

光学活性四面体型 $M(O-N)_2$ 共晶型錯体 ($M = Co, Zn$)の構造解析

日大生産工(院) ○石川 貴大

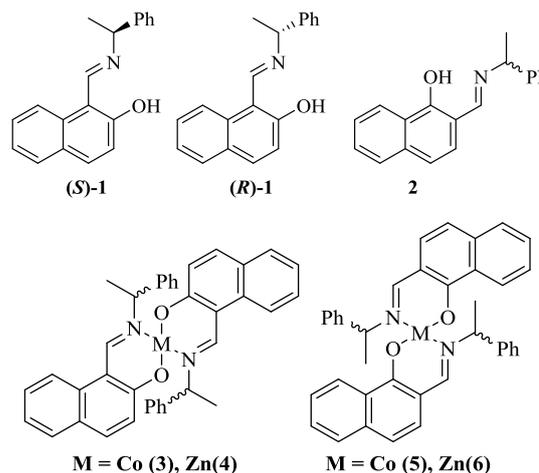
日大生産工 津野 孝 レーゲンブルグ大 ヘンリ ブルナー

1. 緒言

光学活性平面構造 $[M(O-N)_2]$ ($M = Pt, Pd, Ni, O-N = 1-[[[(1S \text{ or } 1R)\text{-Phenylethyl}]\text{imino}]\text{methyl}]-2\text{-naphthanol}$)錯体は $O-N$ 配位子がボウル型構造をとり、いずれも同一の $P2_12_12$ の空間群を有していた。これらを 1:1 のモル比率で結晶化をしたところ $(S,S)\text{-[Pt}(O-N)_2]/(S,S)\text{-[Pd}(O-N)_2]$, $(S,S)\text{-[Pt}(O-N)]/(S,S)\text{-[Ni}(O-N)_2]$, $(S,S)\text{-[Pd}(O-N)_2]/(S,S)\text{-[Ni}(O-N)_2]$ では単結晶と同じ空間群とほぼ同一の格子パラメータを有した共結晶を与えた。一方, $(S,S)\text{-[Pd}(O-N)_2]/(R,R)\text{-[Pt}(O-N)_2]$, $(R,R)\text{-[Pd}(O-N)_2]/(S,S)\text{-[Pt}(O-N)_2]$ の混合系からは, それら錯体がステップ型でラセミ様対称位置に配置したキラル空間群 $P2_1$ の共結晶を与えた¹⁾。Popowski ら²⁾は異種金属のラセミ様錯体の準結晶がエナンチオ選択性の高い触媒や多孔質物質として応用できると考察し, bis(bipyridine)bipyrrolidine を配位子とする $A4A2/A4A2$ -八面体 $Zn(II), Fe(II), Cd(II)$ 錯体の共結晶に関し報告している。これら錯体はどれも C_2 対称軸を有していたため 1:1 モル比で混合, 結晶化を行うと, 容易に共結晶を生成することを見出した²⁾。この様に光学活性錯体の共結晶の構造解析は, 触媒, 超分子, 機能材料の分野において極めて興味深い研究対象である。

今回, 光学活性四面体 $[M(O-N)_2]$ ($M = Co, Zn$)共晶錯体 (Scheme 1)の作製および構造解析について報告し, また 2-[[[(1S or 1R)-Phenylethyl]imino]methyl]-1-naphthanol (**2**)を配位子

とした錯体(**5, 6**: Scheme 1)の共結晶についても報告する。



Scheme 1

2. 実験方法

(S,S or R,R)-Bis[1-[(1-phenylethyl)imino]methyl-2-naphthalenolato-*N,O*]cobalt(II)の合成(3): (*S* or *R*)-**1** (1.01 mmol)と KO^tBu (1.10 mmol)をシュレンク管に入れ窒素置換し, メタノールを加えて室温で1時間攪拌した。続いて $CoCl_2$ (0.5 mmol)を加えてさらに 16 時間攪拌した。溶液をセライトろ過した後, 残分を dichloromethane で溶解させた。次に, hexane を加え, 室温で放置することで, 赤色結晶(*S,S* or *R,R*)-**3** を得た (58%)。

(S,S or R,R)-Bis[1-[(1-phenylethyl)imino]methyl-2-naphthalenolato-*N,O*]zinc(II)の合成(4): (*S* or *R*)-**1** (1.01 mmol)と KO^tBu (1.10 mmol)を

Structure Analysis of Optically-Active-Tetrahedral $M(O-N)_2$ ($M = Co, Zn$) Complexes in Co-crystals

Takahiro ISHIKAWA, Takashi TSUNO, and Henri BRUNNER

シュレンク管に入れ窒素置換し、メタノールを加えて室温で 1 時間攪拌した後、 ZnCl_2 (0.5 mmol)を加えてさらに 16 時間攪拌した。溶液をセライトろ過した後、残分を dichloromethane で溶解させた。次に、hexane を加え、室温で放置することで、黄色結晶(*S,S* or *R,R*)-**4**を得た (50%)。

