

光により金属イオンの捕捉が制御できる環状配位子の合成

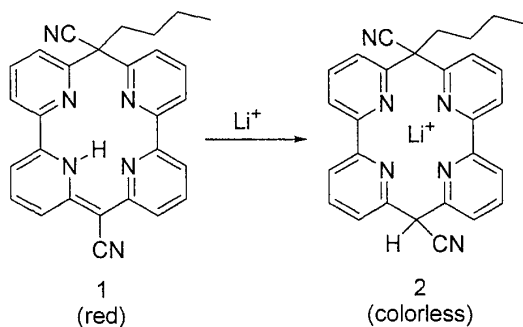
Syntheses of the Cyclic Ligands Which Can Control Capture of Metal Ions by Light

0330121 山本 望 Yamamoto Nozomi

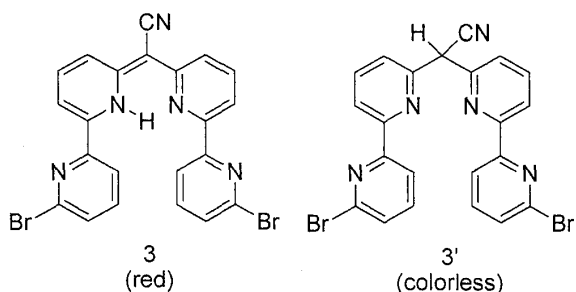
指導教員 小川 昭二郎

【目的】

本研究室では、リチウムイオンに対し高い選択性を持つモノアルキル化ジシアノテトラアザマクロサイクル (1) の研究が進められている。既に 1 は、リチウムイオンを取り込むことにより、溶液の色が赤色から無色に変化する性質があると分かっている。これは、リチウムを取り込んで 2 となり、共役系が減少し、可視部の吸収が消え無色に変化するからである。



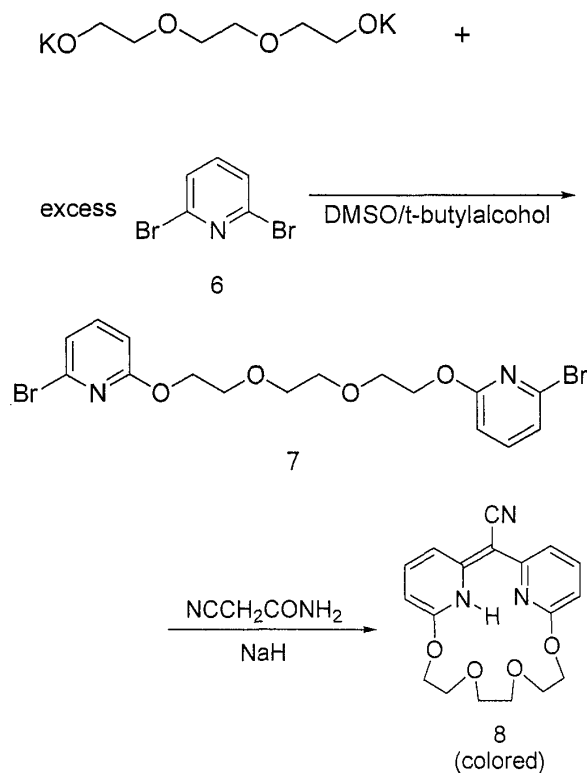
これまでの研究から、非環状化合物 (3) は光により異性化し 3' となることが確認されている。



本研究では、2,6-ジブロモピリジン (6) (以下 DBP) を主な原料として、環状化合物

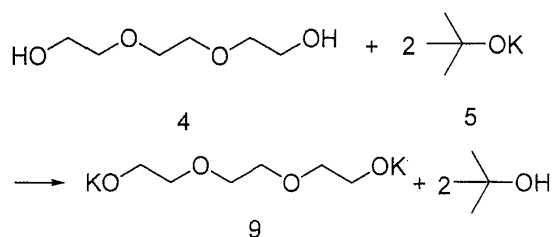
(8) を合成し、光照射による構造の変化および、光による金属イオン捕捉の制御の可能性を調べることを目的とする。

