

環状ポリアミン金属錯体の構造と特性

The structures and the properties of the polyamine macrocyclic metal complexes

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(TAMC)誘導体を合成し、そ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のシス・トランス異性体が存在することがわかっている。Fig.1 はトランス体を X 線解析した結果である。¹⁾

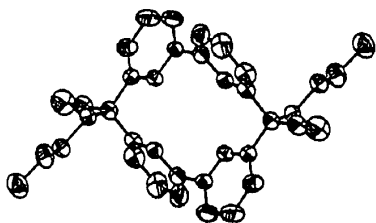
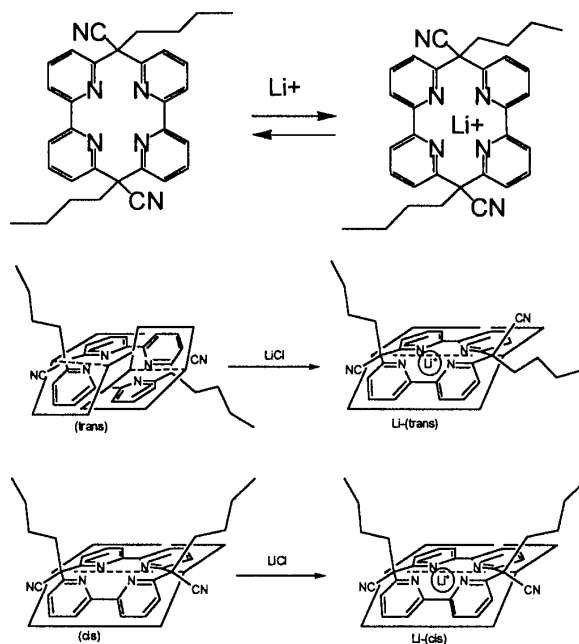


Fig.1 ORTEP drawing of molecule dibutyl TAMC.

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 1)¹⁾。

新たに合成したベンジル基をアルキル鎖にもつマクロサイクルでも NMR スペクトルの結果から、シス・トランス異性体の存在が示唆された。

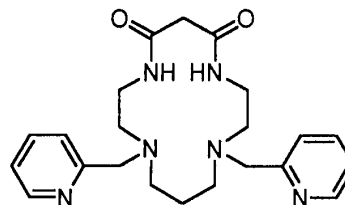
そこで、本研究では、近年のアミンを含むマクロサイクルの金属イオン錯体についての報告を調べ、構造と特性について本研究室のテトラアザマクロサイクルと比較する。



Scheme 1

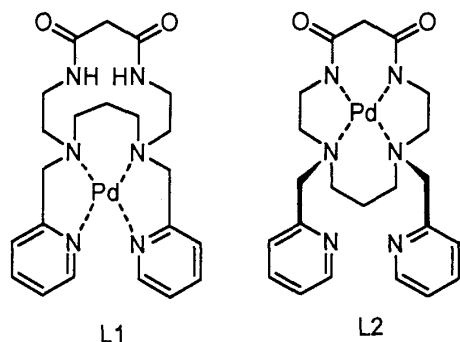
2. パラジウム錯体²⁾

1,11-ビス(2-ピリジルメチル)-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン-5,7-ジオン(これを L とする)(Scheme 2) はパラジウム(II)イオンと 2 つの錯体を形成する。それぞれの錯体を L1, L2 とする(Scheme 3)。



1,11-bis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione, L

scheme 2



Scheme 3

L1 のX線構造解析を Fig.2 に、L2 のものを Fig.3 に示した。L1 では、パラジウム中心はマクロサイクルの第3アミンと2つのピリジルメチル窒素に配位している。これらはプロトン化されたままの2つのアミド窒素と平面四角構造を形成する。さらに、パラジウムと H (—N(8)) [$d(\text{Pd}^{\text{II}} \cdots \text{H}) = 2.90 \text{ \AA}$] の間に弱い相互作用があることが分かった。

