

技術論文

2 及び 2' 位で結合したビス体構造を有する 8-キノリノールの
試薬特性と錯体形成能田中 淳一¹, 増田 嘉孝², 松下 隆之³, 大淵 真一⁴, 米田 昭夫^{®1}

8-キノリノールの 2 位で結合した 3 種のビス体試薬を合成した。ジオキサン-水系で溶液の pH を変えて紫外吸収スペクトルを測定したところ、エタンで結合した試薬 (1) の酸解離定数は、2 つの pK_a 値を示した。一方、ヘキサン両末端に結合した試薬 (2) では pK_a 値は 1 つであった。このことから、1 は酸性下にゴーシュ形構造しているために、2 つのイミノプロトン間の立体反発が起こり、1 つが解離しやすくなっていると考えた。またこれによって、1 と銅、亜鉛との反応では、1:1 型の分子内錯体が生成することが説明できた。1 がゴーシュ形構造であると、ビス 8-キノリノールは金属を挟みつける状態で捕捉するので、錯体の安定化に寄与すると考え、各価金属との反応を行った。しかし、ホウ素とは全く反応せず、銀、アルミニウムとは反応するが、その後キレート分解も観測された。銅やガリウム、インジウムは、pH 2 以下の強酸性下において反応が始まり、スペクトル変化から計算した安定度定数は高い値を示した。1 とガリウム錯体の X 線構造解析は、酸素架橋された 2:2 型構造を示した。また、1 及び 1,4-ジエチレンベンゼンをスベーターとしたビス体試薬 (3) とガリウム錯体の蛍光スペクトル強度は 1 の亜鉛錯体と比べて 4 倍程度大きいことが認められた。

1 緒 言

2-置換-8-キノリノールの酸解離定数 (pK_a) は、置換基の立体障害や電子的性質^{1)~5)}により変化する。酸性下における pK_{a1} の値はメチル、エチル、プロピル基などの電子供与性置換基では、8-キノリノールの pK_{a1} である 4.16 より大きくなり⁶⁾、2-ホルミルやヒドロキシメチル基の電子求引性基の場合は前者が 3 以下、後者が 3.43 と報告されており、小さくなることが知られている⁷⁾。しかし、2 価金属との錯体安定度は 8-キノリノールの場合に最も高い。2-置換-8-キノリノールの安定性の低下は立体障害のため避けられないが、8-キノリノールの優れたキレート形成能を生かした配位子の合成や錯体の物性研究には、新たな置換基導入や変換が必要となる。そこで、本報では反応が比較的容易な Knoevenagel 反応を用いて 1,2-ビス(8-キノリノール-2-イル)エタンなど 3 種の配位子を合成し、ビス体構造とすることによって起因する試薬の化学的性質を UV 吸収スペクトル測定より明らかにするとともに^{8)~10)}、各価

金属イオンとの錯体合成を行い、錯形成能を比較検討した。

2 実 験

2.1 試薬の合成

使用した試薬の合成スキームを下に示した。1¹¹⁾ 及び 3 は Knoevenagel 縮合反応を利用してまずビニレン化合物を合成した後、エタノール溶媒中 Pd/C 触媒存在下で水素を付加させて得た。3 についての合成例はないので次に示す。2 については既報のものを引用した¹²⁾。

2.1.1 1,4-diethylene[(β,β' -bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)]benzene (3) の合成

(a) 1,4-divinylene[(β,β' -bis(8-acetoxyquinolin-2-yl)]benzene の合成 テレフタルアルデヒド 1.341 g (10 mmol) と 2-メチル-8-アセトキシキノリン 4.025 g (20 mmol) を無水酢酸 100 mL に溶かし、ピペリジン数滴を加え加熱還流を 8 時間行った。冷却後、溶液中に生成した黄緑色の沈殿を濾過した。生成量 1.746 g (Y34.9%)。mp. 260°C。元素分析値: $C_{32}H_{24}N_2O_4$ としての計算値 C, 76.78; H, 4.83; N, 5.60% 実測値 C, 76.55; H, 5.04; N, 5.49%。

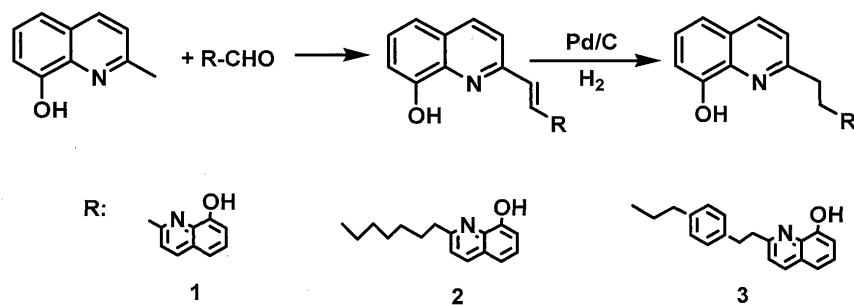
(b) 1,4-divinylene[(β,β' -bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)]benzene の合成 (a) で合成したビニレン化合物の 1.746 g (3.49 mmol) をベンゼン 250 mL とメタノール 150 mL に溶解し、メタノール 100 mL に KOH 2.7 g 溶か

¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻: 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167

² 日本分析化学専門学校: 530-0043 大阪府大阪市北区天満 2-1-8

³ 龍谷大学理工学部: 520-2194 滋賀県大津市瀬田区大江町横谷 1-5

⁴ 神戸市立工業高等専門学校: 651-2194 兵庫県神戸市西区学園東町 8-3



Scheme

した溶液を室温でかき混ぜながら加えた。このとき、溶液は赤橙色に変わる。30分後に冷却しながら、氷酢酸で中和した。生じた黄色沈殿を濾過した。生成量 1.173 g (Y80.7%)。mp. 228°C。元素分析値: $C_{28}H_{20}N_2O_2$ としての計算値 C, 80.75; H, 4.84; N, 6.73% 実測値 C, 80.69; H, 5.08; N, 6.62%。

(c) 1,4-diethylene[(β,β' -bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)]benzene (3) の合成 (b) で得られた試薬をエタノール溶液中 Pd/C 触媒存在下で水素付加し、淡黄色結晶を得た。収率 96.9%。mp. 162°C。元素分析値: $C_{28}H_{24}N_2O_2$ としての計算値 C, 79.98; H, 5.75; N, 6.66% 実測値 C, 79.84; H, 5.84; N, 6.60%。

2・2 試薬 1 の Cu(II) 錯体の合成

1 の 153 mg (0.48 mmol) をジオキサン 50 mL に溶解し、過塩素酸銅(II) の 5×10^{-2} mol/L 水溶液 2 mL を加えた。pH を約 12 とし、10 分程度かき混ぜると草緑色の沈殿を生じるので、濾過後、水洗いして乾燥した。DMSO にわずかに可溶するので、その溶液にクロロホルム大過剰を加えて、結晶化させた。元素分析値: $C_{20}H_{14}N_2O_2Cu$ (1:1 組成) としての計算値 C, 63.57; H, 3.73; N, 7.41%。実測値 C, 62.62; H, 4.43; N, 7.07%。フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) 1114 cm^{-1} (C-O-Cu 伸縮)。

2・3 試薬 1 の亜鉛(II) 錯体の合成

1 の 572.3 mg (1.81 mmol) をジオキサン 150 mL に溶かした溶液に過塩素酸亜鉛(II) 6 水和物 744.8 mg (2.00 mmol) を水 20 mL に溶かした溶液を加えた。室温でかき混ぜながら 1 M NaOH 液で pH 12.1 まで上げた。そのまま 30 分間静置し、生成した沈殿を濾過した。よく水洗いした後減圧乾燥した。赤橙色固体。収量 666.9 mg。元素分析値: $C_{20}H_{14}N_2O_2Zn \cdot H_2O$ (1:1 組成) としての計算値 C, 60.39; H, 4.05; N, 7.04%。実測値 C, 60.63; H, 4.18; N, 7.02%。FT-IR 1114 cm^{-1} (C-O-Zn 伸縮)。

2・4 試薬 1 の Al(III) 錯体の合成

1 の 50 mg (0.16 mmol) を 28 mL クロロホルム溶液に

溶解し、0.5 mL のジエチルアミンを加えた。次いで無水塩化アルミニウムを徐々に加えた後、かき混ぜながら 3.5 時間加熱還流した。得られた沈殿を濾過し、乾燥した。淡黄色粉末結晶。融点 300°C 以上。FT-IR (KBr) 1103 cm^{-1} (C-O-Al 伸縮)。電子イオン化質量分析法 [MS (EI)] m/z 341, 680, 698。

2・5 試薬 1 の Ga(III) 錯体の合成

1 の 51 mg (0.16 mmol) をジオキサン 100 mL に溶かし、塩化ガリウム 86 mg (0.49 mmol) を 100 mL 水に溶かした溶液に加えた。初期 pH は 2.45 であった。0.1 M NaOH にて pH を 5.32 とした。黄色溶液となり少し濁りが観察された。減圧下で濃縮し、溶液量を 30 mL 程度にした後、クロロホルム約 200 mL で粗生成物を抽出し、水洗いした。クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターにてクロロホルムを 20 mL 程度に濃縮し、そのまま自然蒸発乾固した。一部の溶液から単結晶が生成した。淡黄色固体。収量 33.3 mg。元素分析値: $C_{20}H_{14}N_2O_2Ga$ (1/2O) としての計算値 C, 61.27; H, 3.60; N, 7.15%。実測値 C, 60.23; H, 3.87; N, 6.89%。FT-IR 1107 cm^{-1} (C-O-Ga 伸縮)。

