総 合 論 文

イオノフォアとしての1,10-フェナントロリン誘導体の合成と機能

杉 原 秀 樹*・平 谷 和 久*

Synthesis and Functions of 1,10-Phenanthroline Derivatives as Ionophores

Hideki SUGIHARA* and Kazuhisa HIRATANI*

A number of 1,10-phenanthroline derivatives such as 2,9-dialkyl phenanthroline derivatives, biscrown derivatives with crown ether moieties connected via amide linkages at the 2- and 9- positions, and oligomethylene bridged phenanthrolines which work as ionophores were synthesized. Their properties not only as sensing agents for ion-selective electrodes (ISEs) and fluorometry, but also as agents for selective ion transport were investigated. It was found that 2,9-dibutyl-1,10-phenanthroline is an excellent Li^+ -sensing agent for both ISEs and fluorometry. 1,6-Bis(9-butyl-1,10-phenanthroline-2-yl)-hexane, which is one of the bridged bisphenanthrolines, exhibits high selectivity toward Li^+ among alkali and alkaline earth metal ions in liquid membrane system. Phenanthroline derivative with bis(benzo-15-crown-5) moieties works as a highly selective K^+ carrier. The relationship between their structure and function is also discussed.

Key words : Ionophores ; Phenanthrolines ; Ion-transport ; Ion-selective electrodes ; Fluorophores.

1. はじめに

1,10-フェナントロリン骨格を有する化合物は、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、2,9位の置換基の有無により金属イオンに対する選択性も変化することから、分析用試薬として注目されてきた¹⁾。無置換の1,10-フェナントロリン(1)は二価の鉄と3:1の赤色の錯塩を形成し、比色試薬となること、また、2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン(2)は各種の金属イオンと2:1の錯塩を形成することが知られている。1,10-フェナントロリン骨格が示すように炭素2つを隔てた2つの窒素原子を持つ2座配位子として、これまで、主として遷移金属イオンを中心にその機能化が検討され、構造物にも興味深い化合物が報告されている。例えば、2,9位にカルボキシル基を導入した誘導体(3)は希土類との組み合わせにより生体系での蛍光試薬として使用できるという報告がある²⁻⁴⁾。また、2,9位の置

換基を結合して、銅(I)を介在させ、カテナンド(4)やノット(5)と名づけられた新規な構造のフェナントロリン誘導体も合成されている⁵⁾。フェナントロリン骨格を1つまたはそれ以上含む大環状イオノフォア(例えば、6, 7)も合成され、重金属イオンやアルカリイオン等に対する選択性の発現が見いだされてきた⁶⁻⁹⁾。

* 工業技術院物質工学工業技術研究所 ()

* National Institute of Materials and Chemical Research ()

フェナントロリン骨格の構造的な特徴としては、2,2'-ジピリジル誘導体(8)等とは異なり2つの窒素原子の方向が固定されており、配位においてエントロピー的に有利であることである。また芳香環への求核反応性等において、2,9位選択性が高いことからその位置へいろいろな官能基を導入して高機能を有するフェナントロリン誘導体を合成できることが期待される。

本論文では、フェナントロリン骨格を有する新しいイオノフォアの創製を目指して合成した化合物について、興味ある結果を得ることができたので総合的にまとめて報告する。

2. 1,10-フェナントロリン誘導体の合成

2.1. アルキル置換1,10-フェナントロリン誘導体の合成

1,10-フェナントロリンの基本骨格は *o*-ニトロアニリン、または *o*-フェニレンジアミンを原料として Skraup 反応によって合成される¹⁰⁾。

置換基を持つフェナントロリンを合成するには、フェナントロリン環を形成する前駆体にあらかじめ、官能基を導入しておくか、フェナントロリン環に直接種々の置換、または付加反応を行う。例えば、4,7位に置換基を

導入するには、Skraup 反応の前駆体として用いるカルボニル化合物にあらかじめ、置換基を導入しておく。具体的には、4-フェニル-1,10-フェナントロリンは8-アミノキノリンと β -クロロプロピオフェノンとを反応させることによって、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンは *o*-アミノニトロベンゼンに Skraup 反応を連続して行うことで合成できることが知られている¹¹⁾。直接官能基をフェナントロリン環に導入する反応としては5位へのニトロ化¹²⁾、3,5位へのスルホニル化¹³⁾、5,6位へのプロモ化¹⁴⁾などが知られている。