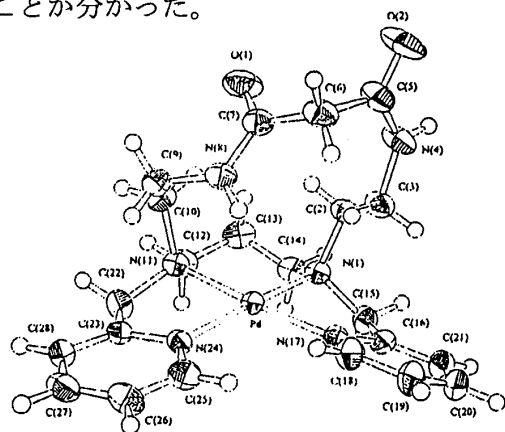


Fig.2 ORTEP drawing for the cation of complex L1

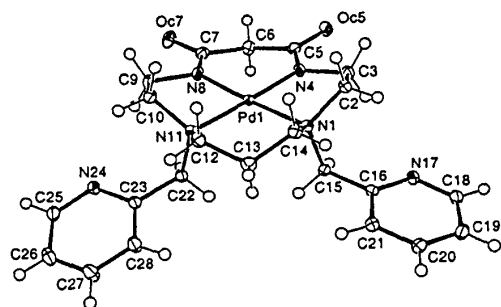


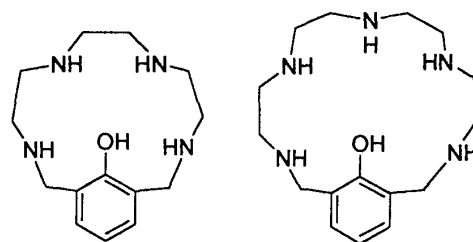
Fig.3 ORTEP drawing for the cation of complex L2

それとは対照的に、塩基状態で単離された錯体 L2 は平面四角構造を取るが、パラジウムイオンはマクロサイクルの2つの脱プロトン化アミドと2つの第3アミンに配位している。L1

と L2 は溶液中で可逆性相互変換を行い、pH 依存性のある脱プロトンをおこす。

3. 二核錯体³⁾

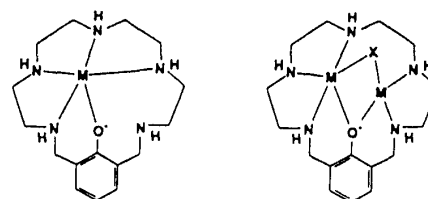
1,4,7,10-テトラアザ[12](2,6)フェノールファン (以下 L3 とする) と 1,4,7,10,13-テトラアザ[15](2,6)フェノールファン (L4) は両配位子とも環状のフレーム内に 2,6-フェノール基を持つ (Scheme 4)。これらは Ni(II)、Zn(II)、Cu(II) と金属イオン錯体を形成し、L3 は一核錯体、L4 は一核錯体と二核錯体を形成することが報告された。UV スペクトルを用いてカチオン安定化におけるフェノール基の役割について以下に示す。



1,4,7,10-tetraaza[12](2,6) phenolphane (L3) 1,4,7,10,13-tetraaza[15](2,6) phenolphane (L4)

Scheme 4

通常脱プロトン化反応は高 pH 値において起こるのに対し、ここではフェノール基の脱プロトン化が低 pH 値で起こることが UV スペクトルにより示された。これはマクロサイクル内にプラスとマイナスの電荷が同時に存在していることを示している。また、L3 は一核錯体のみを形成するのに対し、L4 は一核錯体だけでなくニッケル、亜鉛、銅のすべてと二核錯体を形成した (Scheme 5)。



Scheme 5

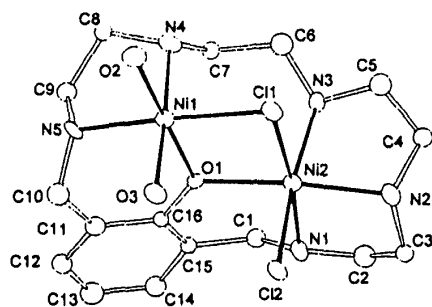


Fig.4 ORTEP drawing for the cation of complex L3

両配位子の一核錯体中ではフェノール基に近接している窒素原子の1つが金属と結合していない。UV スペクトルは、2つのイオンと架橋しているフェノール基のOがL4の二核錯体の安定性に関して重要な役割を持つことを示した。2つの金属イオンの配位はL4に、例えば水分子やOH⁻のようなものを加えることにより始めて完成され、2つの近接した金属イオンと架橋できるのである。

298.1K、NMe₄Cl 0.15mol dm⁻³の水溶液中で測定されたL4とNi(II)、Zn(II)、Cu(II)との平衡定数をTable 1に示す。Cu(II):L4のモル比が1:1の時は一核錯体が優勢であり、2:1では二核錯体のほうが優勢であることがわかった。この反応はFig.5のaとbに示す。

