

講演情報

一般ポスター発表

(A) 化学系薬学

[29P01] 構造と物性・その他

2021年3月29日(月) 09:00 ~ 18:00 [P01会場] ポスター発表会場 (オンライン)

[29P01-008S] ビフェニルを基本骨格とする環状芳香族アミドの合成及びその立体配座解析

○中 敦司¹、吉川 晶子¹、中山 拓¹、氷川 英正¹、東屋 功¹ (1. 東邦大学薬)

【目的】当研究室では、アルキルアミノ基とカルボキシ基をもつ芳香族化合物を、ジクロロトリフェニルホスホラン (Ph_3PCl_2) を用いて縮合すると、芳香環が第三級アミド基で連結された環状化合物が高い収率で得られることを見出している。この手法を用いると、立体構造が規定されたさまざまな環構造を容易に構築することができる。本研究では、新規キラル環状化合物の創製を目的として、置換基をもつビフェニル誘導体 $\mathbf{1}$ を合成し、これをモノマーとして縮合することにより環状化合物の合成を行った。この化合物は芳香環上の2つのメトキシ基の立体障害により、軸不斉に基づくキラルな配座異性体が生じることが期待される。

【方法・結果】まず1-bromo-2,5-dimethoxybenzeneと4-(methoxycarbonyl)phenylboronic acidを原料として鈴木-宮浦カップリングを行うことにより、methyl 2',5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-4-carboxylateを得た。続いて $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ により4'-を選択的にニトロ化し、接触水素還元、還元的アミノ化、加水分解を行い、化合物 $\mathbf{1}$ を合成した。得られた化合物 $\mathbf{1}$ をモノマーとして、 Ph_3PCl_2 による環化反応を行ったところ、主生成物として環状三量体 $\mathbf{2}$ が収率19.5%で得られた。 ^1H NMR解析から、この環状三量体は、2つのメトキシ基が結合しているベンゼン環部分の回転により、 C_3 対称の構造をもつシン配座と、1組のメトキシ基の位置が他の2組のメトキシ基の位置と反対にあるアンチ配座との平衡にあり、室温でアンチ配座：シン配座=2:1で存在することが分かった。これらの配座はそれぞれ軸不斉に基づく配座キラリティーをもつ。 ^1H NMRの温度変化 (DNMR) 測定を行ったところ、90°C以上でシン配座、アンチ配座のメトキシ

基のシグナルが融合した。

