

平成12年度 学位論文

Bisbidentate 型架橋配位子を用いた
集積型金属錯体の合成と構造

自然分晶する不斉環状亜鉛四核錯体
の合成と構造

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

森下泰全

目 次

第一章	序 論	1
1-1	緒言	2
1-2	研究目的	5
第二章	3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ)を用いた 集積型金属錯体の合成と構造	8
2-1	緒言	9
2-2	環状亜鉛 (II) 四核錯体の合成	11
2-3	環状亜鉛 (II) 四核錯体のX線結晶構造解析	
2-3-1	実験の部	13
2-3-2	結果・考察	16
2-4	環状亜鉛 (II) 四核錯体の溶液内構造と溶媒効果	
2-4-1	実験の部	23
2-4-2	結果・考察	
2-4-2-1	アセトニトリル溶液中の亜鉛錯体の構造	24
2-4-2-2	環状亜鉛四核錯体の安定性に及ぼす溶媒効果	29
2-5	環状亜鉛 (II) 四核錯体の自然分晶と光学分割	
2-5-1	実験の部	34
2-5-2	結果・考察	
2-5-2-1	光学分割	37
2-5-2-2	光学活性な錯体の合成	41
2-6	参考文献	44
第三章	2,5-Di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ)を用いた 集積型金属錯体の合成と構造	45
3-1	緒言	46

3-2	実験の部	
3-2-1	配位子 DPPZ の合成	49
3-2-2	錯体の合成	52
3-3	結果と考察	56
3-4	参考文献	60
第四章	結論	61
	発表論文	64
	参考論文・学会発表	64
	謝辞	65

第一章

序 論

第一章 序 論

1-1 緒言

近年、機器の発達に伴い、様々な形の生体分子が発見されてきた。例えば、DNA を例にとるとの二重らせんをはじめスーパーコイル、カテナン、ノッツ、ロタキサンが見出され、その他にも分子モーターやウイルスの多面体構造など多くの構造が明らかにされてきた。これらの構造の美しさや多彩な機能に魅せられた化学者は、ユニークな構造をもった多くの機能分子を構築してきた。その例として Lehn らは、分子設計した配位子と金属イオンを自発的に集積することにより二重らせんの分子を組み立て、生命の設計図である DNA のモデルを示した¹⁾。また、Sauvage らのカテナン分子²⁾、藤田らの分子スクエア、そして分子カプセルなど金属錯体と人工的に設計された配位子の自発的集積を駆使した優れた分子構造を構築した例である³⁾。

多くの生体高分子に共通した特徴は、光学活性な分子から構成されており、その不斉構造上で特異的な分子認識や反応が起こっていることである。例えば、生命体を構成するタンパク質や核酸は、光学活性なアミノ酸やリボース単位を含んでいる。このような生体分子の不斉構造は、生命体の化学進化を考える上で非常に重要な要素である。光学活性体の構築に関する研究は、例えば不斉分子認識、不斉合成、不斉場の構築、そして最近では不斉分晶化⁴⁾など様々である。集積型金属錯体により不斉の場を構築することは、生体を意識した不斉場・反応場などの構築が可能であり、人工の集積型生体分子モデルとして期待される。

光学活性な生体物質を意識し、集積型環状錯体の系に不斉を導入した例として Stang らの報告がある。彼らは、光学活性な配位子を導入した白金またはパラジウム錯体と架橋型配位子を用い、自発的に集積化する不斉な集積型四核錯体の合成に成功している⁵⁾。不斉集積型金属錯体を構築する方法として、1) 直接、不斉な配位子を金属錯体に導入する、2) 環状構造のねじれを利用する、3) 多座配位子と不斉環境を与えうる六配位八面体型の金属を用いる、などを

挙げている。最近、Wang らは、六配位八面体型コバルトイオンと架橋配位子を用い、集積型不斉環状四核錯体を十数%の収率で合成し、この錯体が自然分晶することを報告している⁶⁾。我々が不斉環状垂鉛四核錯体を見出した同じ頃に、Dunbar らは、我々が用いた Bisbidentate 型配位子 DPTZ (3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine) とニッケルイオンから環状ニッケル四核錯体 (図 1-1) を 74 % の収率で合成し、その物性として常磁性の錯体であることを明らかにした⁷⁾。我々が合成した不斉環状垂鉛四核錯体 (図 1-2) と Dunbar らの環状ニッケル錯体は、非常によく似た構造をしており、アニオンテンプレートにより四核構造を形成するという点においても同様であった。図 1-2 で示した構造は、アニオン

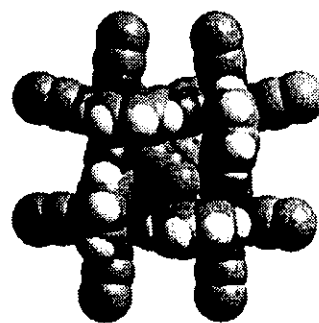


図 1-1. $all \Delta$ 体の環状ニッケル四核錯体

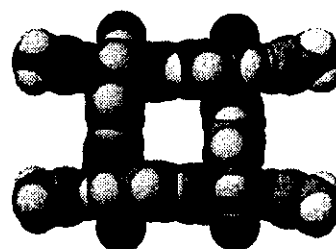


図 1-2. $all \Delta$ 体の不斉環状垂鉛四核錯体

テンプレートである過塩素酸イオンを抜いた図を示している。この環状ニッケル四核錯体は、我々の不斉環状垂鉛四核錯体と同様に四つの不斉がすべて Δ 型の $all \Delta$ と $all \Delta$ のエナンチオマーが形成されている。そして、環状ニッケル四核錯体の単結晶を X 線構造解析した結果を見ると、 $all \Delta$ と $all \Delta$ が 1:1 のラセミ結晶になっており、 $all \Delta$ と $all \Delta$ が交互に繰り返されている構造になっていた (図 1-3)。このことから環状ニッケル錯体は、不斉空間群を持たない結晶であるのに対し、我々の環状垂鉛四核錯体の単結晶中には、一方のエナンチオマーのみから構成されていることから、この不斉環状垂鉛四核錯体が自然

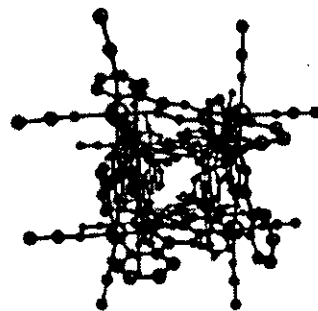
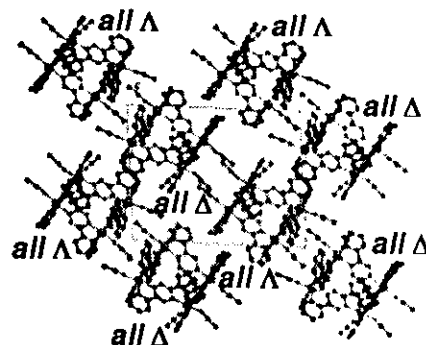


図 1-3. 環状ニッケル四核錯体の結晶パッキング

分晶していることを明らかにした。集積型金属錯体において、アキラルな配位

子とプロキラルな集積場を与える六配位八面体型金属イオンから環状四核構造が定量的に形成し、さらに環状構造の不斉が自然分晶した現象は、極めて数少ない例である。

我々は、アキラルな分子と本質的に不斉環境を与えうる六配位八面体型金属イオンを自発的に集積させることにより、不斉場の構築を目指した。このような不斉場は、不斉認識や不斉反応のための場を提供することが期待される。アキラルな分子と各種金属イオンにより、不斉構造を構築することが可能であり、新しい機能分子のビルディングブロックとなりうると考えた。

本論文では、対称性の高い、bisbidentate 型架橋配位子である 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ)と六配位八面体型をとりうる亜鉛イオンが、自己集積化して定量的に不斉をもった環状亜鉛四核錯体を生成し、その不斉構造が、自然分晶することを明らかにした。このようにアキラルな配位子と金属イオンが自発的に集積化し、しかも自然分晶して不斉空間群を持つ結晶を与える例は、非常にまれであり、集積型錯体においては初めての例であろう。このような現象を一般化できれば、それは不斉な機能性分子を構築するための有用な手法になるであろうと考えられる。

1-2 研究目的

比較的小さな分子やイオンが、自己集積化することにより、特定の構造の集合体を形成し、その立体構造に特有の化学的性質を生み出すことがある。非共有結合的相互作用により分子やイオンを会合させ、ナノサイズあるいはそれよりも大きいサイズの構造・機能ユニットをつくる試みが、近年盛んに行われている。我々は、分子設計された配位子とや金属イオンが集積化することを利用して、個々のユニットには見られない新しい機能分子を構築することを目指している。高度の機能を持つ集積型分子を構築する上で、その集積体の分子量を制御することが重要である。その方法論として、エントロピー的な分子量の均一化、環状に集積する反応点の消滅、鋳型による分子集積過程の制御などが挙げられる。

近年、デザインした有機配位子と金属イオンを用いた集積型金属錯体が数多く報告されている。様々な集合様式の中で、不斉を持たない分子が集積化することにより新たな不斉を発現する現象は、不斉の発生を考える上でも大変興味深い。例えば、六配位八面体型金属イオンは、配位様式によっては不斉環境を与えうるため、不斉な分子集合体の構成要素になりうる。これまでの超分子システムで構築された分子は、対称性が高く、らせんなどの不斉分子を構築したとしてもラセミ化合物として得られたものが殆どである。不斉な配位子を用いた集積型金属錯体あるいは自然分晶する集積型錯体に関する報告例は極めて少ない。

本研究は、このような金属錯体の特性を生かした不斉な集積型金属錯体の構築を行い、機能分子システムや機能材料へ展開することを目的とする。我々は、アキラルな配位子である 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) と亜鉛イオンを用い、定量的に不斉環状亜鉛四核錯体を合成することに成功し、その結晶が自然分晶することを明らかにした。本論文では、これらの結晶構造ばかりでなく、

溶液内構造、溶媒効果、光学活性な対アニオンを用いての不斉環状構造の合成についても述べる。本研究は、アキラルな配位子を用いた不斉集積型金属錯体の一般的合成法の確立につながることを期待される。

本論文は、四章から構成されている。第二章では、配位子 DPTZ と過塩素酸亜鉛から合成された不斉環状亜鉛四核錯体の結晶構造、および溶液内構造とその安定性や溶媒効果、そして光学活性な対アニオンを用いて不斉環状亜鉛四核錯体の合成について検討した。第三章では、DPPZ (2,5-di-2-pyridyl-pyrazine) と過塩素酸銀、硝酸銀から合成された銀錯体の結晶構造について解析を行った。第四章では、第二章から第三章までを総括し、今後の展望について考察する。

参考文献

- 1) R. Krämer, J.-M. Lehn, and A. Marquis-Riganlt, *Proc. Natl. Acad. Sci (USA)*, **1993**, 90, 5394.
- 2) A. Livoreil, C. O. D. -Buchecker, and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9399.
- 3) a) M. Fujita, J. Yazaki, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645. b) M. Fujita, S. Nagao, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1649. c) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378, 469. d) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, and M. Fujita, *Nature*, **1999**, 398, 794.
- 4) a) 小島秀子、松浦輝男、有機合成協会誌、**1998**、Vol. 56、No. 4、268. b) 小島秀子、松浦輝男、有機合成協会誌、**1998**、Vol. 56、No. 6、466. c) 棚谷綾、東屋功、影近弘之、有機合成協会誌、**2000**、Vol. 58、No. 6、556.
- 5) a) P. J. Stang and V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9808. b) P. J. Stang and D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4981. c) P. J. Stang and K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1667. d) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, and A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6273. e) J. A. Whiteford, E. M. Rachlin, and P. J. Stang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2524. f) J. Mana, J. A. Whiteford, and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8731. g) J. Fan, J. A. White, B.

- Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang and E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2741.
- 6) Y. Zhang, S. Wang, G. D. Enright, and S. R. Breeze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9398.
- 7) C. S. Campos-Fernandez, R. Clerac, and K. R. Dunbar, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3477.

第二章

3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ)を用いた 集積型金属錯体の合成と構造

A Spontaneously Resolved Chiral Molecular Box:
A Cyclic Tetranuclear Zn^{II} Complex with DPTZ
(DPTZ = 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine)

Xian-He Bu, Hiromasa Morishita, Kentaro Tanaka, Kumar Biradha,
Sanae Furusho, and Mitsuhiro Shionoya

Chem. Commun., 2000, 11, 971 - 972.

第二章 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) を用いた 集積型金属錯体の合成と構造

2-1 緒言

非共有結合的相互作用を駆使した、様々な分子構造・機能ユニットの開発が、近年盛んに行われている。特に、分子設計された架橋型配位子と配位構造の異なる金属イオンを組み合わせることにより、様々な構造が自発的な集積化法により構築されている。その中でも、環状に集積化する試みは、多くの化学者に開発され合成されてきた。例えば藤田らは、エチレンジアミン硝酸パラジウムを巧みに用いて、環状パラジウム四核構造をはじめ複雑な3次元構造の構築に成功している¹⁾。Stang らや Lippert らも、様々な配位子と金属イオンを用いて多彩な環状四核錯体を合成している^{2), 3)}。集積型分子の機能化の一つのアプローチとして、不斉の導入が挙げられる。Stang らは、光学活性な配位子 (BINAP) を導入した白金またはパラジウム錯体と架橋配位子を用いて、不斉な集積型四核錯体の合成に成功している⁴⁾。彼らは、不斉な集積型錯体を構築する方法として、次の4つの方法を提案している。

- 1) 金属に光学活性な配位子をあらかじめ配位させる。
- 2) 環状構造のねじれを利用する。
- 3) 本質的に不斉環境を与えうる六配位八面体型構造を利用する。
- 4) 1) ~3) のいずれかを組み合わせることにより不斉を発生させる。

これらのうち、対称性の高い配位子とプロキラルな集積場を持つ六配位八面体型の金属錯体を用いる方法は、未開拓の部分が多く注目を集めている。近年、Wang らは、コバルトとアキラルな配位子から不斉環状コバルト四核錯体を合成し、これが自然分晶することを報告している⁵⁾。このようなキラルな環状構造は、不斉認識や反応のための不斉場を提供するものであり、非線形光学の有機材料としても期待される⁶⁾。Wang らの報告は、不斉集積型金属錯体の最初

の例として注目に値するが、反応の収率は 10 数%と低く、溶液内の構造については不明である。

我々が、不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体の論文を投稿した時期に Dunbar からも、我々と同様の配位子 DPTZ とニッケルイオンから不斉環状ニッケル (II) 四核錯体を 74 %の収率で合成し、その錯体の物性として常磁性であることを明らかにした。また、この環状ニッケル (II) 四核錯体の内孔には、アニオンテンプレートとしてテトラフルオロボレート (BF_4^-) が一つ取り込まれていた。我々の不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体と Dunbar らの不斉環状ニッケル錯体を比較すると、殆ど同じ環状四核構造をしており、環状構造を形成する上でアニオンテンプレートが必要であるところも同じであった。しかし、異なる点として、不斉環状ニッケル (II) 四核錯体の結晶は、不斉空間群を持たないラセミ化合物であるのに対して、我々の不斉環状亜鉛 (II) 錯体は、収率も定量的に合成され、さらに環状構造が不斉を持ち *all* Δ 体と *all* Λ 体が自然分晶したことである。

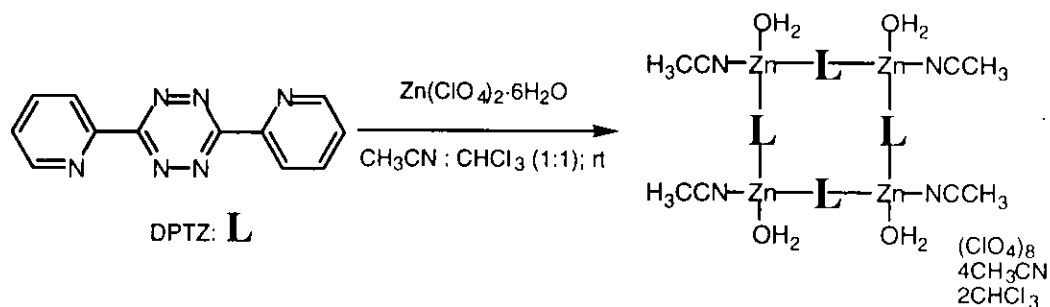
六配位八面体型金属錯体は、配位様式によっては不斉環境をとりうる性質を有しているため、不斉分子集合体のビルディングブロックになると考えられる。我々は、金属錯体の配位構造の特性を生かした不斉な構造を構築し、新しい機能分子システムや機能材料への展開を目指している。

本研究では、対称性の高い bisbidentate 型架橋配位子である 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) と過塩素酸亜鉛から、不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体が定量的に合成され、さらにこれらの不斉が自然分晶することを見出した。この章では、不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体の合成、溶液中における環状亜鉛 (II) 四核構造とその安定性と挙動、さらにキラルシフト試薬による光学純度の測定、そして光学活性な対アニオンを用いての不斉環状構造の合成について述べる。

2-2 環状亜鉛(II)四核錯体の合成

Methods and Materials.

3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ, 96 %) was purchased from Aldrich Co., Ltd. Anhydrous acetonitrile and chloroform (Wako 1st G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Zinc perchlorate hexahydrate (99+%) was purchased from Soekawa Chemicals Co., Ltd. Acetonitrile- d_3 (99.8 atom % D) was purchased from Nippon Sanso and used stored under argon. Chloroform- d (99.8 atom % D) and methanol- d_4 (99.8 atom % D) were purchased from EURISO-TOP and stored under argon. The ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 or an Alpha 500 (500 MHz for ^1H NMR) spectrometer. In NMR descriptions, s = singlet, d = doublet, dd = double of doublets, ddd = double of doublets of doublets. The mass spectra were analyzed with a Micromass LCT with ionization performed under electrospray (ESI-TOF-MS) at the Application Chemist, Division 2, Jasco International Co. Ltd.

