

含窒素大環状化合物の溶媒及び金属イオンによる 構造変化とその NMR スペクトル

Structural Change of A Nitrogen-containing Macrocycle
by Solvents or Metal Ions and Their NMR Spectra.

9730117 櫻井麻理 Mari Sakurai

指導教官 小川昭二郎

【目的】

アルカリ金属であるリチウムは、近年携帯機器の二次電池材料や核融合資源の燃料、そううつ病に効果的な薬剤の原料となるなど有用性が高く、注目を集めている。現在、リチウムは天然鉱石から得られているが、この方法は環境に悪影響をもたらし、エネルギー的にも不利である。需要が増すに連れこの点は問題となる。

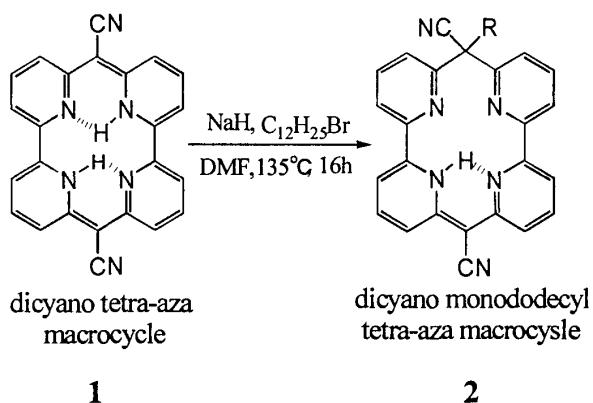
本研究室では、2, 2'-ピピリジン環を含む炭素を橋架けにしたジシアノテトラアザマクロサイクルと、その誘導体を用いた新しい機能性大環状化合物の研究が進められている。これまでの研究で、そのアルキル化された誘導体はリチウムイオンイオンに対して非常に高い選択性で安定な錯体を形成すること、特にモノ置換体は適度な強度でリチウムと結合することが分かり、これを有機相に含む液膜輸送を利用して、高い効率で海水からリチウムを分離することに成功した。

そこで本研究では、液膜中のキャリアと塩錯体の構造について¹H-NMR測定によって調べ、キャリアとしての機能をより深く追求することを目的とする。

【実験】

<マクロサイクルの合成>

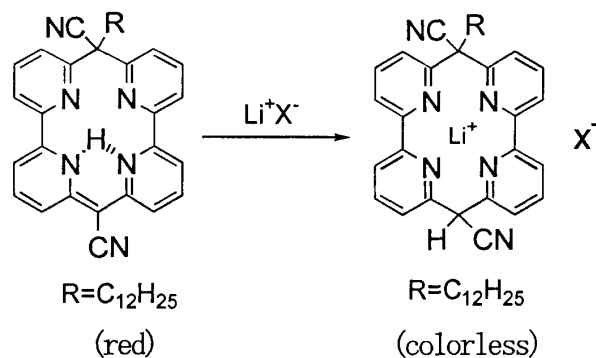
Scheme 1 示す方法でテトラアザマクロサイクル1 (以下 TAMC) をドデシル化した後、カラムクロマトグラフィーにより精製し、モノ置換体を得た。(IR スペクトル及び¹H-NMR スペクトル測定により同定した。)



Scheme 1

<錯体形成>

2 が塩化リチウムと錯体を形成するとき、Scheme 2 のような構造変化をすることが分かっている。ここではアニオンの異なるリチウム塩と、2種類の溶媒を用いて、錯形成に伴う構造変化を¹H-NMR スペクトル測定によって調べた。



