

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-phenanthroline derivatives and their interaction with metal ions

9730101 荒木 絵理子 Eriko Araki

指導教官 小川 昭二郎

《目的》

近年、リチウムは大変注目されており、リチウム二次電池材料、核融合の燃料資源、躁鬱病に有効な薬剤の原料として等利用、検討されている。現在、リチウムは天然鉱石から大きなエネルギーを要して採取されている。

本研究室では、海水からリチウムを抽出し、低エネルギーで分離することを目指し、リチウムイオン選択性を持つ大環状化合物に関する研究が進められている。

環状化合物は、リチウムイオンを環の中に取り込んで錯体を形成する。それに対し、非環状であるアルキル化された1, 10-フェナントロリンは、2分子でリチウムイオンを取り囲み錯体を形成するとの報告がある。

本研究では、環状ではなく非環状化合物に関して研究を進めることとし、2, 9-ビスドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン(2)を合成する。また、主として¹H-NMRスペクトルにより、そのキャリアとリチウムイオンの配位の様子を研究することとした。

•2, 9-ビスドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン

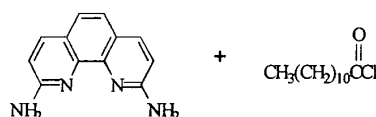
1, 10-フェナントロリンとその誘導体は、遷移金属イオンと錯体を形成し、発色することから、呈色試薬として利用されてきた。

これらの金属イオンに対する選択性は、2, 9位の置換基に大きく依存する。

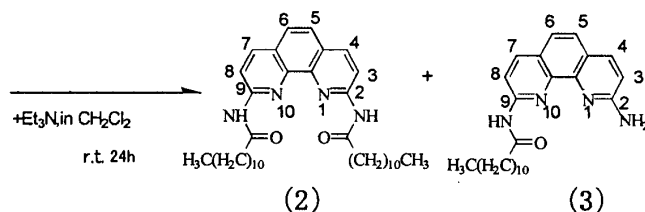
2, 9-ビスドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリンは、2, 9-ジアミノ-1, 10-フェナントロリンの2, 9位アミノ基にドデカノイル基を置換したものである。ドナー原子である酸素、窒素を持つので、より金属イオンが取り込まれ易くなるのではないかと予想される。

《実験方法》

合成方法と結果を次に示す。



(1)



(2)

(3)

反応後、溶媒を留去し、クロロホルム可溶成分をカラムクロマトグラフィーにより分離、精製した。

生成物の構造を、IR、¹H-NMRにより分析した。また、得られた2, 9-ビスドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン(2)、2-アミノ-9-ドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン(3)およびその錯体の構造を様々な金属塩、溶媒を用い、¹H-NMRスペクトルによって分析する。

《結果・考察》

生成物を分離、精製したところ、IR、¹H-NMRによりジ置換体(2)と微量のモノ置換体(3)が得られたことが分かった。

原料(1)と2の¹H-NMRを比較すると、2では、3, 8位のプロトンのスペクトルが大きく低磁場側にシフトしていることが分かった。(Fig. 1)これは、カルボニル基が影響しているためであると考えられる。

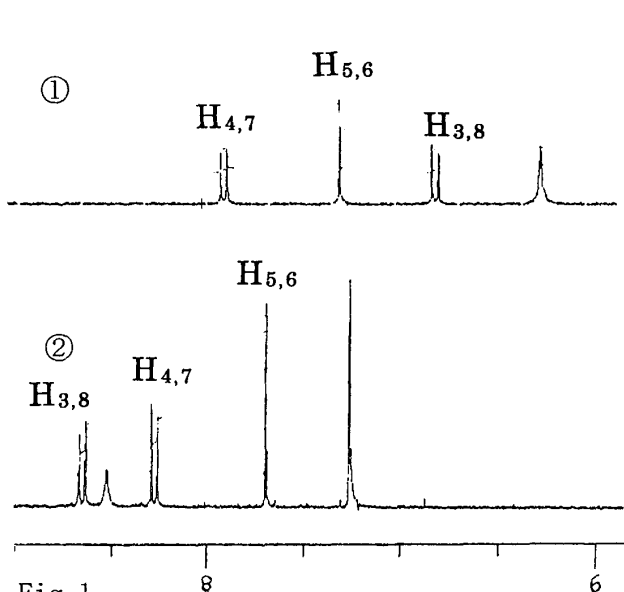


Fig. 1
¹H-NMR spectrum of
 ① 2, 9-diamino-1, 10-phenanthroline in DMSO
 ② 2, 9-bisdodecanoylamino-1, 10-phenanthroline in CD₂Cl₂

(錯体の構造)

(CD₃)₂CO 中で, 2 に LiClO₄ を少しずつ加え, ¹H-NMR を測定すると, 2:Li⁺=1:1 で, 3, 8 位プロトンと 4, 7 位プロトンのスペクトルが重なり, 2:Li⁺=1:2 に達すると 3, 8 位プロトンのスペクトルは大きく高磁場側にシフトした. (Fig. 2) これは, カルボニル基の酸素原子が錯体形成に作用し, 3, 8 位プロトンに影響を与えなくなったためであると考えられる. このことから, 2:Li⁺=1:1 で Li⁺-2 錯体 (4) を形成し, 2:Li⁺=1:2 で Li₂-2 錯体 (5) を形成することが分かった. 4 は 4≐4' のような平衡状態で存在していると考えられる.

