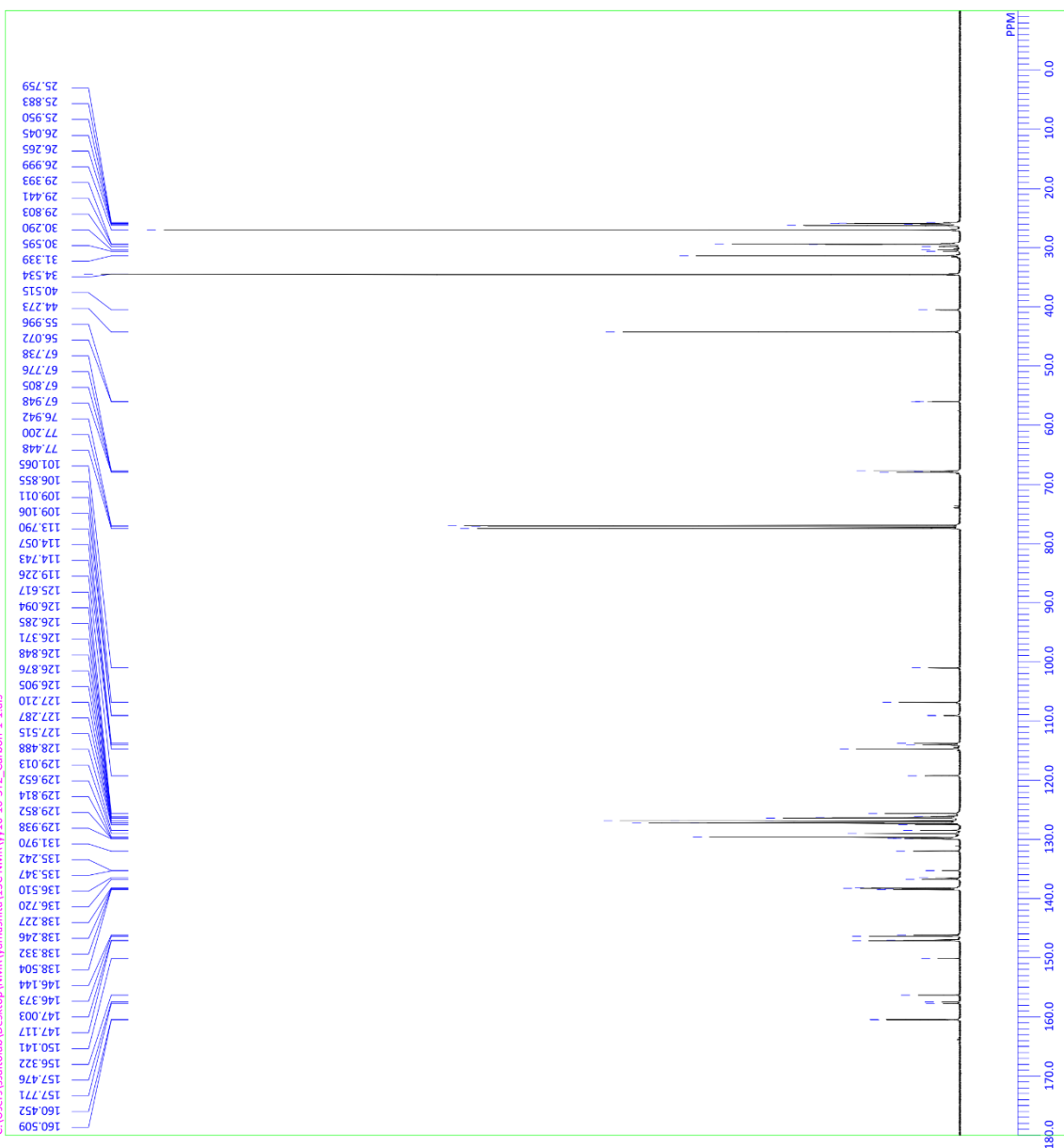
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\«é,ç,ë,ëff\yy10-10-3T_Proton-1-1.als



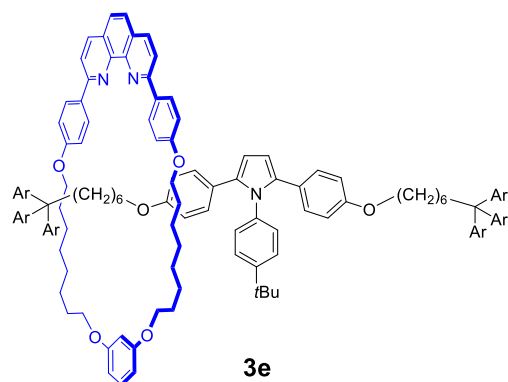
DFILE yy10-10-3T_Proton-1-1.als
 COMINT single_pulse
 DATIM 2017-10-28 17:45:27
 OBNUC 1H
 EXMOD proton.jxp
 OBFRQ 500.16 MHz
 OBSET 2.41 KHz
 OBFIN 6.01 Hz
 POINT 13107
 FREQU 7507.51 Hz
 SCANS 8
 ACQTM 1.7459 sec
 PD 5.0000 sec
 PW1 3.45 usec
 1H
 IIRNUC 23.3 c
 CTEMP CDCL3
 SLVNT 7.24 ppm
 EXREF 0.12 Hz
 BF 38
 RGAIN

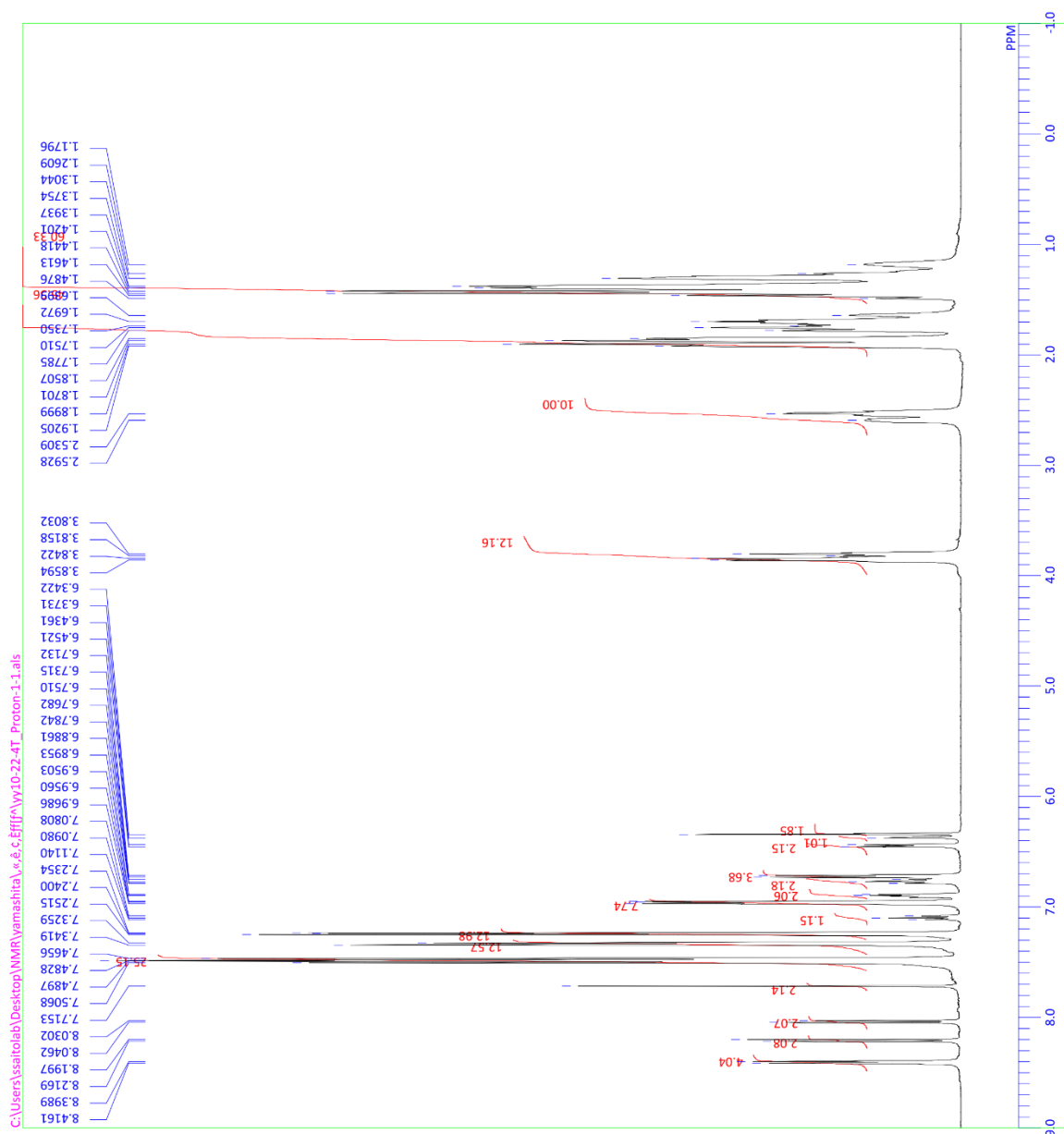


C:\Users\ysaito\lab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy10-10-312_Carbon-1-1.als

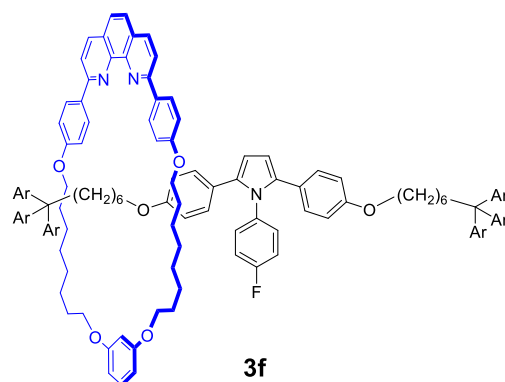


DFILE yy10-10-312_Carbon-1-1.als
 COMINT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-02-21 22:24:09
 OBNUC ¹³C
 EXMOD carbon_jpg
 OBFREQ 125.77 MHz
 OBSFET 7.87 KHz
 OBSFIN 4.21 Hz
 POINT 26214
 FREQU 31446.54 Hz
 SCANS 12288
 ACQTM 0.8336 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 4.00 usec
 IRNUC ¹H
 CTEMP 17.7 c
 SLVNT CDCL₃
 EXREF 77.20 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 24

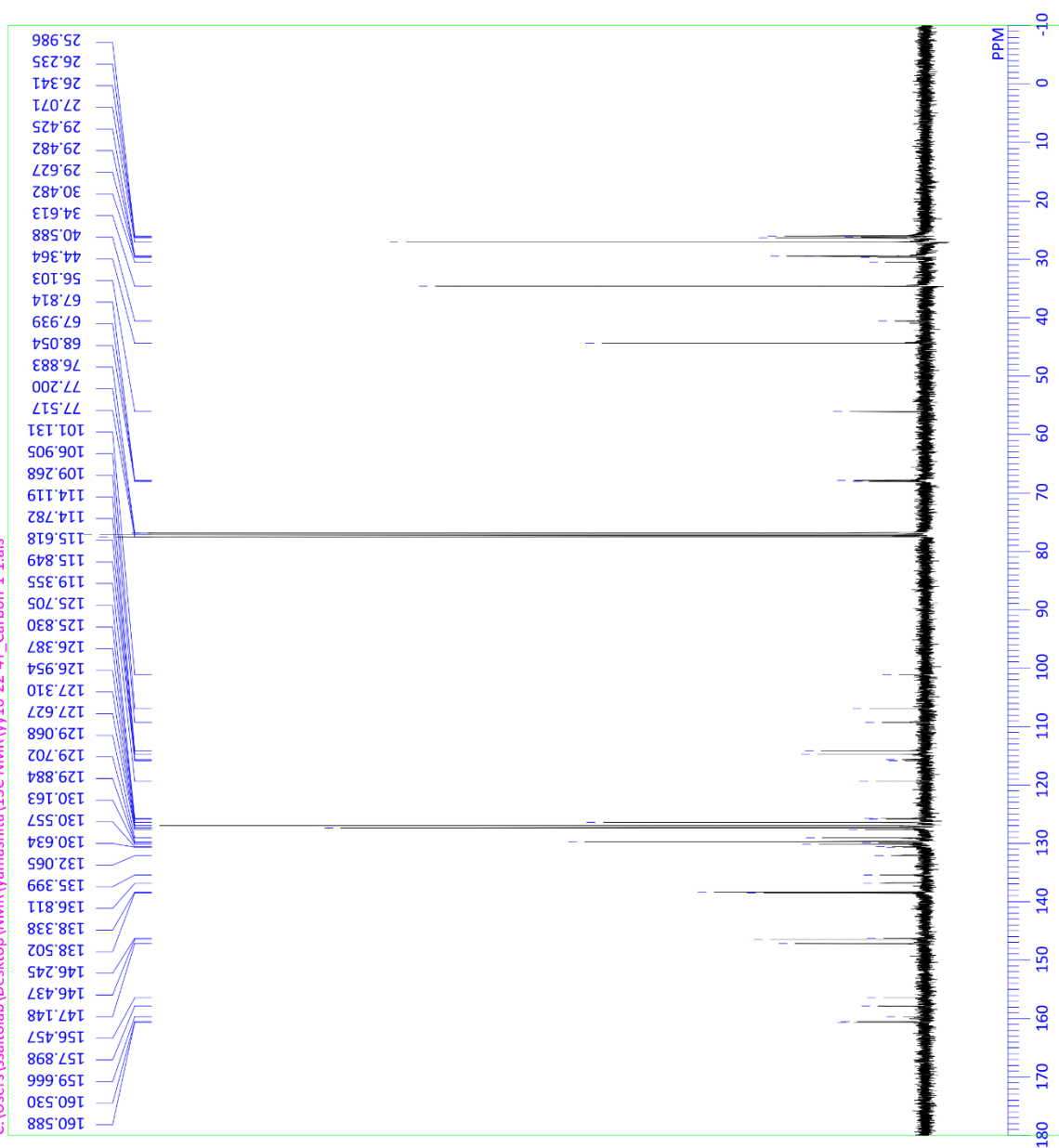




	wy10-22-4T_Proton-1-1als
DFILE	single_pulse
COMINT	1H
DATIM	2017-10-28 20:21:25
PROBHD	proton,jxp
EXMOD	500.16 MHz
OBNUC	2.41 kHz
OBFRQ	6.01 Hz
OBSET	13107
OBFIN	7507.51 Hz
POINT	8
FREQU	1.7459 sec
SCANS	5.0000 sec
AQTMT	3.45 usec
PD	1H
PW1	23.3 c
IRNUC	CDCL3
CTEMP	7.24 ppm
SOLNT	0.12 Hz
XREFE	BF
RGAIN	22