2・6 試薬 3 の Ga(III) 錯体の合成

3 の 42 mg (0.1 mmol) をジオキサン 100 mL に溶解し、塩化ガリウム 86 mg (0.49 mmol) を 100 mL の水に溶かした溶液を加えた。初期 pH は 2.44 であった。0.1 M NaOH 液で pH 5.30 まで上げた。静置すると生成物はフラスコ底に沈殿するので、上澄み液を捨て、沈殿をクロロホルムで抽出した。クロロホルム層を乾燥、濃縮して黄色固体 33.8 mg を得た。元素分析値: $C_{28}H_{22}N_2O_2Ga$ (1/2O) としての計算値 C, 67.77; H, 4.47; N, 5.65%。実測値 C, 67.18; H, 4.89; N, 5.40%。FT-IR 1107 cm^{-1} (C-O-Ga 伸縮)。

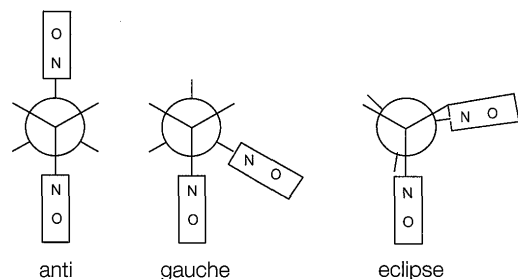
3 結果と考察

3・1 ビスキノリノールエタンの錯形成能

1 は、2 価金属と安定な錯体を形成する。いずれの場合にも、元素分析値は 1:1 型の構造であることを示した。

有機溶媒に対する溶解性は極めて低い。しかし、銅¹³⁾、亜鉛錯体¹⁴⁾は、ジメチルスルホキシド (DMSO) にいくぶん溶解したので、クロロホルムを大過剰に加えて放置したところ単結晶が生成した。このものの X 線構造解析を行ったところ、亜鉛錯体では 1 分子の水を配位しているが、どちらも 1:1 組成の単核錯体を形成した。

中性有機溶媒下に作製した 1 の単結晶の X 線解析¹⁵⁾では、そのキノリノールの配置がアンチ形であった。アンチ形では、2 つのキノリノール分子が単にエチレン鎖でつながれているだけの構造であるので、単核錯体よりも架橋錯体を形成し高分子錯体となる可能性が高い。単核錯体を形成するためには、むしろゴーシュ形が重なり形のように可能と考えられ、錯体形成時の試薬構造は中性の場合と異なっていることが推定される。



そこで、ビスキノリノールエタンの酸解離定数を測定することによって、酸性下の試薬の化学的性質について考察した。

3.2 ビス-8-キノリノールの酸解離定数

1 の酸解離反応について、エタン両末端の 2 つの 8-キノリノールは、各々独立した反応基と考え、次の A の解離過程よりもむしろ B の解離過程によって進むものと考えた。

実験は前報¹⁶⁾と同様に、50% ジオキサン中、UV 吸収スペクトル法で行い、8-キノリノールの酸解離定数 ($K_{a1} = [HA]/[H_2A^+]$, $K_{a2} = [A^-]/[HA]$) を最小二乗法によって求めた。1 の測定では、Fig. 1 (上側) に示すように、実測 pK_{a1} 曲線は 2 つの pH 範囲において理論曲線と合致した。しかし、6 個のスペーサー炭素を隔てて 8-キノリノールが結合している 2 においては、Fig. 1 (下側) に見られ

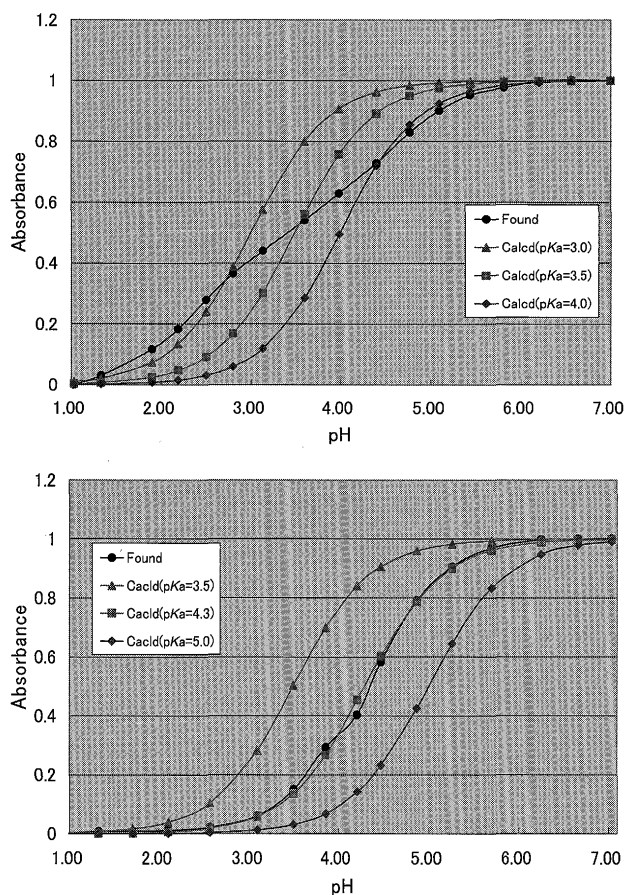
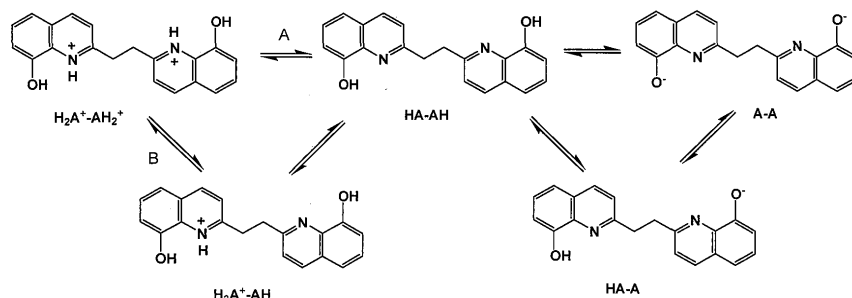


