

1,10-フェナントロリンとその誘導体

1,10-Phenanthroline and its derivatives

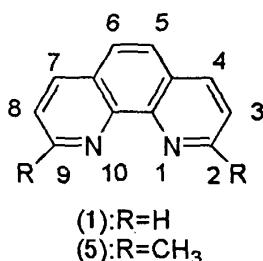
伊福 美佐・小川 昭二郎

Misa IFUKU and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻 小川研究室)

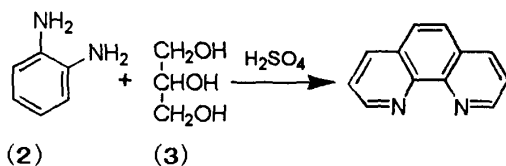
1. はじめに

1,10-フェナントロリン(Phen)(1)とその誘導体は、古くから遷移金属イオンに対する呈色試薬として利用されてきた。そ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しているため、分析試薬としても注目されてきた。ここでは、Phen 錯体とその特徴、最近の研究について述べたい。



2. 1,10-フェナントロリン

Phen 骨格を有する化合物は *o*-フェニレンジアミン(2)とグリセリン(3)を濃硫酸中で加熱するスクラップ反応によって得られる。

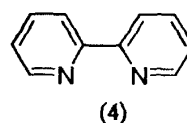


ドナー原子である窒素原子を1,10位に含み、金属イオンに対し2座配位子として働き、多くの金属イオンと安定なキレート錯体をつくる。

Phen は同じ骨格構造をもつ 2,2'-ビピリジン(4)とは異なり、2つの窒素原子の方向がベンゼン環によって固定されており、金属イオンとの錯体形成においてエントロピー的に有利である。

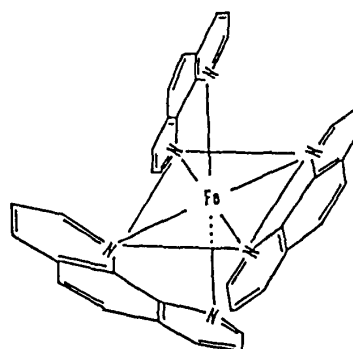
また、Phen 環への求核置換反応において、2,9位は他の位置より反応性が高いので、その

位置へ様々な官能基を導入して高機能を有する Phen 誘導体が合成されることが期待される。

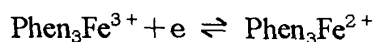


3. Fe(II) - 1,10-フェナントロリン錯体

Phen は Fe²⁺イオンと錯体を形成して赤色になることから、Fe(II)の比色分析に利用される。これは Phen が6配位八面体型構造 [Fe(Phen)₃]²⁺ をとり1:3錯体を形成することによる。



また、この Fe(II) 錯体はフェロインともよばれ、酸化還元指示薬となる。Fe(II)イオンは Fe(III)イオンに酸化されるが、Fe(III)イオンは Phen3分子と錯体をつくったままである。Fe(III)錯体の色は淡青色であるから、Phen の存在するところで Fe(II)が Fe(III)に酸化されれば、鋭い色の変化が起こる。すなわち



淡青

濃赤

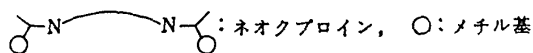
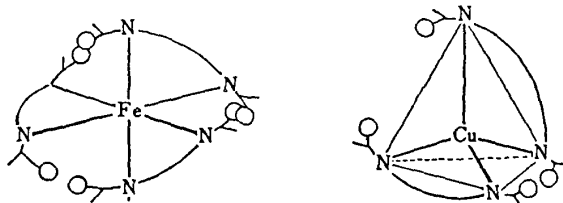
$E^\circ = 1.06\text{V}$

ただし色の変化は約 1.11V の点で起こる。これは、フェロインの色の方が Fe(III)錯体であるフェリインの色よりはるかに濃いからである。

4. Cu(I) - 2,9-ジメチル-1,10-フェナントリン錯体

2,9-ジメチル-1,10-フェナントリン(5)は、ネオクプロインと呼ばれ、Fe(II)とは発色しないが、Cu(I)とは橙色に発色して比色・吸光度分析に用いられる。