(*S,S* or *R,R*)-Bis[2-[(1-phenylethyl)imino]methyl-1-naphthalenolato-*N,O*]cobalt(II)(5**), zinc(II)(**6**)の合成:** 配位子(*S* or *R*)-**2** (1.01 mmol)に変え、**3** または **4** の合成に従い **5** および **6** を調製した; **5**: 58%, **6**: 67%。

3. 結果・考察

(*S,S*)-**3** と (*S,S*)-**4** を 1:1 のモル比率で混合させ hexane/dichloromethane 系で結晶させ、析出した結晶を X 線構造解析した。金属のウエイトを Co と Zn を 0.5 とすることで最適化され、晶系は orthorhombic, $P2_1$ として解析された(**Fig. 1**)。また副生成物として黒色の結晶が析出した。この結晶は、X 線構造解析によって (*S,S,S*)-Co(*O-N*)₃ であることが分かった。共結晶中に存在する錯体の物質質量比は、UV-vis および CD スペクトルから見積もり、その比は (*S,S*)-**3**: (*S,S*)-**4** = 1 : 1 であった。ラセミ配位子を用いて、**3** または **4** を調製した際、ラセミ体と *meso* 体を生成することから、それらの単離は困難を要する。しかし、鏡像体関係にある、

(*S,S*)-**3**, (*R,R*)-**3** および(*S,S*)-**4**, (*R,R*)-**4** をそれぞれ合成できたことから、これら鏡像体を混合し、ラセミ結晶の調製を行った。その結果、*rac*-**3** では triclinic, 空間群 $P\bar{1}$ とする結晶を得た (**Fig. 2**)。一方、(*S,S*)-**4** と(*R,R*)-**4** の混合系からは、ブロック状と針状の二種類の結晶の生成を確認した。それらの結晶に対し X 線構造解析を行ったところ、ブロック結晶は(*S,S*)-**4** と (*R,R*)-**4** の双晶(monoclinic, $P2_1$)であった (**Fig. 3**, left)。一方、針状結晶は、*meso* 体(orthorhombic, $Pc2_1b$)として解析された(**Fig. 3**, right)。この結果は、(*S,S*)/(*R,R*)-**4** が再結晶を行っている溶液

中で、配位子が解離し再配位していることを示唆する。更に、(*S,S*)-**3** と (*S,S*)-**4** との共結晶の副生成物として得られた(*S,S,S*)-Co(*O-N*)₃ は、(*S,S*)-**4** から解離した配位子と、(*S,S*)-**3** の一部が酸化したものから誘導されたものと考察した。

講演会では、更に **5** および **6** の共結晶の結果について報告する。

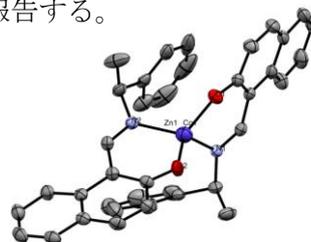


Fig. 1. Molecular structure of the co-crystal of (*S,S*)-**3** and (*S,S*)-**4**: $P2_1$, $a=11.2832$, $b=9.3445$, $c=16.2423$ Å, $\beta=103.056^\circ$.

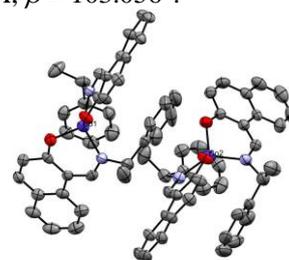


Fig. 2. Molecular structure of *rac*-**3**: $P\bar{1}$, $a=9.2775$, $b=17.0856$, $c=19.0728$ Å. $\alpha=87.362$, $\beta=82.572$, $\gamma=89.861^\circ$.

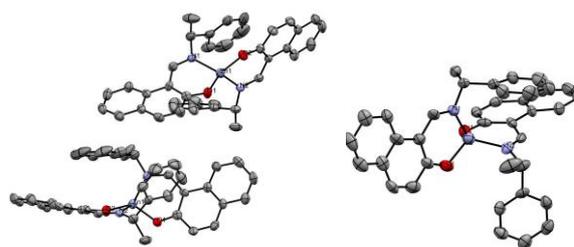


Fig. 3. Molecular structures of the twin crystal of (*S,S*)/(*R,R*)-**4** (left) and *meso*-**4** (right): (*S,S*)/(*R,R*)-**4**: $P2_1$, $a=11.2934$, $b=9.3485$, $c=16.2407$ Å, $\beta=103.056^\circ$; *meso*-**4**: $Pc2_1b$, $a=8.1515$, $b=15.8046$, $c=46.038$ Å.

4. 参考文献

- 1) 石川 貴大, 平成 29 年度錯体化学討論会
- 2) Popowski, Y.; Goldberg, I.; Koi, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5530-5533.