

含窒素大環状化合物のスペクトルによる錯形成定数の測定  
The Measurement of the Complexation Constants of Nitrogen-containing Macrocycles  
from Their Spectra

9830102 岩元朝子 Asako Iwamoto

指導教官 小川昭二郎

【目的】

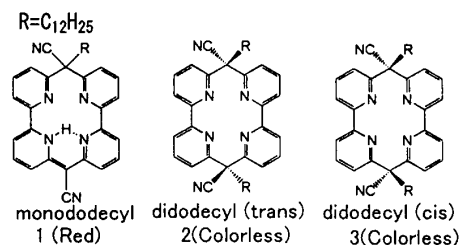
リチウムは近年、携帯機器の二次電池の材料などに有用であるとして注目されており、その需要が高まっている。現在リチウムは天然鉱石から採取されているが、海水等から採取できればエネルギー的に有利である。

本研究室では、ここで合成された2,2-ビピリジン環を含む炭素を橋架けにしたジシアノテトラアザマクロサイクルとそのアルキル化誘導体の研究を進めている。これまでの研究で、ジシアノテトラアザマクロサイクルのブチル化された誘導体がリチウムイオンに対して非常に高い選択性で安定な錯体を形成することがわかっている。これのモノ置換体はリチウムイオンと適度な強度で結合するため、リチウムの輸送に適していて、既に海水中のリチウムイオンの分離に成功している。一方、ジ置換体はリチウムイオンとの結合力が強すぎてリチウムの輸送には適さない。また、置換基による影響を調べるため、これのドデシル置換体の研究も進められている。既に、モノドデシル置換体もリチウムイオンと安定な錯体を形成することがわかっている。

そこで、本研究では、ジシアノテトラアザマクロサイクルのジドデシル置換体の金属イオンとの錯形成能などの性質をUVスペクトルや<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによって調べ、置換基の大きさがリチウムやその他の金属イオンとの錯形成能に与える影響を考察する。

【ドデシル化テトラアザマクロサイクル】

・2,6-ジブROMOピリジンから6,6'-ジブROMO-2,2'-ビピリジンを経てジシアノテトラアザマクロサイクルを得、それを1-ブROMOドデカンと16時間反応させてドデシル置換体を合成した。



・シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム:ヘキサン=4:1)により混合物を分離、精製した。

カラム第4流出分(無色)の分析結果

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

分離後、第4流出分の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの結果をFigure 1.に示す。

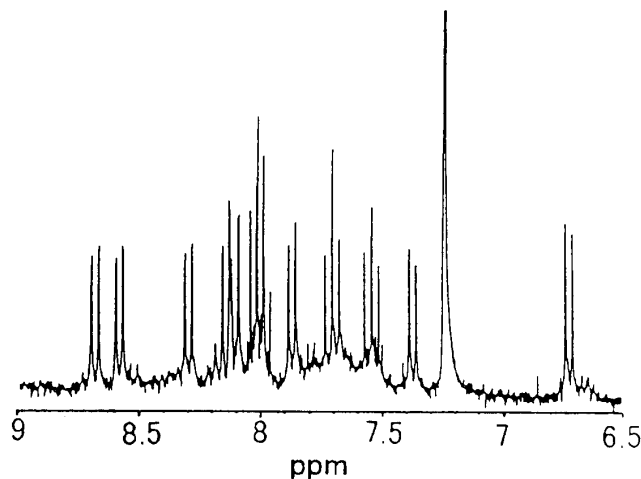


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the fourth fraction in CDCl<sub>3</sub> at 50°C.

- ・ 8つのダブルットと4つのトリプレット  
→4つの環境の異なるピリジン環の存在  
(側鎖が大きいことによるひずみ)
- ・ 4つのピリジン部分のプロトン数は12  
(積分値の比より)

液体クロマトグラフィー

- ・ ピークの保持時間が長い

$^1\text{H-NMR}$  スペクトル、液体クロマトグラフィーの測定結果より、この流出分は分子量の大きいジドデシル置換体であると予想した。

#### 質量分析

ジドデシル置換体(2)、(3)の分子量( $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_6$ )は722であるが、フラグメントピークは  $m/z=729$  に現れた。2、3 からドデシル基が1つ取れたもの、2つ取れたものにおいてもそれぞれ実際の分子量より7大きいところにピークが出た。