Synthesis of $[\text{Zn}_4(\text{DPTZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_8$ (2-1)

A solution of DPTZ (0.199 g, 0.81 mmol) in CHCl_3 (40 mL) was added to a solution of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.308 g, 0.83 mmol) in CH_3CN (35 mL) at room temperature. Orange crystals appeared after 2 days. The orange crystals were collected and dried in

vacuo, to obtain **2-1** as orange powder. Yield: 0.44 g (93 %) ^1H NMR (500 MHz, acetonitrile- d_3 , TMS/acetonitrile- d_3). For **2-1**; δ : 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 8H, 3, 3'-H), 8.33 (ddd, $J = 1.0, 5.0, 8.0$ Hz, 8H, 5, 5'-H), 8.54 (ddd, $J = 1.5, 7.8, 7.8$ Hz, 8H, 4, 4'-H), 9.26 (d, $J = 4.5$ Hz, 8H, 6, 6'-H). For the ligand DPTZ; δ : 7.66 (ddd, $J = 1.3, 4.8, 7.7$ Hz, 2H, 5, 5'-H), 8.09 (ddd, $J = 1.7, 7.8, 7.8$ Hz, 2H, 4, 4'-H), 8.65 (ddd, $J = 1.1, 1.1, 7.9$ Hz, 2H, 3, 3'-H), 8.94 (ddd, $J = 0.9, 1.6, 4.6$ Hz, 2H, 6, 6'-H).

MS (ESI-TOF): m/z 2166.6 $[\text{M} - (\text{H}_2\text{O})_6 + \text{H}^+]^+$, 1954.6 $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{ClO}_4)_2 - \text{H}^+]^+$, 1900.6 $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{H}_2\text{O})_3 - (\text{ClO}_4)_2 - \text{H}^+]^+$, 1690.8 $[\text{M} - \text{Zn}^{\text{II}} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{ClO}_4)_4 - \text{H}^+]^+$, 1664.6 $[\text{M} - \text{L} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{H}_2\text{O})_3 - (\text{ClO}_4)_2 - \text{H}^+]^+$, 1554.6 $[\text{M} - \text{L} - \text{Zn}^{\text{II}} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{ClO}_4)_3]^+$, 1454.7 $[\text{M} - \text{L} - \text{Zn}^{\text{II}} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{ClO}_4)_4 - \text{H}^+]^+$, 1400.7 $[\text{M} - \text{L} - \text{Zn}^{\text{II}} - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{H}_2\text{O})_3 - (\text{ClO}_4)_4 - \text{H}^+]^+$, 1136.9 $[\text{M} - \text{L} - \text{Zn}^{\text{II}}_2 - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{H}_2\text{O})_3 - (\text{ClO}_4)_6 - \text{H}^+]^+$, 900.8 $[\text{M} - \text{L}_2 - \text{Zn}^{\text{II}}_2 - (\text{CH}_3\text{CN})_2 - (\text{H}_2\text{O})_3 - (\text{ClO}_4)_6 - \text{H}^+]^+$, 635.0 $[\text{M} - \text{L}_2 - \text{Zn}^{\text{II}}_3 - (\text{CH}_3\text{CN})_4 - (\text{H}_2\text{O})_4 - (\text{ClO}_4)_7]^+$, 439.9 $[\text{M} - \text{L}_3 - \text{Zn}^{\text{II}}_3 - (\text{CH}_3\text{CN})_3 - (\text{H}_2\text{O})_4 - (\text{ClO}_4)_7]^+$, where $\text{M} = [\text{L}_4\text{Zn}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_8$ and $\text{L} = \text{DPTZ}$.

2-3 環状亜鉛 (II) 四核錯体の X線結晶構造解析

2-3-1 実験の部

X-ray Data Collection

X-ray analysis was performed at Coordination Chemistry Laboratories, Institute for Molecular Science. An orange orthorhombic crystal of $C_{66}H_{66}Cl_{14}N_{32}O_{36}Zn_4$ having approximate dimensions of $0.20 \times 0.15 \times 0.12$ mm was transferred to a fine-focus sealed tube, which was then flash cooled in a cold gas stream. All measurements were performed on a Siemens CCD X-ray diffractometer with graphite monochromated $Mo-K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Cell constants and an orientation matrix for data collection corresponding to a primitive triclinic cell with dimensions:

Unit cell dimensions	$a = 13.6982(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 30.091(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 25.195(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$V = 10385(2) \text{ \AA}^3$	

For $Z = 4$ and F.W. = 2641.29, the calculated density is 1.689 mg/m^3 . Based on the statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

$C222_1$

The data were collected over the 2θ range of $3.18 - 57.56^\circ$ at a temperature of 193 (2) K and further data were processed by the program SHELXS-97.

Data Reduction

Of the 15576 reflections which were collected, 10552 were unique ($R_{int} = 0.0327$); equivalent reflections were merged. Convergence to the final R values was $R_1 = 0.0505$, $wR_2 = 0.1129$ ($I > 2.0 \sigma(I)$) and $R_1 = 0.0886$, $wR_2 = 0.1239$ (all data). The

linear absorption coefficient μ for Mo-K α radiation was 1.368 mm⁻¹. A symmetry-related absorption correction using the program SHELXL-97 was applied and resulted in transmission factors ranging from 0.85 to 0.77. The data were corrected for Lorentz and polarization effects.

Structure Solution and Refinement

The final cycle of full matrix least-squares refinement was based on 10552 observed reflections ($I > 2.0 \sigma(I)$) and 691 variable parameters and converged with unweighted and weight agreement factors of :

$$R = \Sigma (Fo^2 - Fc^2) / \Sigma Fo^2$$

$$Rw = [\Sigma w(Fo^2 - Fc^2)^2 / (Fo^2)]^{1/2}$$

$$R_1 = \Sigma ||Fo| - |Fc|| / \Sigma |Fo| \quad \text{for } I > 2.0 \sigma(I) \text{ data}$$

The standard deviation of an observation of unit weight was 0.925. The maximum and minimum peaks on the final difference fourier map corresponded to 0.545 and -0.576 eÅ⁻³, respectively.

Refinement of F^2 against All reflections.

The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \Sigma (F^2)$ is used only for calculating R -factors (gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on all data will be even larger.

$$w = 1 / [\sigma^2 (Fo^2) + (0.0617P)^2 + 0.0000P] \quad \text{where } P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$$

All calculations were performed using the SHELXL-97.

Trials for Crystallization**Syntheses of Zn^{II} complexes**

(1) A solution of DPTZ (4.8 mg, 0.02 mmol) in CHCl₃ (1 mL) was added to a solution of Zn(NO₃)₂·6H₂O (5.8 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (1 mL) at room temperature. Orange powder was obtained. Not crystallized.

(2) A solution of DPTZ (4.8 mg, 0.02 mmol) in CHCl₃ (1 mL) was added to a solution of ZnCl₂·6H₂O (2.7 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (1 mL) at room temperature. Yellow powder was obtained. Not crystallized.

Synthesis of Cd^{II} complex

(1) A solution of DPTZ (4.8 mg, 0.02 mmol) in CHCl₃ (1 mL) was added to a solution of Cd(ClO₄)₂·6H₂O (8.4 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (1 mL) at room temperature. Orange gel was obtained. Not crystallized.

Synthesis of Hg^{II} complex

(1) A solution of DPTZ (4.8 mg, 0.02 mmol) in CHCl₃ (1 mL) was added to a solution of Hg(ClO₄)₂·6H₂O (10.0 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (1 mL) at room temperature. Orange gel was obtained. Not crystallized.

Synthesis of Ni^{II} complex

A solution of DPTZ (9.6 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) was added to a solution of Ni(ClO₄)₂·6H₂O (14.6 mg, 0.02 mmol) in CH₃CN (2 mL) at room temperature. Brown cubic crystals were obtained (22 mg, 99 %) under investigation.

2-3-2 結果・考察

錯体 2-1 の合成は、アセトニトリルとクロロホルム 1 : 1 の混合溶媒中、室温で DPTZ と $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を当量混合することにより、オレンジのプリズム晶が得られた。この結晶は、非常に細かいオレンジ色の結晶で、減圧乾燥または風乾燥すると結晶面が崩れてオレンジの粉末になる。合成収率は、この粉末の重量から求めると 90 % 以上の収率で得られ、再現性もあった。X線結晶構造解析からこの錯体の組成は、 $[\text{Zn}_4(\text{DPTZ})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_8(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{CHCl}_3)_2$ であり、亜鉛イオンをコーナーとする正方形の分子構造をした四核錯体であることがわかった (図 2-1, 2-2)。この四核構造は、対称心をもたない不斉空間群 $C222_1$ を示し、Flack パラメータを求めると 0 に近いことから、個々の結晶において自然分晶していることが明らかになった^{7), 8)}。測定に用いた単結晶の亜鉛中心の絶対配置は、四つともすべて Λ 型であった。また、亜鉛イオンに配位している水分子とアセトニトリル分子は、規則的に配向しており、水分子同士またはアセトニトリル分子同士が互いに向き合った位置に配向していた。亜鉛イオンとそれぞれの配位子の配位結合距離は、水分子、アセトニトリルそしてピリジン環の窒素は殆ど同じくらいの距離で約 2.10 Å であった。しかし、中央のテトラジン環の窒素の原子では、約 2.23 と 2.29 Å と若干長めであった。結合角度を見てみると配位子の二つの窒素と亜鉛による角度が、約 75 ° と 74 ° と歪んでいた。このため亜鉛の配位構造は、正八面体から若干歪んでいた。亜鉛の金属間距離は、およそ 7.2 Å であり、内孔のサイズは 4 Å × 4 Å であった。この内孔には、一つの過塩素酸イオンが捕捉されており、それを両側から挟むように二つのクロロホルム分子が取り込まれていた (図 2-3)。過塩素酸イオンは、内孔のサイズと一致しており、四核構造を形成するためのアニオンテンプレートとして働いていると考えられる。結晶全体のパッキング構造から (図 2-4)、四核構造同士の相互作用はないことがわかった。

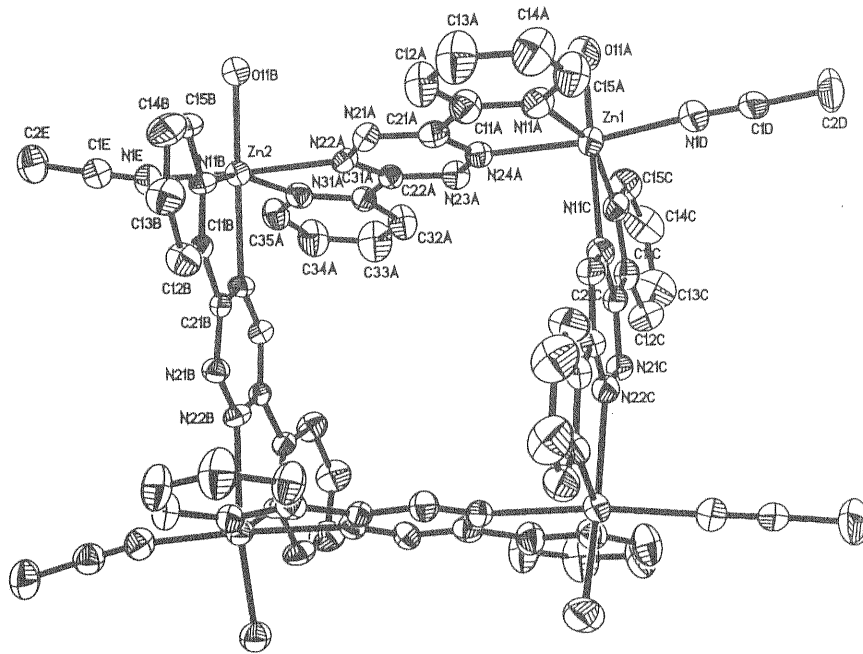


図 2-1. 化合物 2-1 の 50% の ORTEP 図,

亜鉛イオンに関する結合距離 (Å) と結合角度 (°): Zn(1)-N(1D) 2.089(4), Zn(1)-N(11C) 2.100(5), Zn(1)-N(11A) 2.1055(5), Zn(1)-N(24A) 2.238(4), Zn(1)-N(22C) 2.294(5), Zn(1)-O(11A) 2.081(4). O(11A)-Zn(1)-N(1D) 91.48(18), O(11A)-Zn(1)-N(11C) 97.23(18), N(1D)-Zn(1)-N(11C) 97.54(19), O(11A)-Zn(1)-N(11A) 97.68(18), N(1D)-Zn(1)-N(11A) 96.85(19), N(11C)-Zn(1)-N(11A) 158.94(18), O(11A)-Zn(1)-N(24A) 85.63(16), N(1D)-Zn(1)-N(24A) 171.02(19), N(11C)-Zn(1)-N(24A) 91.27(17), N(11A)-Zn(1)-N(24A) 75.16(17), O(11A)-Zn(1)-N(22C) 171.25(18), N(1D)-Zn(1)-N(22C) 90.34(17), N(11C)-Zn(1)-N(22C) 74.04(16), N(11A)-Zn(1)-N(22C), 90.59(18), N(24A)-Zn(1)-N(22C) 93.80(16).

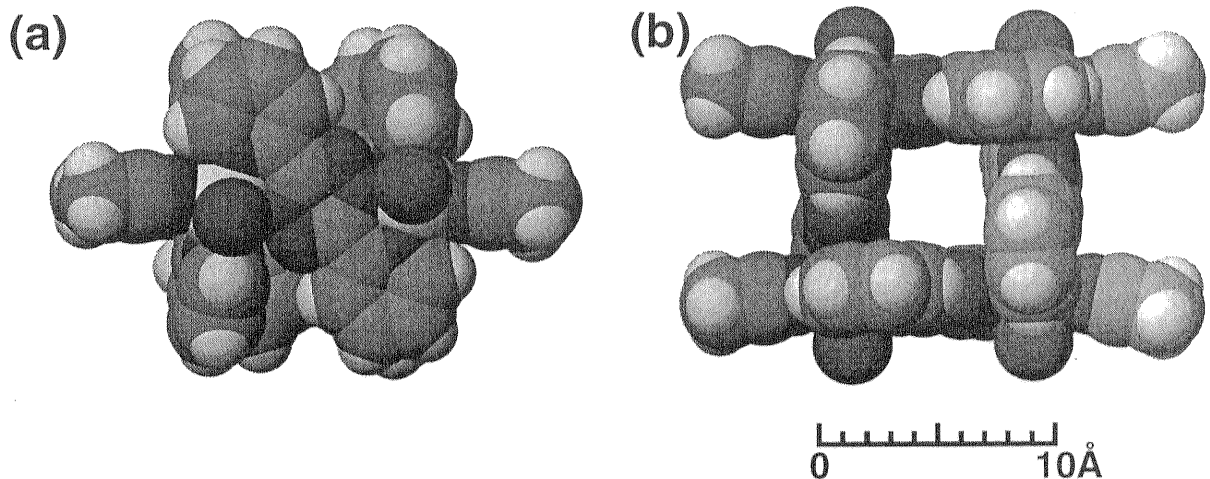


図 2-2. 錯体 2-1 のスペースフィリング図 (a) 真横の図 と (b) 真上の図.

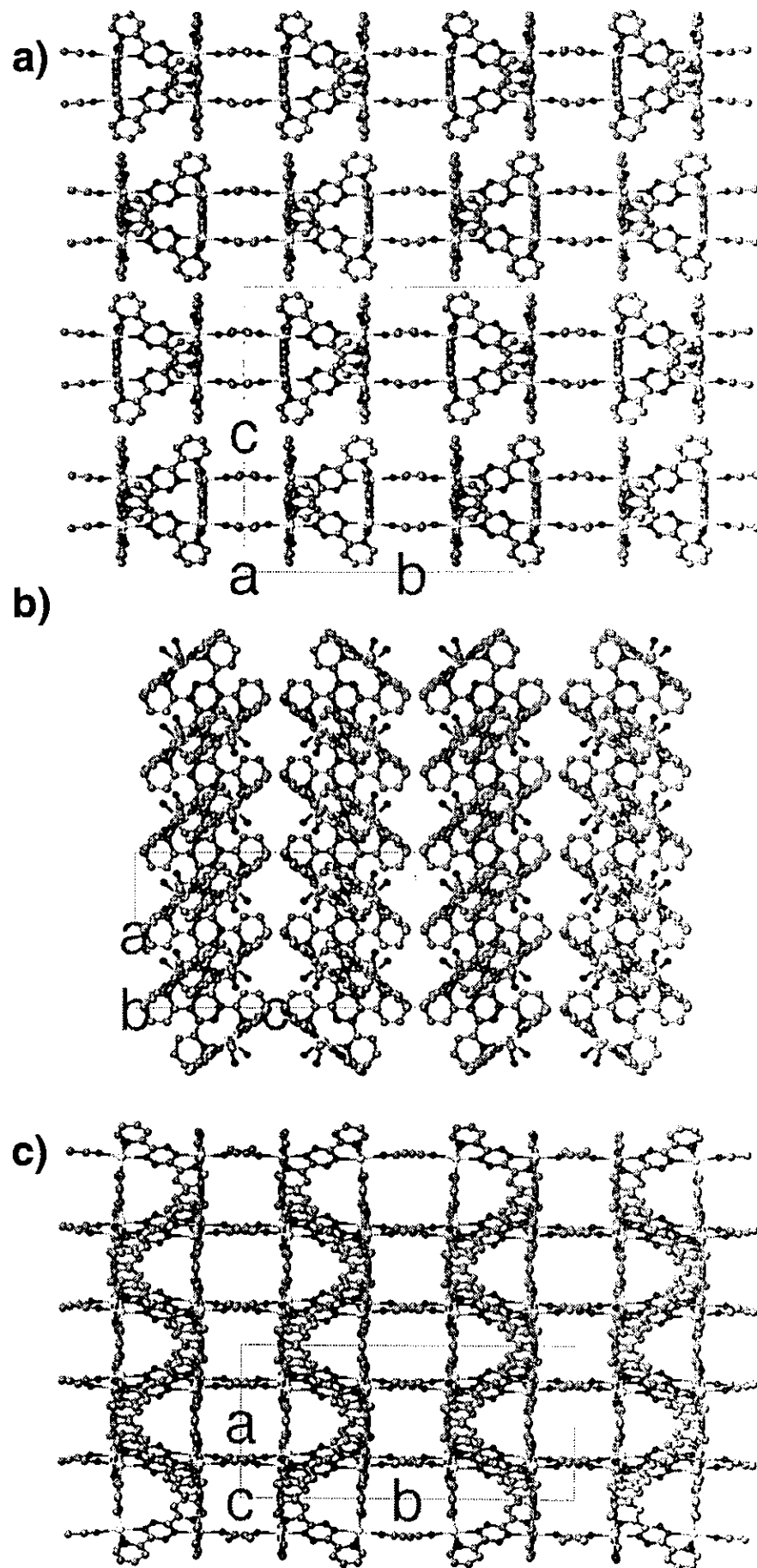


図 2-4. 環状亜鉛(II)四核錯体 2-1 のパッキング図 a) a軸, b) b軸, c) c軸.