Fig. 1 Plot of the absorbance for 1 (upper) at 363 nm and 2 (lower) at 354 nm

The lines indicate found and least-square curves.

るように、実測 pK_{a1} 曲線は 1 本の理論曲線と一致するのみであった。したがって、1 は酸性下に 2 段階にわたって解離していると考えられる。そのうち pK_{a1} が 4.48 のものは 2 の 4.32, 2-メチル-8-キノリノールの 4.71 と近い。これらは、8-キノリノールの pK_{a1} 値 4.03 よりも大きいことから、 NH^+ 解離に対して 2 位置換基は立体障害を及ぼしていることが推測される。1 におけるもう 1 つの pK_{a1} 値である 2.40 は 2 置換-8-キノリノールの 2-ヒドロキシメチル体 (3.43) やホルミル体 (<3)⁶⁾ よりも小さく 2-(2'-ヒドロキシフェニル)-8-キノリノールが示す 2.74¹⁷⁾ の pK_{a1} 値に匹敵している。後者の低 pK_{a1} の原因については、Corsini



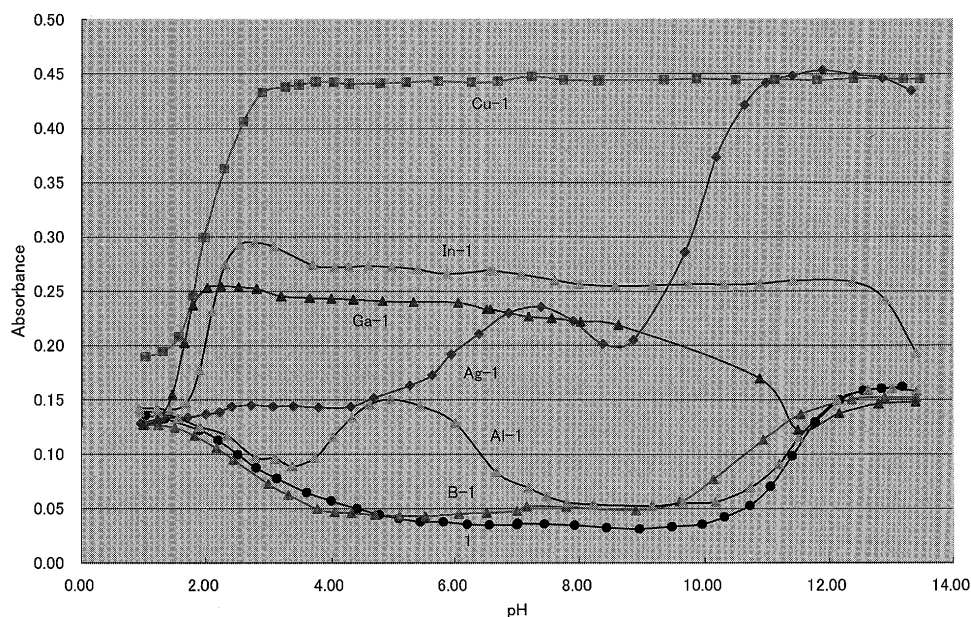


Fig. 2 Change of the absorbance of Metal-1 complexes at near 400 nm

Table 1 Acid dissociation constants (pK_{a1}) of bisform-8-quinolinols

Ligand		Name	pK_{a1}	pK_{a2}
	R			
		8-quinolinol	4.03 (4.16)	11.19 (11.20)
		2-methyl-8-quinolinol	4.71 (4.68)	11.54 (11.30)
1	C_5H_6NO	1,2-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)ethane	2.40, 4.48	11.45
2	$C_{13}H_{14}NO$	1,6-bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)hexane	4.32	11.70
3	$C_{17}H_{14}NO$	1,4-diethylene[$(\beta,\beta'$ -bis(8-hydroxyquinolin-2-yl)]benzene	3.76	11.41

The values in parentheses have been taken from References 7).

