



Title	光学活性な三重ねじれメビウス共役系の選択的合成
Author(s)	杉寄, 晃将
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89494
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士論文

論文題名 光学活性な三重ねじれメビウス共役系の選択的合成

令和 4 年 5 月 9 日

専攻名 化学専攻

氏名 杉寄 晃将

大阪大学大学院理学研究科

略語表

Ac	acetyl
acac	acetylacetonate
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
aq.	aqueous solution
Ar	aryl
BINOL	1,1'-bi-2-naphthol
Bn	benzyl
Bu or <i>n</i> -Bu	normal butyl
Bz	benzoyl
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
ee	enantiomeric excess
equiv	equivalent
ESI	electrospray ionization
Et	ethyl
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
<i>i</i> -Pr	isopropyl
L	ligand
Me	methyl
MOM	methoxymethyl
MS	mass spectrometry
Ms	mesyl (methanesulfonyl)
MTBE	methyl <i>tert</i> -butyl ether
nbd	norbornadiene
ND	not determined
NMR	nuclear magnetic resonance
Ns	nosyl (2-nitrobenzenesulfonyl)
PG	protecting group
Ph	phenyl
quant	quantitatively
R	alkyl
rac	racemic
rt	room temperature

<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
Tf	trifluoromethanesulfonyl
TfO	trifluoromethanesulfonate
THF	tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylenediamine
TMS	trimethylsilyl
Ts	tosyl or <i>p</i> -toluenesulfonyl
X	Halogen

目次

第一章	研究背景	1
第一節	メビウス共役系	
第二節	メビウス共役系のキラリティー	
第三節	三重ねじれメビウス共役分子の合成	
第四節	三重ねじれメビウス共役分子類似化合物の合成	
第五節	三重ねじれメビウス共役分子のリデザイン	
第六節	合成計画	
	参考文献	
第二章	二重鈴木・宮浦カップリングを利用した三重ねじれメビウス芳香族の合成	10
第一節	合成ルートの構想	
第二節	ラセミ体の基質合成	
第三節	ラセミ体の基質を用いた二重鈴木・宮浦カップリングの検討	
第四節	光学純粋な基質の触媒的不斉合成	
第五節	光学純粋な基質を用いた二重鈴木・宮浦カップリングの検討	
	参考文献	
第三章	分子内酸化カップリングを用いる三重ねじれメビウス芳香族の触媒的不斉合成	19
第一節	合成ルートの構想	
第二節	閉環前駆体の不斉合成	
第三節	分子内カップリングの検討	
第四節	メビウス芳香族への分子変換と別途合成サンプルとの比較	
第五節	X 線結晶解析	
第六節	物性評価	
総括と今後の展望		29
謝辞		31
実験項		32

第一章

第一節 メビウス芳香族性

平面環状共役分子において、共役電子数が $4n+2$ 個 ($n=0, 1, 2, \dots$) を満たす場合、分子は熱力学的に安定となり、この特性を芳香族性という。逆に共役電子数が $4n$ 個 ($n=0, 1, 2, \dots$) の場合には、反芳香族性分子となり不安定化する。本法則性はヒュッケル則と呼ばれ、その起源は分子軌道エネルギー準位図を用いて説明することができる。図 1-1 左に示すように共役系が一周する分子において、 π 電子位相が保たれる場合には、ヒュッケル則に従うものの、図 1-1 右の「メビウスの輪」のように共役系がねじれて一周する分子では、 π 電子位相が反転するため、共役電子数が $4n+2$ 個 ($n=1, 2, \dots$) の場合には不安定化し、電子の数が $4n$ 個 ($n=1, 2, \dots$) の際には安定化する。この逆転現象の理論予測は 1964 年に Heilbronner¹ によって提唱され、1966 年に Zimmerman² により、フロスト円³と似た作図法を用いて分子軌道エネルギー準位図から説明できることが示されている。

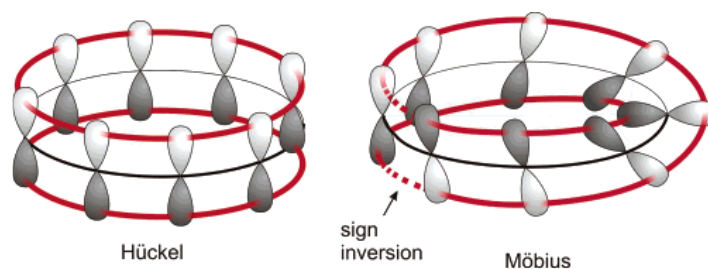


図 1-1. 共役系が一周する分子の π 電子位相 (8 員環・ 8π 電子系の場合)⁴

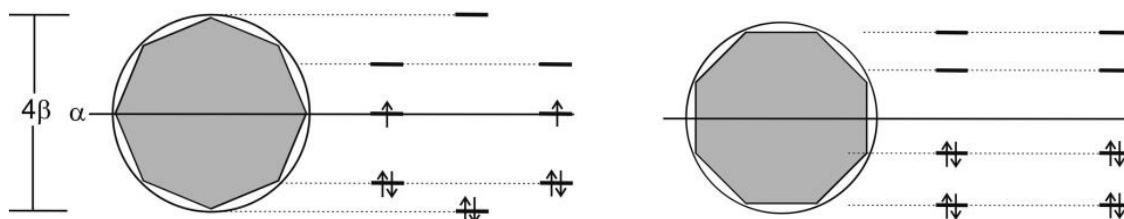


図 1-2. 正八角形 8π 電子系の開殻構造 (左) と閉環構造 (右)⁴

フロスト円を用いて、正 n 角形の通常の平面共役分子の芳香族性を予想する場合、正 n 角形の頂点を下に、順に π 電子を満たしていくと、閉殻構造の際に芳香族、開殻構造の場合には反芳香族となる。例えば図 1-2 に示す正八角形・ 8π 電子系は、開殻構造をとり反芳香族となる。しかしながら、化合物がメビウス共役系である場合、図 1-2 右に示すように正 n 角形の辺が下になるように電子軌道が配置され、下から順に満たされていくため、結果、 π 電子系は安定となる。すなわち正八角形の 8π 電子系のメビウス共役系は閉殻構造をとるため安定体となる。

ある^{8,9}。そのような背景下、2019年に田中らは、キラルなロジウム錯体を触媒に用い、エナンチオ選択的[2+2+2]環化反応を鍵工程とするメビウストポロジーを有する[10]シクロパラフェニレン誘導体の合成に成功している¹⁰。アキラルなアルミナカラムによるシクロパラフェニレン誘導体の精製においてカラム内にて分子会合が起こり、1番目のカラムフラクションの目的化合物は52%収率・58% ee、2番目のカラムフラクションでは12%収率・95% eeで目的化合物が単離されている。しかしながら、本報告では、[10]シクロパラフェニレン前駆体の合成に難があり前駆体収率が4%であること、高価なキラルロジウム触媒が100 mol%必要であるといった問題がある(図1-5)。



図1-5. 田中らによるエナンチオ選択的[2+2+2]環化反応を鍵工程とするメビウストポロジーを有する[10]シクロパラフェニレン誘導体の不斉合成¹⁰

第三節 三重ねじれメビウス共役分子の不斉合成

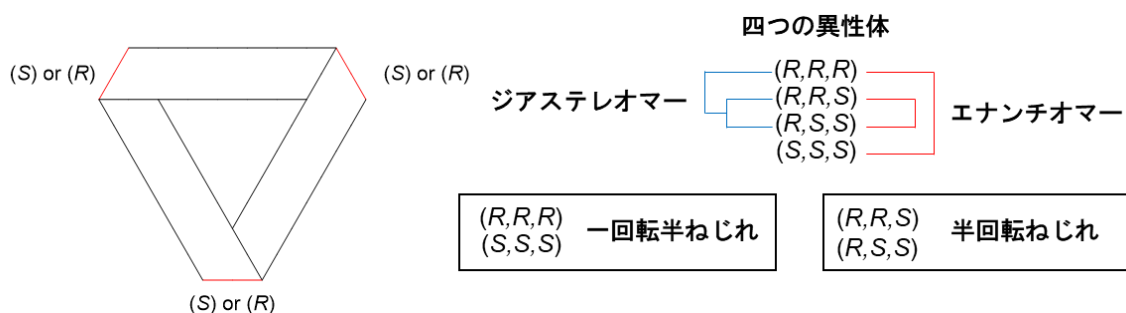


図1-6. 三重ねじれメビウス共役系の概略図

π 電子位相が反転して接続することでメビウス共役系となることを第一節で論じた。共役系のねじれる回数に制限はないため、複数回ねじれたメビウス共役系の合成も理論的に可能である。例えば、三回ねじれ系では不斉点は三つとなり、その異性体は理論上八つ存在する。同一方向にねじれたユニットから環状三量体を合成した場合、点対称化合物となるため異性体は四つに減じる(図1-6)。ねじれユニットのキラリティーが全て同一の場合、共役系

が一周すると一回転半ねじれる。それに対し、三つのねじれユニットのうち一つが異なる場合、一周した際には半回転だけねじれる。三重ねじれメビウス共役系のジアステレオマーは、それぞれ一回転半ねじれと半回転ねじれとなり、どちらもメビウス共役系であるものの構造は全く異なる分子となる。

これまで三重ねじれメビウス共役系の合成は三例報告されている。2014 年、Herges¹¹ らは、図 1-7 に示す三重ねじれメビウス共役系の合成戦略を考案し、ねじれユニットに 1,1'-ビナフチル骨格を用いることで初の三重ねじれメビウス共役系の合成に成功している。

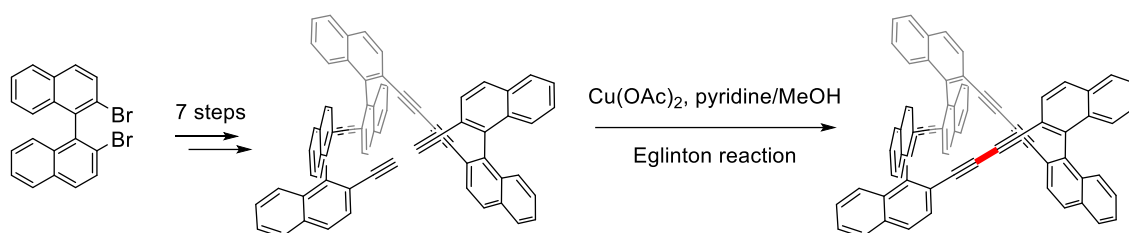


図 1-7 ねじれユニットに 1,1'-ビナフチル骨格を用いた初の三重ねじれメビウス共役系¹¹

鍵となる最終の環化反応には、煩雑な実験操作を必要とする分子内 Eglinton 反応を適用している。具体的には、3 当量の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 存在下、室温で 5 日間攪拌後、再度 3 当量の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を加えて 8 日攪拌、さらに 3 当量の $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ を加えて 12 日攪拌、次に 30°C で 1 日攪拌し、1 日ごとに 10°C 昇温して 70°C まで昇温し、 70°C でさらに 3 日攪拌することで分子内 Eglinton 反応を完結させている。副生成物として、非環化多量体と六量体、九量体、十二量体環化物が得られている。本系では、ラセミ体の 1,1'-ビナフチル誘導体を反応基質に用いているため、一回転半ねじれの (*R,R,R*) 体と (*S,S,S*) 体、半回転ねじれの (*R,S,S*)、(*R,R,S*) が得られる可能性がある。しかしながら、実際には、一回転半ねじれ体のみが生成し高ジアステレオ選択的合成となっている。両エナンチオマーはキラルカラムを用いて分離可能であるものの、市販の *rac*-2,2'-ジブromo-1,1'-ビナフチルから 7 工程、総収率 1% と低いものとなっている。環状共役部位は 24π 電子でメビウス芳香族である $4n\pi$ 系に分類されるものの 1,1'-ビナフチルユニット内の二つのナフタレンの二面角は DFT 計算 (B3LYP/6-31G*) では平均 78.8° 、X 線結晶解析では平均 79.4° と垂直に近く、ナフタレンの間で共役が途切れていることが示唆されている。

2018 年には Herges らは、ねじれユニットに [5]ヘリセンを採用することで 2 例目となる三重ねじれメビウス共役系分子の合成を報告している¹²。ヘリセン前駆体に対し、二重 Perkin 反応と光環化反応を鍵工程にヘリセン環状三量体の合成に成功している。光環化反応にて本三重ねじれメビウス共役系分子のエナンチオ選択性（ジアステレオマー比は 1:1）が決まる。得られた 4 つの異性体混合物を再結晶することで、ジアステレオマーの分離は可能なもののラセミ体合成にとどまっている（図 1-8）。

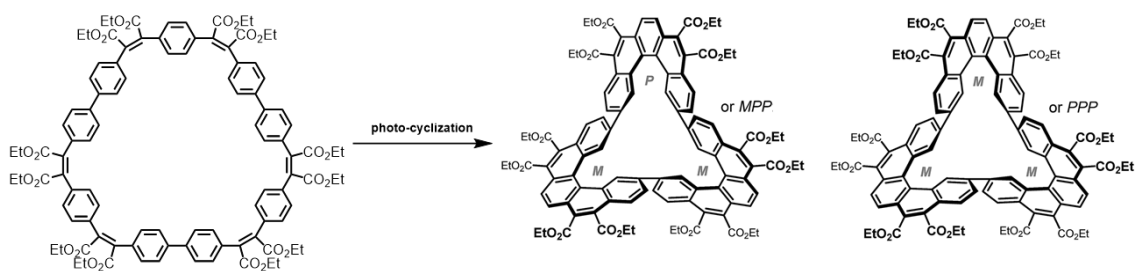


図 1-8. 二重 Perkin 反応と光環化反応を鍵工程とするヘリセン環状三量体の合成¹²

2020 年に Garcia-Garibay, Zhu, Moore らのグループは、モリブデン錯体によるアルキンメタセシスを用いた、メビウス共役を持つ[5]ヘリセンの環状三量体の合成を報告している(図 1-9)¹³。速度論的制御により単体のジアステレオマーが得られるものの PPM と MMP のラセミ体として単離されている。生成物は 30π 電子系 ($4n+2$) でありメビウス反芳香族となる。しかしながら、DFT 計算と CV 測定の結果から、環全体の共役はほとんど見られず、3 つのヘリセンはそれぞれ孤立していることが示唆されている。合成においても環化前駆体までの収率が極めて低いことが問題となっている。

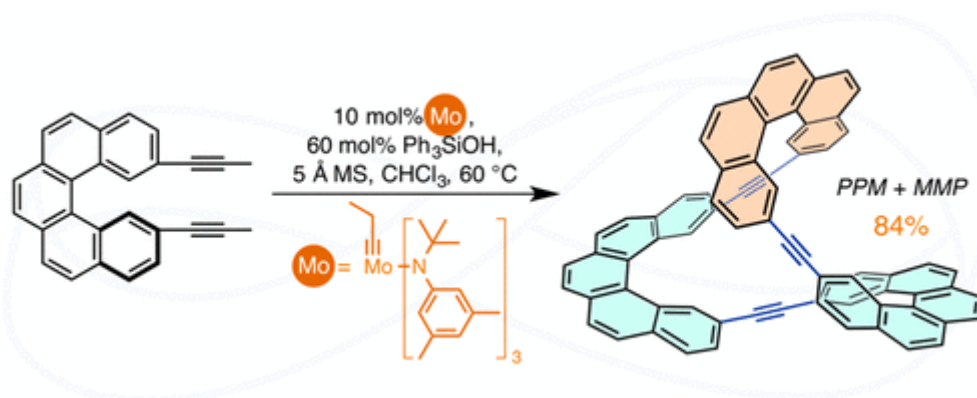


図 1-9. モリブデン錯体によるアルキンメタセシスによるメビウス共役を有する[5]ヘリセン環状三量体の合成¹³

これら報告された 3 例は、いずれもラセミ体合成であり、エナンチオ選択的な合成は達成されていない。ジアステレオ選択的かつエナンチオ選択的な三量体の合成は、挑戦的研究テーマであるのみならず、メビウス共役系を材料への応用、アトムエコノミープロセスの観点からも重要な課題となっている。

第四節 三重ねじれメビウス共役分子類似化合物の合成

前節で述べたように、三重ねじれメビウス共役系のエナンチオ選択的かつジアステレオ選択的な合成法は未開拓であるものの、光学的に純粋な原料を用いた三重ねじれメビウス

共役分子類似三量体の不斉合成が二例報告されている。

2020 年、雨夜らは図 1-10 に示す光学的に純粋なスピロビフルオレンユニットに対して、山本カップリングを行うことで、環状三量体から環状九量体の混合物を 1 段階で合成し、GPC 精製にて各多量体を分離している¹⁴。それぞれ光学的に純粋な原料から(*R,R,R*)体を 6% 収率、(*S,S,S*)体を 4%収率で単離している。しかしながら、スピロ共役で直交している環状三量体は、 π 電子が平面反転しないため、メビウス共役系にはならない。

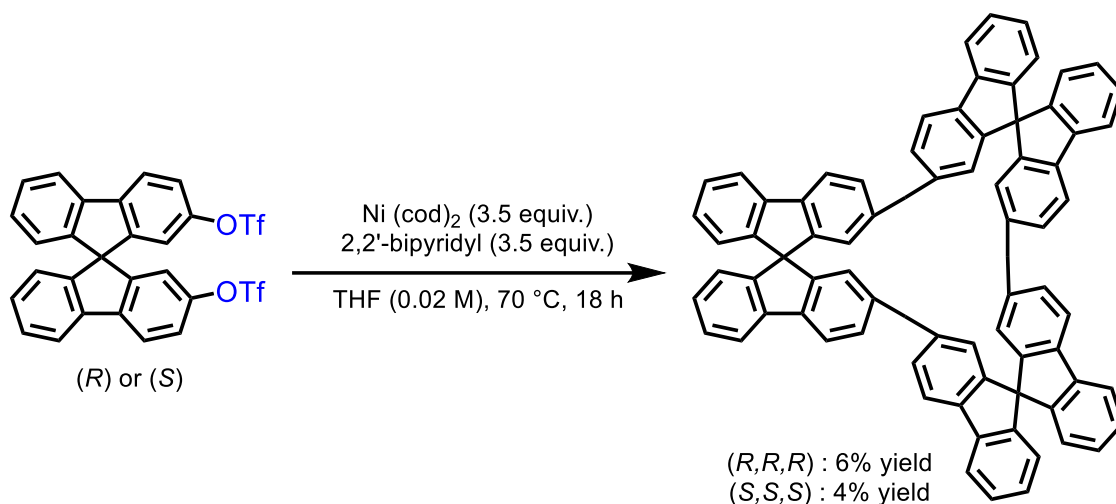


図 1-10. キラルスピロビフルオレンユニットの山本カップリングによる環状三量体合成¹⁴

2019 年長谷川・今井らは、光学的に純粋な BINOL 誘導体に対し山本カップリングを行うことで一挙に複数の環状多量体を合成し、GPC 精製にて目的環状三量体をそれぞれ光学的に純粋な BINOL 誘導体から、(*R,R,R*)-体を 18%収率、(*S,S,S*)-体を 15%収率にて得ている (図 1-11)¹⁵。

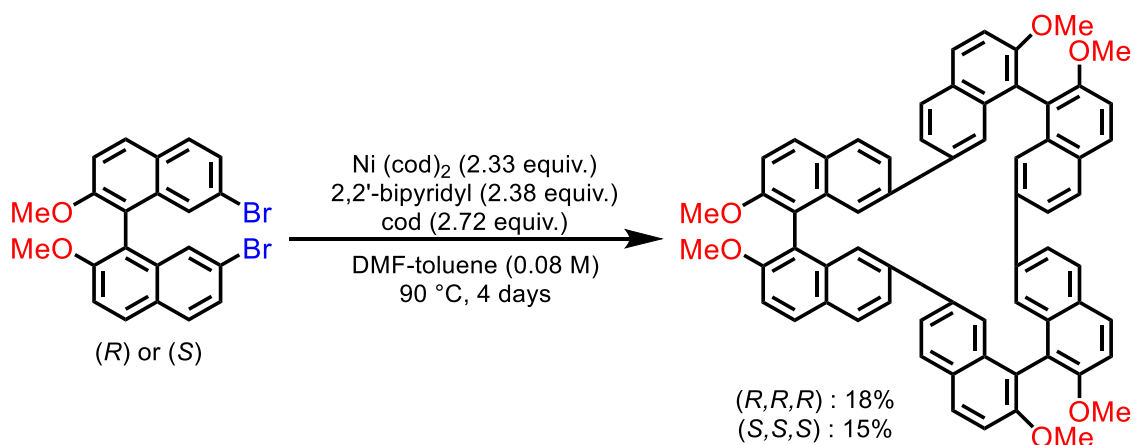


図 1-11. 光学的に純粋な BINOL 誘導体の山本カップリングによる環状三量体合成¹⁵

本化合物も DFT 計算及び X 線結晶解析の結果、ビナフチルユニット内のナフタレンの間の二面角はほぼ直交しており、共役がないことが示唆されている。合成においても三量体のみの選択的合成は難しく、GPC 精製が必要である。

第五節 三重ねじれメビウス共役分子のリデザイン

前節で紹介した長谷川・今井らが報告している BINOL 三量体は、BINOL ユニットの 2 つのナフチル環のなす二面角がほぼ直交しているため非共役である。さらに BINOL 同士が直接連結しているため、BINOL 連結部位の歪緩和の結果、環状三量体は正三角形構造ではなく、歪んだ六角形に近い構造となる。故に、BINOL 連結部位は非共役となる。

そこで私は、本二面角を可能な限り平面に近づけることができれば、分子全体が共役できメビウス共役系になると予想した。具体的には、図 1-12 に示すように BINOL ユニット間に芳香環リンカーを導入すれば、環化体のひずみも低減でき目的とする正三角形に近い構造をとる。すなわち、BINOL 内の二つのナフタレンの間が形成する二面角は 90 度から 60 度となる。2014 年に Herges らによって合成されたビナフチルユニットを有する三重ねじれメビウス共役分子¹¹は平均角度が 78.8°であることから、スペーサーを導入することで、これまで報告された分子の中でも最も鋭い角度となる。合成面においてもリンカーを変更することで多様性を確保でき、またメトキシ部位を脱水環化すれば、[5]オキサヘリセンの三量体からなる三重ねじれメビウス共役系分子の合成も可能となる。今回本研究ではリンカーとして p-フェニレンを有するメビウス 3 量体分子 **1** を標的化合物とし、本分子のエナントチオ選択的かつジアステレオ選択的合成を検討した。

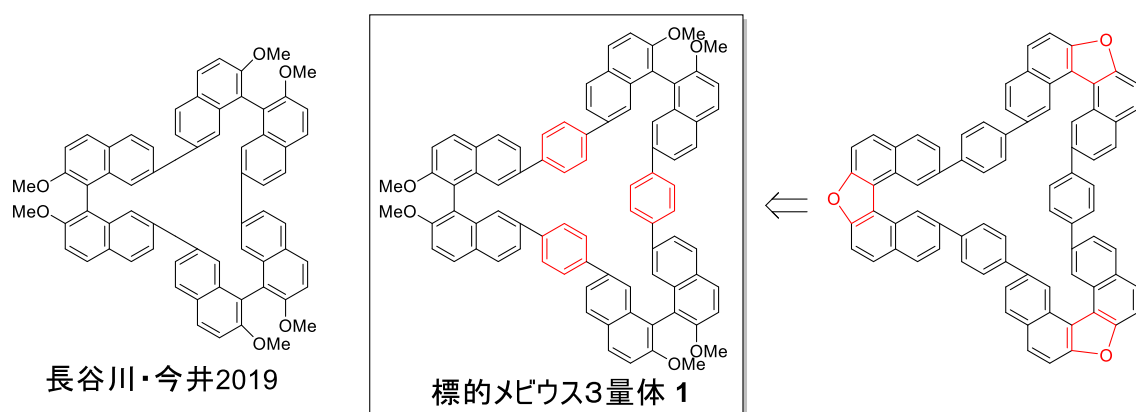


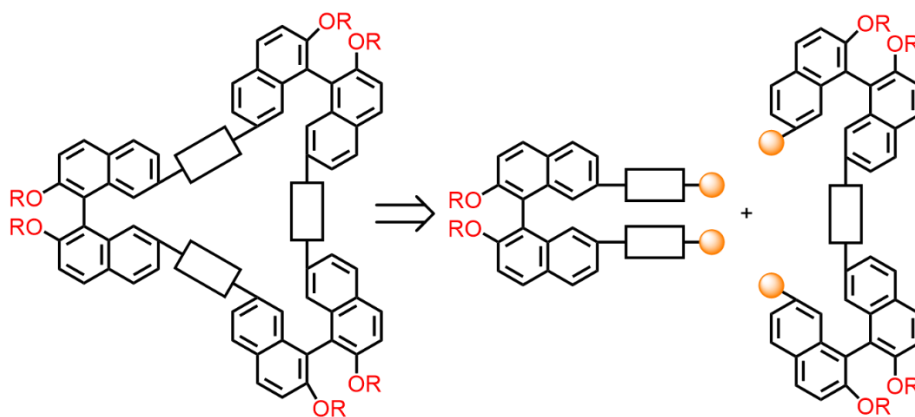
図 1-12. 三重ねじれメビウス共役分子のリデザイン: 標的メビウス 3 量体

第六節 合成計画

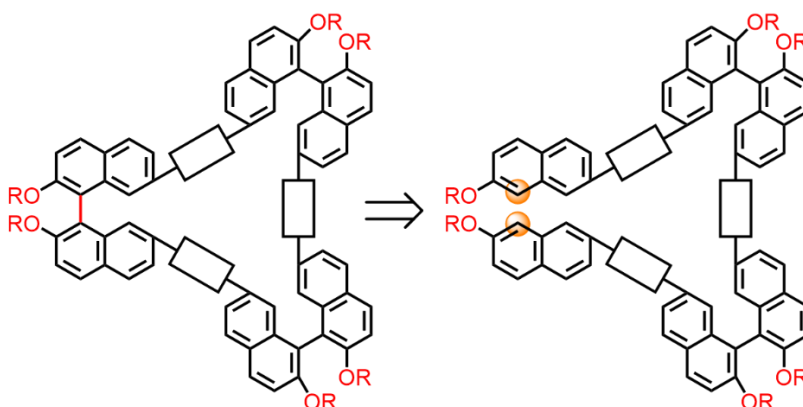
目的分子 **1** を合成するにあたり、次に示す 3 つの合成ルート考えた。すなわち、ビナフチル二量体と一量体との分子間二重鈴木・宮浦カップリング反応を鍵工程とするルート①、ビナフチル骨格の二量体に 2-ナフトール部位を導入して分子内酸化カップリング反応によ

り閉環 3 量体を構築するルート②、そして単量体ユニットの分子間反応を鍵工程に一举に環状三量体を合成するルート③である（図 1-13）。

①分子間二重鈴木宮浦カップリングを鍵反応とする合成ルート



②バナジウム錯体触媒による分子内カップリングを鍵反応とする合成ルート



③分子間反応を利用して単量体から環状三量体を形成する合成ルート

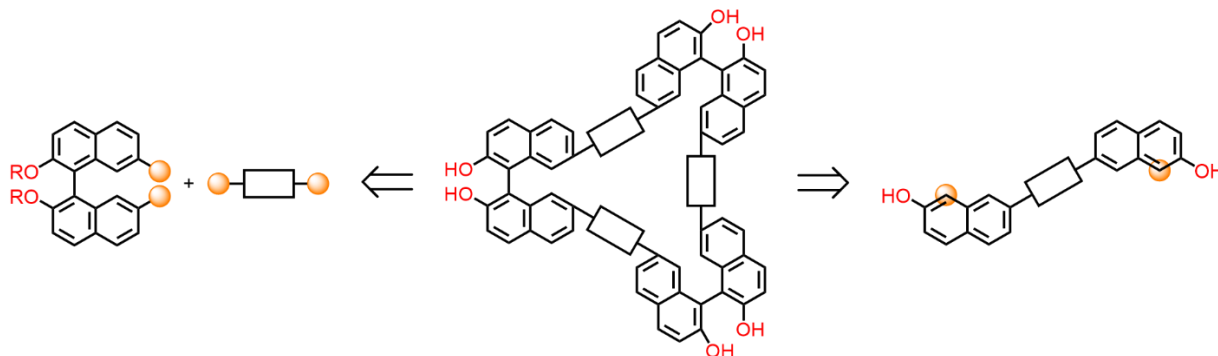


図 1-13. 標的メビウス 3 量体の合成ルート

種々検討の結果、ルート①と②により目的分子 **1** の合成に成功した。本博士論文の第二章では合成ルート①、第三章では合成ルート②の詳細と得られた分子 **1** の構造的特徴について

て論ずる。

参考文献

1. Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1923.
2. Zimmerman, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564.
3. Frost, A. A.; Musulin, B. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572.
4. Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4820.
5. Ajami, D.; Oeckler, O.; Simon, A.; Herges, R. *Nature* **2003**, 426, 819.
6. Castro, C.; Chen, Z.; Wannere, C. S.; Jiao, H.; Karney, W. L.; Mauksch, M.; Puchta, R.; Hommes, N. J. R. van E.; Schleyer, P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2425.
7. Ajami, D.; Hess, K.; Köhler, K.; Näther, C.; Oliver Oeckler, O.; Simon, A.; Yamamoto, C.; Okamoto, Y.; Herges, R. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434.
8. Tanaka, T.; Sugita, T.; Tokuji, S.; Saito, S.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6619.
9. Boitrel, B.; Gac, S. Le. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3559.
10. Nishigaki, S.; Shibata, Y.; Nakajima, A.; Okajima, H.; Masumoto, Y.; Osawa, T.; Muranaka, A.; Sugiyama, H.; Horikawa, A.; Uekusa, H.; Koshino, H.; Uchiyama, M.; Sakamoto, A.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14955.
11. Schaller, G. R.; Topić, F.; Rissanen, K.; Okamoto, Y.; Shen, J.; Herges, R. *Nat. Chem.* **2014**, 6, 608.
12. Naulet, G.; Sturm, L.; Robert, A.; Dechambenoit, P.; Röhricht, F.; Herges, R.; Bock, H.; Durola, F. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8930.
13. Jiang, X.; Laffoon, S. D.; Chen, D.; Pérez-Estrada, S.; Danis, A. S.; Rodríguez-López, J.; Garcia-Garibay, M. A.; Zhu, J.; Moore, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6493.
14. Zhu, K.; Kamochi, K.; Kodama, T.; Tobisu, M.; Amaya, T. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 9604.
15. Nojima, Y.; Hasegawa, M.; Hara, N.; Imai, Y.; Mazakia, Y. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2749.

