

脱水縮合反応を用いたベルト型環状分子の合成

(奈良先端大先端科技¹・JST さきがけ²) ○笠原 彰真¹・林 宏暢^{1,2}・荒谷 直樹¹・山田 容子¹

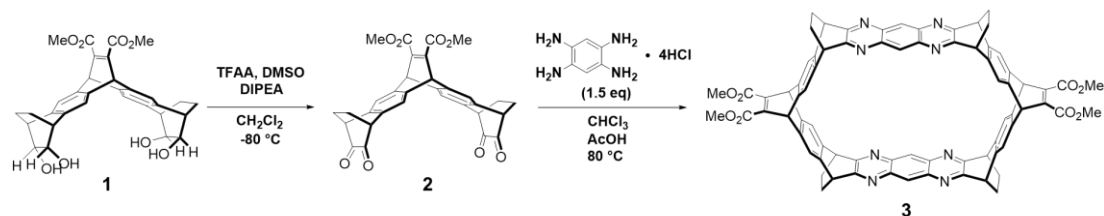
Synthesis of belt-shaped macrocycles by using dehydration condensation reaction

(¹Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency) ○Shoma Kasahara,¹ Hironobu Hayashi,^{1,2} Naoki Aratani,¹ Hiroko Yamada¹

Belt-shaped macrocycles have been regarded as important materials for molecular recognition. However, there are only a limited number of such macrocycles because of synthetic difficulty. In this study, the synthetic strategy of belt-shaped macrocycles was developed on the basis of a dehydration condensation reaction of diketone and diamine moieties. Without separation of bisdiketone isomers, the condensation reaction gave the target macrocycle in low yield. Thus, we have isolated desirable isomer from tetraol precursors, which contributes to the macrocycle formation. The structure of isomer isolated was unambiguously confirmed by single-crystal X-ray analysis. We found that this separation greatly improved the yield of cyclization product.

Keywords : Macrocycle; Dehydration condensation reaction; Single crystal structure; Cyclacene; Cyclization reaction

芳香族部位が2本の結合で連結されたベルト型環状分子は、剛直な構造を有し、分子認識などの分野において注目されている。しかしながら、収率が低いなどの合成上の難しさから、ベルト型環状分子の合成例はそれほど多くない。本研究では、通常高収率で進行するジケトンとジアミンとの脱水縮合と、折れ曲がり骨格を有する前駆体分子の組み合わせを用いて、ベルト型環状分子 **3** の合成を検討した (Scheme 1)。ビシクロ部位を両末端に有するアントラセン誘導体をオスミウム酸化して得られる化合物 **1** は、様々な立体異性体を含む複雑な混合物であったため、環化に寄与する異性体のみを分離することで、最終生成物の収率向上を目指した。カラムクロマトグラフィーによりテトラオール **1** の各異性体を分離し、それぞれの構造を単結晶 X 線構造解析を用いて同定することに成功した。このうち環化反応に寄与する化合物 **1** のスワーン酸化を行って純粋な化合物 **2** を得たのち、テトラアミンとの縮合反応を行った。その結果、異性体混合物を用いて反応を行った場合と比べて、ベルト型環状分子 **3** の収率を大きく向上することに成功した。



Scheme 1. Synthetic scheme of a belt-shaped macrocycle.