

N-21

H-F 相互作用を利用した新規インターロック化合物の合成

Synthesis of Novel Interlocked Compounds Using H-F Interaction

○鞠子尚¹, 濱中康裕¹, 萩原俊紀², 星徹², 澤口孝志²*Sho Mariko¹, Yasuhiro Hamanaka¹, Toshiki Hagiwara², Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi²

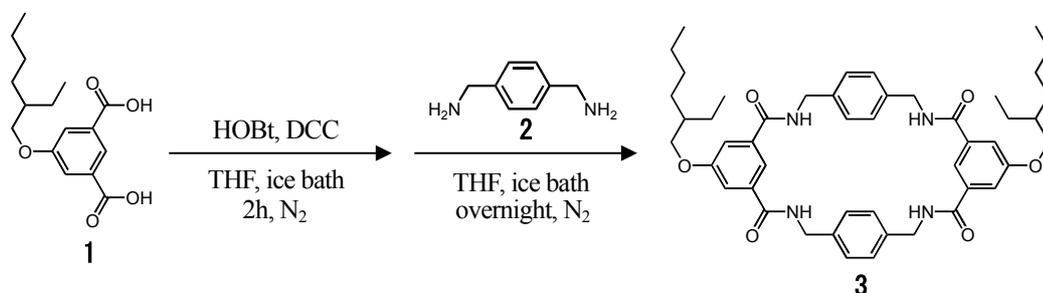
Abstract: Interlocked compounds such as catenane or rotaxane are constructed by weak bonds between the components. It is known that the free movement of the component is prevented by the weak bonds such as the hydrogen bonding. We have investigated about synthesis of the novel interlocked compound using amide hydrogen - fluorine interaction. It is expected that the compounds are transformable to low interaction interlocked compounds by reduction of the amide group after constructed the interlocked structure. In this study, we prepared novel macrocyclic amides and revealed the complex was formed between macrocyclic amides and perfluorocompounds.

1. 緒言

カテナンやロタキサンなどのインターロック化合物は、構成単位となるコンポーネント同士の水素結合などの弱い結合により形成されるが、形成後も持続するコンポーネント間の相互作用のため、化合物本来の自由度が発現できていないと考えられる。本研究室では、コンポーネント間の相互作用を抑え、本来の自由度を発現できる新規低相互作用インターロック化合物の合成を目指している。

その一環として、我々は水素—フッ素間の相互作用を利用した、新規インターロック化合物の合成を検討している。これはペルフルオロアルキル鎖のフッ素とアミド基などの活性水素による H-F 水素結合を利用した、これまでに報告のない新たなインターロック化合物であるとともに、インターロック構造形成後、カルボニル基を還元することによって、コンポーネント間の相互作用のないインターロック化合物が合成できるものと考えられる。今回は、環状アミドの合成とペルフルオロアルキル鎖との相互作用について報告する。

2. 実験

2-エチルヘキシルオキシ環状テトラアミド (3) の合成^[1]

Scheme 1. Preparation of Cyclic Tetramide (3)

2-エチルヘキシルオキシイソフタル酸 (1, 1.075 mmol) と *p*-キシリレンジアミン (2, 0.1451 g, 1.075 mmol) のアミド化反応により、黄色の粗生成物 (0.3669 g) を得た。粗生成物を DMSO に溶解し、分取薄層クロマトグラフィー (クロロホルム:メタノール=9:1) により精製を行った。収率は 15%であった。

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・教員・応化

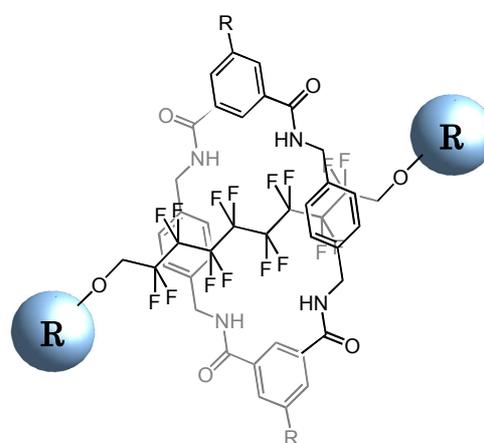


Figure 1. Interlocked Compound Using H-F Interaction

3. 結果・考察

まずはじめに、これまで当研究室でカテナンを合成する際に副生成物として得られていた環状ジアミド **4** を用い、これとドデカフルオロ-1,6-ジヨードヘキサン **5** の水素結合能について調査した。両者の混合物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、作用点であると考えられるアミド基のシグナル **d** がシフトしていることが認められたため、環状アミドとペルフルオロアルキル鎖は相互作用していることが確認できた。またケミカルシフト変化量とモル分率 X から作製した Job plot を Figure3 に示す。おおよそ 0.5 付近にピークが表れていることから、分子同士が 1:1 で錯形成していることが示唆され、水素-フッ素間相互作用を用いたインターロック化合物の合成が期待できる。そこで次に、作用点を 4 つに増やした環状テトラアミド **3** の合成を行い、さらに相互作用の調査を行った。