金属への配位子としてのフェナントロリンを考える場合、配位能に最も大きな影響を与えるのは配位サイトとしての窒素原子に隣接する2,9位の置換基である。この位置に置換基を導入するためには、2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン2のメチル基を *N*-クロロコハク酸イミド(NCS)等との反応により、トリハロゲン化して加水分解することによりカルボキシル基とし、その後、様々の誘導体に導く方法がある^{2,15)}。本法は後述のビスクラウン型イオノフォアの合成へも応用される。また、2,9位のメチル基をセレン酸化することによってアルデヒドに導く方法も知られている¹⁶⁾。また、フェナントロリンを酸化して *N*-オキシドとし、2位にシアノ基を導入した後、カルボキシル基等に導く方法も報告されている¹⁷⁾。

Dietrich-Buchecker, Sauvage らは、無置換の1,10-フェナントロリンに直接アルキルリチウムを作用させることによって容易に好収率で2,9-ジアルキル体を合成できることを示した¹⁸⁾。本反応は、スキーム1に示したように無置換のフェナントロリンの2位および9位に対してアルキル基の付加、それに引き続き還元体の酸化による再芳香環化により目的物を得るものである。彼らはこの方法により *p*-メトキシフェニル基を導入し、フェナントロリンの銅(Ⅰ)錯体を鋳型のように用いて、カテナンド等の高次の構造を持つ化合物の合成法へと応用している¹⁹⁾。また、ポルフィリン骨格やピロールを同様の方法で導入できることを報告している^{20,21)}。

我々はスキーム1に示した方法により、各種のアルキル基の導入を行い、置換基の効果を系統的に検討してきた。合成した2,9-アルキル置換フェナントロリンを図1にまとめて示す。

Scheme 1

Fig. 1 2,9-dialkyl-1,10-phenanthroline derivatives.

2.2. ビスフェナントロリン誘導体の合成

最近、二座配位子として興味深いフェナントロリン環を集積したいろいろな誘導体が報告されている。メチルフェナントロリンのメチル基をリチオ化した後、カップリングすることによって2位または4位をエチレン架橋した化合物が合成されることが報告されている²²⁾。また2位のメチル基をモノリチオ化した後、アルキル末端をモノプロモ化したアルキルフェナントロリンと反応させることによって合成される。特に、この方法はトリスフェナントロリン誘導体の合成に適用され、銅(I)のテンプレート効果を利用した高次の構造を持つ化合物の研究に用いられている²³⁾。最近、Cramらは、2つのフェナントロリンを2つの1,1'-ビナフチル架橋した環状化合物を報告した²⁴⁾。この化合物は新規な光学活性を持つ銅イオンへの配位子として期待されている。

前節で述べた方法をジリチオアルカンを反応試剤として1,10-フェナントロリンに適用すると、2位(または9位)を架橋したビスフェナントロリンの生成が期待されるが、実際そのような化合物が合成されることが報告されている²⁵⁾。この化合物は銅(I)と錯形成することによって、いわゆるノット型化合物5を合成するのに用いられる。同様の方法を適用することによって、スキーム2に示すようにメチレン鎖の炭素原子数4から8で架橋されたフェナントロリン誘導体13~17を合成することができた²⁶⁾。

Scheme 2

2.3. ビスクラウン型イオノフォアの合成

フェナントロリンの2,9位の置換基は同方向性を持つことからその位置に導入した官能基はお互いに協同的に

作用し、新しい機能を発現する可能性がある。そこで、イオノフォアとしてよく用いられるクラウンエーテル類を2,9位に導入した。これまで、ビスクラウンエーテル型イオノフォアとして、庄野、木村らの一連のビスクラウン化合物がイオン選択性電極用感応剤としてきわめて優れた性能を示すことが報告されている²⁷⁾。