Scheme 2

実験 1

* 方法 *

ドデシル化TAMC	5 × 10 ⁻³ mol/l
LiOH	: 1.35 mol/l
溶媒	: ジクロロメタン-d ₂

以上の条件でサンプルを作成し、メタルフリーの状態と、LiOH を加えてから時間を置いた後の数回¹H-NMR スペクトル測定した。

* 結果と考察 *

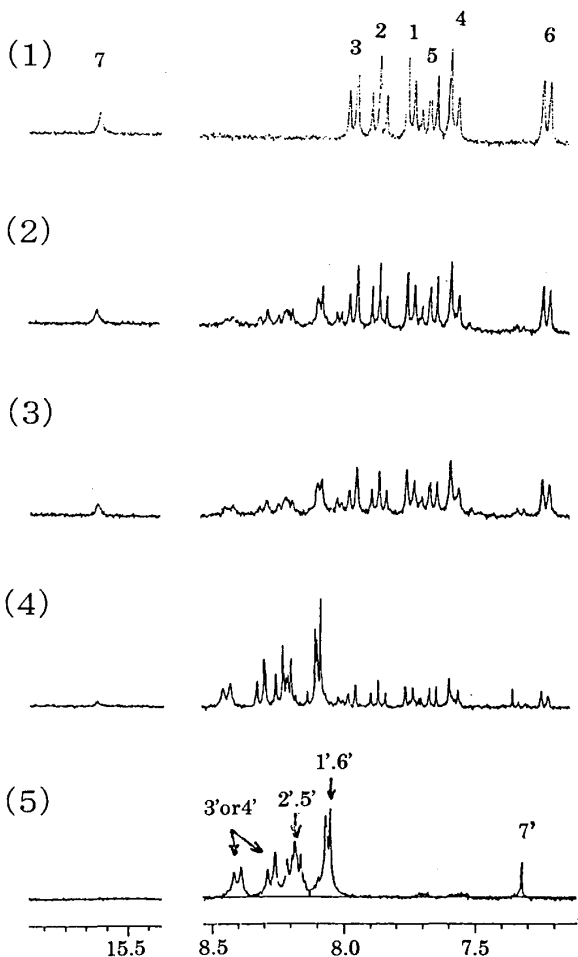
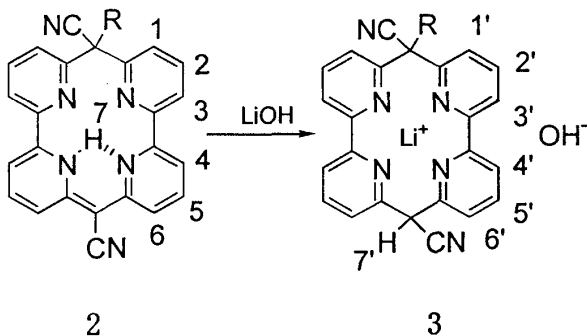


Fig. 1 ¹H-NMR spectra (270Hz) changes of dicyano tetra aza macrocycle (1) in CD₃CN contacted with LiOH : (1)metal free 1 (2) contact with LiOH for 24 hr ; (3) 25 hr ; (4) 48 hr ; (5) 216 hr.

Fig. 1に示すように、時間が経つに連れて、メタルフリーの状態の時のスペクトルが少しずつ減少し、それと同時に、さらに低磁場側に錯体のスペクトルが現れてくるのが確認できた。錯体のスペクトルは H1'~H6' がそれぞれ観察された。また、H7 が消えて H7' が新たに現れたことから、環内にあったHが外に押し出された、4つのピリジン環を持つ錯体(3)となることが確認できた。同様に、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウムでも実験を行ったところ、速さに差はあるものの、時間の経過によって同じような変化が見られ、塩化リチウムと同じような構造変化をすることが分かった。

実験 2

* 方法 *

ドデシル化TAMC とリチウム塩の両方が可溶性な溶媒を用いて、下記の条件で濃度を統一して測定を行った。不溶性場合に比べて反応が速く進むため、時間経過は見ずに十分時間が経った後の構造についてのみ調べた。

ドデシル化TAMC	3×10 ⁻³ mol/l
LiBr	} 0.6 mol/l
LiI	
LiClO ₄	
溶媒	アセトニトリル-d ₃

* 結果と考察 *

LiBr と LiClO₄を加えたものは無色に変化していたのに対し、LiI を加えたものは黄色に変化していた。NMR の結果には、これらのアニオンの違いによる影響は見られず、構造の違いは予想できなかった。今後、UVスペクトルの結果と比較しながら検討していきたい。また、濃度を変えて同様の実験を行い、平衡定数を求めて、UV スペクトルから求めた数値との比較も行いたい。