

## アミド基の還元によるカテナンの低相互作用化

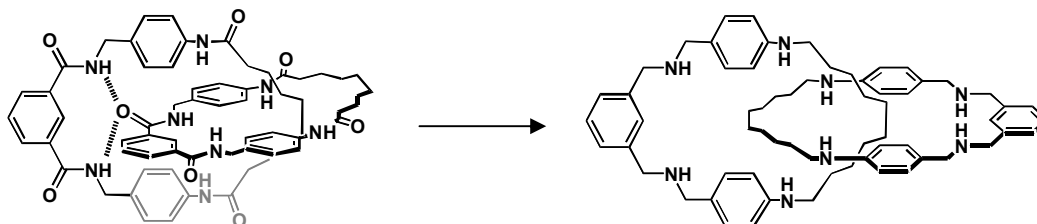
## Preparation of Low Interaction Catenanes by Reduction of Amido Groups

○土田貴士<sup>1</sup>, 萩原俊紀<sup>2</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 澤口孝志<sup>2</sup>\*Takashi Tsuchida<sup>1</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>2</sup>

Abstract: Catenanes are mechanically linked molecules consisting of two or more cyclic components. The components are interlocked each other like chain rings without any strong interaction such as covalent bonds. It is expected that the catenane has high mobility of the rings. However, in practice, free rotation is prevented by weak interactions such as hydrogen bonds between the rings. In this work, functional group transformation of amide-type catenane to break the hydrogen bonds was investigated directing toward a low interaction catenane.

## 1. 緒言

カテナンは、複数の環状分子が共有結合によらず鎖状に繋がっている分子の集合体のことであり、環が 2 つ繋がったものを [2]カテナンと呼ぶ。カテナンは環と環の間に共有結合のような強い相互作用がないため、高い運動性を持つと期待されている。本研究でも種々のアミド型 [2]カテナンを合成し、これのポリマーなどへの応用について検討をおこなってきた。しかし、このカテナンはカテナン構造の構築に環状分子間の水素結合を利用しており、カテナンの特徴の一つである高い運動性が十分に発揮されていないものと考えられている。そこで、本研究では環状分子中のアミド基を還元によってアミノ基に官能基変換し、環同士の水素結合を切断して高い運動性を有する [2]カテナンの合成を目的とした。今回はベンジルオキシ [2]カテナンの合成とモデル化合物を用いた還元条件の検討をおこなった。

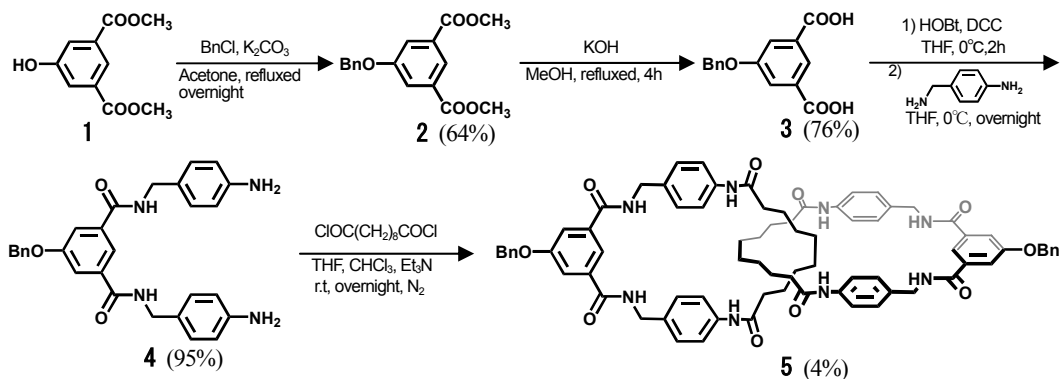


Scheme 1. Functional Group Transformation of Amide-type [2]Catenane

## 2. 実験

## 2.1 ベンジルオキシ [2]カテナン (5) の合成

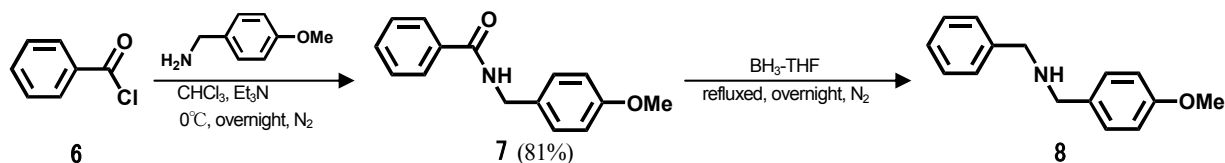
5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル (1) のエーテル化により、5-ベンジルオキシイソフタル酸ジメチル (2) を合成し、水酸化カリウムを用いた加水分解により、5-ベンジルオキシイソフタル酸 (3) を得た。さらに、3 を 4-アミノベンジルアミンとのアミド化反応によりベンジルオキシ U 字型ジアミン (4) とし、セバコイルクロリドとの環化反応によりベンジルオキシ [2]カテナン (5) を得た。



Scheme 2. Preparation of Benzyloxy[2]catenane (5)

2.2 モデル化合物 *N*-(4-メトキシベンジル)ベンズアミド(**7**)の合成と還元条件の検討<sup>[1], [2]</sup>

4-メトキシベンジルアミンと塩化ベンゾイル(**6**)とのアミド化反応により, *N*-(4-メトキシベンジル)ベンズアミド(**7**)を得た. さらに, **7**を種々の条件でボラン還元することにより還元条件の検討をおこなった.



