

含窒素環状化合物の金属錯体における異性体構造

Structural Isomers of Macrocyclic Metal Complexes Containing Nitrogen Atoms

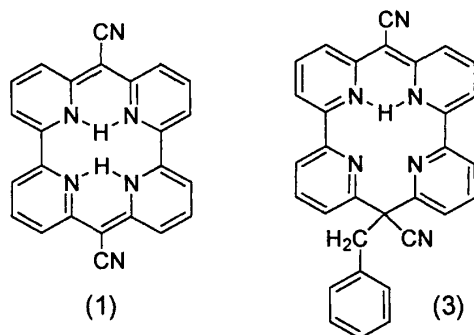
横川さやか 小川昭二郎

Sayaka YOKOKAWA and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

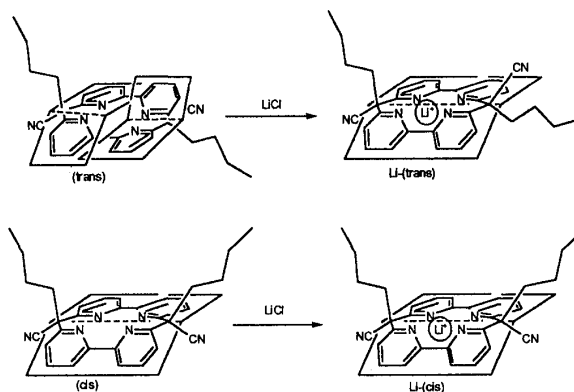
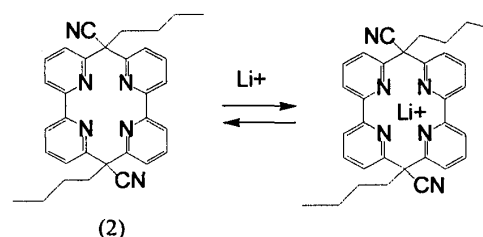
本研究室ではピリジン環を含むテトラアザマクロサイクル(1)を合成し、その誘導体のリチウムイオン錯体について研究している。アルキル鎖をつけたマクロサイクルの中でジブチルマクロサイクル(2)はシス・トランス異性体が存在することがわかっている。¹⁾両者は Li^+ を取り込むことでよく似た UV スペクトルを示す。これは、 Li^+ を取り込むことでトランス異性体のビピリジン環のねじれがなくなり、シス異性体の構造に近づくということを示唆している(Scheme 2)¹⁾。



Scheme 1

またモノベンジルマクロサイクル(3)では温度を変えることにより、NMR スペクトルが大きく変わることがあることがわかっている。

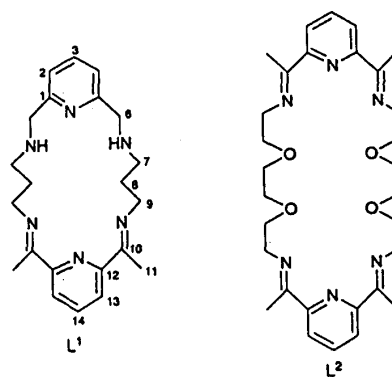
そこで、本研究では、近年の含窒素環状化合物の金属錯体についての報告を調べ、その化合物がもつゆがみとそれによる異性体の形成について調べた。また今回新たに本研究室で合成された、モノベンジルマクロサイクル(3)がもつ構造のゆがみとも比較する。



Scheme 2

2. 非対称マクロサイクルと鉄(II)イオン²⁾

2,6-ジ[N-(3-アミノプロピル)アミノメチル]ピリジンと 2,6-ジアセチルピリジンからバリウム(II)イオンによる鑄型環化により $[\text{BaL}^1][\text{ClO}_4]_2$ (1) の合成に成功した。



Scheme 3

この錯体をNMR分析のため重アセトニトリル溶液を測定したところ、温度依存性が見られた。75℃において、(1)として考えられる単純なスペクトルが ^1H -NMRでも ^{13}C -NMRでも測定された。温度を上げることにより平均化するというこの変化が変動する性質によるものか、syn・anti配置構造の異性体によるものかは単一結晶が作れなかったため、はっきりさせることはできなかった。