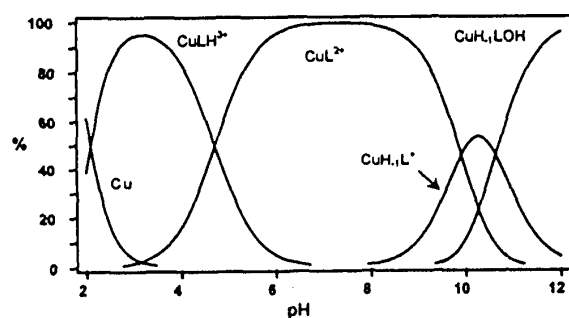
L4の二核錯体は配位子内のドナー原子が一核錯体よりも少なくなるため、安定度定数は低くなるが、pH値が6以上でCu(II):L4のモル比が2:1の時に二核錯体が優勢であった(Fig.5(b))。またNi(II)とCu(II)錯体において、[M₂H₁L₄]³⁺錯体に対するOH⁻アニオン付加の平衡定数(Ni(II)がlogK=6.04、Cu(II)がlogK=6.32)は一核錯体の平衡定数(Ni(II)がlogK=3.32、Cu(II)がlogK=3.09)と比較しても非常に高い(Table 1)。これは二核錯体中で水酸化物イオンが非常に強く結合していることを示している。この結果により水酸化物イオンが2つの金属イオン間に架橋していると考えられた。

L4は一般的なポリアザマクロサイクルに比べ、6つという非常に少ないドナー原子で安定した二核錯体を形成するという特徴があり、そのため、金属イオンが近接している。

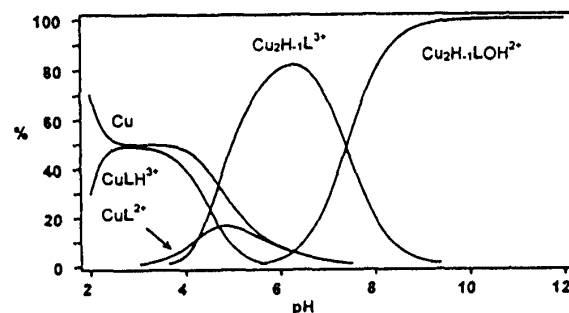
Table 1 Logarithms of the Equilibrium Constants Determined in 0.15 mol dm⁻³ NMe₄Cl at 298.1 K for the Complexation Reactions of L4 with Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Ions^a

reaction (L = L4)	log K		
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
M ²⁺ + H ₁ L ⁻ = MH ₁ L ⁺	17.74(1)	23.14(2)	15.99(2)
M ²⁺ + L = ML ²⁺	15.84(1)	21.64(2)	14.06(1)
MH ₁ L ⁺ + H ⁺ = ML ²⁺	9.50(1)	9.90(1)	9.47(2)
ML ²⁺ + H ⁺ = MLH ³⁺	5.12(2)	4.71(2)	5.09(1)
MH ₁ L ⁺ + OH ⁻ = MH ₁ LOH	3.32(2)	3.09(1)	
2M ²⁺ + H ₁ L ⁻ = M ₂ H ₁ L ³⁺	23.55(3)	31.54(4)	20.43(3)
M ²⁺ + H ₁ LM ⁺ = M ₂ H ₁ L ³⁺	5.81(3)	8.41(3)	4.44(2)
M ₂ H ₁ L ³⁺ + OH ⁻ = M ₂ H ₁ LOH ²⁺	6.04(3)	6.32(3)	

^a Values in parentheses are the standard deviations on the last significant figure.



a



b

Figure 5. Distribution diagrams of the species for the systems L4-Cu(II) as a function of pH in aqueous solution, I = 0.15 mol dm⁻³ NMe₄Cl, at 298.1 K. (a) [L4] = 1 × 10⁻³ mol dm⁻³, [Cu²⁺] = 1 × 10⁻³ mol dm⁻³. (b) [L4] = 1 × 10⁻³ mol dm⁻³, [Cu²⁺] = 2 × 10⁻³ mol dm⁻³.

