

1,10-フェナントロリンを含む環状化合物の合成と金属イオンとの相互作用

Synthesis of Macrocyclic Compounds Containing 1,10-Phenanthroline

and Its Interaction with Metal Ions

0330124 米増 麻利亜 Maria Yonemasu

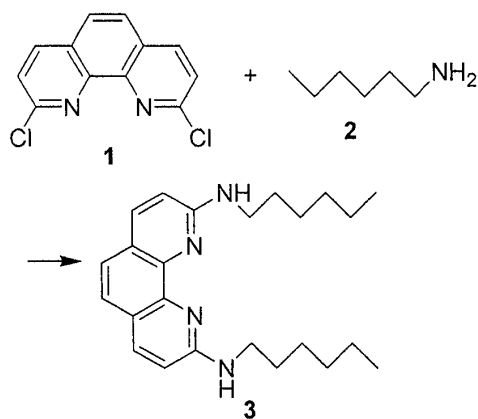
指導教員 小川 昭二郎

【目的】

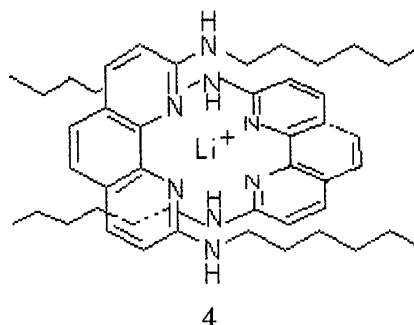
本研究室では、 Li^+ に対して選択性をもつ化合物の研究を進めている。

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わかっている。本研究室では既に、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(1)の合成に成功している。

伊福による実験で、2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)を6-ヘキシルアミン(2)と反応させ、2,9-ジヘキシルアミノ-1,10-フェナントロリン(3)を合成し、これが Li^+ を選択的に取り込むことがわかっている。この場合2:1錯体(4)を作ることが予想されている。

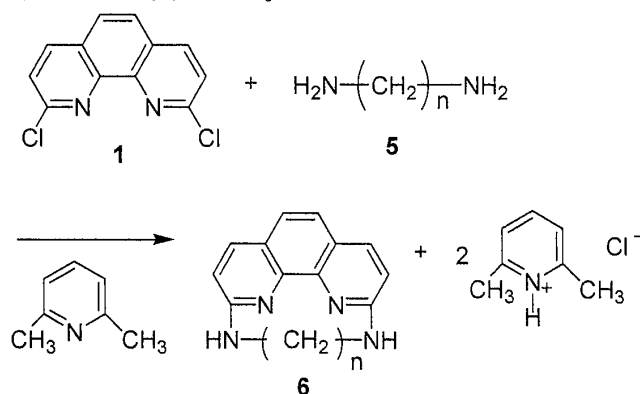


Scheme1



4

本研究では、種々のジアミノアルカン(5)と2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)との反応によって、1,10-フェナントロリンを含む環状化合物を合成し、2:1錯体説を証明することを目指す。Scheme1の実験では、6-ヘキシルアミン(2)を置換基と脱塩化水素剤を兼ねる反応溶媒として過剰に用いることができたが、今回、環状にするためには2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)とジアミノアルカン(5)を1:1で反応させる必要がある。



Scheme2

【実験と考察】

環状フェナントロリン(6)の合成を目指

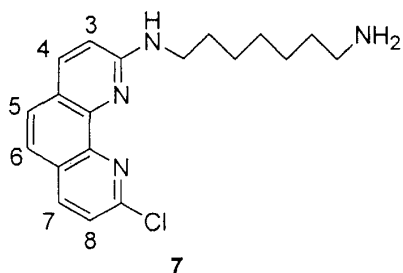
し、2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)に反応させるジアミノアルカンとして1,7-ジアミノヘプタン(5; n=7)および1,6-ジアミノヘキサン(5; n=6)を用い、溶媒に対する濃度や2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)とのモル比、反応時間を変えて何種類か試行した。反応溶媒には2,6-ジメチルピリジンを用いた。

Table 1. 実験条件

	ジアミン(5)	溶液濃度	時間	温度
1	n=7	1: 0.02mol/l 5: 0.02mol/l	25h	100°C
2	n=7	1: 0.06mol/l 5: 0.06mol/l	5h	143°C
3	n=6	1: 0.4mol/l 5: 0.6mol/l	9h	143°C
4	n=7	1: 0.4mol/l 5: 0.6mol/l	9h	143°C

実験1, 2では、ともに淡黄色の固体が得られたが、分析した結果どちらも2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)であった。

実験3では、淡黄色の固体と茶色の固体が得られた。HPLCおよびH-NMRスペクトル測定結果から、どちらもいくつかの物質が混ざり合っていると考えられ、主に2-(7-アミノヘプチル)アミノ-9-クロロ-1,10-フェナントロリン(7)が含まれることがわかった。



シリカゲルカラムでの分離を試みたが、吸

着性が高く、うまく分離することができなかった。

実験4では、淡黄色の固体と茶色の固体が得られた。淡黄色固体について分取用HPLC(ODS、10mmφx250mmカラム、溶離液メタノール、流速4ml/min)での分離を行った。IRスペクトルおよびH-NMRスペクトル測定結果(Fig. 1)から、淡黄色固体は2-(7-アミノヘプチル)アミノ-9-クロロ-1,10-フェナントロリン(7)であることがわかった(収率8.5%)。

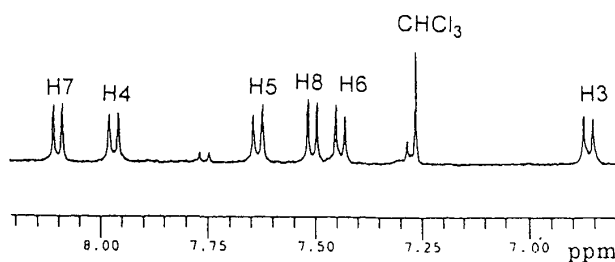


Fig. 1 7のH-NMRスペクトル

茶色の固体については、H-NMRスペクトルを測定したところ対称構造を表すピークが見られ環状フェナントロリン(6)である可能性があり、今後更に検討を行う。

【まとめ】

2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン(1)と1,7-ジアミノヘプタン(5; n=7)との1:1.5のモル比における反応で、2-(7-アミノヘプチル)アミノ-9-クロロ-1,10-フェナントロリン(7)が合成され、同時に環状化合物と考えられるものも生成した。今後は7を環化する試みおよび不確定の生成物の検討を行っていきたい。

【参考文献】

○伊福美佐、1,10-フェナントロリン誘導体をキャリアとする金属イオンの液膜輸送、平成12年度修士論文、お茶の水女子大学