

1, 10-フェナントロリン誘導体の合成とその金属イオンとの相互作用

Synthesis of 1,10-phenanthroline derivative and its interaction with metal ions

0030118 野崎 有沙 Arisa NOZAKI

指導教官 小川 昭二郎

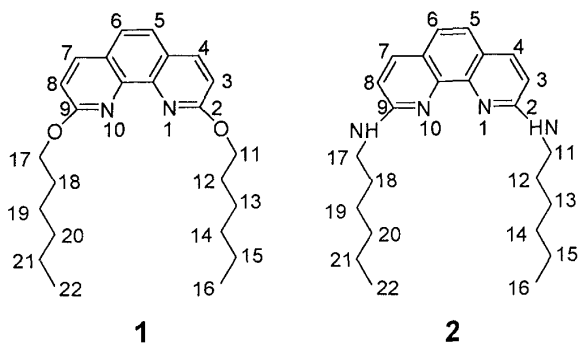
【目的】

本研究室では、 Li^+ に対して選択性をもつ化合物の研究を進めている。

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-位の置換基に大きく依存していることが分かっている。フェナントロリン骨格は2,2'-ビピリジン誘導体とは異なり、二つの窒素原子の方向が固定されているため、配位においてエントロピー的に優位である。

本研究室は、フェナントロリンの2,9-位にクロロ基を導入した2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンと、アミノ基を導入した2,9-ジアミノ-1,10-フェナントロリンの合成に成功しており、これらを出発原料とした誘導体の合成とその機能についての研究が行われてきた。

今回は、2,9-ジヘキシルオキシ-1,10-フェナントロリン(1)と、2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリン(2)の金属イオンとの相互作用についてUVスペクトル測定、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により比較し、それぞれをキャリアとし金属イオンの液膜輸送実験を行った。



【実験】

1. UV スペクトル測定

1、2と Li^+ との相互作用をUVスペクトル変化により観察した。測定条件はTable.1の通りである。

Table.1 Experimental conditions of UV-Vis spectra

サンプル濃度	$2.5\sim 3.0\times 10^{-5}\text{ M}$
添加金属塩	LiClO_4 (大過剰)
溶媒	CH_2Cl_2
測定時間	金属塩添加前・添加 30min, 1h,2h,3h 後

測定の結果、1に比べ2の方がより大きなUVスペクトルの変化が観察された。これより、1よりも2の方が Li^+ との相互作用が大きいといえる。

2. $^1\text{H-NMR}$ 測定

$^1\text{H-NMR}$ 測定により、金属塩を入れたときの1、2のフェナントロリン環におけるプロトンの化学シフト変化を観察した。測定条件はTable.2.1の通りである。

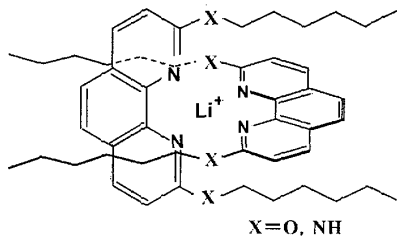
Table.2.1 Experimental conditions of $^1\text{H-NMR}$ spectra

サンプル濃度	0.01M
添加金属塩	LiClO_4 (大過剰)
溶媒	CH_2Cl_2
測定時間	金属塩添加 24h 後

測定の結果、フェナントロリン環のプロトンは2が1の2~3倍低磁場にシフトし、アルキル基のプロトンは4倍高磁場にシフトした(Table.2.2)。このことから、2の方が1よりもScheme.1のような Li^+ との錯体をより強く形成していると考えられる。

