

種々の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

Syntheses of 1,10-phenantroline Derivatives and Their Interaction with Metal Ions

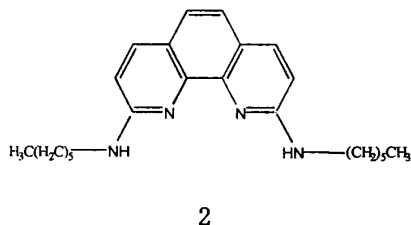
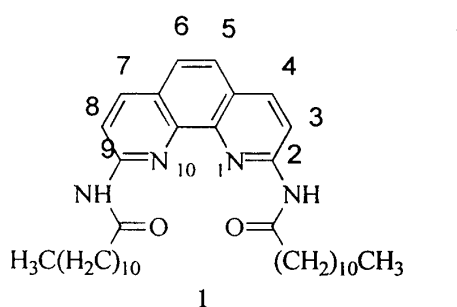
9830119 高橋 美穂 Miho Takahashi

指導教官 小川 昭二郎

【目的】

本研究室では、低エネルギーでリチウムを抽出することを目指し、リチウムイオン選択性のある大環状化合物に関する研究が進められている。

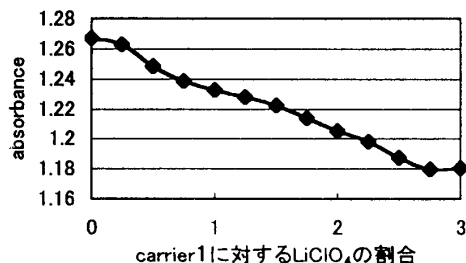
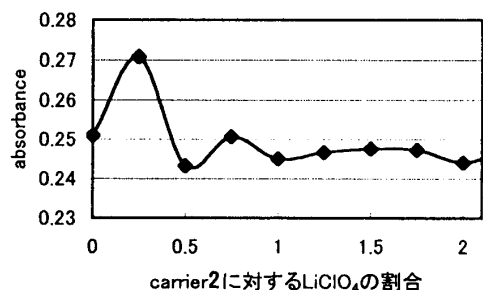
ここでは、2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン (1) を始め、種々の1,10-フェナントロリン誘導体と金属イオンとの相互作用について、特にリチウムイオンの配位の仕方を中心に調べた。



【実験】

● 《実験1》

既に合成された1および2,9-ジヘキシルアノ-1,10-フェナントロリン2のメタノール溶液にLiClO₄を様々な割合で加えた時のUVスペクトルの変化を調べた。キャリア濃度は3.08×10⁻⁴Mとし、キャリア:LiClO₄の濃度比が1:0から1:3まで、LiClO₄の割合を0.25ずつ変えたものを調整し、直後にUVスペクトルを測定した。その結果をそれぞれの波長においてプロットしたところ、以下のグラフのようになった。

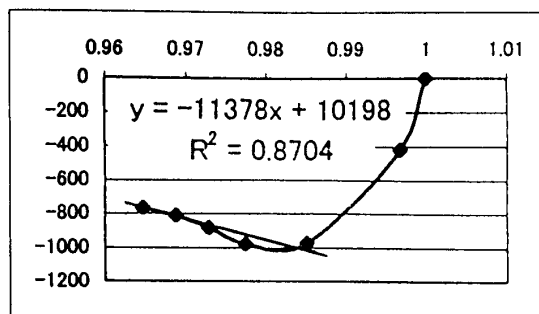
Fig.1. Change in the absorbance of 1 in CH₃OH at 301nm.Fig.2. Change in the absorbance of 2 in CH₃OH at 289nm.

次に、Fig. 1. のデータより、1の錯形成定数を求めるために、次式が成り立つことから、

$$(A_i - A_0) / (A_0 a_A) = K \varepsilon_1 / \varepsilon_0 - K A_i / A_0$$

A_i: 割合ごとの吸光度A₀: フリーキャリアの吸光度K: 錯形成定数 a_A: 系中のLi⁺濃度ε₁, ε₀: モル吸光定数

A_i/A₀に対して (A_i - A₀) / A₀ a_Aをプロットした。

Fig.3. Plot of (A_i - A₀) / (A₀ a_A) for carrier 1 : LiClO₄ = 1:0 to 1 : 1.5 at 301nm.

