

ビスアンモニウムのスペーサーに基づく 2 種類の環の競合的な擬ロタキサン形成に関する研究

(福井大院工) ○大根 正弘・内藤 順也・徳永 雄次

Competitive Specific Rotaxane Formation of Two Types of Ring Based on Bis-ammonium Spacers (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Masahiro One, Masaya Naito, Yuji Tokunaga

We reported formation of pseudorotaxanes from tetralactam **1** and secondary ammonium ions by hydrogen bonding. Especially, each pair of a bis(catechol acetamide) unit and an ammonium ion in **2a** bearing C-2 spacer bound to form the stable pseudorotaxane **1-2a**. In this study, we performed titration experiments of the tetralactam **1** and some bis-ammonium ions **2** featuring different spacers and competitive recognition experiments of **2** by **1** and crown ether (DB24C8), respectively.

Complexation of **1** and all of the bis-ammonium salts **2** proceeded, respectively, when **1** and **2** were mixed, and only **2a** preferentially formed the corresponding pseudorotaxane. NMR experiments of mixtures of **1**, DB24C8, and **2** revealed that all ammonium ions **2** preferred **1** to DB24C8 to form the corresponding complexes, respectively.

Keywords : Tetralactam; Pseudorotaxane; Hydrogen Bond

当研究室では、大環状テトララクタム **1** が第 2 級アンモニウムイオンとの水素結合によって、擬ロタキサンを形成することを見出した。特にビスアンモニウムイオン **2a** に対しては、各々のビスカテコールアセトアミドユニットが 1 個のアンモニウムイオンと結合し、高いロタキサン形成能を示している。本研究では、まずテトララクタム **1** とスペーサー長の異なるビスアンモニウムイオン **2** に対する擬ロタキサン形成を確認し、続いてクラウンエーテル (DB24C8) との共存下、競合的なアンモニウムイオン認識について検討した。

まず **1** とビスアンモニウム塩 **2** を混合し NMR 滴定実験を行ったところ、ビスアンモニウム間のスペーサー長に対応し、擬ロタキサンと対面で認識した複合体形成が観測され、**2a** のみが擬ロタキサンを優先して形成した。また、**2** に **1** 及び DB24C8 を作用したところ、2 種の環の競合的な認識が進行したものの、アンモニウム間のスペーサー長に依存せず、**2** は **1** と優先して複合体を形成した。