らはプロトン化された窒素原子の溶媒和が置換基によって妨げられていること、2'-OH基と窒素原子との水素結合によるものと報告している。すなわち、 pK_{a1} 値に影響を与える因子として立体障害と水素結合が重要である。この観点から、1に小さな pK_{a1} が観測されことは、2つの NH^+ 基間には立体反発があり、一方の NH^+ のプロトンを離れやすくしていること(B解離)は明らかである。また、 pK_{a1} の値が極めて小さく、2においては、このような結果が認められていないことから、酸性下に1はアンチ形よりもむしろゴーシュ形構造として存在していると推測できる。1がゴーシュ形である考えると、錯体形成時には分子末端にある2つの8-キノリノールによって金属は斜めに挟み込まれた状態となる。その結果、生成錯体は1:1型の分子内錯体を形成するとともに、イオン径の異なる金属との反応においても、ゴーシュ角度を変えることによって捕捉できる。また、1はエタン結合しているため、金属を4座配位子近辺から放しにくくする性質を有し、フリーの2座配位子のように単に両側から金属を挟み込む錯形成機構

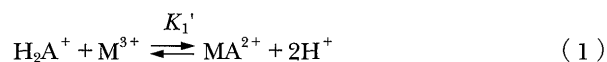
に比べて安定化効果を発揮できると考えられる。

3.3 安定度定数の計算

1と各価金属イオンとの反応を50% ジオキサン-水系で行い、キレート生成に伴う400 nm付近の吸収変化を測定しFig. 2に示す結果を得た。Ag⁺との反応では、pH変化に伴う吸収変化はほとんど認められなかった。3価金属イオンとの反応では、まずB³⁺では1そのものの吸収と変わらず、全く反応しなかった。Al³⁺とは、pH 3付近から反応を開始しているが、pH 5付近で分解し始めている。これに対して、Ga³⁺及びIn³⁺との反応では、pHが2以下の強酸性下で既に錯体生成が認められた。この傾向はCu²⁺の場合と類似しており、1の pK_{a1} が2.40であることを考えると、これらの金属イオンとの錯体形成はB解離によって進行するものと考えられた。すなわち、1の $[H_2A^+ - AH_2]$ 分子と金属は $[H_2A^+]$ カチオン基が各々独立に反応すると考え、キレート生成反応を式(1)で示した。

Table 2 Formation Constants of 1 : 1 ($\log k_1$) metal chelates for 1 and 3

Ligand	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺
8-quinolinol	12.53				
2-methyl-8-quinolinol	11.32				
1	13.13	10.78	11.65	14.76	13.87
3	10.67	8.36		10.93	10.36



$$\therefore K_1' = [\text{MA}^{2+}][\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{A}^+][\text{M}^{3+}] \quad (2)$$

H_2A^+ の初濃度を $[\text{H}_2\text{A}^+]_0 (= 2 \times [\text{H}_2\text{A}^+ - \text{AH}_2]_0)$, M^{3+} の初濃度を $[\text{M}^{3+}]_0$ として, 前報と同様に変形すれば,

$$K_1' = [\text{MA}^{2+}][\text{H}^+]^2 / ([\text{H}_2\text{A}^+]_0 - [\text{MA}^{2+}]) \quad (3)$$

$$([\text{M}^{3+}]_0 - [\text{MA}^{2+}])$$

ここで, MA^{2+} が完全に生成した pH での MA^{2+} の吸光度を Db, 各 pH での吸光度を D とすれば各 pH で生成する MA^{2+} キレート濃度の $[\text{MA}^{2+}]$ は式(4)で近似計算することができる。

$$[\text{MA}^{2+}] = [\text{H}_2\text{L}^+] \times D/\text{Db} \quad (4)$$

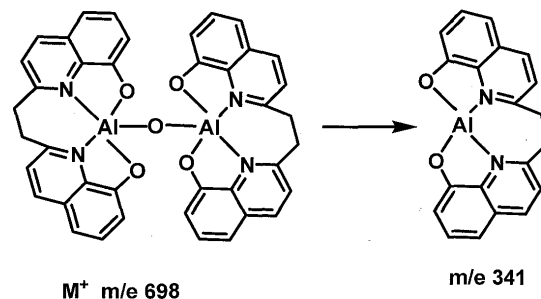
前報と同様に式(3)を展開して $[\text{MA}^{2+}]$ の解を求め, 式(4)で計算される各 pH での $[\text{MA}^{2+}]$ と一致するように K_1' 値を変化させた最小二乗法による回帰分析で K_1' を求めた。 $\log K_1$ は式(5)で求めることができる。

