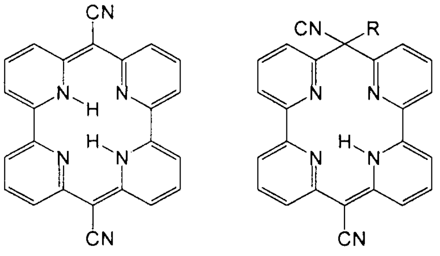
含窒素大環状化合物の互変異性に及ぼす置換基効果

The Effect of Substituent Groups to The Tautomerism of Tetraaza - macrocyclic Compounds

0230108　島岡　幸子　Sachiko　Shimaoka

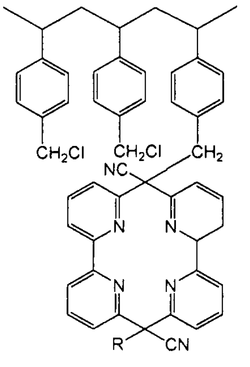
【目的】

本研究室では、すでに2,2'-ビピリジン環を含むジシアノテトラアザマクロサイクル(TAMC)1が合成され、そのモノ置換体2のような誘導体がリチウムイオンを選択的に取り込むという性質が報告された。



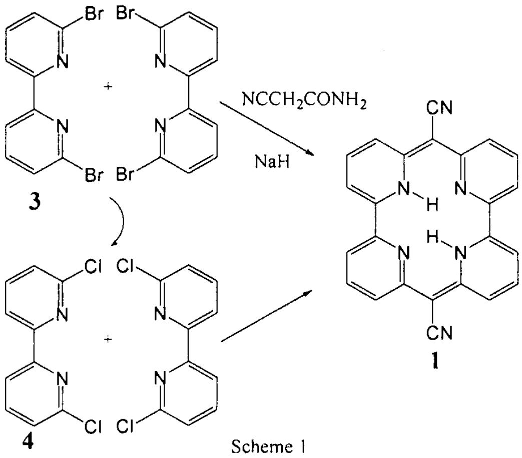
1　　　　　　　2

本研究室ではまた、1の実用化に向けて、下記のようなリチウムイオンを選択的に取り込む2を持つポリマーの開発を目指している。



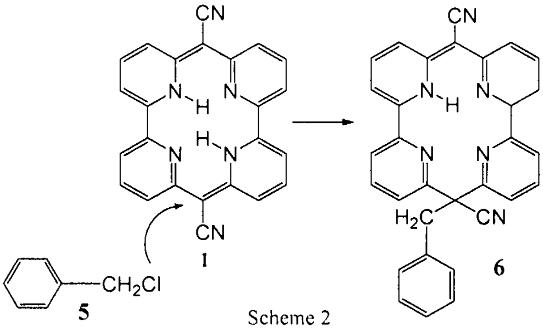
これまで本研究室では、6,6'-ジブロモ-2,2'-ビピリジン(DBBP)(3)を出発原料として合成された1を用いて、その誘導体を合成してきた。今後、それらの化合物がリチウムイオン選択的輸送物質として実用化される際に、より効率良く原料である1を準備することが必要である。