我々はまずスキーム3に示すように、市販の2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを出発物質として1,10-フェナントロリン-2,9-ジカルボン酸誘導体を合成した。この化合物は蛍光試薬として生体系でのタンパク質の検出に有用であることが報告されている²⁻⁴⁾が、我々はさらにカルボキシル基を酸クロリドとしてアミノ化クラウンエーテル、またはアザクラウン化合物と反応させることによりフェナントロリン骨格を持つビスクラウン化合物を得た²⁸⁾。

Scheme 3

3. センサー用感応剤としてのフェナントロリン誘導体

3.1. イオン選択性電極用イオノフォア

イオンセンサーとして代表的なイオン選択性電極は、溶液中のイオン濃度(正確には活量)を直接、簡便にモニターすることができるため、各種の分析に応用するうえで大きな利点を持っている。もっとも身近なものとしては、ガラス電極を使ったpH計であるが、近年、研究開発に力が注がれてきたものに、液体イオン交換膜や

ニュートラルキャリアをイオン感応物質とする含浸液膜を用いたイオン選択性電極がある²⁹⁻³²⁾。特に、生体におけるイオン輸送に重要な役割を果たしているイオノフォア(例えばバリノマイシン)を感応剤とした高分子支持液体膜型イオンセンサーが出現して以来、このような天然のイオノフォアと類似の機能を示すニュートラルキャリアの合成が、広くホスト-ゲストケミストリーの流れの中で試みられてきた。しかしながら、イオン半径の小さなリチウムイオンに対しては有効な天然イオノフォアは知られておらず、いくつかのグループでリチウムイオンをターゲットとした人工イオノフォアの研究が行われてきている^{33,34)}。これは、リチウムイオンがソウウツ病の治療薬として臨床的に使用され、その薬剤としての有効な血中濃度と患者の人体に対して害を及ぼす濃度の差があまり大きくないため、安全に投与を行うための高い選択性を持つリチウムセンサーが求められてきたことがその理由の1つとしてあげられる。

我々は、従来計測が難しいとされてきたリチウムイオンをターゲットとして種々のイオノフォアを合成する中で、前述の方法で合成したアルキル置換フェナントロリン誘導体が、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンのうちリチウムイオンに対してきわめて高い選択性を示すことを見だし³⁵⁾、分子の構造と選択性の発現の関係について検討を行った³⁶⁾。

イオンセンサーの性能の評価はAg/AgClを参照電極とし図2に示すような電極構成で各種イオンに関して各濃度での起電力応答を電位差計で読み取り、単独溶液法または混合溶液法と呼ばれる方法で選択性を算出した。選択係数は式(1)で示された方法により算出した。ここで、

$$E = E_0 + (2.3RT/F) \log(a_{Li} + K^{Pot}_{(Li,M)} a_M^{1/Z_M}) \quad (1)$$

E_0 は電極系によって決まる定数、 a_{Li} 、 a_M はそれぞれリチウムイオンおよび妨害イオンの活量、 Z_M は妨害イオンの荷電数である。 $\log K^{Pot}_{(Li,M)}$ が小さいほどリチウムイオン選択性電極としての性能が優れているといえる。

単独溶液法で測定した置換基による選択性の違いを図3に示す。なお、混合溶液法でも9を感応剤として測定したところ、血中において妨害イオンとなるナトリウム、カルシウムイオンの存在下、単独溶液法で測定したと同様の優れた性能を示すことが明らかとなった。しかし、キャリアが窒素原子をもっているため、プロトンに対してはかなりの応答性を示すことも明らかとなり、プロトンの影響を受けない条件設定を行う必要がある。

ここで、4,7位が無置換、またはフェニル基の場合、

Fig. 2 Schematic model of membrane electrode measuring circuit and cell.

Fig. 3 Selectivity coefficients of the PVC-matrix membrane electrodes based on 1,10-phenanthroline derivatives.

