

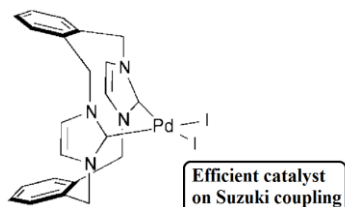
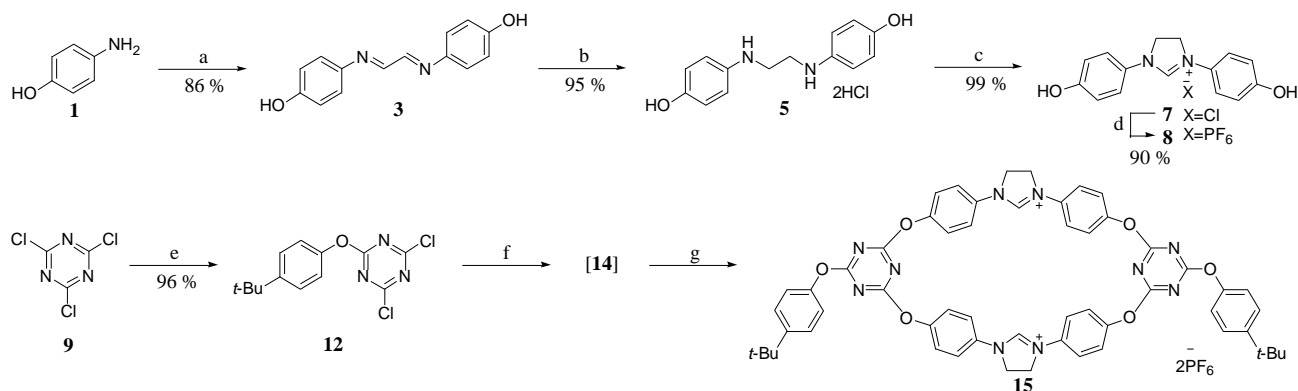
s-トリアジンを土台部に有するイミダゾリニウムシクロファン合成 Synthesis of imidazolium cyclophane bearing *s*-triazine as bases

○金井祐樹¹, 早川麻美子², 青山忠², 滝戸俊夫², 大内秋比古²*Yuki Kanai¹, Mamiko Hayakawa², Tadashi Aoyama², Toshio Takido², Akihiko Ouchi²

Abstract: Synthesis of a novel imidazolium cyclophane bearing *s*-triazine was conducted by a coupling between imidazolium compound **8** and *s*-triazine **12**. Compound **8** was easily prepared from **1** in 73 % yield with 4 steps. The prepared cyclophane **15** can be used as a ligand on catalysis.

1. 緒言

近年、芳香族を土台部に有し、土台部を複数の分子などで架橋したシクロファンが報告されている^[1]. シクロファンは分子を構成する原子や官能基により様々な挙動、性質を示すことが報告されている. 例えば、2001 年には Baker らにより土台部にベンゼンを有し、イミダゾリウムを架橋部に持つオルトシクロファンが合成され、この化合物はイミダゾリウムから生成するカルベンが Pd (0)に配位することで 4 配位錯体を形成する. この錯体は電子供与性の優れたカルベンに配位により安定となり、Suzuki カップリングおよび Heck 反応において良好な触媒能を示すことが報告された(Figure 1)^[2]. しかしながら、置換基の導入による溶解性の向上などの高機能化が望まれる.

Figure 1. Reported cyclophane by Baker *et al.*

a) Glyoxal [**2**], MeOH, 60 °C, 30 min; b) NaBH₄ [**4**], MeOH, conc. HCl, rt, 30 min; c) CH(EtO)₃, 120 °C, 3h; d) NH₄PF₆ [**6**], water, rt, 1h; e) 4-*tert*-Butylphenol [**10**], *N,N*-diisopropylethylamine [**11**], 0 °C, 100 min; f) **8**, K₂CO₃ [**13**], acetone, rt, 3 h; g) **8**, **13**, acetone, rt, 6h

Scheme 1. Synthesis of cyclophane [**15**]

2. 結果および考察

2. 1 架橋鎖[**8**]および土台部[**12**]の合成

4-アミノフェノール[**1**]とグリオキサール[**2**]の縮合反

1 : 日大理工・院(前)・応化、College of Science and Technology, NIHON Univ. 2 : 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, NIHON Univ.

