

## ベンジル基を有する含窒素芳香族大環状化合物の合成とその性質

### Synthesis and Properties of Aromatic Macrocyclic Compounds containing Nitrogen Atoms with Benzyl Groups

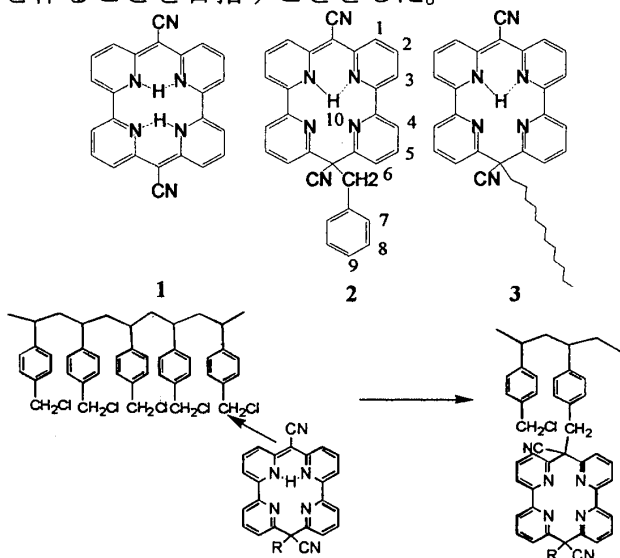
0340431 横川 さやか Sayaka Yokokawa

指導教官 小川昭二郎

#### 【目的】

リチウムはノート型パソコンや携帯電話などのリチウムイオン電池として需要が増加している。また医療の現場では、炭酸リチウムが躁うつ病の治療薬として認められている。リチウムイオンの鉱石からの採取には多くのエネルギーを必要で環境に負担がかかるので、鉱石に代わるものとして海水が注目されている。

本研究室でのこれまでの研究で、2, 2'-ビピリジン環を含むジシアノテトラアザマクロサイクル(1) (以下 TAMC とする) が合成され、その誘導体がリチウムイオンを選択的に取り込むということが分かっている。そこで、実用化のために 1 の誘導体を持つ吸着剤を開発し、リチウムイオンを選択的に取り込むポリマーを作ることを目指すこととした。

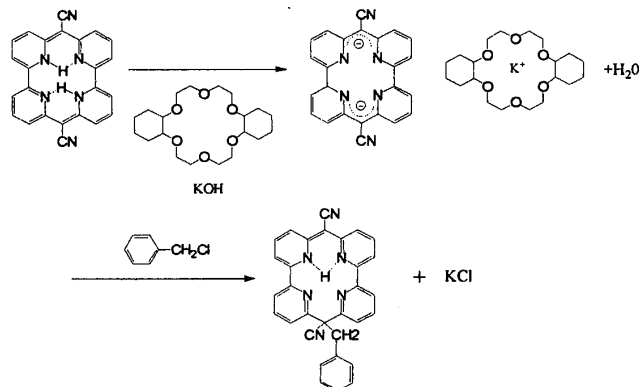


Scheme 1

本研究では、吸着剤開発に向けた第一段階として、1 のモノベンジル置換体 2 を合成して、その特性を調べた。

#### 【合成】

従来のアルキル化の反応に使用していた水素化ナトリウムの代わりに、相関移動触媒としてジシクロヘキシル-18-クラウン-6、アルカリとして水酸化カリウムを使用した。



Scheme 2

#### 1) モノベンジルマクロサイクルの合成

DMF に分散した TAMC に等モル量のクラウンエーテル、過剰の KOH を加え 80°C まで加熱した。その後、過剰のベンジルクロリドを加え、80°C で 5 時間攪拌した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルと Mass スペクトルで同定したところ、収率 20% でモノベンジル TAMC (2) が得られた。

#### 2) モノヘキシルマクロサイクルの合成

同様にベンジルクロリドの代わりにプロモヘキサンを用いて合成を行ったところ、収率 57% で目的物モノヘキシル TAMC が生成された。収率 25% だった NaH を用いた方法よりも高い収率で得られた。

#### 【モノベンジル化 TAMC の特性】

モノベンジル TAMC (2) と本研究室で合成されたモノドデシル TAMC (3) と比較した。

#### 1) <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける温度効果

温度による構造変化を調べるため、重クロロホルムを溶媒とし、323K, 313K, 298K, 273K, 258K, 238K, 218K の 6 点で測定した。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける芳香環部分の化学シフトを Fig. 1 にしめした。低温になるに従って、H<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>5</sub>、H<sub>6</sub> のピークは低磁場シフトしたが、H<sub>3</sub>、H<sub>4</sub> はほとんどシフトしなかった。相対的に H<sub>3</sub>、H<sub>4</sub> は高磁場シフトしていると考えられ、低温で構造が変化した事が示された。モノベンジル TAMC (2) は立体構造上の温度依存性をもち、低

