

# 含窒素大環状化合物の置換基によるコンフォメーション制御と錯形成能 Conformation Control of Macrocycles by introduction of Substituents and their Complexation abilities

9730107 大石 千夏 Chinatsu Ohishi

指導教官 小川 昭二郎

## 【目的】

近年、アルカリ金属であるリチウムが大変注目されている。半導体の材料としてだけでなく、2次電池(携帯電話・ノート型パソコン・電気自動車等)や核融合の燃料資源、躁鬱病に有効な薬剤の原料として等、幅広い分野でリチウムの需要が急速に増加している。現在リチウムは、天然鉱石から採取しているが、このままではリチウムはいずれ枯渇してしまうことが考えられる。

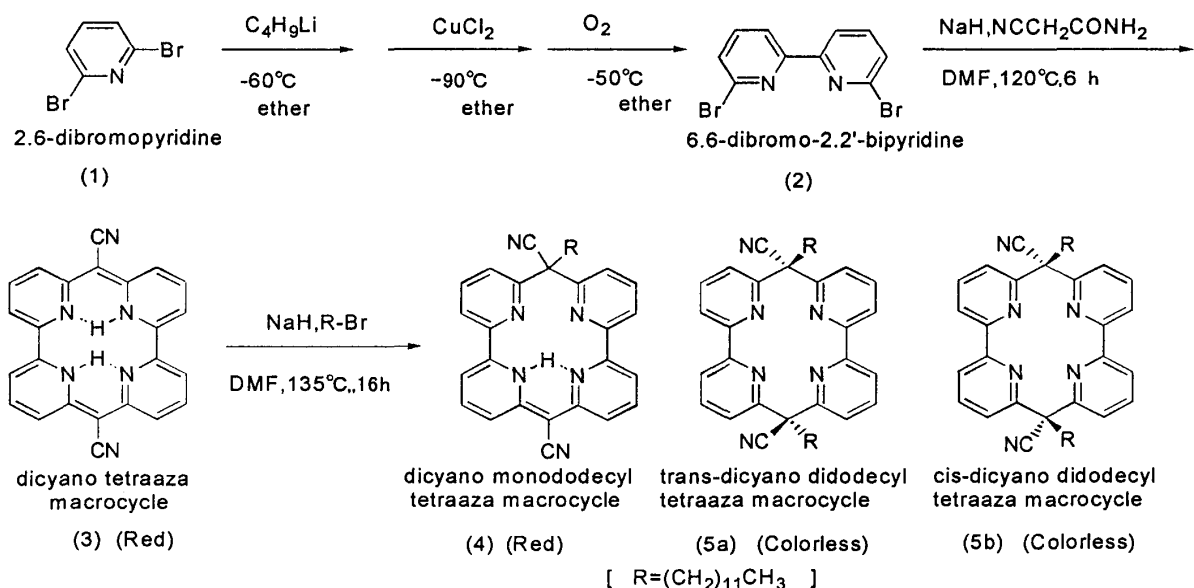
そこで、海水中に存在する微量のリチウムイオンを有効利用する試みがなされている。

本研究室では、既に、小川らによって合成された2, 2'-ビピリジン環を含む炭素を橋架けにしたジシアノテトラアザマクロサイクル(3)のアルキル化された誘導体、ジシアノモノドデシルテトラアザマクロサイクル(4)が非常に高い選択性

でリチウムイオンと安定な錯体を形成することが分かっている。さらに、モノアルキル体4を用いて海水中に含まれるリチウムイオンを採取することに成功している。

これまで4は、溶媒によってマクロサイクルの構造が変化することが分かっている。さらにリチウムイオンの取り込みにも影響する。そこで、ここでは、様々な溶媒中でのマクロサイクルとリチウムイオンとの相互作用をUVスペクトルの測定から考えることとした。溶媒だけでなく、アニオンを変えることでもマクロサイクルへの影響を考える。

UV スペクトル測定の結果より錯形成定数を求め、溶媒やアニオンによるコンフォメーション制御と錯形成能を予測する。



Scheme 1

【実験】

●Scheme1 に示す手順で、反応混合物(4, 5a, 5b)を得る. この反応物をカラムクロマトグラフィーを用いて4, ジシアノジドデシルテトラアザマクロサイクルのトランス体, シス体(5a, 5b)に分離する.

●4を溶かした溶媒にリチウム塩を石英セル中で直接反応させ、その度にUVスペクトルで測定した.

【結果・考察】

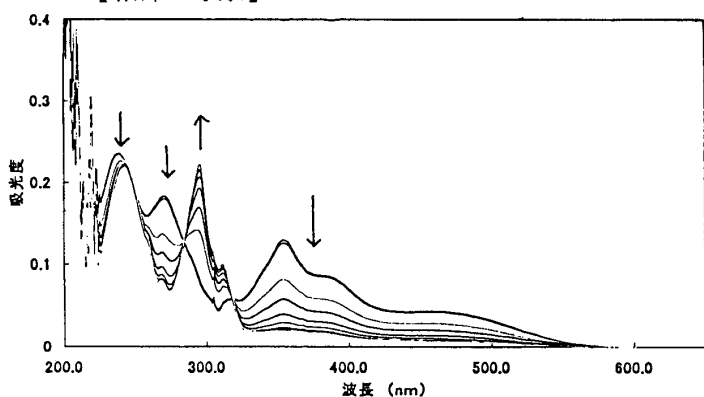


Fig.1. UV-Vis spectral change of 4 in CH<sub>3</sub>CN for which the amounts of LiClO<sub>4</sub> added to the 4.0ml solution were 0 ~ 9.13 × 10<sup>-4</sup>mol [TAMC(4)]=5.30 × 10<sup>-5</sup>M. Arrows indicate the direction of the change in absorption.