四核構造間には、フリーのアセトニトリル分子や過塩素酸イオンが存在する。以上のことから、対称性

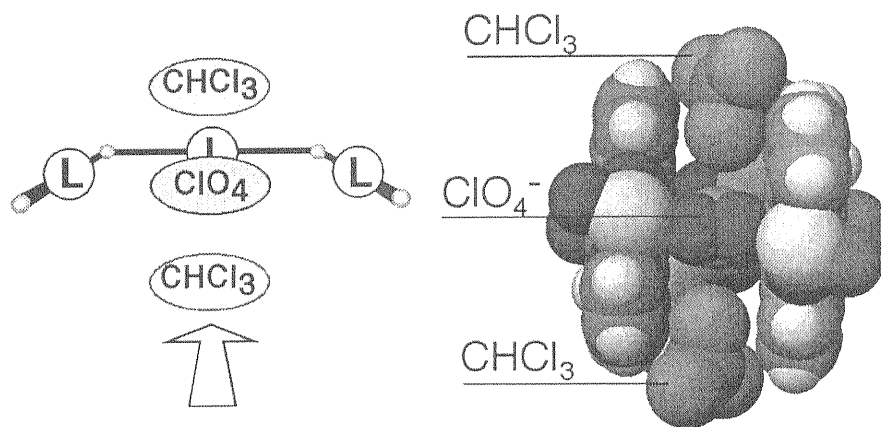


図 2-3. 四核構造に捕り込まれている過塩素酸イオンと2分子のクロロホルム

の高い bisbidentate 型配位子 DPTZ と過塩素酸亜鉛からは、環状構造をもつ四核錯体が定量的に合成され、しかも不斉が自然分晶することが明らかとなった。

DPTZ と亜鉛イオンが、錯形成したときにとりうる構造は、環状四核錯体として *all* Δ 体、*all* Λ 体、 $\Lambda\Delta\Delta\Delta$ 体、 $\Lambda\Lambda\Delta\Delta$ 体などや数種の一次元ポリマーなどが考えられる。しかし、このように多様な集積錯体を形成する可能性があるにもかかわらず、後に 2-5 で述べるように *all* Δ 体と *all* Λ 体の 1 : 1 のラセミ混合物として、90 % 以上の収率で定量的に合成することができた。合成時の溶媒組成において、

環状亜鉛 (II) 四核錯体が、他の構造と比べると熱力学的に非常に安定な構造であると考えられる。また、エナンチオマーの関係にある二つの環状構造が自然分晶

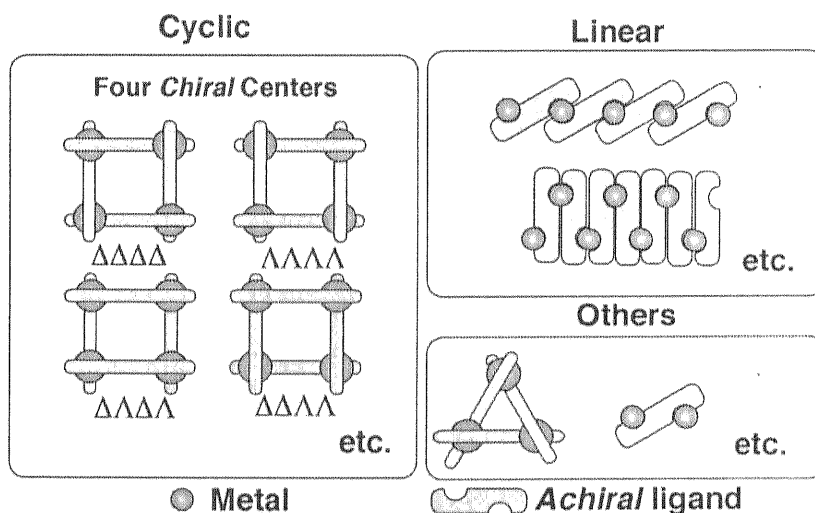


図 2-5. Bisbidentate 型配位子と六配位八面体型錯体からとりうる構造

したことも、*all* Δ 体と *all* Λ 体がラセミ化合物として結晶化する時と比べて、*all* Δ 体または *all* Λ 体のエナンチオマーの一方が集積化して分晶化したときの方が、パッキング上熱力学的に有利に働いたためと考えられる。Dunbarらの環状ニッケル錯体と比較すると、環状ニッケル錯体では一つのニッケルイオンに二つのDPTZと二つのアセトニトリル分子が配位しているのに対し、不斉環状亜鉛錯体では、一つの亜鉛イオンにアセトニトリルと水分子が一つずつ配位しており、環状ニッケル錯体とは異なっているため、結晶パッキングに違いが生じたと考えられる。

X線構造解析から得られた結果を表 2-1 ~ 2-2 に、それぞれ結晶学的データ、四核構造の結合距離そして四核構造の結合角についてまとめた。

表 2-1. 不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体 2-1 の結晶学的データ

Empirical formula	$C_{66}H_{66}Cl_{14}N_{32}O_{36}Zn_4$	
Formula weight	2641.29	
Crystal size	0.20 × 0.15 × 0.12 mm ³	
Temperature	193(2) K	
Mo-K α radiation	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	C222 ₁	
Unit cell dimensions	a = 13.6982(17) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 30.091(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.195(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	10385(2) Å ³	
Z	4	
D_{calc}	1.689 mg/m ³	
Absorption coefficient	1.368 mm ⁻¹	

$F(000)$	5328
Theta range for data collection	1.58 to 27.88 °
Reflections collected	15576
Independent reflections	10552 [$R(\text{int}) = 0.0327$]
Max. and min. transmission	0.8530 and 0.7714
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit on F^2	0.925
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0499$, $wR_2 = 0.1105$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0880$, $wR_2 = 0.1218$
Absolute structure parameter	0.032(15)
Largest diff. peak and hole	0.545 and - 0.576 $e\text{\AA}^{-3}$

表 2-2. 錯体 2-1 の亜鉛イオンに関する結合距離 (Å) と結合角 (°)

結合距離(Å)		結合角(°)	
Zn(1)-N(1D)	2.089(4)	O(11A)-Zn(1)-N(1D)	91.48(18)
Zn(1)-N(11C)	2.100(5)	O(11A)-Zn(1)-N(11C)	97.23(18)
Zn(1)-N(11A)	2.1055(5)	N(1D)-Zn(1)-N(11C)	97.54(19)
Zn(1)-N(24A)	2.238(4)	O(11A)-Zn(1)-N(11A)	97.68(18)
Zn(1)-N(22C)	2.294(5)	N(1D)-Zn(1)-N(11A)	96.85(19)
Zn(1)-O(11A)	2.081(4)	N(11C)-Zn(1)-N(11A)	158.94(18)
		O(11A)-Zn(1)-N(24A)	85.63(16)
		N(1D)-Zn(1)-N(24A)	171.02(19)
		N(11C)-Zn(1)-N(24A)	91.27(17)
		N(11A)-Zn(1)-N(24A)	75.16(17)
		O(11A)-Zn(1)-N(22C)	171.25(18)

N(1D)-Zn(1)-N(22C)	90.34(17)
N(11C)-Zn(1)-N(22C)	74.04(16)
N(11A)-Zn(1)-N(22C)	90.59(18)
N(24A)-Zn(1)-N(22C)	93.80(16)

2-4 環状亜鉛 (II) 四核錯体の溶液内構造と溶媒効果

2-4-1 実験の部

NMR Measurement

The concentrations of **2-1** and DPTZ were adjusted to 2 mM and 10 mM, respectively in acetonitrile- d_3 . The ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer.

Mass spectral measurement

Referred to 2-2. The concentration of **2-1** was adjusted to 50 ng/ μl for injection.

UV-visible spectral measurement

UV-visible spectra were measured using a Hitachi U-3500 spectrophotometer equipped with a temperature controller Spr-10. Anhydrous acetonitrile and chloroform (Wako 1st G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd and used without purification. Temp: 20 °C, scan region: 700 nm ~ 200 nm. The concentrations of **2-1** were 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 μM (700 nm ~ 200 nm), and 12.5, 25, 50, 100, 200, 400 μM (700 nm ~ 400 nm). UV-visible spectra were measured using a 10 mm quartz cell.

2-4-2 結果・考察

2-4-2-1 アセトニトリル溶液中の亜鉛錯体の構造

溶液中の亜鉛錯体の構造および溶媒効果を調べるために、質量分析、紫外可視吸収スペクトル、および NMR 測定を行った。

a) 質量分析測定

濃度 50 ng/μl (約 20 μM) の錯体 **2-1** を溶解したアセトニトリル溶液 100 μl を用いて、ESI-TOF-MS を測定した結果 (図 2-6)、X線構造解析で得られた環状四核構造由来のピークが観測された。M を $[L_4Zn^{II}_4(H_2O)_4(CH_3CN)_4](ClO_4)_x$ 、L を DPTZ と定義すると、主なピークは、 m/z 2166.6 $[M - (H_2O)_6 + H^+]^+$, 1954.6 $[M - (CH_3CN)_2 - (ClO_4)_2 - H^+]^+$, 1900.6 $[M - (CH_3CN)_2 - (H_2O)_3 - (ClO_4)_2 - H^+]^+$ と帰属することができた。これらは、亜鉛四核錯体から水分子、アセトニトリル、過塩素酸イオンが解離した構造に相当すると推測された。そこで、これらの組成式を基にシミュレーションを行った結果、同位体のパターンをも含めて理論値と非常に良い一致を示した。このことより、本亜鉛錯体 **2-1** を溶解したアセトニトリル溶液中には、20 μM という希薄な濃度においても環状四核錯体含まれていることが明らかとなった。また、その他にも検出された多数のピークは、亜鉛一核、二核、そして三核に由来するピークとして帰属することができた。

b) 紫外可視吸収スペクトル測定

亜鉛錯体のアセトニトリル溶液の濃度を 0.25 μM から 400 μM まで変化させ、吸収スペクトルを測定した (図 2-7)。0.25 μM から 8 μM の濃度では、700 nm から 200 nm (図 2-7, a)、12.5 μM から 400 μM の濃度では 700 nm から 400 nm の領域を測定した (図 2-7, b)。400 μM の亜鉛錯体 **3-1** の極大吸収波長は、503 nm と 304 nm であった。400 μM の亜鉛錯体と 500 μM の配位子の 500 nm 付近のモル吸光係数 (ϵ) を比較すると亜鉛錯体の ϵ は 1832 で、配位子の ϵ は 437

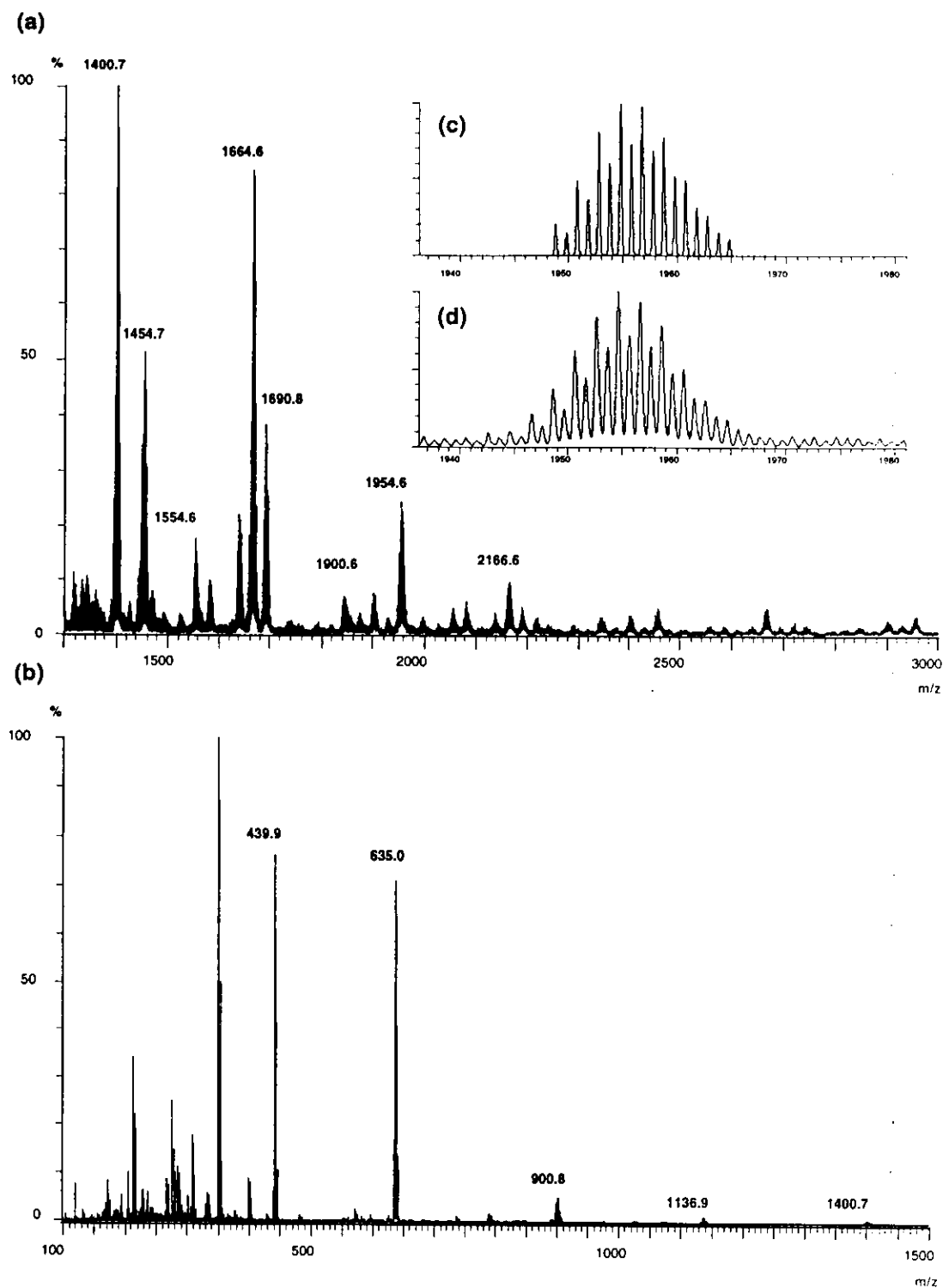


図 2-6. 環状四核錯体 2-1 のアセトニトリル溶液のESI-TOF マススペクトル: (a) 1300 から 3000 Da まで (b) 0 から 1500 Da まで (c) 1954.6 Da の理論値と (d) 1954.6 Da の実験値.

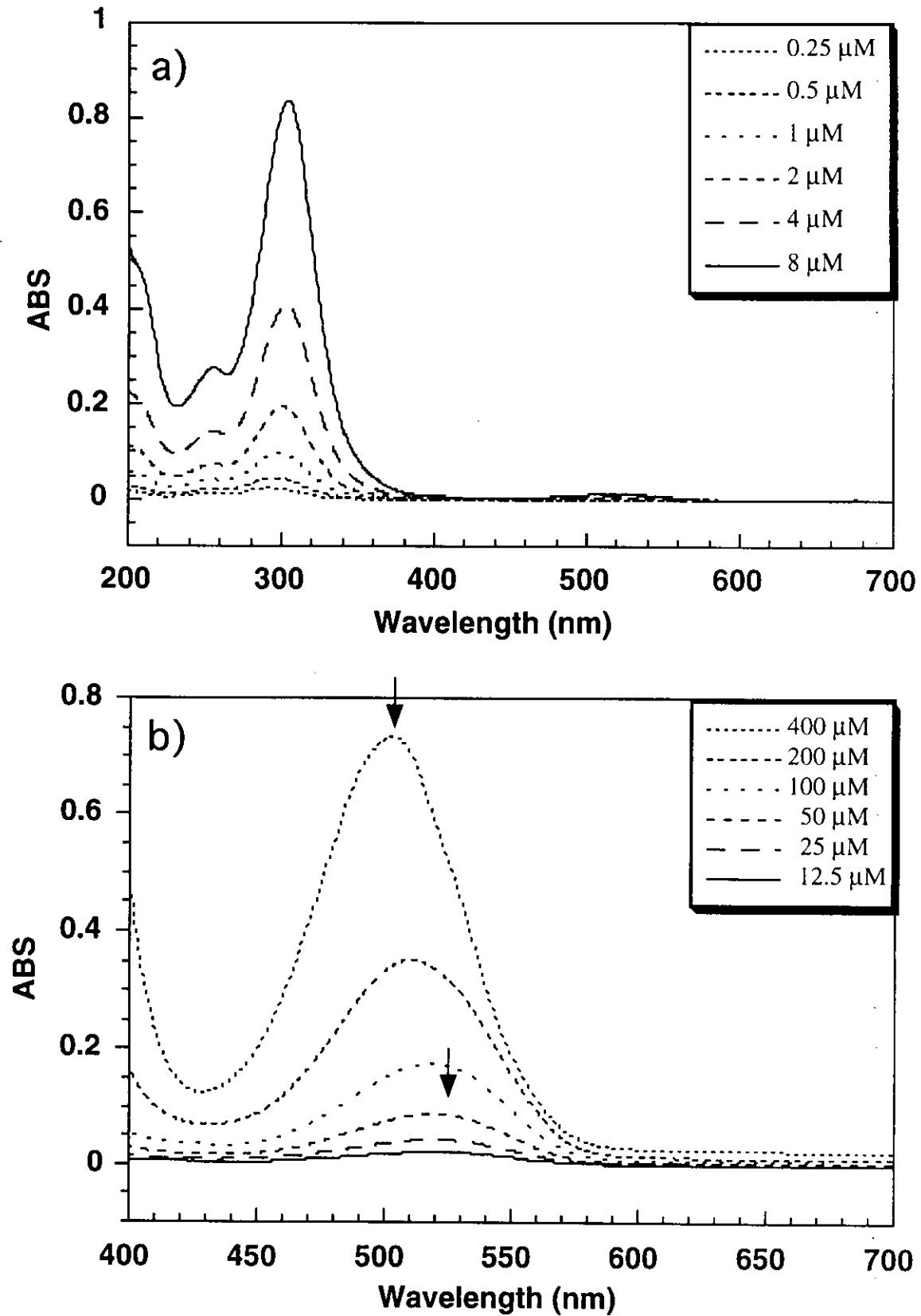


図 2-7. 環状四核錯体 2-1 のアセトニトリル溶液の紫外可視スペクトル:
(a) 0.25 - 8 μM と (b) 12.5 - 400 μM .

