

キノリル基を末端に持つ非環状光応答イオノファー

本多 義弘*・新海 征治*・真鍋 修*

Photoresponsive Podands with QuinolyI Groups at Chain Ends

by

Yoshihiro HONDA*, Seiji SHINKAI* and Osamu MANABE*

Photofunctional azobenzenes connected through two polyoxyethylene chains with terminal quinolyI groups were synthesized. These photoresponsive podands (1 and 2) showed high ion-affinity with heavy metal ions such as Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , etc. and moderate affinity with alkali metal ions. 2 having two trioxyethylene chains showed the higher extractabilities (Ex %) than 1 having two dioxyethylene chains. Photo-induced trans-to-cis isomerization and thermal cis-to-trans isomerization occurred reversibly. Significant photo-improvement in Ex% was observed for extraction of Ni^{2+} and Pb^{2+} with 1 but not for extraction with 2.

1. 緒言

クラウンエーテル¹⁾は、環状構造をしたポリエーテルで主としてアルカリ、及びアルカリ土類金属イオンやアンモニウムイオンなどのカチオン種を認識し、これらの塩と安定な錯体を形成するという機能を持った化合物である。²⁾ この環状のクラウン化合物が合成される以前に、エーテル、グライム、ポリエチレングリコールなどが、アルカリ金属やその塩を強く溶媒和することがすでに報告されていた。³⁾ これら非環状化合物(いわゆるポダンド類)は、環状化合物(いわゆるコロナンド類)に比べてその錯化能力、認識能力は低い合成が比較的容易なうえ、安価であり環状のクラウン化合物の持つ機能がある程度有しているなどの特長を持つため、最近活発に研究がなされてきている⁴⁾。

生体内に存在する抗生物質のいくつかは、この非環状ポダンド化合物と類似した構造をしており、生体膜

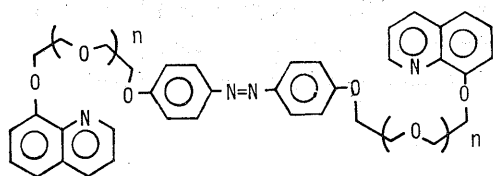
中でのイオン(Na^+ , K^+)輸送に重要な役割りを演じている。⁵⁾ ニゲリシン⁶⁾やモノニン⁷⁾はこうした非環状構造をした抗生物質であるが、環状の抗生物質であるノナクチンやバリノマイシン⁸⁾と同様にアルカリ金属イオンと錯体を形成することができる。⁹⁾ この錯形成の際には、非環状構造から環状構造へとそのコンフォメーションは大きく変化する。この変化には分子内の水素結合の形成と切断が関与しており、⁷⁾ 錯化能力の低い非環状構造と、錯化能力の高い環状構造を、可逆的に変化できる様になっている。こうして抗生物質のいくつかは、生体膜中において一方の側から金属イオンを取り込み膜を隔てた反対側で、その金属イオンを放出することが効率良くできる訳である。¹⁰⁾ すなわち、生体内に存在する非環状イオノファー化合物に相当する構造を持つ抗生物質は、金属イオン錯化能力を、そのコンフォメーションを変化させることによってコントロールしているのである。

昭和58年9月29日受理

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

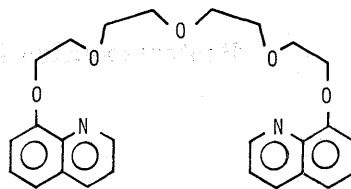
我々の研究室では以前からこのクラウン化合物の持つ機能を外部入力によってコントロールするという問題に取り組んできた。そしてこの問題をクラウン化合物と、アゾベンゼンを結合させることによって解決した。¹¹⁾⁻¹⁴⁾ アゾベンゼンはUV光の照射によってトランス体からシス体へと幾何学的に構造変化を起こすが、この時アゾベンゼンの4,4'-位の距離は大きく変化する。この変化がクラウン化合物自体の構造変化や2つのクラウン化合物間の距離の変化を引き起こし、クラウン化合物と金属イオンの相互作用を変化させる。UV光の照射を止めるとシス-アゾベンゼンはもとのトランス体へと熱異性化するので、このクラウン化合物に起こるシス-トランス変化は可逆的である。こうして本来、そのクラウン化合物がその構造に由来して持っていた機能を光という外部入力によってコントロールすることが初めて可能になったのである。