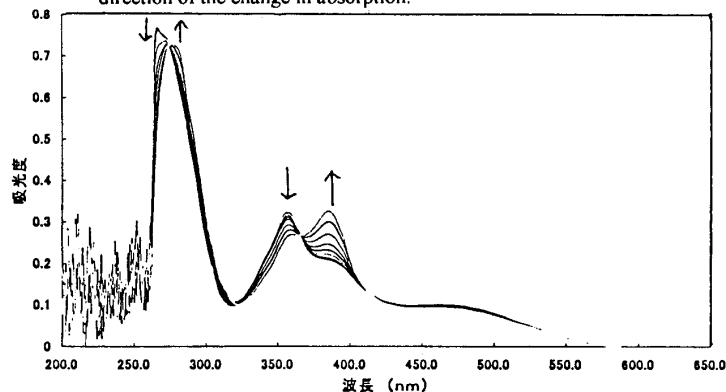


Fig.2. UV-Vis spectral change of 4 in DMF for which the amounts of LiClO<sub>4</sub> added to the 4.0ml solution were 0 ~ 4.01 × 10<sup>-6</sup>mol [TAMC(4)]=5.30 × 10<sup>-5</sup>M. Arrows indicate the direction of the change in absorption.

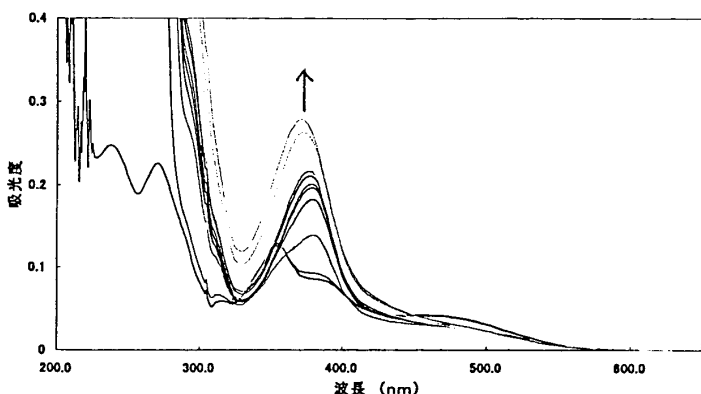


Fig.3. UV-Vis spectral change of 4 in CH<sub>3</sub>CN for which the amounts of LiI added to the 4.0ml solution were 0 ~ 4.94 × 10<sup>-4</sup>mol [TAMC(4)]=5.30 × 10<sup>-5</sup>M. Arrows indicate the direction of the change in absorption.

①溶媒効果

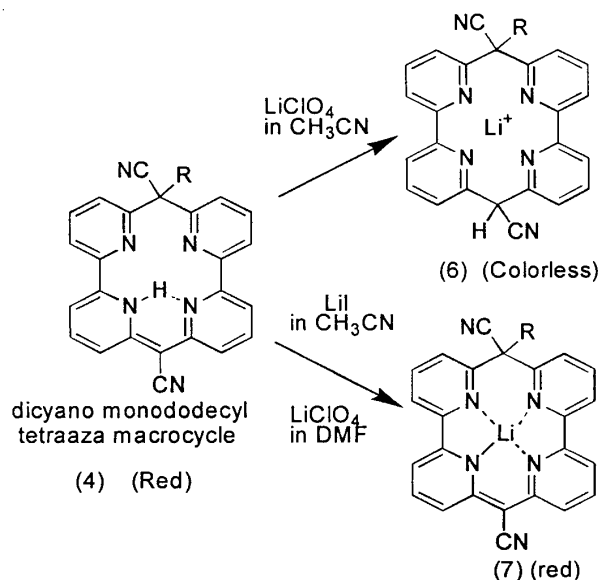
Fig.1とFig.2より、同じリチウム塩でも溶媒によってスペクトルの変化が違うことが確認できた.

②アニオン効果

さらに Fig.1 と Fig.3より、同じ溶媒でもアニオンによってスペクトルの変化が違うことが確認できた.

今までは、非極性溶媒中では4がリチウムイオンを取り込むときは、長波長側の吸収が消えて(6)のような構造をとり、橙色の溶液がほぼ無色になると考えられていた.

しかし今回、極性溶媒中ではリチウムイオンを取り込むことにより、アセトニトリル中の過塩素酸リチウムのみ無色となり、他は色が深くなる様子がみられた. これは無色の(6)ではなく、共役構造を保った(7)の構造になったためだと考えられる(Scheme2). リチウムイオンと有色の錯体を形成することが初めて確認できた.



Scheme2.

【今後の課題】

溶媒効果やアニオン効果によるリチウムイオンの錯体形成への影響が確認できた. NMR との比較や錯形成定数より4のコンフォメーションを予測して行きたい.