であり、配位子の約4倍の値を示した。溶液の濃度が高くなるにつれて紫外部の極大波長は、長波長側にシフトし可視部の極大波長は、短波長側へシフトした。この結果から、これらの濃度領域では、亜鉛四核構造が徐々に形成されていく仮定が観察され、おそらく短いオリゴマーなどの平衡混合物であることが推察される。例えば、500 nm 付近のピークを四核錯体由来とすると、質量分析に用いた 20 μM 程度の濃度領域では四核錯体は、わずかにしか形成されていないことがわかる。錯形成に伴って可視部に吸収が見られるようになるのは亜鉛イオンにより DPTZ が架橋され共役系が伸びたことを示している。また、その可視部の吸収極大波長がシフトしていくことから複数の中間体（短いオリゴマーなど）の存在が示唆される。

c) ^1H NMR スペクトル測定

錯体 **2-1** の重アセトニトリル溶液 (2 mM) の ^1H NMR スペクトルは、配位子 DPTZ と同様にシンプルな4本からなる一セットのピークとして観測された (図 2-8)。この結果は、錯体 **2-1** が本溶液において非常に対称性の高い構造をとっていることを示す。それぞれのピークの帰属は、カップリング

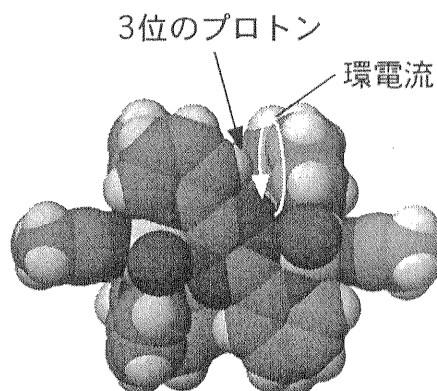


図 2-9. 隣接する DPTZ による環電流効果

定数から決定した。4位、5位そして6位のプロトンのピークが低磁場シフトしており、DPTZ が亜鉛イオンに配位していることを示した。一方、3位のプロトンは、高磁場側へシフトしていた。これは、四核錯体を形成したときに、この3位プロトンが、隣接する DPTZ のピリジン環の環電流効果を受けているためと考えられた (図 2-9)。亜鉛に配位しているアセトニトリルのシグナルは観測されなかった。配位子のプロトンのシグナルが、一セットが観測されたことから、四核構造が対称性の高い構造になっていることが分かり、亜鉛に配位

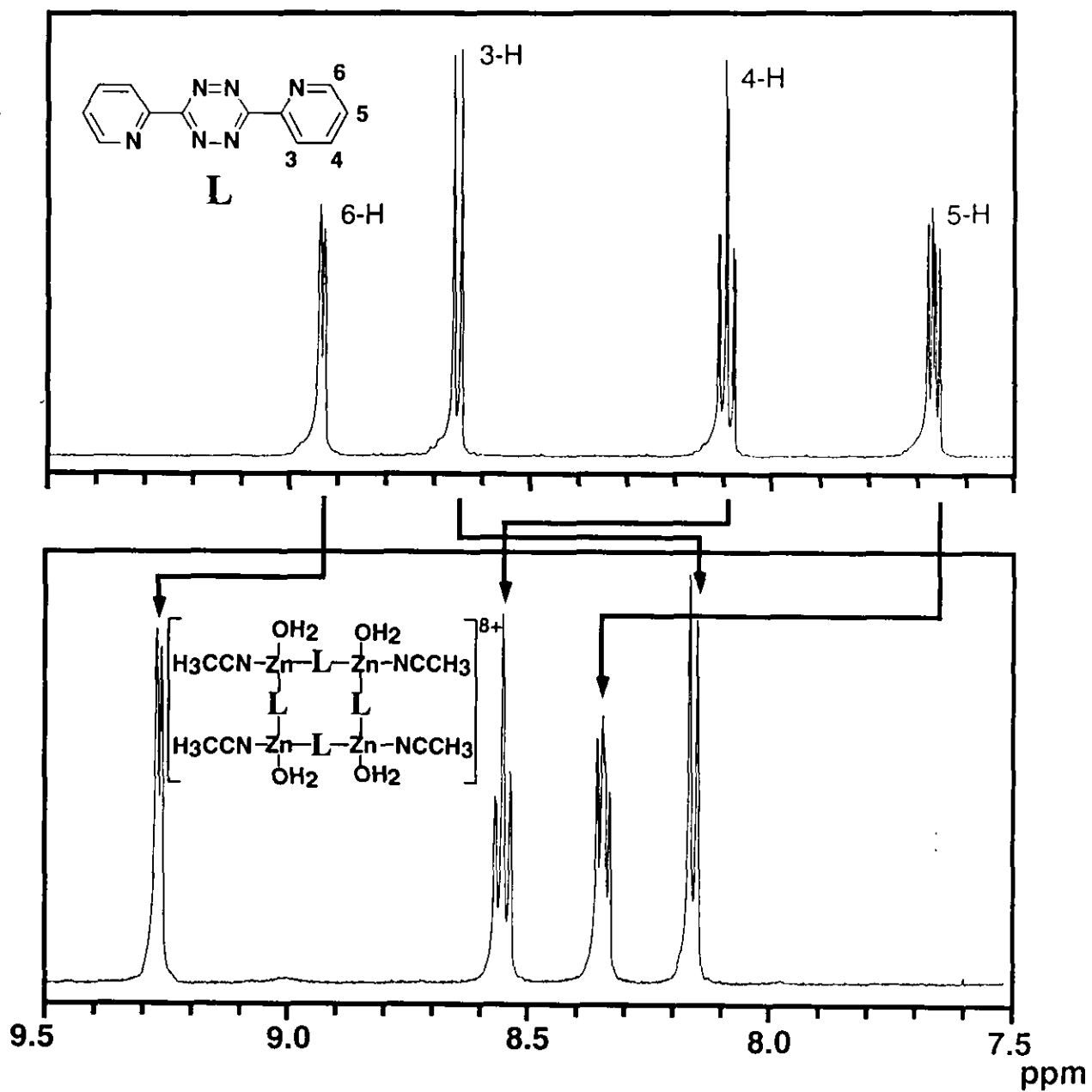


図 2-8. 重アセトニトリル中の ^1H NMR スペクトル (26°C) (a) 配位子 (10 mM) と (b) 環状亜鉛四核錯体 (2 mM) 重アセトニトリル中の TMS を外部標準に用いた.

しているアセトニトリルと水分子が、重アセトニトリルと置換したためか、または速い配位子交換が生じていることが示唆された。

2-4-2-2 環状亜鉛 (II) 四核錯体の安定性に及ぼす溶媒効果

環状亜鉛 (II) 四核錯体 **2-1** の四つ亜鉛イオンにアセトニトリルと水分子が配位していることから、アセトニトリル以外の溶媒の効果に興味をもたれた。そこで、いくつかの溶媒について検討を行った。まず、錯体 **2-1** のアセトニトリル溶液に蒸留水を加えると、溶液の色がオレンジ色から赤色に変わった。加える蒸留水の量を多くすると配位子の DPTZ が析出した。粉末の錯体 **2-1** は、メタノールに溶けて均一の赤色溶液となった。錯体 **2-1** は、アルコール系溶媒には、溶解するが、溶液の色は著しく変化した。そこで、錯体 **2-1** をメタノールに溶解したときの構造を調べた。錯体 **2-1** を重メタノールに溶解した 2 mM のサンプルの ^1H NMR を測定したところ、重アセトニトリル中のスペクトルとは全く異なったスペクトルが得られた (図 2-10)。この ^1H NMR スペクトルは、3つのブロードなピークが観測され、四核錯体構造とは全く異なる構造を示した。そのブロードなピークの積分比は、低磁場側から約 2 : 1 : 1 であった。そこで、亜鉛四核錯体 **2-1** の重アセトニトリル溶液 (2 mM, 0.3 mL) に、重メタノールを 10, 20, 40, 60 μL を添加したときの構造変化を ^1H NMR より調べた。その結果を図 2-11 に示した。錯体 **2-1** の構造は、重メタノールの添加量に依存して徐々に変化した。重メタノールを 10 μL , 20 μL 添加したときのスペクトルは、四核錯体由来のピークとメタノール添加で現れた新しいピークの両方を含んでおり、これらのチャートは、1 時間後でも全く変化しなかった。この結果から、四核構造とメタノール溶液中の構造との間で平衡に達していると考えられた。さらに、重メタノールを 60 μL 添加したサンプル溶液を濃縮して減圧乾燥後、再び重アセトニトリルを加えたサンプルを ^1H NMR で測定した。すると、

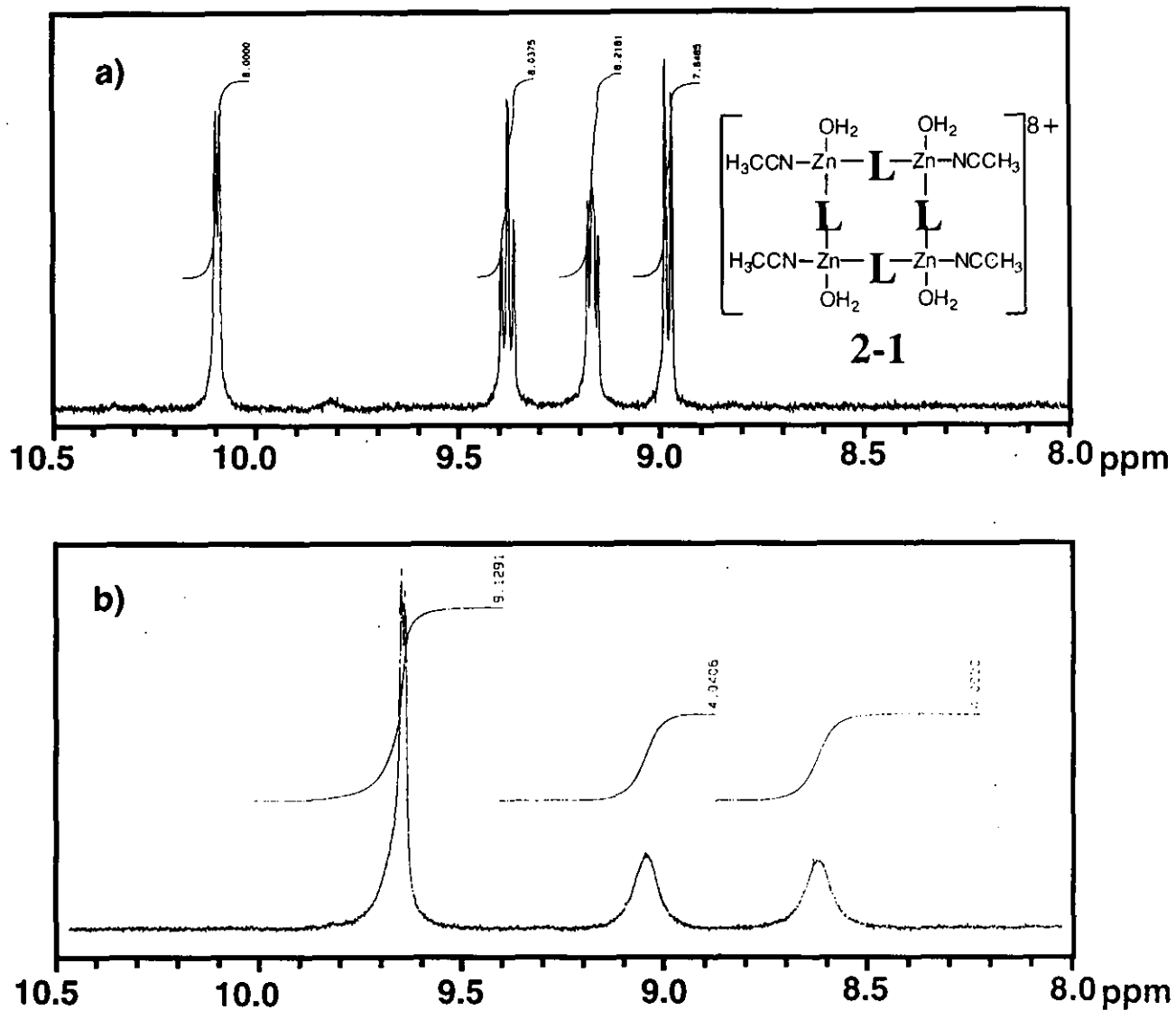


図 2-10. ^1H NMR スペクトル (26 °C) (a) 重アセトニトリル溶液中の 錯体 2-1 (2 mM) (b) 錯体 2-1 の粉末を重メタノールに溶解したとき (2 mM).

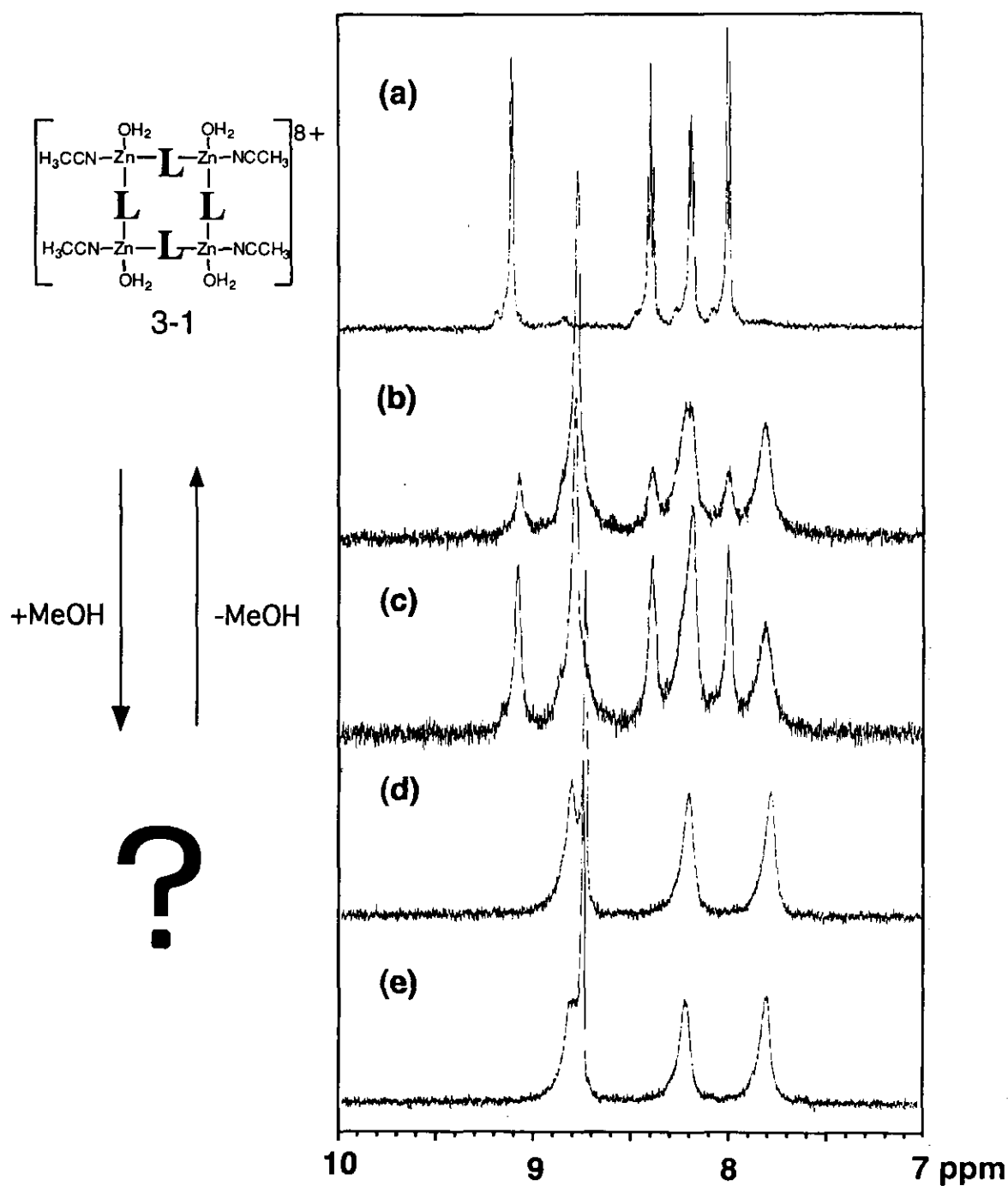


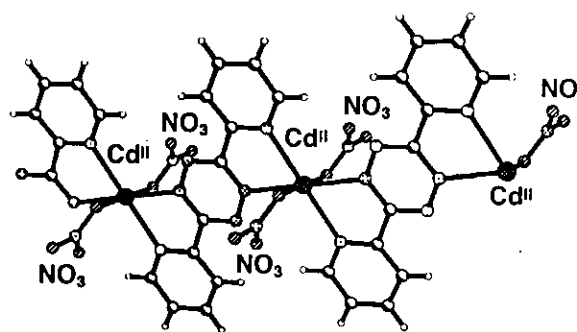
図 2-11. 環状亜鉛四核錯体 2-1 (2mM)へ重メタノールを添加したときの ^1H NMR スペクトル (26°C) (a) 0 μl , (b) 10 μl , (c) 20 μl , (d) 40 μl そして (e) 60 μl CD_3OH .

