

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550090

研究課題名(和文) 5位で連結したビスキノリノール誘導体の錯形成能と分光特性

研究課題名(英文) Metal complex formation of bisform-8-quinolinols linked with 5- and 5'-positions

研究代表者

金 幸夫 (Haneg-Boo, KIM)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：40186367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：5位で連結したビスキノリノールを新規合成し、錯形成について検討した。ビス体は、2つのキノリノール環が独立した環境にあることがわかった。錯形成では、キレート効果による錯形成能の向上、多核錯体の形成、リング状錯体の形成がみられた。リング状錯体ではキノリノール環間の π - π 相互作用が発現した。今後、錯体の構造と分光特性の詳細な検討を進めることで、新規物性発現につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, bisform-8-quinolinols linked at the 5- and 5'-positions by spacer groups having different chain length have been prepared with reactions of 5-chloromethyl-8-quinolinol and 1, n-alkanediols. Both UV-vis absorption spectra (including the pH dependences) and NMR spectra of the bisforms suggest absence of the interaction between the two quinolinol rings. Nevertheless, metal complex formations of the bisforms with Al³⁺, Pd²⁺, and Ln³⁺ are enhanced by the chelate effects as compared with those of 8-quinolinol. The bisforms also act as bridge-ligands to form polynuclear complexes or ring-like 2:2 complex with Pd²⁺. In the ring-like complex, the absorption spectra clearly indicate the presence of π - π interactions between the two quinolinol rings in the bisforms. The bisform-8-quinolinols can be expected as new types of chelate reagents based on 8-quinolinol derivatives.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学-分析化学

キーワード：キノリノール キレート試薬 金属錯体 溶媒抽出 架橋配位子

1. 研究開始当初の背景

8-キノリノール (HQ) 類は金属イオンの吸光・蛍光光度法における発色・発光試薬、および溶媒抽出試薬など分析試薬として重要な化合物である。また、その金属キレートは有機 EL 発光材料あるいは電子輸送材料として研究されてきた。いずれの分野においてもより安定な錯形成能、選択性、および分光特性の制御・向上が求められており、様々な新規誘導体開発が盛んに行われている。これまでは、HQ に種々の置換基を導入し、酸性度および溶解性制御、立体障害を利用した選択性制御が主であった。本研究では図 1 に示す 5 位で連結したビス体構造に着目した。ビスキノリノールは、二つのキノリノール環間の π -相互作用を利用できること、および pH 等の条件により 4 座から 2 座のキレート配位子となることが考えられ、これまでの HQ 誘導体とは異なる錯形成能・分光特性が期待される。以上のような背景の下、本研究を提案・着手した。

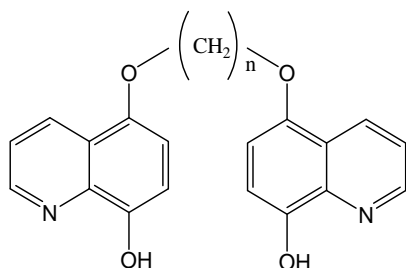


図 1. 本研究で新規合成した 5 位で連結したビス-8-キノリノール (H_2QnQ)

2. 研究の目的

本研究では、新規に 5 位で連結した H_2QnQ を合成し、それらの錯形成能および分光特性を明らかにし、新規分析試薬としての有用性を示すことを目的とした。以下の 4 課題を設定し研究を進めた。

- (1) 連結メチレン鎖数(n)の異なる H_2QnQ の合成法の確立
- (2) H_2QnQ の基本特性とキノリノール環間相互作用の検討
- (3) 錯形成能の評価
- (4) 抽出試薬としての評価

3. 研究の方法

- (1) HQ より 5-クロロメチル-HQ を合成し、これと 1,n-アルカンジオールの反応により目的の H_2QnQ を合成した。元素分析、IR、および NMR より確認した。
- (2) 水-ジオキサン混合溶媒中の吸収スペクトルの pH 依存性より pK_a を決定した。あわせて、NMR スペクトルより、2 つのキノリノール環間相互作用を検討した。
- (3) Al^{3+} 、および希土類について、 H_2QnQ との錯形成を、吸収スペクトルより評価した。 Al^{3+} については、MS スペクトルより錯体構造の