1 と **2** の反応で得られた成生物の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を Figure4 に示す。全てのシグナルが帰属できたことから、目的の **3** の合成が確認できた。さらに、MALDI TOF-MS 測定結果では、 $m/z=811.71$ [$\text{Mw}+\text{Na}^+$] がベースピークであった。これからも $^1\text{H-NMR}$ の結果が裏付けられる。しかし **3** の、低極性溶媒であるクロロホルムへの溶解度は 1mg/ml 程度と、かなり低いものとどまった。

合成した環状テトラアミド **3** と **5** の等モル混合物の $^1\text{H-NMR}$ を CDCl_3 溶媒中で測定した結果、**3** のアミド基のシグナルがわずかながら低磁場側にシフトした事が確認された。このことから、環成分と、軸成分間で水素結合が形成されていることが示唆された。変化量がわずかなのは、**3** の溶解性が低いためであると考えられる、今後さらに溶解性の向上が求められる。

4. 参考文献

[1] Andrew G. Johnston et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10662-10663

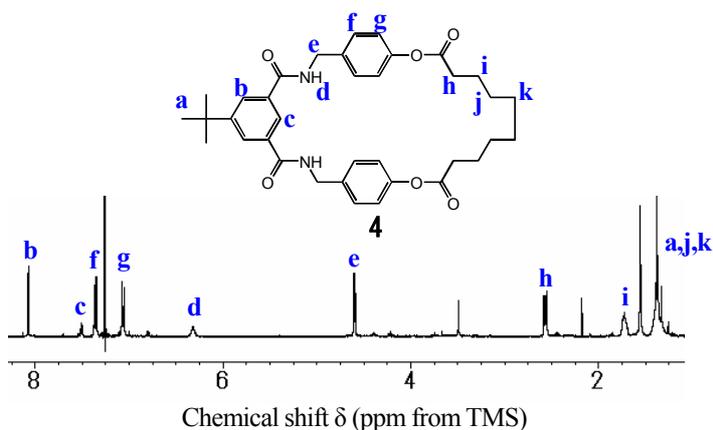


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of **4** (400MHz, CDCl_3)

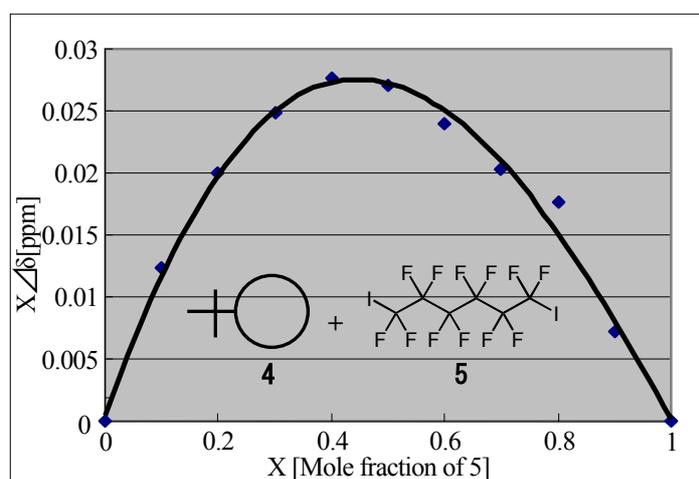


Figure 3. Job Plot of **4-5** Mixture (400MHz, CDCl_3)

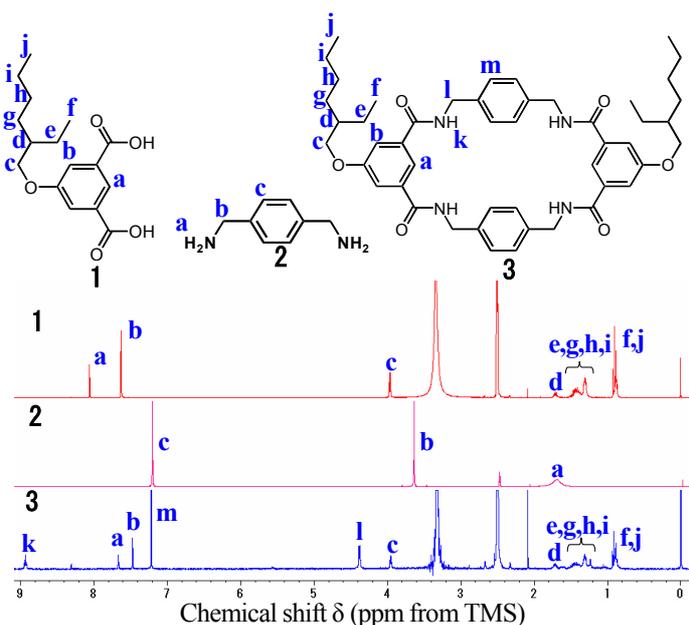


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ Spectra of **1**, **2**, and **3** (400MHz, $\text{DMSO-}d_6$)