そのサンプルの ^1H NMR スペクトルは、再び環状亜鉛錯体 **2-1** のスペクトルを示した。次に、重メタノール添加時に変化した亜鉛錯体を ESI-TOF マススペクトルで測定した。測定は、構造変化が完了した溶媒組成、メタノール：アセトニトリルが 1：6 の溶媒比で錯体 **2-1** の溶液を調製し、50 ng/ μl (20 μM) の濃度で測定を行った。アセトニトリル溶液の測定で見られた亜鉛の一核や二核錯体などに由来するピークが、今回も同様に観測できた。さらに詳細にスペクトルを見ると、ブロードな多価イオンと考えられるピークが 3 本 (m/z : $A5 = 1091.9825$, $A4 = 1364.6356$, $A3 = 1819.0216$) が検出された (図 2-12)。これら 3 つのピークの値から、平均分子量を m と仮定し、 $A3$ の価数を n とすると $A4$ は $n-1$ そして $A5$ は $n-2$ とすると、

$$m/n - m/(n-1) = A3 - A4 \quad \text{①}$$

$$m/(n-1) - m/(n-2) = A4 - A5 \quad \text{②}$$

上の①と②の連立方程式が成り立ち、それぞれ $A3 \sim A5$ の値を代入し、連立方程式を解き m と n を求めると、平均分子量 m は 5454.5 の分子量であることがわかり、価数 n は 5 と求められた。この分子量と価数に相当する分子組成は、不明である。しかし、当研究室では、配位子 DPTZ と



$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を反応させると、平面状に 図 2-13. Cd 錯体の一次元ポリマー構造 伸張した一次元ポリマーが生成することが確認されており (図 2-13)、この事実と質量分析から得られた結果を対比させて考えると、同様な一次元ポリマーが生成していると考えている。

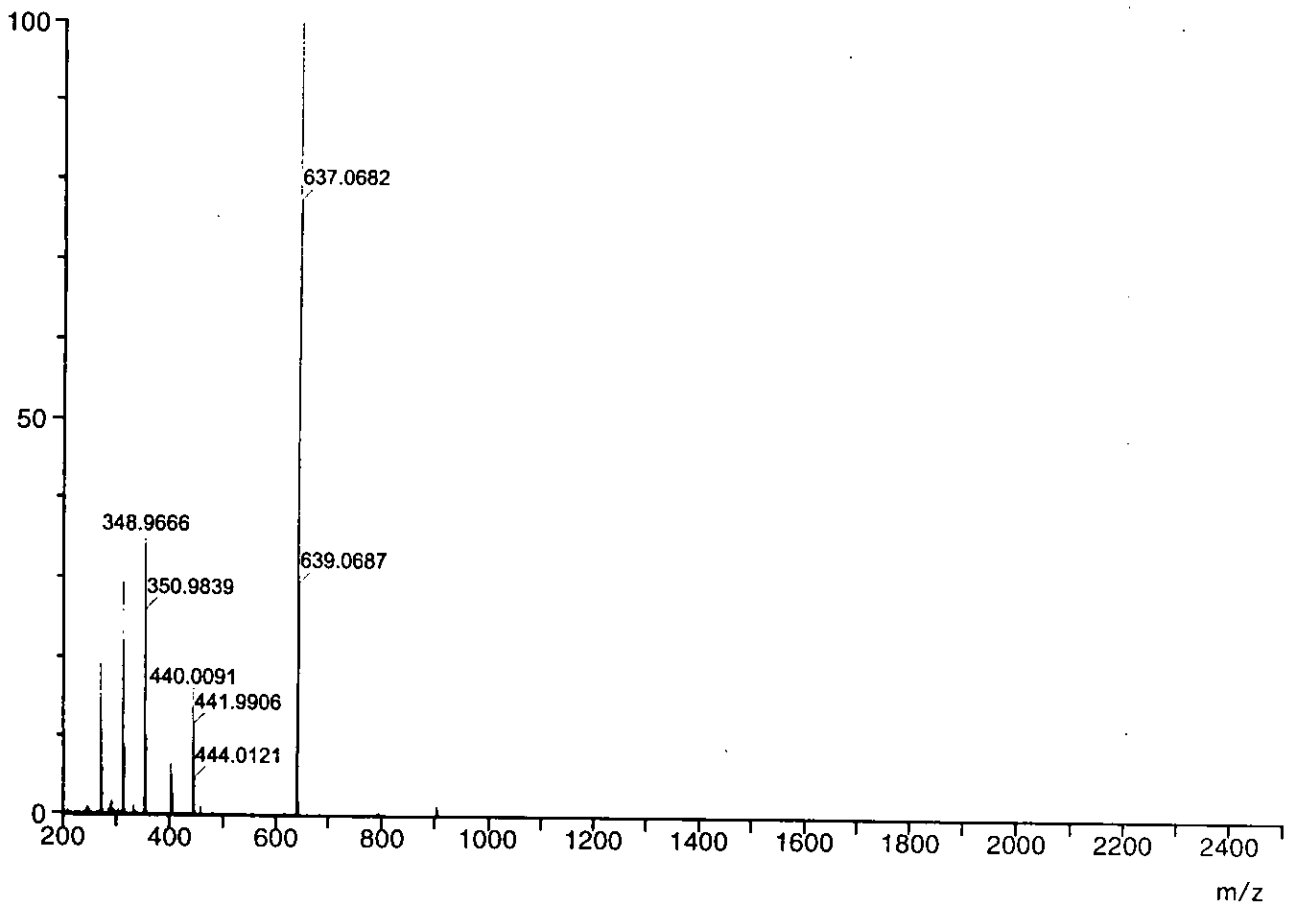
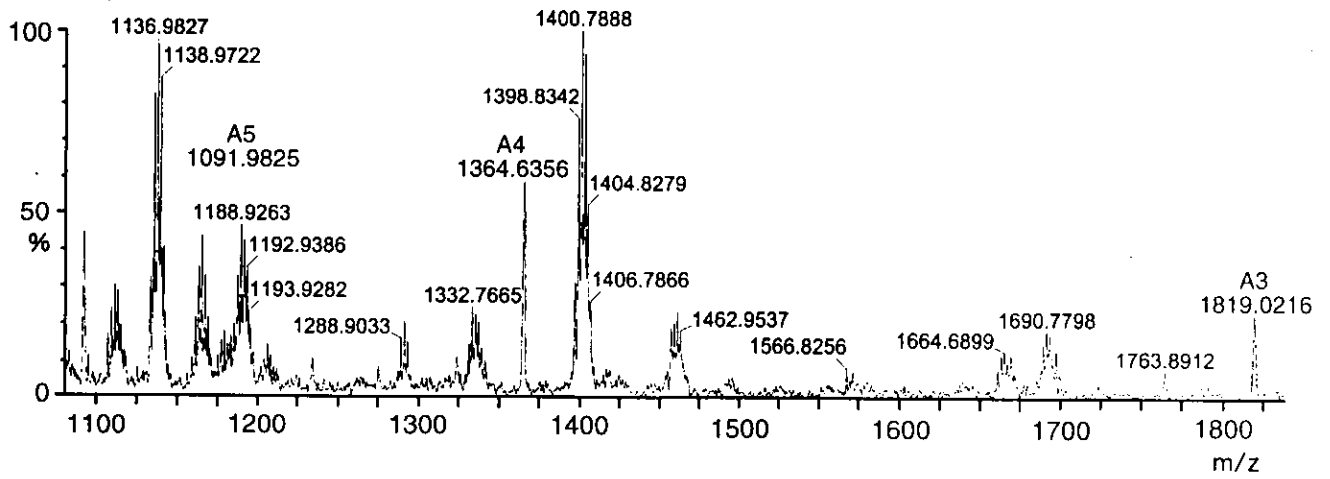


図 2-12. 亜鉛錯体のアセトニトリル-メタノール (6 : 1) 中のESI-TOF マススペクトル

2-5 環状亜鉛 (II) 四核錯体の自然分晶と光学分割

2-5-1 実験の部

General Methods and materials

Referred to 2-2. Zinc oxide (99+%), (*IS*)-(+)-Camphor sulfonic acid ($[\alpha]_D^{20} +19.9$, 99+%), and 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ, 96 %) were purchased from Aldrich Co., Ltd. Anhydrous acetonitrile and chloroform (Wako 1st G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Circular dichroism (CD) spectra were measured in a 2.0 mm quartz cell using Jasco J-725 spectropolarimeter. The concentration of **2-1** used in the measurement was 20 μ M in acetonitrile at room temperature. The scan number was 10 and the scan region was 700 - 300 nm. Optical rotation was measured in quartz jacketed cell (ϕ 3.5 mm \times 10 cm) using a Jasco polarimeter. The concentration of **2-1** used in the measurement was 0.5 mM in acetonitrile at 30 ± 2 °C. The scan number was 10. The light source was sodium D-ray (589 nm).

Synthesis of zinc (*IS*)-(+)-camphor sulfonate hexahydrate (2-2)

To a solution of (*IS*)-(+)-camphor sulfonic acid 0.362 g (1.56 mmol) in 3 mL distilled water was added zinc oxide 65 mg (0.80 mmol). After stirring for 1 h at room temperature, the reaction mixture was filtered and then the filtrate was concentrated by evaporation. The residue was recrystallized from acetone:water = 20 : 1 to obtain 0.46 g (99 %) of the zinc (*IS*)-(+)-camphor sulfonate hexahydrate. *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{42}O_{14}S_2Zn$: C, 37.77; H, 6.66; S, 10.08. Found: C, 37.69; H, 6.40; S, 9.99.

Synthesis of zinc (*IR*)-(-)-camphor sulfonate hexahydrate (2-3)

To a solution of (*IR*)-(-)-camphor sulfonic acid 1.00 g (4.30 mmol) in 9 mL distilled

water was added zinc oxide 175 mg (2.15 mmol). After stirring for 1 h at room temperature, the reaction mixture was filtered and then the filtrate was concentrated by evaporation. The residue was recrystallized from acetone:water = 20 : 1 to obtain 0.8 g (58 %) of the zinc (*1R*)-(-)-camphor sulfonate hexahydrate.

Synthesis of Zn complex with DPTZ using Zn(*1S*)-(+)-camphor sulfonate (2-4)

A solution of Zn(*1S*)-(+)-camphor sulfonate)₂·6H₂O (0.76 mg, 0.0012 mmol) in 0.3 mL of CD₃CN at 60 °C was added to a solution of DPTZ (0.28 mg, 0.0012 mmol) dissolved in anhydrous CD₃CN (0.3 mL) and measured by NMR spectrometer. ¹H NMR (CD₃CN) 2 mM: Camphor sulfonate area δ 0.84 (br, CH₃ (9)), 1.04 (br, CH₃(8)), 1.39 (br, 1H, H (1 and 2)), 1.60 (br, 0.6H, H (1 and 2)), 2.10 (br, 0.9H, (6 or 7)), 2.39~2.43 (br, 1.8H, (3 or 4)), 2.17 (br, Hz, 1H, (5)), 2.00 (m, (3 or 4) include CH₃CN), 2.20 H₂O (m, (6 or 7)), 2.80 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H, (10 or 11)), 3.37 (d, *J* = 15.2 Hz, 1H, (10 or 11)). Tetrazine area δ 8.0 - 8.2, 8.3 - 8.6, 8.8 - 9.0, 9.2 - 9.5 (br).

Synthesis of Zn complex with DPTZ using Zn (*1S*)-(+)-camphor sulfonate and sodium perchlorate (2-5)

A solution of NaClO₄ (6.6 mg, 0.05 mmol) and Zn(*1S*)-(+)-camphor sulfonate)₂·6H₂O (127 mg, 0.2 mmol) in of anhydrous CH₃CN (5 mL) at 60 °C was added to a solution of DPTZ (47 mg, 0.2 mmol) dissolved in CHCl₃ (4 mL) and stirred for 1 h at 60 °C. This orange solution was evaporated and the residue was dissolved in CHCl₃ (3 mL) and added to ether (50 mL). Orange powder precipitated was collected and dried. Yield : 86 mg. ¹H NMR (CD₃CN) 2 mM: camphor sulfonate area: δ 0.70 (s, 3H × 7, CH₃ (9)), 0.90 (s, 3H × 7, CH₃(8)), δ 1.19 (br, 2H × 7, H (1 and 2)), 1.74 (d, *J* = 18.5, Hz, 1H, (6 or 7)), 1.84 (br, 1H, (3 or 4)), 2.17 (br, Hz, 1H, (5)), 2.00 MeCN (m, 1H, (3 or 4)), 2.20 H₂O (m, 1H, (6 or 7)), 2.62 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H × 7, (10 or 11)),

3.02 (d, $J = 14.4$ Hz, $1\text{H} \times 7$, (10 or 11)). Tetrazine area: δ 8.02 (dd, $J = 8.1, 8.1$ Hz, 8 H, 3, 3'-H), 8.20 (dd, $J = 6.0, 6.0$ Hz, 8 H, 4, 4'-H), 8.41 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 8 H, 5, 5'-H), 9.39 (d, 1.8 H, 6, 6'-H), 9.52 (d, 6.2 H, 6, 6'-H).

¹H NMR studies using chiral shift reagent

The concentration of **2-1** was adjusted to 2 mM in CD₃CN at room temperature in the presence of (*S*)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthoryl)ethanol (0.003 mmol, 3 eq).

2-5-2 結果・考察

2-5-2-1 光学分割

a) 旋光度および CD スペクトル

環状亜鉛 (II) 四核錯体 **2-1** は、結晶状態では自然分晶していることが、X線構造解析により明らかになり、また mM 程度のアセトニトリル溶液中においても、四核構造を保持していることが ¹H NMR 測定により示唆されたので、次に溶液の旋光度、CD スペクトルを測定した (図 2-14 と 2-15)。最も興味深いのは、単結晶の溶液のデータであるが、単結晶のサイズが測定に必要な濃度を得られるだけの大きさ (重量) でなかったのが残念ながら複数の結晶 (バルク結晶) を用いて測定した。まず、環状亜鉛 (II) 錯体 **2-1** の結晶を用いて 0.5 mM のアセトニトリル溶液 2.5 mL を調製し、17 サンプルについて旋光度を測定した。その結果は、17 サンプルのうち 15 サンプルが殆ど 0 に近い値を示した。15 サンプルの内 6 サンプルは、優先晶出法により調製した結晶で、残り 9 サンプルは、自然晶出法により得られた結晶である。優先晶出法や自然晶出法により得られた結晶のどちらにおいても、旋光度が殆ど 0 の値であった。自然晶出法の結晶は、*all Λ*, *all Δ* の 1:1 の混合物であることが示された。一方、優先晶出法において得られた結晶においても旋光度が不活性であった原因として、一つには、優先晶出法にも関わらずラセミ混合物であったことが考えられ、もう一つは、アセトニトリル溶液において配位し交換が速いため、溶液に溶解した時点でラセミ化が起こったと考えられる。CD スペクトルの測定は、自然晶出した結晶 **2-1** の 20 μM のアセトニトリル溶液を 0.5 mL を用いて測定した。その結果、配位子とほぼ同様のスペクトルのみが測定され、コットン効果は見られなかった。2-4-2-1 の紫外可視吸収スペクトルの結果と合わせ考えると、20 μM の濃度では、錯体 **2-1** の四核構造がわずかしか形成されていないので、CD スペクトルには四核構造が反映されていないと考えられた。

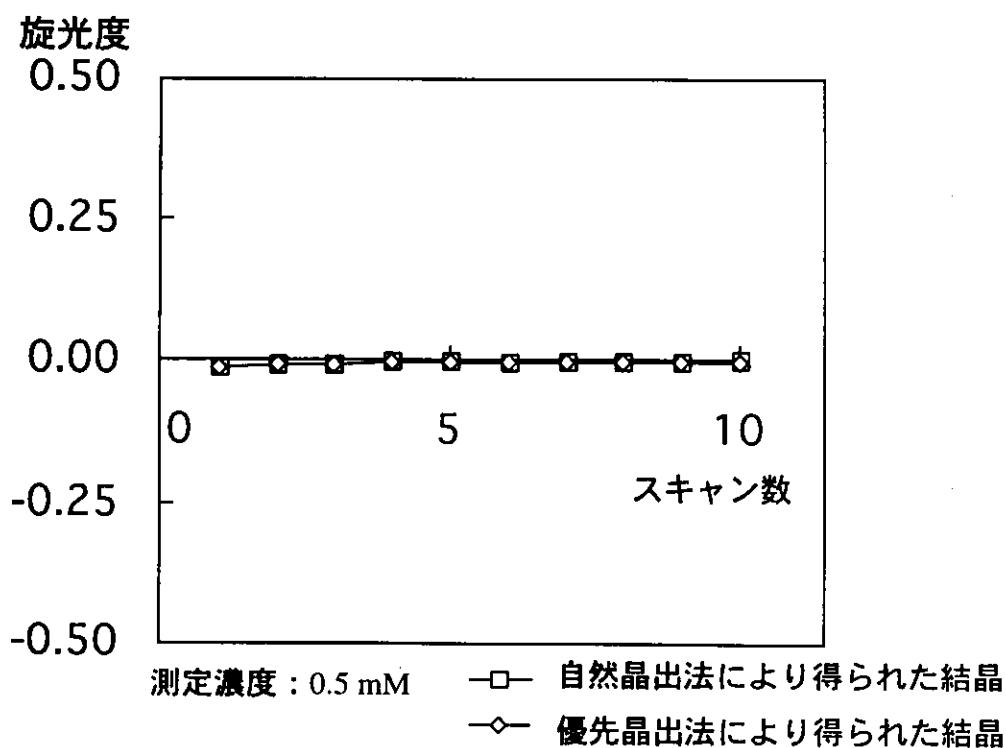


図 2-14. 錯体 2-1 の旋光度測定 (10 回スキャン)