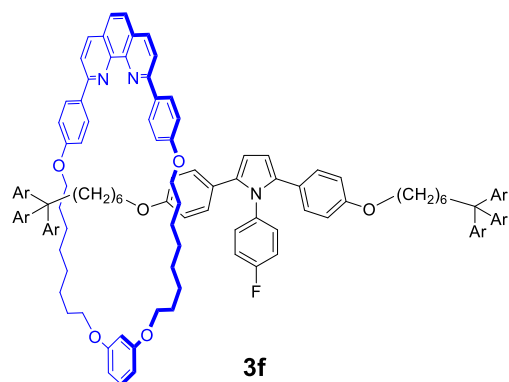
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy10-22-4T_Carbon-1-1.als



DFILE
COMINT
DATIM
OBNUC
EXMOD
OBFREQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

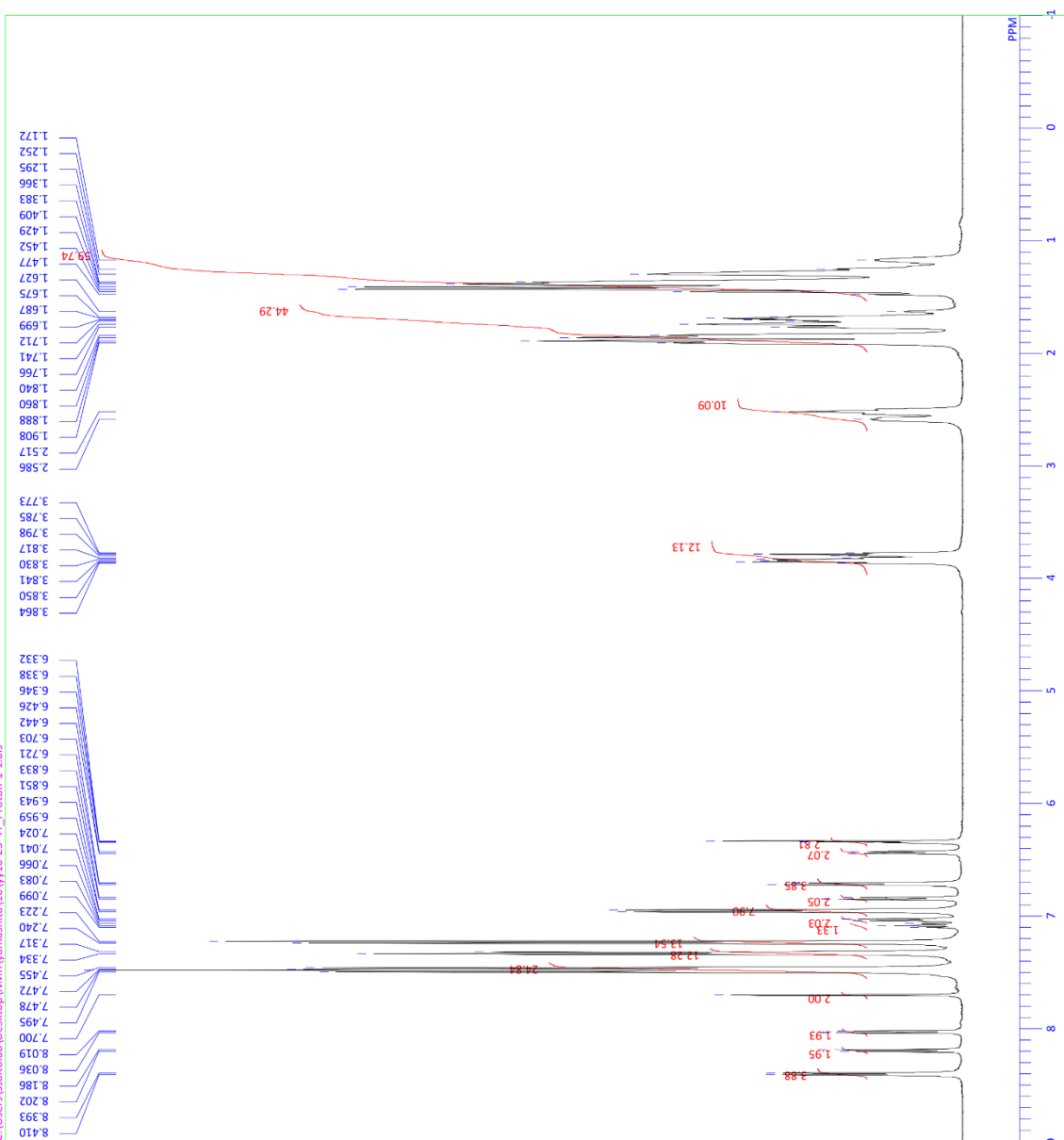
yy10-22-4T_Carbon-1-1.als
single pulse decoupled gated NOE
2018-02-09 00:31:40
13C

carbon.jp
100.28 MHz
3.88 KHz
0.44 Hz
26214
25252.53 Hz
1024
1.0381 sec
2.0000 sec
3.63 usec
1H
22.1 c
CDCl₃
77.20 ppm
0.12 Hz
50

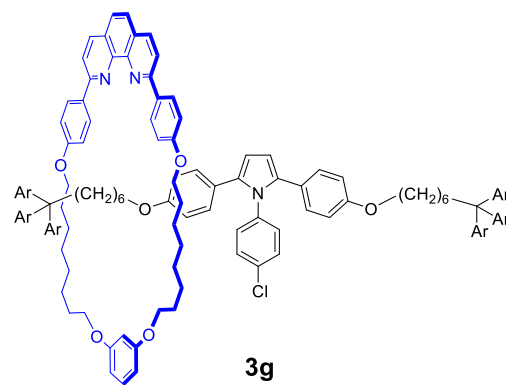


3f

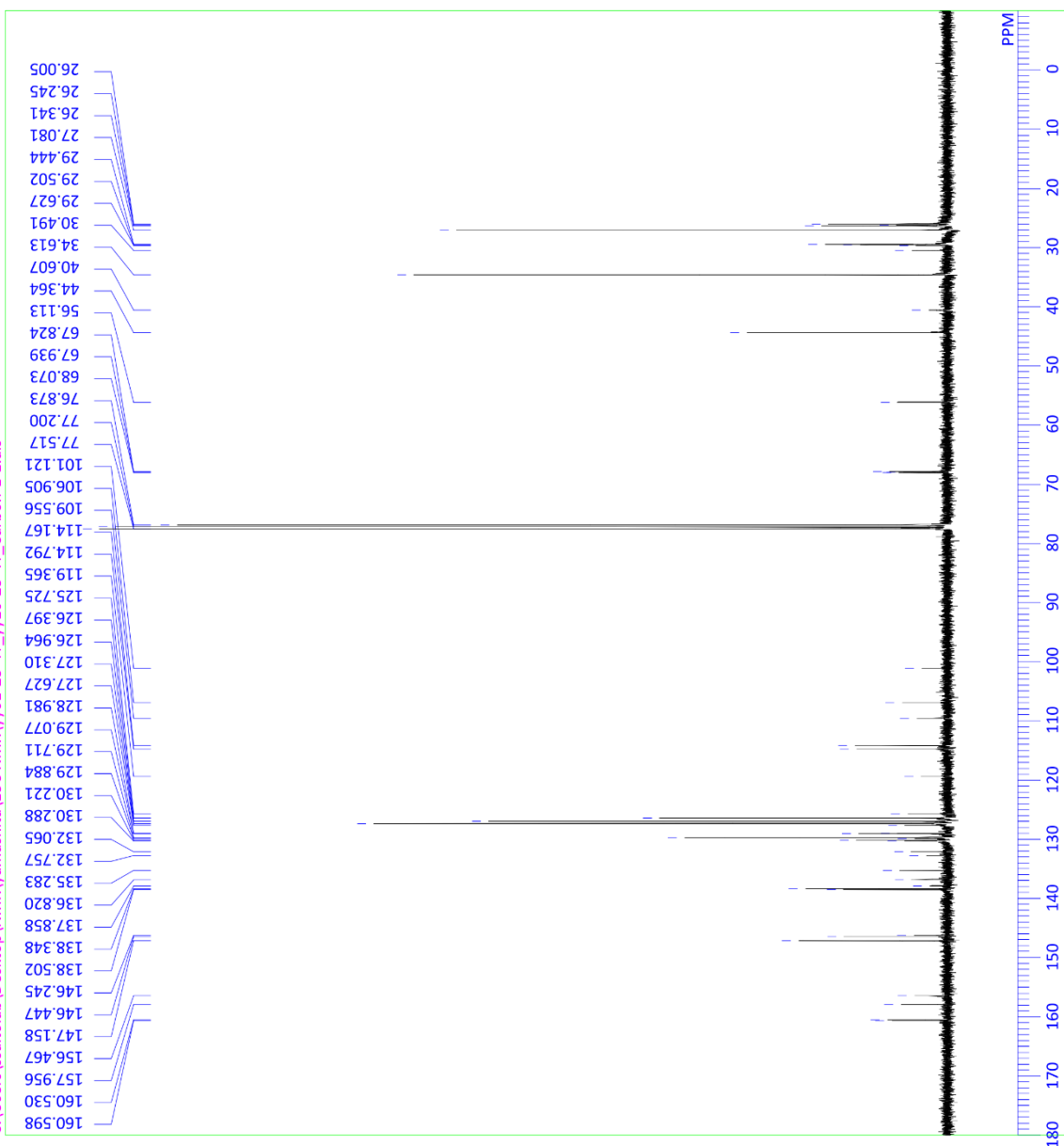
C:\Users\lsaitolab\Desktop\NMR\yamashita\10\yy10-23-4T_Protom-1-1.als



DFILE yy10-23-4T_Protom-1-1.als
 COMINT single_pulse
 DATIM 2017-12-05 11:38:19
 OBNUC 1H
 EXMOD proton_jnp
 OBFREQ 500.16 MHz
 OBSFET 2.41 KHz
 OBFEN 6.01 Hz
 POINT 13107
 FREQU 7507.51 Hz
 SCANS 8
 ACQTM 1.7459 sec
 PD 5.0000 sec
 PW1 3.35 usec
 1H 21.0 c
 CDCL3 7.24 ppm
 EXREF BF 0.12 Hz
 RGAIN 20



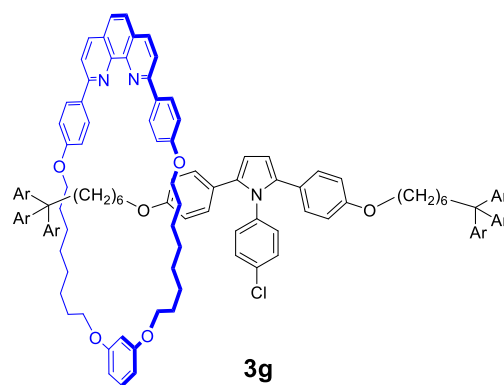
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy01-23-4T_yy10-23-4T_Carbon-1-1.als



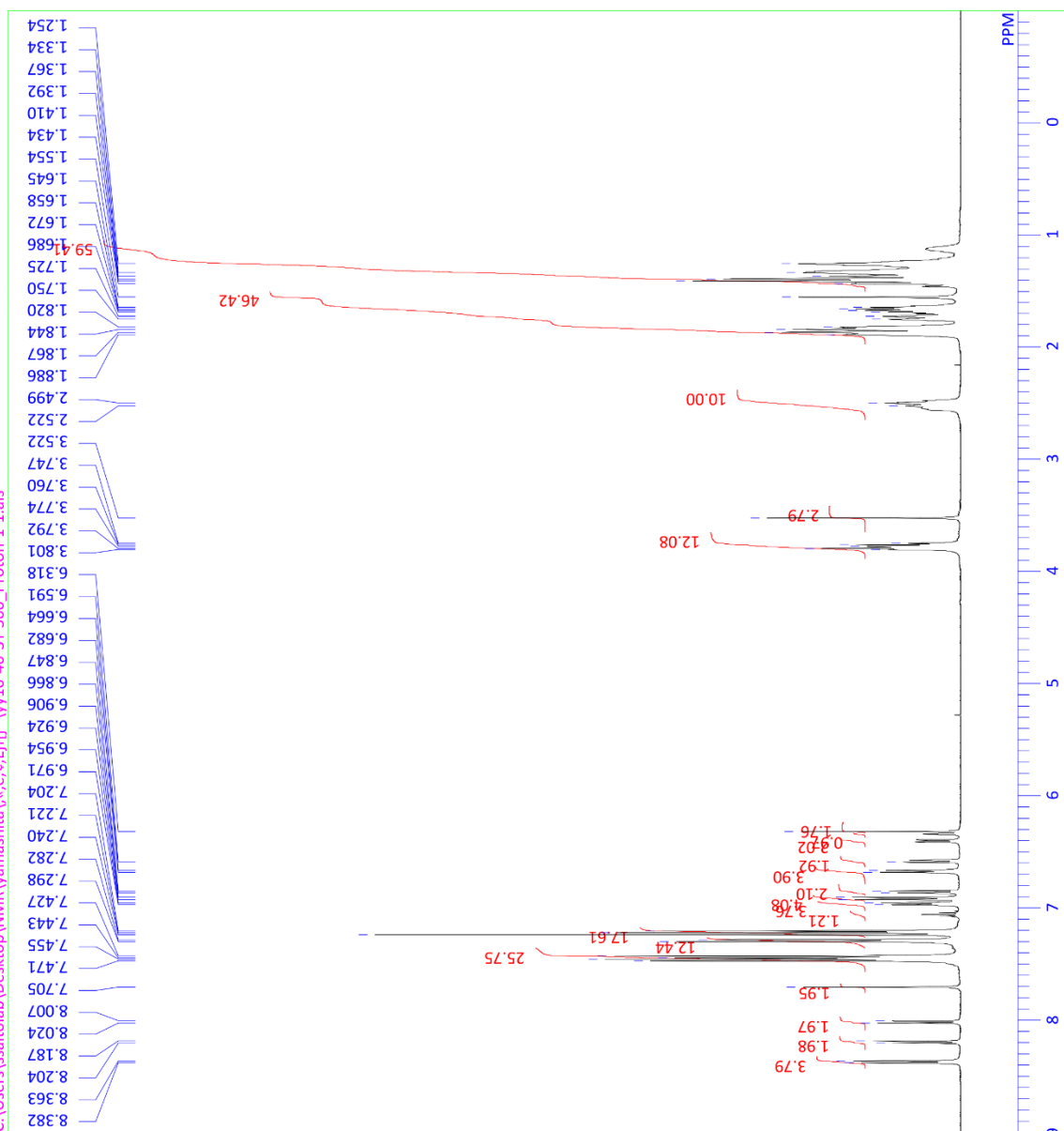
yy01-23-4T_yy10-23-4T_Carbon-1-1.als
single pulse decoupled gated NOE
2018-02-08 23:30:07