$[\text{BaL}^1][\text{ClO}_4]_2$ (1)を鉄(II)イオンの金属交換反応により $[\text{FeL}^1][\text{ClO}_4]_2$ (2)を得た。この錯体のNMRスペクトルがシャープだったこと(Fig.1)や磁気モーメントが0だったことから鉄(II)イオンが低スピン状態であることがわかった。低スピン配置はマクロサイクルが6つの窒素原子により八面体構造に近い形で一つの鉄(II)イオンと結合していて、そこに強い配位場が存在するというを予想させる。

ここで、 L_1 のヘッドユニット中にNH結合(N(2)-H、N(6)-H)が存在するため、syn・anti配置の可能性について考慮する必要がある。テトラアミン大環状化合物 L^2 の低スピン一核鉄(II)錯体の構造を調べるときに使用したCHARMM法を使用して、 $[\text{FeL}^1]^{2+}$ のパラメーターを求め、異性体の傾向について調べた³⁾。その結果、syn異性体よりanti異性体である傾向が強いということがわかった。その理由として2つ挙げられる。N₆八面 Fe^{II} 構造をとるためには2つのピリジン部分がほぼ直角になる必要があること、そして、 L^2 に比べ L^1 はヘッドユニットを連結しているアルキル鎖 $(\text{CH}_2)_3$ が短いため、連結が困難であることである。しかし、 L^2 はヘッドユニットが両方とも柔軟性の低い3配位ピリジンイミンであるのに対し、 L^1 は一方

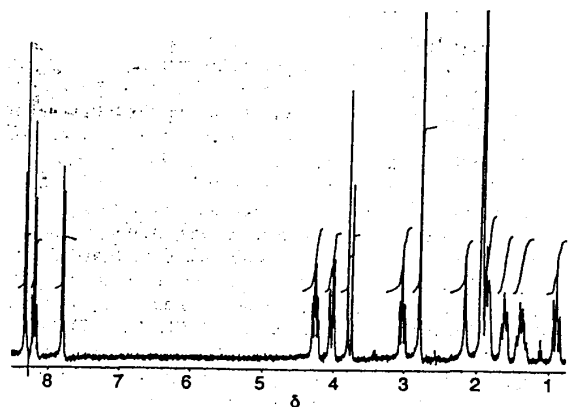


Fig.1 Proton NMR spectrum of $[\text{FeL}^1][\text{ClO}_4]_2$ 2 in CD_3CN

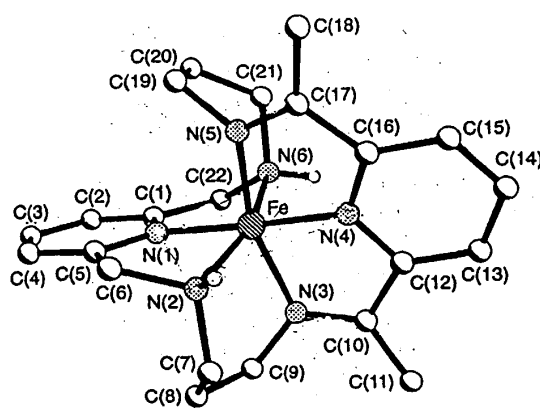


Fig.2 Perspective view of $[\text{FeL}^1]^{2+}$.

Selected bond lengths (Å) and angles(°):

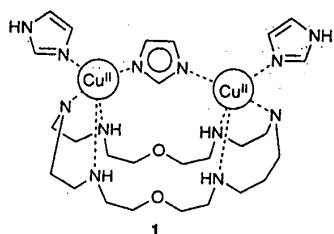
Fe-N(1) 1.921(5), Fe-N(2) 2.030(4), Fe-N(3) 1.951(4), Fe-N(4) 1.843(5), Fe-N(5) 1.936(4), Fe-N(6) 2.027(4), N(2)-C(6) 1.497(9), N(3)-C(10) 1.310(9), N(5)-C(17) 1.310(6) and N(6)-C(22) 1.496(6); N(1)-Fe-N(2) 80.6(2), N(1)-Fe-N(3) 100.8(2), N(2)-Fe-N(3) 89.5(2), N(1)-Fe-N(4) 177.2(2), N(2)-Fe-N(4) 101.9(2), N(3)-Fe-N(4) 80.6(2), N(1)-Fe-N(5) 98.5(2), N(2)-Fe-N(5) 92.9(1), N(3)-Fe-N(5) 160.7(2), N(4)-Fe-N(5) 80.2(2), N(1)-Fe-N(6) 80.6(2), N(2)-Fe-N(6) 161.2(2), N(3)-Fe-N(6) 94.1(2), N(4)-Fe-N(6) 96.9(2) and N(5)-Fe-N(6) 89.7(1)