推定を、また、 Pd^{2+} と H_2Q3Q の錯形成については錯体の単離を試み、2 種の組成の異なる異なる錯体を得、NMR および GPC より構造を推定した。

(4) 主に希土類の抽出実験を行った。抽出後の水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析により決定し、抽出率求めた。

4. 研究成果

(1) H_2QnQ の吸収スペクトル

本研究で新規合成したビスキノリノールの吸収をスペクトル図 2 に示す。

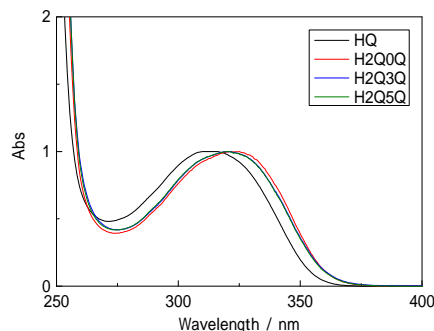


図 2. H_2QnQ の $CHCl_3$ における吸収スペクトル

比較対象となるモノ体 HQ に比べ、ビス体ではいずれも連結鎖長にかかわらず、長波長シフトがみられたものの、スペクトル形状およびキノリノール環あたりのモル吸光係数に大きな差は見られなかった。

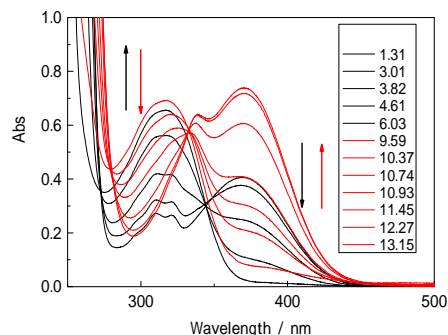


図 3. H_2Q3Q の吸収スペクトルの pH 依存性 (水 : 1,4-ジオキサン = 1:1)

キノリノール環は N 原子へのプロトン付加、および OH 基の解離により 2 つの pK_a を示す。これを反映し、吸収スペクトルは、酸性領域および塩基性領域で異なる変化を示し (図 3) 吸光度の pH 依存性より pK_a を求めることができる。結果を表 1 にまとめる。

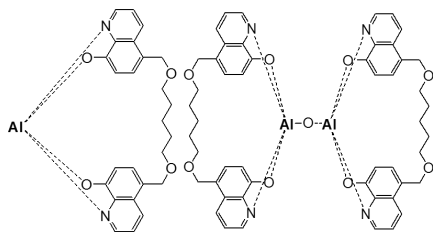
表 1 HQ およびビスキノリノールの酸解離定数 (水-ジオキサン(1/1), イオン強度 0.1)

	pK_{a1}	pK_{a2}
HQ	4.16	11.07
H_2Q0Q	3.83	10.91
H_2Q3Q	3.95	10.83
H_2Q5Q	3.90	10.87

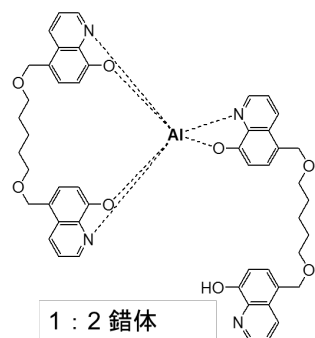
ビス体では HQ に比べ、若干のシフトがみられるものの、大きなシフトはなかった。また、酸性領域、塩基性領域でそれぞれ 1 つの等吸収点および pKa のみが観測された。一方、NMR スペクトルにおけるキノリノール環プロトンのケミカルシフトは、HQ とビス体で大差なく、2 つのキノリノール環が等価な環境であった。以上の結果より、H₂QnQ の 2 つのキノリノール環は離れたコンフォメーションをとり、相互作用がなく、HQ と同様な環境にあることがわかった。

(2) Al³⁺ との錯形成

ビス体の溶液に Al³⁺ 溶液を加えると、400 nm に極大をもつ新たな吸収バンドが現れ、Al 錯体の形成が確認された。Al³⁺ は 6 配位のイオンであるが、モル比法による検討と ESI-MS スペクトルから、ビス体の割合が低いとき、1:1 または 2:2 錯体の形成が、ビス体過剰の条件下では 1 つのキノリノール環が配位しない 1:2 錯体の形成が認められた。また、錯体のモル吸光係数は、配位したキノリノール環の数に比例して大きくなることがわかった。