DFILE
COMINT
DATIM
OBNUC
EXMOD
OBFRQ
OBSET
OBFIN
POINT
FREQU
SCANS
ACQTM
PD
PW1
IRNUC
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

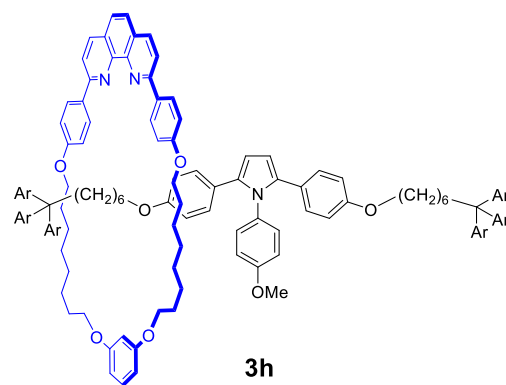
13C
carbon.jpg
100.28 MHz
3.88 KHz
0.44 Hz
26214
25252.53 Hz
1119
1.0381 sec
2.0000 sec
3.63 usec
1H
22.1 c
CDCl3
77.20 ppm
0.12 Hz
50



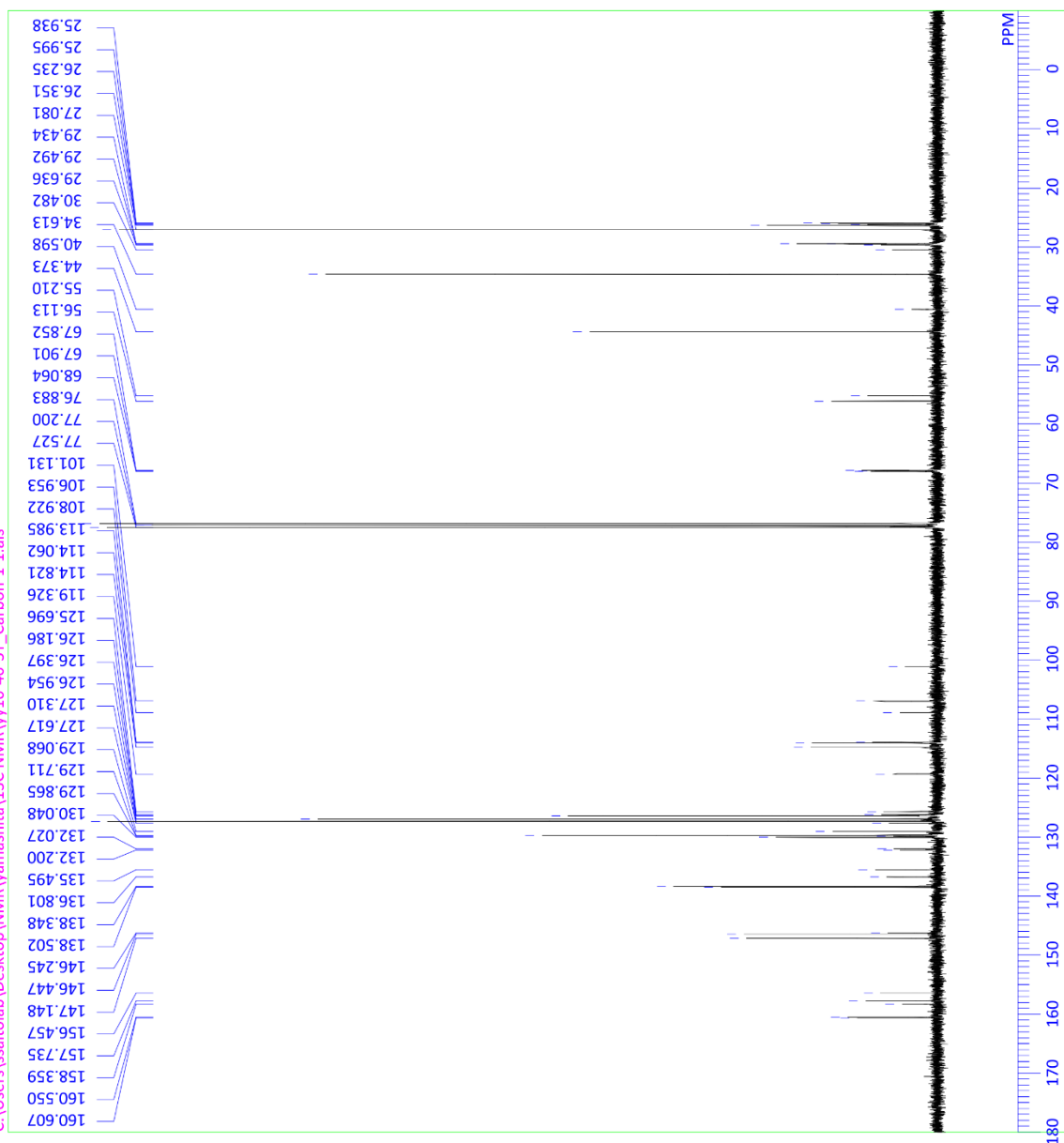
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\Yamashita\«é,ç,ë,ëff\«yy10-40-3T 500_Proton-1-1.als



DFILE yy10-40-3T 500_Proton-1-1.als
COMINT single_pulse
DATIM 2018-02-13 16:52:26
OBNUC 1H
EXMOD proton.jxp
OBFRQ 500.16 MHz
OBSET 2.41 KHz
OBFIN 6.01 Hz
POINT 16384
FREQU 9384.38 Hz
SCANS 8
ACQTM 1.7459 sec
PD 5.0000 sec
PW1 3.35 usec
IRNUC 1H
CTEMP 18.1 c
SLVNT CDCl3
EXREF 7.24 ppm
BF 0.12 Hz
RGAIN 34

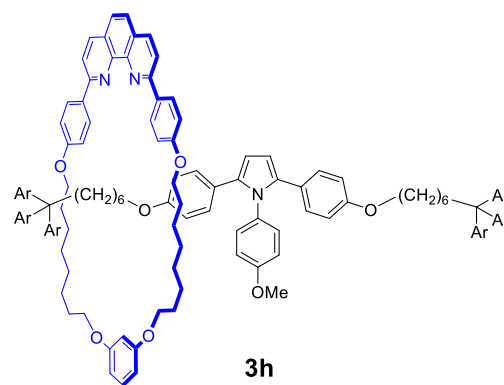


C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy10-40-3T_Carbon-1-1.als

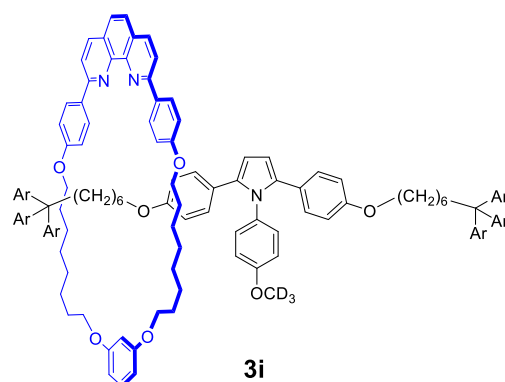
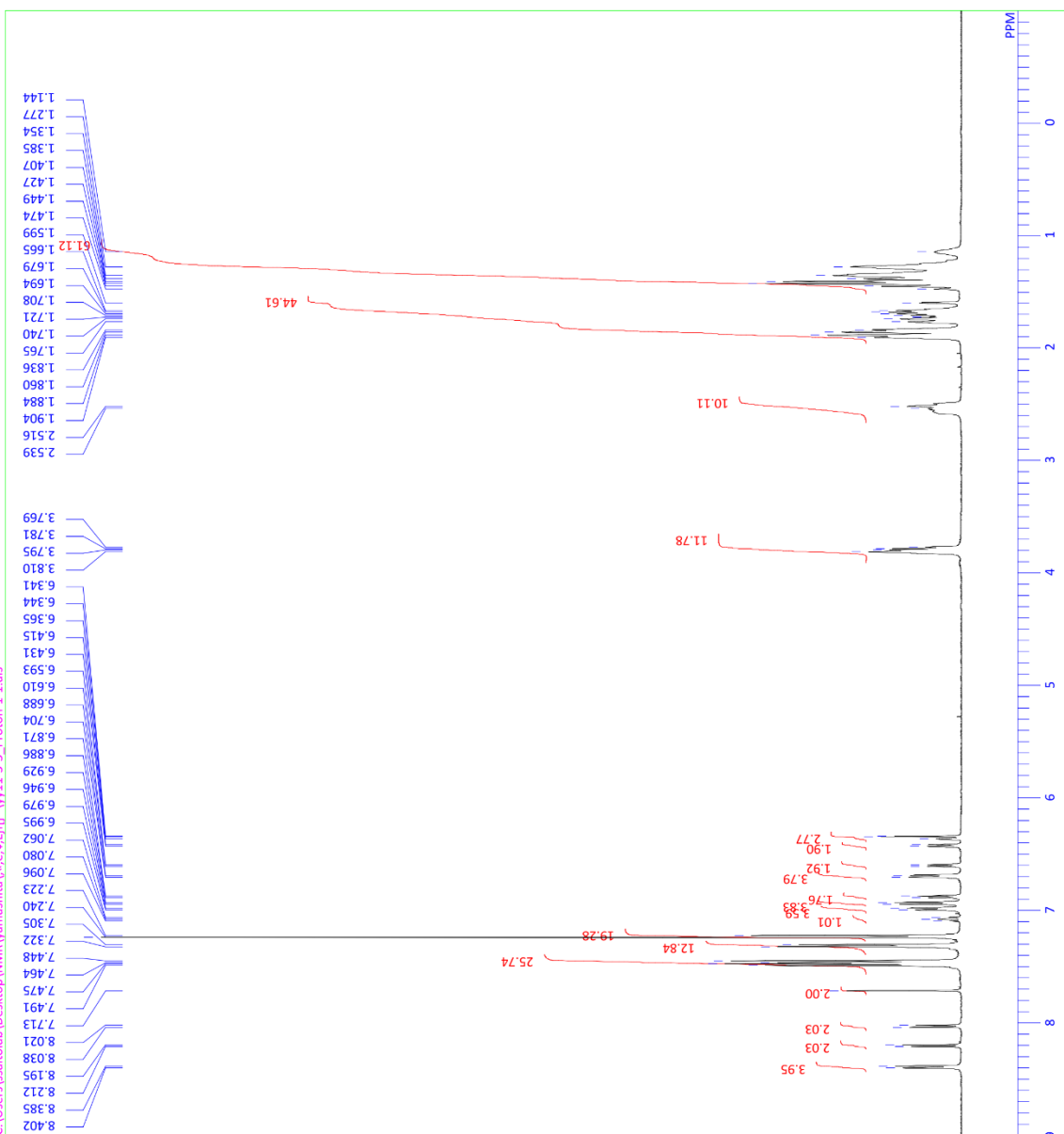


DFILE yy10-40-3T_Carbon-1-1.als
COMINT single pulse decoupled gated NOE
DATIM 2018-02-09 06:24:59
OBNUC 13C
EXMOD carbon.jpg

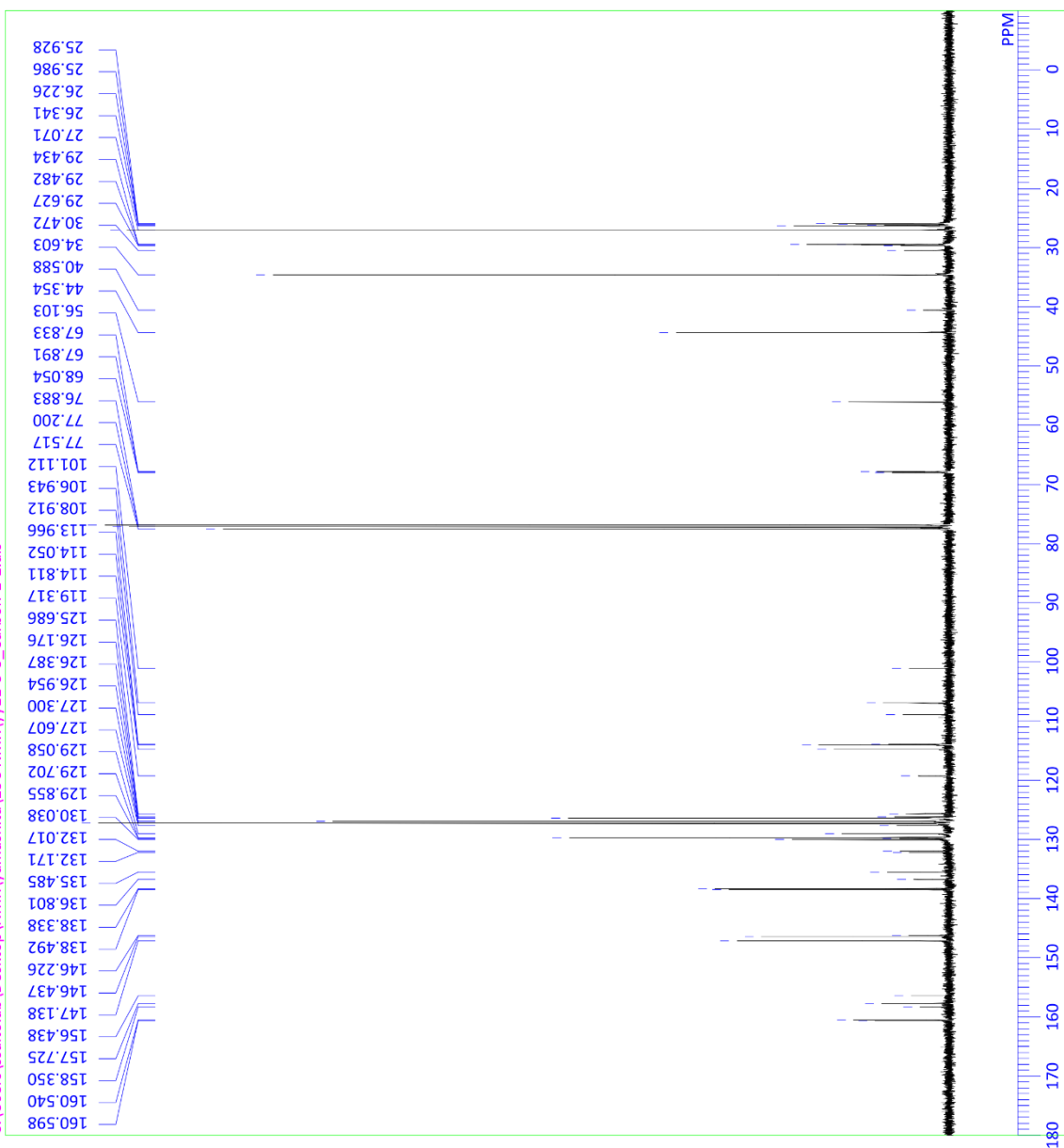
OBFRQ 100.28 MHz
OBSET 3.88 KHz
OBFIN 0.44 Hz
POINT 26214
FREQU 25252.53 Hz
SCANS 1024
ACQTM 1.0381 sec
PD 2.0000 sec
PW1 3.63 usec
IRNUC 1H
CTEMP 22.5 c
SLVNT CDCl3
EXREF 77.20 ppm
BF 0.12 Hz
RGAIN 50



