

## 種々の 1,10-フェナントロリン誘導体の合成と金属イオンとの相互作用 Syntheses of 1,10-phenanthroline derivatives and their interactions with metal ions

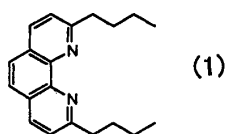
0340421 平林美知子 Michiko Hirabayashi

指導教官 小川昭二郎

### 1. 目的

1,10-フェナントロリンとその誘導体は古くから遷移金属イオンの呈色試薬として利用されており、その選択性は 2,9-位に依存している場合が多い。また、Hiratani らによって 2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン (1) は、2分子で1つの  $\text{Li}^+$  を選択的に取り込むことが分かっており、本研究室でもフェナントロリン誘導体と金属イオン、特に  $\text{Li}^+$  との相互作用について研究を進めている。

今回は 2,9-位にアルキルアミノ基、アルコキシ基を持つフェナントロリン誘導体や環状フェナントロリン誘導体の合成を試み、それらの  $\text{Li}^+$  との相互作用を比較した。

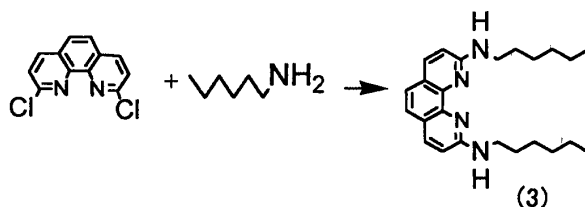
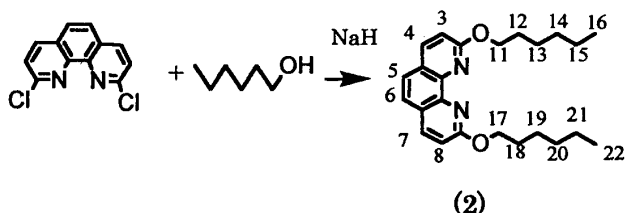


### 2. 実験

#### ① 2,9-ジヘキシルオキシ-1,10-フェナントロリン(2) と 2,9-ジヘキシアミノ-1,10-フェナントロリン(3) の合成と性質

2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンを出発原料として、2,9-ジヘキシルオキシ-1,10-フェナントロリン(2) と 2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリン(3)を合成した。

さらに(2)、(3)と  $\text{Li}^+$  との相互作用を UV スペクトル変化により観察した。その結果、(2)に比べ(3)の方が大きなスペクトル変化を示し  $\text{Li}^+$  との相互作用が大きいと考えられた。



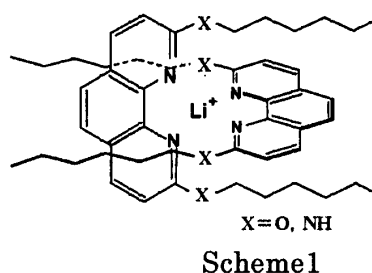
さらに  $^1\text{H-NMR}$  測定によりリチウム塩を加えた時の化学シフト変化を観察した。

(2),(3)の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液に  $\text{LiClO}_4$  を加えた結果、24 時間後のフェナントロリン環のプロトンは、(3)が(2)の約 3 倍低磁場にシフトし、アルキル基のプロトンは約 4 倍高磁場シフトした。以上から(2)より(3)の方が、 $\text{Li}^+$  と強く相互作用していると考えられる。(Table 1)

アルキル基のプロトンが高磁場シフトし、特に  $\text{H}_{11,17}$  に大きな高磁場シフトが見られたことから Scheme1 の様な 2:1 錯体を作り、 $\text{H}_{11,17}$  が特に大きな芳香環による環電流効果を受けているものと考えられる。

Table 1 Chemical shift changes (ppm) by adding  $\text{LiClO}_4$  to the solutions of (2) and (3) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

	H 3,8	H 4,7	H 5,6	H 11,17
(2) and $\text{LiClO}_4$	+0.06	+0.09	+0.06	-0.11
(3) and $\text{LiClO}_4$	+0.14	+0.19	+0.20	-0.41



次に(2),(3)をキャリアとして液膜輸送実験を行った。(2),(3)をキャリアとし、過塩素酸リ

チウム、カリウム、ナトリウムの、単独及び混合溶液の輸送実験を行ったところ(2)は  $\text{Li}^+$ をほとんど輸送しなかった。(Figure1)