リチウムの原子量が7であるので、これらの化合物が既にリチウムイオンを取り込んでしまったと考えた。そこで、合成時に使用した水素化ナトリウム、蒸留水において原子吸光を行ったが、いずれもリチウムは検出されなかった。実験器具にリチウムが付着していた可能性も考えている。質量分析における分子量7の差がリチウムによるものであれば、ジドデシル置換体はリチウムとの結合力が非常に強いことが言える。また、ピリジン環のひずみは、リチウムイオンを取り込んだために分子が固定されて生じた可能性も考えられる。

今後は分子量7の差の要因を特定する必要がある。そして、リチウムとの錯形成定数を求めたい。また、トランス体、シス体におけるコンホメーションやリチウムとの結合力の違いについて調べたい。

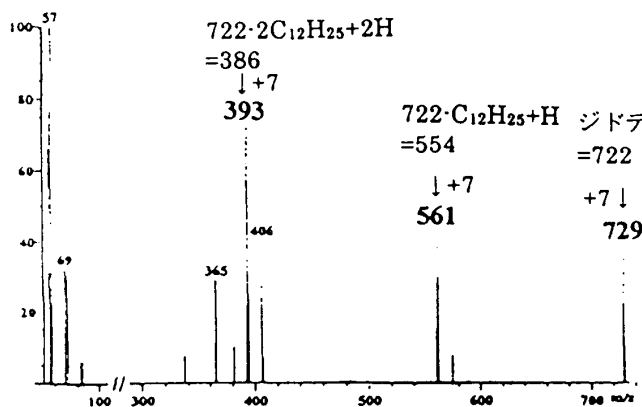


Figure 2. Mass spectrum (EI) of the fourth fraction.

#### 【ヘキシル化テトラアザマクロサイクル】

・ドデシル化テトラアザマクロサイクルと同様の手順で合成を行った。アルキル化剤には1-ブromoヘキサンを用いた。

・シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離、精製をした。(展開溶媒:クロロホルム)

液体クロマトグラフィー、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの結果より、分離による第4流出分(赤色)がモノ置換体であると予想した。

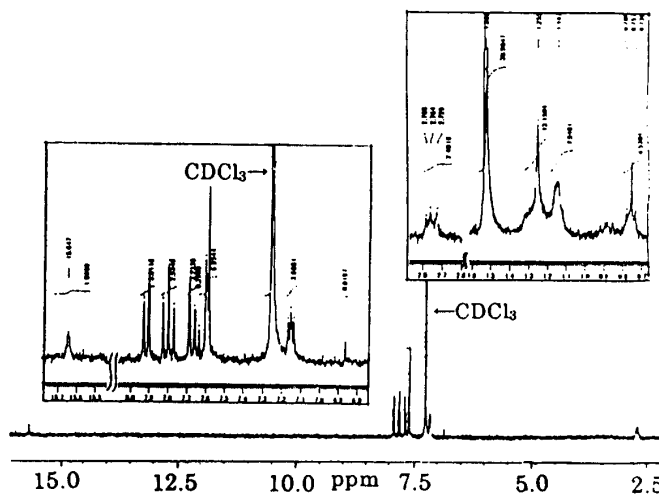


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the fourth fraction in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature.

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは以前研究されたモノブチル置換体、モノドデシル置換体のもものと類似していた。15.5 ppm 付近のシングレットシグナルは、モノ置換体に特有で、環の中の水素原子によるものである。また、質量分析を行ったところ、モノヘキシル置換体の本来の分子量、 $m/z=470$  にピークが見られた。よって、この流出分はモノヘキシル置換体であると同定できた。

今後、モノヘキシル置換体のリチウムとの錯形成定数を UV スペクトルから求め、既に錯形成定数が求められているジブチル置換体の場合と比較する予定である。

#### 【参考文献】

- 1 S.Ogawa, T.Uchida, T.Uchiya, T.Hirano, M.Saburi, Y.Uchida, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1,1990,1649
- 2 吉田奈央 平成12年度お茶の水女子大学修士論文 含窒素芳香族大環状化合物によるリチウムの高選択性分離
- 3 R.Ibrahim, S.tsuchiya, S.Ogawa, J.Am.Chem.Soc., 122, 12174(2000)