C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\« $\hat{e}, \hat{e}, \hat{e}$ fffa\yy11-3-3_Proton-1-1.als

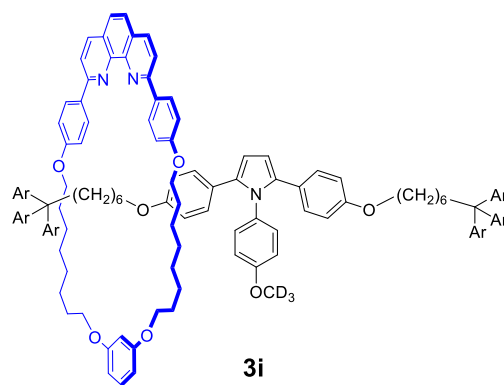


C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy11-3-3_Carbon-1-1.als

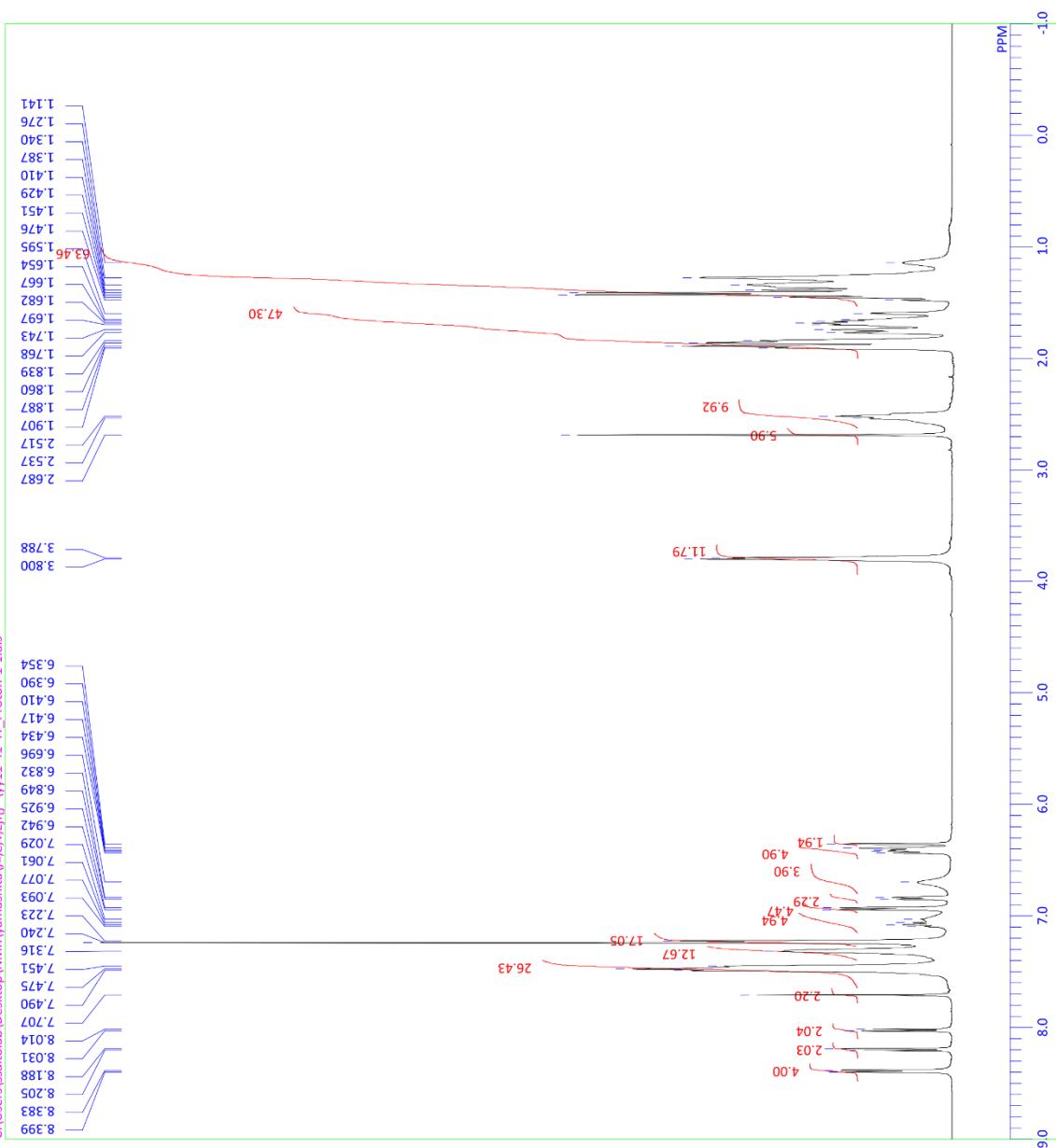


DFILE yy11-3-3_Carbon-1-1.als
COMINT single pulse decoupled gated NOE
DATIM 2018-02-26 16:39:12

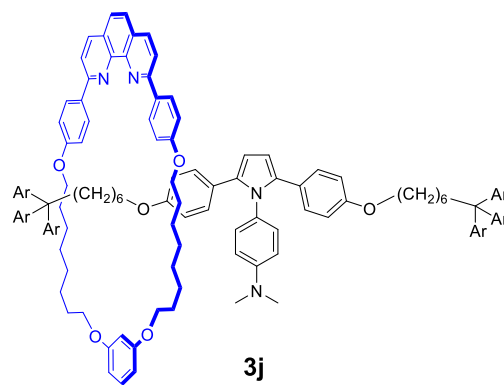
OBNUC 13C
EXMOD carbon.jpg
OBFRQ 100.28 MHz
OBSET 3.88 KHz
OBFIN 0.44 Hz
POINT 26214
FREQU 25252.53 Hz
SCANS 1024
ACQTM 1.0381 sec
PD 2.0000 sec
PW1 3.63 usec
IRNUC 1H
CTEMP 22.4 c
SLVNT CDCl3
EXREF 77.20 ppm
BF 0.12 Hz
RGAIN 50



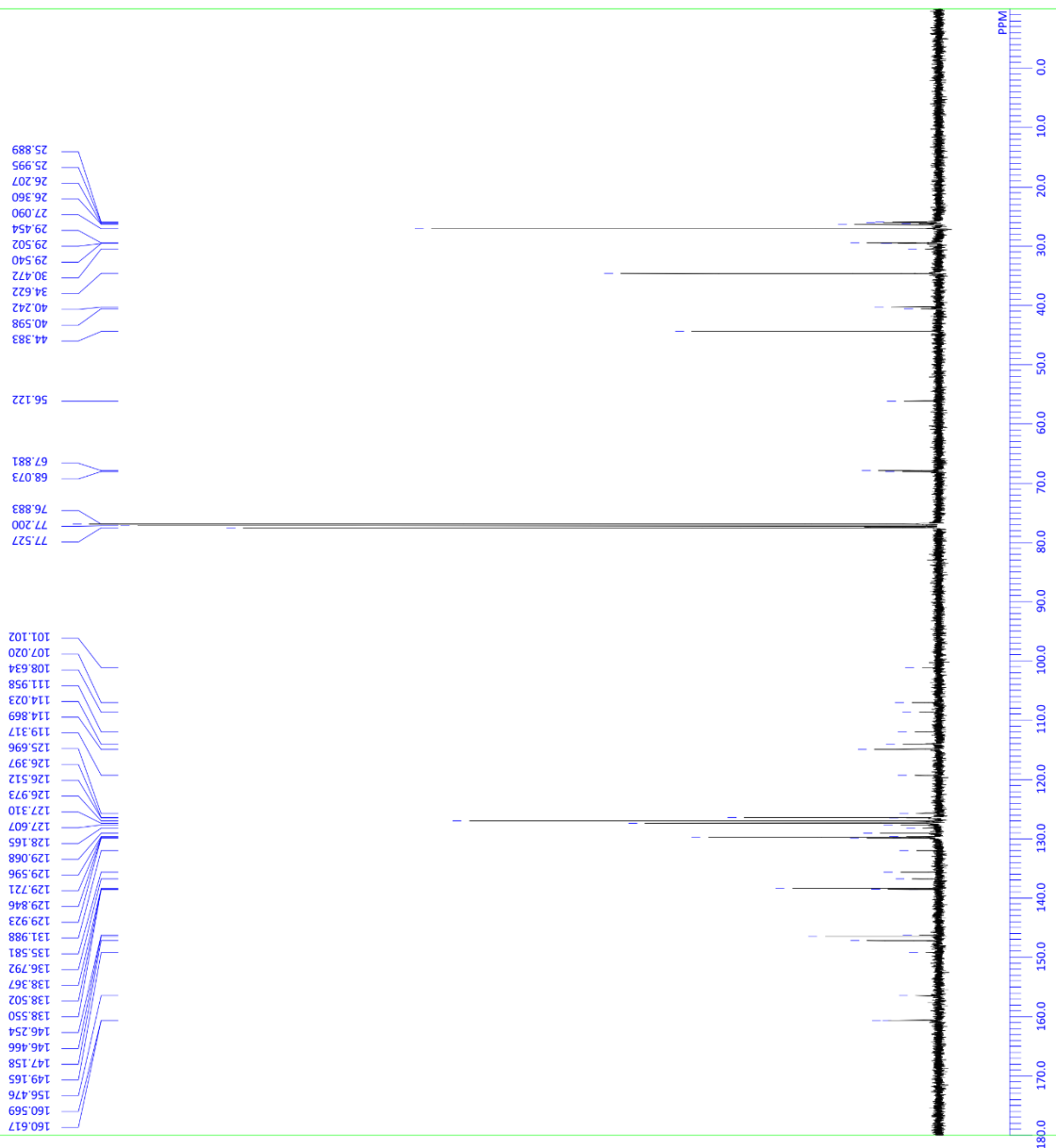
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\6.6.6.Eff\W11-41-4T_Proton-1-1.fls



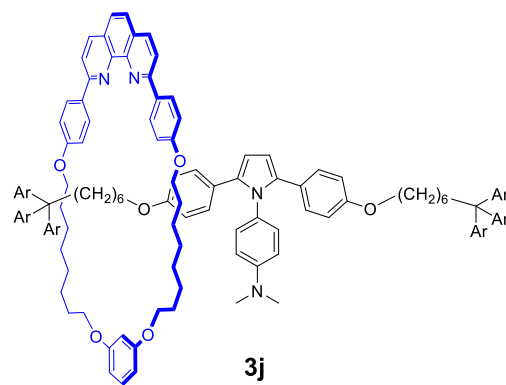
DFILE W11-41-4T_Proton-1-1.fls
 CONNT single_pulse
 DATIM 2018-04-18 15:06:57
 OBNUC 1H
 EXMOD proton_jxp
 OBFRQ 500.16 MHz
 OBSF 2.41 KHz
 OBSF 6.01 Hz
 POINT 13107
 FREQU 7507.51 Hz
 SCANS 8
 ACQTM 1.7459 sec
 PD 5.0000 sec
 PW1 3.35 usec
 IRNUC 1H
 CTEMP 21.8 c
 SILVNT CDCL3
 EXREF 7.24 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 26