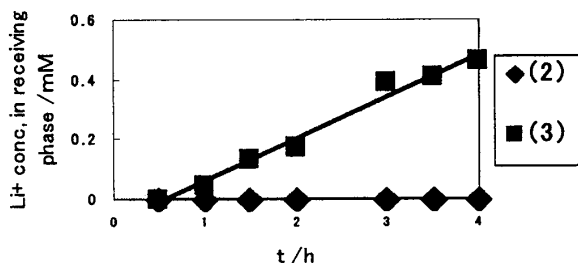


Figure 1 Source phase:  $\text{LiClO}_4$  50mM in  $\text{H}_2\text{O}$   
Organic phase:  $3 \times 10^{-2}$ mM in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

また、(3)では  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順で輸送速度が大きく、 $\text{Li}^+$ 選択性があることが分かった(Figure2)。

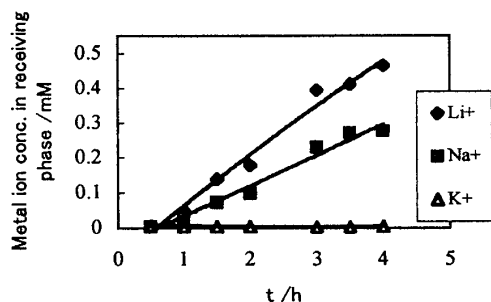
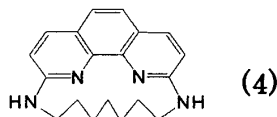


Figure 2 Source phase:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$  50mM in  $\text{H}_2\text{O}$   
Organic phase:  $3 \times 10^{-2}$ mM in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

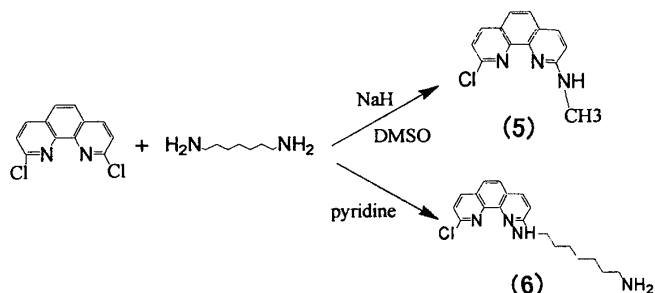
## ② 環状誘導体(4)の合成の試み

Scheme 1 の様な、誘導体と  $\text{Li}^+$ の錯体の構造を確認するために環状誘導体(4)の合成を試みた。



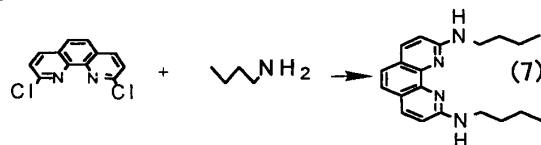
まず DMSO 中で 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンとジアミノヘプタンと水素化ナトリウムを反応させた。しかし生成物は 2-メチルアミノ-9-クロロ-1,10-フェナントロリン(5)であり目的物は得られなかった。次にピリジン中で 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンとジアミノヘプタンを反応させたが得られたものは 9-ジアミノヘプチル-2-クロロ-1,10-フェナン

トロリン(6)であった。現在(6)から(4)を得ることを検討している。



## ③ アルキル基の長さを変えた誘導体

Hiratani らによりジアルキルフェナントロリンは、アルキル基の長さによって  $\text{Li}^+$ との相互作用能力が異なることが分かっている。本研究でもアルキル基の長さを変えた 2,9-ジブチルアミノ-1,10-フェナントロリン(7)を合成した。



## ④ リチウムイオンとの相互作用の比較

(1)と、合成したフェナントロリン誘導体、(2),(3),(7)の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液にそれぞれ大過剰のリチウム塩を入れて UV スペクトルを測定し、各スペクトルの時間経過に対する、吸光度の変化を調べた。するとリチウムイオンの初期の取り込みは(3)≒(7)>(1)>(2)の順番で優れていることが分かり(3)と(7)に大きな差は見られなかった。

## 3. まとめ

以上のことから、2,9-位にアルキルアミノ基を持つ 1,10-フェナントロリンは  $\text{Li}^+$ と強く相互作用し  $\text{Li}^+$ 選択性があることが分かった。合成も容易であるため、(1)に代わる化合物として期待される。

### 〔発表状況〕

- 1) 生活工学研究, 6 (1), 126-129 (2004)
- 2) 生活工学研究, 6 (1), 130-133 (2004)
- 3) 生活工学研究, 6 (2), 190-193 (2004)
- 4) 日本化学会, 第 84 春季年会(2004)
- 5) 生活工学研究, 7 (1), (2005) 予定