が高い柔軟性を持っている3配位ピリジンアミンである。この柔軟性により、大きなゆがみのあるアンチ異性体(Fig.2)を作ることができることがわかった。興味深いことは、類似した八面体を形成できたとき、2つのピリジンイミンヘッドユニット中の低い柔軟性に関わらず、イミン結合の加水分解などでそれを開くことによりひずみを変化させることができるかもしれないことである。これらは2つの別の形の金属結合部位を持つマクロサイクルの応用へ利用するこ

とができるだろう。

3. 銅二核錯体によるイミダゾール残留物の分子認識⁴⁾

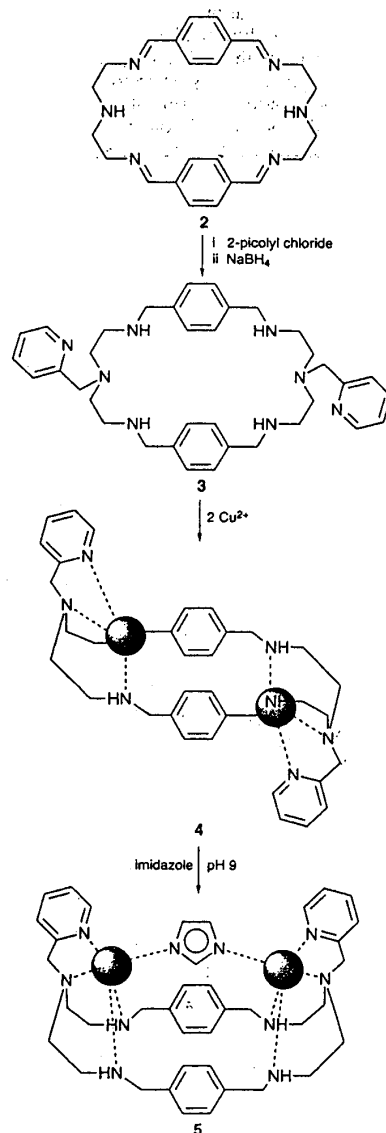
イミダゾールは脱プロトンし、2つの Cu^{II} イオンに架橋する傾向がある。イミダゾールが架橋した二核金属錯体は $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}(\text{CNCu}^{\text{II}})$ 骨格を非極性化し、ポリアミン環の適当な位置に2つの金属中心を配置することによって、その溶液安定性がより高められる。たとえば Scheme 4 に示したビスジエンマクロサイクル1に取り込まれた2つの Cu^{II} イオンは架橋したイミダゾールと強く結合し、それぞれの金属中心がさらに配位面を持っているため、さらに2つのイミダゾールと結合している。そこでこの2つのイミダゾールの配位を避けるためトリアミンの中間の窒素原子へ2-ピコリルアームを付加した。



Scheme 4

配位子3の水溶液中の配位反応を、pH 滴定実験を通して研究した。その結果、1等量の配位子3と2等量の Cu^{II} を含んだ水溶液中で pH6.5 の時から金属錯体が作られ始めるということが示された。また、pH9 のとき銅(II)の100%が二核錯体5として存在していた。pH9 の時、次の種の割合で平衡状態にあった。 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{4+}$, 15%; $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{L}(\text{OH})]^{3+}$, 65%; $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{L}(\text{OH})_2]^{2+}$, 20%。 H_2O や OH^- との配位は配位子4の構造式として観察された。滴定におい

て、はじめの薄い青色の溶液は徐々に強い青色に変化し、分光測定法においてもであるセンターが 640nm に出ている $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ クロモホアの吸収は 690nm にシフトし、その強度を ($\epsilon = 320\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) に増加させた。一般的に Cu^{II} イミダゾール Cu^{II} 架橋のフォーメーションにおいて 700nm あたりに類似した形で現れる。



