

## N-17

## アルキルスルフィドとトリアジン環による新規籠型化合物の合成および錯形成能

## Complexation and synthesis of new cage type compound using triazine rings and alkyl surfides

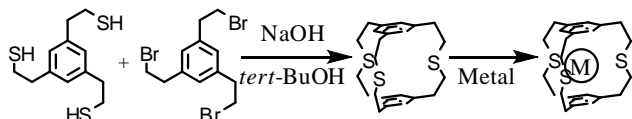
○田嶋研吾<sup>1</sup>, 青山忠<sup>2</sup>, 滝戸俊夫<sup>2</sup>Kengo Tajima<sup>1</sup>, Tadashi Aoyama<sup>2</sup>, Toshio Takido<sup>2</sup>

**Abstract:** The cage type cyclophane has unique character, because it can draw in various atoms and molecules into the internal space of molecule. There are few synthetic examples of cage type triazinophane which used the triazine ring for the foundation part by the present. Therefore, we tried synthesis of novel cage type triazinophane which has sulfide in side chains from cyanuric chloride and various thiols. We achieved a synthesis several types of novel cage type triazinophane.

## 1. 緒言

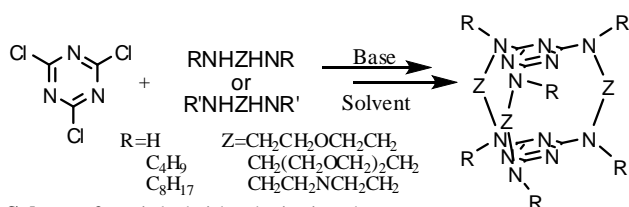
近年特徴的な立体構造を有する様々な化合物が合成されている。中でも複数の芳香環を炭素鎖等により架橋し、籠のような立体構造を有する化合物は内部に種々の原子や分子を取り込むことのできるホスト分子として様々なものが合成されている。

Mark Mascall らはベンゼン環に結合したアルキル基の末端にチオールと臭素を有する 2 つの化合物から、架橋部にヘテロ原子を有する籠型シクロファン<sup>1</sup>の合成に成功した。この化合物は、土台部のベンゼン環の  $\pi$  電子供与性に加え、架橋部のヘテロ原子が持つ非共有電子対の効果により、銅(I)イオンや銀(I)イオンを一对の芳香環で垂直に挟み込むように配位するサンドイッチ構造を形成することが報告されている(Scheme 1)<sup>1</sup>。



Scheme 1. Metal ion complexation of cyclophane

Anelli らは Cyanuric chloride と種々のジアミンを用いて土台部に複素芳香環を有する籠型トリアジノファン<sup>2</sup>の合成に成功している。(Scheme 2)<sup>2</sup>。



Scheme 2. Triply bridged triazinophane

籠型化合物は現在までに様々なものが合成されているが、籠型トリアジノファン<sup>2</sup>の合成報告は上記した例以外にはほとんどされていない。

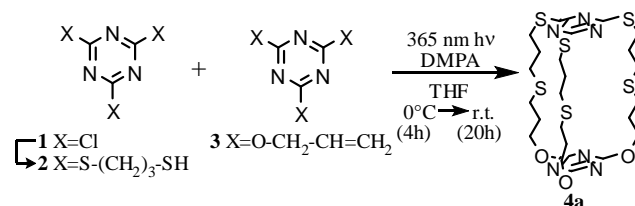
そこで本研究では土台部にトリアジン環を用い、架橋部にスルフィドを有する新規籠型トリアジノファン

の合成を行った。側鎖のスルフィドや  $\pi$  電子欠如系複素芳香環であるトリアジン環の作用により従来の籠型化合物では捕捉できなかった原子などの捕捉が可能になると考えられることから、合成した籠型トリアジノファンの有する錯形成能についても検討を行った。

## 2. 実験方法

## Cage type triazinophane [4a]の合成計画

4a は以下のスキームに従い合成を試みた(Scheme 3)<sup>3</sup>。



Scheme 3. Synthesis of Cage type Triazinophane 4a

・2,4,6-Tris(3-mercaptopropylthio)-1,3,5-triazine [2]の合成  
1,3-Propanedithiol (120 mmol)、Cyanuric chloride [1] (15 mmol)及び Tetrabutylammoniumbromide の混合液に NaOH 水溶液(60 mL/50 mL)を少量ずつ滴下しながら 60°Cで 5 時間かく拌した。反応後に中和抽出を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(Chloroform: *n*-Hexane=2:1)にて単離し、収率 49%で 2 を得た。

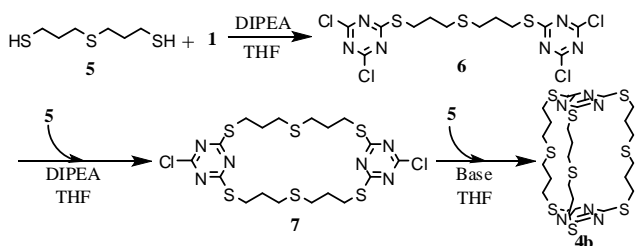
## ・Cage type Triazinophane [4a]の合成

四つ口フラスコに THF (150 mL)、少量の 2,2-Dimethoxy-4-phenylacetophenone を量りとり、365 nm の波長の光を照射しながら 0°Cで低速かく拌しているところへ、THF (50 mL)に溶解させた 2 (1.0 mmol)、2,4,6-Tris(allyloxy)-1,3,5-triazine [3] (1.0 mmol)を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後からさらに 20 時間室温でかく拌した。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(Chloroform : Acetonitrile=50:1)にて単離を行い、収率 4%で 4a を得た。