第二章 鈴木・宮浦カップリングを利用した三重ねじれメビウス芳香族の合成

第一節 合成ルートの構想

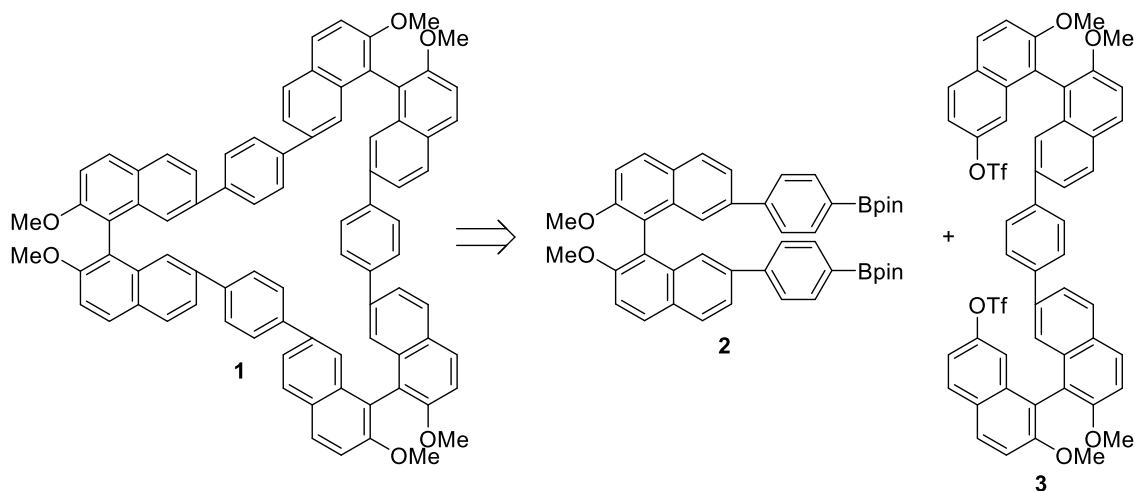


図 2-1. 分子間二重鈴木・宮浦カップリングを鍵反応とする合成計画①

前章で論じた合成計画①の具体案を図 2-1 に示す。ビナフチル単量体 **2** と二量体 **3** の二重鈴木・宮浦カップリング反応を鍵工程とする環化三量体 **1** の合成である。本合成法では、異なる絶対配置の **2** と **3** を用いることで、半回転ねじれ体と一回転半ねじれ体の作り分けも可能と考えられる。

第二節 ラセミ体の基質合成

まずは、ラセミ原料を用いて本合成計画①の検討を行った (図 2-2)。市販の 2,7-ジヒドロキシナフタレン (**4**) のモノトリフラート化することで **5**¹ を 48% 収率で得た。**5** を宮浦ホウ素化反応に付すことでホウ酸エステル **6**² を 75% 収率にて合成した。得られた **6** と市販の 4-ヨード-1-ブロモベンゼンとの鈴木・宮浦カップリング反応により、**7** を 72% の収率で単離した。合成したカップリング前駆体 **7** に対して 40 mol% の VO(acac)₂ 錯体を作用させることで、酸化的ホモカップリング反応が進行して BINOL 誘導体 **8** が 83% 収率にて得られた。合成した BINOL 誘導体 **8** のフェノール性ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護した後、リチオ化を経由するホウ素化反応により 45% 収率にて目的の単量体 **2** を得た。

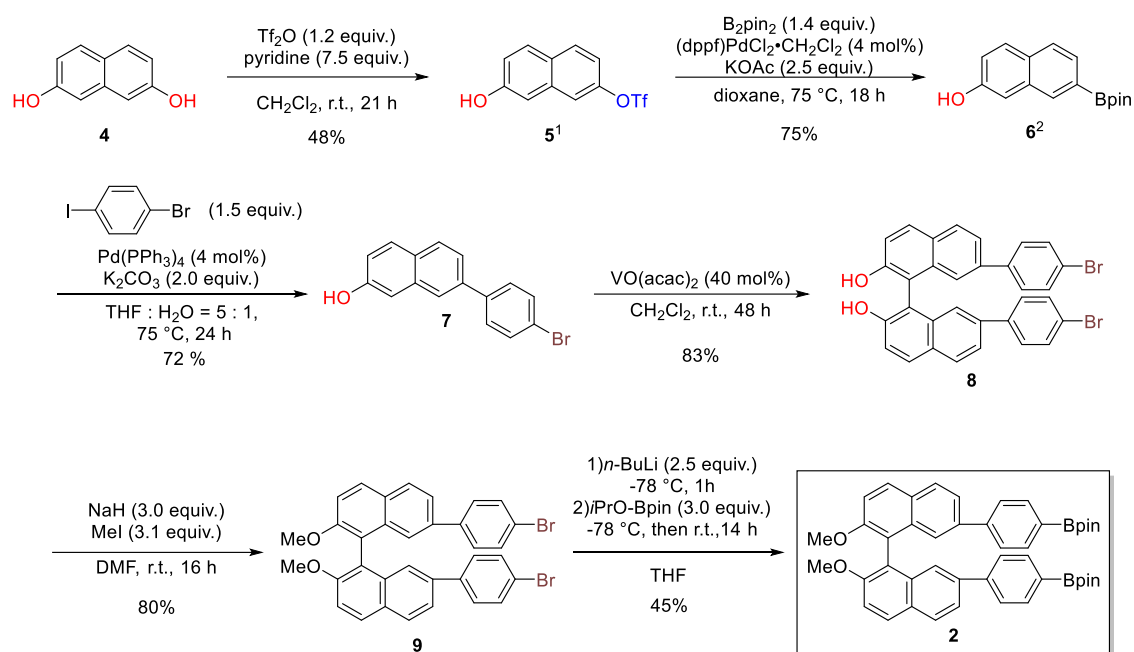


図 2-2. ビナフチル単量体 **2** のラセミ体合成

次にビナフチル二量体 **3** のラセミ体合成を検討した。市販原料 **4** からモノ MOM 保護体 **10a³** を合成し、得られた **10a** に 20 mol% の $\text{VO}(\text{acac})_2$ 錯体を酸化的カップリング反応の触媒として作用させることで *rac*-BINOL 誘導体 **11a³** を 87% 収率で得た。**11a** のフェノール性ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護した後、濃塩酸を用いて MOM 基を除去することで BINOL 誘導体 **135** を 2 工程 87% 収率で得た。BINOL 誘導体 **13** をモノトリフラート体 **14** に誘導した後、1,4-フェニレンジボロン酸との二重鈴木・宮浦カップリングを行うことで、62% 収率にてビナフチル誘導体 **15** をジアステレオ—混合物として得た。最後に **15** の二つのフェノール性ヒドロキシ基をトリフラート化して目的二量体 **3** を 60% 収率にてジアステレオ—混合物として得た。

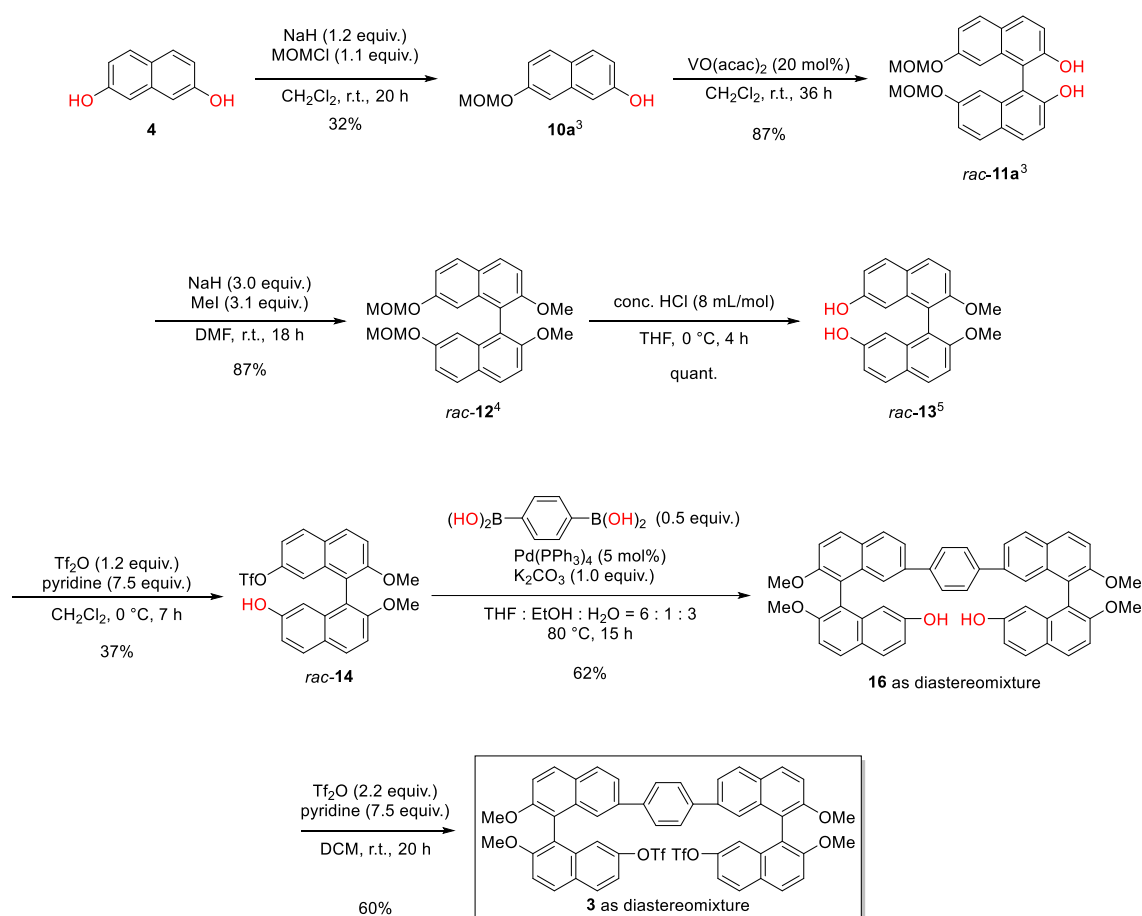


図 2-3. ビナフチル二量体 **3** のラセミ体合成

第三節 ラセミ体の基質を用いた二重鈴木・宮浦カップリングの検討

次に得られた単量体 **2** と二量体 **3** を用いて、二重鈴木・宮浦カップリングを鍵反応とする三量体 **1** の合成を検討した (図 2-4)。副生成物が生じにくい希釈反応条件 (Condition A) と、2014 年に伊丹らがシクロパラフェニレン誘導体の環化二重鈴木・宮浦カップリング反応に適用している希釈反応条件 (Condition B)⁶ を検討した。それぞれの反応経時変化を TLC モニタリングにて追跡したところ、反応開始 12 時間後に新たなスポットが見られ、さらに 23 時間攪拌したところ、二量体 **3** が完全に消費された。本反応では半回転ねじれ体と一回転半ねじれ体が生成する可能性がある。新しく現れた TLC 上の三つのスポットのうち、 $R_f = 0.12$ [(hex : EtOAc = 2 : 1) x 2 回] の化合物の高分解質量分析の結果、目的物である **1** の予想分子量と一致した。¹H-NMR 解析から半回転ねじれ体と一回転半ねじれ体の両ジアステレオマー混合物生成が予想された。原料にラセミ体を用いたことで 4 種類の異性体混合物が生じ、シリカゲルカラムによるジアステレオマーの分離は困難であり、また収率も 5% 以下と低い結果となった。そこで、生成物 **1** のより詳細な解析を行うために、光学的に純粋な原料を用いて再度合成検討を行った。

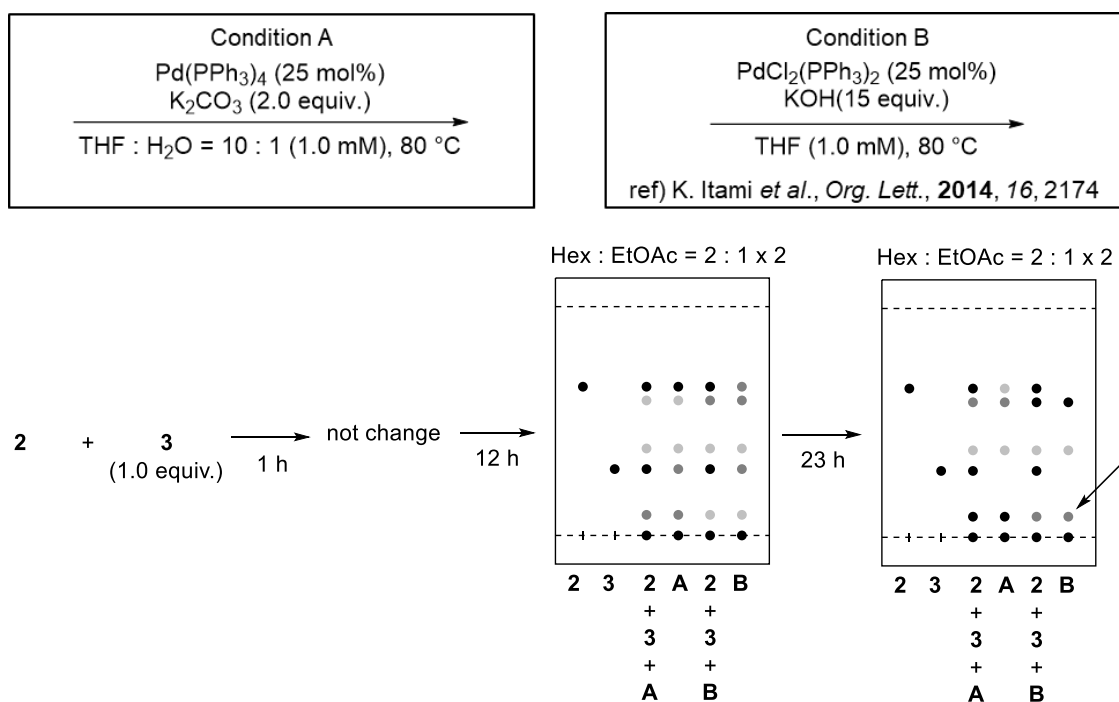
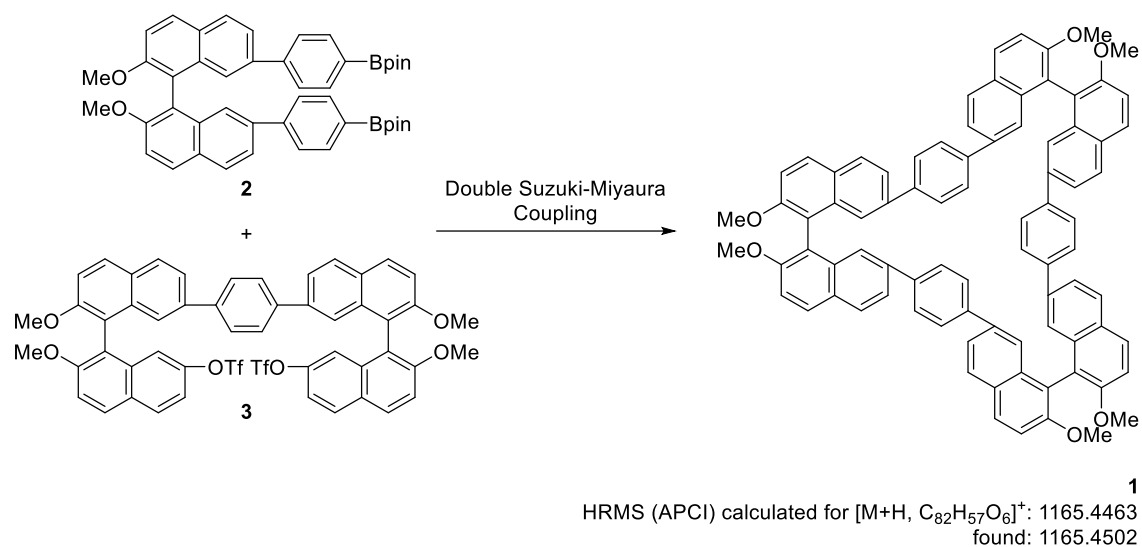


図 2-4. ビナフチル三量体 **1** のラセミ体合成

第四節 光学純粋な基質の触媒的不斉合成

当研究室では、2 ナフトールの不斉酸化的カップリング反応に有効な 5 価の二核バナジウム触媒(*R_a,S,S*)-**16** の開発に成功している³。本触媒中の二つのバナジウム金属部位が反応基質である 2-ナフトール誘導体二分子を同時に活性化するとともに基質配向を高次に制御する二重活性化機構により反応を促進し、結果、高収率かつ高エナンチオ選択的にカップリング体である BINOL 誘導体を *S* 選択的に与える (図 2-5)。そこで、2 ナフトール誘導体 **7** のホモカップリング反応に二核バナジウム触媒(*R_a,S,S*)-**16** を適用することで(*S*)-**8** を合成し、三

量体(*S,S,S*)-**1** の不斉供給を目指した。

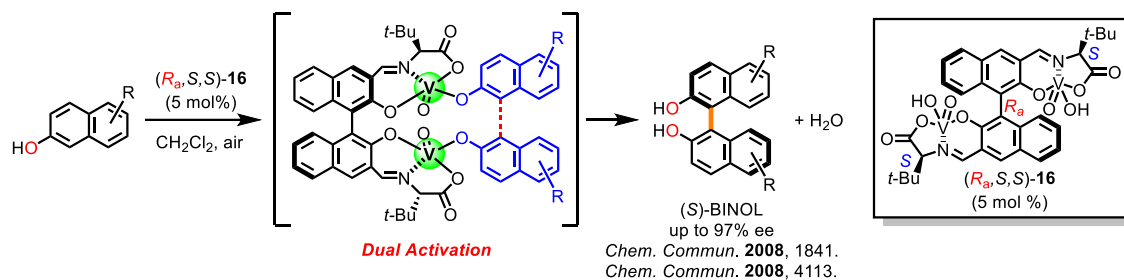


図 2-5. 二重活性化機構にて酸化的ホモカップリング反応を二核バナジウム不斉触媒³

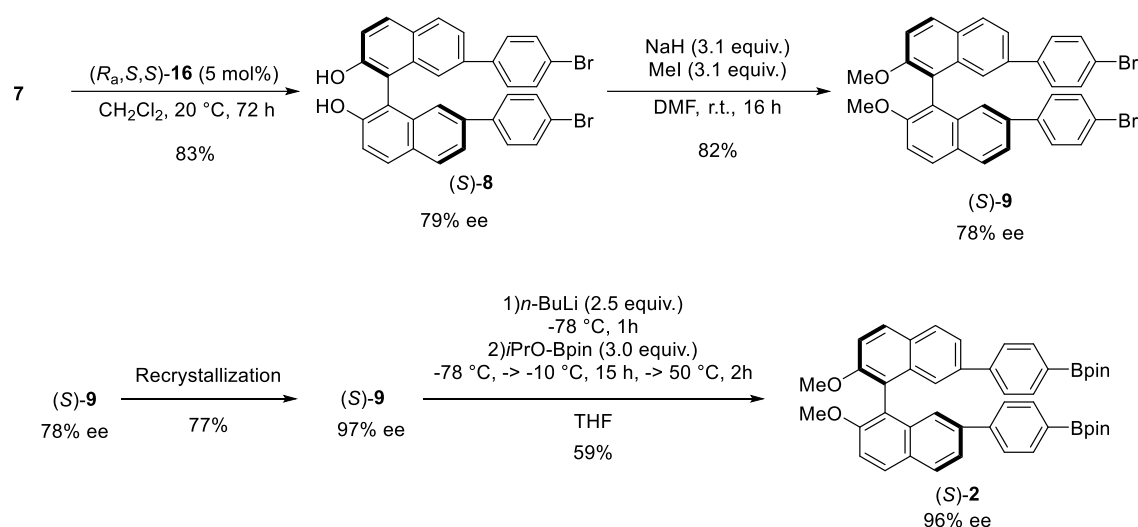


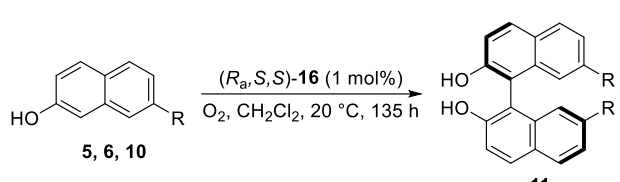
図 2-6. 単量体(*S*)-**2** の合成

BINOL 誘導体 **7** の塩化メチレン溶液中、二核バナジウム不斉触媒(*R_a,S,S,S*)-**16** を 5 mol% 用いて 20°C・空気雰囲気下、72 時間撹拌することで目的のカップリング体の(*S*)-**8** が 83% 収率、79% ee にて得られた。ラセミ体合成 (図 2-2) と同反応条件にて(*S*)-**8** のフェノール性ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護することで、(*S*)-**9** を 82% 収率、78% ee で得た。(*S*)-**9** をクロロホルムとヘキサンを用いる溶液拡散法にて再結晶を行うことで、ラセミ体を結晶として除去した結果、母液から 97% ee の(*S*)-**9** を 77% 収率にて得た。その後、リチオ化を経由するホウ素化反応により、59% 収率、96% ee にて目的単量体(*S*)-**2** を得た。

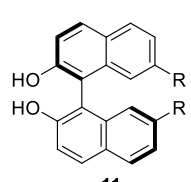
次にビナフチル二量体 **3** の不斉合成を検討した。二量体 **3** のスケールアップ合成中に、中間体である BINOL 誘導体 **13** が酸性条件に不安定であり、黄色固体から黒色固体となりキノン構造を含む複雑なとなることが判明した。そこでより化学的に安定な光学活性 BINOL 誘導体の合成を再検討した。三量体合成への分子変換容易な BINOL 誘導体をデザインし、それら誘導体を表 2-1 に示す 2 ナフトール誘導体 **10** の酸化的不斉カップリング反応にて不斉合成することを検討した。酸素雰囲気下、二核バナジウム触媒を 1 mol% 用い、塩

化メチレン中、20℃にて 135 時間攪拌した結果、TBS 保護体 **10b** をカップリング前駆体とした場合、目的の BINOL 誘導体 **11b** が 94%収率、95%ee と最も良い収率かつエナンチオ選択性で得られた。しかしながら、原料 **10b** とカップリング体 **11b** の物性や Rf 値が近く、シリカゲルカラムによる分離が困難であること、さらにその後の分子変換において TBS 基が水素化ナトリウムを用いる強塩基条件で脱保護されることが判明したため、検討した中では、良好な結果で得られた化学的に安定なベンジル保護体 **11c**⁷ 中間体に三量体合成を目指した。

表 2-1. BINOL 誘導体 **11** の不斉合成再検討



5, 6, 10



11

原料	R	NMR yield of 11	ee of 11
10b	OTBS	94	95
10c	OBn	73	80
10d	OAc	most of 10c recovered	
5	OTf	most of 10d recovered	
6	Bpin	63	78

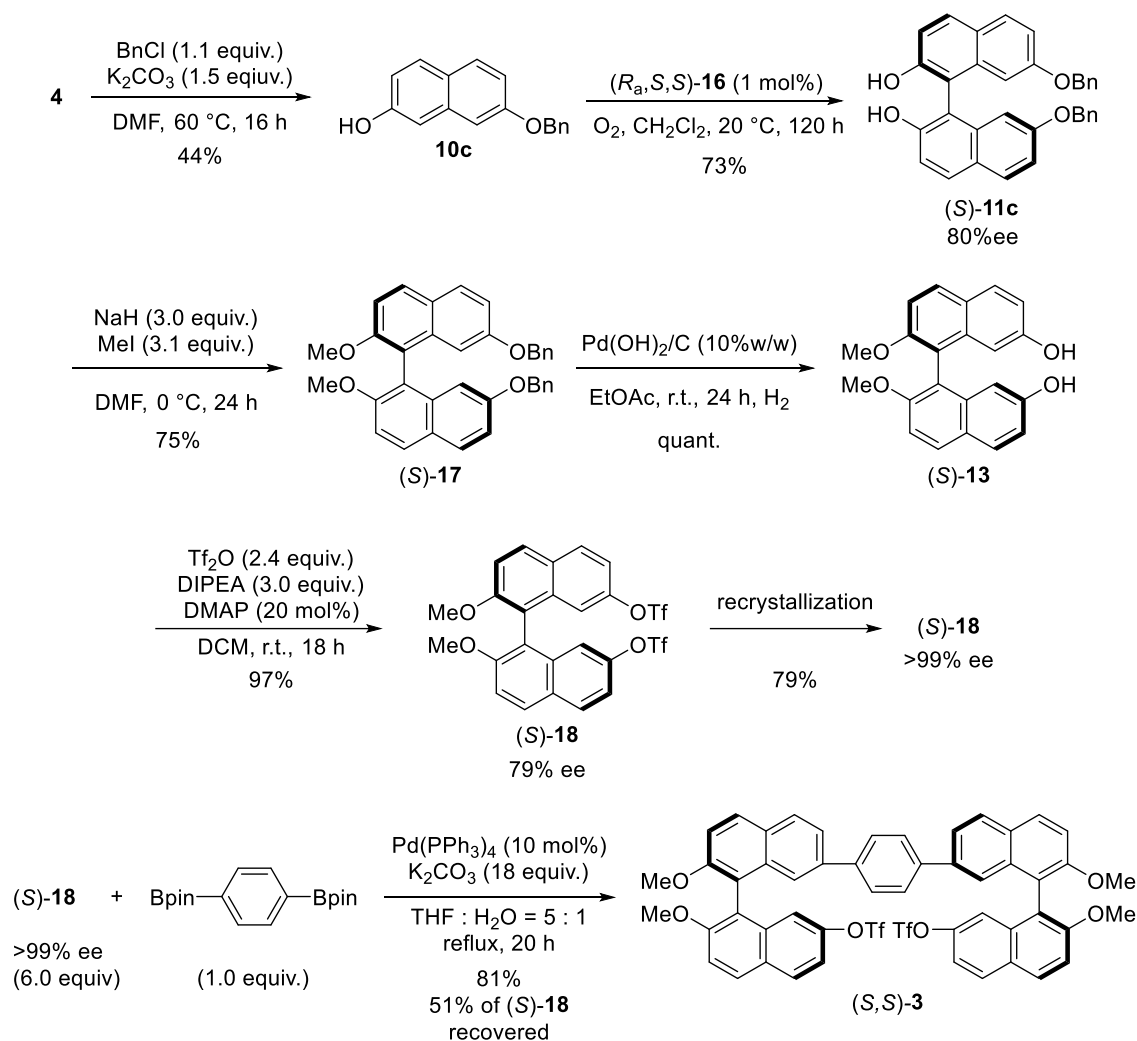


図 2-7. 二量体(S,S)-3 の不斉合成

種々検討した結果、最終的に二量体(S,S)-3の合成は、図2-7 に示すルートで達成した。市販原料**4**からモノベンジル体**10c**⁷を44%収率で得た後、モノベンジル体**10c**の塩化メチレン溶液に二核バナジウム触媒(R_a,S,S)-**16**を1 mol%添加して、酸素雰囲気下で20°C、120時間攪拌することでカップリング体の(S)-**11c**を73%収率、80% ee にて得た。BINOL 誘導体(S)-**11c**の二つのフェノール性ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護した後、ベンジル基を還元条件にて除去することで、(S)-**13**を二工程で75%収率にて得た。酸性条件下で不安定であったBINOL 誘導体(S)-**13**は、室温、空気雰囲気下でも徐々に分解が進行する事が新たに明らかとなり、合成中間体**14** (図2-3) が油状化合物であることから、高い結晶性を期待して、(S)-**13**をジトリフラート体(S)-**18**へと速やかに変換し再結晶することで鍵中間体の光学純度向上を目指した。検討の結果、目的の(S)-**18**は97%収率にて得られ、キラルHPLC 測定から3工程後も光学純度が保たれていることを確認した。得られた(S)-**18**は、クロロホルムとヘキサンを用いた溶液拡散法による再結晶操作によりラセミ結晶を除去することで、母液から光学的に純粋な(S)-**18**を79%収率で得ることに成功した。続く二重鈴木・宮浦カッ

プリングは、フェニレンジボロン酸に対し(*S*)-**18**を過剰（6当量）に用いることで目的物(*S,S*)-**3**が81%収率で得られ、未反応の(*S*)-**18**をシリカゲルカラム精製後51%収率で回収した。

第五節 光学純粋な基質を用いた二重鈴木・宮浦カップリングの検討

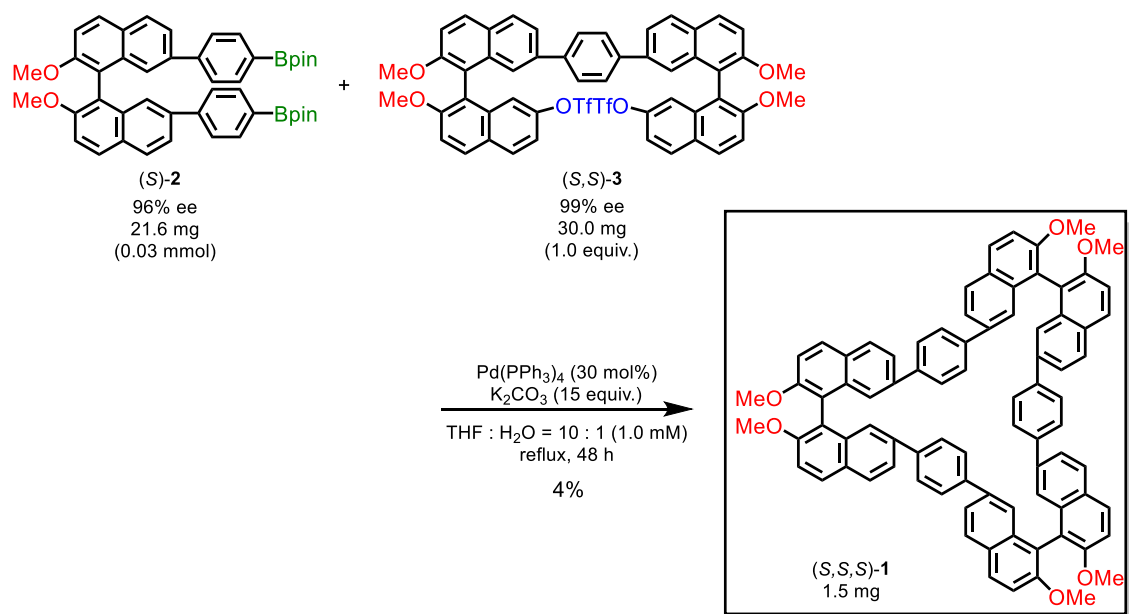


図 2-8. 三量体(*S,S,S*)-**1** の不斉合成

光学的に純粋な単量体(*S*)-**2** と二量体(*S,S*)-**3** を基質に二重鈴木・宮浦カップリングによる環化反応の検討を行った（図 2-8）。(*S*)-**2** と(*S,S*)-**3** と共に図 2-4 に示すラセミ体合成で用いた Condition A の希釈反応条件を適用したところ、TLC モニタリングでは、ラセミ体合成と同様の挙動を示し、還流条件下 48 時間後に原料(*S*)-**2** の消失を確認した。標品 **1**（ラセミ体とジアステレオマー体の混合物）と同じ R_f 値の示す化合物を単離して、¹H-NMR 解析及び高分解能質量分析を行った結果、標品 **1** の化合物の一つと完全に一致した。D₃ 対称構造を示唆する ¹H-NMR チャート（図 2-9）が得られたことから、4%収率ではあるものの(*S,S,S*)-**1** が生成したと推察される。

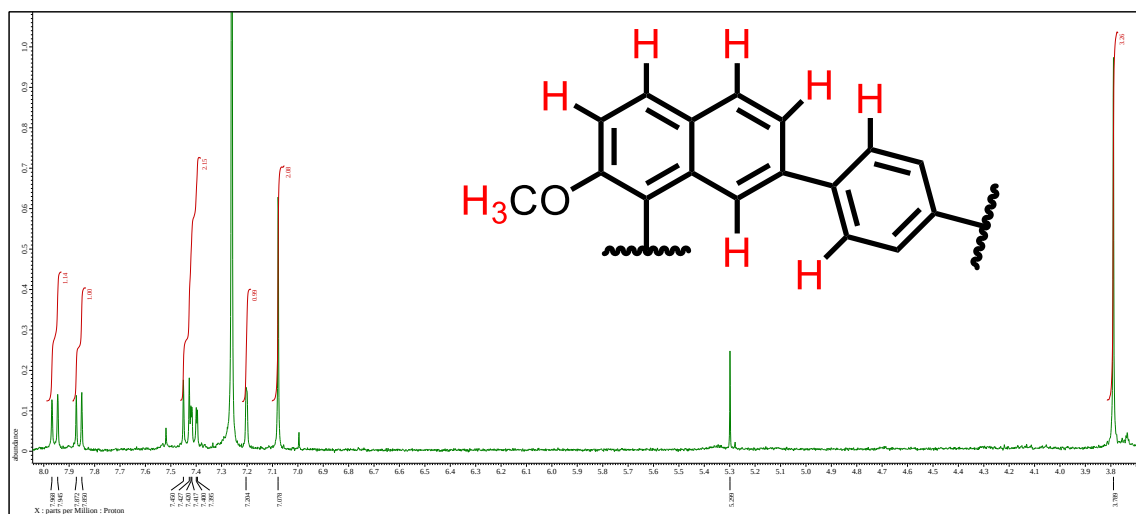


図 2-9. 三量体(S,S,S)-1 の H-NMR チャート

参考文献

1. Demadrille, R.; Moustrou, C.; Samat, A.; Guglielmetti, R. *Heterocycl. Commun.* **1999**, 52, 123.
2. Horibe, T.; Nakagawa, K.; Hazeyama, T.; Takeda, K.; Ishihara, K. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13677.
3. a) Somei, H.; Asano, Y.; Yoshida, T.; Takizawa, S.; Yamataka, H.; Sasai, H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1841. b) Takizawa, S.; Katayama, S.; Sasai, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4113.
4. Metz, A. E.; Podlesny, E. E.; Patrick J. Carroll, P. J.; Klinghoffer, A. N.; Kozlowski, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10601.
5. Castro, P. P.; Georgiadis, T. M.; Diederich, F. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5835.
6. Ishii, Y.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. *Org. Lett.* **2014**, 16, 2174.
7. C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron.* **2000**, 56, 5131.