合成は次の方法で行うこととした。



〔実験 1〕 非環状化合物 (7) の合成

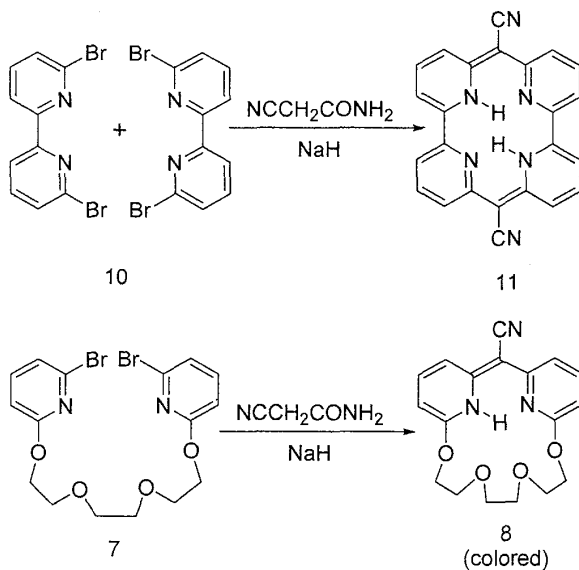
まず、トリエチレングリコール (4)、カリウム t-ブトキシド (5) (モル比 1:2) を反応させて 9 を生成した。



そこへ DBP (6) を過剰に加え、DMSO に *t*-ブチルアルコール (0.14M) を混合した溶媒中で、110°C、6 時間加熱した。この結果、白色固体が得られた。得られた固体をシリカゲルカラム (クロロホルム/メタノール = 97/3) にかけて分離したところ、白色と黄色の 2 種類の結晶が得られた。液体クロマトグラフィー (HPLC) 及び IR スペクトルの分析結果より、白色結晶は、原料である DBP (6) であることがわかった。次に黄色結晶の IR スペクトル及び ¹H-NMR スペクトルを測定した。スペクトルより、黄色結晶は目的物である反応生成物(7)であることが同定できた。残りは 6 と 7 のメタノールに対する溶解性の違いを利用し、メタノールによる再結晶を行い、分離した。全体の収率は 79.7% であった。(m.p.80.6~81.5°C)

〔実験 2〕環状化合物 (8) の合成

本研究室で、2 分子の 6,6'-ジブromo-2,2'-ビピリジン (10) を α -シアノアセトアミドと水素化ナトリウムと反応させると、環状化合物 (11) が得られることが既に確認されている。



この反応を利用して、実験 1 で得られた 7 と、

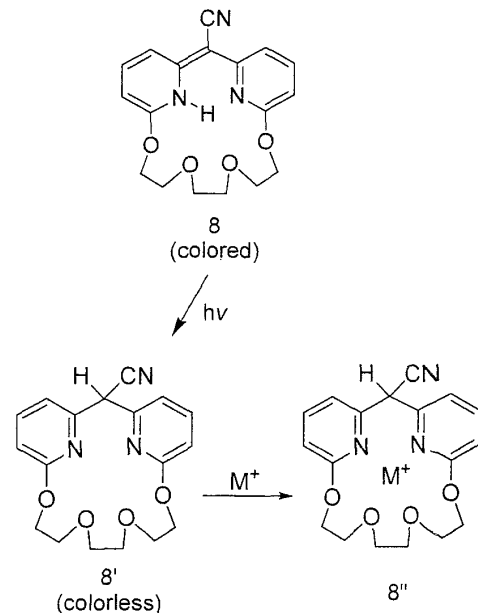
α -シアノアセトアミド、水素化ナトリウム (モル比 1:8:13) を DMF を溶媒とし、120°C、3 時間加熱した。反応中、溶液の色が無色から橙色に変化し、最終的に黄色の固体が得られた。得られた固体を、液体クロマトグラフィー (HPLC) にかけて。

【実験結果と考察】

液体クロマトグラフィーの結果、原料である 7 と同じ位置にピークが現れたのみであった。しかし、反応途中の溶液の色の変化および、反応物が黄色に着色していたことから、何らかの反応が起こっていたと考えられ、今後さらに検討を行う。

【今後の課題】

反応条件を変えて、同様の実験を試みる。8 の合成に成功したら、8 の光照射による構造変化の違いと、金属イオンとの錯形成を調べることとする。



【参考文献】

- 梶田奈穂子 平成 15 年度卒業論文
望月あゆみ 平成 17 年度卒業論文