Scheme 3. Preparation of *N*-(4-methoxybenzyl)benzamide (**7**) and Reduction by Borane

## 3. 結果・考察

ベンジルオキシ U 字型ジアミン(**4**)とベンジルオキシ[2]カテナン(**5**)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果をFigure 1に示す。**4**では4-アミノベンジルアミンのプロトン由来のシグナル(**f**, **g**, **h**, **i**)が認められ, 加えてアミド化反応によりアミド基のプロトン由来のシグナル **e** が出現した. 以上の結果より**4**の合成を確認した. 収率は95%だった.**5**では原料のセバコイルクロリドのプロトン由来のシグナル(**s**, **t**, **u**, **v**)が出現した. また, アミド化反応の進行により**4**のアミノ基のプロトン由来のシグナル **i** が消失し, 新たにアミド基のプロトン由来のシグナル **r** が出現した. さらに, MALDI-TOF-MS 測定を行ったところ **5** の分子量を観測した. 以上の結果より**5**の合成を確認した. 収率は4%だった.

次にモデル化合物**7**を用いて還元条件の検討をおこなった.**7**に対してボラン 10 当量を用いて反応をおこなったところ. 還元生成物の収率は低く, 32%にとどまった. これに対してボラン量を 56 当量としたところ収率の向上が認められた. **7**, **8**の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果をFigure 2に示す.**8**では還元反応の進行により**7**のベンゼンのプロトン由来のシグナル(**a**, **b**, **c**)とベンジル位のプロトン由来のシグナル **e** が高磁場側にシフトし, シグナル(**i**, **j**, **k**)と **n**としてそれぞれ現れた. また, アミド基のプロトン由来のシグナル **d** が消失し, 新たにアミノ基のプロトン由来のシグナル **m** とベンジル位のプロトン由来のシグナル **l** が出現した. 以上の結果より**8**の合成を確認した. 収率は82%だった. 今後この還元条件を用いてカテナンの還元反応を試みる予定である.

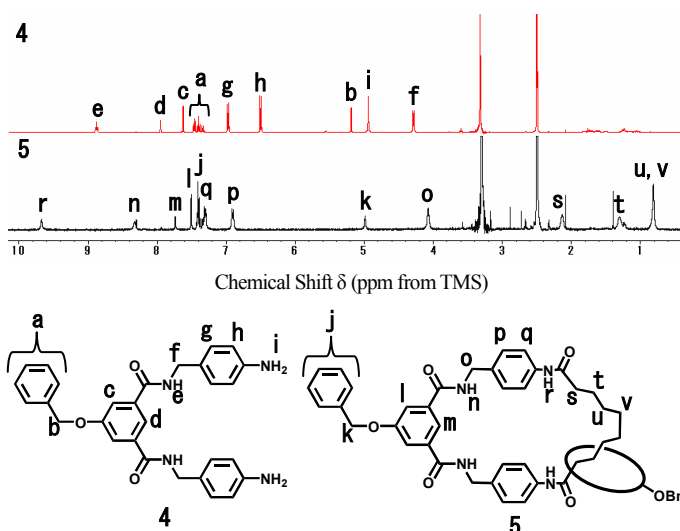


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of Benzyloxy U-shaped Diamine (**4**) and Benzyloxy[2]catenane (**5**) (400MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

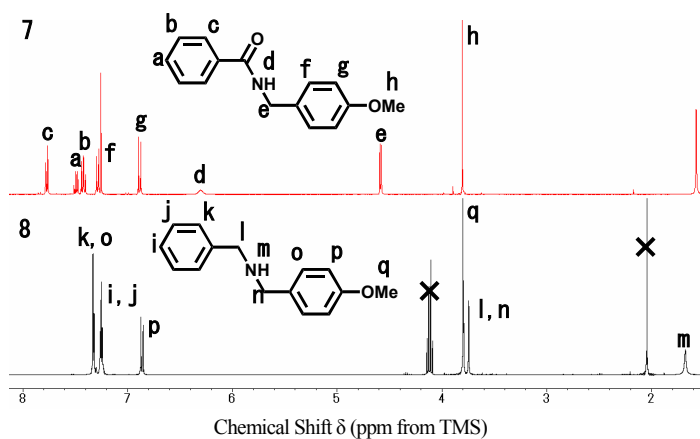


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of *N*-(4-methoxybenzyl)benzamide (**7**) and *N*-(4-methoxybenzyl)benzylamine (**8**) (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## 4. 参考文献

[1] Toshikazu Takata et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 139-147, 2001

[2] Sandra De Lamo Marin et al., *J. Org. Chem.*, 70, 25, 10592-10595, 2005