どちらにおいても、2,9位の置換基がメチル基、*n*-ブチル基のとき高いリチウム選択性が発現することがわかる。それに対して、同じ炭素原子4個を含む *sec*-ブチル、*tert*-ブチルを置換基とするものについては十分な起電力応答、および選択性を得ることはできなかった。これらの置換基の低い応答特性については、かさ高い2位の置換基がリチウムイオンと錯体を形成する際に立体障害として働くことがその理由として考えられる。実際、ジメチルフェナントロリン(2)、ジブチルフェナントロリン(9)はそれぞれ過塩素酸リチウムと2:1の化学量論比で錯体を作ることが、NMRによる滴定の結果から明らかとなり³⁶⁾、その錯体の構造は、X線結晶構造解析から図4のように、フェナントロリンの窒素原子が四面体の頂上を占める形でリチウムイオンを取り囲む形になっていることが明らかとなった³⁷⁾。すなわち、前述の *sec*-ブチル、*tert*-ブチル基はフェナントロリン環の窒素原子の

Fig. 4 Schematic representation of 2:1 complex of 9 with Li^+ .

接近が2位の置換基のために妨げられて、低い応答性しか示さなかったと推定される。

フェナントロリンが2:1でリチウムイオンと錯形成することが明らかとなったが、架橋フェナントロリンの場合、リチウムイオンと1:1で錯形成を行うことが期待される。9位をブチル基で置換した架橋1,10-フェナントロリンを感応剤とするイオン選択性電極において、15の場合、9とはほぼ同様の性能を示すことがわかった³⁸⁾。

このように、2,9位にある程度の長さをもった直鎖状のアルキル基をつけるか、15のように適度な長さで架橋したイオノフォアが、リチウムイオンに対して現時点において世界最高水準の選択性を示すことを見いだすことができ、今後さらに優れたイオノフォアを設計するための知見を得ることができた。

3.2. フルオロフォア

各種イオノフォアのうち、イオンと錯形成することによって蛍光スペクトルや可視紫外吸収スペクトルの変化を起こすものをそれぞれフルオロフォア、クロモフォアと呼び、オプティカルセンサー用プローブとしての高性能な化合物の開発が期待されている³⁹⁾。

1,10-フェナントロリン誘導体がアセトニトリル等の非プロトン性の溶液中、各種アルカリ金属イオンを添加すると、リチウムイオンを添加した場合のみきわめて大きな蛍光強度の増大を示すことを見いだした⁴⁰⁾。各種アルカリ金属の添加による蛍光強度の変化の例を図5に示す。このような蛍光強度の増大はリチウムイオンと錯形成することによってフェナントロリンの $n-\pi^*$ 三重項の励起状態の寿命が長くなるために起こると考えられる。

アルカリ金属イオンの濃度を 10^{-6} M から 10^0 M まで変えた時の蛍光強度の変化をプロットすると、図6のようになった。蛍光強度が大きく変化するリチウムイオンの濃度範囲において、ナトリウム、カリウム等のイオンでは全く変化せず、 10^{-6} M から 10^{-4} M までの濃度範囲では他のイオンの妨害は見られず、フルオロフォアとして9はリチウム特異的であるといえる⁴¹⁾。

さらに、9位をブチル基で置換したビスフェナントロリン(15)のアセトニトリル溶液について同様のアルカリ金

Fig. 5 Effect of the addition of metal ions (0.5 mmol dm^{-3}) on the fluorescent spectra of 9 (0.1 mmol dm^{-3}) in MeCN. Emission spectra excited at 298 nm (23°C): A, 9 and 9+ Na^+ ; B, 9+ Li^+ ; and C, 9+ K^+ .

Fig. 6 Plots of fluorescence intensity of 9 (0.1 mmol dm^{-3} in MeCN) versus logarithmic concentration of perchlorate salts of alkali metal ions. Excitation at 298 nm, emission recorded at 368 nm (23°C). ●, LiClO_4 ; ▲, NaClO_4 ; □, KClO_4 .