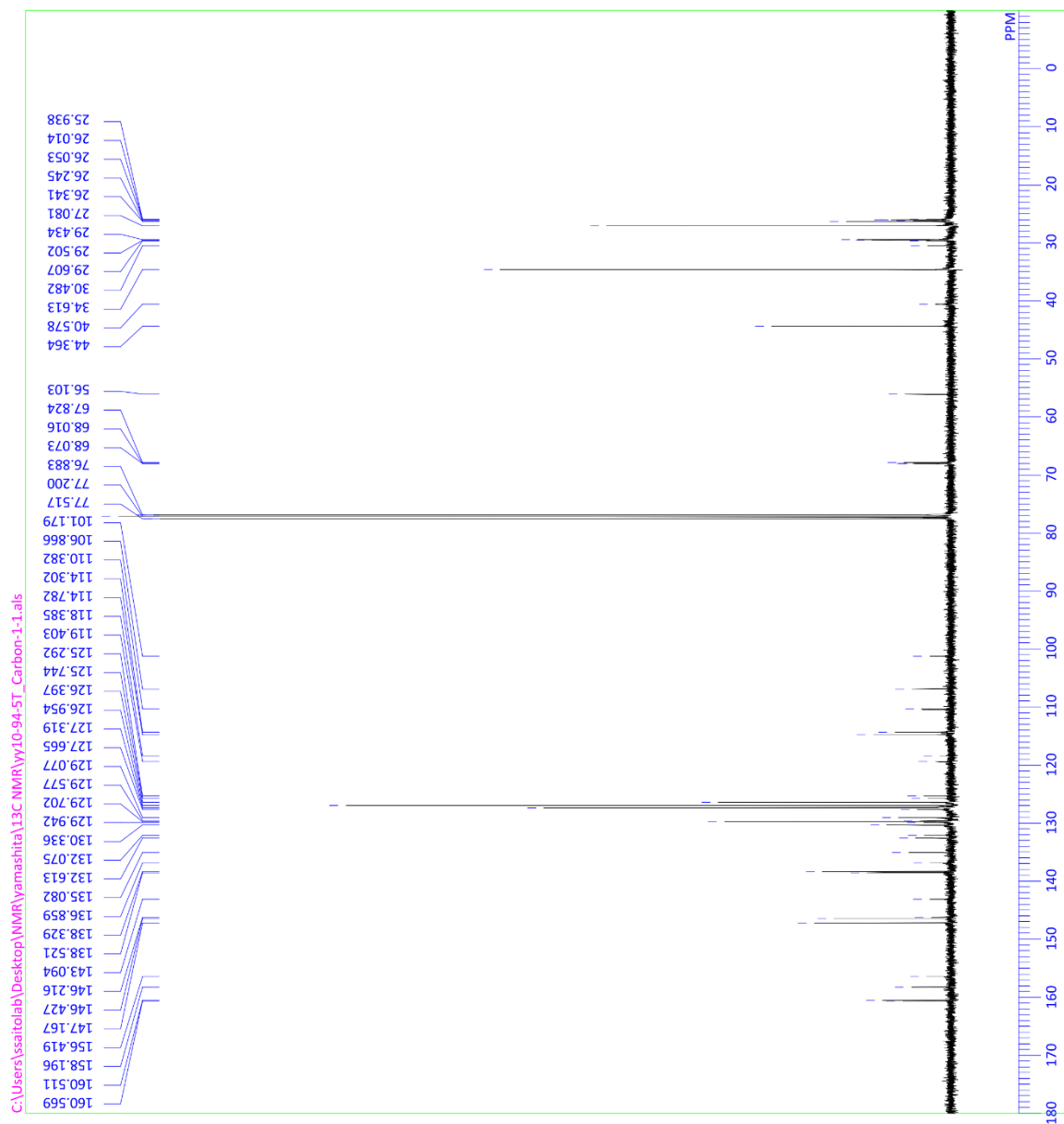


C:\Users\ysaito\lab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy11-41-4T Carbon-1-1als

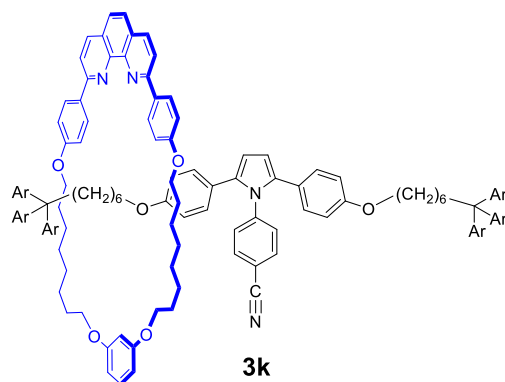


DFILE yy11-41-4T Carbon-1-1als
 COMINT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-04-27 06:01:59
 OBNUC 13C
 EXMOD carbon_jkp
 OBFREQ 100.28 MHz
 OBSEF 3.88 KHz
 OBFTN 0.44 Hz
 POINT 26214
 FREQ 25252.53 Hz
 SCANS 1024
 ACQTM 1.0381 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 3.63 usec
 1H
 IRNUC 23.3 c
 CDCL3
 SLVNT
 EXREF 77.20 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 50

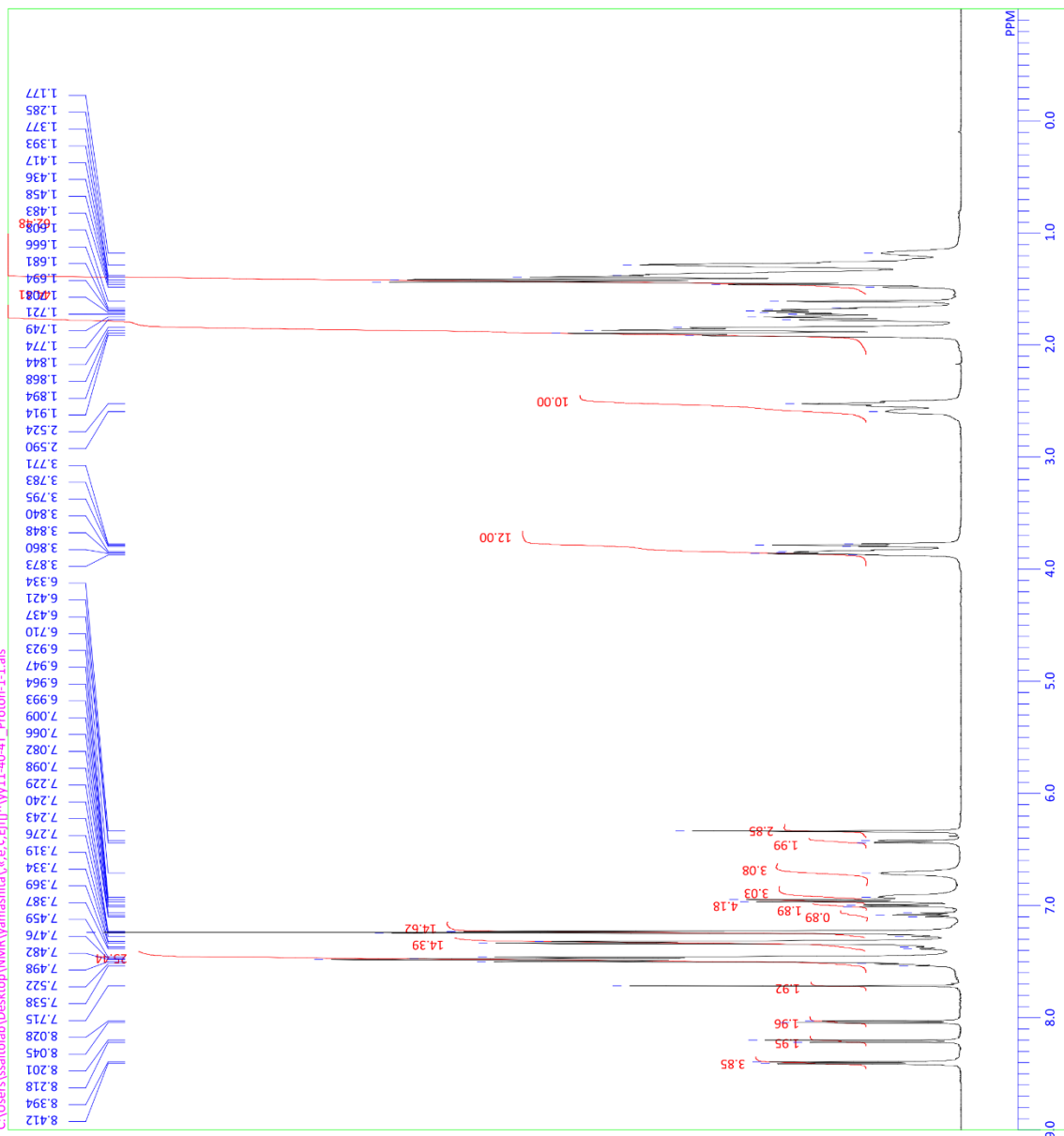




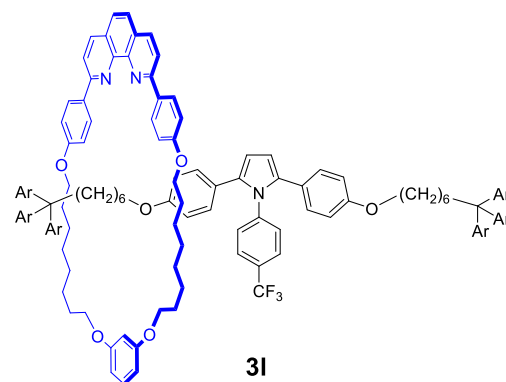
DFILE	COMINT	DATIM	OBNUC	OBXMOD	carbon_jxp	100.28 MHz	3.88 KHz	0.44 Hz	26214	25252.53 Hz	1024	1.0381 sec	2.0000 sec	3.63 usec	1H	22.3 c	CDCL3	77.20 ppm	0.12 Hz	50
yy10-94-5T_Carbon-1-1als	single pulse decoupled gated NOE	2018-02-09 07:22:12	13C	carbon_jxp	100.28 MHz	3.88 KHz	0.44 Hz	26214	25252.53 Hz	1024	1.0381 sec	2.0000 sec	3.63 usec	1H	22.3 c	CDCL3	77.20 ppm	0.12 Hz	50	



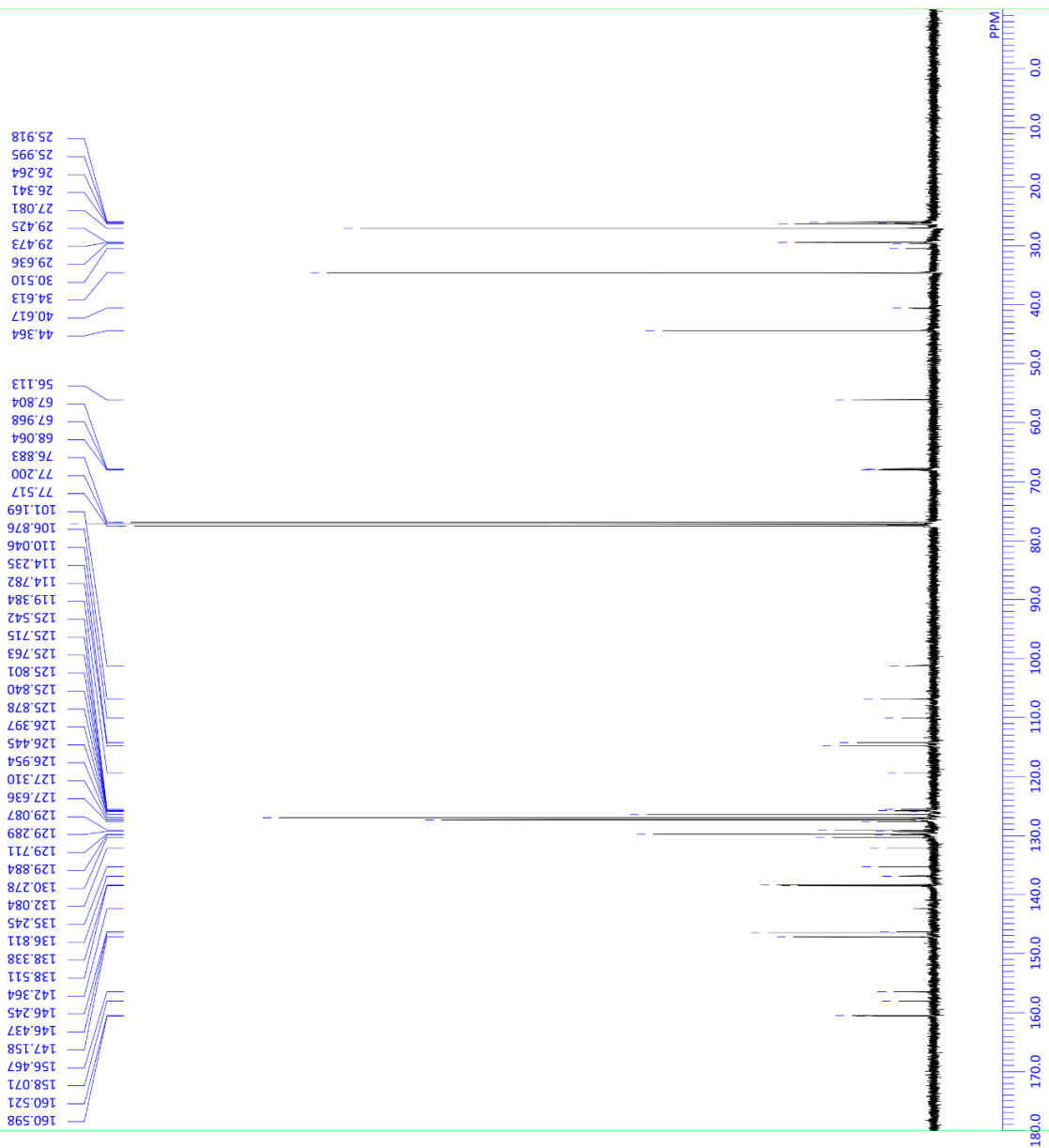
C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\c,c-Eff\Yy11-40-4T_Proton-1-1.als



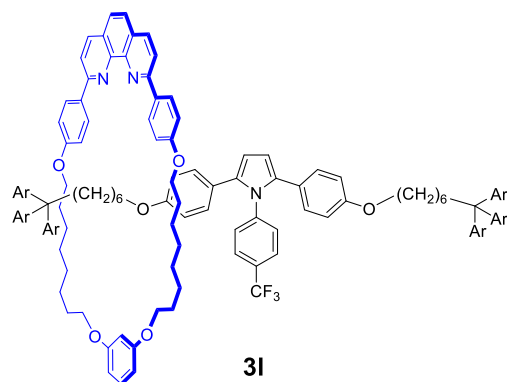
Yy11-40-4T_Proton-1-1.als
 single_pulse
 2018-04-18 15:00:27
 1H
 proton.jpg
 500.16 MHz
 2.41 KHz
 6.01 Hz
 13107
 7507.51 Hz
 8
 1.7459 sec
 5.0000 sec
 3.35 usec
 1H
 21.9 c
 CDCL3
 7.24 ppm
 0.12 Hz
 22
 RGAIN



