

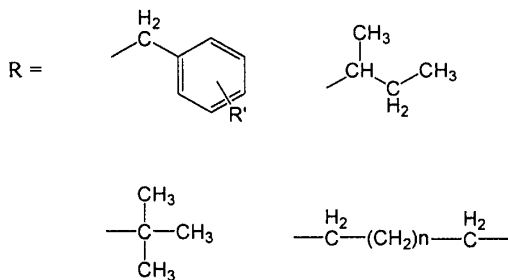
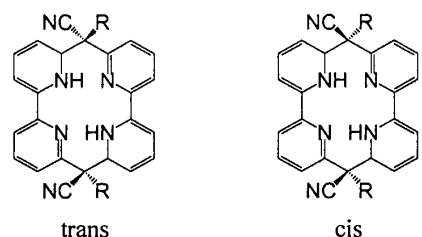
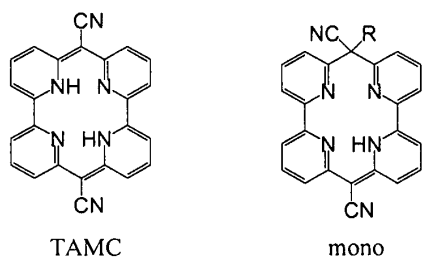
リチウム高選択性大環状化合物における置換基によるコンホメーション制御
Control of Conformation by Substituent Groups on Macrocyclic Compound
Having High Selectivity for Lithium

0230119 中野陽子 Yoko NAKANO

【目的】

本研究室では、リチウムイオンに対して高い選択性をもつ化合物の研究を進めている。今までの研究から、テトラアザマクロサイクル (TAMC) のモノアルキル置換体 (mono) およびジアルキル置換体はリチウムイオンに対する選択性が高く、特にジアルキル置換体のうちシス異性体 (cis) が高い錯体形成能を示すという結果が得られている²⁾。

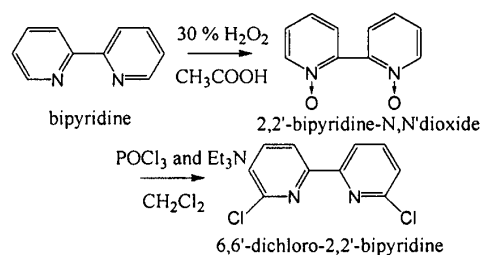
本研究ではジシアノテトラアザマクロサイクルを種々のアルキル化剤によりアルキル化することによって、環のコンホメーションを立体的に制御し、リチウムイオンの選択性をあげることを目的とする。



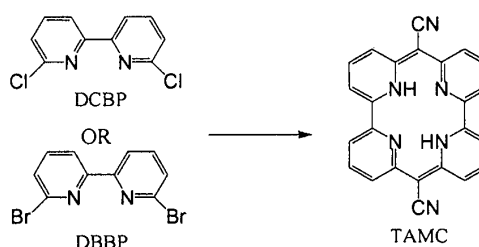
それと同時に、今回の研究では原料であるテトラアザマクロサイクルの新たな合成法も研究した。

【実験・考察】

原料の新しい簡便な合成方法として何種類か試行した。ビピリジンから 2,2'-ビピリジン-N,N'-ジオキドを合成³⁾した。さらにその原料をもとに 6,6'-ジクロロ-2,2'-ビピリジン (DCBP) を合成する実験を行った⁴⁾が、目的物は得られなかった。



また、TAMC の合成を何種類かの方法で試みた。



原料を DCBP、溶媒をトルエン、試薬にアセトニトリル、ナトリウムアミドを用いた。だが、ほとんど反応が起きなかったため、溶媒をアセトニトリルに変え、両端にシアノ基を置換したものを予測した。しかし、これも反応がおきなかった。原料を DCBP から反応性の高いと思われるジブロモビピリジン (DBBP) に変えたが、やはり変化は見られなかった。

今度は溶媒をジメチルホルムアミド (DMF)