第三章 分子内酸化的カップリング反応を用いる三重ねじれメビウス芳香族の触媒的不斉合成

第一節 合成ルートの構想

第二章では、三つのビナフチル骨格を不斉合成した後に、二重鈴木・宮浦カップリングにて各々のねじれユニットを連結し目的分子 **1** を得た。しかしながら、総収率は 4% と極めて低く詳細な構造解析には至っていない。大量供給可能な別合成ルートとして、分子内酸化的カップリングを鍵反応とする三重ねじれメビウス芳香族の触媒的不斉合成を検討した。すなわち、ビナフチル骨格形成を閉環反応に用いる合成ルートである。鍵となる閉環前駆体 **21** は、既に合成に成功している二量体 **3** とナフトール誘導体 **22** との鈴木・宮浦カップリング反応で合成できると考えた (図 3-1)。

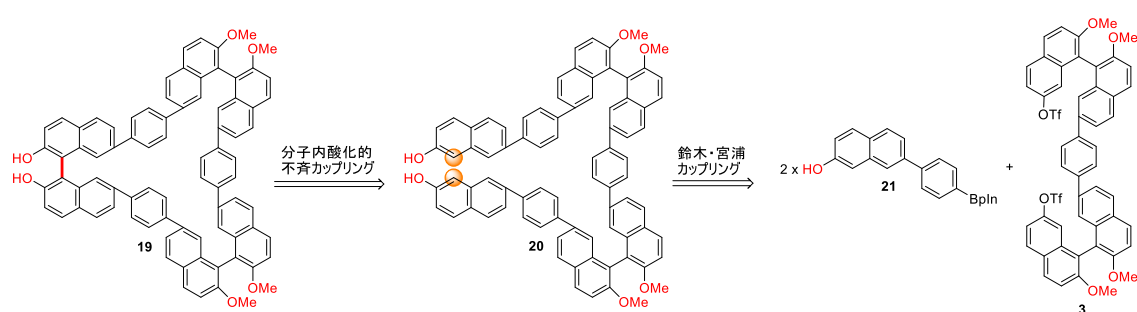


図 3-1. 分子内酸化的不斉カップリング反応による三重ねじれメビウス芳香族の合成

第二節 閉環前駆体の不斉合成

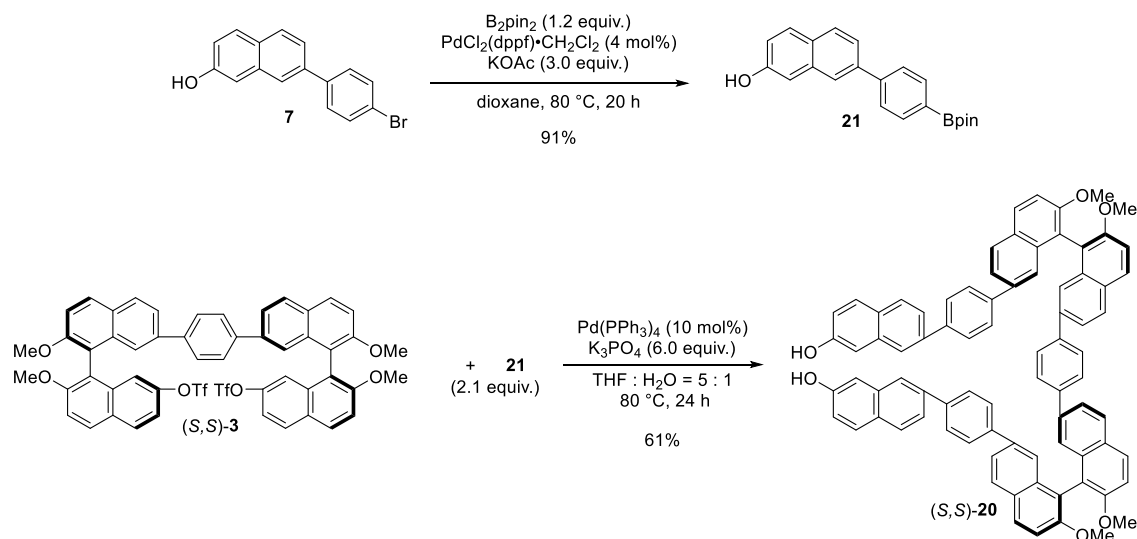


図 3-2. 閉環前駆体 **(S,S)-20** の合成

分子内酸化的不斉カップリング反応の鍵前駆体 **(S,S)-21** を構築すべく、まずはナフトール誘導体 **22** の合成を行った (図 3-2)。既知の **6²** (図 2-2) と市販の 4-ヨード-1-プロモベンゼン

ンとの鈴木・宮浦カップリング反応により合成した **7** を宮浦ホウ素化反応に付すことでホウ酸エステル **22** を 91% の収率で単離した。二量体(*S,S*)-**3** と **22** (2.1 当量) との鈴木・宮浦カップリング反応により目的閉環前駆体(*S,S*)-**21** を 61% 収率で得た。

第三節 分子内カップリングの検討

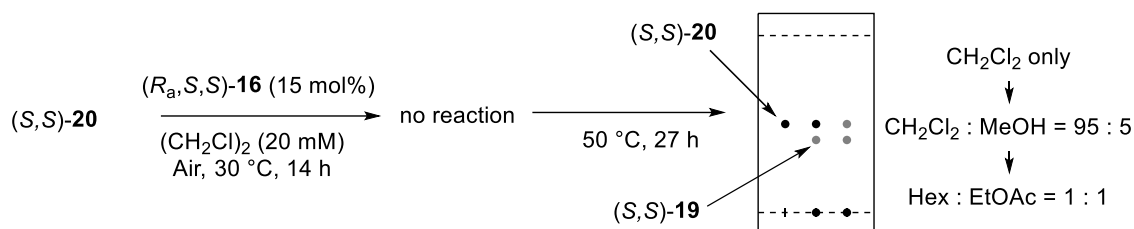


図 3-3. 二核バナジウム触媒(*R_a*,*S,S*)-**16** による(*S,S*)-**20** の分子内酸化的カップリング反応

次に得られた(*S,S*)-**20** の二核バナジウム触媒(*R_a*,*S,S*)-**16** を用いる分子内酸化的カップリング反応を検討した (図 3-3)。(*S,S*)-**20** の 1,2-ジクロロエタン (20 mM) 溶液に触媒(*R_a*,*S,S*)-**16** (15 mol%) を加え空気雰囲気下・30°Cにて 14 時間攪拌したところ、TLC モニタリングでは反応の進行は見られなかった。(*S,S*)-**20** の 1,2-ジクロロエタンに対する低溶解性が一因と考え、(*S,S*)-**20** が部分的に溶解する 50°Cに昇温し、27 時間攪拌した。結果、TLC 上に目的三量体(*S,S*)-**19** の生成を期待させる原料(*S,S*)-**20** よりも若干高極性の化合物の生成が確認された。

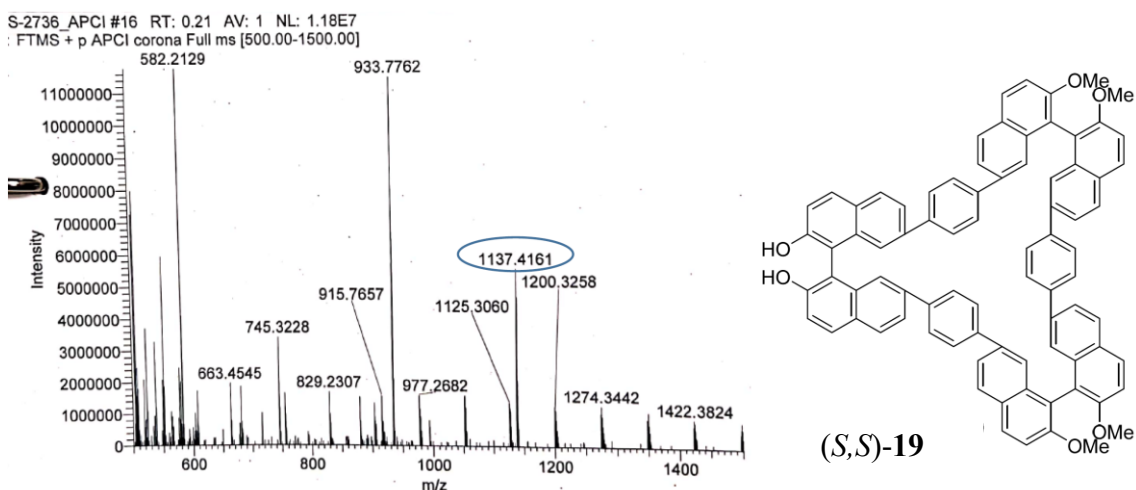


図 3-4. 三量体(*S,S*)-**19** の HRMS (APCI) チャート

最終的には、本高極性化合物は分離困難な二種以上の混合物であることが判明したものの、高分解能質量分析 (図 3-4) にて目的物のピークが確認できたこと、NMR 解析 (図 3-

5) からカップリング前駆体から 2H 分減衰が見られたことから本反応における主生成物は目的三量体(S,S)-**19**であることが強く示唆された。尚、単核バナジウム錯体、TMEDA 銅(II)錯体、VO(acac)₂ 錯体を本カップリング反応に用いた際には、反応はほとんど進行しないか複雑な混合物を与えるのみで、目的三量体(S,S)-**20**の生成は確認できなかった。

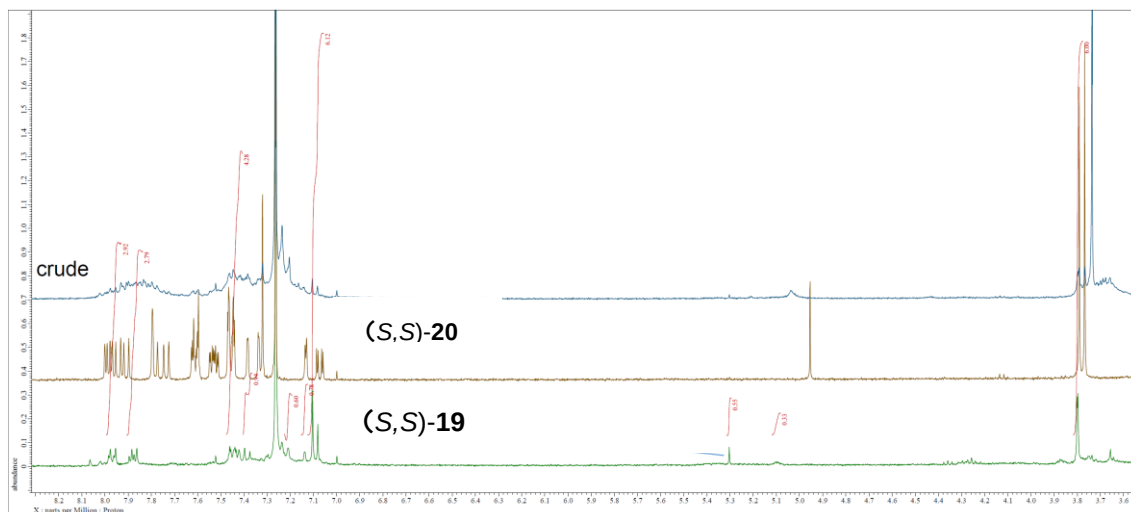


図 3-5. 閉環前駆体(S,S)-**20**の分子内酸化的カップリング反応後の crude、閉環前駆体(S,S)-**20** 及び三量体(S,S)-**19**の¹H-NMR チャート

図 3-3 に示す反応基質濃度 20 mM での分子内カップリング反応では、(S,S)-**19**は分離困難な副生成物との混合物となった。そこで反応基質濃度を 2 mM にすることで分子間反応由来のオリゴマーの副生を抑え、高希釈条件下に伴う反応効率の低下を考慮して触媒を 30 mol%に増量し(S,S)-**20**の分子内酸化的カップリング反応を検討した(図 3-6)。

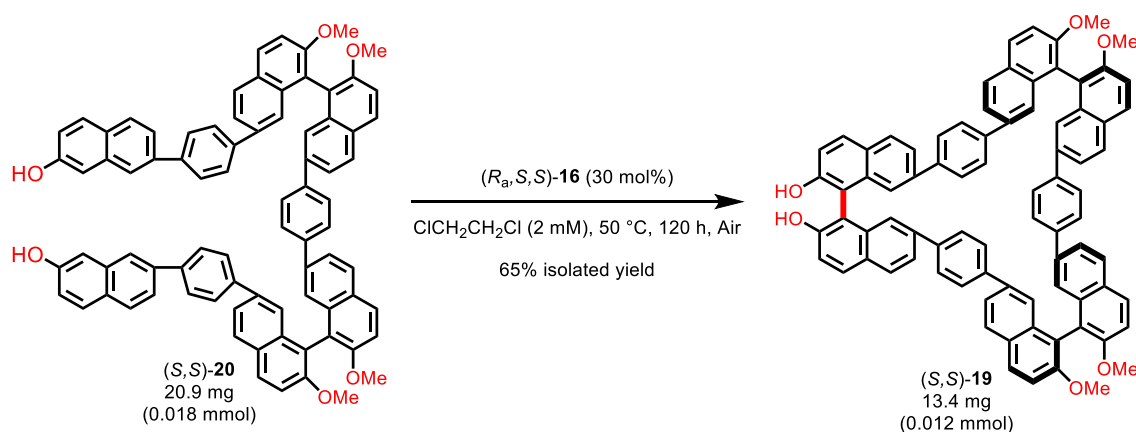


図 3-6. 最適反応条件における(S,S)-**20**の分子内酸化的カップリング反応

結果、副生成物の生成はほとんど見られず、目的閉環体(S,S)-**19**が主生成物として収率 65%にて単離できた(図 3-6)。本反応において 2 mM に基質濃度を固定し触媒を 40 mol%, 50

mol%と増加させても(*S,S*)-**19** の収率の向上は見られなかった。また触媒量 30 mol%使用時に、基質濃度を 1 mM, 0.5 mM と希釈していくと反応速度は大幅に減少することを確認している。

第四節 メビウス芳香族への分子変換と別途合成サンプルとの比較

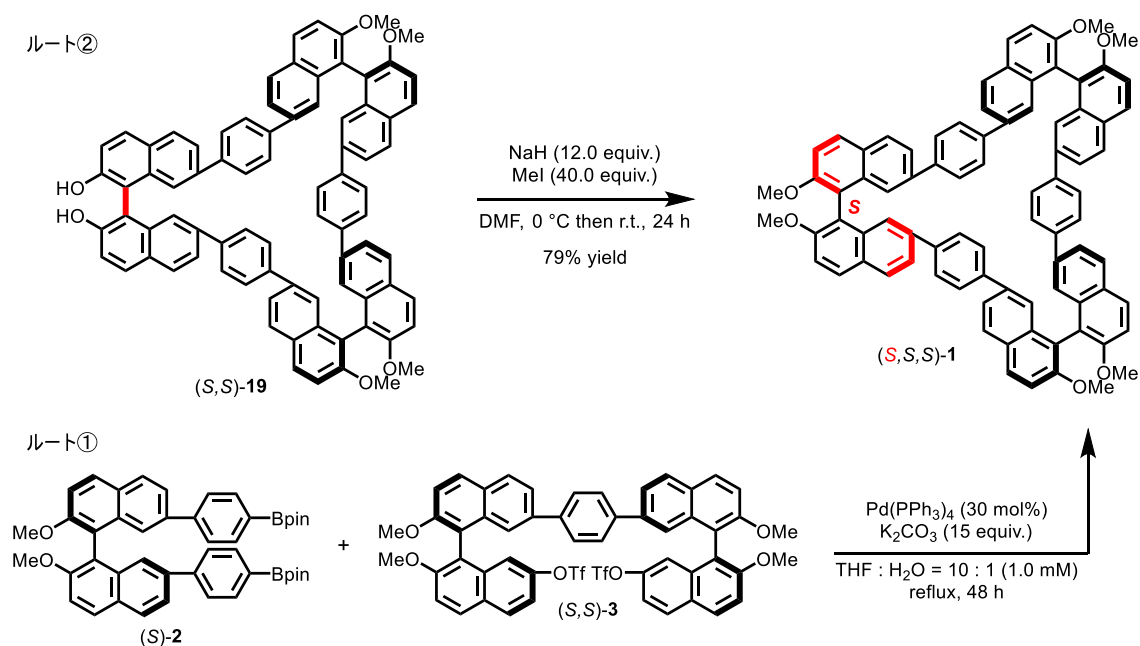


図 3-7. (*S,S*)-**19** のメチル化によるメビウス芳香族三量体(*S,S,S*)-**1** の合成

ルート②より合成した(*S,S*)-**19** の DMF 溶液に対し、0°Cにて NaH (12 当量) を加え、MeI (40 当量) を添加した。24 時間後、原料の(*S,S*)-**19** が TLC 検出にて消失したのを確認後、カラム精製により目的の三量体 **1** を 79%の収率で得た (図 3-7)。

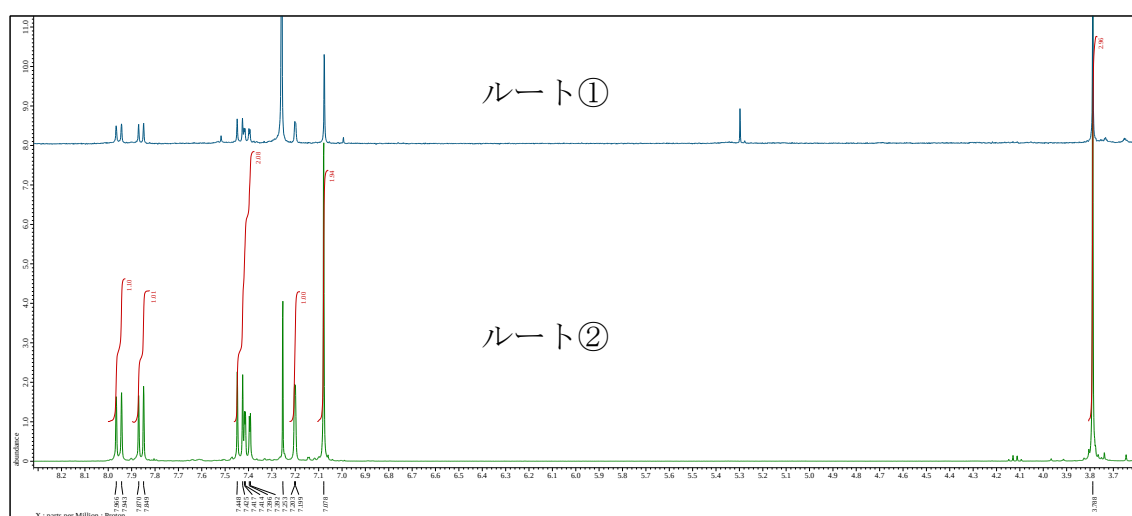


図 3-8. ルート①及び②で合成した化合物 **1** のそれぞれ $^1\text{H-NMR}$ チャート

ルート②で合成した化合物 **1** は、ルート①の二重鈴木・宮浦カップリング反応で合成した (*S,S,S*)-**1** と $^1\text{H-NMR}$ (図 3-8) 及び各種スペクトルデータが一致した。分子内酸化的カップリング反応は *S* 選択的に進行し、一回転半ねじれ体 (*S,S,S*)-**1** のみが生成することを確認した。

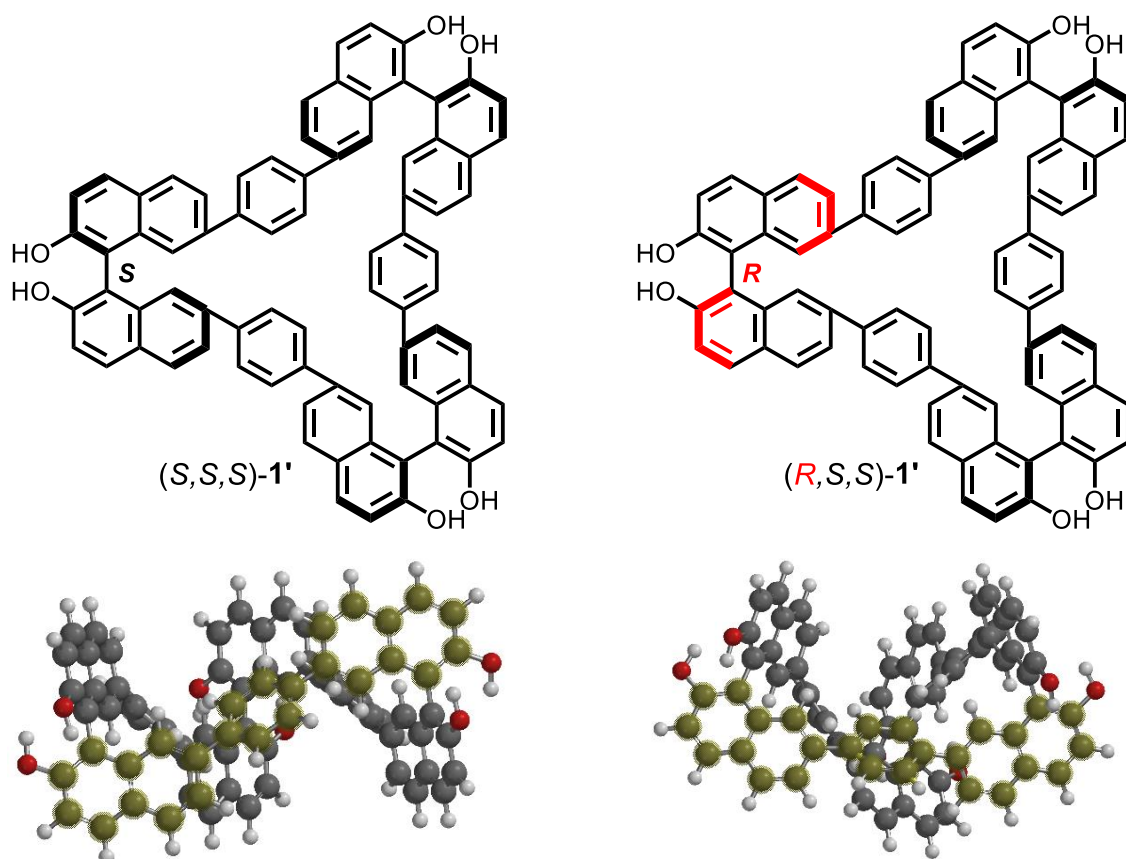


図 3-9. 脱メチルした一回転半ねじれ体 (*S,S,S*)-**1'** と半回転ねじれ体 (*R,S,S*)-**1'** の構造比較

今回の合成では、ルート①及びルート②のいずれにおいても一回転半ねじれ体が生成し、半回転ねじれ体の生成は確認できなかった。そこで計算による。脱メチル一回転半ねじれ体 (*S,S,S*)-**1'** と半回転ねじれ体 (*R,S,S*)-**1'** を分子モデルに安定性を比較検討した (図 3-9)。脱メチル一回転半ねじれ体 (*S,S,S*)-**1'** と半回転ねじれ体 (*R,S,S*)-**1'** を MMFF にて最適化したところ、比較的歪みの少ない (*S,S,S*)-**1'** の安定配座エネルギーは 284.14 kcal/mol であり、半回転ねじれ体 (*R,S,S*)-**1'** の安定配座エネルギーは 291.50 kcal/mol であり、安定配座エネルギーの差は 7.36 kcal/mol (27°Cにおいて $[(S,S,S)-1'] / [(R,S,S)-1'] \approx 0.997$) となった。(*S,S*)-**19** の分子内酸化的カップリング反応の遷移状態と環化体の安定配座とのエネルギー差を直接比較議論することは困難ではあるものの三量体の自由度が非常に拘束されていることから、分子内酸化的カップリング反応の選択性と安定配座エネルギーはほぼ同一と考えられ、このエネルギー差

が S 選択性的分子内閉環反応を促進し、結果、一回転半ねじれ体(*S,S,S*)-**1** のみが生成した一因と考えられる。尚、(*S,S,S*)-**1**' の HOMO, HOMO-1, HOMO-2 を DFT 計算 (Method: B97M-V, Basis set: 6+311+G(2DF,2P)[6-311G*], Geometry: B3LYP/6-31G(d), Energy: -3453.551891 hartrees) したところ、BINOL の軸性キラリティー部位での共役が弱いことが示唆された。そこでメチルキャップ体(*S,S,S*)-**1** の各種機器分析を行った。

第五節 X 線結晶解析

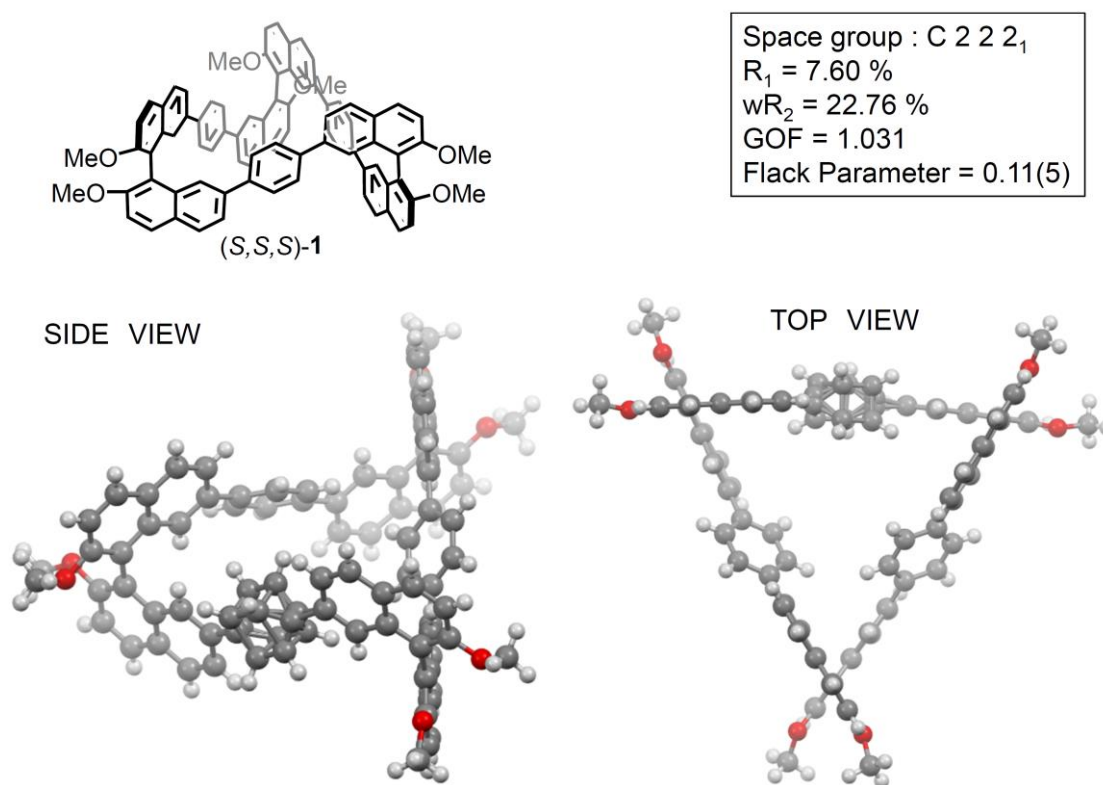


図 3-10. (*S,S,S*)-**1** の結晶構造

ルート②の確立により、一回転半ねじれ体(*S,S,S*)-**1** のセミグラム合成が可能となった。十分量の確保が可能になったことから、まずは単結晶 X 線構造解析を検討した (図 3-10)。結果、スパーサー芳香環フェニレンがディスオーダーしているものの、ビナフチル骨格内の二面格角度とビナフチル骨格の軸の角度はほぼ 60 度であり、期待した正三角形の分子構造を確認できた (図 3-11)。ビナフチル骨格間の二面格平均も 1.58° とほぼ平面構造を維持していることからメビウス芳香族性が期待できる結果が得られた。

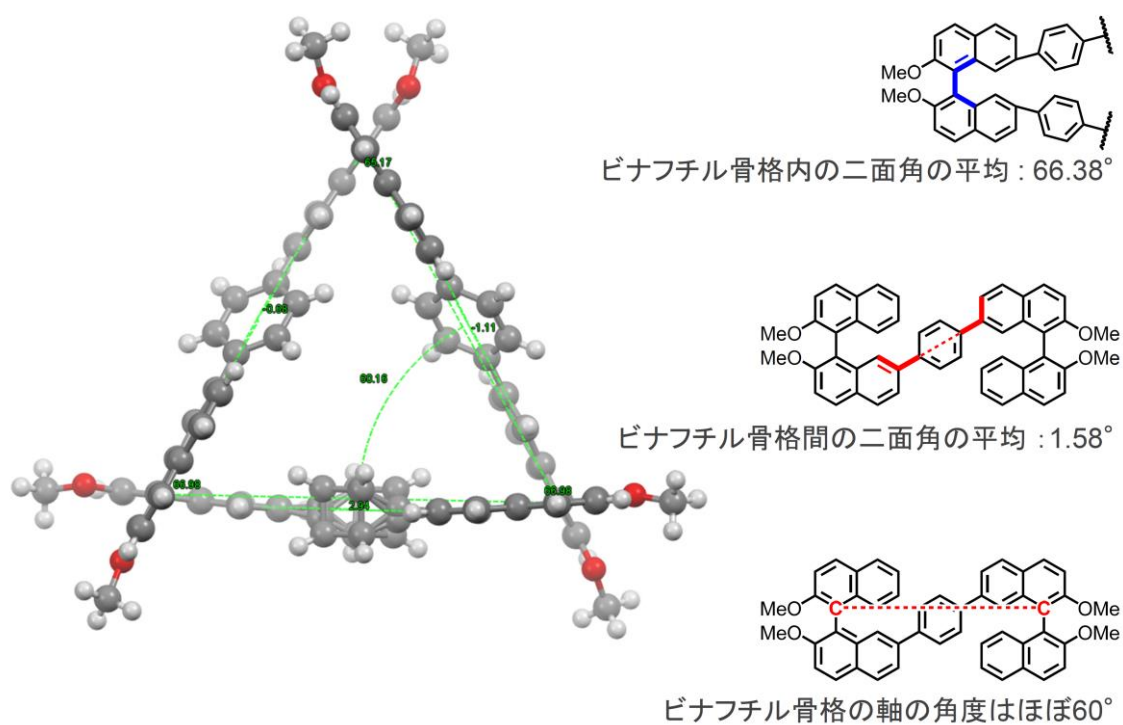
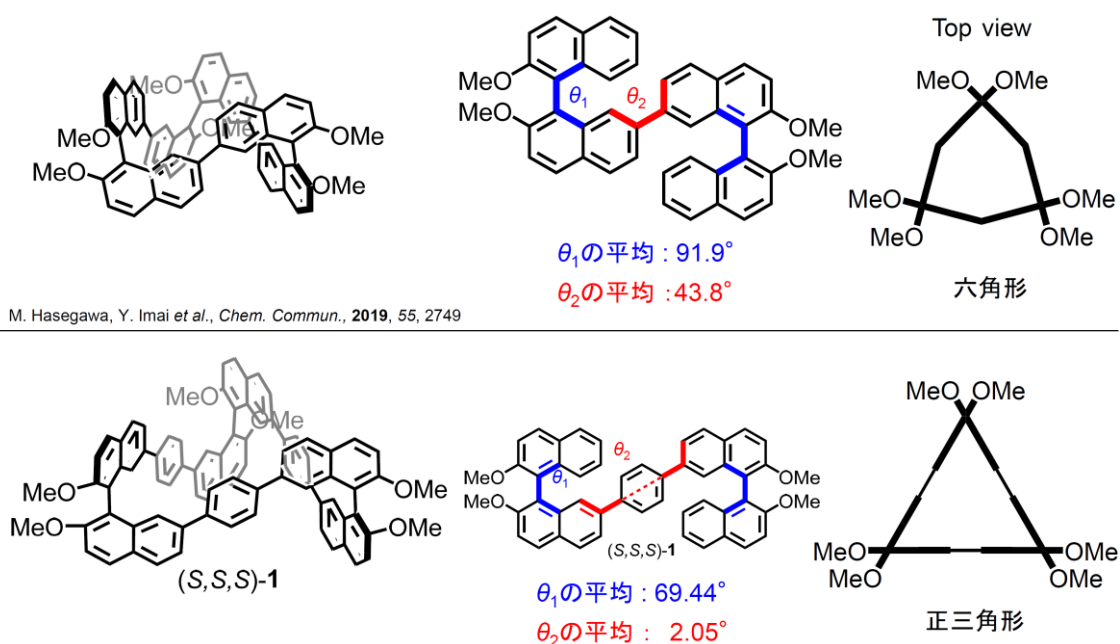


図 3-11. (S,S,S)-1 のビナフチル骨格内・間の二面角及び軸の角度



M. Hasegawa, Y. Imai et al., Chem. Commun., 2019, 55, 2749

図 3-12. (S,S,S)-1 のスペーサー効果 : 長谷川・今井らの三量体分子との比較

図 3-12 に示す通り 2019 年に長谷川・今井らが報告している BINOL 直結型三量体の結晶データと (S,S,S)-1 とを比較するとフェニレンスペーサーを導入したことで、予想通り分子歪の少ない分子に改善されていることも明らかとなった。

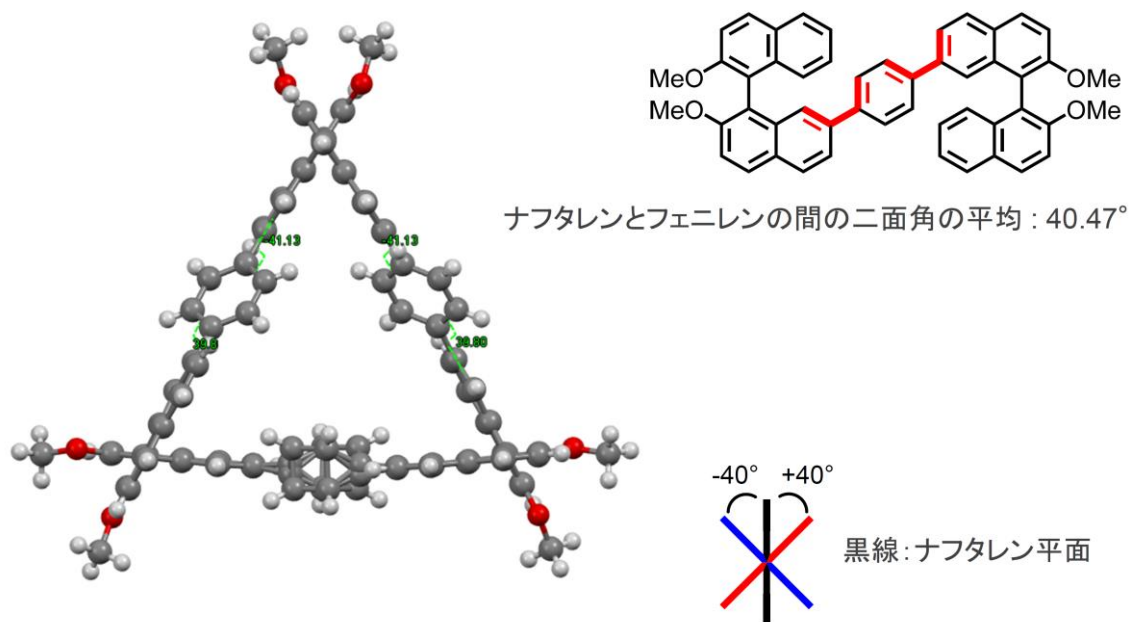


図 3-13. (S,S,S)-1 のナフタレンとフェニレンの間の二面角

X 線結晶構造解析は、(S,S,S)-1 ナフタレンとフェニレンの間の二面角平均は 40.47° であることを示した (図 3-13)。しかしながら、スパーサー芳香環フェニレンの一部がディスオーダーしていることが見受けられる。要因の一つにスパーサー芳香環の回転運動が考えられるため、低温化でのフェニレン部位の挙動を $^1\text{H-NMR}$ にて観測した (図 3-14)。重 THF 溶液中、室温から -100°C の温度下で NMR 実験を行ったところ、わずかにフェニレンに起因するピークが低磁場シフトし、若干ブロードにて観測するのみで他の配座異性体を NMR 実験にて確認することはできなかった。温度可変 $^1\text{H-NMR}$ 実験から極低温下においてもフェニレン部位は回転していることが示唆された。

