

# ピリジン環を含む環状化合物に関する最近の研究

Recent Reports Relating to Cyclic Compound Containing Pyridine

梶田奈穂子, 小川昭二郎

Nahoko KAJITA, Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

## 1 はじめに

配位化合物とは、配位結合を含むとみなせる化合物を言い、配位化合物は電子対の供与体（ドナー）と受容体（アクセプター）から成る。電子対の受容体が金属イオンの場合、特に金属錯体とよぶことが多く、錯体の狭義の定義では金属錯体のみ指すことがある。<sup>1)</sup>

これまでに、様々な金属イオンとの錯体形成剤、イオノフォアとしての利用のため、分子空孔に金属イオンを配位できるマクロサイクルのデザインと合成には膨大な時間と労力がつき込まれてきた。

特定の金属イオンに対する選択性をもつマクロサイクルリガンドには現在も多くの注目が寄せられているが、今までの研究ではアルカリ金属、アルカリ土類金属に焦点が当てられ、供与体にはクラウンエーテル誘導体を使用されることが多かった。しかしながら、I、II類以外の金属イオンもI、II類金属と同様に経済的・環境的に重要であり、それらのイオンの認識および環境に害を及ぼす金属イオンの除去に有用な物質の研究が進められている。そこで、ここでは主に遷移金属、重金属、貴金属を中心に最近報告されたさまざまな配位子とその性質および利用について述べる。

## 2 含フェナントロリンマクロサイクル

Fig.1に示すようなマクロサイクルは水溶液中で鉛(II)と1:1錯体をつくり、その安定度は同数のNドナーを含む環状ポリアミン鉛(II)錯体よりもはるかに高い。<sup>2)</sup>

一見、窒素ドナーの数が同数であるならば錯体の安定度は大差ないように見えるが、マクロサイクルのヘテロ芳香族窒素の効果により図1の化合物の方が安定な錯体を形成することが分かった。

また、錯体安定度はマクロサイクルのnが増えるに従い大幅に低下する。これは、錯形成によるエンタルピー変化が減少したためであり、nが増加すると金属-配位子間の相

互作用が減少することを示す。

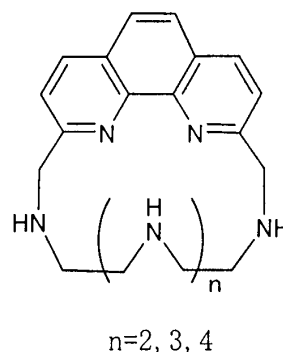


Fig.1 Polyamine macrocycles containing the phenanthroline moiety(L)

n=3 および 4 の錯体では分子全体に歪みが生じ、アミン窒素と金属との相互作用は弱くなるが、n=2 の錯体では、分子構造の歪みが小さく、全てのドナー原子は金属との配位に強く相互作用するので錯体安定度は高い。

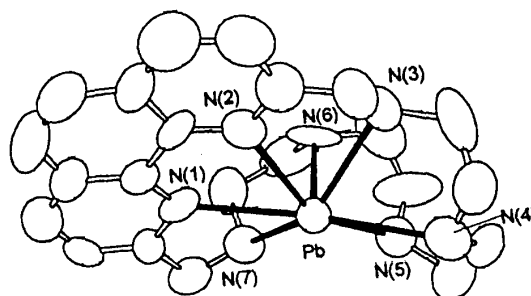


Fig.2 An ORTEP<sup>3)</sup> drawing of the  $[PbL_3]^{2+}$  complex. Labels of carbon atoms are omitted for clarify.

以上のことから、マクロサイクル骨格に挿入した複素芳香族窒素は、大きく“ソフトな”金属カチオンと配位しやすく、分子構造の歪みが少ない時に金属と強く相互作用するということが分かる。

また、マクロサイクル骨格に挿入したフェナントロリン部分の疎水性のため水溶液から有機溶媒へ容易に抽出可能である。以上の

性質から、 $n=2$  の配位子は鉛の抽出剤・イオノフォアとしての利用が期待できる。

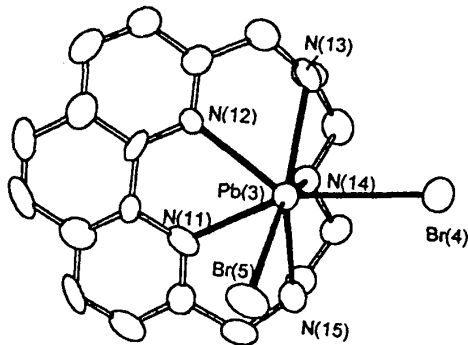
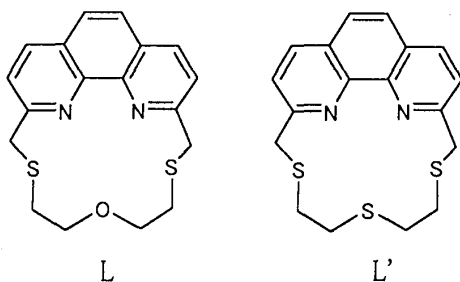