4. 自己集合錯体⁴⁾

ペンダントアームとしてピリジン環を持つNi(II)環状錯体について説明する。Scheme 6に示されたニッケル錯体Bはニッケル錯体Aを

4-アミノメチルピリジンとホルムアルデヒドと反応させることにより合成される。ニッケル錯体 B の X 線構造解析の結果を示す。

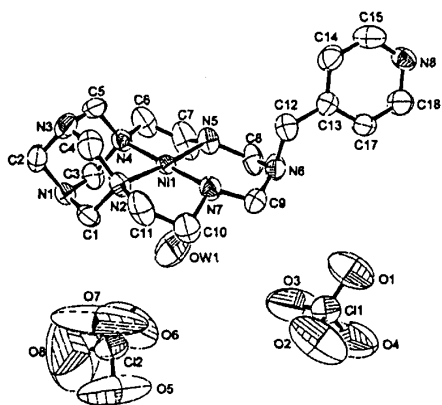
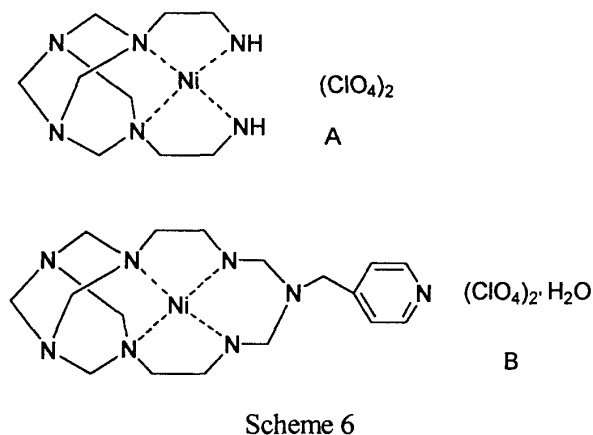


Fig.6 ORTEP drawing for the cation of complex B

Ni(II)イオンはNi-N平均距離1.93 Åの平面四角配位結合構造を取っている。また一般的な6員環キレート環と比べ、ビシクロノナン環に含まれるN2-Ni1-N4の角度はきわめて小さい。また、配位平面に対し、C12の角度は99.5°で、ピリジン環平面と配位平面はほぼ垂直に位置する。ピリジン環の窒素原子は配位平面の2.60 Å上に配置される。(Fig.6)

Ni(II)イオンと水分子の間に弱い相互作用があり、この水分子の水素と別の錯体のピリジン環の窒素との間に強い水素結合が存在する。従って、水分子により結合した錯体カチオンの一次元ジグザクチェーンとなる(Fig.7)。

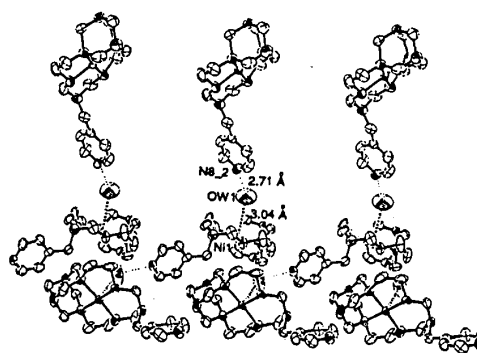


Fig.7 Perspective view of prolonging the B complex cations viewed down the *b*-axis. Double dashed lines indicate Ni(II)-OW interactions and dashed lines indicate hydrogen bonds.

5. まとめ

ここで紹介した金属錯体の構造は、pH値の変化やドナー原子の位置などに大きな影響を与えられる事がわかった。本研究室で研究されているジブチルテトラアザマクロサイクルではリチウムイオンを取り込むことにより、構造が変化する。配位子から金属錯体への変化を構造で捉えることも大変重要である。新たな化合物の合成とその錯体構造を考える際には、構造を変化させる多様な要因を考慮に入れ、様々な構造と構造変化の可能性を考える必要がある。

<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) H. Kurosaki, H. Yoshida, A. Fujimoto, M. Goto, M. Shinoda, E. Kimura, E. Espinosa, J.-M. Barbe and R.Guilard, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (2001) 898-901
- 3) P. Dapparto, M. Formica, V. Fusi, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Romani, and P. Rossi, *Inorg. Chem.* (2000) 2156-2163
- 4) J.-E. Jee, Y.-M. Kim, S.S. Lee, K.-M. Park, C.-H. Kwak, *Inorg. Chem. Commun.* (2003) 946-949