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化

### Cage type Triazinophane [4b]の合成計画

**4b** の合成は以下のスキームに従い行った(Scheme 4)<sup>2</sup>。



Scheme 4. Synthesis of Cage type Triazinophane **4b**

#### • Bis(3-dichlorotriazinylthiopropyl)sulfide [6]の合成

三口フラスコに **1** (16.0 mmol)、*N,N*-Diisopropyl-*ε*-ethylamine (DIPEA) (16.0 mmol)、THF(40 mL)を量りとり、0°Cで混合した。そこへ THF (40 mL)に溶解させた **5** (4.0 mmol)を4時間かけて滴下し、滴下終了後から室温で20時間かく拌した。反応終了後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(Chloroform:*n*-Hexane=2:1)にて単離を行い、収率79%で**6**を得た。

#### • Doubly Bridged Triazinophane [7]の合成

四つ口フラスコに THF (140 mL)、DIPEA (4.8 mmol)を量りとり、そこへ THF (60 mL)にそれぞれ溶解させた **5** (2.0 mmol)と **6** (2.0 mmol)を4時間かけて室温にて滴下した。滴下終了後からさらに20時間室温で反応させ、その後シリカゲルカラムクロマトグラフィー(Chloroform:Acetonitril=50:1)にて単離を行い、収率39%で**7**を得た。

#### • Cage type Triazinophane [4b]の合成

四つ口フラスコに塩基触媒、THFをそれぞれ量りとり、そこへそれぞれ少量の THF に溶解させた **7** 及び **5** を室温で4時間かけて滴下した。滴下終了後からさらに室温で反応させ(Table 1)、反応後抽出(Chloroform)及び脱水( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )し、濃縮した後にシリカゲルカラムクロマトグラフィー(*n*-Hexane:Ethylacetate=3:1)にて単離を行った。

#### **4b** と金属イオンによる錯形成能の検討

ナスフラスコに **4b** (0.5 mmol)、Chloroform (10 mL)を量りとり、そこへ Acetonitril (10 mL)に溶解させた種々の金属イオン(0.5 mmol)を滴下した。滴下後から3時間室温にてかく拌し、その後濃縮により生成した固体を Chloroform で洗浄し金属錯体である固体を得た。

### 3. 結果および考察

**4a** は前任者の方法に従い 1,3-Propanedithiol と **1** より **2** を合成し、更に **2** と **3** を光反応させることで合成に成功した。

この方法で **3** の代わりに 2,4,6-Tris(allylthio)-1,3,5-triazine を用いて **4b** の合成を行ったところ、**4b** の生成を確認することが出来なかった。そこで Anelli らの用いた手法を参考に、塩基存在下一対の **1** へ **5** を一本ずつ架橋していく手法に変更した結果、**4b** の合成に成功した(Table 1, Run 1)。

この反応に用いる塩基触媒を DIPEA から  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に変更し、反応系を希釈することで収率を63%まで向上させることが出来た(Table 1, Run 7)。

Table 1. Synthesis of Cage type Triazinophane **4b**

Run	5 + 7		Catalyst		Time (h)	Yield (%) <sup>d)</sup>
	5 (mmol)	7 (mmol)	Catalyst	THF (mL)		
1 <sup>a)</sup>	1.0	1.0	DIPEA	130	52	1
2 <sup>b)</sup>	0.5	0.5	NaOH	65	6	22
3 <sup>b)</sup>	0.5	0.5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	65	6	39
4 <sup>d)</sup>	0.2	0.2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	65	6	69
5 <sup>b)</sup>	0.5	0.5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	130	6	59
6 <sup>b)</sup>	0.5	0.5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	130	24	60
7 <sup>b)</sup>	0.5	0.5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	250	48	63

a) DIPEA (4.8 mmol), reflux b) Catalyst (2.5 mmol/50 mL), r.t.

c) Catalyst (1.0 mmol/15 mL), r.t. d) Isolated yield

次に合成した **4b** と種々の金属イオンとの錯体形成を試みた。これまでに銅(II)イオン、亜鉛(II)イオン、銀(I)イオンについて錯体合成を試み、HR-MSを用いて銅(II)イオン、銀(I)イオンがそれぞれ **4b** と1:1で錯形成した質量数を確認した。この際得られた固体をNMRにて解析したところ、銀(I)イオンと錯形成した場合のみシグナルが低磁場側へシフトすることが確認された(Fig. 1)。

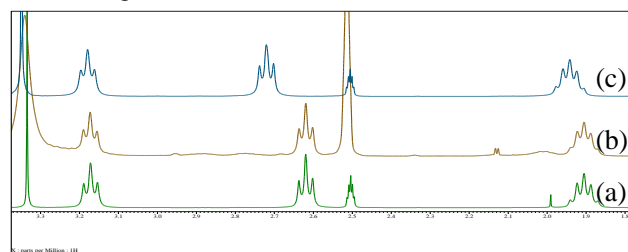


Fig. 1 NMR spectrum of **4b**(a), **4b**-Cu(b), **4b**-Ag (c) (DMSO)

### 4. 結言

末端にメルカプト基を有する **2** と二重結合を有する **3** を光反応させることで **4a** の合成に成功した。また **4b** は **1** に対して **5** を1本ずつ架橋することで合成に成功した。**4b** が銀(I)イオン、銅(II)イオンと錯形成したと思われる質量数やシグナルを確認することが出来た。

### 5. 参考文献

- 1) M. Mascal *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1968.
- 2) P. L. Anelli *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4197-4203
- 3) 吉田啓輔, “修士学位論文”, 日本大学 **2009**.