Fig. 3 An ORTEP drawing of the  $[\text{PbL}'\text{Br}_2]$  complex. Labels of carbon atoms are omitted for clarify.

### 3 含フェナントロリンマクロサイクル

クラウンエーテルと I、II 類金属の錯安定度は環状リガンドの O 原子を S 原子に変えると劇的に減少する。しかし、その一方でチオエーテルマクロサイクルは遷移金属や重金属のような“やわらかい”金属とは配位しやすいため、近年になりにはわかに脚光を浴びてきた化合物である。かたい構造である芳香族部分もしくはヘテロ芳香族部分を持つチオエーテルクラウンは固体状態での電極として試験され、現在では特に金の検出に利用されている。



上図に示した L、L' の化合物は強い N ドナーと強力な  $\pi$  受容体であるフェナントロリン部分を有するため金属錯体の安定化能力を持ち、そのコンフォメーションは制約される<sup>3)</sup>。L は L' の鎖部分の S ドナーのかわりにより強い O ドナーを持つ化合物である。

両化合物はアセトニトリル中で  $\text{NiCl}_2$  と反応し錯体を形成する。L' の Ni 錯体は  $\text{N}_2\text{S}_3$  ドナーとアセトニトリルによりゆがんだ 6 配位錯体を形成するが、L の Ni 錯体は  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$  ド

ナーと  $\text{Cl}^-$  ドナーによって同様な構造の錯体が形成するという特徴がある。L' 錯体では配位子は容易に他の一価アニオンや中性分子（ハロゲンアニオン、水分子など）に置換し得るのに対し、O ドナーを有する L では頂点位置の配位子として  $\text{Cl}^-$  を選択し、L' よりも強く Ni と相互作用する。

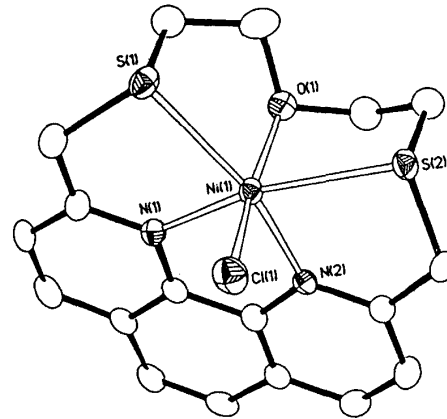


Fig. 4 View of the  $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}]^+$  complex cation with the numbering scheme adopted.

同数の N、S および O ドナーを含むフレキシブルな環状アルカンには自由な構造をもち、芳香族部分に由来するコンフォメーションの制約を受けないが、Ni との相互作用は L、L' よりも小さく、Ni-O 結合距離は長い。これは、マクロサイクル骨格に挿入されたフェナントロリン窒素は、マクロサイクル中のアミン窒素よりも Ni と強く相互作用することを示している。

金属イオンが Pd の場合、Fig. 5 に示すように L はフェナントロリンの 2 つの N ドナーと S ドナーは平面正方形錯体で配位する。

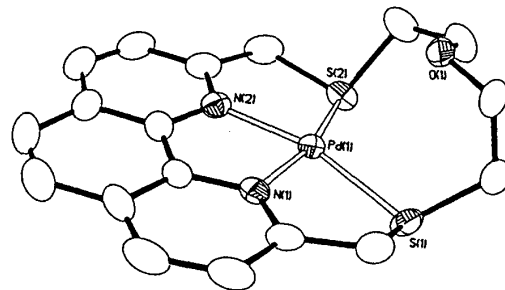


Fig. 5 View of the  $[\text{Pd}(\text{L})]^{2+}$  cation (triclinic crystals) with the numbering scheme adopted