以上より、リチウムを1つ取り込む反応における錯形成定数は、K₁=11378 となった。

また、ε₀=41142.86、ε₁=36875.98 となった。

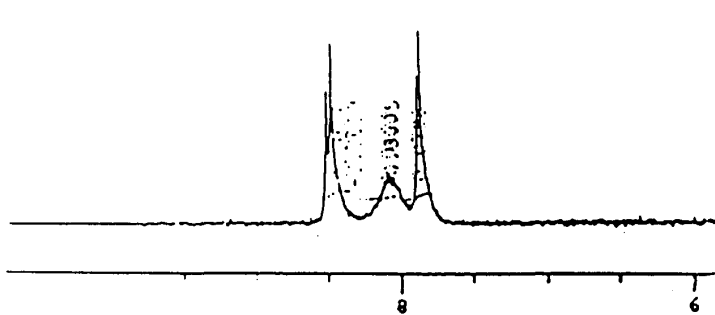
● 《実験 2》

次に、キャリア 1 の濃度を 4.5×10^{-4} とし、キャリア 1 に加える LiClO_4 の割合を 0 から 3 まで 0.25 ずつ変化させ、 ^1H NMR による変化を調べた。溶媒にはアセトンを用いた。

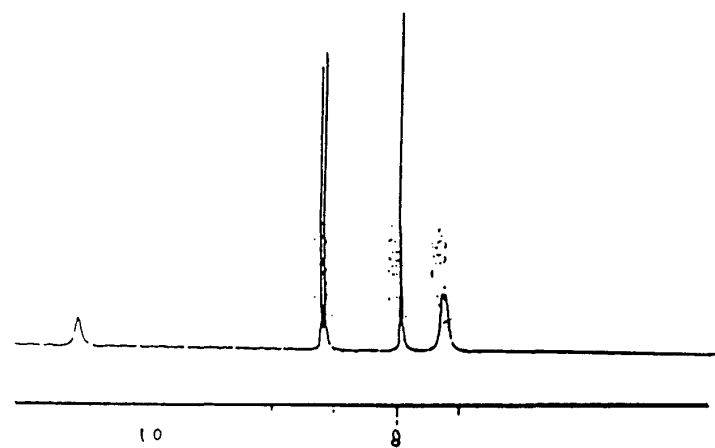
Carrier 1 : $\text{LiClO}_4 = 1 : 0$



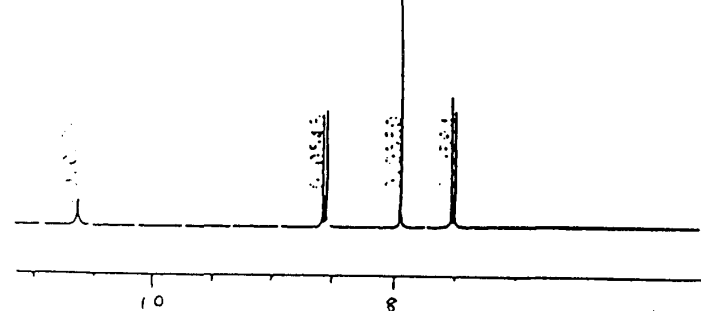
Carrier 1 : $\text{LiClO}_4 = 1 : 0.5$



Carrier 1 : $\text{LiClO}_4 = 1 : 1$



Carrier 1 : $\text{LiClO}_4 = 1 : 2.5$



● 《実験 3》

アニオン効果と溶媒効果を調べるために、溶媒を DMSO に変え、 LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI を 2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンにそれぞれ加え、 ^1H NMR による変化をみた。

キャリア濃度は 4.0×10^{-4} とし、キャリア : 塩の濃度が 1:0 から 1:2.5 になるまで割合を 0.25 ずつ変えたものを調整し、添加直後に ^1H NMR による変化をみた。

● 《結果と考察》

Fig1 と Fig2 より、2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンが 1:2 錯体を形成することが予想出来たが、再現性を見るために、アセトンを溶媒にして ^1H NMR 変化をみたところ、1:0 の ^1H NMR スペクトルにおいて見られた 3.8 位のダブルットが 1:0.5 においては、4.7 位のダブルットよりも高磁場側にシフトし、1:1 になると、5.6 位のシングレットよりもさらに高磁場側に見ることができる。これは、3,8 位の C がカルボニル基の影響を受けなくなったために高磁場にシフトしたと思われる。それ以降は変化が見られなかった。

2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンとリチウムの 1:2 錯体の存在は、マススペクトルからも確認されている。

Fig. 3. ではキャリア : $\text{LiClO}_4 = 1 : 1.5$ までの変化で 1 つ目のリチウムを取り込み、それ以降が 2 つ目のリチウムを取り込む変化であると考えられる。2 つ目のリチウムを取り込む際の錯形成定数は、プロットからは、はっきりとは読み取ることができなかったが、1 つ目のリチウムを取り込む際の錯形成定数は求めることができた。

2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリンのリチウムとの相互作用については、Fig. 2. から 1:0.5 錯体を形成していることが予想できた。

一方、アニオン効果、溶媒効果を見た実験 3 では、溶媒に関しては、アセトンを溶媒に用いた場合がメタノール溶媒、DMSO 溶媒よりも、3,8 位のシフトが顕著に見られた。

● 《今後の課題》

今回の実験で、2,9-ビスドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリンの錯体形成にはアニオン及び溶媒の影響を大きく受けることが確認できた。

今後も、アニオン効果、溶媒効果については調べていく必要がある。また、モノ置換体である、2-アミノ-9-ドデカノイルアミノ-1,10-フェナントロリン及び、2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリンについても同様に調べていく必要がある。