属イオンに対する蛍光強度の変化をプロットするとジブチルフェナントロリンとはほぼ同様の結果を示した。なお、この時の錯形成定数は、 $1.7 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$ と見積ることができた⁴²⁾。

現在筆者たちのグループでは、2,9位に置換基を持つフェナントロリンに発色団を導入した化合物について、リチウムイオンに選択性を示す新しい呈色試薬としての検討も行っている⁴³⁾。

4. 液膜分離用キャリアー

4.1. 高選択性リチウムイオノフォア

前節で述べたように、センシング用感応剤としての優れたリチウムイオノフォアの開発も重要である一方、資

源としてのリチウムも将来的にきわめて重要になってく
るものと考えられる。核融合反応での原料であるトリチ
ウムは質量数6のリチウム同位体中性子を照射するこ
とにより得られるが、リチウム資源のない我が国におい
て、海水中からその資源を回収する技術は今後の大きな
課題である。また空調の冷媒用として、原子炉の冷却材
(質量数7のリチウム同位体)として、電池用材料、合金
材料等としてリチウムの用途はますます拡大しようとし
ている。このような状況のもとに、無機材料において選
択的な吸着剤の開発が精力的に進められている⁴⁴⁾が、
我々は有機材料からのアプローチを行ってきた。

これまで、我々は非環状カルボン酸ポリエーテルイオ
ノフォアのように、液膜系においてアルカリ金属イオン
の中からリチウムイオンを選択的に、しかも能動的に輸
送するキャリアを報告してきた⁴⁵⁾。また、
中性のビスキノリルオキシプロパン誘導体が
リチウムイオン選択性を示すことも見いだし
てきた⁴⁶⁾。

今回、いくつかのフェナントロリン誘導体
がこれまでのリチウムイオノフォアと比べ
て、さらに優れた選択輸送性を示すことがわ
かった。すなわち、フェナントロリン誘導体
のうち、2,9位にブチル基を持つもの(9)が、
無置換体やメチル基を持つものと比べて優れ
たリチウム選択性を示すことを見いだした。
その結晶構造(図4参照)から推測して2つの
フェナントロリンを結合すれば、リチウムイ
オンと1:1の錯体を形成し、エントロピー
的に配位形成に有利になると考え、スキーム
2に示したような反応経路で系統的に鎖長を
変えて合成したビスフェナントロリン誘導体を用いて分
離性能を検討した²⁶⁾。

液膜輸送装置として、U字管セルを用いて、アルカリ
金属イオンを含む中性付近の水溶液からキャリアを含
むクロロホルム相を通して中性の水溶液中へのイオン輸
送を行った。その結果を図7、表1に示した。期待した
ように、2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン(9)と比
べて、輸送速度も選択性も共に顕著な増大が見られた。
2つのフェナントロリンを結合するオリゴメチレン鎖の
長さを4から8まで変えた中で、ヘキサメチレン鎖(n
=6)の場合が最も高い選択性 $\text{Li}^+/\text{Na}^+=1850$ を示し、
著しい鎖長の効果が認められた。この値は液膜系での輸
送分離としてはきわめて高い選択性といえる。この原因としては、鎖長が短い場合にはリチウムイ
オンの配位構造にひずみがかかり、長い場合には自由度

Fig. 7 Plots of amount of Li^+ transported by 9, 13~17 vs. time.

Table 1 Rates of ion transport through chloroform liquid membrane.

Phenanthroline Derivatives	Transport rates ($\mu\text{mol/h cm}^2$)			Selectivity	
	Li	$\text{Na} \times 10^2$	$\text{K} \times 10^2$	$\text{Li/Na} \times 10^{-3}$	$\text{Li/K} \times 10^{-3}$
9	1.97	0.33	0.17	0.60	1.16
13	9.19	2.19	0.73	0.43	1.29
14	8.38	4.16	0.15	0.20	5.59
15	17.6	0.95	0.36	1.85	4.89
16	11.3	0.80	0.80	1.41	1.41
17	5.90	0.50	0.13	1.18	1.54

Initial transport conditions(25°C):(source phase) 1.0 mol/dm³ of each LiCl, NaSCN, and KSCN in 15 ml of water/(chloroform phase) 0.15 mmol of carrier (0.30 mmol for 9) in 30 ml of CHCl_3 /(receiving phase) 15 ml of deionized water.