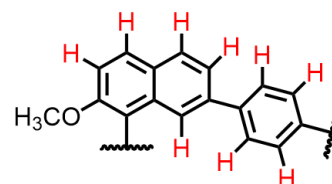
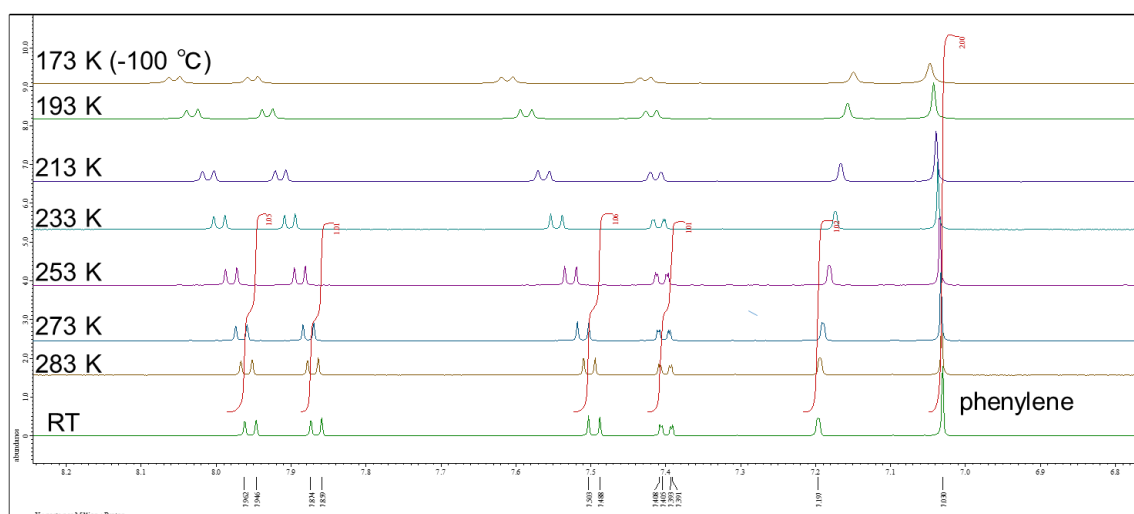


図 3-13. (S,S,S)-1 の温度可変 ^1H -NMR チャート(in THF- d_8)

第六節 (S,S,S)-1 の物性評価

単位ユニット**22**、閉環前駆体アナログ(S,S)-**23**及び三量体(S,S,S)-**1**の紫外可視吸収スペクトルを測定した(図3-15)。単位ユニット**22**に見られた270 nm及び320 nm付近の吸収が閉環前駆体アナログ(S,S)-**23**ではそれぞれ275 nm及び330 nmへとシフトし、三量体(S,S,S)-**1**ではさらに長波長側へとシフトし、新たな340 nmの吸収が確認された。三量体分子形成により共役系が大きくなったことに起因すると示唆される。また閉環前駆体アナログ(S,S)-**23**及び三量体(S,S,S)-**1**のCD スペクトルは、ともに250 nm～270 nm 付近及び325 nm～330 nm に(+)のコットン効果、270 nm～310nm 付近に(-)のコットン効果が見られた。加えて三量体(S,S,S)-**1**には360 nm付近に新たな(-)のコットン効果が確認できた。ねじれ三量体構造により生じた新たなヘリカルキラリティーであると推測される(図3-16)。

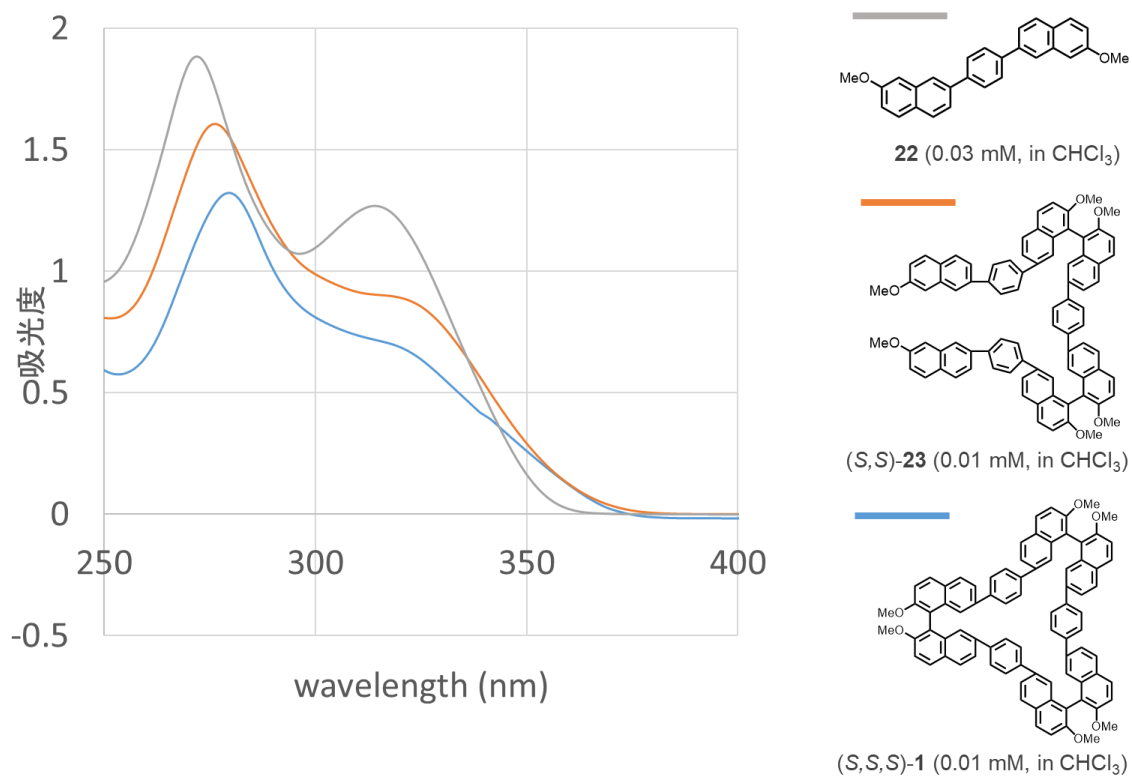


図 3-15. 単位ユニット **22**、閉環前駆体アナログ**(S,S)-23** 及び**(S,S,S)-1** の紫外可視吸収スペクトル

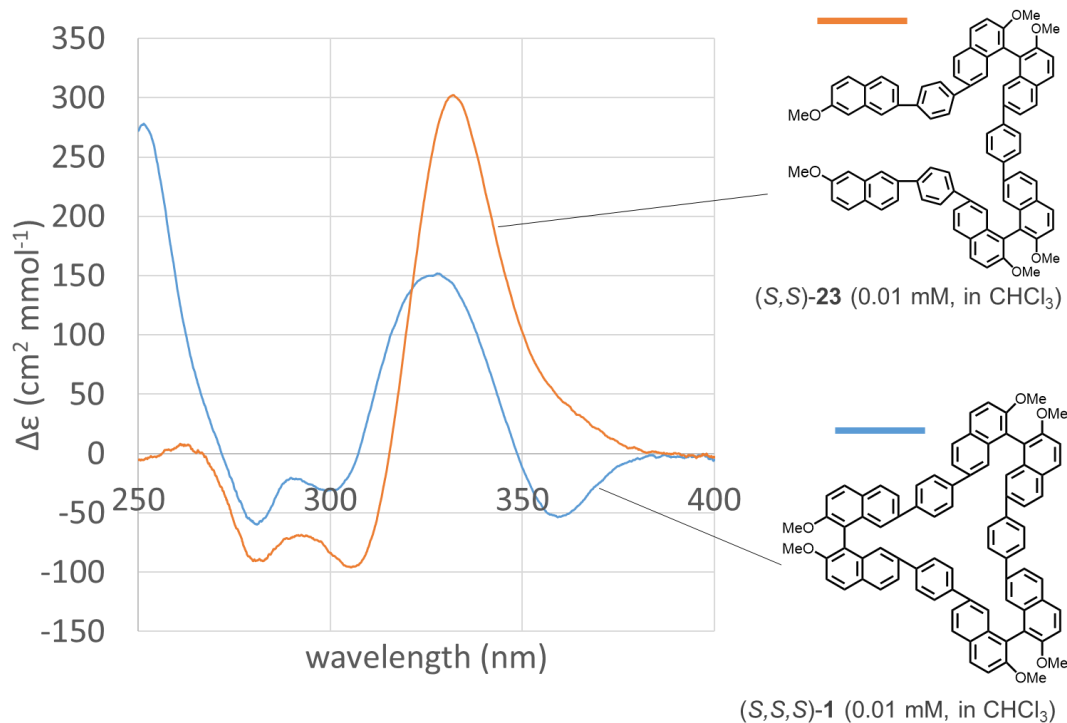


図 3-16. 閉環前駆体アナログ**(S,S)-23** 及び**(S,S,S)-1** の CD スペクトル

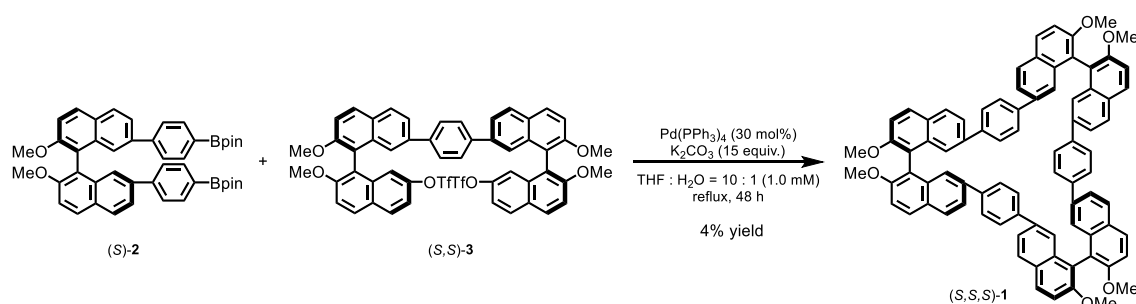
総括と今後の展望

π 電子の位相が異なって接続されているメビウス芳香族はヒュッケル則を満たす一般的な芳香族とは性質が反転している。メビウス芳香族の構造や物性に興味を持たれているものの、その合成例は多くない。中でも、光学活性な三重ねじれメビウス共役系の合成は達成されていなかった。

ビナフチル骨格は軸不斉を有するキラルユニットである。二つのナフタレンの二面角が小さいとき π 軌道が重なるので共役がつながる。今回私は、ビナフチル骨格の間にフェニレン環のようなリンカーを持たせた環状三量体はビナフチル骨格の二面角が小さくなり、その結果分子全体で共役してメビウス芳香族となるのではないかと考え、ビナフチル骨格の軸不斉を制御することで光学活性な三重ねじれメビウス共役系を合成できると考え検討を行い、以下の成果を得た。

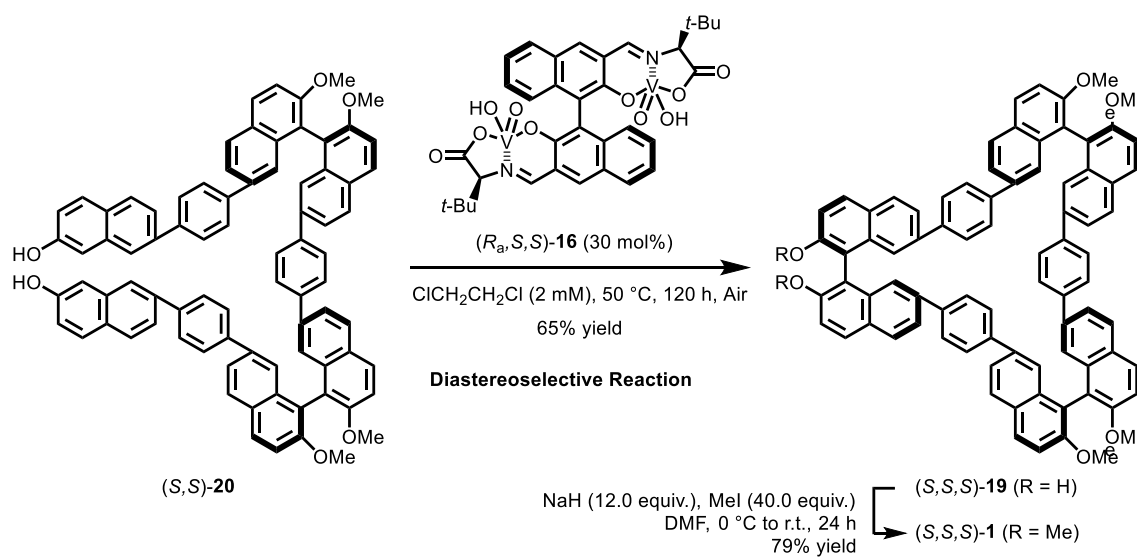
二重鈴木宮浦カップリングを利用した三重ねじれメビウス芳香族の合成（第二章）

環状三量体 **3** をデザインし、まずは本ラセミ体の合成を検討した。ラセミ体単量体 **2** とジアステレオマー混合物である二量体 **2** との二重鈴木・宮浦カップリングを検討したところ、得られた化合物の ^1H NMR チャートは複雑で解析が困難であったものの、HRMS (APCI) にて目的分子 **3** が得られていることを確認した。次に、光学的に純粋な単量体(*S*)-**2** と二量体(*S,S*)-**3** を調製し、二重鈴木・宮浦カップリングを行ったところ 4% 収率であるものの、環状三量体(*S,S,S*)-**3** を得ることに成功した。環状三量体(*S,S,S*)-**3** の ^1H -NMR 解析から本環状化合物は D_3 対称構造であることを確認した。



分子内酸化カップリングを用いる三重ねじれメビウス芳香族の触媒的不斉合成（第三章）

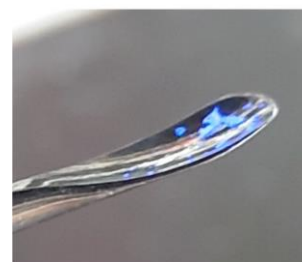
第二章では光学的に純粋なメビウス共役系分子の合成に成功したものの、収率の改善は困難であった。そこで 2-ナフトール誘導体の不斉酸化カップリングに有効な二核バナジウム不斉触媒 (*R_a,S,S*)-**16** による環化前駆体(*S,S*)-**20** の分子内酸化的カップリングを鍵反応に(*S,S,S*)-**1** の合成を目指した。結果 30 mol% の触媒(*R_a,S,S*)-**16** を用い、空気雰囲気下、50°C、(*S,S*)-**20** の基質濃度 2mM を 120 時間攪拌することで目的閉環体(*S,S,S*)-**19** を 65% 収率にて合成することに成功した。(*S,S,S*)-**19** の二つのフェノール性ヒドロキシ基をメチルエーテルとして保護した後、第二章で合成した標品(*S,S,S*)-**1** と比較したところ、両化合物の NMR ピークはすべて一致した。触媒(*R_a,S,S*)-**16** を用いる環化前駆体(*S,S*)-**20** の分子内酸化カップリングでは、ジアステレオ選択的に(*S,S,S*)-**1** を与えることを明らかにした。光学活性三重ねじれメビウス芳香族 **1** の触媒的エナンチオ及びジアステレオ選択的合成に成功した。



得られた $(S,S,S)\text{-1}$ は、固体状態で 254 nm の光を照射すると青色蛍光を示すことも明らかとなっている。メビウス共役系をキロオプチカル材料としての応用に興味をもたれる。



Under UV (254 nm)



謝辞

主査を引き受けていただきました大阪大学理学研究科化学専攻教授 久保孝史先生に心から感謝いたします。

本研究を行うにあたり大変な御理解をいただき御指導，御鞭撻を賜りました大阪大学産業科学研究所名誉教授 笹井宏明先生に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり直接御指導していただき多大な御助言をいただきました大阪大学産業科学研究所准教授 滝澤忍先生に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり有益な御助言，御指導をいただきました茨木大学助教 近藤健先生に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり有益な御助言，御指導をいただきました大阪大学産業科学研究所准教授 鈴木健之先生に深く感謝いたします。

各種機器分析で御世話になりました大阪大学産業科学研究所総合解析センターの皆様に厚く御礼申し上げます。

研究以外の業務の多くを引き受けていただき、研究に集中させていただいた、秘書の本多綾香様，吉野 香弥様に心より感謝いたします。

公私にわたり様々な御援助をいただきました大阪大学産業科学研究所分子合成化学研究分野の皆様に感謝いたします。

最後に、研究生活を理解し応援を続けてくれた家族，友人に心より感謝いたします。

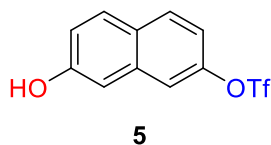
実験項

General information:

核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定は JEOL JNM-ECS400 (^1H -NMR 400 MHz, ^{13}C -NMR 100 MHz)、AVANCEIII700 (^1H -NMR 700 MHz, ^{13}C -NMR 175 MHz)を用いた。各試料の化学シフトは δ 値(ppm)で示し、スピン結合定数は J 値(Hz)で示した。カップリングパターンは singlet (s)、doublet (d)、triplet (t)、quartet (q)、multiplet (m)で示した。 ^1H -NMR の化学シフトは重クロロホルム溶媒ではクロロホルム (7.26 ppm)あるいはテトラメチルシラン(0.00 ppm)、重DMSO 溶媒中では DMSO (2.50 ppm)を、 ^{13}C -NMR の化学シフトは重クロロホルム溶媒ではクロロホルム (77.00 ppm)をそれぞれ内部標準として用いて求めた。質量分析装置は LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific)を用いた。HPLC 分析は JASCO HPLC system (JASCO PU 980 pump and UV 975 UV/Vis detector)を用いた。紫外可視吸収スペクトルは V-770 (JASCO)を用いた。CD スペクトルは J-1500 (JASCO)を用いた。

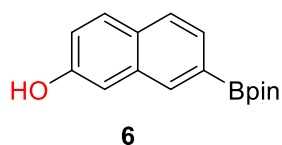
分析及び分取用 TLC は Merk Silica Gel 60 F₂₅₄を用いた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーの SiO_2 は Kanto Silica Gel 60 (40-100 μm)を用いた。市販の試薬はさらなる精製を行わずに使用した。二核バナジウム錯体触媒(R_a,S,S)-**16** は文献¹を参考にして調製した。

1)Takizawa, S.; Rajesh, D.; Katayama, T.; Sasai, H. *Synlett*, **2009**, 1667



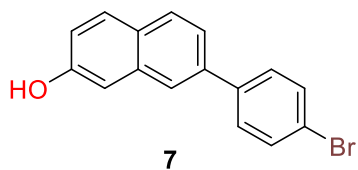
窒素雰囲気下、2,7-ジヒドロキシナフタレン (15 mmol, 2.4 g) の DCM 溶液(50 mL) にピリジン (7.5 equiv., 112.5 mmol, 9.1 mL) を加えた。0 °C に冷却し、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (1.2 equiv., 18 mmol, 3.0 mL) を滴下し、室温で 21 時間攪拌した。1M HCl 溶液を加えて反応を停止させた後、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **5** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**5** を得た。(2.1 g, 7.1 mmol, 47% yield)

得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(C. Moustrou, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2799)



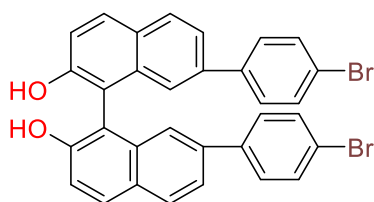
ナス型フラスコに **5** (1.5 mmol, 438 mg)、B₂pin₂ (1.4 equiv., 2.1 mmol, 533 mg)、Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (4 mol%, 0.06 mmol, 49 mg)、KOAc (2.5 equiv., 3.75 mmol, 368 mg) を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、ジオキサン (15 mL) を加え、75 °C で 18 時間攪拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ EtOAc を加えて析出した固体をセライトろ過により取り除いた後、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **6** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1) により精製し、**6** を 75% 収率で得た。(305 mg, 1.13 mmol, 75% yield)

得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(C. J. Springer, *et al. Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 1284.)



ジムロート冷却器を取り付けた二口ナス型フラスコに **6** (5.0 mmol, 1351 mg)、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン (1.5 equiv., 7.5 mmol, 2122 mg)、Pd(PPh₃)₄ (5.0 mol%, 0.25 mmol, 289 mg)、K₂CO₃

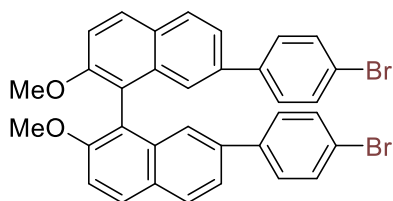
(2.5 equiv., 12.5 mmol, 1728 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、THF (50 mL)、H₂O (10 mL)を加え、還流条件下で 24 時間撹拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **7** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl₃)により精製し、**7** を得た。(1091 mg, 3.65 mmol, 73% yield) ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.85 (d, 1H, *J* = 3.21 Hz), 7.83 (d, 1H, *J* = 3.21 Hz), 7.77 (d, 1H, *J* = 9.16 Hz), 7.58 (m, 4H), 7.53 (dd, 1H, *J* = 1.83, 8.24 Hz), 7.20 (d, 1H, *J* = 2.75 Hz), 7.12 (dd, 1H, *J* = 2.29, 8.70 Hz), 5.10 (s, 1H). ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ 153.83, 140.81, 138.02, 134.81, 131.90, 129.64, 128.96, 128.48, 128.22, 124.22, 123.00, 121.64, 118.04, 109.75 HRMS (APCI) calcd for C₁₁H₁₂BrO (M+H)⁺; 299.0066, found 299.0065.



8

7 (0.4 mmol, 120 mg)と VO(acac)₂ (40 mol%, 0.16 mmol, 42 mg)を DCM (2 mL)に溶解させ、空気雰囲気下、室温で 48 時間撹拌した。反応後、減圧濃縮を行い **8** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**8** を得た。(99.1 mg, 0.17 mmol, 83% yield)

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.02 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.98 (d, 2H, *J* = 8.24 Hz), 7.58 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.24 Hz), 7.43 (m, 6H), 7.32 (d, 2H, *J* = 1.83 Hz), 7.27 (m, 4H), 5.14 (s, 2H).

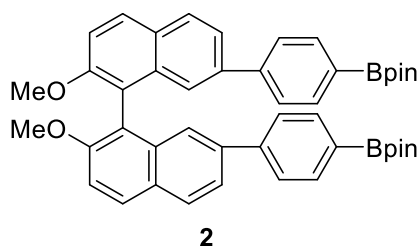


9

ナス型フラスコに **8** (0.225 mmol, 134 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (2.25 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0℃に下げ、NaH (60% in mineral oil, 3.0 equiv., 0.675 mmol, 27 mg)を加え、1 時間室温で撹拌した。再度温度を 0℃に下げ、ヨードメタン (3.1 equiv., 0.70 mmol, 0.04 mL)を滴下し、室温で 16 時間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止

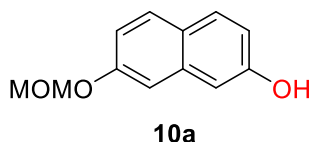
させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **9** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 4 : 1)により精製し、**9** を得た。(112.8 mg, 0.18 mmol, 80% yield)

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.01 (d, 2H, *J* = 9.16 Hz), 7.94 (d, 2H, *J* = 8.24 Hz), 7.52 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.48 (d, 2H, *J* = 9.16 Hz), 7.40 (m, 4H), 7.29 (s, 2H), 7.22 (m, 4H), 3.80 (s, 6H).



ナス型フラスコに **9** (0.1 mmol, 62.4 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、THF (2 mL)を加え、-78℃まで冷却した。n-BuLi 溶液 (in Hexane, 2.1 mol/L, 2.5 equiv., 0.12 mL)を 10 分以上かけて反応溶液に滴下し、-78℃で 1 時間攪拌した。iPrO-Bpin (30 equiv., 0.3 mmol, 61 μL)を反応溶液に滴下し、室温まで徐々に昇温した。さらに室温で 14 時間攪拌後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **2** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**2** を得た。(32.5 mg, 0.045 mmol, 45% yield)

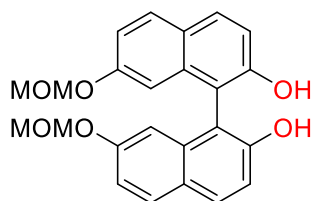
¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.98 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.92 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.71 (d, 4H, *J* = 8.24 Hz), 7.98 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.98 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.46 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.36 (d, 4H, *J* = 8.24 Hz), 7.35 (m, 2H), 3.79 (s, 6H), 1.30 (s, 24H)



ナス型フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン (75 mmol, 12.0 g)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (75 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0℃に下げ、NaH (60% in mineral oil, 1.2 equiv., 90 mmol, 3.6 g)を加え、1 時間室温で攪拌した。再度温度を 0℃に下げ、クロロメチルメチルエーテル (1.1 equiv., 83 mmol, 6.3 mL)を滴下し、室温で 20 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩

水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **10a** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 5 : 1 ~ 3 : 1)により精製し、**10a** を得た。(5.3 g, 26.0 mmol, 35% yield)

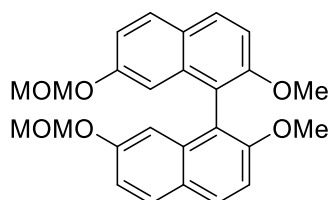
得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(M.C.Kozlowski, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10601)



rac-11a

10 (10 mmol, 2.4 g)と VO(acac)₂ (20 mol%, 2 mmol, 530 mg)を DCM (50 mL)に溶解させ、空気雰囲気下、室温で 36 時間攪拌した。反応後、減圧濃縮を行い **11a** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**11a** を得た。(1.6 g, 4.0 mmol, 80% yield)

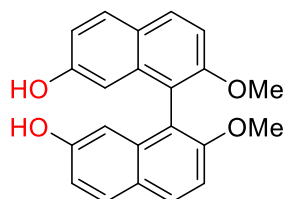
得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(M.C.Kozlowski, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10601)



rac-12

ナス型フラスコに **11** (3.98 mmol, 1620 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (40 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0℃に下げ、NaH (60% in mineral oil, 3.0 equiv., 12 mmol, 480 mg)を加え、1 時間室温で攪拌した。再度温度を 0℃に下げ、ヨードメタン (3.1 equiv., 12.4 mmol, 0.77 mL)を滴下し、室温で 18 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **12** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : DCM = 1 : 4)により精製し、**12** を 93%収率で得た。(1601 mg, 3.68 mmol, 93% yield)

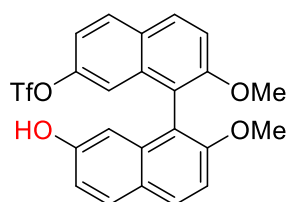
得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(M.C.Kozlowski, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10601)



rac-13

12 (2.12 mmol, 920 mg)を THF (42 mL)に溶解させ、0℃で攪拌し、反応溶液に濃塩酸 (8.5 mL)を滴下した。0℃で 2 時間攪拌後、再度濃塩酸 (8.5 mL)を滴下し、0℃で 2 時間攪拌した。反応溶液に氷と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくり加えて反応を停止させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **13** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 2 : 1)により精製し、**13** を 81%収率で得た。(591.7 mg, 1.71 mmol, 81% yield)

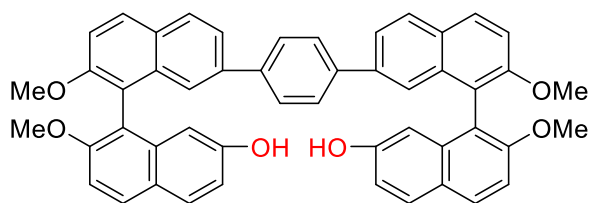
得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(M.C.Kozlowski, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10601)



rac-14

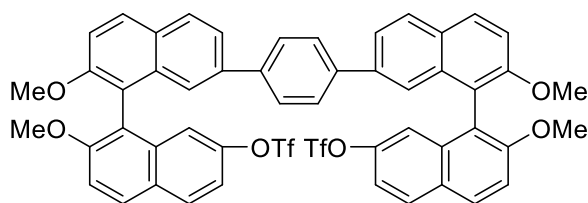
窒素雰囲気下、**13** (0.50 mmol, 173 mg)の DCM 溶液(5 mL)にピリジン (7.5 equiv., 3.75 mmol, 0.30 mL)を加えた。0℃に冷却し、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (1.2 equiv., 0.6 mmol, 169 mg, 0.10 mL)を滴下し、0℃で 7 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた後、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **14** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : EtOAc = 2 : 1)により精製し、**14** を 37%収率で得た。(88.3 mg, 0.185 mmol, 37% yield)

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.01 (d, 1H, *J* = 8.70 Hz), 7.93 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.79 (d, 1H, *J* = 8.70 Hz), 7.52 (d, 1H, *J* = 8.70 Hz), 7.30 (d, 1H, *J* = 9.16 Hz), 7.21 (dd, 1H, *J* = 2.29, 9.16 Hz), 6.99 (d, 1H, *J* = 2.29 Hz), 6.95 (dd, 1H, *J* = 2.29, 8.70 Hz), 6.32 (d, 1H, *J* = 2.29 Hz), 4.75(s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.76 (s, 3H)



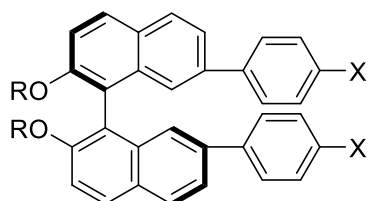
16

ナス型フラスコに **14** (0.15 mmol, 71.8 mg)、*p*-フェニレンジボロン酸 (0.5 equiv., 0.075 mmol, 12.4 mg)、Pd(PPh₃)₄ (5 mol%, 7.5 μmol, 8.7 mg)、K₂CO₃ (1.0 equiv., 0.015 mmol, 20.8 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、トルエン (0.83 mL)、EtOH (0.42)、H₂O (0.14 mL)を加え、80℃で 19 時間撹拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **16** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane : EtOAc = 2 : 1 ~ 1.5 : 1)により精製し、ジアステレオマー混合物として **16** を 62%収率で得た。(68.7 mg, 0.0934 mmol, 62% yield)



3

窒素雰囲気下、**16** (78.7 μmol, 57.8 mg)の DCM 溶液(1.57 mL)にピリジン (7.5 equiv., 0.59 mmol, 47 μL)を加えた。0℃に冷却し、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (2.2 equiv., 0.173 mmol, 28 μL)を滴下し、室温で 20 時間撹拌した。1M HCl 溶液を加えて反応を停止させた後、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **3** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : EtOAc = 2 : 1)により精製し、ジアステレオマー混合物として **3** を得た。(46.9 mg, 46.9 μmol, 60% yield)



(*S*)-**8** (R = H, X = Br) 79% ee
 (*S*)-**9** (R = Me, X = Br) 78% ee
 (*S*)-**2** (R = Me, X = Bpin) 96% ee

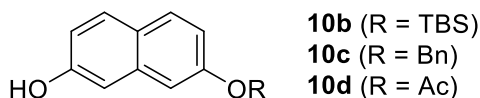
ナス型フラスコにナフトール **7** (0.4 mmol, 119.7 mg)、二核バナジウム錯体触媒(Ra,S,S)-17 (5 mol%, 0.04 mmol, 14.7 mg)、DCE (2.0 mL)を加え、空気雰囲気下、20°Cで 72 時間撹拌した。反応後、減圧濃縮を行い(S)-**8** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、(S)-**8** を得た。(99.0 mg, 0.17 mmol, 83% yield, 79% ee)。

得られた(S)-**8** を原料に *rac*-**9** 及び *rac*-**2** の合成法を適用することで、それぞれ(S)-**9** (82%, 78% ee), (S)-**2** (59%, 96% ee)にて合成した。(S)-**9** を合成した段階でクロロホルム/ヘキサン混合溶媒を用いて再結晶を行い ee を高めた。ee はキラルカラムを用いた HPLC 分析により算出した。

(S)-**8**: (DAICEL CHIRALPAK IB, hexane/*i*PrOH = 7/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 264 nm; 15.7 min and 22.4 min).