応によりジイミン[3]を合成したのち、この **3** を水素化ホウ素ナトリウムで還元し塩酸塩であるジアンモニウムクロリド[5]を全収率 82 % で得た。

5 をオルトギ酸トリエチル中にて加熱シイミダゾリニウムクロリド[7]を合成した。**7** の同定は ^1H および ^{13}C NMR により行った (Figure 2)。

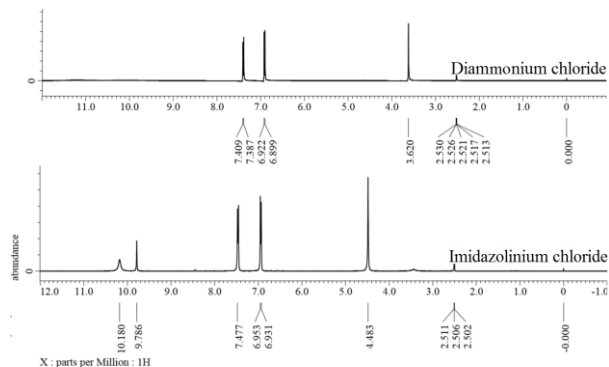


Figure 2. Comparison of ^1H NMR spectra (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$) Diammonium chloride vs. Imidazolium chloride

7 は水、メタノール、ジメチルスルホキシド以外の溶媒に難溶であったため各溶媒への溶解度を向上させることを目的として、アンモニウムヘキサフルオロリン酸塩とのカウンターアニオン交換反応を行い Cl^- を PF_6^- へと交換したところアセトン、アセトニトリルなどの有機溶媒への溶解性が向上した架橋鎖[8]が得られた。

土台部[12]の合成は、THF (90 mL) 溶媒中、*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン[11] (0.9494 g, 7.3460 mmol) 存在下、シアヌル酸クロリド[9] (1.3581 g, 7.3650 mmol) と 4-*tert*-ブチルフェノール[10] (1.0013 g, 6.6656 mmol) を 0 °C, 100 分間攪拌することで合成し、生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、**12** を得た (96 %, 1.9036 g, 6.3851 mmol)。

2. 2 イミダゾリニウムシクロファン[15]の合成

アセトン (5 mL) 溶媒中、**12** (189.5 mg, 0.6355 mmol, 5.0 eq.) および炭酸カリウム[13] (87.5 mg, 0.6331 mmol, 5.0 eq.) を室温で攪拌しているところにアセトン (5 mL) に溶解した **8** (50.1 mg, 0.1252 mmol, 1.0 eq.) を 30 分かけて滴下したのち、さらに 2.5 時間攪拌した。反応後、析出物を濾別し、ろ液の溶媒を留去し主生成成分の精製を

3. 参考文献

- [1] P. P. Neelakandan, M. Hariharan and D. Ramaiah, "A Supramolecular ON-OFF-ON Fluorescence Assay for Selective Recognition of GTP" *J. Am. Chem. Soc.* 128, pp 11334-11335, 2006
- [2] M. V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White and C. C. Williams, "Palladium carbene complexes derived from imidazolium-linked *ortho*-cyclophanes" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp111-120, 2001
- [3] M. M. Naseer, D-X. Wang, L. Zhao, Z-T. Huang and M-X Wang, "Synthesis and Functionalization of Heteroatom-Bridged Bicyclocalixaromatics, Large Molecular Triangular Prisms with Electron-Rich and -Deficient Aromatic Interiors" *J. Org. Chem.* 76, pp1804-1813, 2011

行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離を試みたが生成物の分解を確認した。そこで再沈殿 (アセトン/ヘキサン) による精製を試み、白色の固体 [14] を得た (92.3 mg)。TOF-MS (ESI) 測定を行ったところ Figure 3 に示した化合物の質量が確認された。

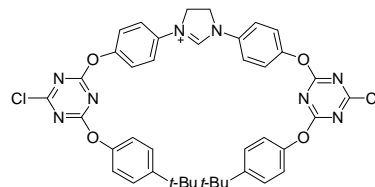


Figure 3. Expected product from MS spectrum

^1H NMR スペクトル解析より複数成分の混合物であることが示唆されたが、ここで得た物質をこのまま次の反応に使用しイミダゾリニウムシクロファン[15]の合成を試みた。

アセトン (30 mL) 溶媒中、炭酸カリウム[13] (37.4 mg, 0.2707 mmol, 5.0 eq.) を室温で攪拌しているところにそれぞれアセトン (10 mL) に溶解した **14** (50.0 mg, 0.0541 mmol, 1.0 eq.) および **8** (21.7 mg, 0.0541 mmol, 1.0 eq.) を同時に 1 時間かけて滴下したのち、さらに 6 時間攪拌した。反応後、固体を濾別し、ろ液の溶媒を留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより主成分の単離を試みた。 ^1H NMR スペクトル解析によりイミダゾリニウムの 2 位および 4, 5 位のプロトンを確認できたが現在のところ混合物のため、同定には至っていない (Figure 4)。

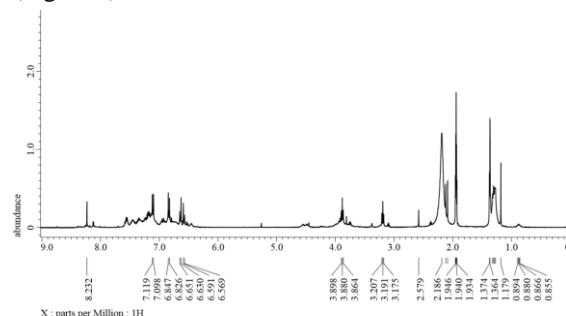


Figure 4. ^1H NMR spectrum

今後は精製法および副生成物を最小限とする反応条件の検討を行い、その物性、各種金属との錯形成および配位能について調べる。