

カルバメート基を含有する新規環状分子の合成

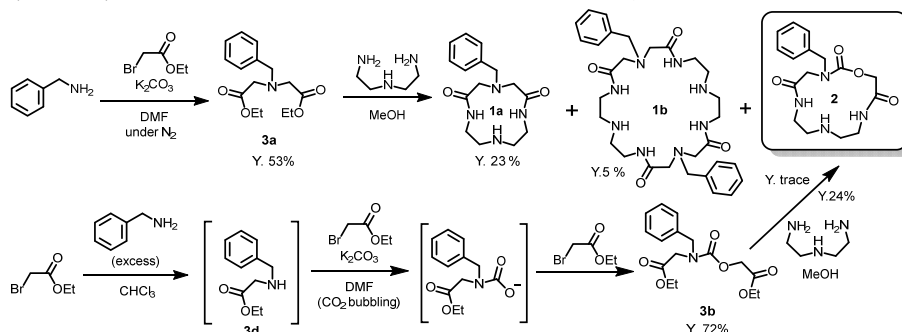
(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・江陵原州大理³・千葉工大工⁴) ○佐藤 泉美¹・堀田 拓希¹・朱 喜英¹・李 恩智³・池田 茉莉⁴・桑原 俊介^{1,2}・幅田 揚一^{1,2}

Synthesis of new macrocycle including carbamate group (¹*Faculty of Science and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Gangneung-Wonju National University,* ⁴*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Izumi Sato,¹ Hiroki Horita,¹ Huiyeong Ju,¹ Eunji Lee,³ Mari Ikeda,⁴ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

Cyclen, a 12-membered tetraamine, is known to form complexes with various metal ions. We have been reported armed cyclenes with various aromatic side-arms and their functions. When a dioxocyclene derivative, a precursor of cyclen, was prepared by the reaction of **3a** with diethylenetriamine, a cyclic compound **2** with CO₂ inserted in the ring was obtained from residual oil after separation of **1**. The structure of **2** was confirmed by ¹H and ¹³C NMR, Mass, elemental analysis, and X-ray crystallography. After investigating the synthetic conditions, we succeeded in the selective synthesis of **2**. Since 14-membered ring compounds containing both carbamate groups and heteroatoms in the ring have never been reported, we are currently investigating the complexation ability of **2** with various metals.

Keywords : Cyclen; Carbamate; Amide; Macrocycle; CO₂

12員環テトラアミンであるサイクレンは様々な金属イオンと錯形成することが知られている。これまで当研究室では新規機能性物質を開発することを目的として様々な芳香環側鎖を導入したアームドサイクレンを合成してきた。今回、その出発物質である **1a** を得るために **3a** とジエチレントリアミンの反応を行ったところ、目的物 **1a** に加えて2量体である **1b** が生成することを報告した¹。これらを分離した後の残留油状物質から、環内にCO₂が挿入した14員環 **2** が得られた。**2** の構造は各種スペクトル、元素分析、およびX線結晶構造解析によって確認した。カルバメート基が導入された過程を検討するために、CO₂存在下でベンジルアミンとブromo酢酸エチルを反応させたところ、**3a** の合成時にカルバメート基を含む化合物 **3b** が得られることを確認した。また、合成条件を検討した結果、**2** を選択的に合成することに成功した。これまで環内にカルバメート基とヘテロ原子が混在する14員環化合物は報告されていないため、現在、**2** と様々な金属との錯形成能について検討中である。



1) Ju, H. et al. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 9847-9853.