(S)-**9**: (DAICEL CHIRALPAK IB, hexane/*i*PrOH = 7/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 335 nm; 7.1 min and 9.1 min).

(S)-**2**: (DAICEL CHIRALPAK IB, hexane/*i*PrOH = 7/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 260 nm; 8.3 min and 9.7 min).



10b: ナス型フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン (7.0 mmol, 1120 mg)、4-ジメチルアミノピリジン (2 mol%, 0.14 mmol, 17.1 mg)を加え、DCM (25 mL)に溶解させた。氷浴により温度を 0°Cに下げ、トリエチルアミン (1.0 equiv., 7.0 mmol, 0.98 mL)を加え、10 分撹拌した。*tert*-ブチルジメチルシリルクロリド (1.1 equiv., 7.7 mmol, 1161 mg)を加え、室温で 2 時間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **10b** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 4 : 1)により精製し、**10b** を 44%収率で得た。

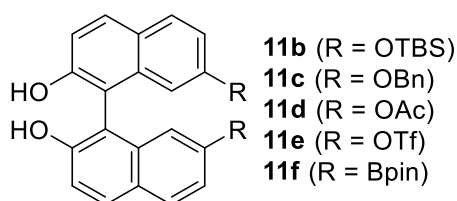
得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(K. H. Ahn, *et al. Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 1089.)

10c: ナス型フラスコに 2,7-ジヒドロキシナフタレン (80 mmol, 12.8 g)、炭酸カリウム (1.5 equiv., 120 mmol, 16.58 g)を加え、DMF (100 mL)に溶解させた。塩化ベンジル (1.1 equiv., 88 mmol, 10.13 mL)を滴下し、18 時間 60°Cで撹拌した。反応後室温に戻し、析出した固体をセライトろ過により取り除いた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **10c** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 4 : 1~2 : 1)により精製し、**10c** を 44%収率で得た。

得られた $^1\text{H-NMR}$ チャートは文献の値と一致した。(T. Ito, *et al. J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3875)

10d: 2,7-ジヒドロキシナフタレン (7.0 mmol, 1120 mg)を DCM (23 mL)に溶解させ、トリエチルアミン (3.0 equiv., 21 mmol, 2.9 mL)を加え、 0°C に冷却した。塩化アセチル(1.0 equiv., 7.0 mmol, 0.50 mL)を DCM(11.5 mL)で希釈した溶液を、反応溶液に 15 分かけてゆっくり滴下し、室温で 6 時間撹拌した。1 M HCl 水溶液を加え、有機層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **10d** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 2 : 1)により精製し、**10d** を 10%収率で得た。

(S. H. Xiang, B. Tan *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11374)



シュレンク管にナフトール **10** (0.4 mmol,)、二核バナジウム錯体触媒(R_a,S,S)-**17** (1 mol%, 0.004 mmol, 2.93 mg)、DCE (2.0 mL)を加え、空気雰囲気下、 20°C で 135 時間撹拌した。ショートカラムにより反応をクエンチし、減圧濃縮を行い **11** の粗生成物を得た。トリメトキシベンゼンを内部標準として $^1\text{H-NMR}$ を用いて収率を見積もった。

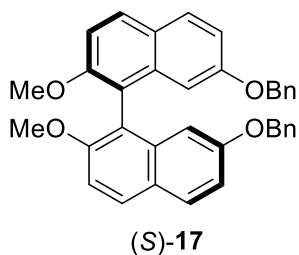
11b: 得られた $^1\text{H-NMR}$ チャートは文献の値と一致した。(K. Ishihara, *et al., Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 13677.)

11c: 得られた $^1\text{H-NMR}$ チャートは文献の値と一致した。(C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 5131.)

11f: 得られた $^1\text{H-NMR}$ チャートは文献の値と一致した。(K. Ishihara, *et al., Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 13677.)

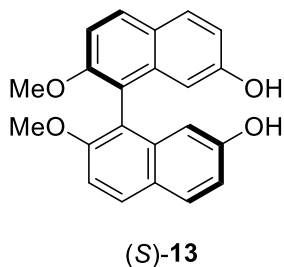
11c: ナス型フラスコに **10c** (13 mmol, 3253.9 mg)、二核バナジウム錯体触媒(R_a,S,S)-**16** (1 mol%, 0.013 mmol, 95.2 mg)、DCE (65 mL)を加え、空気雰囲気下、室温で 120 時間撹拌した。その後減圧濃縮を行い **11c** の粗生成物を得た。粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製した。(2366 mg, 4.8 mmol, 73% yield, 80%ee) 得られた $^1\text{H-NMR}$ チャートは文献の値と一致した。(C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 5131.) ee はキラルカラムを用いた HPLC 分析により算出した。

(DAICEL CHIRALPAK IB, hexane/*i*PrOH = 7/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 300 nm; 22.9 min and 33.2 min).



ナス型フラスコに **11c** (4.8 mmol, 2366 mg) を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (48 mL) を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0℃ に下げ、NaH (60% in mineral oil, 3.0 equiv., 14.4 mmol, 576 mg) を加え、1 時間室温で攪拌した。再度温度を 0℃ に下げ、ヨードメタン (3.1 equiv., 14.9 mmol, 0.93 mL) を滴下し、室温で 24 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い (S)-17 の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 5 : 1) により精製し、(S)-17 を 75% 収率で得た。 (1896 mg, 3.6 mmol, 75% yield)

得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。 (C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 5131.)

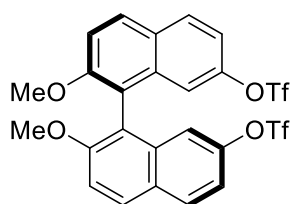


ナス型フラスコに (S)-17 (3.6 mmol, 1896 mg)、Pd(OH)₂/C (10% w/w, 190 mg) を加え、フラスコ内を真空にしたのち、水素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、EtOAc (36 mL) を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応後、固体をセライトろ過により取り除き、減圧濃縮を行い (S)-13 の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1) により精製し、(S)-13 定量的に得た。 (1245 mg, 3.6 mmol, quant.)

得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。 (C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 5131.)

ee はキラルカラムを用いた HPLC 分析により算出した。

(DAICEL CHIRALPAK IE, hexane/*i*PrOH = 7/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 314 nm; 13.5 min and 15.5 min).



(S)-18

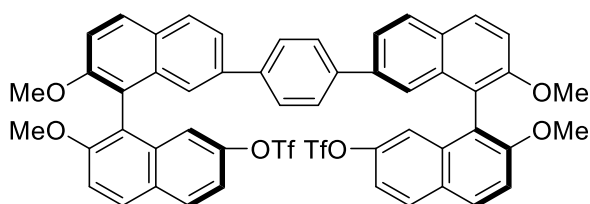
ナス型フラスコに(S)-13 (3.07 mmol, 1064 mg)、4-ジメチルアミノピリジン(20 mol%, 0.61 mmol, 75 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DCM (31 mL)を加え、0℃に冷却した。DIPEA (3.0 equiv., 9.21 mmol, 1.6 mL)、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (2.4 equiv., 7.37 mmol, 1.21 mL)を順に滴下し、室温で 18 時間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い(S)-18 の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、(S)-18 を 97%収率、79%ee で得た。(1818 mg, 3.0 mmol, 97%, 79%ee)

得られた ¹H-NMR チャートは文献の値と一致した。(C. W. Lim, S. Lee, *Tetrahedron*. **2000**, *56*, 5131.)

ee はキラルカラムを用いた HPLC 分析により算出した。

(DAICEL CHIRALPAK IA, hexane/*i*PrOH = 20/1, flow rate = 1.0 mL/min, λ = 300 nm; 5.8 min and 6.3 min).

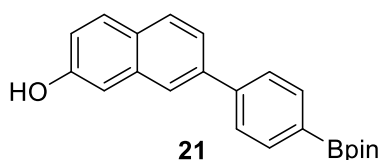
得られた、(S)-18 (1818 mg, 3.0 mmol, 79%ee)をクロロホルム/ヘキサン混合溶媒により再結晶を行いラセミの結晶を析出させた。結晶をろ別し減圧濃縮を行うことで光学純粋な(S)-18 を得た。(1434 mg, 2.35mmol, >99%ee)



(S,S)-3

ジムロート冷却器を取り付けた二口ナス型フラスコに光学純粋な(S)-18 (6.0 equiv., 2.86 mmol, 1744 mg)、1,4-ベンゼンジボロン酸ビス(ピナコール)エステル (1.0 equiv., 0.48 mmol, 157 mg)、Pd(PPh₃)₄ (10 mol%, 0.048 mmol, 55.0 mg)、K₂CO₃ (18 equiv., 8.57 mmol, 1184 mg)を加え、フラスコ内を真空にして窒素を流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にし

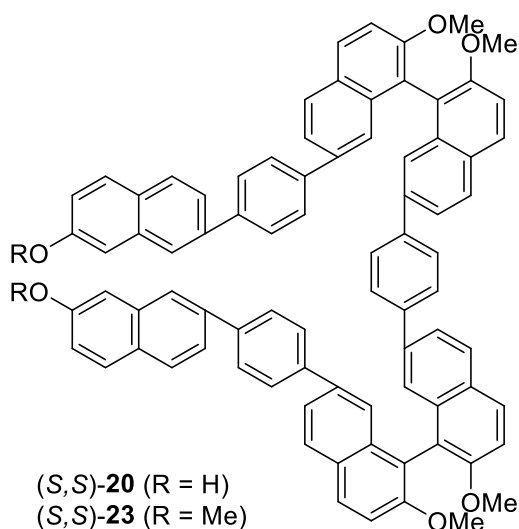
た後、THF (28.6 mL)、H₂O (5.7 mL)を加え、還流条件下で 20 時間撹拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた後、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **3** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**3** を得た。(385.6 mg, 0.386 mmol, 81% yield, 51% yield based on recovered (S,S)-18)また、未反応の(S,S)-**18** を回収した。(886.5 mg, 1.45 mmol, 51% recovered) ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 8.02 (d, 2H, *J* = 5.04 Hz), 8.00 (d, 2H, *J* = 5.04 Hz), 7.93 (dd, 4H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.54 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.51 (d, 2H, *J* = 9.16 Hz), 7.45 (d, 2H, *J* = 9.16 Hz), 7.33 (s, 4H), 7.19 (m, 4H), 7.01 (d, 2H, *J* = 2.75 Hz), 3.78 (s, 6H), 3.77 (s, 6H) ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ 156.13, 155.19, 148.01, 140.27, 138.79, 134.44, 133.81, 130.63, 129.85, 129.52, 128.69, 128.33, 127.96, 127.60, 123.39, 122.51, 120.20, 119.65, 117.96, 116.98, 116.86, 114.96, 113.57, 56.55, 56.40. HRMS (APCI) calcd for C₅₂H₃₇O₁₀S₂ (M+H)⁺; 999.1727, found 999.1730.



ナス型フラスコに **7** (1.0 mmol, 299.2 mg)、B₂pin₂ (1.2 equiv., 1.2 mmol, 304.7 mg)、Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (4 mol%, 0.04 mmol, 32.7 mg)、KOAc (3.0 equiv., 3.0 mmol, 294.5 mg)を加え、フラスコ内を真空にして窒素を流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、ジオキサン (10 mL)を加え、80℃で 20 時間撹拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い **21** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、**21** を得た。(316.5 mg, 0.91 mmol, 91% yield)

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.92 (m, 3H), 7.84 (d, 1H, *J* = 8.24 Hz), 7.78 (d, 1H, *J* = 8.70 Hz), 7.73 (d, 2H, *J* = 8.24 Hz), 7.61 (dd, 1H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.21 (d, 1H, *J* = 2.29 Hz), 7.11 (dd, 1H, *J* = 2.75, 8.70 Hz), 5.04 (s, 1H), 1.38 (s, 12H) ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ 153.84, 143.89, 138.95, 135.29, 134.82, 129.56, 128.27, 128.23, 126.71, 124.48, 123.30, 118.01, 109.84, 83.94, 24.86

HRMS (APCI) calcd for C₂₂H₂₄BO₃ (M+H)⁺; 347.1813, found 347.1814.



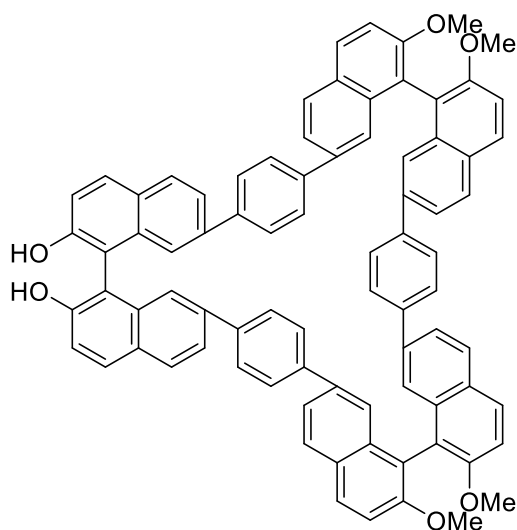
シュレンク管に(*S,S*)-**3** (0.256 mmol, 255.8 mg)、**21** (2.1 equiv., 0.538 mmol, 186.2 mg)、Pd(PPh₃)₄ (10 mol%, 0.0256 mmol, 29.6 mg)、K₃PO₄ (6.0 equiv., 1.54 mmol, 326.0 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、THF (5.12 mL)、H₂O (1.02 mL)を加え、還流条件下で 24 時間撹拌した。室温まで冷却し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い(*S,S*)-**21** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 1.5 : 1)により精製し、(*S,S*)-**20** を得た。(181.8 mg, 0.159 mmol, 62% yield)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400MHz): 9.78 (s, 2H), 8.11 (d, 4H, *J* = 9.16 Hz), 8.06 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 8.02 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.91 (s, 2H), 7.79 (d, 2H, *J* = 8.70 Hz), 7.73 (m, 6H), 7.64 (m, 8H), 7.51 (dd, 2H, *J* = 1.83, 8.70 Hz), 7.42 (d, 4H, *J* = 8.24 Hz), 7.32 (s, 4H), 7.18 (s, 2H), 7.14 (m, 4H), 7.04 (dd, 2H, *J* = 2.29, 8.70 Hz), 3.75 (s, 6H), 3.73 (s, 6H).

ナス型フラスコに(*S,S*)-**20** (0.02 mmol, 22.7 mg)を加え、フラスコ内を真空にしたのち、窒素ガスを流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (1.0 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0°C に下げ、NaH (60% in mineral oil, 10 equiv., 0.2 mmol, 8.0 mg)を加え、1 時間室温で撹拌した。再度温度を 0°C に下げ、ヨードメタン (15 equiv., 0.3 mmol, 0.02 mL)を滴下し、室温で 24 時間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を EtOAc で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い(*S,S*)-**23** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 1 : 1)により精製し、(*S,S*)-**23** を定量的に得た。(23.3 mg, 0.02 mmol, quant.)

¹H-NMR (CDCl₃, 700MHz): δ 7.99 (d, 2H, *J* = 6.02 Hz), 7.98 (d, 2H, *J* = 5.59 Hz), 7.94 (d, 2H, *J* = 8.12 Hz), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.60 Hz), 7.87 (s, 2H), 7.78 (d, 2H, *J* = 8.60 Hz), 7.72 (d, 2H, *J* = 9.03 Hz), 7.62 (m, 6H), 7.53 (dq, 4H, *J* = 6.02 Hz), 7.46 (m, 6H), 7.45 (d, 2H, *J* = 7.31 Hz), 7.38 (s, 2H), 7.33

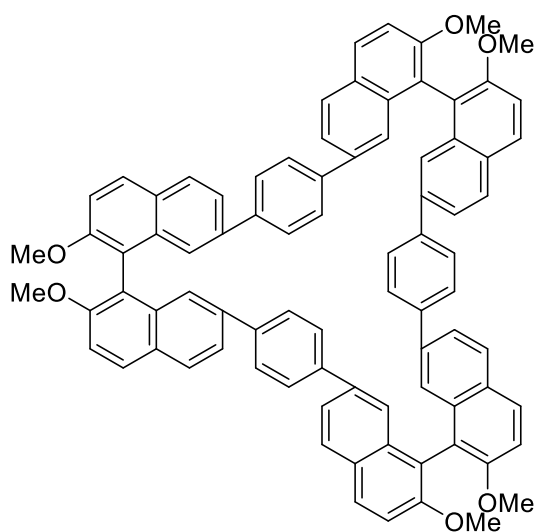
(s, 2H), 7.32 (s, 4H), 7.14 (d, 2H, $J = 2.15$ Hz), 7.12 (dd, 2H, $J = 2.58, 8.60$ Hz), 3.92 (s, 6H), 3.79 (s, 6H), 3.77 (s, 6H). ^{13}C -NMR(CDCl₃, 175 MHz): δ 157.89, 155.32, 140.49, 140.20, 139.82, 138.48, 138.42, 138.41, 134.76, 134.19, 129.26, 129.24, 129.08, 128.56, 128.52, 128.44, 128.42, 128.10, 128.06, 127.80, 127.57, 127.51, 124.51, 123.28, 123.27, 123.14, 123.02, 119.63, 119.57, 118.75, 114.11, 114.07, 105.94, 56.86, 56.82, 55.30. HRMS (APCI) calcd for C₈₄H₆₃O₆ (M+H)⁺; 1167.4619, found 1167.4634



(S,S,S)-19

ナス型フラスコに(S,S)-**20** (18.3 μmol , 20.0 mg)、二核バナジウム錯体触媒(*R_a*,S,S)-**17** (30 mol%, 2 mmol, 42 mg)、DCE (9.2 mL)を加え、空気雰囲気下、50°Cで120時間撹拌した。反応後、減圧濃縮を行い(S,S,S)-**19** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 3 : 1)により精製し、(S,S,S)-**19** を得た。(17.2 mg, 15.1 μmol , 85% yield)

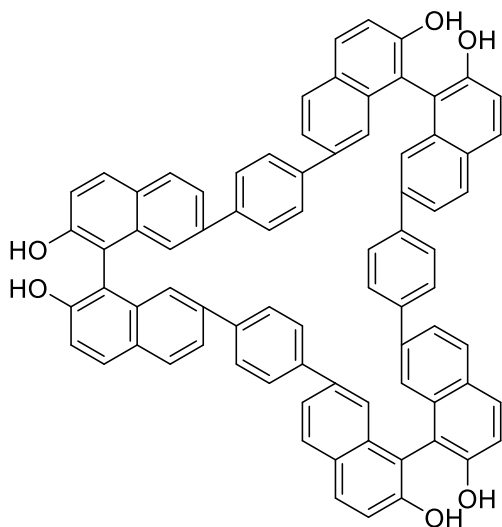
^1H -NMR (CDCl₃, 400MHz): δ 7.96 (m, 6H), 7.87 (m, 6H), 7.41 (m, 12H), 7.23 (d, 4H, $J = 10.53$ Hz), 7.14 (s, 2H), 7.09 (m, 12H), 5.25 (s, 2H), 3.794 (s, 6H), 3.790 (s, 6H) HRMS (APCI) calcd for C₈₄H₅₇O₆ (M+H)⁺; 1137.4150, found 1137.4156.



(S,S,S)-1

シュレンク管に(S,S,S)-**19** (22.0 μmol , 25.0 mg)を加え、フラスコ内を真空にして窒素を流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DMF (0.44 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0°C に下げ、NaH (60% in mineral oil, 12.0 equiv., 0.265 mmol, 10.6 mg)を加え、1 時間室温で撹拌した。再度温度を 0°C に下げ、ヨードメタン (40.0 equiv., 0.879 mmol, 55 μmL)を滴下し、室温で 24 時間撹拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い(S,S,S)-**1** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 1 : 1)により精製し、(S,S,S)-**1** を得た。(20.2 mg, 17.3 μmol , 79% yield)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.96 (d, 6H, $J = 8.70$ Hz), 7.87 (d, 6H, $J = 8.70$ Hz), 7.44 (d, 6H, $J = 8.93$ Hz), 7.41 (dd, 6H, $J = 1.83, 8.70$ Hz), 7.20 (d, 6H, $J = 1.83$ Hz), 7.08 (s, 12H), 3.80 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 155.70, 139.85, 138.25, 133.95, 129.18, 128.52, 128.34, 127.38, 123.18, 123.13, 119.48, 114.33, 57.01. HRMS (APCI) calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{61}\text{O}_6$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$; 1165.4463, found 1165.4464.



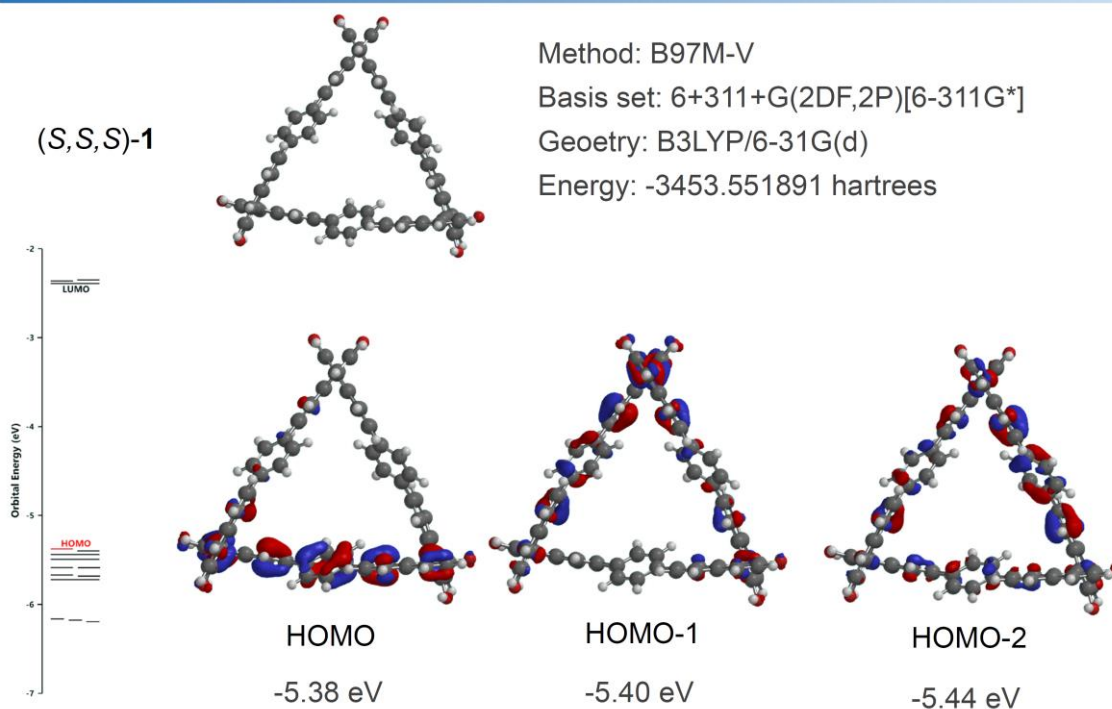
(S,S,S)-1'

A410

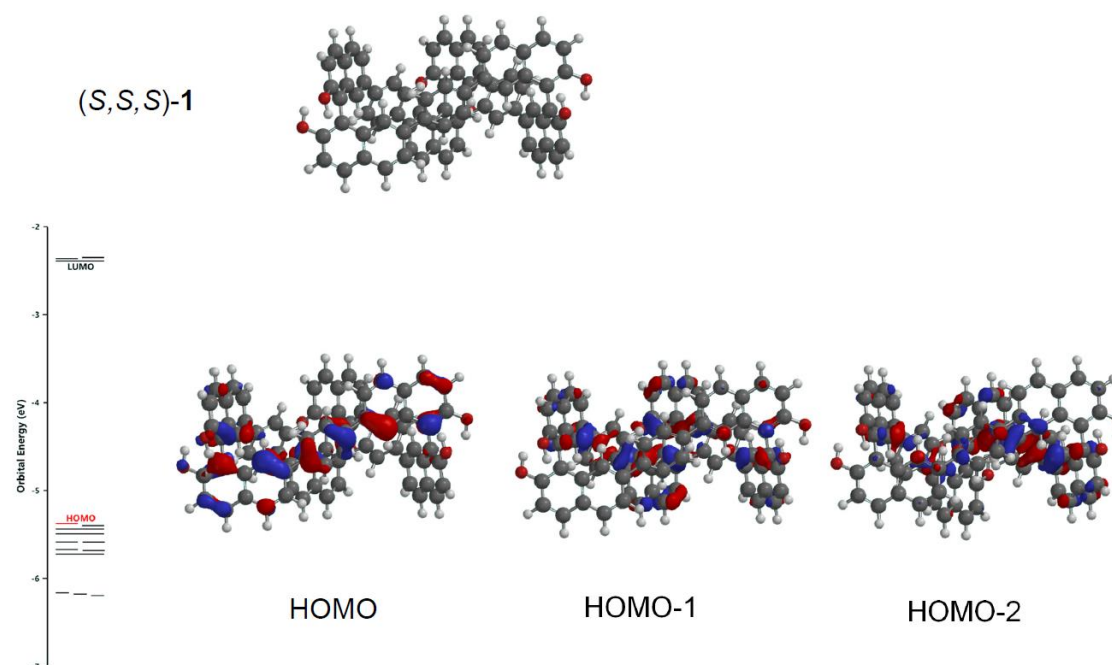
シュレンク管に(S,S,S)-**19** (22.0 μmol , 25.0 mg)を加え、フラスコ内を真空にして窒素を流入させることを三回繰り返して窒素雰囲気下にした後、DCM (0.44 mL)を加えて溶解させた。氷浴により温度を 0°C に下げ、 BBr_3 溶液 (in DCM, 1.0 mol/L, 10.0 equiv., 0.20 mL)滴下して 0°C で 4 時間攪拌した。水を加えて反応を停止させ、水層を DCM で 3 度抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより有機層を乾燥させて減圧濃縮を行い (S,S,S) -**6** の粗生成物を得た。得られた粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : EtOAc = 1 : 1)により精製し、**1'**を得た。 (20.9 mg, 19.3 μmol , 88% yield) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.96 (d, 6H, $J = 9.16$ Hz), 7.89 (d, 6H, $J = 8.24$ Hz), 7.47 (dd, 6H, $J = 1.83, 8.70$ Hz), 7.37 (d, 6H, $J = 8.70$ Hz), 7.17 (s, 6H), 7.12 (s, 12H), 5.29 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 152.79, 139.61, 139.03, 133.99, 131.24, 128.87, 128.59, 127.43, 123.45, 122.46, 117.74, 110.12

DFT 計算結果

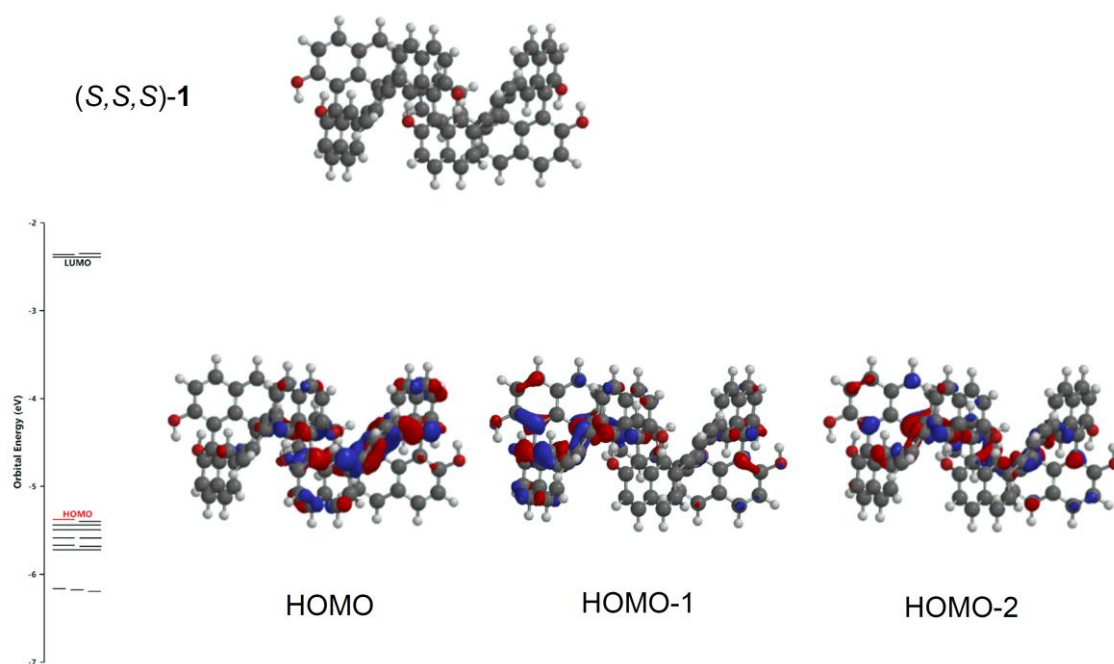
(S,S,S)-1'のHOMO, HOMO-1, HOMO-2



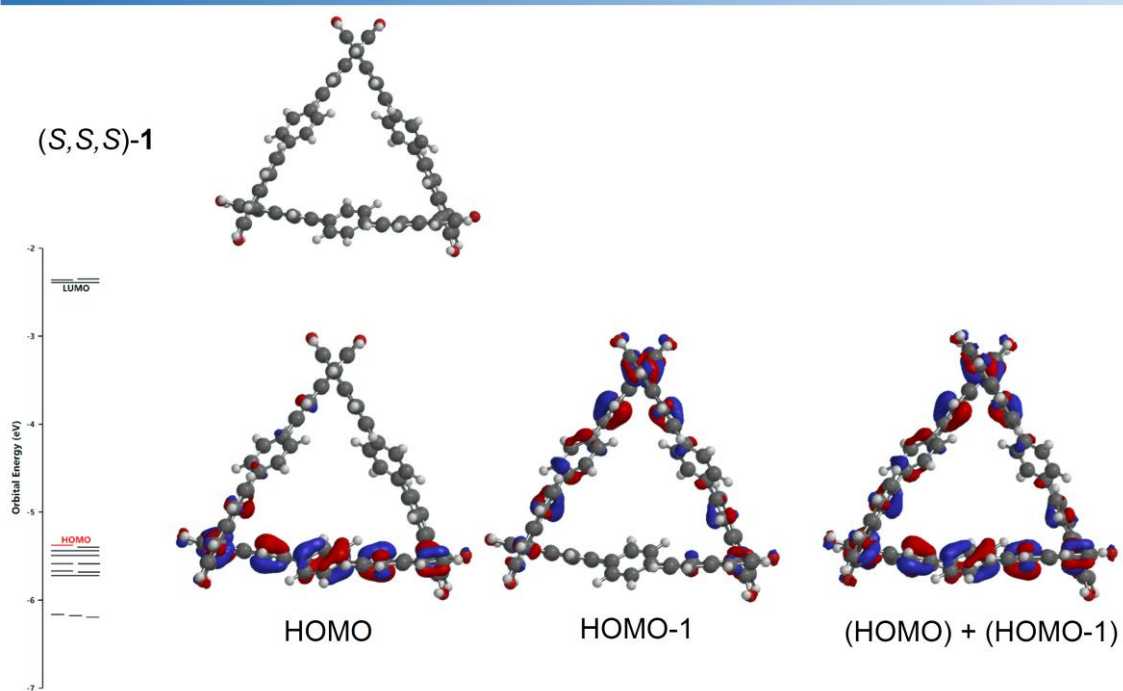
(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, HOMO-2 (面)



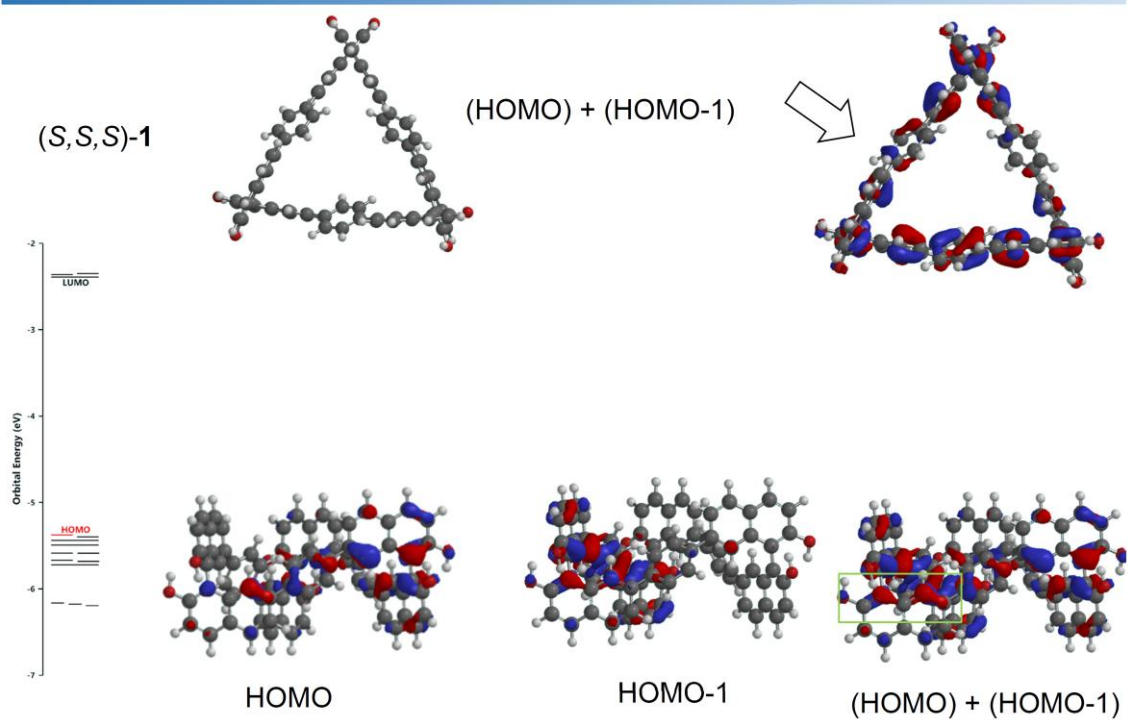
(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, HOMO-2 (角)