今回は、出発原料に6,6'-ジクロロ-2,2'-ビピリジン(DCBP)(4)を用いて1の合成を試みることとした(Scheme1)。



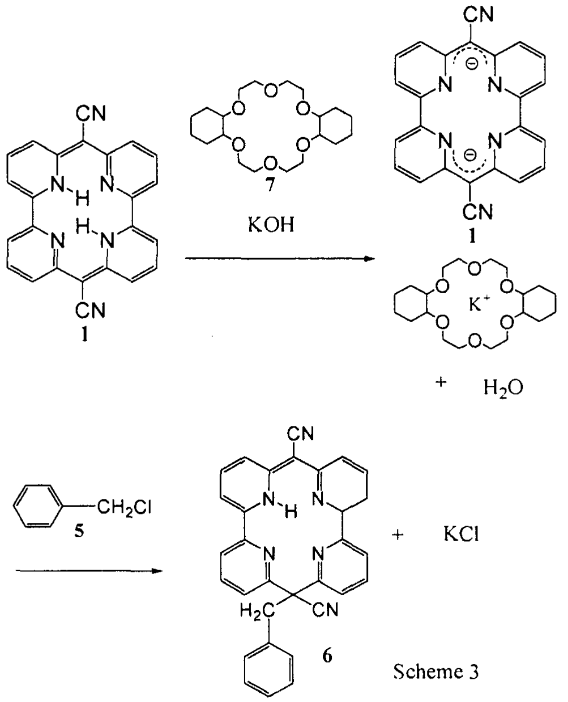
Scheme 1

また、ポリマー化への応用を視野に入れ、相関移動触媒を使用して1にベンジルクロリド(5)を反応させ、モノベンジル化TAMC(6)を合成する(Scheme2)。



Scheme 2

ジシクロヘキシル-18-クラウン-6(7)のようなクラウンエーテルは、空孔径に適合したイオン半径をもつ陽イオンを選択的に取り込んで錯体を形成し、無機塩を非極性溶媒に可溶化する。この際、対アニオンは活性の大きなアニオンとして溶液中に存在する。このことを利用し、7を用いてモノベンジル化TAMC(6)を合成することとした(Scheme3)。



Scheme 3

【実験】

DCBPによるTAMC(1)の合成の試み

窒素下で、水素化ナトリウム1.75gにジメチルホルムアミド(DMF)10mlを加え撹拌、5℃に冷却した。DMF 5mlにα-シアノアセトアミド2.02gを溶かし、加えた。DMF 10mlに溶かしたDCBP 0.675gを加えた。ゆっくり120℃まで温度を上げ、6時間撹拌した。80℃に下げ、水に5mlを加えた。吸引ろ過をして、水、アセトンの順で洗浄し、0.48gの固体を得た。

この固体について、HPLC、IRスペクトルを測定した。得られた固体は、HPLCでは単一のピークが得られ、純粋なものと考えられる。IRスペクトルの結果では、以前に本研究室で合成されたTAMCのスペクトルとは異なっていた。よってこの固体はTAMCではなかった。溶媒の量を変えて同様の実験を行ったが、得られたのは同一の固体であった。

モノベンジル化TAMC(6)の合成

DCBPより合成したTAMC 20mgを用いて、窒素下でジシクロヘキシル-18-クラウン-6 46.5mgと水酸化カルシウム28.1gにDMF 5mlを加えた。撹拌しながらゆっくり80℃にした。80℃でベンジルクロリド0.05mlを加え、5時間撹拌した。溶媒に水を加え、吸引ろ過し、赤色の固体を得た。

この固体について、HPLCを測定した。HPLCの結果を、以前に本研究室で合成されたモノベンジル化TAMCと比較したところ、3.2秒付近に同一のピークが見られた。(Fig.1)。更に、ジ置換体と思われるピークも見られた。カラムクロマトグラフィーによりモノベンジル化TAMCを分離する予定である。

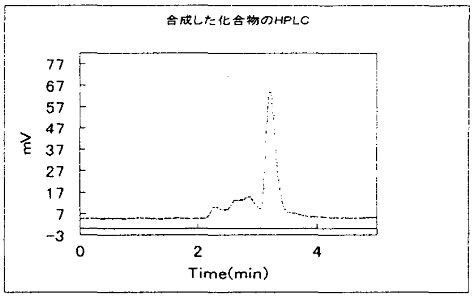


Fig.1

【まとめ】

DCBPを原料とするTAMCの合成は、今回の条件では、有効ではなかった。さらなる反応条件の検討が必要である。

モノベンジル化TAMCの合成は可能なことがわかったので、ポリクロロベンゼンへのTAMC付加に関する研究を発展させていきたい。

(指導教員　小川　昭二郎)