

1,10-フェナントロリン誘導体 1,10-Phenanthroline derivative

平林美知子・小川昭二郎

Michiko HIRABAYASHI・ 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

フェナントロリンには種々の異性体があるが、特に1,10-フェナントロリンは図1に示すような構造の無色針状結晶の化合物であり、多くの金属イオンと安定なキレート錯体を作る。¹⁾

従来から Fe^{2+} と赤色錯体を作るため、 Fe^{2+} の比色試薬として知られているが、Al, Pb およびアルカリ土類金属を除く多くの二価金属イオン (例えば Cd, Zn, Cu, Co, Ni など) と水溶性の安定なキレート錯体を生成する。また、金属と相互作用しやすいことから1,10-フェナントロリンは分析化学分野だけではなく、合成化学分野でも注目を集め様々な誘導体が合成されている。

そこで、ここでは最近報告されたいくつかの1,10-フェナントロリン誘導体とその性質について述べる。

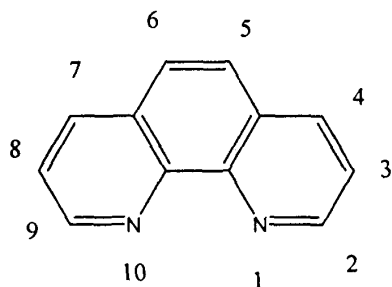


図1 1,10-フェナントロリン

2 ビス(1,10-フェナントロリン)誘導体

図2に示すような、オリゴメチレン基で架橋されたビス-1,10-フェナントロリンは、クロロホルム液膜を通してリチウムイオンを選択的に輸送することが発見されている。さらにオリゴメチレンの架橋の長さによってリチウム同位体 (7Li と 6Li) に対する選択性に差があることが報告された。²⁾

リチウム輸送速度は偶数のメチレン基を持つ誘導体の方が奇数のメチレン基を持つものより高かった。ただし $X=8$ の誘導体はメチレン基が長すぎるため、フェナントロリンの単量体の様にふるまい輸送速度が一番遅くなることが報告されている。

また、リチウム同位体の分離能は $X=8, 4 < 6 < 5 < 7$ の順であることが示された。

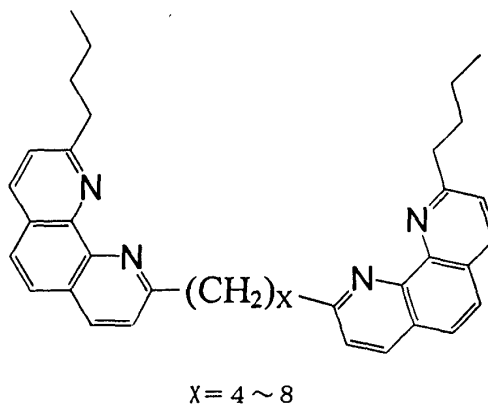


図2 ビス(1,10-フェナントロリン)誘導体

すなわちリチウム同位体の分離には、リチウムイオンに対する選択性が低い誘導体の方が、リチウムイオン同位体の分離力が高いということが報告された。²⁾

3 フェナントロリン-Eu (III) 誘導体

Eu (III) 錯体は三十年程前からその固有の鋭い発光帯のため、電界発光物質として注目を浴びてきた。そしてその性質から低電圧で動く薄いディスプレイ材料の候補として注目され続けている。すでに、望ましい特性を示す Eu (III) 錯体も合成されたが、さらなる改良に向けて揮発性、熱安定性、キャリア輸送能力を改善するため多くの Eu (III) 錯体が作られ研究が行われている。