C:\Users\ssaitolab\Desktop\NMR\yamashita\13C NMR\yy11-40-4T_Carbon-1-1.als

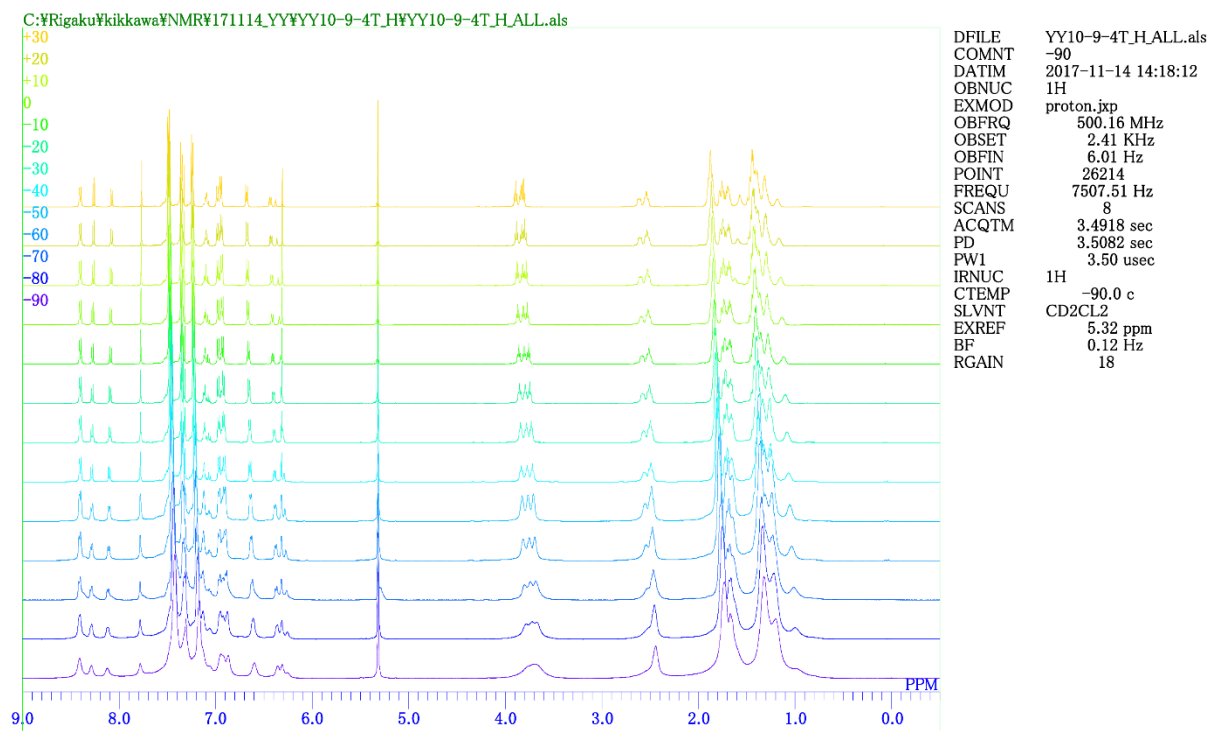


DFILE yy11-40-4T_Carbon-1-1.als
 COMINT single pulse decoupled gated NOE
 DATIM 2018-04-26 23:52:34
 OBNUC 13C
 EXMOD carbon.jpg
 OBFREQ 100.28 MHz
 OBSFET 3.88 KHz
 OBFIN 0.44 Hz
 POINT 26214
 FREQU 25252.53 Hz
 SCANS 1024
 ACQTM 1.0381 sec
 PD 2.0000 sec
 PW1 3.63 usec
 IRNUC 1H
 CTMP 23.6 c
 SLVNT CDCl3
 EXREF 77.20 ppm
 BF 0.12 Hz
 RGAIN 50

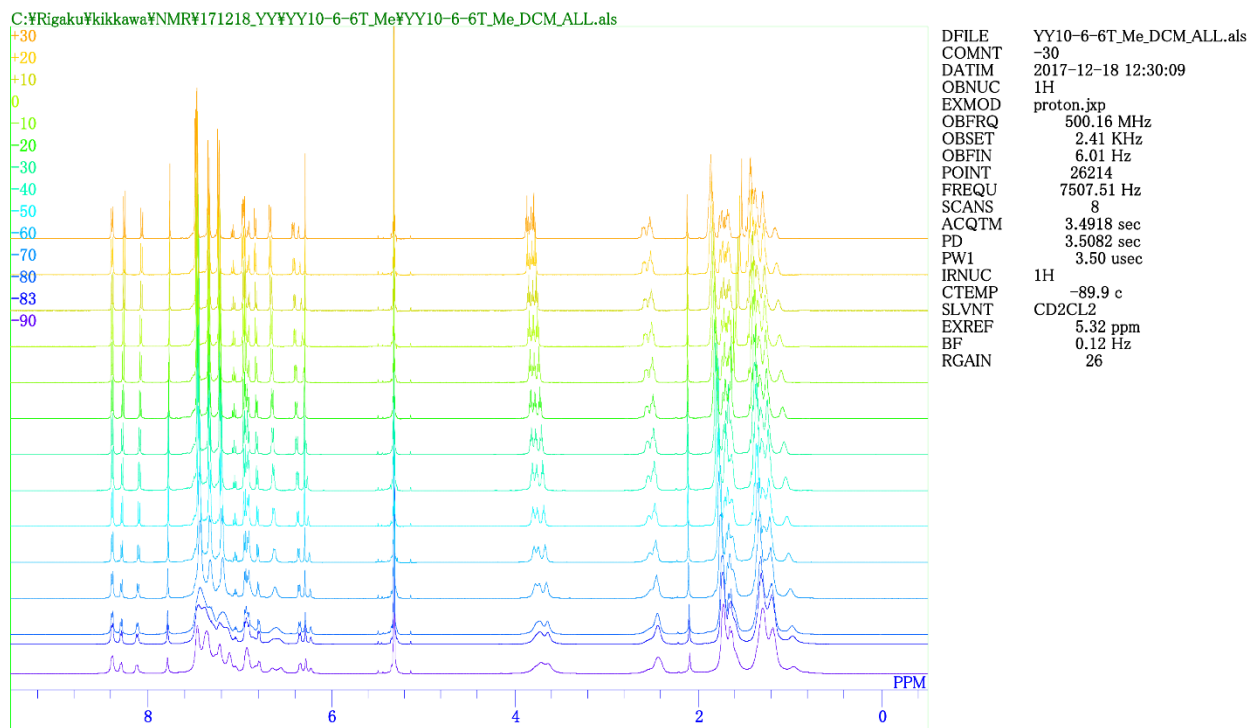


VT ^1H NMR Spectra of **3a-I**

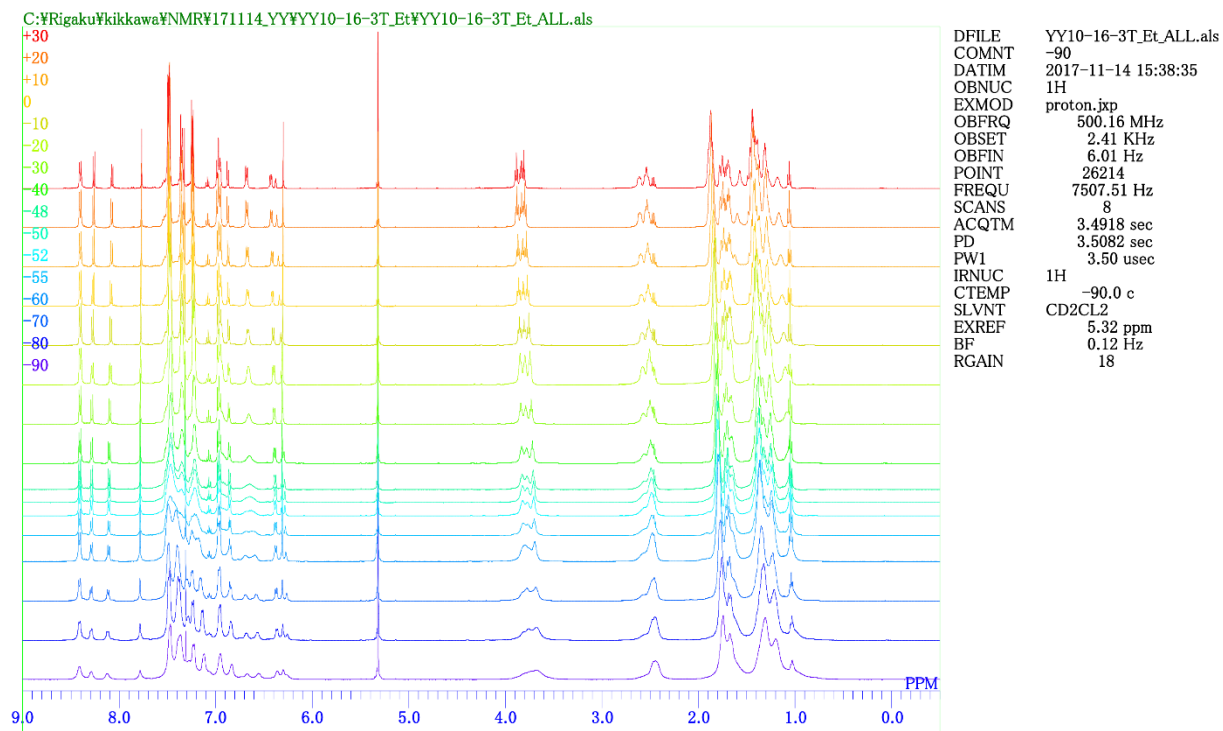
3a (R = H) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–303 K)



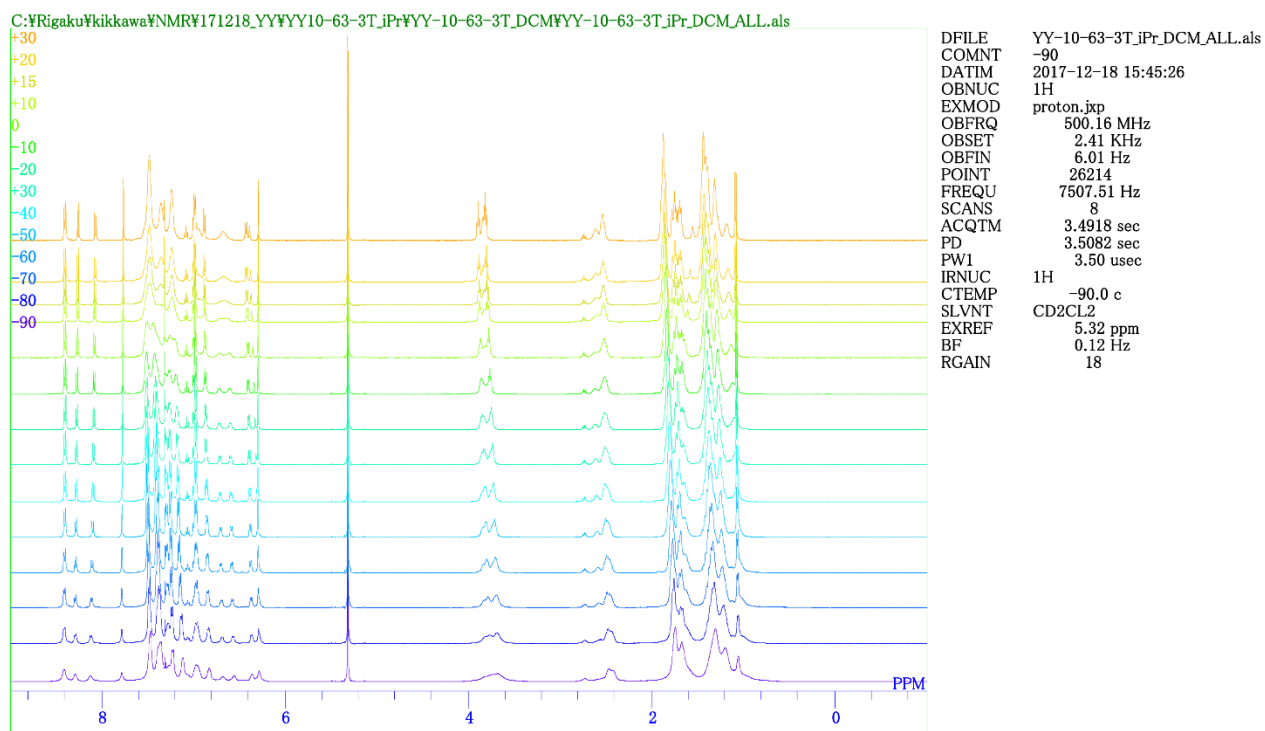
3b (R = Me) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–303 K)



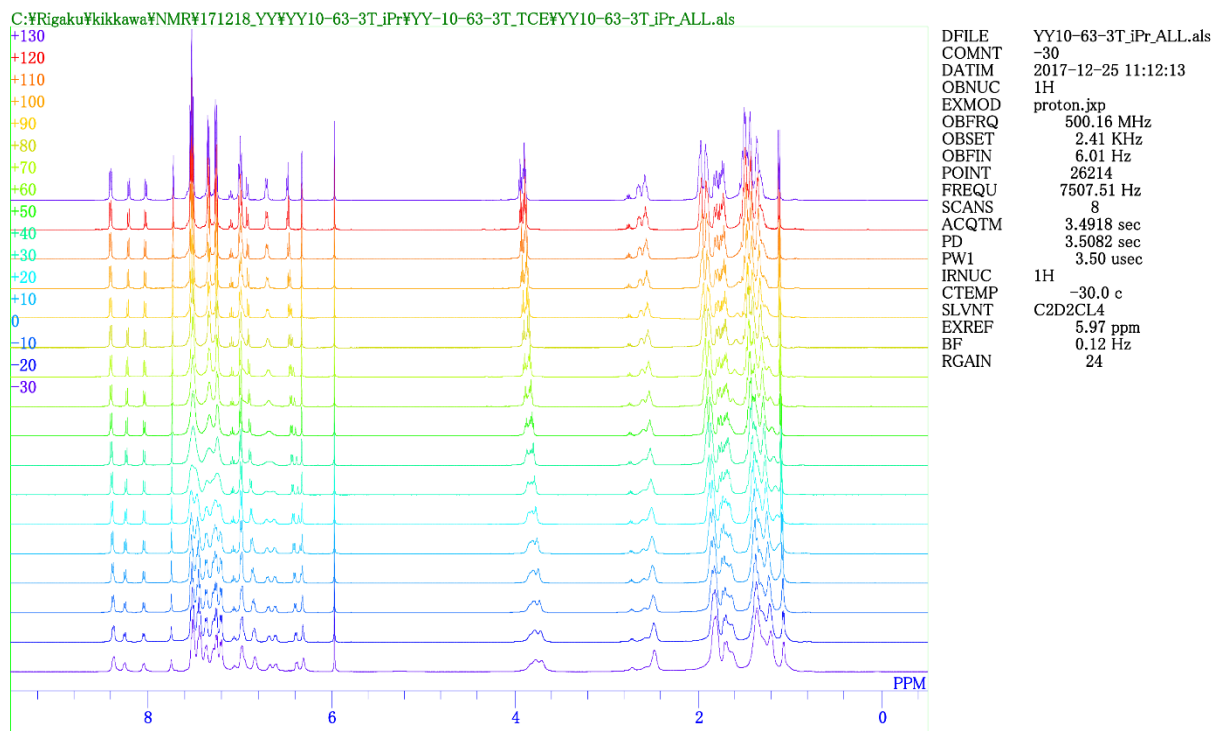
3c (R = Et) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–303 K)