$$\log K_1 = \log K_1' - \log K_a - \log K_b$$

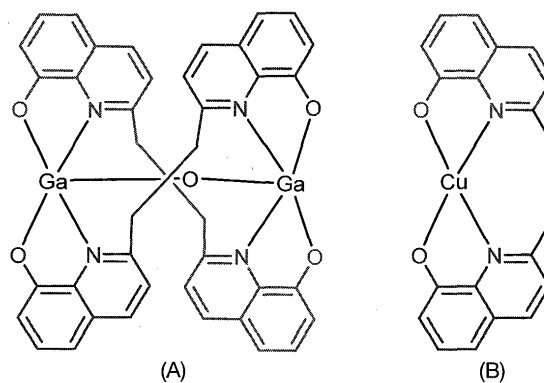
$$= \log K_1' + pK_a + pK_b \quad (5)$$

1 : 1 キレートの第 1 次逐次安定度定数 ($\log K_1$) は, Cu^{2+} -2-メチル-8-キノリノール錯体の場合にジオキサン中 398 nm の吸収から計算されているので¹⁰⁾, 1 を用いる錯体形成反応においても 400 nm 付近に生じる錯体吸収の値から最小二乗法によって計算した。結果を Table 2 に示した。1 と Cu^{2+} との反応では, $\log K_1$ が 13.13 となり, 本法で求めた 8-キノリノールの 12.53, 2-メチル-8-キノリノールの 11.32 よりも高くなった。 Ga^{3+} , In^{3+} との反応では, $\log K_1$ はそれぞれ 14.76, 13.87 となり, 更に高い値が得られた。これは, pH が 1.7 付近で既に 1 の吸収変化が始まっていることから理解できる。 Al^{3+} は反応開始するが, pH 5 付近で分解しているように見える。そこで, 1 と Al^{3+} との反応を無水系で行った。得られた物質のマススペクトルを Fig. 3 に示した。分子イオンピークは m/z 698

に観測された。341 にフラグメントイオンが認められたことより Al^{3+} -2-メチル-8-キノリノール錯体¹⁸⁾において報告されているように, 本アルミニウム錯体の構造も下に示す Al-O 結合を有する構造をしているものと考えられた。



1 の Ga^{3+} 錯体については, 単結晶が得られたので, X 線構造解析を行った¹⁹⁾。



構造 (A) に示すように, ガリウム 2 原子が酸素原子で結合された 1 と 2 : 2 構造をとっていることが分かった。これは, 3 位あるいは 7 位においてエタン架橋したビス体のガリウム錯体が 3 : 2 構造を示した報告とは異なっている²⁰⁾。そして, 構造 (B) の銅錯体の場合と同じく, 金属を挟むキレート環のひずみは大きいことが分かった。

次に試薬 3 の錯体形成反応では, 2 価, 3 価イオンの存在下に UV 吸収変化が大きく, 沈殿生成が早い段階で認められた。沈殿物は有機溶媒に溶けないので錯体の精製は困難であり, ガリウムの場合を除いて, 元素分析値を有意な推定値と一致させることはできなかった。 Ga^{3+} 錯体の元素分析結果は 1 : 1 (1/2O) 型の計算値とはほぼ一致した。

3.4 ビス 8-キノリノールの金属錯体の化学的性質

ビス 8-キノリノールの金属錯体の FT-IR スペクトルでは, 2 価, 3 価金属共に錯体が形成されると, Scherer らの報告²¹⁾した吸収変化が共通して現れており, 特に 1105 cm^{-1} 付近に現れる新たな C-O-M エーテル結合の吸収はリガンドに見られる 1098 cm^{-1} の吸収消失と対比することによって, 錯体形成の進行状況を簡単に把握できる重要な指標であることが分かった。