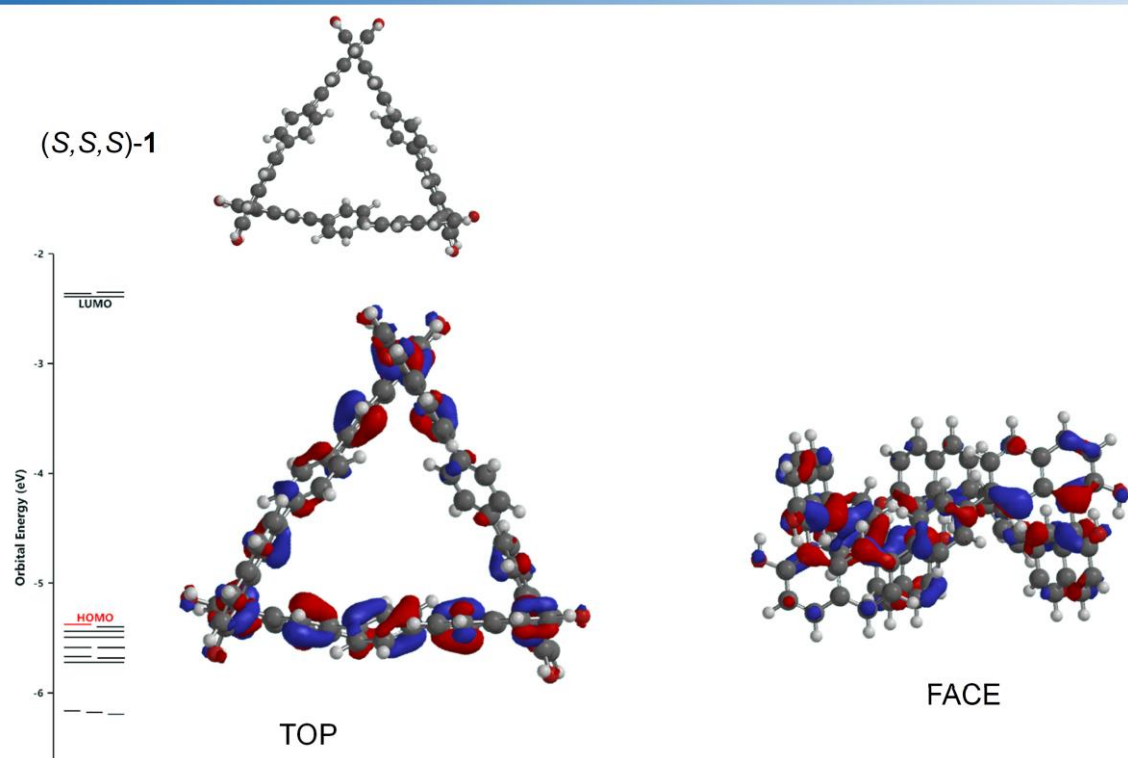
(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, (HOMO) + (HOMO-1)



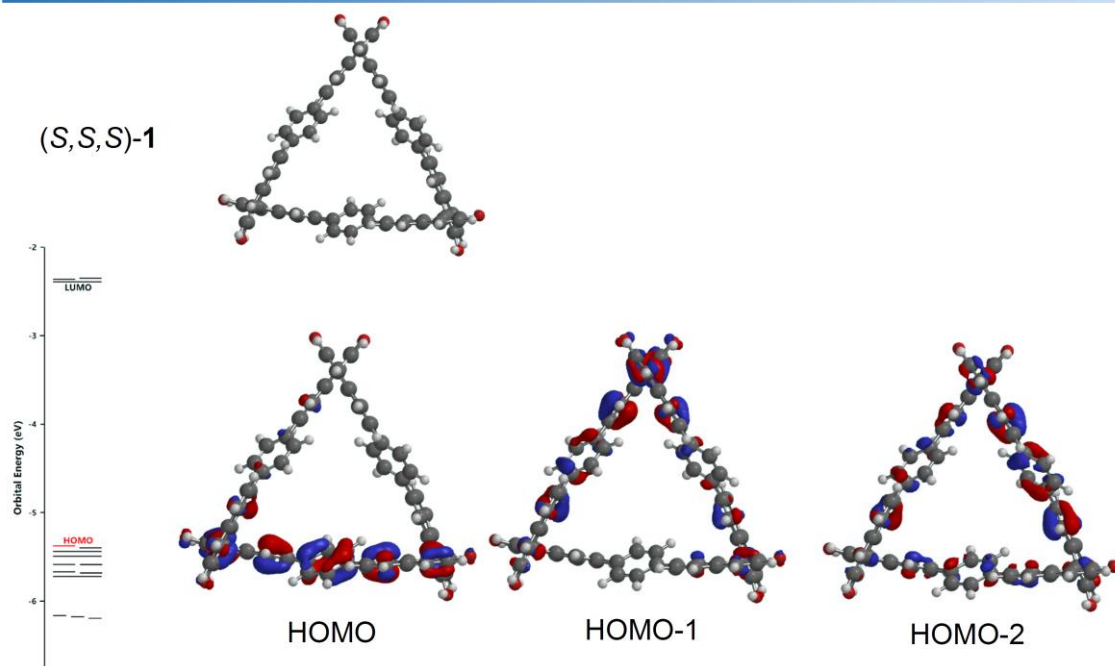
(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, (HOMO) + (HOMO-1)



(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, (HOMO) + (HOMO-1)



(S,S,S)-1のHOMO, HOMO-1, HOMO-2



req157-1

Table 1 Crystal data and structure refinement for req157-1.

Identification code	req157-1
Empirical formula	C ₂₀₉ H ₁₇₄ O ₁₂
Formula weight	2877.47
Temperature/K	103.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	C222 ₁
a/Å	18.44220(10)
b/Å	21.8454(2)
c/Å	41.2164(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	16605.2(2)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.151
μ/mm^{-1}	0.543
F(000)	6096.0
Crystal size/mm ³	0.143 × 0.119 × 0.103
Radiation	CuK α (λ = 1.54184)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	6.628 to 147.59
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 26, -51 ≤ l ≤ 51
Reflections collected	131586
Independent reflections	16561 [R_{int} = 0.0380, R_{sigma} = 0.0202]
Data/restraints/parameters	16561/721/1337
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0760, wR_2 = 0.2190
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0813, wR_2 = 0.2276
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.56/-0.51
Flack parameter	0.11(5)

Table 2 Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for req157-1. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{IJ} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
O41	14712.5 (17)	13020.2 (12)	6304.5 (6)	61.1 (6)
O2	7982.0 (16)	9320.9 (15)	4976.0 (8)	70.6 (7)
O83	11554.9 (19)	14440.1 (15)	5927.1 (9)	77.4 (8)
O29	15961.1 (17)	12942.9 (15)	5833.2 (8)	71.8 (8)
O95	11052 (2)	13246.9 (18)	5503.3 (8)	80.6 (9)
C3	8492 (2)	9390.4 (19)	5211.7 (10)	58.8 (8)
C16	12464 (2)	11641.9 (18)	5379.0 (9)	58.2 (8)
C31	14863.3 (19)	12136.3 (16)	5990.0 (8)	49.7 (7)
C17	12195 (2)	11258.9 (19)	5136.7 (9)	59.2 (8)
C25	14838 (2)	12524.6 (15)	5690.0 (8)	51.4 (7)
C36	14942.3 (19)	11489.5 (16)	5964.3 (8)	50.7 (7)
C11	10695 (2)	10406 (2)	5570.6 (9)	61.4 (9)
C20	13637 (2)	12114.5 (15)	5535.7 (8)	51.6 (7)
C32	14804 (2)	12399.8 (16)	6292.3 (8)	51.8 (7)
C21	14248 (2)	12483.0 (15)	5471.1 (8)	51.5 (7)
C26	15404 (2)	12919.2 (18)	5613.0 (9)	60.0 (9)
C19	13089 (2)	12041.8 (16)	5313.8 (9)	55.3 (8)
C35	14941 (2)	11122.8 (17)	6249.5 (9)	56.7 (8)
C6	9579 (2)	9546 (2)	5680.2 (10)	61.7 (9)
C82	11416 (2)	13461 (2)	6141.0 (9)	61.3 (9)
C22	14266 (3)	12812.0 (16)	5171.7 (8)	60.3 (9)
C7	9586 (2)	9900.6 (16)	5389.9 (9)	54.4 (8)
C12	10156 (2)	10323.5 (17)	5344.7 (9)	55.8 (8)
C24	13134 (3)	12365.1 (18)	5009.6 (9)	64.8 (10)
C39	15047 (2)	10567.5 (17)	5634.0 (9)	58.4 (8)
C8	9028 (2)	9819.7 (16)	5155.2 (9)	54.0 (8)
C40	15010 (2)	11194.2 (16)	5661.3 (8)	52.2 (7)
C43	14999 (12)	10266 (14)	5317 (6)	43 (3)
C94	10217 (3)	13667 (2)	6587.4 (12)	71.2 (11)
C13	11300 (2)	10836 (2)	5506.5 (10)	62.0 (9)
C78	11254 (2)	12430 (2)	6384.0 (9)	65.0 (9)
C27	15408 (3)	13254.5 (18)	5322.9 (11)	69.7 (11)
C15	12146 (2)	11618 (2)	5682.7 (10)	69.5 (10)
C4	8499 (2)	9034 (2)	5499.2 (11)	67.2 (10)
C18	11621 (2)	10865.4 (19)	5199.7 (9)	59.8 (8)
C23	13687 (3)	12733.1 (18)	4946.0 (9)	69.3 (11)
C38	15043 (3)	10209.5 (18)	5922.1 (11)	70.5 (11)
C73	11520 (3)	11941 (3)	6555.2 (11)	74.6 (12)
C81	11854 (2)	13956 (2)	6088.0 (10)	66.6 (10)
C77	11695 (2)	12945 (2)	6307.9 (9)	65.8 (10)
C5	9031 (2)	9111 (2)	5721.4 (11)	69.7 (10)
C37	14998 (3)	10476.7 (19)	6218.3 (10)	68.4 (10)
C66	11030 (3)	11437 (2)	6648.5 (11)	75.5 (12)
C28	14861 (3)	13195.5 (17)	5106.1 (9)	68.9 (11)
C34	14878 (3)	11416 (2)	6554.2 (9)	64.7 (9)
C85	10648 (2)	13457.8 (19)	6027.3 (10)	63.0 (9)
C63	10077 (3)	10479 (2)	6836.1 (12)	77.2 (13)

Atom	x	y	z	U(eq)
C93	9671 (3)	13729 (3)	6810.5 (16)	88.0 (15)
C10	10667 (3)	10061 (3)	5863.3 (11)	76.6 (12)
C33	14817 (2)	12034.2 (19)	6577.1 (8)	60.1 (9)
C59	9842 (4)	9509.7 (19)	7127.3 (9)	80.1 (15)
C90	10078 (2)	13558.2 (19)	6254.0 (12)	68.0 (10)
C86	10477 (3)	13333 (2)	5711.9 (12)	71.9 (11)
C14	11573 (3)	11224 (3)	5748.4 (11)	73.0 (11)
C79	12851 (3)	13464 (3)	6349.5 (12)	83.0 (14)
C89	9350 (3)	13517 (3)	6150.1 (17)	91.4 (17)
C80	12577 (3)	13961 (3)	6201.3 (10)	76.2 (12)
C9	10132 (3)	9656 (3)	5912.6 (11)	76.2 (12)
C76	12425 (2)	12936 (3)	6411.6 (11)	80.3 (14)
C60	9579 (4)	9976 (2)	6937.3 (11)	79.8 (14)
C55B	9250 (20)	9039 (11)	7247 (5)	86 (6)
C74	12250 (3)	11927 (4)	6643.7 (14)	96.1 (19)
C56	8625 (5)	9042 (3)	7135.3 (15)	105 (2)
C84	11963 (3)	14992 (2)	5885.6 (16)	87.5 (15)
C42	14812 (4)	13307 (2)	6601.2 (12)	85.6 (15)
C75	12697 (3)	12415 (4)	6574.7 (13)	98 (2)
C201	8366 (4)	11561 (3)	5963.7 (16)	96.1 (17)
C54B	9471 (19)	8574 (8)	7465 (5)	91 (6)
C87	9751 (3)	13296 (3)	5602.9 (15)	97.0 (18)
C1	7320 (3)	9028 (3)	5062.8 (16)	94.1 (17)
C88	9209 (3)	13386 (4)	5819.0 (16)	99.5 (19)
C61	8825 (4)	9979 (2)	6848.1 (17)	98.3 (18)
C206	7730 (6)	11432 (3)	5805.4 (19)	117 (3)
C202	8328 (5)	11915 (5)	6237 (2)	133 (3)
C205	7096 (5)	11624 (4)	5906 (3)	127 (3)
C30	16593 (4)	13281 (4)	5745 (2)	112 (2)
C62	8385 (5)	9530 (3)	6943.1 (18)	107 (2)
C96	10963 (4)	12855 (3)	5239.5 (15)	92.7 (15)
C91	8791 (3)	13594 (4)	6377 (2)	111 (2)
C57B	8040 (20)	8583 (13)	7249 (8)	119 (9)
C92	8938 (4)	13695 (4)	6695 (2)	112 (2)
C53B	9000 (19)	8133 (7)	7559 (5)	106 (7)
C204	7023 (5)	11973 (5)	6191 (3)	128 (3)
C203	7671 (6)	12139 (5)	6346 (2)	140 (3)
C58B	8290 (20)	8132 (9)	7448 (6)	135 (10)
C72	10385 (5)	11237 (5)	6475 (2)	72 (3)
C207	9041 (9)	11314 (8)	5830 (3)	248 (10)
C70	10634 (6)	10606 (4)	7044 (2)	74 (3)
C67	11117 (6)	11070 (5)	6948 (2)	75 (3)
C71	9912 (5)	10778 (4)	6574 (2)	69 (2)
C64	10839 (6)	10411 (4)	6760 (2)	76 (3)
C65	11314 (7)	10879 (5)	6677 (2)	82 (3)
C69	9846 (6)	11100 (5)	6769 (3)	77 (3)
C68	10305 (6)	11568 (4)	6690 (3)	75 (3)
C97	9751 (16)	13805 (9)	7134 (7)	91 (8)
C99	9455 (7)	13525 (7)	7701 (3)	106 (4)
C101	10568 (8)	14044 (8)	7615 (4)	114 (5)
C98	9293 (8)	13519 (7)	7384 (3)	104 (4)

Atom	x	y	z	U(eq)
C102	10404 (8)	14071 (6)	7283 (3)	94 (4)
C48	14699 (7)	10562 (4)	5042 (2)	77 (3)
C47	14702 (7)	10300 (4)	4731 (2)	85 (3)
C45	15449 (5)	9491 (3)	4938.9 (19)	57.5 (16)
C44	15454 (5)	9758 (3)	5241.1 (19)	58.0 (17)
O52	9163 (10)	7726 (6)	7795 (4)	105 (4)
C50	8690 (12)	7248 (11)	7878 (7)	157 (11)
O51	9608 (13)	7587 (5)	7671 (3)	116 (6)
C49	9343 (17)	6992 (7)	7632 (5)	158 (11)
C236	7226 (8)	10915 (9)	7277 (3)	96 (5)
C241	6643 (9)	10646 (8)	7117 (3)	98 (3)
C240	5982 (8)	10581 (9)	7275 (4)	107 (4)
C239	5902 (8)	10785 (11)	7592 (4)	112 (4)
C238	6484 (9)	11053 (11)	7752 (3)	115 (5)
C237	7146 (8)	11119 (10)	7595 (4)	113 (4)
C242	7756 (18)	11276 (18)	7069 (8)	144 (7)
C235	7921 (17)	11190 (20)	7260 (9)	135 (8)
C232	7193 (10)	10958 (8)	7161 (5)	113 (4)
C231	7049 (9)	10810 (8)	6839 (4)	107 (4)
C230	6499 (9)	10398 (8)	6765 (3)	91 (4)
C229	6093 (9)	10134 (8)	7013 (4)	103 (4)
C234	6237 (10)	10282 (9)	7334 (3)	108 (4)
C233	6787 (11)	10694 (10)	7408 (3)	116 (4)
C214	13044 (10)	10162 (10)	6297 (9)	240 (20)
C212	12578 (6)	9714 (7)	6477 (6)	145 (8)
C213	12627 (8)	9656 (8)	6813 (6)	162 (9)
C208	12208 (10)	9233 (10)	6980 (4)	137 (7)
C209	11729 (8)	8858 (7)	6812 (4)	124 (6)
C210	11673 (6)	8912 (6)	6478 (4)	91 (4)
C211	12094 (7)	9337 (7)	6313 (4)	121 (6)
C2	12992 (14)	10534 (18)	6217 (7)	205 (17)
C29	12679 (15)	10163 (16)	6490 (5)	290 (20)
C41	12900 (20)	10260 (20)	6809 (5)	300 (20)
C51	12630 (30)	9910 (20)	7060 (5)	310 (20)
C54	12120 (20)	9450 (20)	6997 (8)	300 (20)
C53	11890 (20)	9358 (18)	6681 (9)	290 (20)
C52	12165 (19)	9710 (17)	6431 (6)	272 (19)
C221	12176 (16)	9542 (10)	7130 (6)	138 (10)
C217	12450 (11)	9708 (8)	6799 (5)	195 (11)
C216	13015 (15)	10125 (12)	6760 (7)	228 (12)
C215	13258 (17)	10290 (15)	6455 (8)	217 (13)
C220	12940 (19)	10039 (15)	6180 (6)	203 (13)
C219	12378 (17)	9622 (14)	6215 (5)	174 (10)
C218	12138 (13)	9459 (10)	6521 (6)	191 (11)
C100	10109 (17)	13763 (13)	7818 (6)	94 (9)
C46	15188 (13)	9717 (18)	4701 (9)	62 (6)
C248	11421 (9)	12227 (6)	7880 (3)	107 (4)
C247	10510 (10)	12059 (9)	7781 (6)	184 (8)
C246	10142 (9)	11357 (10)	7647 (9)	226 (9)
C245	9203 (9)	11284 (9)	7524 (4)	155 (6)
C244	8634 (17)	11947 (11)	7488 (7)	220 (9)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
C243	8668 (13)	12546 (5)	7784 (3)	142 (7)
C54A	9790 (18)	8524 (9)	7415 (5)	59 (6)
C53A	9380 (20)	8037 (10)	7471 (5)	87 (8)
C58A	8617 (19)	8040 (19)	7360 (6)	117 (12)
C57A	8350 (30)	8510 (30)	7203 (10)	101 (12)
C55A	9513 (17)	9021 (17)	7224 (9)	65 (6)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for req157-1. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...].$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O41	90.2 (18)	45.9 (12)	47.1 (12)	-8.0 (10)	-5.8 (12)	1.3 (12)
O2	62.0 (15)	77.6 (18)	72.3 (17)	0.3 (14)	6.3 (13)	-19.0 (14)
O83	75.0 (18)	63.2 (17)	94 (2)	1.5 (16)	4.0 (16)	-5.1 (14)
O29	71.1 (16)	73.2 (18)	71.2 (17)	-7.0 (14)	5.8 (13)	-24.0 (14)
O95	81.4 (19)	95 (2)	65.2 (17)	-6.1 (16)	1.7 (15)	-17.4 (18)
C3	57.0 (18)	57.5 (19)	62 (2)	0.5 (16)	10.6 (16)	-3.0 (15)
C16	64 (2)	59 (2)	51.4 (18)	2.4 (15)	-7.0 (15)	0.6 (16)
C31	56.7 (17)	47.0 (16)	45.4 (15)	-3.4 (12)	-1.5 (13)	-4.7 (13)
C17	69 (2)	63 (2)	45.8 (17)	4.9 (15)	-5.1 (15)	-1.8 (17)
C25	69.6 (19)	39.7 (15)	45.0 (15)	-8.3 (12)	4.7 (14)	-6.3 (14)
C36	56.2 (17)	48.8 (17)	47.2 (16)	-2.6 (13)	-4.0 (13)	-3.6 (13)
C11	59.7 (19)	70 (2)	54.0 (19)	6.7 (17)	-0.4 (15)	2.8 (17)
C20	68.9 (19)	43.1 (16)	42.8 (15)	0.8 (12)	0.7 (14)	0.2 (14)
C32	63.2 (18)	46.5 (16)	45.8 (15)	-5.0 (13)	-3.6 (14)	0.1 (14)
C21	77 (2)	36.0 (14)	41.8 (15)	-3.3 (12)	2.4 (14)	-5.4 (14)
C26	72 (2)	51.6 (18)	56.6 (19)	-9.4 (15)	10.4 (16)	-13.7 (16)
C19	72 (2)	45.9 (17)	48.5 (17)	-0.4 (13)	-6.2 (15)	2.1 (15)
C35	68 (2)	51.5 (18)	50.2 (17)	0.7 (14)	-7.5 (15)	4.4 (15)
C6	62 (2)	63 (2)	60.2 (19)	12.3 (17)	11.4 (16)	9.6 (17)
C82	64 (2)	68 (2)	51.9 (18)	-3.1 (16)	6.8 (15)	7.2 (17)
C22	99 (3)	39.5 (16)	42.8 (16)	-0.9 (13)	2.6 (17)	-4.9 (17)
C7	57.3 (17)	49.5 (18)	56.4 (18)	6.3 (14)	4.3 (15)	7.7 (14)
C12	57.0 (18)	54.7 (18)	55.7 (18)	6.4 (15)	-1.9 (14)	4.4 (15)
C24	94 (3)	54 (2)	46.8 (17)	3.6 (15)	-13.6 (18)	-0.2 (19)
C39	72 (2)	49.0 (18)	53.9 (18)	-4.1 (14)	-2.5 (16)	1.8 (16)
C8	56.5 (18)	46.1 (17)	59 (2)	3.5 (15)	5.7 (15)	1.9 (14)
C40	63.4 (18)	46.0 (16)	47.3 (16)	-4.1 (13)	-1.4 (14)	-1.1 (14)
C43	43 (9)	38 (5)	48 (5)	-8 (3)	5 (6)	-1 (6)
C94	71 (2)	62 (2)	81 (3)	10 (2)	18 (2)	11.2 (19)
C13	60 (2)	69 (2)	57.3 (19)	2.7 (17)	-9.1 (16)	4.9 (17)
C78	64 (2)	77 (3)	53.4 (18)	6.5 (18)	8.2 (16)	16.7 (18)
C27	94 (3)	51 (2)	64 (2)	-5.2 (17)	21 (2)	-18.1 (19)
C15	67 (2)	87 (3)	54 (2)	-8.2 (19)	-0.9 (17)	-7 (2)
C4	69 (2)	61 (2)	72 (2)	8.1 (18)	20.2 (19)	-0.7 (18)
C18	68 (2)	59 (2)	52.9 (18)	2.9 (15)	-8.5 (15)	-1.0 (17)
C23	115 (3)	48.0 (19)	44.9 (17)	6.2 (14)	-8 (2)	-3 (2)
C38	104 (3)	42.0 (17)	66 (2)	-3.0 (16)	-1 (2)	8.5 (19)
C73	76 (2)	91 (3)	57 (2)	17 (2)	8.8 (19)	25 (2)
C81	65 (2)	81 (3)	53.8 (19)	-9.7 (18)	10.3 (16)	-1.6 (19)
C77	64 (2)	88 (3)	46.2 (17)	5.3 (17)	7.5 (15)	13 (2)
C5	71 (2)	69 (2)	69 (2)	18.2 (19)	18.3 (19)	6.2 (19)
C37	97 (3)	52 (2)	56 (2)	6.8 (15)	-4 (2)	7 (2)
C66	86 (3)	81 (3)	59 (2)	15 (2)	14 (2)	33 (2)
C28	116 (3)	44.1 (17)	46.7 (17)	2.4 (13)	11 (2)	-19 (2)
C34	88 (3)	60 (2)	45.3 (17)	4.5 (15)	-9.2 (17)	5.7 (19)
C85	67 (2)	54 (2)	68 (2)	12.4 (17)	1.9 (17)	2.2 (16)
C63	108 (3)	56 (2)	68 (2)	7.4 (18)	9 (2)	29 (2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C93	82 (3)	83 (3)	99 (4)	17 (3)	32 (3)	5 (3)
C10	67 (2)	107 (4)	55 (2)	20 (2)	-9.0 (18)	-1 (2)
C33	78 (2)	61 (2)	41.4 (15)	-5.3 (14)	-4.9 (15)	7.6 (18)
C59	147 (5)	49 (2)	44.2 (18)	-4.8 (15)	-2 (2)	23 (3)
C90	64 (2)	56 (2)	84 (3)	21.7 (19)	10.5 (19)	6.9 (17)
C86	72 (2)	73 (3)	71 (2)	16 (2)	-2.4 (19)	-8 (2)
C14	67 (2)	98 (3)	53 (2)	-2 (2)	0.1 (17)	-10 (2)
C79	58 (2)	131 (5)	59 (2)	5 (3)	2.9 (17)	-7 (3)
C89	63 (2)	94 (4)	118 (4)	44 (3)	-1 (3)	5 (2)
C80	70 (2)	107 (4)	51 (2)	-5 (2)	5.8 (18)	-11 (2)
C9	73 (2)	97 (3)	59 (2)	26 (2)	2.3 (19)	6 (2)
C76	63 (2)	123 (4)	54 (2)	15 (2)	7.4 (17)	14 (2)
C60	130 (4)	48 (2)	62 (2)	1.8 (17)	1 (2)	23 (2)
C55B	168 (19)	49 (5)	40 (5)	-4 (4)	-12 (10)	18 (11)
C74	78 (3)	133 (5)	77 (3)	38 (3)	8 (2)	35 (3)
C56	184 (7)	60 (3)	73 (3)	-8 (2)	-25 (4)	-21 (4)
C84	87 (3)	68 (3)	107 (4)	-15 (3)	17 (3)	-15 (2)
C42	134 (4)	55 (2)	67 (2)	-21.5 (19)	-22 (3)	5 (3)
C75	65 (3)	156 (6)	73 (3)	34 (3)	8 (2)	23 (3)
C201	126 (5)	74 (3)	89 (3)	12 (3)	6 (3)	17 (3)
C54B	167 (17)	60 (6)	44 (6)	-16 (4)	-21 (8)	22 (9)
C87	77 (3)	128 (5)	86 (3)	30 (3)	-14 (3)	-24 (3)
C1	66 (3)	122 (5)	94 (3)	-3 (3)	15 (2)	-31 (3)
C88	60 (2)	136 (5)	103 (4)	37 (4)	-9 (2)	-5 (3)
C61	134 (5)	53 (2)	108 (4)	5 (3)	-19 (4)	8 (3)
C206	166 (8)	89 (4)	95 (4)	-7 (3)	28 (5)	-41 (5)
C202	99 (5)	187 (9)	112 (5)	-32 (6)	-17 (4)	9 (5)
C205	111 (5)	123 (6)	146 (7)	3 (5)	-19 (5)	-35 (5)
C30	79 (3)	126 (5)	131 (5)	25 (4)	-2 (3)	-43 (4)
C62	149 (6)	61 (3)	112 (4)	5 (3)	-24 (4)	-9 (3)
C96	94 (3)	98 (4)	86 (3)	-14 (3)	-14 (3)	-10 (3)
C91	68 (3)	135 (6)	129 (6)	36 (5)	22 (3)	10 (3)
C57B	180 (20)	72 (8)	107 (16)	14 (9)	-65 (15)	-36 (14)
C92	80 (3)	119 (5)	137 (6)	13 (4)	43 (4)	10 (3)
C53B	206 (18)	59 (6)	52 (7)	6 (5)	-43 (10)	-20 (8)
C204	109 (5)	134 (6)	140 (7)	8 (6)	5 (5)	26 (5)
C203	156 (8)	146 (8)	118 (6)	-19 (5)	7 (6)	29 (6)
C58B	250 (30)	79 (7)	79 (10)	27 (7)	-67 (14)	-78 (12)
C72	73 (5)	73 (5)	70 (5)	37 (5)	14 (4)	21 (4)
C207	310 (17)	285 (16)	149 (8)	115 (10)	126 (11)	228 (15)
C70	98 (6)	64 (5)	58 (4)	22 (4)	11 (4)	26 (5)
C67	88 (6)	86 (6)	51 (4)	16 (4)	9 (4)	25 (5)
C71	75 (5)	66 (5)	66 (5)	23 (4)	7 (4)	17 (4)
C64	114 (7)	60 (5)	56 (4)	13 (3)	10 (4)	27 (5)
C65	107 (7)	74 (6)	64 (5)	19 (4)	17 (5)	37 (5)
C69	86 (6)	64 (5)	79 (6)	17 (5)	5 (5)	19 (4)
C68	85 (6)	57 (5)	83 (6)	21 (4)	19 (5)	22 (4)
C97	101 (15)	62 (8)	109 (16)	-17 (9)	34 (10)	-14 (9)
C99	93 (7)	116 (10)	109 (9)	-27 (7)	49 (7)	-43 (7)
C101	106 (9)	121 (11)	117 (10)	-47 (8)	64 (8)	-52 (8)
C98	108 (9)	103 (9)	100 (8)	-15 (7)	47 (7)	-34 (7)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C102	95 (8)	87 (7)	101 (8)	-11 (6)	48 (7)	-22 (7)
C48	127 (8)	39 (4)	66 (5)	-15 (3)	-17 (5)	23 (4)
C47	136 (9)	49 (4)	69 (5)	-14 (4)	-40 (6)	22 (5)
C45	74 (4)	41 (3)	57 (4)	-6 (3)	-11 (3)	1 (3)
C44	77 (5)	42 (3)	55 (4)	-5 (3)	-15 (3)	4 (3)
O52	171 (11)	81 (6)	62 (6)	16 (4)	-40 (6)	-23 (7)
C50	146 (15)	156 (17)	169 (19)	110 (16)	-50 (14)	-42 (13)
O51	233 (16)	59 (5)	56 (5)	21 (4)	-55 (7)	-51 (7)
C49	280 (30)	79 (8)	111 (11)	32 (7)	-107 (15)	-74 (12)
C236	110 (12)	110 (15)	69 (10)	-17 (9)	-22 (8)	43 (10)
C241	111 (7)	108 (8)	76 (6)	-8 (6)	-23 (5)	48 (6)
C240	113 (8)	121 (9)	85 (7)	-14 (7)	-22 (6)	36 (7)
C239	109 (8)	139 (10)	89 (7)	-22 (7)	-19 (7)	25 (8)
C238	110 (9)	150 (11)	86 (8)	-29 (8)	-20 (7)	23 (9)
C237	113 (8)	142 (10)	84 (8)	-27 (8)	-19 (7)	33 (9)
C242	149 (14)	148 (16)	135 (15)	10 (14)	2 (13)	29 (13)
C235	148 (15)	148 (16)	107 (15)	10 (14)	1 (14)	20 (15)
C232	116 (8)	122 (9)	101 (8)	-9 (8)	-21 (7)	46 (8)
C231	116 (9)	115 (9)	91 (8)	5 (8)	-13 (8)	58 (8)
C230	113 (9)	101 (9)	59 (7)	-9 (7)	-14 (7)	50 (8)
C229	116 (8)	112 (9)	80 (7)	-8 (7)	-23 (7)	37 (8)
C234	114 (8)	123 (9)	86 (7)	-4 (7)	-23 (7)	41 (7)
C233	122 (7)	134 (9)	93 (7)	-18 (7)	-24 (6)	37 (7)
C214	74 (13)	180 (30)	460 (60)	110 (40)	80 (20)	54 (15)
C212	60 (9)	134 (16)	240 (20)	21 (17)	23 (12)	32 (9)
C213	84 (12)	160 (20)	250 (20)	-3 (19)	-25 (16)	35 (12)
C208	116 (14)	116 (16)	178 (19)	-21 (13)	-30 (12)	54 (11)
C209	93 (11)	147 (17)	133 (12)	14 (13)	-14 (10)	16 (11)
C210	67 (7)	76 (9)	131 (11)	-3 (8)	7 (8)	21 (6)
C211	69 (8)	137 (15)	155 (17)	26 (12)	39 (9)	54 (8)
C2	140 (20)	360 (40)	115 (16)	0 (20)	-10 (13)	160 (30)
C29	250 (30)	400 (40)	200 (20)	100 (20)	60 (20)	220 (30)
C41	280 (30)	410 (40)	210 (20)	90 (30)	60 (20)	230 (30)
C51	310 (40)	410 (50)	220 (20)	110 (30)	70 (20)	240 (30)
C54	300 (40)	400 (50)	190 (20)	140 (30)	70 (20)	240 (30)
C53	280 (30)	410 (40)	170 (20)	140 (30)	100 (20)	200 (30)
C52	260 (30)	400 (40)	160 (20)	150 (30)	70 (20)	210 (30)
C221	180 (20)	75 (11)	160 (18)	1 (12)	100 (18)	36 (13)
C217	200 (20)	210 (20)	184 (18)	58 (18)	78 (18)	51 (18)
C216	210 (20)	230 (30)	240 (20)	60 (20)	100 (20)	30 (20)
C215	200 (30)	220 (30)	240 (20)	50 (20)	70 (20)	40 (20)
C220	190 (30)	180 (20)	240 (20)	70 (20)	40 (20)	88 (19)
C219	160 (20)	160 (20)	202 (19)	52 (18)	38 (19)	106 (16)
C218	200 (20)	180 (20)	191 (19)	55 (19)	37 (19)	107 (17)
C100	88 (11)	118 (16)	76 (9)	-40 (9)	41 (8)	-41 (10)
C46	58 (14)	52 (6)	78 (9)	-9 (5)	-7 (9)	4 (9)
C248	162 (11)	100 (8)	59 (5)	-13 (5)	-2 (6)	12 (8)
C247	174 (14)	195 (17)	184 (17)	84 (14)	28 (13)	-2 (14)
C246	226 (16)	249 (18)	203 (19)	42 (16)	-17 (16)	4 (15)
C245	181 (13)	210 (14)	73 (7)	40 (9)	31 (8)	84 (11)
C244	280 (20)	215 (17)	165 (16)	-3 (14)	-26 (18)	72 (17)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C243	270 (20)	77 (7)	77 (7)	27 (5)	-54 (10)	-24 (10)
C54A	122 (16)	28 (6)	26 (6)	-5 (4)	-3 (7)	-4 (7)
C53A	170 (20)	54 (9)	38 (7)	-11 (6)	-5 (9)	-26 (10)
C58A	150 (20)	150 (30)	55 (10)	-27 (13)	11 (12)	-93 (19)
C57A	140 (30)	100 (20)	64 (10)	-4 (11)	-10 (15)	-50 (20)
C55A	98 (13)	48 (10)	47 (8)	-15 (6)	0 (8)	-7 (10)