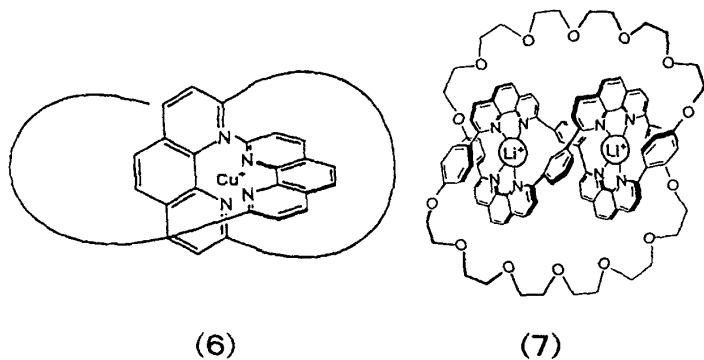
これは、メチル基による立体障害が、6配位正八面体構造をとる Fe(II)錯体の生成を不可能にするが、Cu(I)は4配位正四面体構造 $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]^+$ をとり1:2錯体を形成するため、この場合メチル基は立体的に障害とならない。



5. 最近の研究

近年, Phen 誘導体は蛍光試薬やDNAとの特異作用試薬, イオノホアとしての利用について研究されている。¹⁰⁾⁻¹⁶⁾

Sauvageらはフェナントリンを基礎単位としたカテナン(6・7)を合成した。この化合物は、銅イオンやリチウムイオンを取り込む。¹³⁾⁻¹⁴⁾

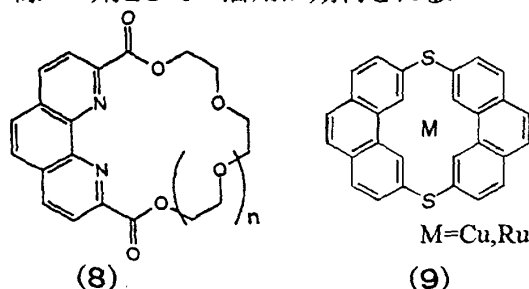


(6)

(7)

さらに、フェナントリンサブユニットを含んだ環状化合物(8・9)が合成されている。(8)については、そのイオノホアとしての特性が調べられ¹⁵⁾、(9)の銅、ルテニウム錯体は、DNAと特異

的に相互作用し、DNAを切断することが報告され制ガン剤としての活用が期待される。¹⁶⁾



(8)

(9)

このように、Phenは2,9位の置換基を変えることにより、金属イオンとの相互作用が大きく変化する。

これを利用して、我々はPhen誘導体を合成し、液膜輸送用キャリアとしての利用を検討している。

【参考文献】

- 1) 東京化学同人,「化学大辞典」,(1989)
- 2) Hideaki Sugihara, Kazuhisa Hiratani, Coordination Chemistry Reviews, **148**, 285-299 (1996)
- 3) 片岡千乃,お茶の水女子大学修士論文(1997)
- 4) J.D.LEE,「リ—無機化学」,東京化学同人,(1982)
- 5) R.A.デイ,Jr., A.L.アンダーウッド,「定量分析化学」,培風館,(1982)
- 6) T.S.Lee, I.M.Kolthoff, D.L.Leussing, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2348 (1948)
- 7) 赤岩英夫,「抽出分離分析法」,講談社,(1972)
- 8) 上野景平,「入門キレート化学」,南江堂,(1969)
- 9) G.Frederick Smith, W.H.McCurdy, Anal. Chem. **24**, 371 (1952)
- 10) D.S.Sigman, Biochemistry, **29**, 9097 (1990)
- 11) J.K.Barton, Science, **233**, 727 (1986)
- 12) E.P.Diamandis, R.C.Morton et al, Anal. Chem., **61**, 48 (1989)
- 13) J.-P.Sauvage, Acc. Chem. Res., **23**, 319 (1990)
- 14) D.-B.Christiane, G.-H.Neri, J.-P.Sauvage, New J. Chem., **23**, 911-914 (1999)
- 15) C.J.Chandler, L.W.Deady, J.A.Reiss, Aust. J. Chem., **41**, 1051 (1988)
- 16) 平井美和, 群馬大学博士論文(1994)