

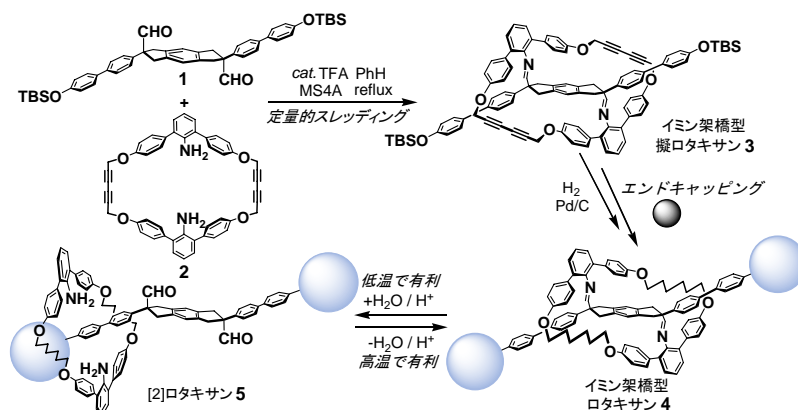
可逆なイミン結合を軸・環部の集合に利用した新規ロタキサンの構築とその運動性における温度依存特性の調査

Construction of Novel Rotaxane using Reversible Imine Bonds Between Axle and Ring and Temperature Dependence of Subunit Mobility

梅原健志、河合英敏、藤原憲秀、鈴木孝紀（北大院理）
Takeshi Umehara, Hidetoshi Kawai, Kensyu Fujiwara, Takanori Suzuki
(Graduate School of Science, Hokkaido University)

インターロック化合物の合成において、構成要素を集合させるための新しいモチーフとなるテンプレートの開発は非常に重要である。我々は3次元的な分子設計に適したヒドリンダセン分子をテンプレートとし、可逆なイミン結合形成を環成分との集合に用いたロタキサン構造の構築を検討した。この際、イミン結合は様々な構造修飾に対する耐久性を持つため集合体の効率的な構築が可能となり、さらに動的共有結合の可逆性に基づく軸・環の固定化と解離により分子の運動性を制御することが出来ると考えた。

1 とマクロサイクル **2** とのイミン結合形成はベンゼン還流脱水条件下、酸触媒を加えることで定量的に進行し、イミン架橋擬ロタキサン **3** が得られた。続いてジイン部の還元により得られた柔軟なマクロサイクルを持つ **4** を加水分解条件下に付したところ **4**、モノイミン体、[2]ロタキサン **5** の3成分が平衡状態となることが確かめられた。興味深いことに、その平衡はより低温において[2]ロタキサン側へと偏ることがわかった。これは、構成要素間の運動性がより低温で向上することを意味しており、非共有結合性相互作用で連結された他のロタキサン分子が示す低温での運動性低下とは対照的な挙動といえる。また、上記平衡混合物にエタンジチオールを作用させたところ平衡はチオアセタール側に偏り、[2]ロタキサンを単離することに成功したので併せて報告する。¹⁾



<参考文献>

(1) H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Tsuji, and T. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4281.

発表者紹介

氏名 梅原 健志 (うめはら たけし)
所属 北海道大学大学院 理学研究科
化学専攻
学年 D3
研究室 有機化学第一研究室