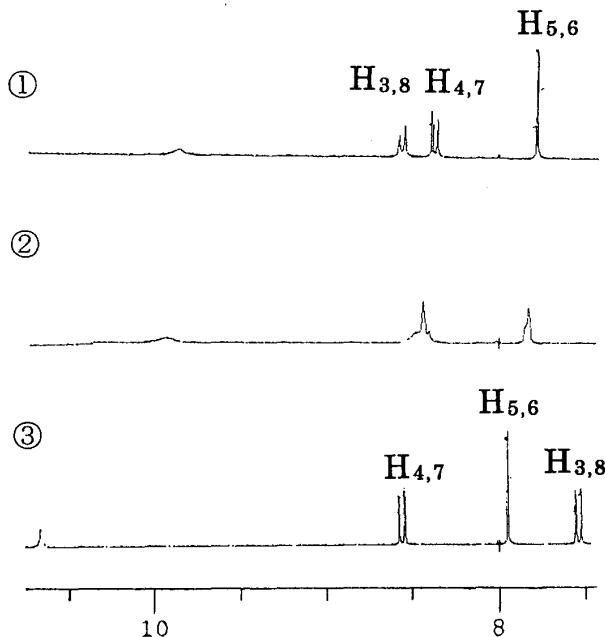
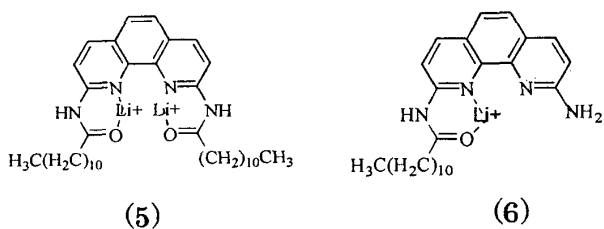
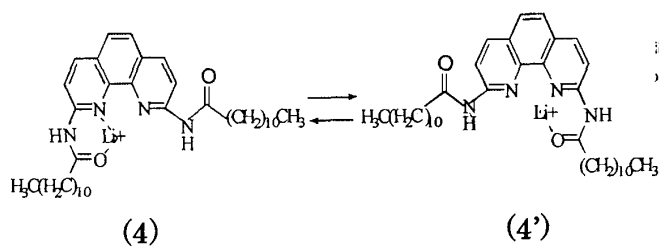


Fig. 2
¹H-NMR spectrum of
 ① 2, 9-bisdodecanoylamino-1, 10-phenanthroline, ② Li⁺-2,
 ③ Li₂⁺-2 in (CD₃)₂CO

3 において, LiClO₄ との錯体形成の様子を ¹H-NMR により測定すると 8 位プロトンのスペクトルが大きく高磁場側にシフトした. (Fig. 3) このことから, 6 のような錯体となることが分かる.

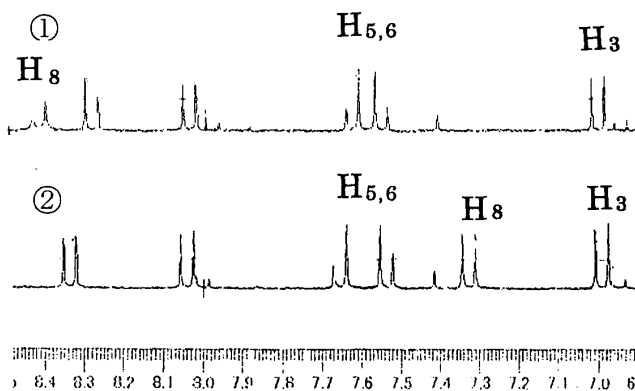


Fig. 3
¹H-NMR spectrum of
 ① 2-amino-9-dodecanoylamino-1, 10-phenanthroline,
 ② Li⁺-3 in CD₃CD

(アニオン効果, 時間変化)

CD₂Cl₂ 中で, 2 に様々なリチウム塩, LiClO₄, LiCl, LiBr, LiI を加え, 錯体形成の時間変化を ¹H-NMR により測定した. LiClO₄, LiI による錯体は CD₂Cl₂ 中に溶解し, 時間の経過により, 3, 8 位プロトンのスペクトルが少しずつ高磁場側にシフトしていく様子が観察できた. LiBr, LiCl による錯体は, 溶解しなかった.