Pd との配位に直接関与しない S ドナーおよび O ドナーと Pd 原子間の距離から、ドナ

一原子は Pd 原子の方向を向き弱い結合を示すコンフォメーションをとることが分かる。また、L と L' を比較すると Pd-O 距離は Pd-S 距離よりかなり長く、この結果から Pd は S のような“ソフトな”ドナーのほうが相互作用が強い事がわかる。

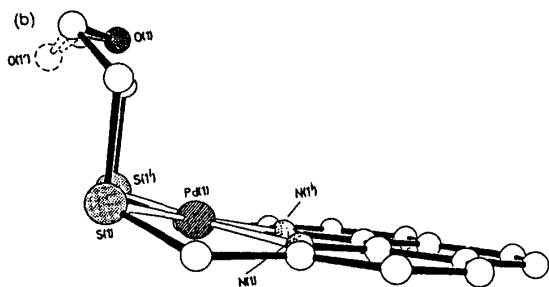


Fig. 6 View of the  $[Pd(L)]^{2+}$  cation (monoclinic crystals) showing the two components of the disordered oxygen atom.

#### 4 含ピリジンマクロサイクル

マクロサイクルの中には、空孔内に1種類の金属イオンを取り込むだけでなく、サンドイッチ型の錯体を作るもの、金属イオンとアニオンを両方も取り込むもの、同種の2つのイオンを取り込む能力を持つものなどさまざまな種類の化合物が研究されている。6個もしくはそれ以上の窒素ドナーを有する環状ポリアミンは1~2個の金属イオンと安定な金属錯体を形成できる代表的な化合物である。

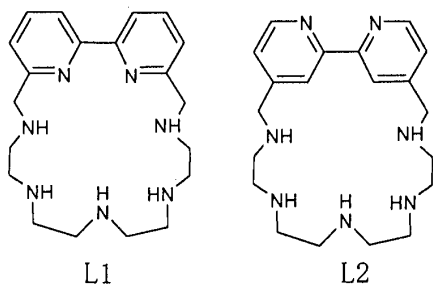
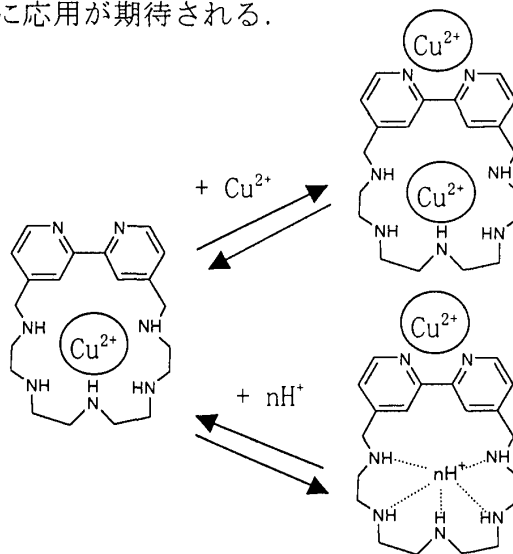


Fig. 7 Macrocylic polyamine ligands containing a dipyridine unit.

Fig. 7 に示すような化合物 L1 では、1つの銅イオンが分子内空孔に取りこまれ安定な錯体をつくる。一方、ジピリジンの窒素が空孔の外側に向けた構造の化合物 L2 の場合、1つの銅イオンは、空孔内に優先的に取り込まれジピリジンは配位に関与しない<sup>4)</sup>。

この化合物の溶液を酸性にするとプロトン化が脂肪鎖のアミン基で起こり、金属は分子内空孔の中からの外に押し出されることが分かった。1つの銅イオンを取り込んだ錯体に更に銅イオンを加えると外側に位置した窒素ドナーにより、銅がもう1つ配位した錯体が形成する。このような L2 のような構造の化合物の錯形成は pH に依存し、空孔の中と外に2つのイオンを取り込むという特徴をもつ。この性質は同種金属イオン取り込みだけでなく異種金属イオン取り込みまたは金属イオンとアニオンを同時取り込みなどに応用が期待される。



#### 5 ロタキサン

マクロサイクルは自身で金属を取り込む能力を持つばかりではなく、他の構造の化合物と組み合わせることで新たな機能を持つ。以下に示すロタキサンはその一例である。ロタキサンとは、Rota [=Wheel; 輪または回転子] + Axis [=axle; 軸] の合成語で、特に一つの分子を示しているわけではなく、棒に輪が絡まって抜けにくい、そういう構造の天然・合成の分子の総称である<sup>1)</sup>。

