含窒素大環状化合物の合成とその金属錯体

Synthesis of Nitrogen-containing Macrocycles and Their Metal Complexes

9930126　山成素子　　Motoko YAMANARI

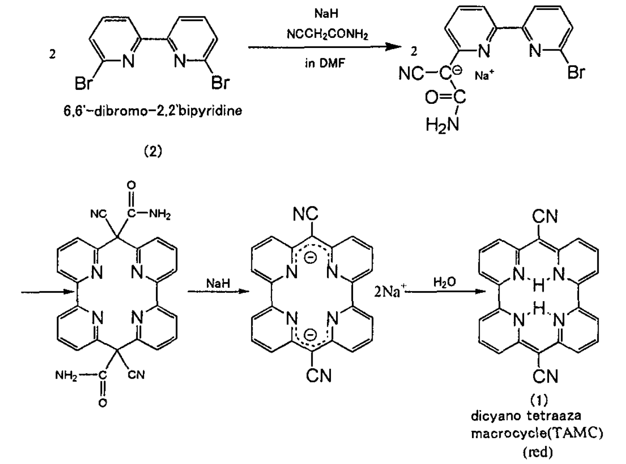
指導教官　小川昭二郎

【目的】

ポルフィリンやフタロシアニンは、その高い機能性から注目を集め、既に我々の生活に様々な形で役立っている。これら含窒素共役系大環状化合物(アザマクロサイクル)では4個のピロール環が大きなπ電子系を形成している。

本研究室では、ピロール環の代わりに6員環のピリジン及びその縮合環、またはフェナントロリン環で大環状構造を形成する化合物の合成がなされ、種々の新しい機能を見出している。すでに2, 2'ービピリジン環を含むジシアノテトラアザマクロサイクル(1)(以下 TAMC)が合成され、その誘導体がリチウムイオンを選択的に取り込むという興味深い性質が報告された。

TAMCの合成は6,6'-ジブロモ-2,2'-ビピリジン(以下DBBP)、α-シアノアセトアミド、NaHをジメチルホルムアミド（以下 DMF）中で反応することで得られる(Scheme1)。

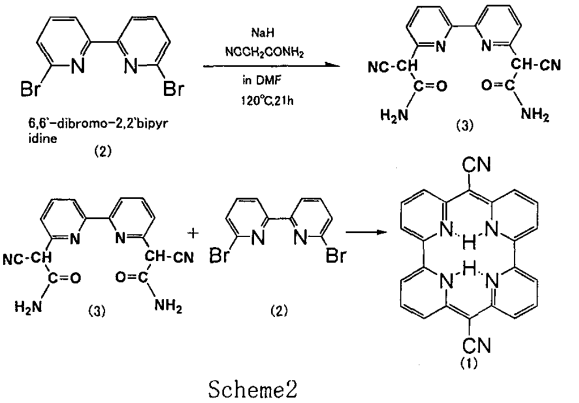


Scheme 1

本研究では合成方法の改善として原料のDBBP、α-シアノアセトアミド、NaHの割合や反応時間を変え、効率のよい合成方法の確立と、さらに合成中に塩化銅を加えてTAMCの銅錯体をつくり、TAMCと金属との錯体形成について考察する。

【実験Ⅰ】

合成方法の改善としてScheme2に示す2段階合成を試みた。



Scheme2

・方法

中間体(3)を得るためにDBBPに対するα-シアノアセトアミドとNaHの割合を過剰にし（DBBP：α-シアノアセトアミド:NaH=1：30：48(モル比))、DMF中で120℃、21時間反応させた。反応後ろ過し、得られた固体を水、アセトン、ジクロロメタンで洗浄した。分離した固体のEI-MSスペクトルの結果をFig. 1に示す。

・結果と考察

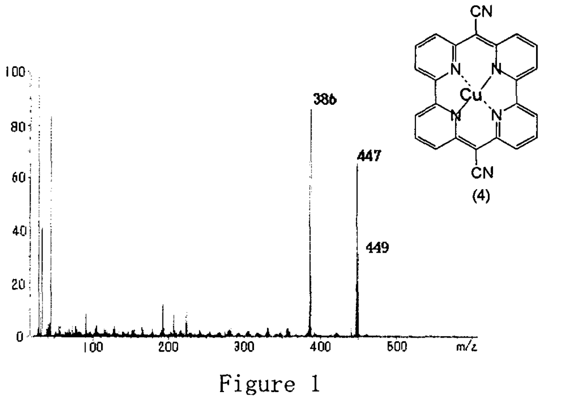


Figure 1

中間体(3)はできず、TAMC(1)とその銅錯体Cu-TAMC(4)ができた。この配位した銅はDBBPの合成時に残留した塩化銅によるものであると思われる。α-シアノアセトアミドとNaHを過剰に加えてもTAMCとCu-TAMCが出来ることは興味深いことである。