が大きくなり、いずれの場合も安定性は低下し、ヘキサ
メチレン鎖の場合に最適のコンフォメーションをとり、
リチウムイオンを取り込むためであろうと推定される。

イオン選択性電極においては、ジブチルフェナントロ
リン(9)とビスフェナントロリン(15)とのリチウムイ
オン選択性はそれほど大きな差は見られなかったが、輸送
においては大きな差が現れた。イオン選択性電極では相
対的な生成定数の差が選択性に反映するのに対して、液
膜輸送では生成定数の大きさが反映する結果となっている。
この機構的な相違についても今後明らかにしていく
必要がある。

ジブチル基を持たない無置換ビスフェナントロリン誘
導体(18)を用いる液膜輸送では、マグネシウムイオンに
対して選択性を示す結果が得られた。これまで、マグネ
シウムイオンに対して選択性を有するイオノフォアは少

18

なく、興味深い結果である⁴⁷⁾。

このように置換基の有無、鎖長等によりイオン選択性が大きく変化することは注目しうるものであり、フェナントロリンの構造の変換によって、イオノフォアとしてのさらに種々の可能性が開けるものと考えられる。

4.2. ビスクラウン型イオノフォアの機能

カチオンをその大きさで認識し、選択的に空孔内に捕捉することのできるクラウンエーテル類に関する研究は、これまでに大きな展開がなされ、いろいろな分野でその応用が考えられてきた⁴⁸⁾。その中で、一分子中に2つのクラウンエーテル環を持つ化合物が、単環状のクラウンエーテル化合物と比べて、その選択性や捕捉性において著しく優れていることが報告されている。例えば、庄野、木村らによる Na^+ 選択性を示すビス(12-クラウン-4)誘導体²⁷⁾や、 K^+ 選択性を示すビス(15-クラウン-5)誘導体等は、イオン選択性電極用感応剤として優れた性能を示すこと⁴⁹⁾が報告された。

これらのビスクラウン化合物においては、クラウン環をつなぐ鎖の回転の自由度が大きいのにに対して、我々の合成したビスクラウン化合物はフェナントロリン骨格を導入することにより、クラウン環が同じ向きに配置された構造を持つことを特徴とする。

化合物 19~21 を用いて、イオン輸送を検討した。ベンゾ-15-クラウン-5 を持つ 20 の場合、カリウムイオンに対して大きな選択性を示した²⁸⁾。ベンゾ-15-クラウン-5 は本来ナトリウムイオン捕捉能が大きいと言われているが、輸送実験ではカリウムイオン選択輸送性を示す。ビスクラウン型フェナントロリン(20)の場合には、図8に示すように、カリウムイオン選択性が著しく増大した。しかし、ベンゾ-18-クラウン-6 部分やベンゾ-12-クラウン-4 部分を持つビスクラウン型フェナントロリンではそれほど顕著な効果は現れなかった。

アザクラウン環を持つ 22~24 の場合、クラウン環に直接アミド基が接しているためか、無機イオン輸送能は低かった。ただし、アンモニウムイオン、特にオルトジアミノベンゼンの塩酸塩に対してメタ体、パラ体と比較

Fig. 8 Time dependence of competitive ion transport with 20. Initial transport conditions (25°C): (source phase) 15 ml of A) 1 M of each KSCN, NaSCN, and LiCl, or B) 1 M of each KSCN, RbCl, and CsCl, (liquid membrane) 0.1 mmol of 20 in 30 ml of CHCl_3 , (receiving phase) 15 ml of deionized water. Left ordinate for K^+ and Rb^+ ; right ordinate for Li^+ , Na^+ and Cs^+ .

して優れた輸送能を示すことを見いだしている⁵⁰⁾。クラウン環のみならず、フェナントロリン環の窒素原子の積極的な関与も考えられ、今後さらに検討するつもりである。

5. おわりに

我々が5年間余りで行ってきたフェナントロリン誘導体に関する研究をまとめてみた。合成的には、2,9位にC-C結合反応で導入したアルキル鎖を持つ各種フェナントロリン誘導体と、カルボキシル基を持つものから出発して、各種のビスクラウンエーテルアミド基を持つフェナントロリン誘導体のイオノフォアとしての機能と構造について述べてきた。また、これらのイオノフォアは、機能的には、分析用感応剤と分離用捕捉剤または輸送剤とに大別することができる。