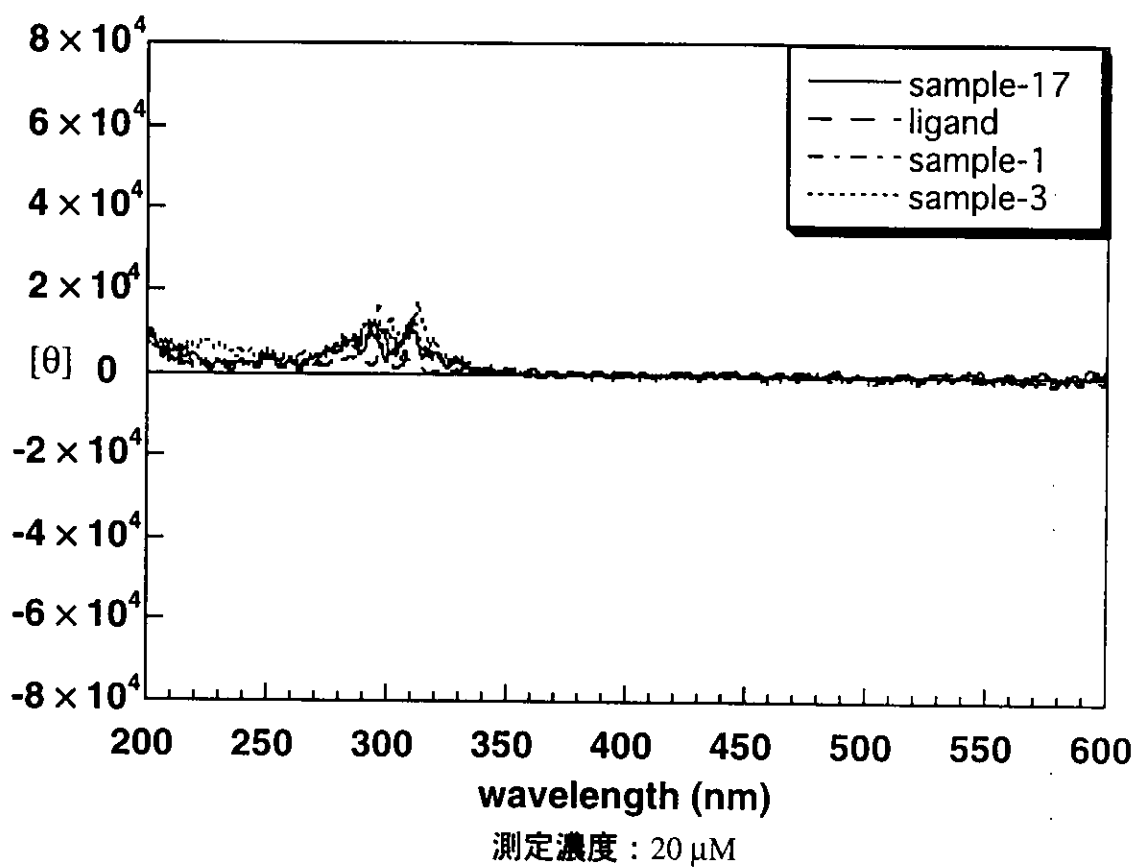


図 2-15. 錯体 2-1 のCDスペクトル

b) キラルシフト試薬による光学純度の測定

NMR で用いられるキラルシフト試薬は、二種類のエナンチオマーとジアステレオメリックな複合体形成し、本来同じケミカルシフトを示す二種のシグナルに対して異なるシフト量を与えるものである。錯体 **2-1** のバルク結晶は、*all* Δ 体、*all* Λ 体が 1 : 1 の混合物であることから、キラルシフト試薬を加えることによりジアステレオメリックな複合体が形成され、NMR スペクトルのピークが二セットずつ見えることが期待された。芳香族系のキラルシフト試薬である (*s*)-(+)-trifluoro-1-(9-anthryl) ethanol 3 当量を錯体 **2-1** (2 mM) の NMR サンプルに添加したが、シフトしたピークは観測されなかった (図 2-16)。

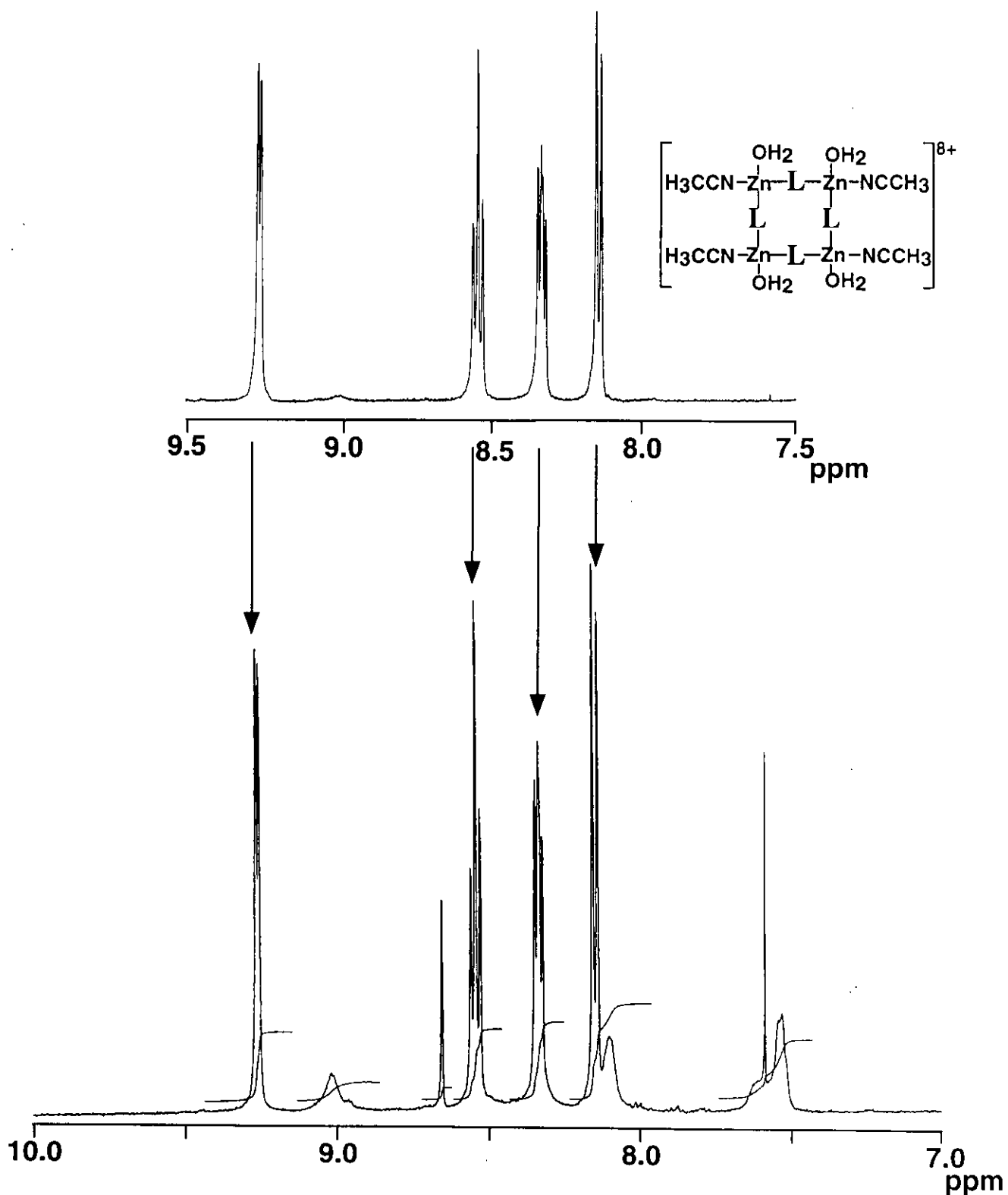


図 2-16. 重アセトニトリル中での ^1H NMR スペクトルの比較 (26 °C) (a) 環状亜鉛四核錯体 2-1 (2 mM) と (b) (S)-(+)-trifluoro-1-(9-anthryl) ethanol を1当量を 2-1 (2 mM) 溶液に添加.

2-5-2-2 光学活性な錯体の合成

環状亜鉛 (II) 四核構造の形成において過塩素酸イオンがアニオンテンプレートの役割を果たすことを前頁で述べた。溶液中での光学活性な環状四核錯体をつくるために、光学活性なカンファースルホン酸亜鉛を用いた錯体合成を試みた。(1*S*)-(+)-カンファースルホン酸亜鉛と DPTZ 当量から合成した錯体 **2-4** は、全体的に非常にブロードな NMR スペクトルを与えた (図 2-17. a)。これは、錯体 **2-1** の環状四核構造のスペクトルとは異なるものであった。X線構造解析の結果から錯体 **2-1** の場合には、内孔に過塩素酸イオンが一つ捕捉されていることから、過塩素酸イオンが環状構造を形成するためのテンプレートとして重要な役割を果たしていることが考えられる。そこで、過塩素酸ナトリウムを亜鉛の 4 分の 1 当量加えた錯体として 1 当量加えた錯体 **2-5** を合成した。その錯体 **2-5** の NMR スペクトルを図 2-17. b に示した。このスペクトルから芳香族のシグナル領域に 5 本のシンプルなシグナルが観測され、結晶構造解析した錯体 **2-1** と非常によく似たスペクトルが得られた。そのプロトンシグナルの位置は、高磁場側から 3 位、5 位そして 4 位であることがカップリング定数から推定し、錯体 **2-1** と同様の並びであることがわかった。また、最も低磁場側の 6 位は、二つのピークに割れており、その積分比は約 3.5 : 1 であった。この積分比は、時間をおいて測定しても変化しなかった。また、カンファースルホン酸のシグナル領域では、カンファースルホン酸亜鉛六水和物の錯体 **2-2** と比較して DPTZ と反応させた錯体 **2-4** そして **2-5** のシグナルは、非常にブロードなピークで観測されており、全体的に高磁場シフトしていた。一方、錯体 **2-4** と **2-5** のカンファースルホン酸のシグナルを比較してみると、錯体 **2-4** のシグナルの方がブロードなピークとして検出されおり、シフトしているピークが観測された。同様に (1*R*)-(-)-カンファースルホン酸亜鉛と DPTZ と錯体を合成しその錯体を NMR スペクトル測定すると 6 位のプロトンがほぼ同様の比率 1 : 3.5 で観測す

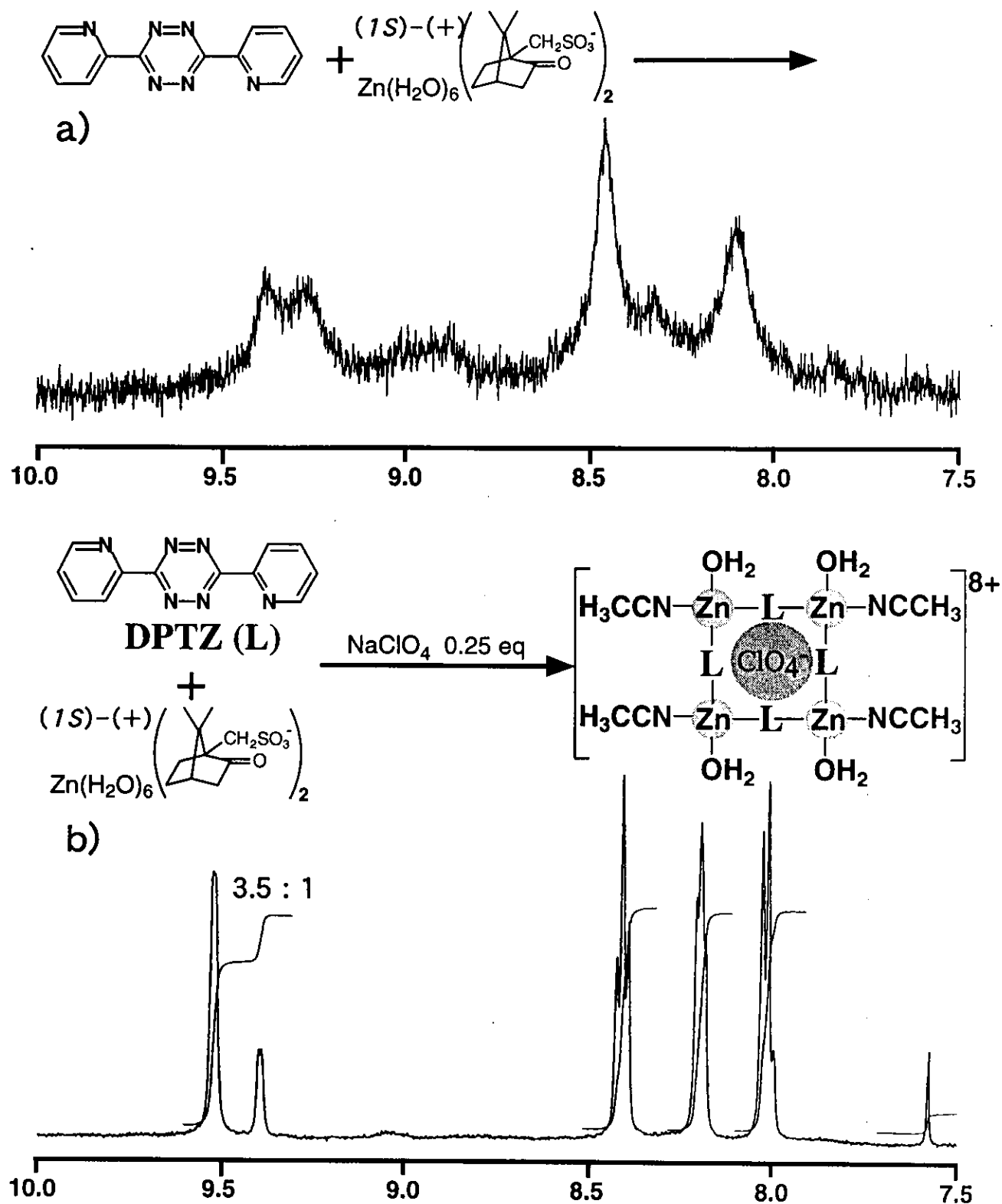


図2-17. (1S)-(+)-カンファースルホン酸亜鉛と DPTZ 錯体の NMR スペクトルの比較
 DPTZ に対して a) 過塩素酸ナトリウム 0 当量、b) 過塩素酸ナトリウム 0.25 当量
 測定条件：26 °C、重アセトニトリル、四核錯体として 2 mM

ることができた。また、ピークの比率の逆転は起こらなかった。次に、カンファースルホン酸亜鉛の光学活性体 (+) と (-) を 1 : 1 に混合したカンファースルホン酸亜鉛のラセミ化合物と DPTZ と過塩素酸ナトリウムで同様に錯体合成した。その NMR スペクトルは、錯体 **2-1** と類似したシンプルなおよび四本のシグナルを与えた。しかし、6 位のプロトンが **2-1** に比べブロードになっていた。DPTZ と錯体形成時のカンファースルホン酸のシグナルは、ブロードなシグナルのため、光学活性同士のも微妙な相互作用によるシフトを確認することはできなかった。これらの結果から光学活性なカンファースルホン酸イオンと光学活性な環状亜鉛 (II) 四核錯体が相互作用していると考えられる。

これらの結果をまとめると、このカンファースルホン酸亜鉛と DPTZ そして過塩素酸ナトリウムから合成された錯体 **2-4** は、環状亜鉛 (II) 四核構造 **2-1** と同様な ^1H NMR のスペクトルが得られたことから、四核構造を形成していることが示唆された。このとき過塩素酸イオンは、テンプレートとして働いていた。カンファースルホン酸の (+) 体か (-) 体の一方と環状錯体構造の *all* Δ 体、*all* Λ 体の一方のみが有効に相互作用することにより、6 位のプロトンに顕著に現れ 1 : 3.5 ~ 4 に分裂したものと考えられる。カンファースルホン酸の (+) 体と (-) 体を 1 : 1 に混ぜたラセミ化合物を用いた錯体は、6 位の ^1H NMR のシグナルが一本のシグナルとして観測された。このことは、カンファースルホン酸の (+) 体と相互作用した環状錯体構造のエナンチオマーの一方とカンファースルホン酸の (-) 体と残ったエナンチオマーとが相互作用した結果、この二つの相互作用したときの NMR のケミカルシフトが同一であったため見かけ上、四本のピークのみが観測されたためと考えられる。

2-6 参考文献

- 1) a) M. Fujita, J. Yazaki and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645. b) M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Okada and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1574. c) M. Fujita, S. Nagao, and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1649. d) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi and K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378, 469. e) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi and K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1535. f) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi and M. Fujita, *Nature*, **1999**, 398, 794.
- 2) a) P. J. Stang and V. Zhdankin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9808. b) P. J. Stang and D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4981. d) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito and A. M. Arif; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6273. e) P. J. Stang and K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1667. f) J. Mana, J. A. Whiteford and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8731. g) J. A. Whiteford, E. M. Rachlin and P. J. Stang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2524. h) J. Fan, J. A. White. B. Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang, and E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2741. H. M. Colqhoun, R. Fairman, P. Tootell, and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2651.
- 3) a) B. Olenyuk, J. A. Whiteford and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8221. b) P. J. Stang and B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502. c) P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman and R. D. Smith, *Organometallics*, **1997**, 16, 3094.
- 4) B. Olenyuk, P. Fechtenkotter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1707.
- 5) Y. Zhang, S. Wang, G. D. Enright and S. R. Breeze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9398.
- 6) J. Zyss (近藤高志訳)、季刊化学総説、**1992**、No. 15.
- 7) H. D. Flack, *Acta Cryst.*, **1983**, A39, 876.
- 8) 大橋祐二、有機合成化学協会誌、Vol. 58, No 4, **2000**.

第三章

2,5-Di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ)を用いた 集積型金属錯体の合成と構造

Two Types of One-Dimensional Structures of Ag^I Complexes with DPPZ
(DPPZ = 2,5-di-2-pyridyl-pyrazine)

Hiromasa Morishita, Kentaro Tanaka, Xian-He Bu, Motoo Shiro,
and Mitsuhiko Shionoya

To be submitted.