【実験Ⅱ】

実験Ⅰより TAMC は金属錯体をつくりやすいことが分かったので、合成時に塩化銅を加えるテンプレート反応を行った。塩化銅の添加方法の違いによる変化について考察する。

[塩化銅を DBBP と同時に添加した場合]

・方法

DBBP : α-シアノアセトアミド : NaH : 塩化銅＝1 : 8 : 8 : 0.5(モル比)とし、DMF 中で 120℃、6 時間反応させた。この時、塩化銅は DBBP と同時に添加した。反応後ろ過し、得られた固体を水、アセトン、ジクロロメタンで洗浄した。分離した固体の EI-MS スペクトルの結果を Fig.2 に示す。

・結果と考察

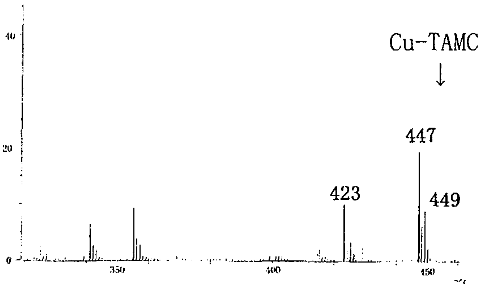
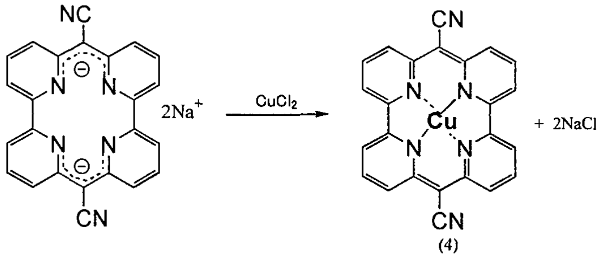


Figure 2

Fig.2 のスペクトルにより塩化銅を DBBP と同時に添加した場合は銅錯体(4)ができた。しかし同時に m/z=423, 425 の銅錯体と思われる構造不明の化合物ができた。この化合物と銅錯体(4)の混合物を分離するために混合物を濃硫酸に溶かした。そしてその溶液を蒸留水にあけ、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出した固体をろ過し、得られた固体の EI-MS スペクトルを測定した。すると化合物 m/z=423, 425 のピークはほとんど無くなった。この化合物は銅錯体(4)より酸への溶解性が高いと考えられる。この結果よりほぼ純粋な銅錯体を得る方法を見出した。

[塩化銅を反応後に添加した場合]

従来の方法では加水分解により TAMC を得ていた(Scheme 1)。そこで今回の実験では水を加える代わりに塩化銅(in DMF)を加えて銅錯体をつくることを試みた(Scheme 3)。



Scheme 3

・方法

DBBP : α-シアノアセトアミド : NaH : 塩化銅＝1 : 8 : 8 : 0.5(モル比)とし、DMF 中で 120℃、6 時間反応させた。塩化銅は反応後に添加した。その後ろ過し、得られた固体を水、アセトン、ジクロロメタンで洗浄した。分離した固体の EI-MS スペクトルの結果を Fig.3 に示す。

・結果と考察

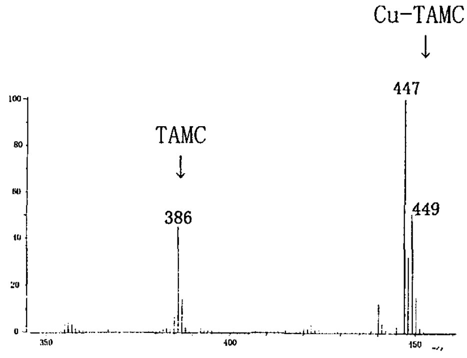


Figure 3

反応後に添加した場合は TAMC と銅錯体(4)ができた。今回の実験では塩化銅を DBBP の半分のモル量(銅錯体の等モル)にして実験を行った。したがって DBBP に対する塩化銅の量が十分でなかったため、銅錯体以外に TAMC ができた可能性が考えられる。

今後、DBBP、α-シアノアセトアミド、NaH、塩化銅のモル比と反応時間を変え、さらに実験をする必要がある。また他の金属錯体を合成してその性質を調べる予定である。

【参考文献】

吉田奈央　平成 12 年度修士論文
『含窒素芳香族化合物によるリチウムの高選択性分離』