分析用としては、イオン選択性電極の感応剤として、現在、世界でトップクラスの Li^+ 選択性を示す 2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンを開発することができた。また、その構造と機能の関連性を明らかにした。さらに、蛍光分析用イオノフォアとしてもきわめて高い Li^+ 選択性を得ることができた。今後は、オプティカルセンサー用キャリアーとして、オプトードへの展開も期待されている。

分離用イオノフォアとしても、分析用に使用したのと同じように優れた性能を示す結果が得られたが、特に

化合物 15 は液膜輸送において約 2000 倍の Li^+/Na^+ を示し、 Li^+/K^+ は 4000 倍を超えた。構造的な要因もかなり明らかになり、今後は、フェナントロリン部分に機能を積極的に付与した精密な分子設計により、新規な分子認識能を持つ化合物を創製できるものと考えている。

最後に、本研究を推進するにあたり、イオン選択性電極の電位応答の測定に多大の貢献をいただいた物質研有機材料部岡田達弘博士、蛍光スペクトルを担当していただいた野本正代博士、X 線構造解析を行っていただいた物質研高分子物理部上野勝彦博士、質量分析において貴重な示唆をいただいた同有機材料部飯尾 心博士をはじめ、多くの共同研究者に深甚な謝意を表する次第であります。

(平成 6 年 3 月 7 日受理)

文 献

- 1) E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd Ed., Interscience, New York (1959)
- 2) R.A. Evangelista, A. Pollak, B. Allore, E.F. Templeton, R.C. Morton, E.P. Diamandis, *Clin. Biochem.*, **21**, 173 (1988)
- 3) E.P. Diamandis, R.C. Morton, B. Reichstein, M.J. Khosravi, *Anal. Chem.*, **61**, 48 (1989)
- 4) A. Ius, L. Ferrara, G. Meroni, M.A. Bacigalupo, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **336**, 235 (1990)
- 5) J.P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 319 (1990)
- 6) C.J. Chandler, L.W. Deady, J.A. Reiss, *Aust. J. Chem.*, **41**, 1051 (1988) and references cited therein.
- 7) M.M. Bishop, J. Lewis, T.D. O'Donoghue, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 476
- 8) S. Ogawa, *J. Chem. Soc., Perkin I.*, **1977**, 214
- 9) A. Caron, J. Guilhelm, C. Riche, C. Pascard, B. Alpha, J.M. Lehn, J.C. Rodriguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1577 (1985)
- 10) G.F. Smith, C.A. Getz, *Chem. Rev.*, **16**, 113 (1935)
- 11) F.H. Case, *J. Org. Chem.*, **16**, 1541 (1951)
- 12) G.F. Smith, F.W. Cagle Jr., *ibid.*, **12**, 781 (1947)
- 13) D. Blair, H. Diehl, *Anal. Chem.*, **33**, 867 (1961)
- 14) J. Mlochowski, *Rocz. Chem.*, **48**, 2145 (1974)
- 15) G.R. Newkome, G.E. Kiefer, W.E. Puckett, T. Vreeland, *J. Org. Chem.*, **48**, 5112 (1983)
- 16) G.R. Newkome, H.-W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5956 (1983)
- 17) E.J. Corey, A.L. Borrer, T. Foglia, *J. Org. Chem.*, **30**, 288 (1983)
- 18) C.O. Dietrich-Buchecker, P.A. Marnot, J.P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5291 (1982)
- 19) C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, *ibid.*, **24**, 5091 (1983)
- 20) A.M. Brun, S.J. Atherton, A. Harriman, V. Heitz, J.P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4632 (1992)
- 21) J.C. Chambron, V. Heitz, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1131
- 22) J.M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1511 (1988)
- 23) J.C. Chambron, C.O. Dietrich-Buchecker, J.F. Nierengarten, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 801
- 24) J.K. Judice, S.J. Keipert, D.J. Cram, *ibid.*, **1993**, 1323
- 25) C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 189 (1989)
- 26) H. Sugihara, J.P. Collin, K. Hiratani, *Chem. Lett.*, **1994**, 397
- 27) T. Shono, M. Okahara, I. Ikeda, K. Kimura, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 99 (1982)
- 28) Y. Himeda, K. Hiratani, K. Kasuga, T. Hirose, *Chem. Lett.*, **1993**, 1475
- 29) 鈴木周一編, 「イオン電極と酵素電極」, 講談社サイエンティフィック (1981)
- 30) G.J. Moody, D.R. Thomas 著, 宗森, 日色訳「イオン選択性電極」, 共立出版 (1979)
- 31) J. Koryta, K. Stturik, "Ion-selective Electrodes," Cambridge Univ. Press, London (1983)
- 32) V.P.Y. Gadzekpo, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, G.D. Christian, *Ion-Selective Electrode Rev.*, **8**, 173 (1986)
- 33) U. Olsher, *Chem. Rev.*, **91**, 137 (1991)
- 34) 坂本英文, ぶんせき, **1992**, 468
- 35) H. Sugihara, T. Okada, K. Hiratani, *Chem. Lett.*, **1987**, 2391
- 36) H. Sugihara, T. Okada, K. Hiratani, *Anal. Sci.*, **9**, 593 (1993)
- 37) 上野勝彦, 杉原秀樹, 岡田達弘, 平谷和久, 日本化学会第 65 春季年会予稿集 II p.143 (1993)
- 38) 杉原秀樹, J.P. Collin, 岡田達弘, 上野勝彦, 平谷和久, 第 54 回分析化学討論会予稿集, p.25 (1993)
- 39) K. Watanabe, E. Nakagawa, H. Yamada, H. Hisamoto, K. Suzuki, *Anal. Chem.*, **65**, 2704 (1993)
- 40) K. Hiratani, M. Nomoto, H. Sugihara, T. Okada, *Chem. Lett.*, **1990**, 43.
- 41) K. Hiratani, M. Nomoto, H. Sugihara, T. Okada, *Analyst*, **117**, 1491 (1992)
- 42) 杉原秀樹, J.P. Collin, 高橋利和, 上野勝彦, 平谷和久, 第 43 回錯体化学討論会予稿集, p.281 (1993)
- 43) 杉原秀樹, 梶原淳一, 平谷和久, 赤堀禎利, Un-