本研究は、非環状構造をした光応答性ポダンド化合物1, 2の合成とその金属イオンとの相互作用に及ぼす光の効果についての報告である。



1: n=1, 2: n=2

キノリル基はそれ自身でも強力な配位子である。¹⁵⁾ 非環状ポダンド化合物の末端に組み込まれると、その錯化能力を強めるとともに、柔軟な分子構造をより強固にする性質がある。1-2と類似の構造をした3はすでに合成がされており、K⁺イオンと安定な錯体を形成することが報告されている。¹⁶⁾



3

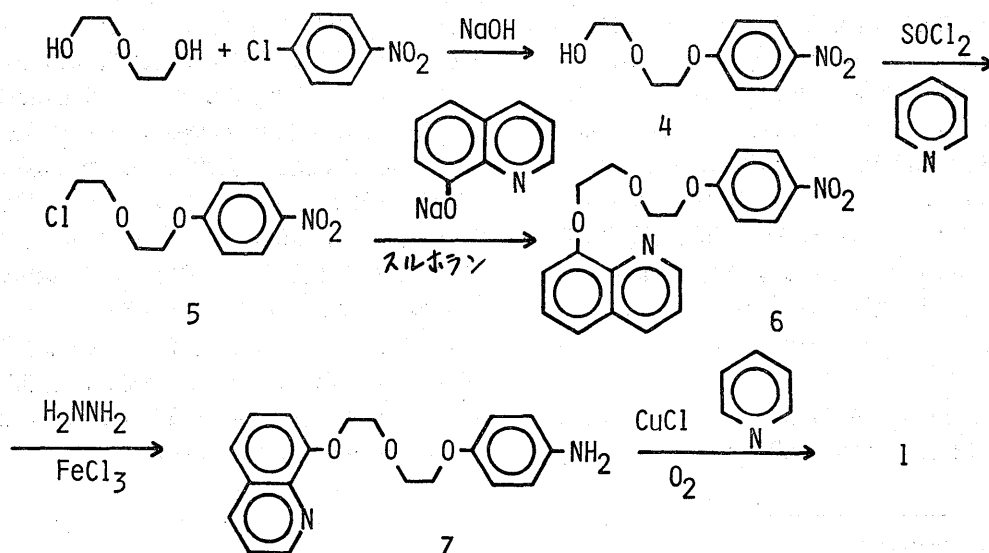
したがって、光に応答してジス-トランス異性化を起す1, 2は、トランス体の時には2つのキノリル部分は、独立に金属イオンに対して作用するが、シス体になると2つのキノリル部分は協同的に作用することが期待される。

2. 合成

1, 2の合成は次のスキームに従って行なった(スキームには1について示す)。

(1)1-ヒドロキシ-3-オキサ-5-(*p*-ニトロフェノキシ)ペンタン(4)の合成

ジエチレングリコール85g (0.8mol) に *p*-クロロニトロベンゼン 31.6g (0.2mol) を 70°C で加熱攪拌して溶解した。NaOH 10.4g (0.26mol) を水 15ml に溶解して滴下した。30時間、80°C で加熱攪拌を続



けた後冷却すると結晶が析出した。ろ過後、ろ液にクロロホルムを加え水洗した。クロロホルムを分液し、減圧留去すると固体が得られた。熱水を用いてこの固体から目的物を抽出した。収率13%, mp. 83~4°C.

(2) 1-クロロ-3-オキサ-5-(*p*-ニトロフェノキシ)ペンタン(5)の合成

5.72g (0.025mol) の4を30mlのベンゼンに加熱して溶解した。これにピリジン4gを加えた後80°Cで塩化チオニル5.0gを滴下した。18時間加熱した後冷却後、水を加えてベンゼン層を分液した。活性炭処理後、減圧下でベンゼンを留去して固体を得た。収率75%。これは精製することなく次の反応に用いた。

(3) 1-(キノリル-8-オキシ)-3-オキサ-5-(*p*-ニトロフェノキシ)ペンタン(6)の合成

4.61g (0.019mol) の5を90°Cでスルホラン30mlに溶解した。これに8-キノリノールのナトリウム塩、4.08g (0.024mol)を加え、140°Cに加熱した。4時間加熱を続けた後冷却後水を加えると固体が析出した。水洗後メタノールで再結晶を行なった。収率86%, mp. 94~96°C.