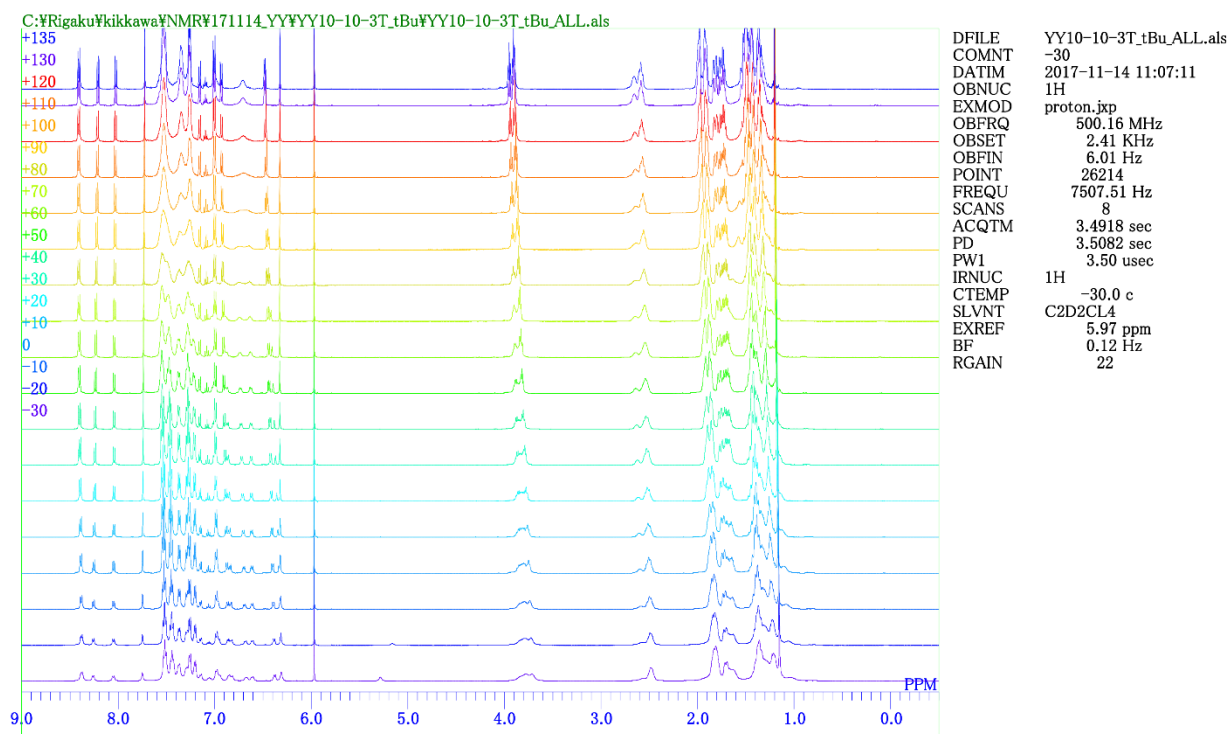
3d (R = *i*Pr) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–303 K)



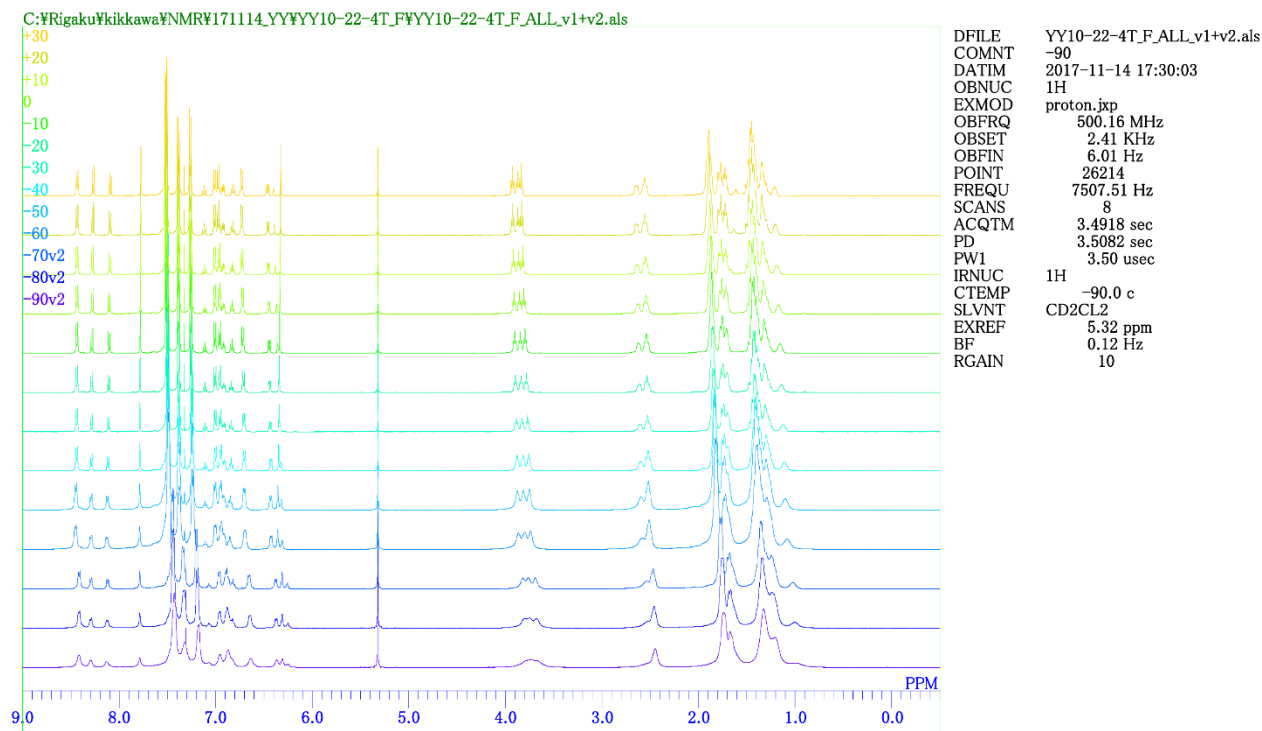
3d (R = *i*Pr) (VT ^1H NMR, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 243–403 K)



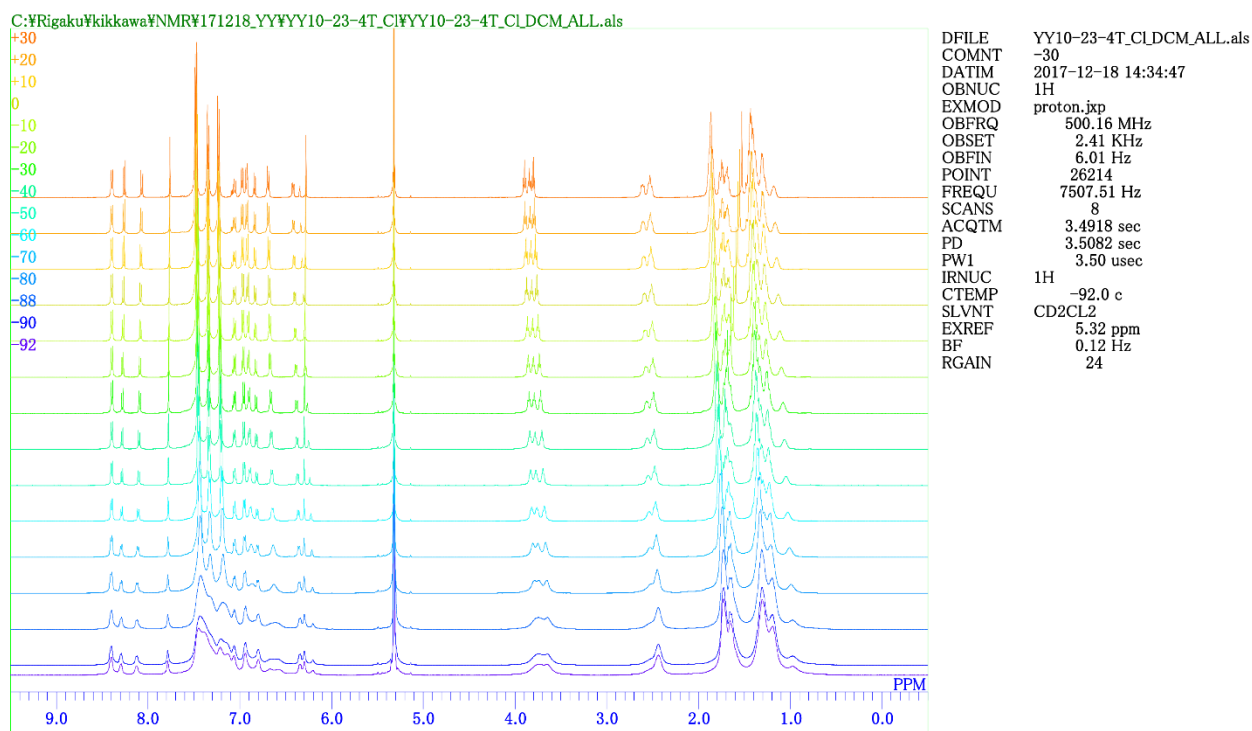
3e (R = *t*Bu) (VT ^1H NMR, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 243–408 K)



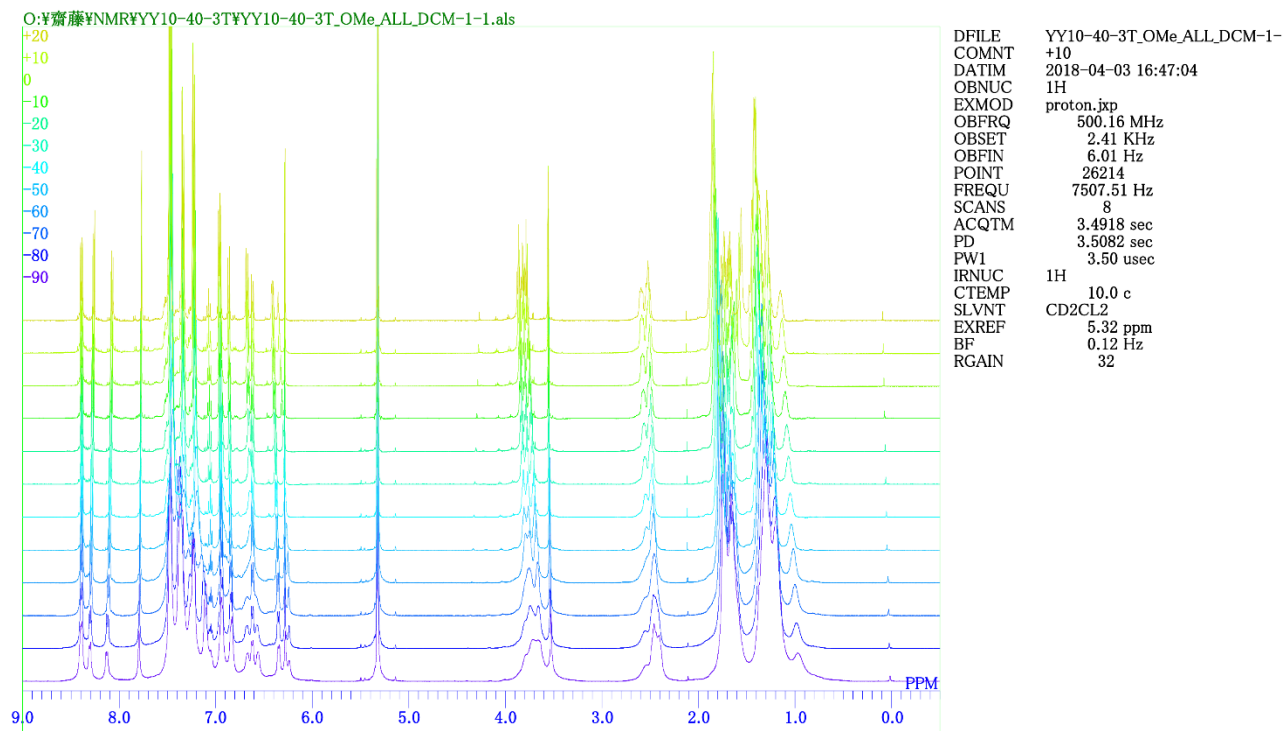
3f (R = F) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–303 K)



