

カテコールを回転子とするかご型分子ローターの合成と溶液中の回転運動観察

(都立大院都市環境¹⁾ ○岸井 飛¹・稲垣 佑亮¹・瀬高 渉¹

Synthesis of a Catechol-diyl Bridged Macrocycle and Rotation of the Rotor in Solution
(¹Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University) ○Hyu Kishii,¹ Yusuke Inagaki,¹ Wataru Setaka¹

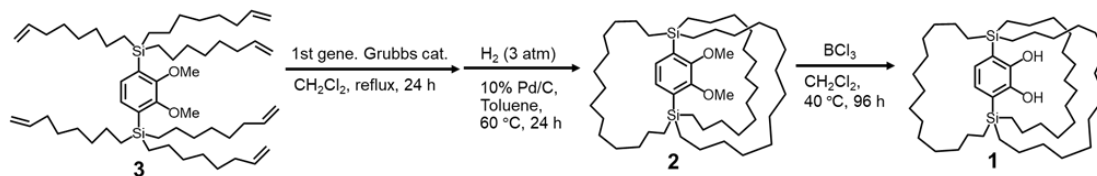
Molecules with a bridged π -system in a large cage framework are called molecular gyroscopes,¹⁾ because the π -system exhibits rotational motion inside the cage. In this study, a novel molecular gyrotop with a catechol-diyl as a rotor **1** was synthesized (**Scheme 1**). The molecular structures of **1** and the precursor **2** which has a 1,2-dimethoxybenzene-diyl rotor were clarified. The motion of the rotor of **1** in solution was compared with that of **2** by using temperature-dependent NMR spectra, and the rotation could be observed by coalescence of α -CH₂ signals of the cage. It was found that the energy barriers for rotation increased with the increasing the bulkiness of the substituents on the oxygen atoms of the rotor.

Keywords : Macrocycle Compound; Molecular Rotor; Temperature Dependent NMR; Catechol

大規模かご型アルキル骨格内に π 電子系が架橋した分子は、構造の類似性から分子ジャイロコマと呼ばれている。当研究グループでは、ナフタレン-1,4-ジイルを回転子とする誘導体において、溶液中における回転エネルギー障壁のかごサイズ依存性を明らかにしていた。¹⁾ 本研究では、カテコール-ジイルを回転子とする分子ローター**1**を新規に設計・合成し、この合成前駆体である 1,2-ジメトキシベンゼン体**2**と溶液中における π 電子系の回転運動を温度可変 NMR により比較、考察した。また結晶構造についても明らかにした。

目的化合物 **1** は、常法に従い合成した (**Scheme 1**)。 **1** および **2** の結晶中の構造を、単結晶 X 線構造解析により確認した。これらの溶液中におけるかご骨格に対する回転子の運動を、温度可変 NMR で調査した。その結果、**2** では、かご骨格に対するジメトキシフェニレンの制限回転が観察された。一方、**1** では、低温においても高温状態と同様の回転運動が観察された。以上より、回転子の立体障害を置換基の種類により調節することで、かごに対する回転のエネルギー障壁を制御することが可能であることが示された。

Scheme 1. Synthesis of compounds **1** and **2**.



1) W. Setaka, A. Koyama, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5092-5095.