Table 4 Bond Lengths for req157-1.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O41	C32	1.367 (4)	C89	C91	1.401 (9)
O41	C42	1.387 (5)	C76	C75	1.414 (8)
O2	C3	1.360 (5)	C60	C61	1.439 (10)
O2	C1	1.424 (5)	C55B	C56	1.24 (3)
O83	C81	1.365 (6)	C55B	C54B	1.42 (3)
O83	C84	1.431 (6)	C74	C75	1.377 (10)
O29	C26	1.372 (5)	C56	C62	1.400 (10)
O29	C30	1.427 (6)	C56	C57B	1.55 (4)
O95	C86	1.379 (6)	C56	C57A	1.30 (5)
O95	C96	1.394 (7)	C56	C55A	1.68 (3)
C3	C8	1.383 (5)	C201	C206	1.371 (12)
C3	C4	1.418 (6)	C201	C202	1.367 (11)
C16	C17	1.394 (6)	C201	C207	1.463 (12)
C16	C19	1.471 (6)	C54B	C54B ²	1.97 (7)
C16	C15	1.384 (6)	C54B	C53B	1.36 (3)
C31	C25	1.500 (5)	C87	C88	1.354 (9)
C31	C36	1.424 (5)	C61	C62	1.333 (10)
C31	C32	1.377 (5)	C206	C205	1.310 (14)
C17	C18	1.389 (6)	C202	C203	1.383 (13)
C25	C21	1.416 (5)	C205	C204	1.408 (14)
C25	C26	1.391 (5)	C91	C92	1.358 (12)
C36	C35	1.423 (5)	C57B	C58B	1.36 (3)
C36	C40	1.411 (5)	C53B	C58B	1.39 (3)
C11	C12	1.373 (6)	C53B	O52	1.351 (16)
C11	C13	1.482 (6)	C204	C203	1.402 (15)
C11	C10	1.424 (6)	C72	C71	1.391 (13)
C20	C21	1.411 (5)	C70	C67	1.406 (16)
C20	C19	1.372 (5)	C64	C65	1.390 (16)
C32	C33	1.420 (5)	C69	C68	1.366 (15)
C21	C22	1.428 (5)	C97	C98	1.47 (3)
C26	C27	1.402 (6)	C97	C102	1.47 (3)
C19	C24	1.442 (5)	C99	C98	1.34 (2)
C35	C37	1.421 (6)	C99	C100	1.40 (3)
C35	C34	1.414 (5)	C101	C102	1.40 (2)
C6	C7	1.425 (5)	C101	C100	1.34 (3)
C6	C5	1.398 (6)	C48	C47	1.402 (12)
C6	C9	1.420 (7)	C47	C46	1.56 (3)
C82	C81	1.369 (6)	C45	C44	1.376 (10)
C82	C77	1.418 (6)	C45	C46	1.20 (4)
C82	C85	1.491 (6)	O52	C50	1.40 (2)
C22	C23	1.427 (6)	O51	C49	1.397 (15)
C22	C28	1.407 (6)	O51	C53A	1.35 (3)
C7	C12	1.411 (5)	C236	C241	1.3900
C7	C8	1.424 (5)	C236	C237	1.3900
C24	C23	1.325 (7)	C236	C242	1.522 (17)
C39	C40	1.375 (5)	C241	C240	1.3900
C39	C43	1.47 (3)	C240	C239	1.3900
C39	C38	1.422 (6)	C239	C238	1.3900
C8	C8 ¹	1.502 (7)	C238	C237	1.3900
C43	C48	1.42 (3)	C235	C232	1.49 (3)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C43	C44	1.43 (3)	C232	C231	1.3900
C94	C93	1.370 (7)	C232	C233	1.3900
C94	C90	1.418 (7)	C231	C230	1.3900
C13	C18	1.398 (6)	C230	C229	1.3900
C13	C14	1.403 (6)	C229	C234	1.3900
C78	C73	1.372 (6)	C234	C233	1.3900
C78	C77	1.423 (7)	C214	C212	1.4990
C27	C28	1.353 (7)	C212	C213	1.3936
C15	C14	1.390 (7)	C212	C211	1.3921
C4	C5	1.351 (7)	C213	C208	1.3881
C38	C37	1.356 (6)	C208	C209	1.3892
C73	C66	1.475 (8)	C209	C210	1.3842
C73	C74	1.395 (8)	C210	C211	1.3880
C81	C80	1.411 (7)	C2	C29	1.5017
C77	C76	1.412 (6)	C29	C41	1.3920
C66	C72	1.454 (13)	C29	C52	1.3913
C66	C67	1.480 (9)	C41	C51	1.3857
C66	C65	1.332 (10)	C51	C54	1.3871
C66	C68	1.377 (11)	C54	C53	1.3871
C34	C33	1.359 (6)	C53	C52	1.3859
C85	C90	1.425 (6)	C221	C217	1.4976
C85	C86	1.366 (7)	C217	C216	1.3933
C63	C60	1.490 (8)	C217	C218	1.3942
C63	C70	1.366 (13)	C216	C215	1.3849
C63	C71	1.297 (9)	C215	C220	1.3880
C63	C64	1.447 (13)	C220	C219	1.3870
C63	C69	1.449 (10)	C219	C218	1.3857
C93	C92	1.434 (11)	C248	C247	1.767 (15)
C93	C97	1.35 (3)	C247	C246	1.765 (16)
C10	C9	1.340 (7)	C246	C245	1.812 (14)
C59	C60	1.374 (6)	C245	C244	1.794 (14)
C59	C55B	1.58 (3)	C244	C243	1.790 (15)
C59	C55A	1.29 (4)	C54A	C54A ²	1.05 (5)
C90	C89	1.412 (7)	C54A	C53A	1.33 (3)
C86	C87	1.413 (7)	C54A	C55A	1.43 (5)
C79	C80	1.344 (9)	C53A	C58A	1.47 (5)
C79	C76	1.419 (9)	C58A	C57A	1.31 (6)
C89	C88	1.419 (10)			

¹+X,2-Y,1-Z; ²2-X,+Y,3/2-Z

Table 5 Bond Angles for req157-1.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C32	O41	C42	117.7 (3)	C79	C80	C81	120.0 (5)
C3	O2	C1	117.6 (4)	C10	C9	C6	122.5 (4)
C81	O83	C84	119.8 (4)	C77	C76	C79	117.4 (5)
C26	O29	C30	117.5 (4)	C77	C76	C75	119.6 (5)
C86	O95	C96	118.6 (4)	C75	C76	C79	123.0 (5)
O2	C3	C8	116.7 (3)	C59	C60	C63	119.3 (6)
O2	C3	C4	122.9 (4)	C59	C60	C61	119.3 (6)
C8	C3	C4	120.4 (4)	C61	C60	C63	121.4 (4)
C17	C16	C19	120.3 (4)	C56	C55B	C59	121.6 (16)
C15	C16	C17	118.4 (4)	C56	C55B	C54B	120 (2)
C15	C16	C19	121.3 (4)	C54B	C55B	C59	117.7 (18)
C36	C31	C25	120.2 (3)	C75	C74	C73	120.4 (5)
C32	C31	C25	120.5 (3)	C55B	C56	C62	120.4 (13)
C32	C31	C36	119.3 (3)	C55B	C56	C57B	122.3 (16)
C18	C17	C16	120.6 (4)	C62	C56	C57B	116.3 (14)
C21	C25	C31	120.9 (3)	C62	C56	C55A	116.9 (15)
C26	C25	C31	121.0 (3)	C57A	C56	C62	133 (3)
C26	C25	C21	118.1 (3)	C57A	C56	C55A	108 (3)
C35	C36	C31	119.8 (3)	C74	C75	C76	120.6 (5)
C40	C36	C31	121.9 (3)	C206	C201	C207	118.2 (10)
C40	C36	C35	118.3 (3)	C202	C201	C206	117.7 (7)
C12	C11	C13	120.5 (3)	C202	C201	C207	124.1 (11)
C12	C11	C10	118.6 (4)	C53B	C54B	C55B	120.5 (18)
C10	C11	C13	120.9 (4)	C88	C87	C86	118.8 (6)
C19	C20	C21	121.9 (3)	C87	C88	C89	121.8 (5)
O41	C32	C31	117.2 (3)	C62	C61	C60	120.7 (6)
O41	C32	C33	122.0 (3)	C205	C206	C201	123.2 (7)
C31	C32	C33	120.8 (3)	C201	C202	C203	120.9 (8)
C25	C21	C22	120.0 (3)	C206	C205	C204	121.6 (8)
C20	C21	C25	122.0 (3)	C61	C62	C56	122.3 (8)
C20	C21	C22	118.0 (3)	C92	C91	C89	121.2 (6)
O29	C26	C25	115.8 (3)	C58B	C57B	C56	114 (2)
O29	C26	C27	122.7 (4)	C91	C92	C93	121.1 (6)
C25	C26	C27	121.5 (4)	C54B	C53B	C58B	120.8 (13)
C20	C19	C16	121.6 (3)	O52	C53B	C54B	122.1 (18)
C20	C19	C24	118.7 (4)	O52	C53B	C58B	116.6 (19)
C24	C19	C16	119.7 (3)	C203	C204	C205	116.0 (8)
C37	C35	C36	119.0 (3)	C202	C203	C204	120.5 (9)
C34	C35	C36	118.6 (3)	C57B	C58B	C53B	121.2 (18)
C34	C35	C37	122.4 (3)	C71	C72	C66	125.9 (7)
C5	C6	C7	118.6 (4)	C63	C70	C67	116.6 (7)
C5	C6	C9	123.5 (4)	C70	C67	C66	123.8 (9)
C9	C6	C7	117.9 (4)	C63	C71	C72	117.4 (9)
C81	C82	C77	119.4 (4)	C65	C64	C63	126.3 (8)
C81	C82	C85	120.9 (4)	C66	C65	C64	116.5 (9)
C77	C82	C85	119.7 (4)	C68	C69	C63	124.4 (9)
C23	C22	C21	119.0 (4)	C69	C68	C66	118.4 (8)
C28	C22	C21	118.9 (4)	C93	C97	C98	125.2 (18)
C28	C22	C23	122.0 (3)	C93	C97	C102	123.2 (19)
C12	C7	C6	118.3 (4)	C98	C97	C102	110 (2)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C12	C7	C8	122.0 (3)	C98	C99	C100	122.2 (14)
C8	C7	C6	119.7 (3)	C100	C101	C102	119.6 (16)
C11	C12	C7	122.3 (3)	C99	C98	C97	123.4 (16)
C23	C24	C19	120.9 (4)	C101	C102	C97	124.4 (14)
C40	C39	C43	121.1 (12)	C47	C48	C43	122.9 (13)
C40	C39	C38	118.6 (3)	C48	C47	C46	114.0 (15)
C38	C39	C43	119.8 (12)	C46	C45	C44	124.6 (18)
C3	C8	C7	119.1 (3)	C45	C44	C43	121.7 (12)
C3	C8	C8 ¹	119.9 (3)	C53B	O52	C50	121.7 (16)
C7	C8	C8 ¹	120.9 (3)	C53A	O51	C49	119.6 (13)
C39	C40	C36	122.1 (3)	C241	C236	C237	120.0
C48	C43	C39	122 (2)	C241	C236	C242	116.6 (14)
C48	C43	C44	114.1 (18)	C237	C236	C242	115.7 (14)
C44	C43	C39	120.7 (18)	C236	C241	C240	120.0
C93	C94	C90	122.3 (5)	C239	C240	C241	120.0
C18	C13	C11	120.7 (4)	C238	C239	C240	120.0
C18	C13	C14	117.6 (4)	C239	C238	C237	120.0
C14	C13	C11	121.7 (4)	C238	C237	C236	120.0
C73	C78	C77	121.6 (4)	C231	C232	C235	120.9 (18)
C28	C27	C26	120.6 (4)	C231	C232	C233	120.0
C16	C15	C14	121.5 (4)	C233	C232	C235	115.1 (18)
C5	C4	C3	120.3 (4)	C230	C231	C232	120.0
C17	C18	C13	121.4 (4)	C231	C230	C229	120.0
C24	C23	C22	121.4 (3)	C234	C229	C230	120.0
C37	C38	C39	121.0 (3)	C229	C234	C233	120.0
C78	C73	C66	119.7 (4)	C234	C233	C232	120.0
C78	C73	C74	119.8 (5)	C213	C212	C214	121.0
C74	C73	C66	120.4 (5)	C211	C212	C214	120.9
O83	C81	C82	116.8 (4)	C211	C212	C213	118.1
O83	C81	C80	122.5 (4)	C208	C213	C212	121.1
C82	C81	C80	120.7 (5)	C213	C208	C209	119.9
C82	C77	C78	121.8 (4)	C210	C209	C208	119.6
C76	C77	C82	120.3 (5)	C209	C210	C211	120.2
C76	C77	C78	117.9 (4)	C210	C211	C212	121.0
C4	C5	C6	121.8 (4)	C41	C29	C2	120.9
C38	C37	C35	120.9 (4)	C52	C29	C2	120.9
C73	C66	C67	123.7 (6)	C52	C29	C41	118.2
C72	C66	C73	126.7 (5)	C51	C41	C29	121.03 (6)
C72	C66	C67	109.6 (7)	C41	C51	C54	120.1
C65	C66	C73	117.7 (7)	C53	C54	C51	119.4
C65	C66	C68	124.1 (8)	C52	C53	C54	120.12 (5)
C68	C66	C73	118.2 (5)	C53	C52	C29	121.0
C27	C28	C22	120.7 (3)	C216	C217	C221	121.1
C33	C34	C35	121.2 (3)	C216	C217	C218	117.9
C90	C85	C82	119.6 (4)	C218	C217	C221	121.0
C86	C85	C82	121.4 (4)	C215	C216	C217	121.2
C86	C85	C90	118.9 (4)	C216	C215	C220	120.1
C70	C63	C60	116.0 (5)	C219	C220	C215	119.4
C71	C63	C60	117.3 (7)	C218	C219	C220	120.2
C71	C63	C70	126.5 (7)	C219	C218	C217	121.1

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C64	C63	C60	125.7 (5)	C101	C100	C99	120 (2)
C64	C63	C69	109.8 (7)	C45	C46	C47	120 (3)
C69	C63	C60	124.3 (6)	C246	C247	C248	128.2 (14)
C94	C93	C92	117.7 (6)	C247	C246	C245	122.1 (10)
C97	C93	C94	126.4 (14)	C244	C245	C246	120.7 (8)
C97	C93	C92	115.8 (14)	C243	C244	C245	120.9 (10)
C9	C10	C11	120.3 (4)	C54A ²	C54A	C53A	108 (2)
C34	C33	C32	120.2 (3)	C54A ²	C54A	C55A	129.2 (18)
C60	C59	C55B	114.6 (11)	C53A	C54A	C55A	120 (2)
C55A	C59	C60	128.6 (18)	O51	C53A	C54A ²	90.0 (19)
C94	C90	C85	121.8 (4)	O51	C53A	C58A	120 (3)
C89	C90	C94	118.5 (5)	C54A	C53A	O51	120 (2)
C89	C90	C85	119.6 (5)	C54A	C53A	C54A ²	31.0 (14)
O95	C86	C87	121.5 (5)	C54A	C53A	C58A	119 (2)
C85	C86	O95	116.2 (4)	C58A	C53A	C54A ²	146 (2)
C85	C86	C87	122.3 (5)	C57A	C58A	C53A	121 (3)
C15	C14	C13	120.6 (4)	C56	C57A	C58A	131 (4)
C80	C79	C76	122.1 (4)	C59	C55A	C56	112 (3)
C90	C89	C88	118.6 (5)	C59	C55A	C54A	129 (3)
C91	C89	C90	119.3 (6)	C54A	C55A	C56	119 (2)
C91	C89	C88	122.1 (6)				

¹+X,2-Y,1-Z; ²2-X,+Y,3/2-Z

Table 6 Torsion Angles for req157-1.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
O41 C32	C33	C34		177.1 (4)	C90	C85	C86	C87	-0.4 (7)
O2 C3	C8	C7		-178.4 (3)	C90	C89	C88	C87	0.4 (10)
O2 C3	C8	C8 ¹		-0.1 (6)	C90	C89	C91	C92	-1.3 (11)
O2 C3	C4	C5		178.2 (4)	C86	C85	C90	C94	177.6 (4)
O83 C81	C80	C79		-177.9 (4)	C86	C85	C90	C89	1.0 (6)
O29 C26	C27	C28		177.0 (4)	C86	C87	C88	C89	0.2 (11)
O95 C86	C87	C88		-179.9 (6)	C14	C13	C18	C17	0.8 (6)
C3 C4	C5	C6		1.2 (7)	C79	C76	C75	C74	176.6 (6)
C16 C17	C18	C13		-0.6 (6)	C89	C91	C92	C93	0.3 (12)
C16 C19	C24	C23		179.3 (4)	C80	C79	C76	C77	0.8 (7)
C16 C15	C14	C13		0.0 (7)	C80	C79	C76	C75	-178.3 (5)
C31 C25	C21	C20		5.0 (5)	C9	C6	C7	C12	2.2 (6)
C31 C25	C21	C22		-174.0 (3)	C9	C6	C7	C8	-178.0 (4)
C31 C25	C26	O29		-2.3 (5)	C9	C6	C5	C4	177.8 (5)
C31 C25	C26	C27		175.8 (3)	C76	C79	C80	C81	-3.1 (7)
C31 C36	C35	C37		178.1 (4)	C60	C63	C70	C67	178.7 (7)
C31 C36	C35	C34		-1.5 (6)	C60	C63	C71	C72	-178.5 (7)
C31 C36	C40	C39		-176.4 (4)	C60	C63	C64	C65	-177.7 (8)
C31 C32	C33	C34		-1.0 (6)	C60	C63	C69	C68	177.0 (9)
C17 C16	C19	C20		-137.8 (4)	C60	C59	C55B	C56	11 (2)
C17 C16	C19	C24		41.9 (5)	C60	C59	C55B	C54B	-175.0 (12)
C17 C16	C15	C14		0.1 (7)	C60	C59	C55A	C56	-8 (3)
C25 C31	C36	C35		-177.8 (3)	C60	C59	C55A	C54A	178.1 (19)
C25 C31	C36	C40		1.0 (5)	C60	C61	C62	C56	0.9 (11)
C25 C31	C32	O41		0.9 (5)	C55B	C59	C60	C63	174.4 (10)
C25 C31	C32	C33		179.1 (4)	C55B	C59	C60	C61	-3.8 (11)
C25 C21	C22	C23		176.1 (4)	C55B	C56	C62	C61	6.0 (17)
C25 C21	C22	C28		-2.7 (5)	C55B	C56	C57B	C58B	-8 (3)
C25 C26	C27	C28		-1.0 (6)	C55B	C54B	C53B	C58B	-1 (3)
C36 C31	C25	C21		66.9 (5)	C55B	C54B	C53B	O52	-172 (2)
C36 C31	C25	C26		-110.7 (4)	C74	C73	C66	C72	-151.6 (7)
C36 C31	C32	O41		-178.5 (3)	C74	C73	C66	C67	30.8 (8)
C36 C31	C32	C33		-0.3 (5)	C74	C73	C66	C65	-30.5 (9)
C36 C35	C37	C38		-1.0 (7)	C74	C73	C66	C68	151.8 (7)
C36 C35	C34	C33		0.2 (7)	C56	C55B	C54B	C54B ²	168 (2)
C11 C13	C18	C17		-179.1 (4)	C56	C55B	C54B	C53B	-1 (3)
C11 C13	C14	C15		179.4 (4)	C56	C57B	C58B	C53B	6 (4)
C11 C10	C9	C6		0.5 (8)	C84	O83	C81	C82	175.1 (4)
C20 C21	C22	C23		-2.9 (5)	C84	O83	C81	C80	-3.8 (6)
C20 C21	C22	C28		178.3 (4)	C42	O41	C32	C31	-166.0 (4)
C20 C19	C24	C23		-1.0 (6)	C42	O41	C32	C33	15.8 (6)
C32 C31	C25	C21		-112.5 (4)	C201	C206	C205	C204	-1.1 (14)
C32 C31	C25	C26		69.9 (5)	C201	C202	C203	C204	4.2 (17)
C32 C31	C36	C35		1.6 (5)	C54B	C55B	C56	C62	174.3 (13)
C32 C31	C36	C40		-179.6 (3)	C54B	C55B	C56	C57B	6 (3)
C21 C25	C26	O29		179.9 (3)	C54B ²	C54B	C53B	C58B	-168.9 (19)
C21 C25	C26	C27		-1.9 (5)	C54B ²	C54B	C53B	O52	20 (3)
C21 C20	C19	C16		178.1 (3)	C54B	C53B	C58B	C57B	-2 (3)
C21 C20	C19	C24		-1.6 (5)	C54B	C53B	O52	C50	-176 (2)

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C21	C22	C23	C24	0.4 (6)	C1	O2	C3	C8	-161.8 (5)
C21	C22	C28	C27	-0.2 (6)	C1	O2	C3	C4	20.0 (6)
C26	C25	C21	C20	-177.3 (3)	C88	C89	C91	C92	177.3 (7)
C26	C25	C21	C22	3.8 (5)	C206	C201	C202	C203	-0.6 (14)
C26	C27	C28	C22	2.1 (7)	C206	C205	C204	C203	4.5 (14)
C19	C16	C17	C18	177.8 (4)	C202	C201	C206	C205	-1.0 (12)
C19	C16	C15	C14	-177.5 (4)	C205	C204	C203	C202	-6.0 (16)
C19	C20	C21	C25	-175.5 (3)	C30	O29	C26	C25	172.2 (5)
C19	C20	C21	C22	3.5 (5)	C30	O29	C26	C27	-5.8 (7)
C19	C24	C23	C22	1.5 (7)	C62	C56	C57B	C58B	-176.9 (18)
C35	C36	C40	C39	2.5 (6)	C62	C56	C57A	C58A	173 (3)
C35	C34	C33	C32	1.1 (7)	C62	C56	C55A	C59	7 (3)
C6	C7	C12	C11	-0.5 (6)	C62	C56	C55A	C54A	-178.8 (18)
C6	C7	C8	C3	-0.9 (5)	C96	O95	C86	C85	149.8 (5)
C6	C7	C8	C8 ¹	-179.1 (4)	C96	O95	C86	C87	-30.4 (8)
C82	C81	C80	C79	3.2 (6)	C91	C89	C88	C87	-178.2 (7)
C82	C77	C76	C79	1.6 (6)	C57B	C56	C62	C61	175.3 (16)
C82	C77	C76	C75	-179.3 (5)	C92	C93	C97	C98	38 (3)
C82	C85	C90	C94	0.5 (6)	C92	C93	C97	C102	-156.6 (16)
C82	C85	C90	C89	-176.0 (4)	C58B	C53B	O52	C50	13 (3)
C82	C85	C86	O95	-3.7 (6)	C72	C66	C67	C70	-0.5 (11)
C82	C85	C86	C87	176.6 (5)	C207	C201	C206	C205	179.3 (9)
C7	C6	C5	C4	-2.2 (6)	C207	C201	C202	C203	179.2 (11)
C7	C6	C9	C10	-2.3 (7)	C70	C63	C60	C59	-29.1 (7)
C12	C11	C13	C18	-41.0 (6)	C70	C63	C60	C61	149.1 (6)
C12	C11	C13	C14	139.2 (5)	C70	C63	C71	C72	6.7 (13)
C12	C11	C10	C9	1.2 (7)	C67	C66	C72	C71	0.8 (12)
C12	C7	C8	C3	179.0 (4)	C71	C63	C60	C59	155.6 (6)
C12	C7	C8	C8 ¹	0.7 (6)	C71	C63	C60	C61	-26.2 (8)
C39	C43	C48	C47	174.7 (14)	C71	C63	C70	C67	-6.5 (12)
C39	C43	C44	C45	-176.1 (13)	C64	C63	C60	C59	35.0 (8)
C39	C38	C37	C35	1.1 (8)	C64	C63	C60	C61	-146.9 (7)
C8	C3	C4	C5	0.1 (6)	C64	C63	C69	C68	-8.5 (13)
C8	C7	C12	C11	179.7 (4)	C65	C66	C68	C69	0.9 (14)
C40	C36	C35	C37	-0.8 (6)	C69	C63	C60	C59	-151.4 (7)
C40	C36	C35	C34	179.6 (4)	C69	C63	C60	C61	26.8 (9)
C40	C39	C43	C48	-20 (2)	C69	C63	C64	C65	7.9 (12)
C40	C39	C43	C44	139.3 (16)	C68	C66	C65	C64	-1.6 (13)
C40	C39	C38	C37	0.5 (7)	C97	C93	C92	C91	-177.2 (12)
C43	C39	C40	C36	170.0 (10)	C98	C97	C102	C101	1 (2)
C43	C39	C38	C37	-171.9 (11)	C98	C99	C100	C101	6 (4)
C43	C48	C47	C46	-11 (2)	C102	C97	C98	C99	2 (3)
C94	C93	C92	C91	1.0 (11)	C102	C101	C100	C99	-3 (3)
C94	C93	C97	C98	-140.5 (19)	C48	C43	C44	C45	-16 (2)
C94	C93	C97	C102	25 (3)	C48	C47	C46	C45	9 (3)
C94	C90	C89	C88	-177.6 (5)	C44	C43	C48	C47	15 (3)
C94	C90	C89	C91	1.0 (8)	C44	C45	C46	C47	-11 (3)
C13	C11	C12	C7	177.3 (4)	O52	C53B	C58B	C57B	170 (3)
C13	C11	C10	C9	-177.3 (5)	O51	C53A	C58A	C57A	171 (3)
C78	C73	C66	C72	29.3 (8)	C49	O51	C53A	C54A	-154 (2)

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C78	C73	C66	C67	-148.3 (6)	C49	O51	C53A	C54A ²	-161 (2)
C78	C73	C66	C65	150.4 (6)	C49	O51	C53A	C58A	36 (4)
C78	C73	C66	C68	-27.3 (8)	C236	C241	C240	C239	0.0
C78	C73	C74	C75	3.3 (9)	C241	C236	C237	C238	0.0
C78	C77	C76	C79	-176.8 (4)	C241	C240	C239	C238	0.0
C78	C77	C76	C75	2.3 (7)	C240	C239	C238	C237	0.0
C15	C16	C17	C18	0.2 (6)	C239	C238	C237	C236	0.0
C15	C16	C19	C20	39.8 (6)	C237	C236	C241	C240	0.0
C15	C16	C19	C24	-140.4 (4)	C242	C236	C241	C240	-148 (2)
C4	C3	C8	C7	-0.2 (6)	C242	C236	C237	C238	148 (2)
C4	C3	C8	C8 ¹	178.0 (4)	C235	C232	C231	C230	156 (2)
C18	C13	C14	C15	-0.5 (7)	C235	C232	C233	C234	-158 (2)
C23	C22	C28	C27	-179.0 (4)	C232	C231	C230	C229	0.0
C38	C39	C40	C36	-2.3 (6)	C231	C232	C233	C234	0.0
C38	C39	C43	C48	152.6 (15)	C231	C230	C229	C234	0.0
C38	C39	C43	C44	-48 (2)	C230	C229	C234	C233	0.0
C73	C78	C77	C82	-177.8 (4)	C229	C234	C233	C232	0.0
C73	C78	C77	C76	0.6 (6)	C233	C232	C231	C230	0.0
C73	C66	C72	C71	-177.1 (8)	C214	C212	C213	C208	-178.6
C73	C66	C67	C70	177.4 (7)	C214	C212	C211	C210	178.5
C73	C66	C65	C64	-179.2 (7)	C212	C213	C208	C209	0.0
C73	C66	C68	C69	178.5 (8)	C213	C212	C211	C210	-0.3
C73	C74	C75	C76	-0.4 (10)	C213	C208	C209	C210	-0.1
C81	C82	C77	C78	176.8 (4)	C208	C209	C210	C211	0.0
C81	C82	C77	C76	-1.5 (6)	C209	C210	C211	C212	0.2
C81	C82	C85	C90	-102.8 (4)	C211	C212	C213	C208	0.2
C81	C82	C85	C86	80.2 (5)	C2	C29	C41	C51	-178.5
C77	C82	C81	O83	-179.8 (4)	C2	C29	C52	C53	178.5
C77	C82	C81	C80	-0.8 (6)	C29	C41	C51	C54	-0.1
C77	C82	C85	C90	76.9 (5)	C41	C29	C52	C53	-0.3
C77	C82	C85	C86	-100.1 (5)	C41	C51	C54	C53	-0.1
C77	C78	C73	C66	175.7 (4)	C51	C54	C53	C52	0.1
C77	C78	C73	C74	-3.4 (7)	C54	C53	C52	C29	0.1
C77	C76	C75	C74	-2.4 (9)	C52	C29	C41	C51	0.3
C5	C6	C7	C12	-177.8 (4)	C221	C217	C216	C215	-178.5
C5	C6	C7	C8	2.1 (6)	C221	C217	C218	C219	178.5
C5	C6	C9	C10	177.7 (5)	C217	C216	C215	C220	-0.1
C37	C35	C34	C33	-179.4 (5)	C216	C217	C218	C219	-0.3
C66	C73	C74	C75	-175.8 (5)	C216	C215	C220	C219	0.0
C66	C72	C71	C63	-3.6 (14)	C215	C220	C219	C218	0.0
C28	C22	C23	C24	179.2 (4)	C220	C219	C218	C217	0.2
C34	C35	C37	C38	178.6 (5)	C218	C217	C216	C215	0.2
C85	C82	C81	O83	-0.1 (6)	C100	C99	C98	C97	-5 (3)
C85	C82	C81	C80	178.9 (4)	C100	C101	C102	C97	0 (3)
C85	C82	C77	C78	-2.9 (6)	C46	C45	C44	C43	15 (2)
C85	C82	C77	C76	178.8 (4)	C248	C247	C246	C245	-174.9 (19)
C85	C90	C89	C88	-1.0 (8)	C247	C246	C245	C244	8 (4)
C85	C90	C89	C91	177.6 (5)	C246	C245	C244	C243	-42 (4)
C85	C86	C87	C88	-0.2 (10)	C54A ²	C54A	C53A	O51	-13 (3)
C63	C60	C61	C62	-179.4 (6)	C54A ²	C54A	C53A	C58A	157 (3)