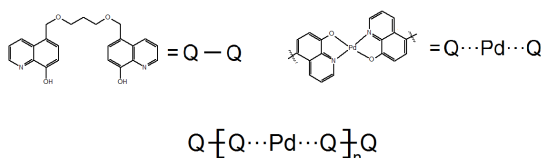
1 : 1 錯体



1 : 2 錯体

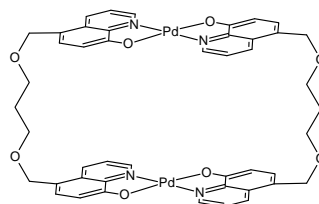
(3) Pd²⁺ との錯形成

平面 4 配位錯体を形成する Pd²⁺ との錯形成においては、主に 2 種類の錯体を単離できた。ひとつは、PdQ₂ と同様な吸収スペクトルおよび NMR スペクトルを示した。これはキノリノール環間の相互作用がないことを示している。GPC より、大きな分子量をもつことが示され、結果、ビス体が架橋配位子となった、下図の構造であると推定した。



モル吸光係数の値、および配位したキノリノール環と配位していないもののプロトンピーク比より、n = 3 が主生成物であると考えている。

もう一方は、ブロード化し長波長シフトした吸収スペクトルを与えた。NMR スペクトルは、キノリノール環全てが Pd に配位しており、キノリノール環間の π-π 相互作用によると考えられるケミカルシフトを示した。GPC より求めた分子量からリング状の 2:2 錯体であると推定した。この X 線単結晶構造解析が今後の課題である。



(4) 希土類との錯形成

4 種の Ln³⁺ (Lu, Yb, Eu, および La) について錯形成を検討した。これらの Ln³⁺ は中性付近では HQ と錯形成しない。しかしながら、ビス体とは、HQ と同程度の pKa (表 1) であるにも関わらず、錯形成がみられた。これは、ビス体化によるキレート効果の増大により錯形成能が向上したことを意味する。

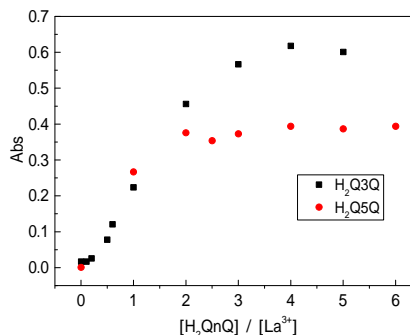


図 4. La³⁺ 錯体の吸光度の H₂QnQ 濃度依存性

錯体吸光度の H₂QnQ 濃度依存性より錯体の組成比を検討したところ、H₂Q5Q では Ln³⁺ の種類によらず 1:2 となったのに対し、連結鎖長の短い H₂Q3Q では Lu では 1:2、Eu および La では 1:3 となった (図 4)。これは Ln³⁺ のイオン半径を反映し、よりコンパクトな H₂Q3Q のほうが立体障害の影響を受けにくく、多くのキノリノール環が配位できた結果と考えられる。実際、屈曲点の組成比に対応して、吸光度も 1:3 錯体では 1:2 錯体の 1.5 倍となっており、矛盾のない結果となった。しかしながら、錯体の詳細な構造に関しては、現時点では明らかにできておらず、今後、MS スペクトル解析による分子量決定、さらには単結晶化・X 線構造解析を試みる予定である。

(5) 溶媒抽出

前項で錯形成を検討した希土類について、クロロホルムへのキレート抽出を試みた。抽

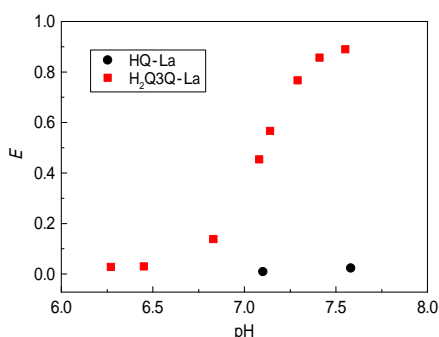


図 5. La^{3+} の抽出曲線(水 - クロロホルム)