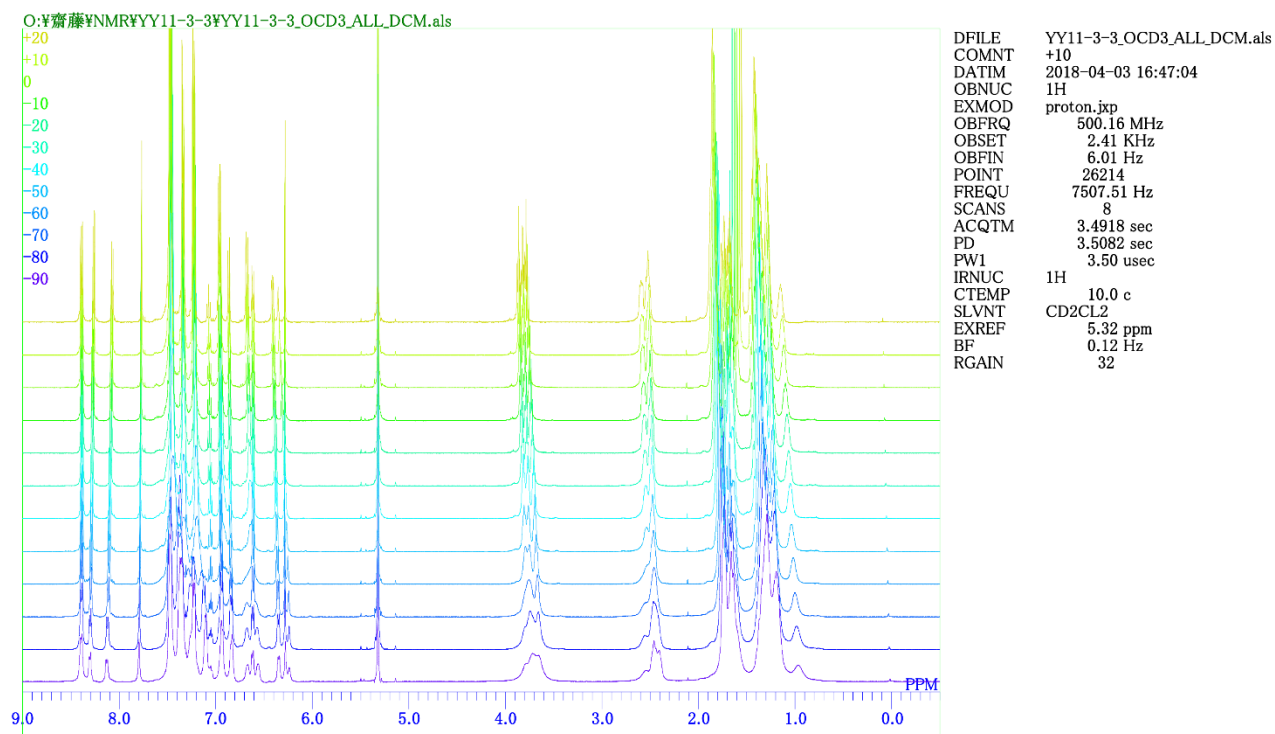
3g (R = Cl) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 181–303 K)



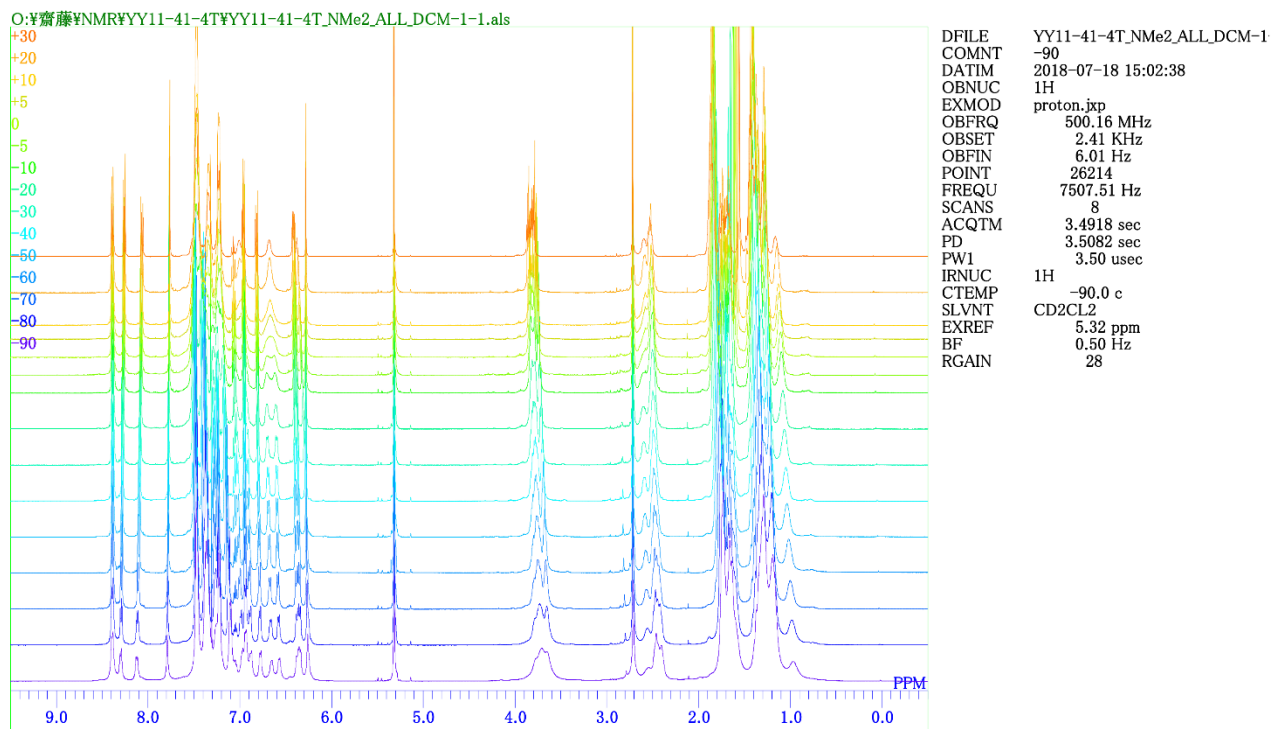
3h (R = OMe) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–293 K)



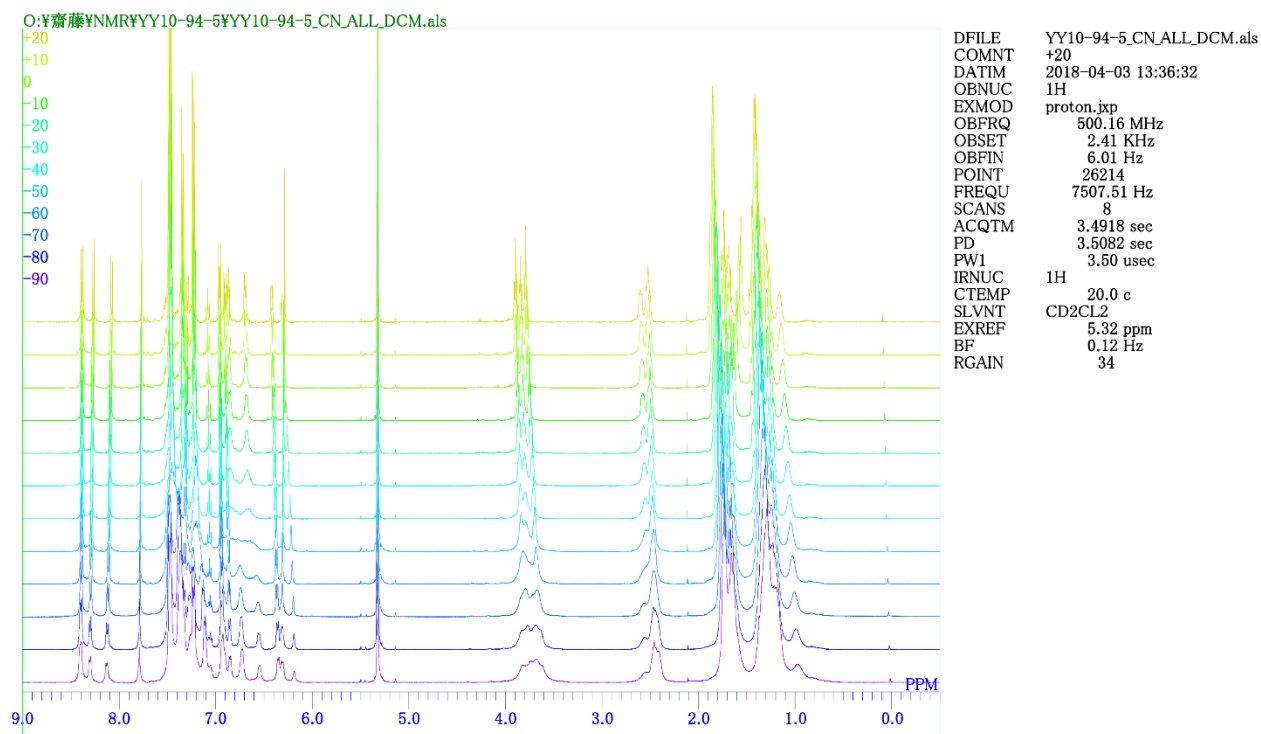
3i (R = OCD_3) (VT ^1H NMR, CD_2Cl_2 , 183–293 K)



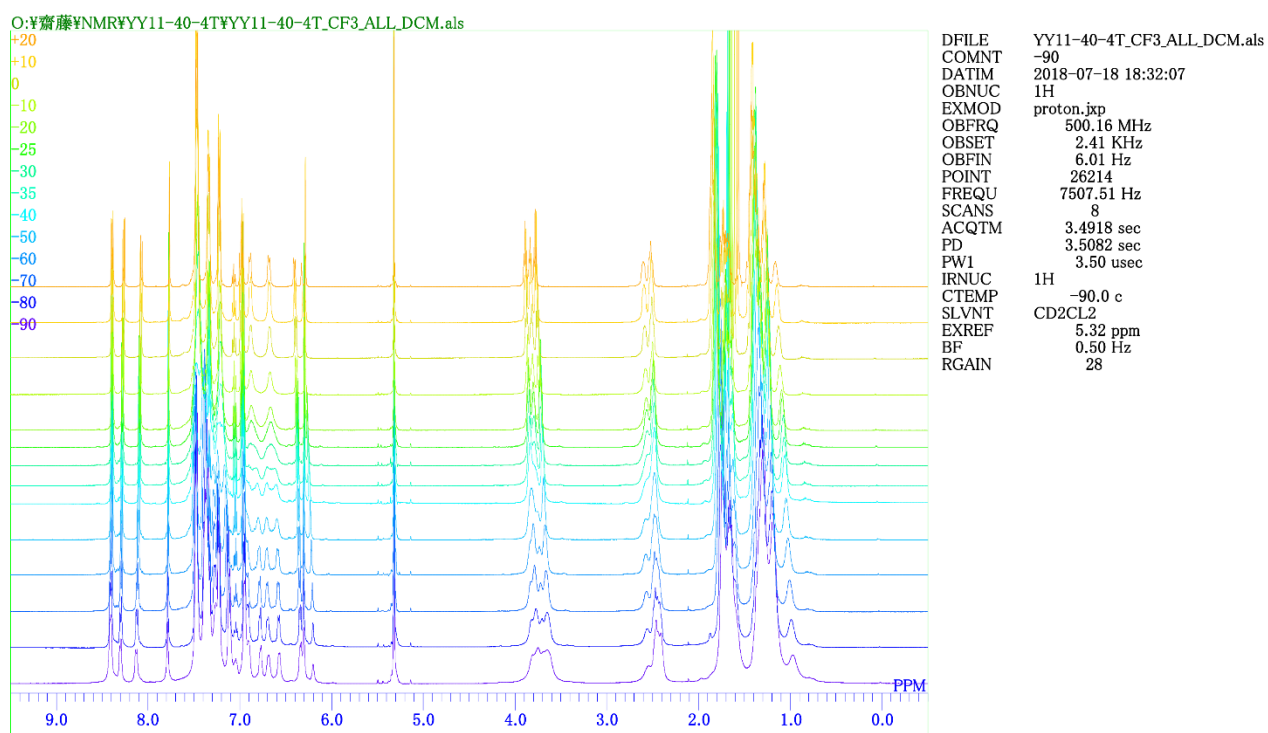
3j (R = NMe₂) (VT ¹H NMR, CD₂Cl₂, 183–303 K)



3k (R = CN) (VT ¹H NMR, CD₂Cl₂, 183–293 K)



3l (R = CF₃) (VT ¹H NMR, CD₂Cl₂, 183–293 K)



総括

本研究では大環状フェナントロリンー銅錯体の触媒活性を利用した触媒的スレッディング法による[3]ロタキサンの合成、および *N*-アリアルピロール部位を有する[2]ロタキサンの合成とそのシャトリング挙動を利用した置換基の嵩高さの評価を行ってきた。

第一章では大環状フェナントロリンー銅錯体の触媒活性を利用し、種々の長さの軸コンポーネントを有する[3]ロタキサンを合成し、軸前駆体の長さが[3]ロタキサンの収率に及ぼす影響に関して知見を得た。そして得られた[2]および[3]ロタキサンの NMR の比較を行い、環内部が混み合うことによる NMR への影響を観測した。

第二章では様々な置換基を有する *N*-アリアルピロール部位を含有した[2]ロタキサンを合成した。それらの温度可変 NMR から熱力学的パラメータを算出し、置換基の嵩高さを定量的に評価した。また他の置換基の嵩高さの評価法と比較し、置換基の剛直性や電子的な影響、基底状態におけるねじれなどの影響を受けにくいという本手法の優位性を見出すことができた。

ロタキサンの合成、応用は今なお盛んに研究されており、[3]ロタキサンの合成における収率向上に関する研究はロタキサンのみならずより複雑な分子の合成においても有用な知見になると思われる。また、本研究での置換基サイズの評価は他の評価法と補完し合うことでより詳細な分子のサイズを観測することができ、種々のアニリンを用いることでさらに幅広い置換基の嵩高さを容易に評価することが可能である。さらにこれはシャトリングの挙動を利用した、新規性の高いロタキサンの活用法である。

謝辞

本研究は著者が東京理科大学大学院博士後期課程在学中に行われたものです。

長きに渡る本研究を遂行するにあたり、暖かいご指導とご助言を賜りました斎藤慎一教授に心より感謝申し上げます。また公私様々な面で御指導、御支援をして頂きました山崎龍助教、武藤雄一郎講師に深く御礼申し上げます。

理学博士の学位を取得するにあたり、御多忙の中審査を引き受けて頂きました椎名勇教授、佐竹彰治教授、近藤行成教授、河合英敏准教授に謹んで感謝いたします。

また、ロタキサンの質量分析をしていただいた笠間健嗣先生、細谷祥一先生、そして温度可変 NMR を測定していただいた東邦大学薬学部の東屋功教授、吉川晶子助教、齋藤裕喜様、及び研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

博士課程で共に研究、議論を行い様々な面で支えて頂いた林竜人博士、山崎由香里様、鈴木あゆみ様、渡辺拓真様に感謝いたします。

さらに、共に研究に励んだ多くの先輩、後輩、そして同期の皆様に感謝いたします。また、色々な面で御支援をして頂いた本学の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

最後に、学生生活中暖かく見守り、支えてくれた家族、そして友人たちにお礼申し上げます。

2018 年 12 月

山下 義明