(4) 1-(キノリル-8-オキシ)-3-オキサ-5-(*p*-アミノフェノキシ)ペンタン(7)の合成

5.50g (0.016mol) の6をエタノール50mlに加熱して溶解した。この中にFeCl₃ 3.12mg, 活性炭0.16gを加え還流下30分加熱攪拌した。ヒドラジン1.23g (0.023mol)を滴下した後、還流下で攪拌を24時間続けた。冷却後、ろ過し、エタノールを減圧留去すると液体が得られた。これに水を加えてヒドラジンを除き、クロロホルムで目的物を抽出した。クロロホルムを減圧留去すると固体が得られた。収率96%, mp. 97~99°C.

(5) 1の合成

CuCl 0.701g (0.007mol) をピリジン80mlにけんたくさせ、30分間O₂をバブルさせた。4.55g (0.014mol) の7をこれに加え、O₂を通し、2時間攪拌を続けた。ろ過後、ろ液を濃縮しこれにアンモニア水を加えると固体が析出した。ろ過後、アンモニア水、水で洗浄した後エタノールで再結晶を行なった。収率44%, mp. 141~142°C, nmr (CDCl₃) δ6.9-9.0ppm, 3.9-4.6ppm.

質量スペクトル: M⁺ 644, ir (KBr) 2900, 1600, 1590cm⁻¹.

元素分析: 理論値 (C₃₈H₃₆N₄O₆) C, 70.79; H, 5.63; N, 8.09%. 測定値: C, 70.53; H, 5.61; N, 8.59%.

(6) 2の合成

上記の1と全く同様の方法により2を合成し、下記の分析により同定した。mp. 107~110°C, nmr (CDCl₃) δ6.8-9.0ppm, 3.8-4.4ppm. 質量スペクトル: M⁺ 732, ir (KBr) 2880, 1600, 1100-1160cm⁻¹. 元素分析: 理論値 (C₄₂H₄₄N₂O₈) C, 68.84; H, 6.05; N, 7.65%. 測定値: C, 68.69; H, 6.05; N, 7.67%.

3. トランス-シス異性化

1は30°C, *o*-ジクロロベンゼン (DCB) 中でλ_{max} 358nm (ε_{max} 31300)を与えた。[1]=2.00×10⁻⁵MのDCB溶液をUV-D35フィルターを付けた100W高圧水銀灯で照射すると、トランス体の吸収は徐々に減少し、1分後に光定常状態に達した。358nmにおけるシス-1の吸収が無視できると仮定すると、光定常状態ではシス体82%であった。暗条件下でこの溶液の吸収スペクトルを30°Cで測定すると、シス-1→トランス-1の熱異性化過程を観測することができた。スペクトルは322, 427nmに等吸収点を与えた。358nmの経時変化は一次速度式に従った(k=8.76×10⁻⁵s⁻¹)。かくして、トランス-1はほぼ定量的に再生成したので、トランス-シス異性化は可逆的に進行するものと考えられることができる。

2も同様に可逆的に異性化することを確認した。以下にデータを記載する。λ_{max} 362nm (ε_{max} 29300), 1分後の光定常状態でシス-2は81%, 熱異性化の吸収スペクトルの等吸収点323, 427nm, k=4.78×10⁻⁵s⁻¹. 熱異性化速度は類似化合物で測定された値¹⁰⁻¹⁴とほぼ同じオーダーであった。この一次速度定数は半減期3.8時間に相当するので、数分で終了する抽出実験中におけるシス-トランス比は一定と考えた。

4. 抽出実験

ピクリン酸とアルカリ金属イオンを含む水相と1あるいは2を含む有機相を同容積だけとり、Vortexミキサーで3分間激しく振り混ぜた後、30°Cで静置した。条件の詳細は表1の下に示した。水層のUVスペクトルを測定し、ピクレートイオンの減少量より、暗条件下での抽出率を求めた。クラウン化合物を含まない有機層でも同様の操作を行ないこのブランク値を差し引いた値を表に示している。光照射下での値は、有機層を2重円管に入れ可視カットフィルターを通したUV光(500-W高圧水銀灯)をあらかじめシス体がそれぞれ表に示された値になるまで照射した後、上と同様の操作を行ない求めた抽出率の値である。

Table 1. Extractability

Metal	1		2	
	dark	light (cis 82%)	dark	light (cis 83%)
Na ⁺	0	0	8.4	8.0
K ⁺	2.6	2.2	14.3	13.1
Cu ²⁺	51.9	57.9	70.6	78.9
Co ²⁺	4.8	4.8	17.5	16.2
Hg ²⁺	83.0	82.7	72.6	85.4
Ni ²⁺	4.7	8.5	17.0	16.9
Pb ²⁺	19.6	28.1	35.8	35.4

Org. phase: [crown] = $5.03 \times 10^{-3} M$ (DCB: n-BuOH = 4:1 in vol)

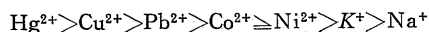
Aq. phase: [picric acid] = $1.02 \times 10^{-4} M$ Alkali metal [MOH] = 0.0045M, [MCl] = 0.2955M

Heavy metal [picric acid] = $1.00 \times 10^{-4} M$ pH = 3.73 with Et₃NOH and HCl.

