

2, 9-位に活性メチン基をもつ 1, 10-フェナントロリンの合成とその金属イオンとの相互作用

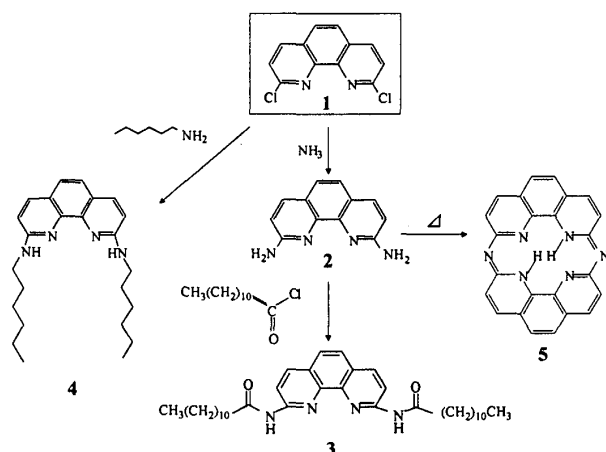
Syntheses of 1, 10-phenanthrolines which have active methyne groups on the 2- and 9-position and their interactions with metal ions

0440403 大平 純子 Junko Ohira

1. 目的

1, 10-フェナントロリン誘導体は主として遷移金属イオンの呈色試薬として利用されている。本研究ではこれまでに 2, 9-ジクロロ-1, 10-フェナントロリン(1)の合成法を確立し、そのクロロ基の反応性が高いことを利用して1から種々の誘導体を合成している。それらの中で誘導体3および4, 5はいずれもリチウムと選択的に相互作用することを見出している。

そこで本研究では1の活性メチレン化合物との反応により新しい配位子を合成しその金属イオンとの相互作用、光による構造変化を調べた。



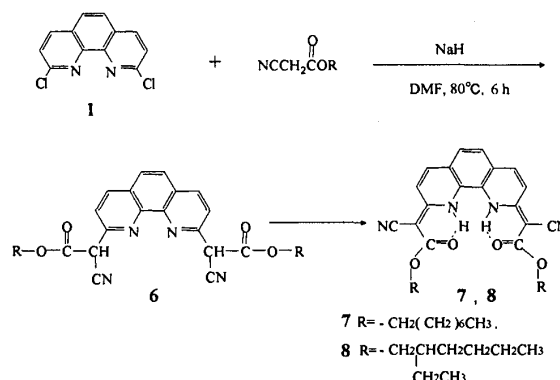
Scheme 1

2. 合成

活性メチレン化合物としてシアノ酢酸オクチルを用い NaH 存在下で DMF 中 80°C 6 時間攪拌した。この反応はまず活性メチレンから NaH によってプロトンを引きぬいて、できたカルボアニオンが1を求核的に攻撃する。得られた生成物は融点 196-200°C の黄色針状結晶であった。¹H-NMR スペクトルと EI-Mass によりその構造を同定した。¹H-NMR スペクトルから極めて低磁場(14.44ppm)に NH が観測され、強い分子内水素結合を示すことが確認された。従って6ではなく長い共役系をもつ7の構造であるということが判った。収率は68%であった。

次に活性メチレン化合物としてシアノ酢酸 2-エチルヘキシルを用いて同様の実験を行った。融

点 204-206°C の黄色針晶 8 が 7 より高い収率の 73% で得られた。さらに、7 はほとんどの有機溶媒に難溶性であるのに対して、8 はクロロホルムやジクロロメタンには溶解した。



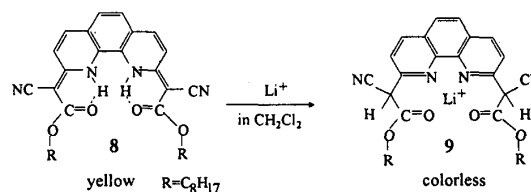
Scheme 2

3. 特性

8 のアルカリ金属との相互作用、光による効果を調べた。

1) アルカリ金属との相互作用

8 の CH₂Cl₂ 溶液は長い共役構造をもつということから 450nm 以上の吸収をもち、黄色を示す。そこにアルカリ金属塩を加えて UV スペクトルの変化を調べた。その結果、ナトリウム塩カリウム塩では変化がみられなかったのに対し LiI を加えた場合、大きな短波長シフトがみられ溶液は黄色から無色に変化した (Fig. 1)。これは Scheme 3 に示したように分子内の水素原子が押し出されてリチウムが取り込まれ、共役構造が小さくなったリチウム錯体 9 が得られたものと考えられる。このことから 8 はリチウムと選択的に相互作用するということが判った。



Scheme 3

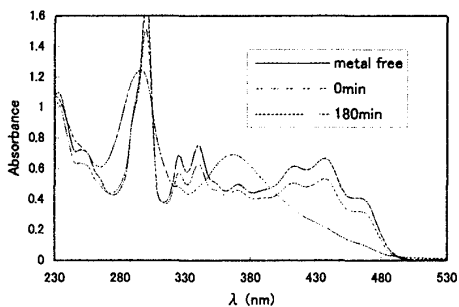
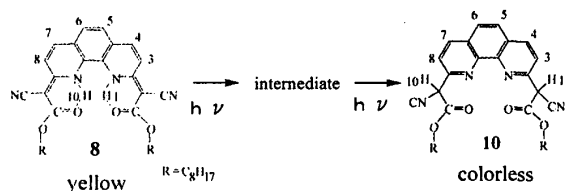