に変え、アセトニトリルを α -シアノアセトアミドに変えた実験を行った。

目的物はできたが微量であると考えた。目的物の収率は従来の方法に至らなかった。

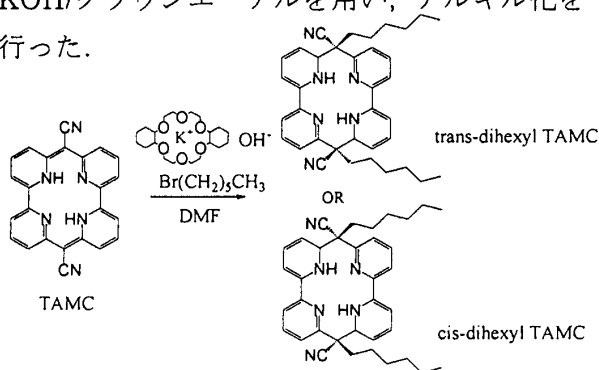
Table 1. 実験内容

	溶媒	反応物	試薬 1	試薬 2
1	トルエン	DCBP	NaNH ₂	CH ₃ CN
2	CH ₃ CN	DCBP	NaNH ₂	
3	トルエン	DBBP	NaNH ₂	CN ₃ CN
4	DMF	DBBP	NaNH ₂	CA
5	DMF	DBBP	NaH	CA

* CAは α -シアノアセトアミドをあらわす。

溶媒をDMFに変えた結果、赤色固体を得るにいたった。DCBPおよびDBBPは非常に溶解性が低いため、同じ極性を持つ溶媒が適していると考えられる。

現在、従来の方法で得た(1)を使用してアルキル化を行っている。1-ブロモヘキサンを大過剰状態で作用させジヘキシルTAMCの合成を行った。従来NaHを用いたアルキル化ではモノヘキシル化物のみが得られ、ジヘキシル化物は得られなかった。今回NaHの代わりにKOH/クラウンエーテルを用い、アルキル化を行った。



HPLCでモノヘキシル置換体と比較した結果、今回の合成でモノヘキシル置換体はできず、trans, cis異性体が多量に得られたと推測した。

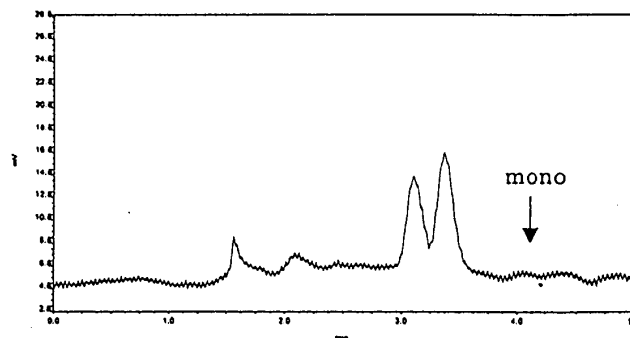


Figure 2. HPLCの結果

また、薄層クロマトグラフィーにより、ジ置換体特有の青色蛍光を示すスポットが得られた。現在シリカゲルカラムで分離を行っている。得られたジ置換体についてNMRやMASSを用いて同定し、リチウム選択における機能を研究する。

【まとめ】

TAMCの合成にはトルエンでは溶解しないため、極性をもつDMFが適していると思われる。またアセトニトリルも α -シアノアセトアミドより反応性が低く、後者のほうが適していると推測できる。

今回の研究では今までできなかった長鎖のアルキル化に成功したと考えられる。つまりかさ高いアルキル基によるアルキル化にはジシクロヘキシル-18-クラウン-6が適しており、合成が困難なジ置換体の場合も有効であると考えられる。

【参考文献】

- 1) S. Ogawa et al., J. Chem. Soc., 1649-1653 (1990)
- 2) 横川さやか, 平成16年度修士卒業論文
- 3) 村瀬一郎, 日本科学雑誌, 第77巻(第5号), 682-685 (1956)
- 4) Jae-Chul Jung, Young-Jo Jung, and Oee-Sook Park, Synthetic Communications, 31(16), 2507-2511 (2001)

(指導教員 小川 昭二郎)