Table.2.2 Chemical shift changes in ¹H-NMR spectra

	H ₄ ,H ₇	H ₅ ,H ₆	H ₃ , H ₈	H ₁₁ ,H ₁₇
1	+0.08	+0.07	+0.05	-0.11
2	+0.19	+0.20	+0.14	-0.41



Scheme.1

3. 液膜輸送実験

Fig.1 のような装置を用いて液膜輸送実験 A~D を行った。

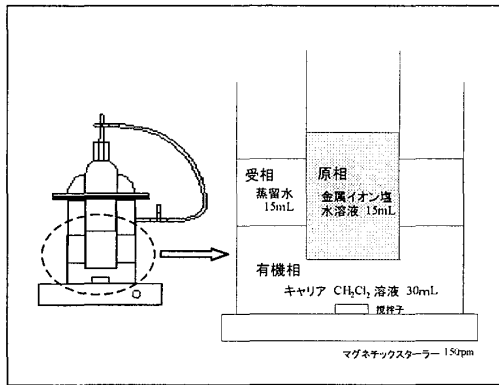


Fig.1 輸送装置

原相 (金属イオン塩水溶液 15mL) と受相 (RO 水 15mL) とはガラス壁で隔てられており、それぞれが有機相 (キャリアのジクロロメタン溶液 30 mL) と接している。また、有機相はマグネチックスターラーにより 150rpm で攪拌した。測定条件は Table.3 の通りである。

Table.3 Experimental conditions of transport of metal ions through a liquid membrane

	キャリア	原相
A	1	LiClO ₄ 水溶液 10mM
B	2	
C	1	LiClO ₄ , NaClO ₄ , KClO ₄
D	2	混合溶液 各 50mM

キャリア濃度は、実験A・Bが $3.0 \times 10^{-3}M$ 、実験C・Dが $3.0 \times 10^{-2}M$ である。

時間ごとに受相の水溶液をプラスチックシリンジで少量採取し、有機相を経て受相に輸送された金属イオンの濃度を、イオンクロマトグラフィを用いて測定した。測定結果を以下に示した。

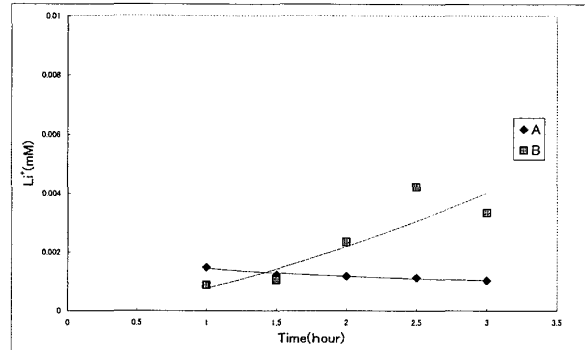


Fig.2 Concentration of Li⁺ vs.time in receiving phases of A,B

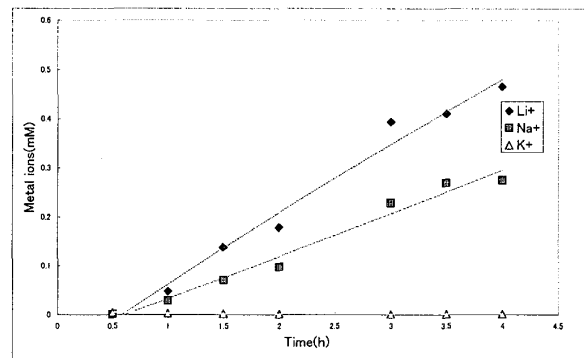


Fig.3 Concentration of metal ions vs.time in receiving phase of D

実験A・Bの結果、1はLi⁺を輸送するものの、その量は少なく、受相のLi⁺濃度がほとんど変化しないのに対し、2の場合には時間とともにLi⁺濃度が増加した (Fig.2)。また実験Cから、1はLi⁺を少量輸送し、Na⁺・K⁺ はほとんど輸送しないが、実験D (Fig.3) から、2の場合はLi⁺とNa⁺を輸送し、その量はLi⁺>Na⁺であるという結果が得られた (K⁺はRO水に含まれている量から変化は見られなかった)。これらの結果から、フェナントロリン環の2,9位にアルコキシル基を導入した1はLi⁺との相互作用が弱く、輸送にも適していないが、アミノ基を導入した2はLi⁺との相互作用が適当で、輸送にも適していることが分かった。

以上のことから 2,9位に酸素を有する 1,10-フェナントロリンは、アルカリ金属との相互作用が小さいことが分かったが、今後は遷移金属との相互作用についても調べていきたい。