[CuCl₂, CoCl₂, HgCl₂, NiCl₂] = 0.01M [Pb(AcO)₂] = 0.01M

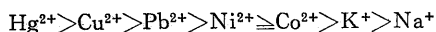
5. 結果および考察

表1を見ると、1,2はアルカリ金属イオンよりも重金属イオンに対して大きな抽出率の値を示していることがわかる。これはキノリル基がソフトな配位子であるためハードなアルカリ金属イオンよりはむしろソフトな重金属イオンと相互作用しやすいためと考えられる。また全体的に2の方が1よりも高い抽出率の値を示している。これは、配位原子が増加するため、安定な錯体を形成しやすいことによる。暗条件下(すなわちトランス体のみが存在する場合)で、金属イオンをピクリン酸塩の移行より評価した結果に基づいて、抽出率の高い方から並べてみると次のようになる。



Na⁺よりもK⁺の方が高い抽出率の値を示したのは、K⁺の方がイオン半径が大きいためであろうが、重金属の場合にはイオン半径が単純にその抽出率の大小の原因にはなっていないことがわかる。おそらく重金属イオンの軌道の形が配位原子の配列と大きく関係しているのであろう。

光照射下(すなわち、シス体が増加した場合)では次のようになる。



シス体が増加してもその傾向はトランス体のみが存在する時とほとんど同じである。このことから、シス体とトランス体では錯化能力にほとんど差のないことが推察される。光により意味のある抽出率の増加が認められたのは、1によるNi²⁺およびPb²⁺の抽出である。しかし、これらの金属イオンに対しても2では増大は認められなかった。おそらく、一本の鎖のみの会合性が低い1ではシス体で2本の鎖が協同的に作用する場があるが、一本の鎖の会合性の高いトリオキシエチ

レンからなる2では各々の鎖が独立に金属に作用するものと思われる。

以上の結果より、キノリル基を持つ2個のオキシエチレン鎖が空間的に好都合な位置に固定されれば、協同効果により高いイオン親和性が期待される。しかし、シス-アゾベンゼンの4,4'-間に固定した場合には、2個の鎖間距離が依然遠すぎるものと思われる。こうした光応答系を非環状のポダンド化合物において実現するにはシス体でかなり強固な錯体を形成できる様なもっと配位力の強い末端基を立体的に適正な位置につける必要があると思われる。また、ここでは末端基としてキノリル基を用いたが、末端基同士が相互作用することにより擬環状構造を取り易くすることもポダンド化合物のイオン親和性を改良する上で重要と思われる。

参考文献

- 1) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2495 (1967).
- 2) F. Vögtle, E. Weber, "The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues", Part 1, Ed. by S. Patai, John Wiley & Sons, New York, chapter 2, 1980.
- 3) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, 209 (1957); *J. Chem. Soc.*, 3767 (1959).
- 4) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.*, 91, 813 (1979); *Angew. Chem. (Intern. Ed. Engl.)*, 18, 753 (1979).
- 5) P. B. Chock, E. O. Titus, *Prog. Inorg. Chem.*, 18, 287 (1973).

- 6) R. L. Harned, P. H. Hidy, D. J. Cornus, K. L. Jones, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **59**, 38 (1959).
- 7) W. K. Lutz, F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1103 (1971).
- 8) K. O. Hodgson, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **8**, 27 (1974).
- 9) W. E. Morf, W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2683 (1971).
- 10) E. M. Choy, D. F. Evans, E. L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7085 (1974).
- 11) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111 (1981).
- 12) S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5860 (1980).
- 13) S. Shinkai, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Perkin 1.*, 2741 (1982).
- 14) S. Shinkai, K. Shigematsu, M. Sato, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Perkin 1.*, 2735 (1982).
- 15) L. G. Silie, A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Chemical Society, London, 1964.
- 16) B. Tümmler, G. Maass, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4683 (1978).