そして図3に示す様なフェナントロリン-Eu (III) 錯体も合成された。³⁾

この錯体は、フェナントロリンを含む配位子と Eu (III) との間でエネルギー移動が起こっていることが確認され、熱にも比較的安定なことも確かめられた。

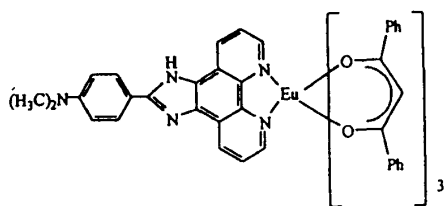


図3 フェナントロリン-Eu (III) 錯体

4 フェロセンを持つフェナントロリン誘導体

リチウム選択レセプター (受容体) は医学や

分析面で応用されていて、クラウンエーテル誘導体などが有用なレセプターとして報告されている。

フェナントロリンはリチウムと相互作用することが知られており、フェナントロリンの2,9位置にフェロセンを取り付けた物質も合成された。⁴⁾ その物質を図4に示す。

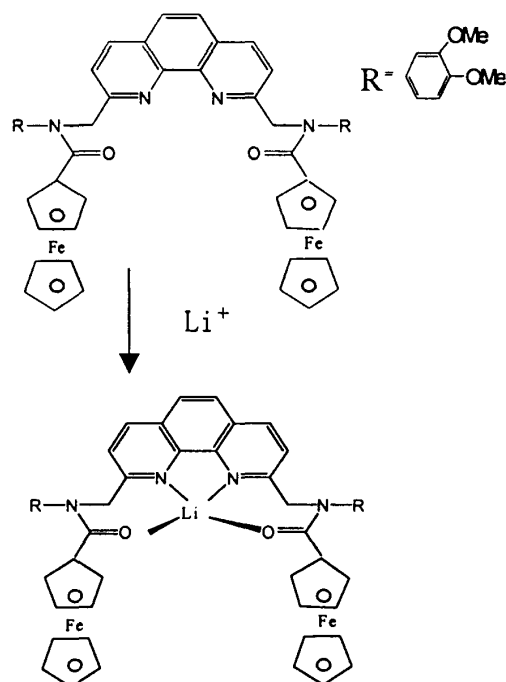


図4 フェロセンを持つフェナントロリン誘導体

これらの誘導体はリチウムイオンと相互作用することでフェロセンにも影響を及ぼし、リチウムイオンが電気化学的に検出できることが確認された。

さらにこれらの誘導体に、リチウム、ナトリウム、カリウムイオンの等モル混合物を加えた実験を行ったところ、電気化学的にリチウムイオンだけを加えた時と同じ現象が起こった。

つまりナトリウム、カリウムイオンが混在していてもリチウムイオンだけ選択できるということを示している。

このことから、これらの誘導体はリチウムイオン電流滴定装置といったリチウム検出器に使えるのではないかと期待されている。⁴⁾

5 フェナントロリン-Ru(II)錯体を鋳型にしたカテナン

化学的に結合していない二個以上の環状化合物が互いに知恵の輪の様に連結している物質の総称は「カテナン」と呼ばれている。

(catena はギリシャ語で「鎖」)。

カテナンはその構造の面白さのみならず、分子を自在に構築するナノテクノロジーの観点からも注目されている。

最初のカテナンは、大きな環状化合物と糸状化合物を混ぜた後、糸の両端を結ぶ反応を行って合成された。ごくわずかの糸状化合物が環状化合物をくぐった状態で環化し、絡み合った環(カテナン)が生成したが、偶然に頼ったこの方法は収率が極端に低かった。

そこでSauvageらはフェナントロリンを基礎単位とし、四面体構造をとるカテナンを高収率で合成することに始めて成功した。⁵⁾

これを図5に示す。

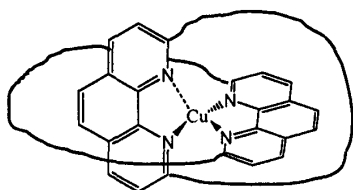


図5 フェナントロリンを基礎単位とするカテナン

この様な、配位子が金属イオンへ集積することを利用した鋳型合成はカテナンを効率的に作るのに有効であり、様々な種類のカテナンが合成されてきた。

しかし、八面体型の遷移金属中心は鋳型としてはあまり用いられず、合成例は数例しか報告されていない。

昨年 Pierre, Sauvage らは、図6の様なカテナンを合成した。

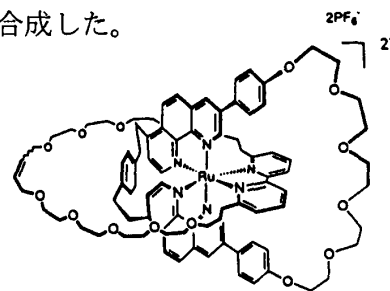


図6 八面体構造をとるカテナン

このカテナンの光化学的な性質が現在研究が進められているが予備的な実験では、光照射によってピピリジン環がルテニウムイオンから完全にはずれ、2つの輪が全く機械的につながった真のカテナンを生じることが発見されている。⁵⁾

6 リチウムイオンを取り込むノット

分子で作った結び目という意味を持つ「ノット」という化合物も合成されている。

近年フェナントロリン骨格を持つノットが合成され、リチウムイオンを取り込むことが報告されている。(図7)⁷⁾

このノットはまず中心に銅イオンを鋳型として合成される。その後中央の銅イオンを取

り外す反応を行う。

金属を除去したノットは元の構造を再生させるために、プロトン化や様々なイオンとの結合をする。

その中で、特にリチウムは金属が抜けた密な配位位置を占有するのに理想的なイオンのため、とても効果的に取り込まれる。

リチウムイオンのような小さな陽イオンの配位化学は目覚しく発展してきたがリチウムイオンの選択的錯体形成は今でも重要な挑戦すべき課題である。

5) J. p. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 23, 319 (1990)

6) Pierre Mobian, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 2016, (2003)

7) C. D. Buchecker, *New J. Chem.*, 23 911, (1999)

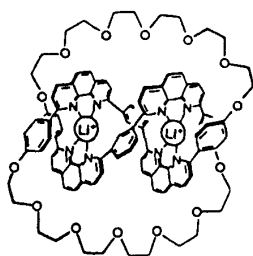
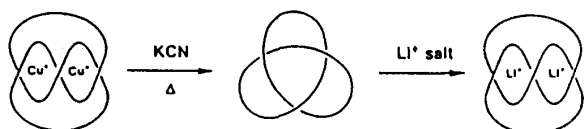


図7 リチウムを取り込むノット

参考文献

- 1) 東京化学同人, 「化学大辞典」 (1989)
- 2) Kenta Ooi, *Chem. Lett.*, 26, 615 (1997)
- 3) Zu-QiangBian, *Polyhedron*, 21, 313 (2002)
- 4) Paul D Beer, *J. Org Metall. Chem.*, 476, 63 (1994)