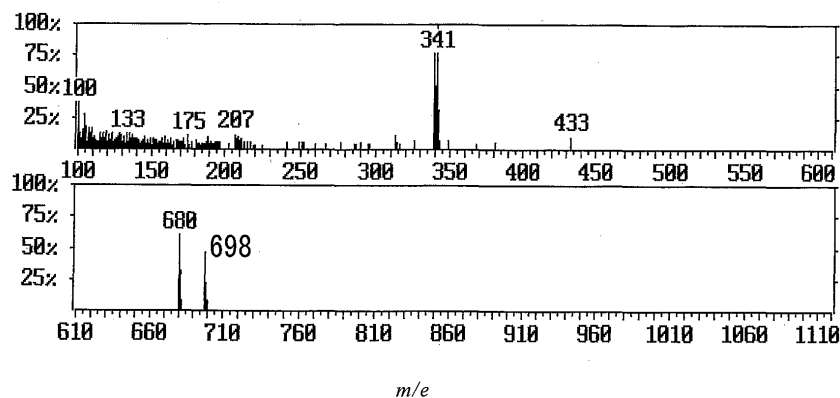


Fig. 3 EI mass spectrum of Al-1 complex

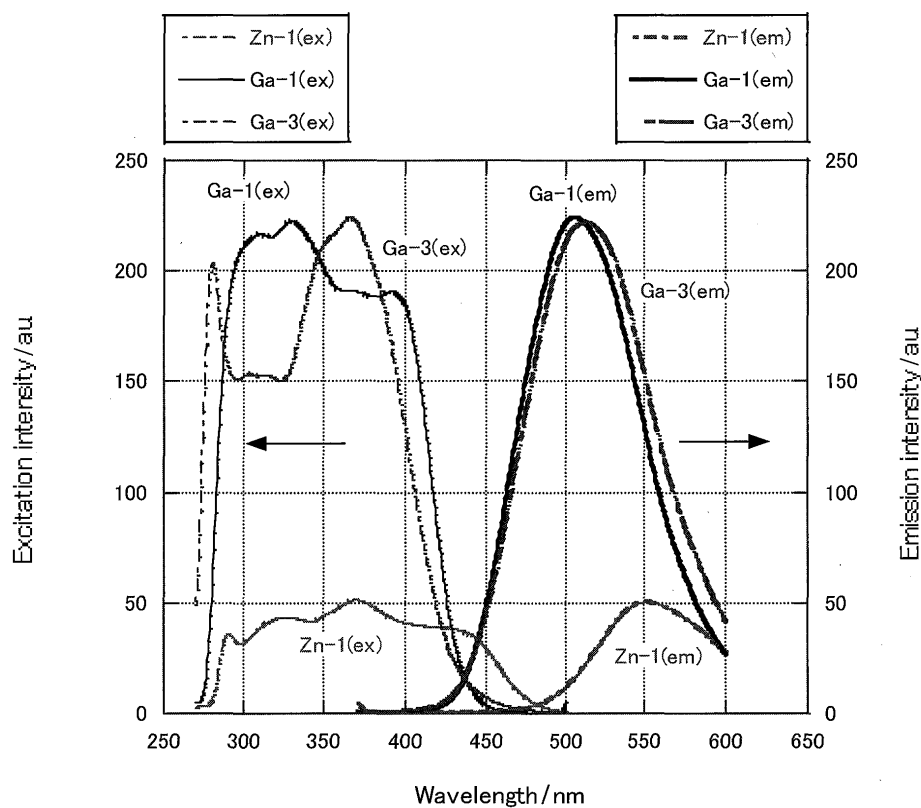


Fig. 4 Excitation and emission spectra of complexes in DMSO

The dissolved weights in 10 mL DMSO are 1.5, 2.0 and 1.1 mg for Zn-1 ($\lambda_{\text{ex}} = 369$, $\lambda_{\text{em}} = 551$ nm), Ga-1 ($\lambda_{\text{ex}} = 330$, $\lambda_{\text{em}} = 505$ nm), and Ga-3 ($\lambda_{\text{ex}} = 365$, $\lambda_{\text{em}} = 513$ nm), respectively.

亜鉛及び3価金属との錯体は、その蛍光特性が期待される。既に1の亜鉛錯体の有機エレクトロルミネセンス材料としての光化学的挙動については報告した²²⁾。3価金属のうち、ガリウムについては、1と3の錯体の元素分析結果が1:1組成比としての実測値と計算値とがほぼ一致したので、精製されたものと考えられる。そこで、ガリウム錯体の蛍光スペクトルをDMSO中で測定した。3の錯体は1のものよりも少しDMSOに溶けにくい傾向にある。亜鉛錯体とともに、結果をFig. 4に示した。その結果、ほぼ

同じ濃度にもかかわらず、ガリウム錯体の吸収は亜鉛錯体よりも大きく、かつ範囲は広い。そして、蛍光強度は亜鉛錯体の約4倍程度高い値を示した。また、1と3の錯体を比べると、1の吸収スペクトルは3のものに比べて広くっており、励起波長を幅広く用いることが可能であった。

4 結 論

8-キノリノールの優れた錯体形成能は有機EL発光材料をはじめ様々な分野で利用されている。この性質を新規材

料開発へと発展させるためには、置換基についての知見が必要となる。本報では 2 つの 8-キノリノールを 2,2' 位で結合させたビス 8-キノリノールを合成し、UV 吸収スペクトル法によってその酸解離定数を調べた。その結果、1,2-ビス(8-キノリノール-2-イル)エタンでは 2 つの酸解離定数が認められ、この理由として酸性下において、ゴーシュ形配座をとっているためと考えた。したがって、銅、亜鉛は 1:1 型の分子内錯体を形成した。3 価イオンのうち、ガリウム、インジウムとは pH が 2 以下の強酸性下から反応が開始された。安定度定数の計算を行ったところ、8-キノリノールの場合よりも高い値を示し、1 のゴーシュ形構造が金属を挟みつけるためと考えた。1 とガリウムとの結晶解析では、2 つのガリウム原子が酸素原子によって結合された 2:2 型の構造を示した。DMSO 中での蛍光強度は、亜鉛錯体よりも 4 倍程度高くなり、その応用が期待できる。しかし、ホウ素は反応せず、アルミニウムなどの他の 3 価金属との反応や銀との錯体形成では、生成物の元素分析結果が有意な構造のものと一致するに至らなかった。ただ、錯体は FT-IR 測定において、 1105 cm^{-1} 付近にキレート生成に伴う新たな吸収が発生するので、リガンドの 1098 cm^{-1} の吸収との変化を比較することによって、これら錯体反応の進度を簡便に見分けられることが分かった。