published results.

- 44) 大井健太, 宮井良孝, 加藤俊作, 海水誌, 42, 219 (1989)
45) 平谷和久, 有合化, 45, 1186 (1987)
46) K. Hiratani, K. Taguchi, H. Sugihara, T. Okada, *Chem. Lett.*, 1986, 197
47) 杉原秀樹, 高橋利和, 広瀬卓司, 飯尾 心, 平谷和久, Unpublished results.

- 48) R.M. Izatt, K. Pawlak, J.S. Bradshaw, *Chem. Rev.*, 91, 1721 (1991)
49) K. Kimura, H. Tamura, T. Shono, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 492
50) 平谷和久, 高橋利和, 春日和行, 広瀬卓司, 藤原享子, 日本化学会第65春季年会予稿集II, p.216, (1993)

会費ご送金方お願い

本年度も会務が円滑に行えますように会費を早期にご納入下さいますようお願い申し上げます。会則で「会員は会費を前納すること」となっております。

1994年度(1月~12月)会費

正 会 員	11,000 円/年
学生会員	5,000 円/年

◎ご送金は・現金書留

- ・振替口座(東京 0-157690 番。用紙は昨年 11, 12 月号綴込をご利用頂くか、郵便局の窓口でご請求下さい。)
- ・銀行振込(取引銀行: 第一勧業銀行神田支店(普) No. 1620638)

◎お願い ・銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号、氏名、所属等をお知らせ下さい。

有機合成化学協会 1993 年版

「会員名簿」のご購入について

社団法人 有機合成化学協会

先に会告いたしましたように、10 年ぶりに「会員名簿」を作成、1 月末刊行いたしました。お蔭をもちまして 1,000 部を超える予約申込みをいただき、すでにお送り申し上げます。

残部が確認できましたので、予約をされなかった方々

にもご購入いただけます。事務局名簿係あて FAX (03-3292-7622) でお申し込み下さい。お申し込みあり次第、送金方法等をご連絡申し上げます。

会員価格 送料共 4,600 円(会員外 9,200 円)

コンパクトで利用しやすい B5 判, 300 ページです。