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
C63	C70	C67	C66	3.0 (13)	C54A ²	C54A	C55A	C59	27 (6)
C63	C64	C65	C66	-3.4 (14)	C54A ²	C54A	C55A	C56	-146 (5)
C63	C69	C68	C66	4.8 (16)	C54A ²	C53A	C58A	C57A	22 (5)
C93	C94	C90	C85	-176.2 (4)	C54A	C53A	C58A	C57A	1 (4)
C93	C94	C90	C89	0.3 (7)	C53A	C54A	C55A	C59	-175 (2)
C93	C97	C98	C99	169 (2)	C53A	C54A	C55A	C56	12 (3)
C93	C97	C102	C101	-166.6 (19)	C53A	C58A	C57A	C56	-5 (5)
C10	C11	C12	C7	-1.2 (6)	C57A	C56	C62	C61	-164 (3)
C10	C11	C13	C18	137.5 (5)	C57A	C56	C55A	C59	172 (2)
C10	C11	C13	C14	-42.4 (6)	C57A	C56	C55A	C54A	-14 (3)
C59	C60	C61	C62	-1.2 (9)	C55A	C59	C60	C63	-175.7 (19)
C59	C55B	C56	C62	-12 (3)	C55A	C59	C60	C61	6 (2)
C59	C55B	C56	C57B	179.8 (17)	C55A	C56	C62	C61	-3.7 (16)
C59	C55B	C54B	C54B ²	-6 (2)	C55A	C56	C57A	C58A	11 (5)
C59	C55B	C54B	C53B	-175.5 (13)	C55A	C54A	C53A	O51	-175 (3)
C90	C94	C93	C92	-1.3 (8)	C55A	C54A	C53A	C54A ²	-162 (4)
C90	C94	C93	C97	176.7 (12)	C55A	C54A	C53A	C58A	-5 (3)
C90	C85	C86	O95	179.3 (4)					

¹+X,2-Y,1-Z; ²2-X,+Y,3/2-Z

**Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and
Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for req157-1.**

Atom	x	y	z	U(eq)
H17	12407.13	11267.13	4926.64	71
H20	13603.58	11910.69	5738.79	62
H12	10167.34	10559.22	5151.07	67
H24	12762.45	12313.56	4852.51	78
H40	15030.9	11436.05	5470	63
H94	10705.38	13696.98	6658.62	85
H78	10762.59	12425.65	6314.59	78
H27	15798.2	13525.62	5278.11	84
H15	12322.92	11877.55	5850	83
H4	8129.27	8739.8	5535.94	81
H18	11442.45	10611.06	5030.67	72
H23	13698.65	12948.84	4745.92	83
H38	15071.61	9776.26	5906.81	85
H5	9031.6	8862.93	5910.6	84
H37	15004.82	10228.67	6407.62	82
H28	14879.67	13415.39	4907.4	83
H34	14877.16	11175.61	6746.36	78
H10	11029.31	10117.27	6024.36	92
H33	14783.58	12222.46	6784.36	72
H59A	10340.37	9472.89	7182.37	96
H59	10330.69	9552.05	7196.75	96
H14	11364.24	11217.33	5959.14	88
H79	13344.81	13466.39	6414.66	100
H80	12868.88	14314.76	6172.89	91
H9	10123.28	9432.99	6110.57	91
H74	12440	11578.24	6752.32	115
H84A	12366.28	14916.59	5735.96	131
H84B	12154.19	15124.84	6095.92	131
H84C	11648.01	15311.48	5796.46	131
H42A	14761.92	13751	6573.83	128
H42B	15298.12	13213.7	6683.81	128
H42C	14447.65	13160.51	6755.58	128
H75	13192.38	12400.89	6637.26	118
H87	9646.43	13209.87	5381.92	116
H1A	7003.44	9004.07	4872.33	141
H1B	7078.81	9263.81	5233.81	141
H1C	7422.65	8613.83	5142.13	141
H88	8720.24	13359.66	5746.98	119
H61	8638.31	10305.31	6720.34	118
H206	7750.59	11191.28	5613.55	140
H202	8759.42	12009.28	6352.45	159
H205	6675.45	11525.25	5783.59	152
H30A	16788.9	13118.7	5540.99	168
H30B	16958.05	13243.51	5916.03	168
H30C	16464.93	13713.04	5715.67	168
H62	7890.72	9540.53	6877.96	129
H96A	10633.8	13042.72	5081.72	139
H96B	10758.11	12465.64	5314.35	139
H96C	11434.38	12780.12	5137.11	139

Atom	x	y	z	U(eq)
H91	8300.99	13574.79	6306.64	133
H57B	7545.64	8612.54	7184.51	143
H92	8549.06	13743.45	6844.23	134
H204	6562.24	12089.44	6273.77	153
H203	7657.84	12406.89	6527.5	168
H58B	7972.47	7812.26	7512.85	162
H72	10277.57	11438.06	6276.84	86
H20A	8933.39	11075.21	5634.93	373
H20B	9367.31	11652.14	5774.79	373
H20C	9273.11	11050.12	5991.97	373
H70	10692.57	10391.85	7242.54	88
H67	11522.57	11153.02	7083.13	90
H71	9484.91	10686.66	6454.93	83
H64	11032.91	10008.96	6769.08	92
H65	11815.37	10804.35	6640.95	98
H69	9342.6	11187.89	6779.85	92
H68	10128.67	11973.21	6663.77	90
H99	9114.18	13361.74	7850.77	127
H101	11001.16	14223.93	7695.16	137
H98	8860.15	13319.99	7317.03	125
H102	10737.86	14275.49	7144.51	113
H48	14487.29	10954.97	5068.93	93
H47	14431.7	10462.75	4554.68	102
H45	15667.81	9099.07	4917.19	69
H44	15767.89	9599.64	5403.37	70
H50A	8470.9	7079.63	7680.83	235
H50B	8308.29	7404.96	8021.02	235
H50C	8961.04	6925.68	7990.67	235
H49A	9395.03	6766.69	7836.3	237
H49B	9619.15	6784.11	7461.31	237
H49C	8830.27	7008.62	7570.86	237
H241	6697.84	10506.4	6900.37	118
H240	5583.61	10396.86	7165.68	128
H237	7543.74	11302.38	7703.94	136
H24O	8141.09	11443.56	7206.16	216
H24P	7968.58	11004.98	6904.89	216
H24Q	7498.55	11611.65	6960.88	216
H23A	7922.74	11270	7494.34	202
H23B	8291.05	10883.87	7208.48	202
H23C	8026.98	11570.81	7143.39	202
H231	7326.51	10989.93	6670.33	129
H230	6400.11	10296.92	6545.48	109
H229	5716.72	9853.07	6961.99	123
H234	5959.71	10102.24	7503.34	130
H233	6886.1	10795.25	7628.19	140
H21A	13348.23	10386.78	6451.43	355
H21B	13353.02	9941.9	6142.96	355
H21C	12734.73	10451.41	6178.98	355
H213	12953.02	9910.54	6929.99	195
H208	12248.21	9198.63	7209.11	164
H209	11441.75	8567.34	6924.68	149

Atom	x	y	z	U(eq)
H210	11346.68	8656.97	6361.58	110
H211	12050.19	9370.56	6083.66	145
H2A	13342.26	10828.35	6304.25	307
H2B	13236.07	10260.84	6063.37	307
H2C	12601.53	10754.06	6105.87	307
H41	13252.84	10564.58	6854.3	362
H51	12789.26	9974.54	7276.23	373
H54	11929.92	9212.52	7169.52	358
H53	11537.31	9050.27	6636.5	346
H52	12002.41	9641.4	6215.27	326
H22A	11781.21	9244.96	7109.78	207
H22B	12571.63	9362.79	7257.35	207
H22C	11997.31	9910.93	7239.47	207
H216	13236.89	10299.92	6946.43	273
H215	13643.41	10576.17	6432.9	261
H220	13106	10151.89	5969.96	244
H219	12157.73	9448.52	6027.9	208
H218	11753.33	9172.23	6542.05	229
H24A	11459.4	12656.6	7946.43	160
H24B	11579.29	11962.26	8058.01	160
H24C	11729.04	12156.43	7689.66	160
H24D	10227.02	12168.89	7976.04	221
H24E	10374.94	12360.68	7612.2	221
H24F	10222.93	11056.35	7822.88	271
H24G	10440.59	11221.1	7460.47	271
H24H	9198.56	11074.63	7311.41	186
H24I	8966.02	11004.06	7680.93	186
H24J	8739.11	12134.77	7274.95	264
H24K	8126.45	11799.88	7480.06	264
H24L	8322.59	12868.49	7724.93	213
H24M	8542.08	12381.07	7997.65	213
H24N	9158.91	12718.24	7791.14	213
H58A	8317.98	7695.06	7402.94	141
H57A	7868.09	8449.79	7124.88	121

Table 8 Atomic Occupancy for req157-1.

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
C43	0.5	H59A	0.63 (5)	H59	0.37 (5)
C55B	0.63 (5)	C54B	0.63 (5)	C57B	0.63 (5)
H57B	0.63 (5)	C53B	0.63 (5)	C58B	0.63 (5)
H58B	0.63 (5)	C72	0.495 (9)	H72	0.495 (9)
C70	0.495 (9)	H70	0.495 (9)	C67	0.495 (9)
H67	0.495 (9)	C71	0.495 (9)	H71	0.495 (9)
C64	0.505 (9)	H64	0.505 (9)	C65	0.505 (9)
H65	0.505 (9)	C69	0.505 (9)	H69	0.505 (9)
C68	0.505 (9)	H68	0.505 (9)	C97	0.5
C99	0.5	H99	0.5	C101	0.5
H101	0.5	C98	0.5	H98	0.5
C102	0.5	H102	0.5	C48	0.5
H48	0.5	C47	0.5	H47	0.5
C45	0.5	H45	0.5	C44	0.5
H44	0.5	O52	0.49 (2)	C50	0.49 (2)
H50A	0.49 (2)	H50B	0.49 (2)	H50C	0.49 (2)
O51	0.51 (2)	C49	0.51 (2)	H49A	0.51 (2)
H49B	0.51 (2)	H49C	0.51 (2)	C236	0.25
C241	0.25	H241	0.25	C240	0.25
H240	0.25	C239	0.25	C238	0.25
C237	0.25	H237	0.25	C242	0.25
H240O	0.25	H24P	0.25	H24Q	0.25
C235	0.25	H23A	0.25	H23B	0.25
H23C	0.25	C232	0.25	C231	0.25
H231	0.25	C230	0.25	H230	0.25
C229	0.25	H229	0.25	C234	0.25
H234	0.25	C233	0.25	H233	0.25
C214	0.3333	H21A	0.3333	H21B	0.3333
H21C	0.3333	C212	0.3333	C213	0.3333
H213	0.3333	C208	0.3333	H208	0.3333
C209	0.3333	H209	0.3333	C210	0.3333
H210	0.3333	C211	0.3333	H211	0.3333
C2	0.3333	H2A	0.3333	H2B	0.3333
H2C	0.3333	C29	0.3333	C41	0.3333
H41	0.3333	C51	0.3333	H51	0.3333
C54	0.3333	H54	0.3333	C53	0.3333
H53	0.3333	C52	0.3333	H52	0.3333
C221	0.3333	H22A	0.3333	H22B	0.3333
H22C	0.3333	C217	0.3333	C216	0.3333
H216	0.3333	C215	0.3333	H215	0.3333
C220	0.3333	H220	0.3333	C219	0.3333
H219	0.3333	C218	0.3333	H218	0.3333
C100	0.5	C46	0.5	C248	0.5
H24A	0.5	H24B	0.5	H24C	0.5
C247	0.5	H24D	0.5	H24E	0.5
C246	0.5	H24F	0.5	H24G	0.5
C245	0.5	H24H	0.5	H24I	0.5
C244	0.5	H24J	0.5	H24K	0.5
C243	0.5	H24L	0.5	H24M	0.5
H24N	0.5	C54A	0.37 (5)	C53A	0.37 (5)

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
C58A	0.37 (5)	H58A	0.37 (5)	C57A	0.37 (5)
H57A	0.37 (5)	C55A	0.37 (5)		

Experimental

Single crystals of C₂₀₉H₁₇₄O₁₂ [req157-1] were []. A suitable crystal was selected and [] on a **Rigaku XtaLAB PRO** diffractometer. The crystal was kept at 103.15 K during data collection. Using Olex2 [1], the structure was solved with the SHELXD [2] structure solution program using Dual Space and refined with the SHELXL [3] refinement package using Least Squares minimisation.

1. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), J. Appl. Cryst. 42, 339-341.
2. Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.
3. Sheldrick, G.M. (2015). Acta Cryst. C71, 3-8.

Crystal structure determination of [req157-1]

Crystal Data for C₂₀₉H₁₇₄O₁₂ (*M* = 2877.47 g/mol): orthorhombic, space group C222₁ (no. 20), *a* = 18.44220(10) Å, *b* = 21.8454(2) Å, *c* = 41.2164(3) Å, *V* = 16605.2(2) Å³, *Z* = 4, *T* = 103.15 K, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 0.543 mm⁻¹, *D*_{calc} = 1.151 g/cm³, 131586 reflections measured (6.628° ≤ 2 θ ≤ 147.59°), 16561 unique (*R*_{int} = 0.0380, *R*_{sigma} = 0.0202) which were used in all calculations. The final *R*₁ was 0.0760 (*I* > 2 σ (*I*)) and *wR*₂ was 0.2276 (all data).

Refinement model description

Number of restraints - 721, number of constraints - unknown.

Details:

1. Fixed Uiso
At 1.2 times of:
All C(H) groups, All C(H,H) groups
At 1.5 times of:
All C(H,H,H) groups
2. Restrained distances
C242-C236
1.506 with sigma of 0.02
C242-C237
2.509 with sigma of 0.02
C242-C241
2.509 with sigma of 0.02
C236-C240 ≈ C232-C230
with sigma of 0.04
C245-C247 ≈ C246-C248 ≈ C243-C245 ≈ C244-C246
with sigma of 0.01
C243-C244 ≈ C244-C245 ≈ C245-C246 ≈ C246-C247 ≈ C247-C248
with sigma of 0.01
C241-C236 ≈ C231-C232
with sigma of 0.02
C241-C240 ≈ C231-C230
with sigma of 0.02
C238-C240 ≈ C234-C230
with sigma of 0.04
C239-C238 ≈ C229-C234
with sigma of 0.02
C239-C240 ≈ C229-C230
with sigma of 0.02
C239-C237 ≈ C229-C233
with sigma of 0.04
C238-C237 ≈ C234-C233
with sigma of 0.02
C237-C242 ≈ C233-C235
with sigma of 0.04
C237-C236 ≈ C233-C232
with sigma of 0.02
C241-C242 ≈ C231-C235
with sigma of 0.04
C236-C242 ≈ C232-C235
with sigma of 0.02
C238-C236 ≈ C234-C232
with sigma of 0.04
C241-C239 ≈ C231-C229
with sigma of 0.04
C241-C237 ≈ C231-C233
with sigma of 0.04
3. Uiso/Uanis restraints and constraints

C53 ≈ C2 ≈ C29 ≈ C41 ≈ C52 ≈ C51 ≈ C54: within 2A with
 sigma of 0.02 and sigma for terminal atoms of 0.04 within 2A
 C201 ≈ C202 ≈ C207 ≈ C205 ≈ C203 ≈ C204 ≈ C206: within
 2A with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 2A
 C221 ≈ C217 ≈ C216 ≈ C218 ≈ C215 ≈ C219 ≈ C220: within
 2A with sigma of 0.02 and sigma for terminal atoms of 0.04 within 2A
 C243 ≈ C244 ≈ C245 ≈ C246 ≈ C247 ≈ C248: within 2A with
 sigma of 0.02 and sigma for terminal atoms of 0.04 within 2A
 C209 ≈ C214 ≈ C212 ≈ C213 ≈ C211 ≈ C208 ≈ C210: within
 2A with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 2A
 C60 ≈ C59 ≈ C55B ≈ C56 ≈ C62 ≈ C61 ≈ C54B ≈ C53B
 ≈ C58B ≈ C57B ≈ O51 ≈ O52 ≈ C49 ≈ C50: within 2A with
 sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 2A
 C235 ≈ C242 ≈ C232 ≈ C231 ≈ C230 ≈ C229 ≈ C241 ≈
 C240 ≈ C234 ≈ C239 ≈ C233 ≈ C238 ≈ C237: within 2A with
 sigma of 0.01 and sigma for terminal atoms of 0.02 within 2A
 C229 ≈ C230 ≈ C231 ≈ C232 ≈ C233 ≈ C234 ≈ C235: within
 2A with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 2A
 4. Rigid body (RIGU) restraints
 C51, C2, C29, C41, C52, C53, C54
 with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004
 C221, C217, C216, C218, C215, C219, C220
 with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004
 C243, C244, C245, C246, C247, C248
 with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004
 C209, C214, C212, C213, C211, C208, C210
 with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004
 C237, C238, C240, C239, C241, C236, C242
 with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004
 5. Others
 Sof(C64)=Sof(H64)=Sof(C65)=Sof(H65)=Sof(C69)=Sof(H69)=Sof(C68)=Sof(H68)=1-
 FVAR(1)
 Sof(C72)=Sof(H72)=Sof(C70)=Sof(H70)=Sof(C67)=Sof(H67)=Sof(C71)=Sof(H71)=FVAR(1)
 Sof(O51)=Sof(C49)=Sof(H49A)=Sof(H49B)=Sof(H49C)=1-FVAR(2)
 Sof(O52)=Sof(C50)=Sof(H50A)=Sof(H50B)=Sof(H50C)=FVAR(2)
 Sof(H59A)=Sof(C55B)=Sof(C54B)=Sof(C57B)=Sof(H57B)=Sof(C53B)=Sof(C58B)=
 Sof(H58B)=1-FVAR(3)
 Sof(H59)=Sof(C54A)=Sof(C53A)=Sof(C58A)=Sof(H58A)=Sof(C57A)=Sof(H57A)=
 Sof(C55A)=FVAR(3)
 Fixed Sof: C43(0.5) C97(0.5) C99(0.5) H99(0.5) C101(0.5) H101(0.5) C98(0.5)
 H98(0.5) C102(0.5) H102(0.5) C48(0.5) H48(0.5) C47(0.5) H47(0.5) C45(0.5)
 H45(0.5) C44(0.5) H44(0.5) C236(0.25) C241(0.25) H241(0.25) C240(0.25)
 H240(0.25) C239(0.25) C238(0.25) C237(0.25) H237(0.25) C242(0.25) H240(0.25)
 H24P(0.25) H24Q(0.25) C235(0.25) H23A(0.25) H23B(0.25) H23C(0.25) C232(0.25)
 C231(0.25) H231(0.25) C230(0.25) H230(0.25) C229(0.25) H229(0.25) C234(0.25)
 H234(0.25) C233(0.25) H233(0.25) C214(0.33333) H21A(0.33333) H21B(0.33333)
 H21C(0.33333) C212(0.33333) C213(0.33333) H213(0.33333) C208(0.33333)
 H208(0.33333) C209(0.33333) H209(0.33333) C210(0.33333) H210(0.33333)
 C211(0.33333) H211(0.33333) C2(0.33333) H2A(0.33333) H2B(0.33333) H2C(0.33333)
 C29(0.33333) C41(0.33333) H41(0.33333) C51(0.33333) H51(0.33333) C54(0.33333)
 H54(0.33333) C53(0.33333) H53(0.33333) C52(0.33333) H52(0.33333) C221(0.33333)
 H22A(0.33333) H22B(0.33333) H22C(0.33333) C217(0.33333) C216(0.33333)
 H216(0.33333) C215(0.33333) H215(0.33333) C220(0.33333) H220(0.33333)
 C219(0.33333) H219(0.33333) C218(0.33333) H218(0.33333) C100(0.5) C46(0.5)
 C248(0.5) H24A(0.5) H24B(0.5) H24C(0.5) C247(0.5) H24D(0.5) H24E(0.5)
 C246(0.5) H24F(0.5) H24G(0.5) C245(0.5) H24H(0.5) H24I(0.5) C244(0.5)
 H24J(0.5) H24K(0.5) C243(0.5) H24L(0.5) H24M(0.5) H24N(0.5)
 6.a Free rotating group:
 C214(C212,C213,C208,C209,C210,C211), C2(C29,C41,C51,C54,C53,C52), C221(C217,
 C216,C215,C220,C219,C218)
 6.b Secondary CH2 refined with riding coordinates:
 C247(H24D,H24E), C246(H24F,H24G), C245(H24H,H24I), C244(H24J,H24K)
 6.c Me refined with riding coordinates:
 C207(H20A,H20B,H20C), C242(H24O,H24P,H24Q), C235(H23A,H23B,H23C), C214(H21A,
 H21B,H21C), C2(H2A,H2B,H2C), C221(H22A,H22B,H22C), C248(H24A,H24B,H24C),
 C243(H24L,H24M,H24N)
 6.d Aromatic/amide H refined with riding coordinates:
 C17(H17), C20(H20), C12(H12), C24(H24), C40(H40), C94(H94), C78(H78),
 C27(H27), C15(H15), C4(H4), C18(H18), C23(H23), C38(H38), C5(H5), C37(H37),
 C28(H28), C34(H34), C10(H10), C33(H33), C59(H59A), C59(H59), C14(H14),
 C79(H79), C80(H80), C9(H9), C74(H74), C75(H75), C87(H87), C88(H88), C61(H61),
 C206(H206), C202(H202), C205(H205), C62(H62), C91(H91), C57B(H57B), C92(H92),
 C204(H204), C203(H203), C58B(H58B), C72(H72), C70(H70), C67(H67), C71(H71),
 C64(H64), C65(H65), C69(H69), C68(H68), C99(H99), C101(H101), C98(H98),

C102(H102), C48(H48), C47(H47), C45(H45), C44(H44), C241(H241), C240(H240),
 C237(H237), C231(H231), C230(H230), C229(H229), C234(H234), C233(H233),
 C213(H213), C208(H208), C209(H209), C210(H210), C211(H211), C41(H41), C51(H51),
 C54(H54), C53(H53), C52(H52), C216(H216), C215(H215), C220(H220), C219(H219),
 C218(H218), C58A(H58A), C57A(H57A)
 6.e Fitted hexagon refined as free rotating group:
 C236(C241,C240,C239,C238,C237), C232(C231,C230,C229,C234,C233)
 6.f Idealised Me refined as rotating group:
 C84(H84A,H84B,H84C), C42(H42A,H42B,H42C), C1(H1A,H1B,H1C), C30(H30A,H30B,
 H30C), C96(H96A,H96B,H96C), C50(H50A,H50B,H50C), C49(H49A,H49B,H49C)

This report has been created with Olex2, compiled on 2021.12.09 svn.r5202d8cf for OlexSys. Please [let us know](#) if there are any errors or if you would like to have additional features.

checkCIF (basic structural check) running

checkCIF/PLATON (basic structural check)

Structure factors have been supplied for datablock(s) req157-1

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. [CIF dictionary](#)
Please wait while processing [Interpreting this report](#)

Structure factor report

Datablock: req157-1

Bond precision:	C-C = 0.0073 Å	Wavelength=1.54184
Cell:	a=18.4422(1) b=21.8454(2) c=41.2164(3)	
	alpha=90 beta=90 gamma=90	
Temperature: 103 K		
	Calculated	Reported
Volume	16605.2(2)	16605.2(2)
Space group	C 2 2 21	C 2 2 21
Hall group	C 2c 2	C 2c 2
Moiety formula	4(C84 H60 O6), 9(C7 H8), C7 H6, 4(C H3), 8(C H2)	2(C84 H60 O6), 4.5(C7 H8), 0.5(C7 H6), C6 H14
Sum formula	C418 H346 O24	C209 H174 O12
Mr	5752.91	2877.47
Dx, g cm ⁻³	1.151	1.151
Z	2	4
Mu (mm ⁻¹)	0.543	0.543
F000	6092.0	6096.0
F000'	6108.73	
h,k,lmax	22,27,51	22,26,51
Nref	16807[9020]	16561
Tmin,Tmax	0.925,0.946	0.470,1.000
Tmin'	0.925	
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.470 Tmax=1.000 AbsCorr =		
MULTI-SCAN		
Data completeness= 1.84/0.99	Theta(max)= 73.795	
R(reflections)= 0.0760(14751)	wR2(reflections)= 0.2276(16561)	
S = 1.034	Npar= 1337	

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

🟡Alert level B

[PLAT250_ALERT_2_B](#) Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 5.9 Note

🟡Alert level C

[PLAT041_ALERT_1_C](#) Calc. and Reported SumFormula Strings Differ Please Check

[PLAT068_ALERT_1_C](#) Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... Please Check

[PLAT089_ALERT_3_C](#) Poor Data / Parameter Ratio (Zmax < 18) 6.68 Note

[PLAT234_ALERT_4_C](#) Large Hirshfeld Difference C59 --C55A . 0.17 Ang.

And 2 other PLAT234 Alerts

[More ...](#)

[PLAT244_ALERT_4_C](#) Low 'Solvent' Ueq as Compared to Neighbors of C201 Check

[PLAT250_ALERT_2_C](#) Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor 3.7 Note

And 3 other PLAT250 Alerts

[More ...](#)

[PLAT260_ALERT_2_C](#) Large Average Ueq of Residue Including C201 0.141 Check

And 11 other PLAT260 Alerts

More ...

PLAT340_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds 0.00728 Ang.
PLAT601_ALERT_2_C Unit Cell Contains Solvent Accessible VOIDS of . 74 Ang**3
PLAT721_ALERT_1_C Bond Calc 1.40(6), Rep 1.38700 Dev... 0.01 Ang.
C51 -C54 1_555 1_555 # 263 Check
PLAT790_ALERT_4_C Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 1 Note
C84 H60 O6
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 28 Report
PLAT918_ALERT_3_C Reflection(s) with I(obs) much Smaller I(calc) . 7 Check

Alert level G

FORMU01_ALERT_1_G There is a discrepancy between the atom counts in the
_chemical_formula_sum and _chemical_formula_moiety. This is
usually due to the moiety formula being in the wrong format.
Atom count from _chemical_formula_sum: C209 H174 O12
Atom count from _chemical_formula_moiety: C209 H173 O12
FORMU01_ALERT_2_G There is a discrepancy between the atom counts in the
_chemical_formula_sum and the formula from the _atom_site* data.
Atom count from _chemical_formula_sum: C209 H174 O12
Atom count from the _atom_site data: C209,0035 H173,0033 O12
CELLZ01_ALERT_1_G Difference between formula and atom_site contents detected.
CELLZ01_ALERT_1_G WARNING: H atoms missing from atom site list. Is this intentional?
From the CIF: _cell_formula_units_Z 4
From the CIF: _chemical_formula_sum C209 H174 O12
TEST: Compare cell contents of formula and atom_site data

atom	Z*formula	cif sites	diff
C	836.00	835.99	0.01
H	696.00	691.99	4.01
O	48.00	48.00	0.00

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 20 Note
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... 61 Report
PLAT012_ALERT_1_G No _shelx_res_checksum Found in CIF Please Check
PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported Moiety Formula Strings Differ Please Check
PLAT045_ALERT_1_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor ... 0.5000 Check
PLAT072_ALERT_2_G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large 0.17 Report
PLAT142_ALERT_4_G s.u. on b - Axis Small or Missing 0.00020 Ang.
PLAT143_ALERT_4_G s.u. on c - Axis Small or Missing 0.00030 Ang.
PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 3 Report
PLAT176_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records 17 Report
PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records 8 Report
PLAT187_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records 5 Report
PLAT230_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff for C56 --C55A . 6.6 s.u.
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C97 Constrained at 0.5 Check

And 112 other PLAT300 Alerts

More ...

PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 1) 31% Note
PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 2) 7% Note
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 4) 100% Note

And 10 other PLAT302 Alerts

More ...

PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in (Resd 7) 3.75 Check

And 5 other PLAT304 Alerts

More ...

PLAT335_ALERT_2_G Check Large C6 Ring C-C Range C55B -C59 0.34 Ang.

And 3 other PLAT335 Alerts

More ...

PLAT380_ALERT_4_G Incorrectly? Oriented X(sp2)-Methyl Moiety C207 Check
PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H61 ..H71 . 2.08 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H65 ..H74 . 2.10 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H68 ..H78 . 2.10 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT413_ALERT_2_G Short Inter XH3 .. XHn H61 ..H24P . 2.11 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT413_ALERT_2_G Short Inter XH3 .. XHn H20C ..H71 . 2.10 Ang.
x,y,z = 1_555 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C42 ..C55A . 3.05 Ang.
1/2+x,1/2+y,z = 5_555 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C63 ..C246 . 2.90 Ang.
2-x,y,3/2-z = 3_756 Check
PLAT432_ALERT_2_G Short Inter X...Y Contact C73 ..C243 . 3.05 Ang.

2-x,y,3/2-z = 3_756 Check

PLAT722_ALERT_1_G Angle Calc 121.00, Rep 119.90 Dev... 1.10 Degree
C41 -C51 -H51 1_555 1_555 1_555 # 422 Check

PLAT773_ALERT_2_G Check long C-C Bond in CIF: C54B --C54B 1.97 Ang.

And 5 other PLAT773 Alerts

More ...

PLAT779_ALERT_4_G Suspect or Irrelevant (Bond) Angle(s) in CIF ... 31.00 Deg.
C54A -C53A -C54A 1_555 1_555 3_756 # 502 Check

PLAT789_ALERT_4_G Atoms with Negative _atom_site_disorder_group # 55 Check

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 2 Note
C84 H60 O6

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 3 Note
C7 H8

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 4 Note
C7 H8

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 5 Note
C7 H8

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 6 Note
C7 H8

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 9 Note
C H3

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 10 Note
C H2

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 11 Note
C H2

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 12 Note
C H2

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 13 Note
C H2

PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 14 Note
C H3

PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ! Info

PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 721 Note

PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 2 Note

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 50 Note

PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF 1 Note

PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 51 Note

PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 3 Info

PLAT992_ALERT_5_G Repd & Actual _reflns_number_gt Values Differ by 2 Check

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
29 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
190 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

10 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
43 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
9 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
156 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
2 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

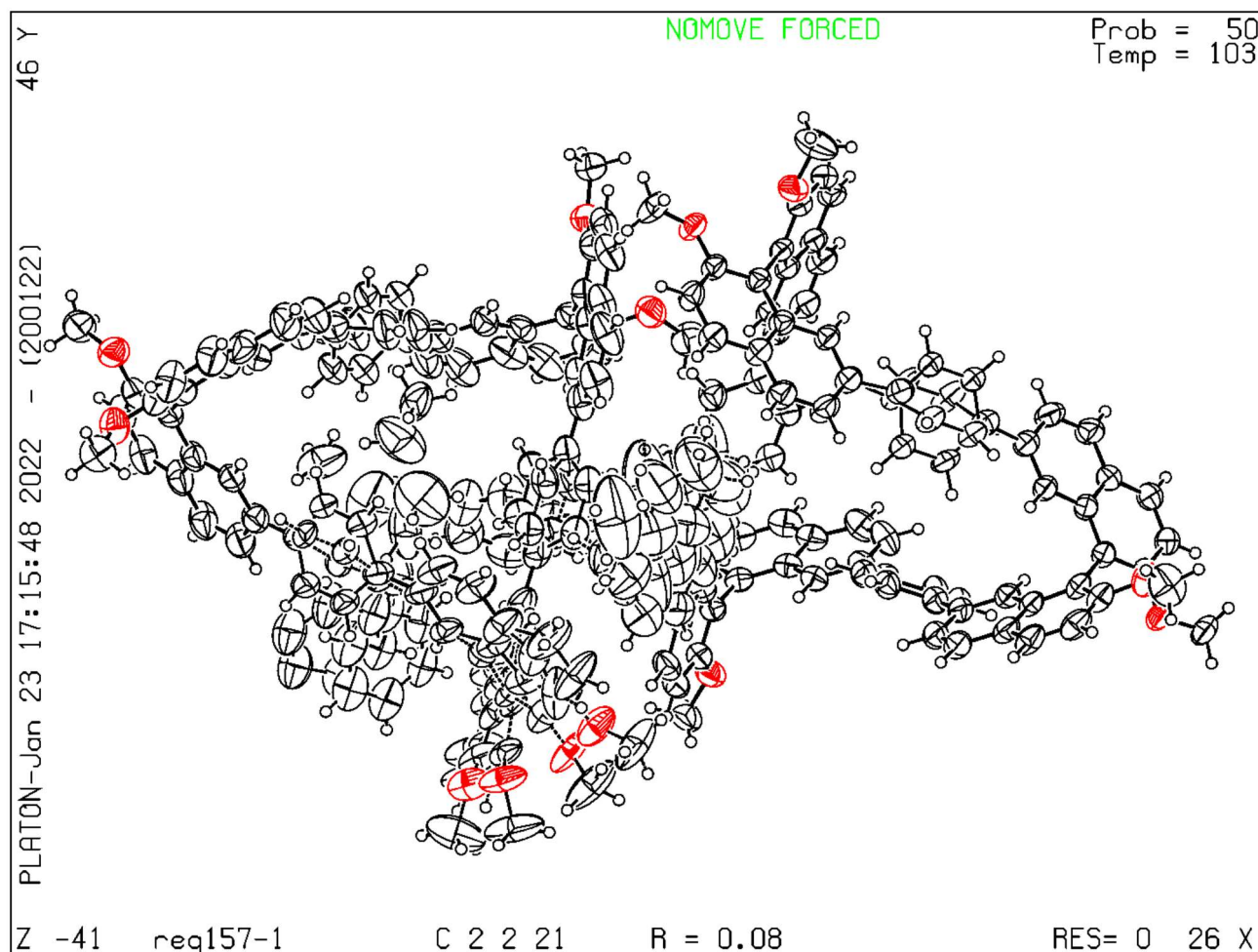
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that **full publication checks** are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

Datablock req157-1 - ellipsoid plot



[Download CIF editor \(pubCIF\) from the IUCr](#)
[Download CIF editor \(enCIFer\) from the CCDC](#)
[Test a new CIF entry](#)