Fig.1 UV spectral change of 8 in CH₂Cl₂ with LiI.
2) 光による効果

8 の $3.16 \times 10^{-5} \text{M}$, CH₃CN 溶液を UV ランプで照射し、UV スペクトルを調べた。色は黄色から無色に変化した。実験開始後 10~15 分で 296nm の吸収が減少し、329nm の吸収が増大した (Fig.2)。その後 329nm, 430nm の吸収が減少していった。(Fig.3)。このことから、光により 2 段階の反応が起こり最終的に分子内の H₁, H₁₀ が側鎖に移動し構造 10 に異性化したと考えられる (Scheme 4)。



Scheme 4

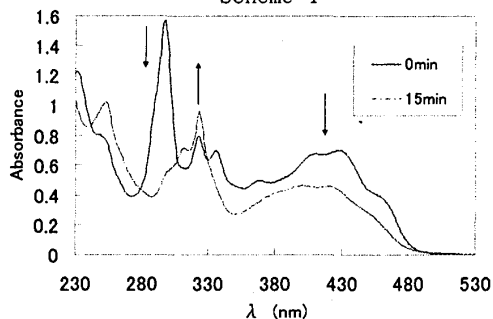


Fig.2 UV spectral change of 8 in CH₃CN by UV irradiation (1)

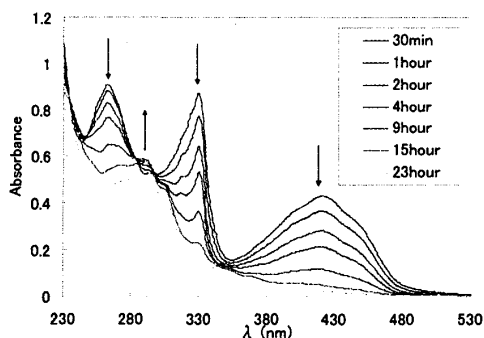
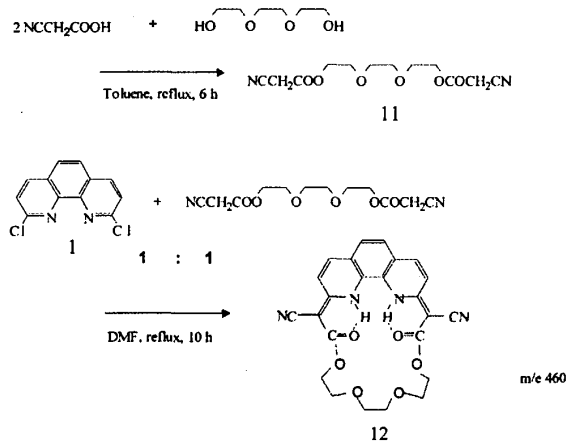


Fig.3 UV spectral change of 8 in CH₃CN by UV irradiation (2)

4. 環状化合物 12 の合成

次にシアノ酢酸エステル基を 2 つもつ化合物との反応を行った。シアノ酢酸とトリエチレングリコールからジエステル 11 を合成した。次にこれと 1 との反応を行った。



Scheme 5

生成物はカラムクロマトグラフィーにより黄色の物質を得た。¹H-NMR スペクトルと EI-Mass により構造を同定したところ、ポルフィリン類似構造とクラウンエーテル構造を併せ持つ環状の化合物 12 であることが判った。

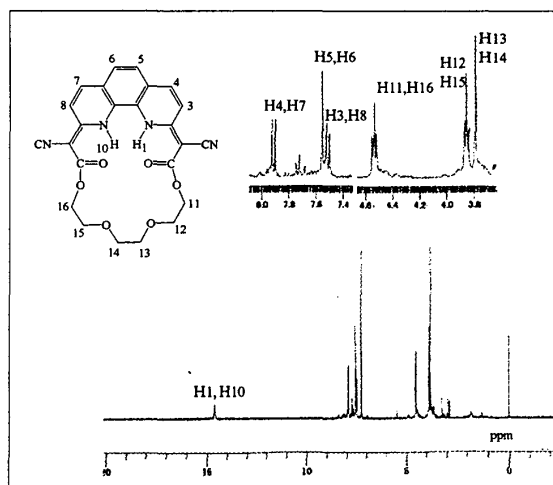


Fig.4 ¹H NMR spectrum of 12 in CDCl₃

5. まとめ

本研究で合成した全ての活性メチン基をもつ生成物は強い分子内水素結合を示し、構造は 7, 8, 12 であることが判った。8 はリチウムを取り込むことによりリチウム錯体 9 になることが判った。さらに光照射により、大きく電子状態が変化し、15 分以降では分子内の H₁, H₁₀ が外に移動したと考えられる。今後、8 の光照射による構造変化を ¹H NMR で調べ、さらに化合物 12 の光照射の効果と種々の金属イオンとの相互作用についても調べる予定である。

[発表状況]

- 生活工学研究, vol. 7, (No. 1), 110-113 (2005)
- 生活工学研究, vol. 7, (No. 1), 114-117 (2005)
- 生活工学研究, vol. 8, (No. 1), 2006
- 生活工学研究, vol. 8, (No. 1), 2006
- 日本化学会第 85 春季年会 神奈川, 2003. 3
(指導教員 小川昭二郎)