温になるほど平面性が減少したと考えられる。

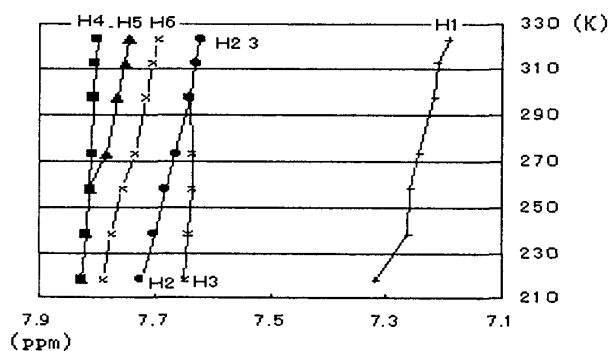
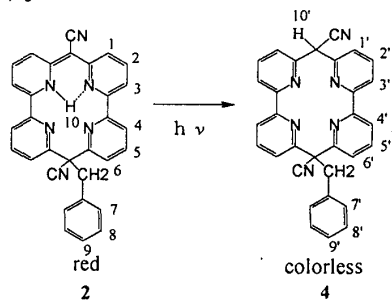


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectral changes of TAMC(2) in CDCl<sub>3</sub> at various temperatures

2) 光による構造変化

NMR 管に入れた 2 の CD<sub>3</sub>CN 溶液を UV ランプで照射し、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを調べた。色は赤から無色に変化した。15.71ppm の H<sub>10</sub> が消失し、新たに 4.38ppm にピークがあらわれた (H<sub>10'</sub>) ことから、構造 3 に異性化したと考えられる (Scheme 3)。



Scheme 3

また、モノベンジル TAMC、モノドデシル TAMC の 5.2×10<sup>-5</sup>mol/l アセトニトリル溶液を UV ランプで照射し、UV スペクトルを調べた。反応終了までの時間、初期速度ともにモノベンジル TAMC のほうがモノドデシル TAMC より変化は早かった。(初期速度定数: モノベンジル TAMC, 2.5/h, モノドデシル TAMC, 0.6/h)

3) リチウムイオン錯体形成速度

UV スペクトル測定におけるスペクトル変化によりリチウムイオン錯体形成におけるモノベンジル TAMC とモノドデシル TAMC の違いを調べた。5.2×10<sup>-5</sup>mol/l のアセトニトリル溶液をそれぞれ作り、それにリチウム塩 (LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBr) を過剰濃度になるように加え、時間変化を測定した (Fig. 2)。また、メタルフリー TAMC のスペクトルにおける吸光度を 1、錯体形成がおわりスペクトルが安定した時の吸光度を 0 とし、波長 462nm における吸光度変化を比較した (Fig. 3)。UV スペクトル変化はモノベンジル TAMC もモノドデシル TAMC も同様の変化を示したが、速度はどのリチウム塩を比較してもモノドデシル TAMC の方が早く、特に

過塩素酸リチウムにおいては、モノドデシル TAMC では 3 種のリチウム塩の中で最も早く錯体を形成するがモノベンジル TAMC では最も遅いという特徴が表れた。これは、ベンジル基の立体効果が、大きい分子である過塩素酸リチウムの錯体形成に影響を与えていると考えられる。

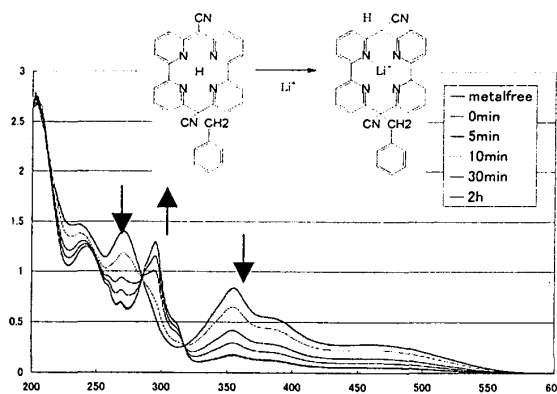


Fig. 2 UV spectral change of TAMC(2) in CH<sub>3</sub>CN with LiClO<sub>4</sub>

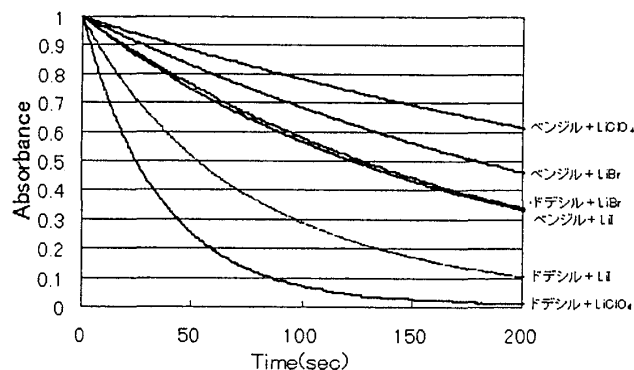


Fig. 3 UV spectral changes of TAMC(2) in CH<sub>3</sub>CN with lithium salts

【結論】

合成されたモノベンジル TAMC (2) は立体構造において温度依存性があり、低温では、よりゆがみを持つ構造になっていると考えられる。光照射により、より低エネルギー状態になるように H<sub>10</sub> が環の外に移動したことがわかった。

初期速度の比較では、光照射により異性化速度はモノベンジル TAMC の方が早いですが、リチウム錯体形成ではモノドデシル TAMC の方が早かった。これはリチウムイオンを取り込む際の、ベンジル基の立体効果によるものだと考えられる。

[発表状況]

- 生活工学研究 vol. 5, No. 2 2003
- 生活工学研究 vol. 6, No. 1 2004
- 生活工学研究 vol. 6, No. 2 2004
- 生活工学研究 vol. 7, No. 1 2005
- 日本化学会第 84 春季年会 神戸, 2003. 3