抽出曲線の一例を図 5 に示す。前項で述べたように Ln^{3+} は中性では HQ と錯形成せず、これを反映して、抽出されない。一方、ビス体では、中性領域であっても錯形成するため、結果、クロロホルム相に抽出され、溶媒抽出においてもビス体化が有効であることがわかった。しかしながら、ビス体のクロロホルムに対する溶解度が HQ に比べ低く濃度を高くできなかったため、抽出量の増大を目指すには溶解性の向上が必要であることがわかった。キノリノール環への置換基導入による溶解性の改善が今後の課題である。

一方、ビス体の低溶解性を利用して、本研究開始当初は計画していなかった、ビス体を高分子に微粒子に担持し、これを用いた固相抽出への応用を試みた。抽出剤を担持した固相抽出では、抽出剤の担持樹脂からの溶出が問題となるが、ビス体の低溶解性ならびに 2 つの近接したキノリノール環によるキレート効果の増大により、HQ 担持に比べ、高効率かつ抽出剤の溶出の低い固相抽出系を構築できた。

(6) まとめ

本研究では 5 位で連結したビスキノリノールを新規合成し、その分光特性および錯形成について検討した。ビス体自体の特徴としては、2 つのキノリノール環間に相互作用はみられず、独立した環境にあることがわかった。配位子としての特性は、2 つのキノリノール環によるキレート効果の増大により、錯形成能が向上すること、ビス体が架橋配位子として働くこと、錯体の生成条件によっては 2:2 錯体を形成し、この場合キノリノール環が向かい合った構造をとり、相互作用が発現することがわかった。今後、錯体の詳細な構造を明らかにするとともに、構造と分光特性のより詳細な検討を進めることで、従来にないキノリノール誘導体の新規物性発現につながると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

A. Ohashi, N. Kawashima, K. Sato and H.-B. Kim, Synergistic Extraction Equilibrium of Gallium(III) with di(2-ethylhexyl)phosphoric

Acid and 8-Quinolinol Derivatives into Supercritical Carbon Dioxide. *Anal. Sci.*, 査読有, 27, 2013, 127-132, DOI: 10.2116/analsci.29.127

A. Ohashi, M. Sugaya, and H.-B. Kim, Development of a Microfluidic Device for Measurement of Distribution Behavior between Supercritical Carbon Dioxide and Water. *Anal. Sci.*, 査読有, 27, 2011, 567-569, DOI: 10.2116/analsci.27.567

〔学会発表〕(計 6 件)

澤田啓太、大橋朗、金幸夫、ビスキノリノール含浸樹脂による希土類元素の固相抽出、第 10 回茨城地区分析技術交流会、2013 年 11 月、東海村

澤田啓太、大橋朗、金幸夫、ビスキノリノール含浸樹脂によるレアメタルの固相抽出、第 32 回溶媒抽出討論会、2013 年 11 月、名古屋市

澤田啓太、大橋朗、金幸夫、ビスキノリノール含浸樹脂を用いるレアメタルの固相抽出、第 24 回日本分析化学会関東支部茨城地区交流会、2013 年 11 月、ひたちなか市

川島夏実、佐藤一晃、大橋朗、金幸夫、アルキルリン酸系抽出剤によるガリウム(III)の超臨界二酸化炭素抽出に及ぼす 8-キノリノール誘導体の協同効果、第 31 回溶媒抽出討論会、2012 年 11 月、金沢市

中川実香、米山秀彌、大橋朗、金幸夫、5 位で連結したビスキノリノールの合成と錯形成、第 23 回日本化学会関東支部茨城地区交流会、2012 年 11 月、日立市

A. Ohashi, M. Sugaya, H.-B. Kim, Development of the Microfluidic Device to Measure the Distribution Behavior between Supercritical Carbon Dioxide and Water. *JAIMA Discussion on Analytical Science and Technology* 2011, 2011 年 9 月 Makuhari

〔図書〕(計 1 件)

金幸夫、光化学における濃度効果、光化学の事典 第 2 章 7 節、光化学協会光化学の事典編集委員会編、朝倉書店、2014 年 6 月発行予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 幸夫 (KIM, Haeng-Boo)

茨城大学・理学部・教授

研究者番号：4 0 1 8 6 3 6 7