Scheme 5

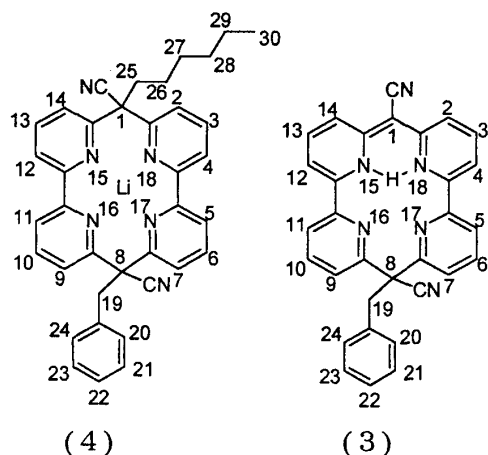
また、大過剰の滴定溶液を加えてもスペクトル変化には影響を与えず、2-ピコリルペンダントアームを取り除いたり 1:1 の化学量論性を変えたりすることはなかった。logK4.7

の結合定数が二核錯体イミダゾレート結合において計算された。他の特別な親和力を示す Cu^{II} イオンのペアの結合定数 $\log K$ (N_3^- ; 2.1, NCO^- ; 3.2, NCS^- ; 2.9, HCO_3^- ; 2.9) よりも明確に大きかった。

二核錯体 4 の平面的な複素環状化合物に選択的な親和力を示し、特にイミダゾールを含んだ分子に対してはどのようなものでも親和力を示すことがわかった。典型的なアミノ酸のヒスタミン($\log K=4.3$)や、L-ヒスチジン($\log K=5.5$)などで、分光測定での Cu^{II} イミダゾール Cu^{II} 架橋を示す 690nm への化学シフトが同じ条件の下で見られた。

4. TAMC との比較およびまとめ

本研究室で合成された TAMC の非対称ジ置換体のリチウム錯体(4)の ^1H -NMR スペクトルは予想したものよりも多くのバンドが検出された(Fig.3)。マクロサイクルの部分に通常は2つのトリプレットと4つのダブルットが検出されるのに対し、これは4つのトリプレットと8つのダブルットが検出された。このため、シス・トランス異性体ができているのではないかと考えた。⁵⁾



Scheme 6

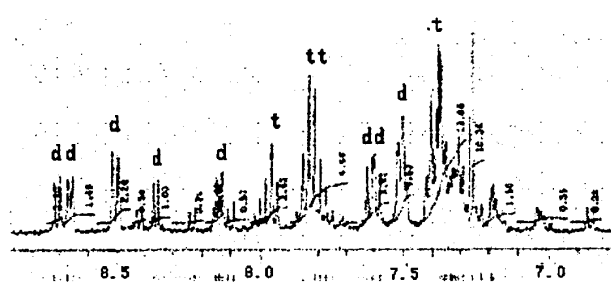


Fig.3 Proton NMR spectrum of TAMC(3)

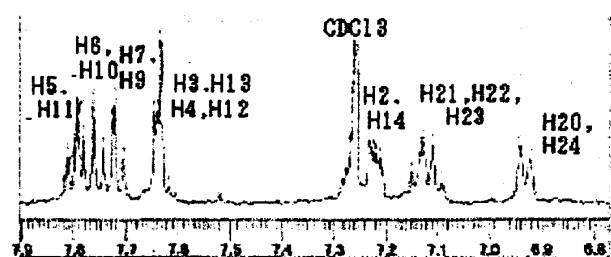


Fig.4 Proton NMR spectrum of TAMC(2)

これに対し、モノベンジル置換体(3)の ^1H -NMR スペクトルでは2つのトリプレットと4つのダブルットが検出された。(Fig.4)。このため、シス体かトランス体のどちらかのみが生成されたと考えられる。

同じベンジル基を持つ化合物であっても、一概に同じ条件で異性体を作るとは言えない。また、条件を変えることで構造も変わるということを考え、pH 滴定などを行い、実用化に一番適した構造と条件を今後も模索していく必要がある。

<参考文献>

- 1) S. Ogawa, T. Uchida, T. Uchiya, T. Hirono, M. Saburi and Y. Uchida, *J.Chem. Soc. Parkin trans.1* (1990) 1649-1653
- 2) S. Brooker, T. J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998) 1151-1154
- 3) T.J.Simpson, B.Sc.(Hons)Report, University of Otago, 1992
- 4) L.Fabbrizzi, P.Pallavicini, L.Parodi, A.Perotti and A. Taglietti, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 2439-2440
- 5) 権藤宏美, 2003 年度卒業論文