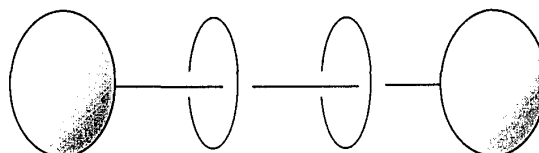


Fig. 8 Schematic Representation of Rotaxane

輪は軸を中心に回転しているが、その回転運動は方向が定まらない自由回転が通例であり、そこでいろいろな工夫をして目的の方

向に回転させる「非自由回転」についての研究がすすめられている。

また、リング状の分子は棒状分子と共有結合をしていないので、スライドすることができる。リング状の分子には2つの状態があり外部からの信号(たとえば電子であったり光やイオン)により、両者間を行ったり来たりする。この特徴から、分子スケールのスイッチなどへの利用が研究されている。

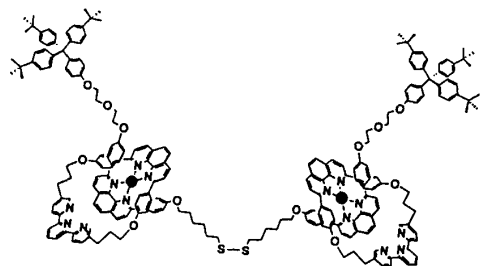


Fig.9 Representation of the copper(I)-complexed rotaxane

上図に示すような銅ロタキサンは2つの硫黄により結合したフェナントロリンを含む分子軸と、2つの輪により構成されている。この2つの輪は、3ピリジン部分とジフェニルフェナントロリン部分を持つのが特徴で、金属イオンと配位するN原子の数は4もしくは5であり、Cu(I)とは4配位錯体、Cu(II)とは5配位錯体をそれぞれ形成する。

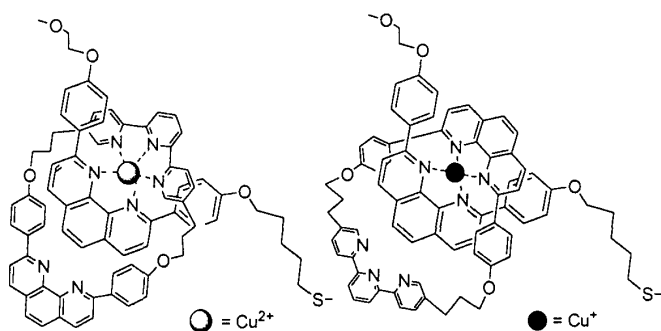


Fig.9 The copper(II)-complexed rotaxane ring includes a dpp unit as coordinate site. The copper(I)-complexed rotaxane ring includes a both a bidentate(dpp) and tridentate(terpy) coordinate site.

すなわち、Cu(II)ロタキサンの場合は、輪のなかの3つのピリジン環窒素とフェナントロリン窒素により5配位するのに対し、Cu(I)ロタキサンでは4つのフェナントロ

リン窒素により4配位するのである。このように、このロタキサンでは中心金属の酸化状態を周期的に変えることにより配位子の配位力・コンフォメーションを変えることができる。この現象は、分子軸周りの輪の回転、もしくは分子軸に沿った輪の移動、振動に利用可能であり、モレキュラーマシンなどへの応用が期待されている。

#### 参考文献

- 1) 東京化学同人, 「化学大辞典」, 1989
- 2) C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Osk Ridge, TN, 1971.
- 3) Carla Bazzicalupi, Andrea Bencini, Vieri Fusi, Claudia Giorgi, Piero Paoletti and Barbara valtancoli, *J. Chem. Soc., Dalton-Trans.*, 1999, 393
- 4) Massimiliano Arca, Alexander J. Blake, jaume Casabo, Francesco demartin, Francesco A. devillanova, Alessandra Garau, Francesco Isaia, Vito Lippolis, Raikko Kivekas, Vincent Muns, Martin Schroder and Gaetano Verani, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, 2001, 1180
- 5) Carman Anda, Carla Bazzicalupi, Andrea bencini, Antonio Bianchi, Patrizia Fornasari, Claudia Giorgi, Barbara Valtancoli, Carlos Loderio, A. Jorge Parila and Fernando Pina, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, 2003, 1299
- 6) Noemie Weber, Christine Hamann, jean-Marc Kern, and Jean-Pierre Sauvage, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 6780