第三章 2,5-Di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ) を用いた集積型金属錯体の合成と構造

3-1 緒言

Bisbidentate 型の架橋配位子は、配位様式の異なる金属を組み合わせることにより様々な構造の構築や機能発現を可能とする。Balzani らや Stoeckli-Evans らは、bisbidentate 型架橋配位子である DPTZ と DPPZ でルテニウム二核錯体を合成し、金属間のエネルギー移動や電子移動、そして磁性に関する研究を行っている。またこれらの配位子は、 π 共役が伸びた構造をしており、金属間の電子導電性をあげることが期待でき、導電性ポリマーなどへ応用が期待される。我々は、第二章で述べたように、DPTZ を用いて不斉環状亜鉛四核錯体を定量的に合成し、さらに不斉が自然分晶することを明らかにした。我々は、引き続き、他の遷移金属イオンについて検討したが、DPTZ は、ルイス酸性の強い遷移金属イオンに結合すると、配位子の中央

のテトラジン環が加溶媒分解を受け、配位子が構造変換してしまうことが明らかとなった (図 3-1)。そこで、この問題を回避するために、テトラジン環の二つの窒素原子を炭素原子に置き換えたピラジン環に変えて、すなわち DPPZ 錯体を合成することにした。Neels と Stoeckli-Evans らはすでに、配位子 DPPZ を用いて、鉄 (II)、マンガン (II)、銅 (II)、亜鉛 (II) そしてカドミウム (II) との錯体を形成し、それらの結晶構造を明らかにし、磁性やその他の諸物性について報告している¹⁾。また、それらは、二核錯体のみならず平面性一次元ポリマーや一次元ポリマーを架橋した三次元ネットワークポリマー構造も見いだされている。この章では、DPPZ と銀 (I) イオンとの錯体形成反応を行い、対アニオンの違いにより構造の異なる

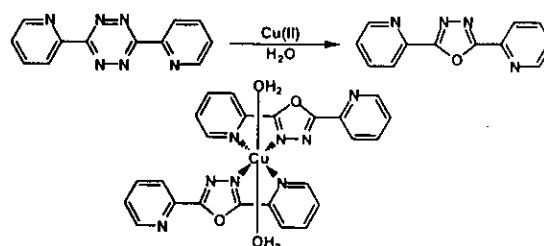
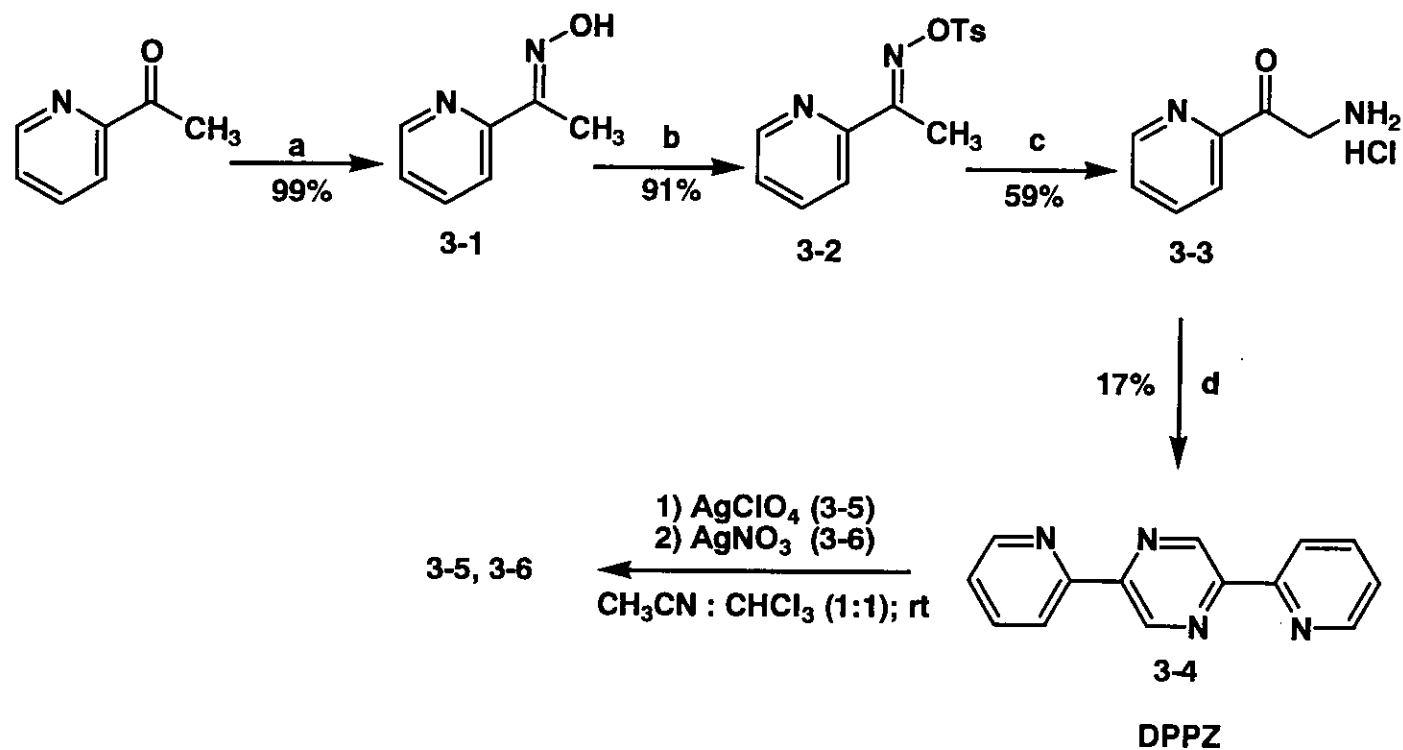


図 3-1. DPTZ の加溶媒分解

換えたピラジン環に変えて、すなわち DPPZ 錯体を合成することにした。Neels と Stoeckli-Evans らはすでに、配位子 DPPZ を用いて、鉄 (II)、マンガン (II)、銅 (II)、亜鉛 (II) そしてカドミウム (II) との錯体を形成し、それらの結晶構造を明らかにし、磁性やその他の諸物性について報告している¹⁾。また、それらは、二核錯体のみならず平面性一次元ポリマーや一次元ポリマーを架橋した三次元ネットワークポリマー構造も見いだされている。この章では、DPPZ と銀 (I) イオンとの錯体形成反応を行い、対アニオンの違いにより構造の異なる

一次元ポリマー構造が得られることをX線構造解析により明らかにした。宗像らは、様々な芳香族化合物と過塩素酸銀により、様々な集積型一次元ポリマー錯体を合成し、構造について明らかにしている²⁾。このような銀(I)の一次元ポリマー錯体は、電子受容体として金属イオン、電子供与体として芳香族の π 電子そして電子リッチな対アニオンが共存しており、錯体形成により π 共役系が伸張することから電子移動媒体として考えられ、導電性ポリマーや半導体ポリマーなどの電子機能材料などへの応用が期待できる。銀(I)イオンの配列様式により導電性などへの物性がどのように影響を受けるか検討している。

Scheme 1



試薬と条件 : a) 塩化ヒドロキシアニモニウム, 酢酸ナトリウム三水和物, メタノール, 還流, 99 %
 ; b) TsCl, ピリジン, 91% ; c) カリウムメトキサイド 30% メタノール溶液, THF, 59% ; d)
 1) 水酸化ナトリウム水溶液, 2) 空気酸化, クロロホルム, 92%.

- 3-2 実験の部
- 3-2-1 配位子 DPPZ の合成

Experimental Section

Methods and Materials.

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer. In NMR descriptions, s = singlet, d = doublet, dd = double of doublets, ddd = double of doublets of doublets. All melting points were determined on Yanako MP-500D with out correction. Reactions were monitored by thin-layer chromatography (Merck TLC aluminum sheets Kieselgel 60 F₂₅₄, No. 105554, 25 DC-Alufolien). Unless otherwise noted, column chromatography was carried out using Wakogel C-300 (45 ~ 75 μm, 75% up).

Reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification, unless otherwise noted. Anhydrate pyridine, anhydrate tetrahydrofuran, ethanol (Wako S. G., 99+%), methanol (Wako 1st G., 99+%), diethyl ether (Wako 1st G., 99+%) and dichloromethane (Wako S. G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 2-Acetylpyridine (TCI-EP, 99+%) was purchased from Tokyo Kasei Co., Ltd. Hydroxylammonium chloride (Wako S. G., 99+%), sodium acetate trihydrate (Wako S. G., 99+%), *p*-toluenesulfonyl chloride (Wako S. G., 99+%) and 30 % potassium methoxide (Wako S. G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Synthesis of 2-acetylpyridineoxime³⁾ (3-1)

2-Acetylpyridine (7.70 g, 63.5 mmol), hydroxylammonium chloride (4.89 g, 69.9 mmol) and sodium acetate trihydrate (9.50 g, 69.9 mmol) in MeOH (34 mL) was heated at reflux for 30 min. After cooling down, colorless precipitate (NaCl) was removed by

filtration. The filtrate was evaporated and dried in vacuo. Recrystallization of the residue from diethyl ether afforded 8.60 g (99 % yield) of 2-acetylpyridineoxime. m.p. 121.0 ~ 122.5 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS/ CDCl₃). For **3-1**; δ: 2.42 (3H, s, CH₃), 7.23 (1H, ddd, *J* = 1.1, 4.9, 7.5 Hz), 7.60 (1H, ddd, *J* = 1.7, 7.7, 7.7 Hz), 7.84 (1H, pseudo-d, *J* = 7.9 Hz), 8.64 (1H, pseudo-d, *J* = 4.1 Hz), 9.27 (1H, s, OH).

Synthesis of *O-p*-toluenesulfonyl-2-acetylpyridineoxime⁴⁾ (**3-2**)

p-Toluenesulfonyl chloride (8.30 g, 43.5 mmol) was added to a solution of 2-acetylpyridineoxime (5.40 g, 39.7 mmol) in pyridine (10 mL) at 0 °C and the reaction mixture was stirred for 2 h. The mixture was poured into ice and water (500 mL) and stirred at 0 °C overnight. The resulting colorless precipitate was collected and washed with water. Recrystallization from methanol - H₂O (2 : 3, 500 mL) afforded 10.50 g of **3-2** (91 %) as colorless crystals. m.p. 83.0 - 84.3 °C, ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS/ CDCl₃). For **3-2**; δ: 2.45 (6H, s, CH₃ × 2), 7.32 (1H, ddd, *J* = 0.9, 4.8, 7.4 Hz), 7.36 (2H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.69 (1H, ddd, *J* = 1.7, 7.8, 7.8 Hz), 7.81 (1H, d, *J* = 7.9 Hz), 7.93 (2H, d, *J* = 8.3 Hz), 8.60 (1H, d, *J* = 4.7 Hz).

Synthesis of 2-(α -aminoacetyl) pyridine hydrochloride⁵⁾ (**3-3**)

A solution of 30 % potassium methoxide (0.51 g, 7.36 mmol) in MeOH (1.72 mL) was added dropwise over 10 min. to a solution of **3-2** (1.86 g, 6.4 mmol) in THF (20 mL) at 0 °C under argon. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 30 min and the temperature was gradually raised and further stirred at room temperature for 2 h. A colorless precipitate of potassium *p*-toluenesulfonate was removed by filtration. Diethyl ether (80 mL) was added to remain the potassium salt by precipitation. The filtrate was extracted three times with 1 M - hydrochloric acid (100 mL) aqueous solution, and the combined extract was evaporated to dryness at 30 °C under reduced

pressure. The residue was reprecipitated from MeOH - AcOEt (1 : 8) to afford **3-3** as colorless powder (655 mg, 59 %). m.p. 174.0 - 176.4 °C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS/ DMSO-*d*₆). For **3-3**; δ: 4.61 (2H, dd, *J* = 5.6, 11.3 Hz, CH₂), 7.77 (1H, ddd, *J* = 1.8, 4.9, 7.0 Hz), 8.06 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 8.09 (1H, ddd, *J* = 1.6, 7.5, 7.5 Hz), 8.43 (3H, s, br, NH₃), 8.78 (1H, d, *J* = 4.7 Hz).

Synthesis of 2,5-di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ)^{1-a)}(**3-4**)

To a solution **3-3** (1.83 g, 10.77 mmol) in distilled water (4.8 mL) was added a 4 M NaOH aqueous solution (2.7 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 28 h. A red precipitate appeared was collected and washed with distilled water and dried in vacuo. A red powder was dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL) and stirred for 2 days at room temperature. Ethanol (20 mL) was added to the solution to obtain **3-4** as yellow crystal (215 mg, 17 %). m.p. 227.9 - 228.1 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS/ CDCl₃). For **3-4**; δ: 7.38 (1H, ddd, *J* = 1.1, 4.8, 7.5 Hz, 3), 7.87 (1H, ddd, *J* = 1.8, 7.7, 7.7 Hz), 8.45 (1H, pseudo-d, *J* = 8.0 Hz), 8.75 (1H, pseudo-d, *J* = 5.1 Hz), 9.66 (1H, s).

3-2-2 錯体の合成

Methods and Materials.

Anhydrous acetonitrile and chloroform (Wako 1st G., 99+%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Silver perchlorate (Wako, 90 %) was purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Synthesis of [Ag(DPPZ)ClO₄]_n (3-5)

DPPZ (23 mg, 0.1 mmol) dissolved in CHCl₃ (5 mL) was added to a solution of AgClO₄ (21 mg, 0.1 mmol) dissolved in CH₃CN (5 mL) at room temperature. Yellow crystals obtained after 36 h were collected and dried in vacuo. Yield: 42 mg (96 %).

Synthesis of [Ag (DPPZ)NO₃]_n (3-6)

DPPZ (23 mg, 0.1 mmol) dissolved in CHCl₃ (5 mL) was added to a solution of AgNO₃ (17 mg, 0.1 mmol) in CH₃CN (5 mL) at room temperature. Yellow crystals were obtained after 36 h were collected and dried in vacuo. Yield: 25 mg (63 %).

X-ray data collection and structure solution for compounds (3-5) and (3-6).

A yellow prismatic crystal having approximate dimensions of 0.10 × 0.08 × 0.05 mm (3-5), and 0.30 × 0.10 × 0.05 mm (3-6) were transferred to a drop of paraffin oil and mounted in a small loop, which was then flash cooled in a cold gas stream. All measurements were made on a Rigaku RAXIS-RAPID Imaging Plate diffractometer with graphite monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) (3-5) and (3-6). The data were collected at $-160 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (3-5) and $-150 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (3-6) to a maximum 2θ value of 55.0 ° (3-5) and 54.9 ° (3-6). 44 images in total, corresponding to 220.0 ° oscillation angle, were collected with two different goniometer settings. Exposure

time was 2.00 minutes per degree. The camera radius was 127.40 mm. Readout was performed in the 0.100 mm pixel mode. Data were processed by the PROCESS-AUTO program package. A linear absorption coefficient, μ , for Mo-K α radiation was 16.4 cm⁻¹ (3-5) and 14.9 cm⁻¹ (3-6). A symmetry-related absorption correction using the program ABSCOR was applied which resulted in transmission factors ranging from 0.63 to 0.92 (3-5) and 0.63 to 0.93 (3-6).

表 3-1. 銀 (I) 錯体 3-5 と 3-6 の結晶学的データ

	3-5	3-6
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₄ ClAg	C ₁₄ H ₁₀ N ₅ O ₃ Ag
Formula weight	441.58	404.13
Crystal color, habit	yellow, prismatic	yellow, prismatic
Crystal dimensions (mm)	0.10 × 0.08 × 0.05	0.30 × 0.10 × 0.05
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	C2/c	$\bar{P}1$
Z	4	2
Lattice Parameters	a = 11.845(1) Å b = 17.183(2) Å c = 7.4478(2) Å β = 110.670(2) ° V = 1418.2(2) Å ³	a = 7.3826(6) Å b = 12.7124(3) Å c = 7.3750(6) Å α = 95.565(2) ° β = 91.182(7) ° γ = 95.836(3) ° V = 684.99(8) Å ³
D _{calc} (g/cm ³)	2.068	1.959
F ₀₀₀	872.00	400.00
μ(MoKα)(cm ⁻¹)	16.35	14.92
MoKα	λ = 0.71069 Å	λ = 0.71069 Å
Temp (°C)	-160.0	-150.0
Residuals: R; R _w ^{b,c}	0.061; 0.095	0.068; 0.093
Residuals: R ₁ ^a	0.035	0.037

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum \omega(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

$$^c R = \sum (F_o^2 - F_c^2) / \sum F_o^2$$

表 3-2. 錯体 3-5 と 3-6 の銀イオンに関する結合距離 (Å) と結合角 (°)

一次元ポリマー金属錯体 3-5			
Ag(1)—N(1)	2.303(3)	N(1)—Ag(1)—N(1*)	120.9(1)
Ag(1)—N(1*)	2.303(3)	N(1)—Ag(1)—N(2)	71.87(9)
Ag(1)—N(2)	2.369(3)	N(1)—Ag(1)—N(2*)	156.5(1)
Ag(1)—N(2*)	2.369(3)	N(1*)—Ag(1)—N(2)	156.5(1)
		N(1*)—Ag(1)—N(2*)	71.87(9)
		N(2)—Ag(1)—N(2*)	104.3(1)
一次元ポリマー金属錯体 3-6			
Ag(1)—N(1)	2.301(3)	N(1)—Ag(1)—N(2)	69.34(10)
Ag(1)—N(2)	2.464(3)	N(1)—Ag(1)—N(3)	143.89(9)
Ag(1)—N(3)	2.301(3)	N(1)—Ag(1)—N(4)	110.11(9)
Ag(1)—N(4)	2.465(3)	N(2)—Ag(1)—N(3)	110.18(9)
Ag(1)—O(1)	2.701(4)	N(2)—Ag(1)—N(4)	178.70(9)
Ag(1)—O(2)	2.698(4)	N(3)—Ag(1)—N(4)	69.51(9)
		O(1)—Ag(1)—O(2)	45.83

3-3 結果と考察

DPPZ と過塩素酸銀 (I) および硝酸銀 (I) から得られた錯体 **3-5** と **3-6** は、クロロホルム-アセトニトリルの混合溶媒から黄色のプリズム晶として 96 % および 63 % の収率で得ることができた。これらの結晶は、乾燥しても結晶面が壊れることなく単離することができ、光に対しても安定であった。これらポリマー錯体は、ほとんどの溶媒（例えば、DMSO、DMF、水、メタノール、クロロホルムなど）に対して溶解しなかった。

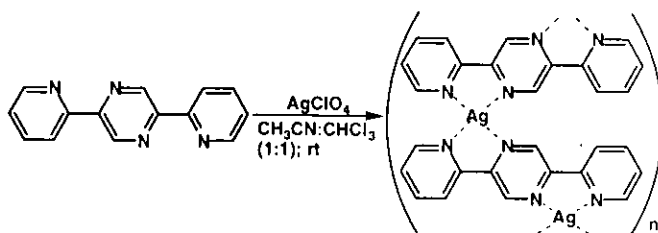
X線構造解析の結果、錯体 **3-5** および **3-6** は、一次元ポリマー構造をしていた。この二つの一次元ポリマー構造を銀イオンの配列の仕方に注目して比較すると、**3-5** は、 $[\text{Ag}(\text{DPPZ})\text{ClO}_4]$ を単位として、銀の配位構造は歪んだ平面四配位型構造をしており、配位子は、二つの銀イオンを架橋し、中央のピラジン環をはさんで銀がジグザグになる

ように配列していた (図 3-3)。

配位子と銀イオンはほぼ平面上

に伸張して一次元ポリマーの構

造を形成していた。一方、**3-6**

錯体 **3-5** のスキーム

では、 $[\text{Ag}(\text{DPPZ})\text{NO}_3]$ を単位とし、銀のイオンは、二つの DPPZ 配位子と硝酸イオンがキレート型で配位し、歪んだ六配位八面体型構造をとっていた。ポリマー錯体の銀に配位している配位子の絶対配置は、 Λ 体と Δ 体の二つが存在し、 Λ 体と Δ 体が交互に並び銀イオンが直線状に延びたポリマー構造であった