文 献

- 1) H. Freiser, R. G. Charles, W. D. Johnston : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1383 (1952).
- 2) W. D. Johnston, H. Freiser : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5239 (1952).
- 3) H. F. Steger, A. Corsini : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1621 (1973).
- 4) G. Gutnikov, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **40**, 39 (1968).
- 5) E. Bardez, I. Devol, B. Larrey, B. Valeur : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7786 (1997).
- 6) H. Kaneko, K. Ueno : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 1910 (1966).
- 7) R. L. Stevenson, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **39**, 1354 (1967).
- 8) G. W. Ewing, E. A. Steck : *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2181 (1946).
- 9) H. Irving, H. S. Rossotti : *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2910.
- 10) L. Morpurgo, J. P. Williams : *J. Chem. Soc. (A)*, **1963**, 73.
- 11) 試薬 1 : 淡黄色針状結晶, mp 196°C , 元素分析値 : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値 C, 75.93 ; H, 5.10 ; N, 8.86%, 実測値 C, 75.69 ; H, 5.20 ; N, 8.77%.
- 12) C. Kitamura, N. Maeda, N. Kamada, M. Ouchi, A. Yoneda : *J. Chem. Soc., Perkin Trans1.*, 781 (2000). 試薬 2 : 淡褐色固体, mp 92°C , 元素分析値 : $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ としての計算値 C, 77.39 ; H, 6.49 ; N, 7.52%, 実測値 C, 77.79 ; H, 6.79 ; N, 7.52%.
- 13) J. Tanaka, C. Kitamura, N. Kawatsuki, A. Yoneda : *Anal. Sci., X-ray Structure Anal. Online*, **23**, x155 (2007). CCDC-603844.
- 14) ケンブリッジ結晶データセンター登録 : 番号 CCDC-252688.
- 15) Crystal data for 1 : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, Fw = 316.35, monoclinic, space group C2/c (#15), $a = 13.234(3)$, $b = 11.431(2)$, $c = 10.434(2)\text{ \AA}$, $\beta = 107.600(1)^{\circ}$, $V = 1504.5(5)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calcd}} = 1.397\text{ g cm}^{-3}$, $T = 223\text{ K}$, $R = 0.044 [I > 2\sigma(I)]$, $R_w = 0.132$ (all data), 5713 reflections measured, 1713 unique. Data were collected on a Rigaku/MS Mercury CCD diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation.
- 16) 田中淳一, 増田嘉孝, 米田昭夫 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 299 (2006).
- 17) A. Corsini, R. M. Cassidy : *Talanta*, **21**, 273 (1974).
- 18) Y. Kushi, Q. Fernando : *Chem. Commun.*, **1969**, 556.
- 19) Crystal data for Ga-1 : $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5\text{Ga}_2(\text{CHCl}_3)_4$, Fw = 1279.59, orthorhombic, space group *Fddd*, $a = 12.513(3)$, $b = 23.222(6)$, $c = 34.231(9)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 9946(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_{\text{calcd}} = 1.709\text{ g cm}^{-3}$, $T = 223\text{ K}$, $R = 0.0848 [I > 2\sigma(I)]$, $R_w = 0.2493$ (all data), 18838 reflections measured, 2855 unique. Data were collected on a Rigaku/MS Mercury CCD diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation. CCDC-656049.
- 20) M. Albrecht, O. Blau : *Chem. Commun.*, **1997**, 345.
- 21) P. R. Scherer, Q. Fernando : *Anal. Chem.*, **40**, 1938 (1968).
- 22) H. Kajii, T. Taneda, Y. Ohmori, M. Onoda, A. Yoneda : *IEEE, Selected Topics in Quantum Electronics*, **7**, 845 (2001).

Characterization of 2- and 2'-Bonded Bisform-8-Quinolinols and Their Complexing Properties

Jun-I-chi TANAKA¹, Yoshitaka MASUDA², Takayuki MATSUSHITA³, Shin-I-chi OHFUCHI⁴ and Akio YONEDA¹

¹ Department of Material Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201

² The College of Analytical Chemistry Japan, 2-1-8, Tenma, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-0043

³ Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Seta, Otsu-shi, Shiga 520-2194

⁴ Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology, 8-3, Gakuenhigashi-machi, Nishi-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-2194

(Received 6 August 2007, Accepted 27 November 2007)

Bisform-8-quinolinols linked at the 2- and 2'-positions by using three kinds of spacer groups have been synthesized according to the Knoevenagel reaction. The acid-dissociation constants (pK_{a1}) of the ligands and their formation constants ($\log k_f$) with several metal ions were measured in 50% v/v aqueous dioxane by UV-vis spectroscopy. In the case of the ligand having an ethane spacer group, two pK_{a1} values were observed, which suggests that it may adopt a gauche conformation in acidic solutions, and can form 1 : 1 intramolecular complexes with Cu^{2+} or Zn^{2+} . The $\log k_f$ of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} and In^{3+} are found to be higher than the corresponding values for 8-quinolinol. In these metal ions, Ga^{3+} forms the most stable complex at the lower pH values, and the molecular structure roughly determined by X-ray analysis is considered to be 2 : 2 Ga-bisquinolinol chelates bridged by a twisted Ga-O-Ga. In addition, the Ga^{3+} complexes exhibited advantageous emission intensity over the Zn^{2+} complex. The bisform-8-quinolinols adopting a gauche conformation act as a tetradentate ligand and strongly coordinate with some metal cations.

Keywords : 2- and 2'-bonded bisform-8-quinolinols ; acid dissociation constant ; gauche conformation ; Ga^{3+} complex ; emission spectra.