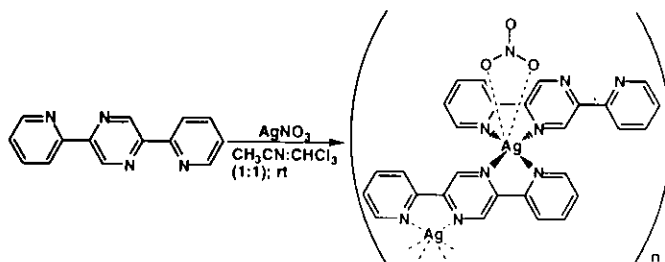
(図 3-5)。配位子 DPPZ は、

若干ねじれた構造をしており、

3-5 では両端のピリジン環と中

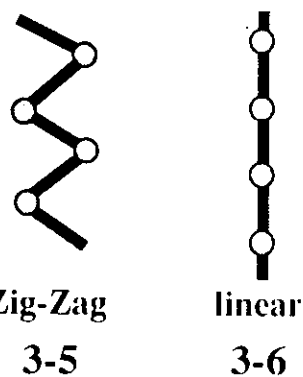
央のピラジン環の二面角は、

約 17° であり、**3-6** の二面角

錯体 **3-6** のスキーム

は、約 $8 \sim 9^\circ$ の角度を持っており、**3-6** の方が配位子の平面性が高いことが分かった。それに比べ、金属が配位していない時の配位子の二面角は 7.8° であった²⁾。**3-5** の銀とピリジン環の窒素の距離は、 2.303 \AA で、そしてピラジン環の窒素との距離は、 2.369 \AA であり、**3-6** では、それぞれ 2.301 \AA と 2.464 \AA であった。六配位である **3-6** の方が銀とピラジン環の距離が若干長いことが分かった。**3-6** では、硝酸イオンがキレートして配位していることから銀イオンと硝酸の酸素原子の距離は、それぞれ 2.701 \AA と 2.698 \AA であり、この二つの酸素原子と銀の結合角度は、 45.8° であった。銀イオンの周りの結合角を比較すると、**3-5** での対角線上に並んだピリジン環の窒素、銀そしてピラジン環の窒素の角度は、 156.5° であり、対角線上に並んだもう一方の角度も同じ値であった。**3-6** では、 178.7° と 143.9° であった。**3-5** と **3-6** の銀原子の金属間距離は、約 7.4 \AA で同じであった。**3-5** と **3-6** の結晶のパッキングを見ると(図 3-4, 3-6)、各々のポリマー鎖のピリジン環が重なり合っていて、面間距離の平均値は約 3.7 \AA 、約 3.8 \AA であった。

以上のことをまとめると、この二つの銀錯体 **3-5** と **3-6** は、銀イオンの並び方に大きな特徴が見られる。**3-5** の錯体では、銀イオンがジグザグに並んだ構造をしているのに対して、**3-6** では、直線状に並んだ構造をしている(図 3-2)。またこのような構造の違いは、



同じ一価の銀でありながら配位数が異なることにより生じたと考えられる。また、**3-5** の DPPZ と **3-6** の

図 3-2. 一次元ポリマーの模式図

DPPZ のそれぞれのピリジン環とピラジン環の二面角にも反映され、前者では 17° で後者は $8 \sim 9^\circ$ であり DPPZ が配位していないときと同様の角度であった。このように平面性が高くなることにより共役系が広がり π 電子の移動性が増すと考えられる。この二つの構造の違いが、物性にどのように反映されるか興味を持たれ、現在二つのポリマー金属錯体の導電性について検討中である。

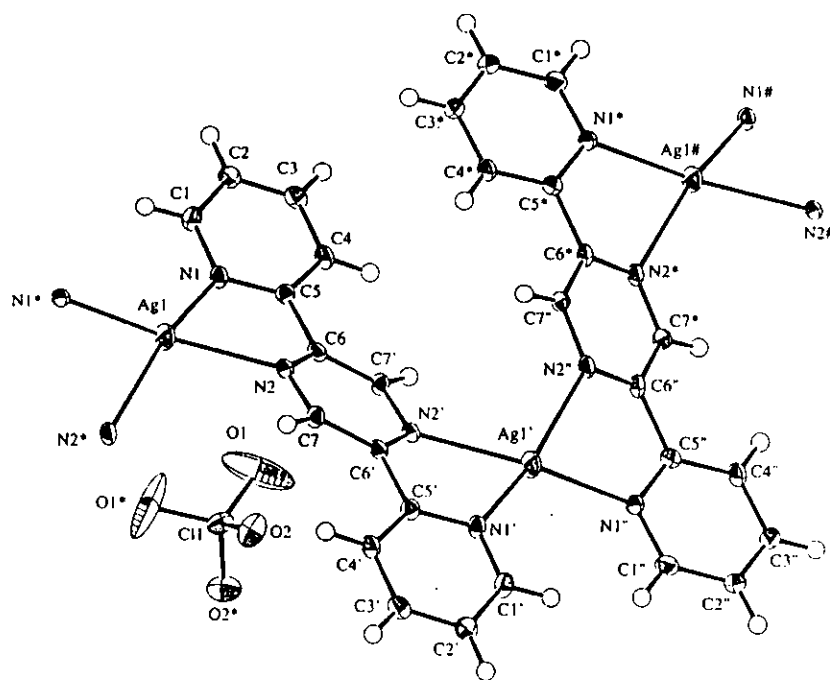


図 3-3. $[Ag(DPPZ)ClO_4]_n$ ORTEP 図

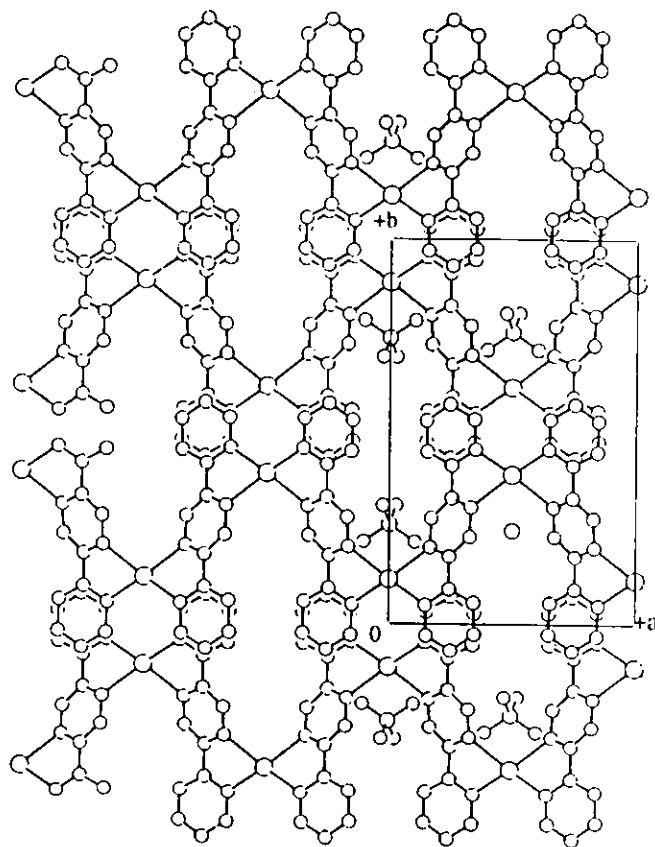


図 3-4. $[Ag(DPPZ)ClO_4]_n$ のパッキング図

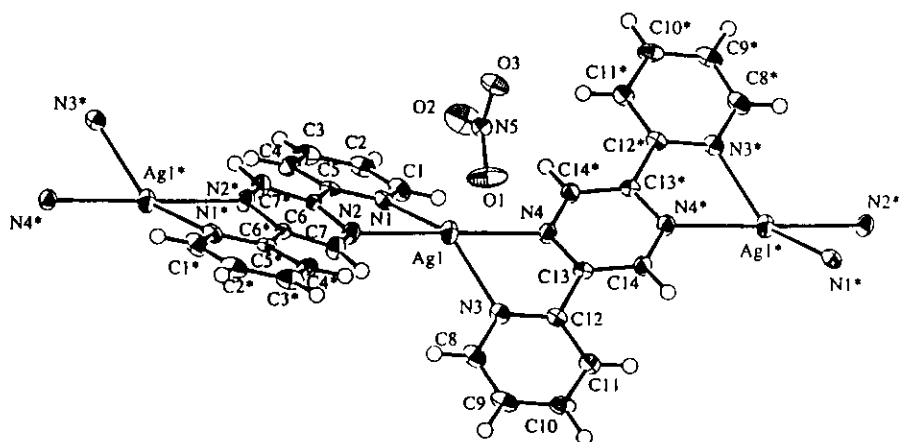


Figure 4-5. $[\text{Ag}(\text{DPPZ})\text{NO}_3]_n$ の ORTEP 図

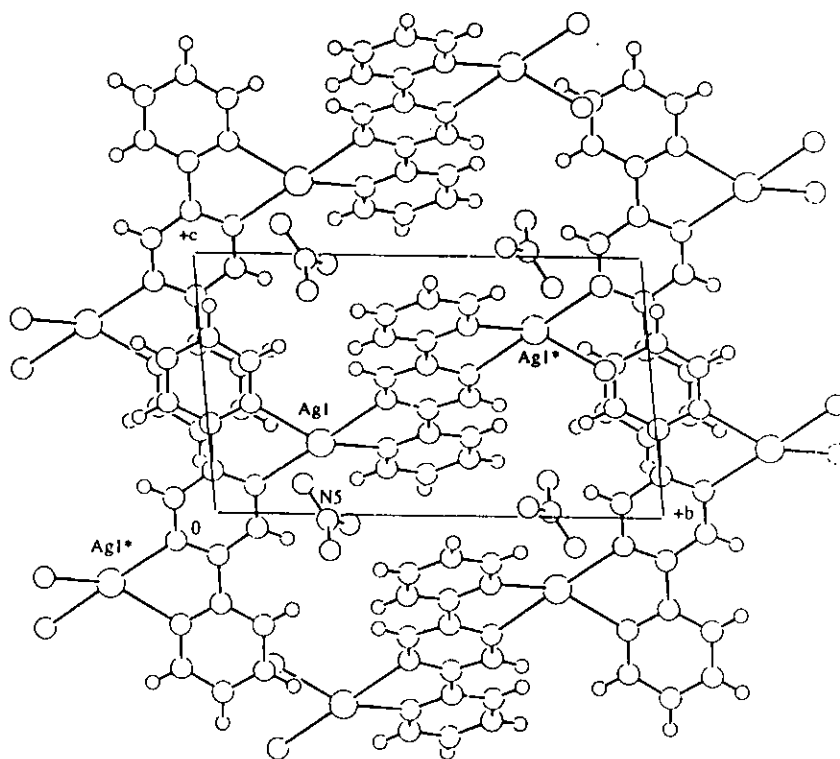


Figure 4-6. $[\text{Ag}(\text{DPPZ})\text{NO}_3]_n$ のパッキング図

3-4 参考文献

- 1) a) A. Neels and H. Stoeckli-Evans, *Chimia.*, **1993**, 47, 198. b) A. Hassner and F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2869.
- 2) a) M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G. L. Ning, and T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8610. b) M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, and N. Macno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4968.
- 3) P. Oxley and W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1514.
- 4) G. R. Clemo, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 753.
- 5) a) G. R. Clemo, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 753. b) H. O. House and W. F. Berkowitz, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 307.

第四章

結 論

第四章 結論

分子設計された有機配位子と金属イオンを用いた集積型金属錯体は、数多く報告されている。その中でも、不斉を持たない分子が、自発的に集積することにより新たな不斉を発現する現象は、生命体への化学進化における不斉の発生を考える上でも興味深い。また、新しい機能や機能材料の物性を持つ集積型錯体は、様々な分野での応用が期待される。

我々は、bisbidentate 型配位子 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) と過塩素酸亜鉛 (II) を用い、定量的に環状亜鉛 (II) 四核錯体を合成することに成功し、その錯体が自然分晶することを明らかにした。また、DPTZ と同様に対称性の高い bisbidentate 型配位子 2,5-di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ) と過塩素酸銀 (I) と硝酸銀 (I) を用いて、それぞれ構造の異なる一次元ポリマーを合成し、構造解析した。

第二章では、3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTZ) と過塩素酸亜鉛 (II) を用いて、不斉環状亜鉛 (II) 四核錯体を定量的に合成することに成功し、その結晶は、X線構造解析により自然分晶していることがわかった。溶液中の挙動としては、アセトニトリル溶液中のこの錯体は、結晶構造と同様に環状四核構造として存在していることがわかった。溶液中では、*all* Λ 体と *all* Δ 体の 1:1 の混合物であり、光学活性は不活性であった。溶媒の効果として、メタノール溶液中では、四核構造が壊れポリマー構造へと変化することが示唆された。また変化した構造は、メタノールを除去することにより再び四核構造を形成することがわかった。光学活性なカンファースルホン酸亜鉛と DPTZ で錯体を形成したときには、様々な構造が生成していることが示唆されたが、過塩素酸イオンを加えると構造が収束することが分かった。このことから過塩素酸イオンがテンプレートとして働いていることが示唆された。また、X線構造解析から四核構造の内孔には、過塩素酸イオンが捕り込まれており、このことから四核構

造を形成するためにテンプレートとして重要な働きをしていた。光学活性なカンファースルホン酸亜鉛を用いることにより、環状亜鉛四核錯体の *all* Λ 型 *all* Δ 型の比を 3.5 : 1 の比率で偏ったことが分かった。しかし、現在のところその詳細な構造について不明であり、この錯体の結晶を造り、X線結晶構造解析を待たねばならない。

第三章として、2,5-di-2-pyridyl-pyrazine (DPPZ) と過塩素酸銀 (I) と硝酸銀 (I) を用いて、構造の異なる 2 種の一次元ポリマーが得られ、結晶構造を明らかにした。過塩素酸銀を用いたポリマー錯体は、銀イオンがジグザグに並んだ構造をとり、これとは対照的に、硝酸銀を用いた場合は、銀イオンが直線状に並んでいた。この構造の違いは、銀イオンと対アニオンの親和性の違いにより、それぞれ配位構造 (数) が異なると考えられた。現在、この二つの金属錯体ポリマーの導電性について検討中である。

本研究では、対称性が高い bisbidentate 型配位子と金属イオンにより、定量的に、不斉な集積型金属四核錯体を構築し、しかも自然分晶することを見出した。このような現象を一般化できれば、集積型超分子システムの新しい構築法を提供することになると期待できる。自然分晶した結晶は、光学的非線形材料としての応用にも興味を持たれる。また、架橋型配位子と金属イオンから金属ポリマー錯体を合成し、対アニオンと金属イオンの親和性をコントロールすることにより配位構造、さらには、集積型構造をコントロールすることができた。このようなポリマー錯体は、電子機能材料などの応用が期待され、構造の違いが物性に及ぼす影響について興味を持たれる。

発表論文

1. A Spontaneously Resolved Chiral Molecular Box: A Cyclic Tetranuclear Zn^{II} Complex with DPTZ (DPTZ = 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine)
Xian-He Bu, Hiromasa Morishita, Kentaro Tanaka, Kumar Biradha, Sanae Furusho, and Mitsuhiko Shionoya
Chem. Commun., **2000**, 11, 971-972.
2. Two Types of One-Dimensional Structures of Ag^I Complexes with DPPZ (DPPZ = 2,5-di-2-pyridyl-pyrazine)
Hiromasa Morishita, Kentaro Tanaka, Xian-He Bu, Motoo Shiro, and Mitsuhiko Shionoya
To be submitted.

参考論文

1. Metal-Assisted Formation of Artificial Nucleic Acids
Akihiko Hatano, Hiromasa Morishita, Kentaro Tanaka, and Mitsuhiko Shionoya
Nucleic Acids Symp. Ser., **1998**, 39, 171-172.
2. Enantiomeric Bleomycin Model Compounds Bearing Long Alkyl-Chain
Kazuo Shinozuka, Hiromasa Morishita, Tsutomu Yamazaki, Yukio Sugiura, and Hiroaki Sawai
Tetrahedron Lett., **1991**, 32, 6869-6872.

学会発表

1. 「金属キレート能と水素結合能を有する超分子サブユニットの合成」
森下泰全、田中健太郎、塩谷光彦、日本化学会第 74 回春季年会、京都、1998 年 3 月
2. 「ジピリジルベンゼン誘導体を配位子とした集積型金属錯体の合成」
森下泰全、田中健太郎、塩谷光彦、第 49 回錯体化学討論会、札幌、1999 年 9 月
3. 「自然分晶する不斉環状亜鉛四核錯体」
森下泰全、Bu, Xian-He、田中健太郎、Biradha, Kumar、古荘早苗、塩谷光彦、
日本化学会、第 76 回春季年会、千葉、2000 年 3 月
4. 「Dipyridyltetrazine および Dipyridylpyrazine を用いた集積型金属錯体の合成と構造」
森下泰全、Bu, Xian-He、田中健太郎、Biradha, Kumar、古荘早苗、城始勇、塩谷光彦、
第 50 回錯体化学討論会、草津、2000 年 9 月
5. 「Dipyridyltetrazine を用いた集積型金属錯体の合成と構造」
森下泰全、Bu, Xian-He、田中健太郎、Biradha, Kumar、古荘早苗、城始勇、塩谷光彦、
錯体化学討論会第 50 回記念国際シンポジウム、草津、2000 年 9 月

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始熱心な御指導、御鞭撻をしていただきました現東京大学大学院・理学系研究科 教授 塩谷光彦先生（前 総合研究大学院大学および岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所 教授）に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、終始有益な御指導、御助言をしていただきました現南開大学 教授 Xian-He Bu 先生（前 岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所 客員教授）に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、終始熱心な御指導、御助言をしていただきました現東京大学大学院・理学系研究科 助手 田中健太郎先生（前 岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所 助手）に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、3年間共に過ごし、多くの御助言、御協力して頂いた幡野明彦氏、茂森一輝氏に深く感謝します。

X線構造解析をしていただきました現名古屋大学 博士研究員 Kumar Biradha 博士（前 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 博士研究員）に心より厚く御礼申し上げます。

X線構造解析をしていただきました理学電機（株）X線研究所 城始勇博士に心より厚く御礼申し上げます。

質量分析をしていただきましたジャスコインタナショナル株式会社 第二事業部 古荘早苗先生に心より厚く御礼申し上げます。

また、分子科学研究所錯体実験施設の方々、塩谷研究室の方々にも御指導、御協力を戴き、深く感謝いたします。

最後に、この研究を進めるにあたり深い理解を示し支援してくれた妻 慕子に、この場を借りて感謝の意を表します。