

ナフタレン骨格を有するN,O,O,N型配位子の合成

日大生産工(院) ○岩部 悠 日大生産工 津野 孝
レーベンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

1. 緒言

シップ塩基はベンズアルデヒド誘導体と第一級アミンとの脱水縮合反応から得られる化合物である。窒素の非共有電子対が金属イオンに配位することからシップ塩基を配位子として用いた錯体が数多く調製されており、代表的な化合物にサレンがある。N₂O₂型四座配位子であるサレン型配位子が金属イオンと平面四配位することでサレン型錯体の金属イオンの上下に反応場が発生し、これを用いた触媒的有機合成反応が報告されている。近年、分子内に複数の金属を保持した複核シップ塩基錯体の研究が進められており、特に複数の反応場を有する複核サレン型錯体は従来の単核サレン型錯体よりも高い触媒活性が得られることが報告されている¹⁾。

本研究ではナフタレン環に複数のサレン骨格を持たせ、二つ以上の金属を保持できる複核錯体の合成を目指している。例えば、2,7-ジホルミル-1,8-ナフタレンジオール(**1**)とエチレンジアミンとを縮合させることによりN,O,O,Nのドナーサイトを向い合せた2(NOON)型のサレン型配位子(**2**)が調製でき、分子内サレン骨格を二か所有することから二核錯体、さらに内側のO₂O₂も配位場として機能すれば近接型三核錯体の創製が可能となる。一方、エチレンジアミンを第一級アミンに変更するとNOON型配位子(**3**)を形成し、多分子、二分子または单分子での複核錯体を創製できる。更に、2,6-ジホルミル-1,5-ナフタレンジオール(**4**)では(NO)(NO)型配位子(**5**)とな

り、多分子または单分子配位子としての利用が可能である。また、光学活性アミンを用いた配位子²⁾にすると、金属中心に不斉核を発現させ、光学活性サレン型錯体へと展開できる。

本研究では、**1**および**4**を前駆物質とし表代化合物の合成と、得た配位子を用いた幾つかの光学活性金属錯体の合成について報告する。

2. 実験

配位子2の合成²⁾: **1**³⁻⁶⁾のクロロホルム溶液に無水酢酸を加え、エチレンジアミンのクロロホルム溶液を滴下後、加熱還流した。溶媒の濃縮残分をメタノールで洗浄し**2**(56%)を得た(**Scheme 1**)。

配位子3の合成^{2,7)}: **1**のベンゼン溶液に無水酢酸を加え、(S)-(-)-1-フェニルエチルアミンを滴下後、加熱還流した。溶媒を真空留去し濃縮残分をクロロホルム/ヘキサンで再結晶し**3**(94%)を得た(**Scheme 1**)。

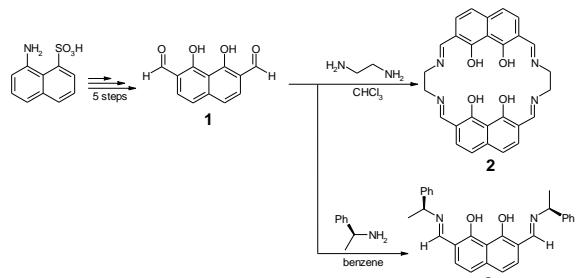
配位子5の合成²⁾: 1,5-ジヒドロキシナフタレンにMOMClを縮合させ、**6** (73%)を得た。続いて、BuLi-DMFで処理し、**7** (31%)とした。**7**の保護基MOMをHClaq.で処理し**4**(91%; total 収率20%)を得た。**4**のクロロホルム溶液に無水酢酸を加え、(S)-(-)-1-フェニルエチルアミンまたはイソプロピルアミンのクロロホルム溶液を滴下し、その混合物を加熱還流した。反応溶液を脱水、ろ過し、濃縮残分をヘキサンで洗浄し**5a**(88%)および**5b**(79%)を得た(**Scheme 2**)。

Synthesis of N,O,O,N-Ligands with Naphthalene

Haruka IWABE, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

3. 結果・考察

1とエチレンジアミンの反応より黄色粉末**2**を得た。 **1**と(*S*)-(−)-1-フェニルエチルアミンとの反応では、反応濃縮残分に存在した過剰の(*S*)-(−)-1-フェニルエチルアミンを真空留去し、残分を再結晶(クロロホルム/ヘキサン)することで赤褐色針状結晶**3**を得た。単結晶X線構造解析(**Figure 1**)より、**3**はN-H···O···H-O型の分子内水素結合を取っていることが明らかとなった。



Scheme 1. Preparation of ligands **2** and **3**

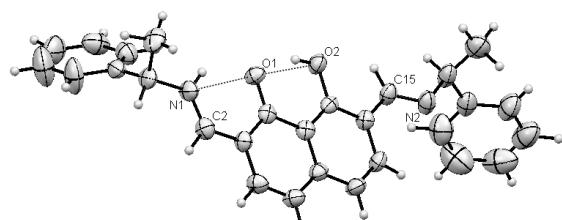
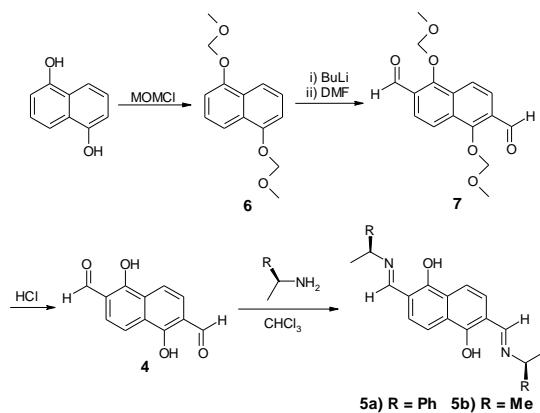


Figure 1. ORTEP of ligand **3**.

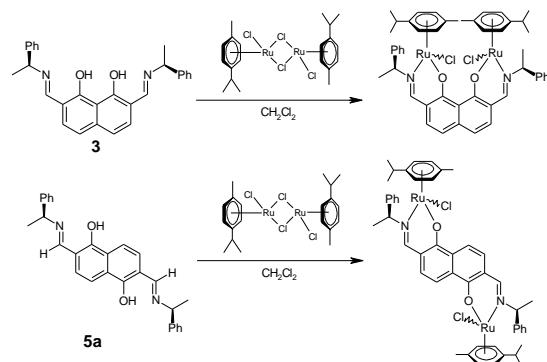
1,5-ジヒドロキシナフタレンを出発原料とし、**Scheme 2**に示した合成法に従って**4**を淡黄色針状結晶として得た。続いて、**4**に(*S*)-(−)-1-フェニルエチルアミンまたはイソプロピルアミンを縮合させ、配位子**5a,b**へと誘導した。これら配位子は、分光的手法により目的化合物であることが確認された。

光学活性配位子**3**および**5a**を用い、 $[(\eta^6-p\text{-cymene})\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2$ と反応させ二核ハーフサンドイッチ型錯体の合成を試みた(**Scheme 3**)。反応後のサンプルは粉末結晶として得られた。いずれの錯体のEI-MS分析(m/z 927 (M-Cl^+))の結果は、配位子内に($\eta^6-p\text{-cymene}$)Ru



Scheme 2. Preparation of ligand **5**

が二つ挿入されたことを示した。しかし、 $^1\text{H-NMR}$ の結果は、複数のジアステレオマー混合物であることを示し、現在ジアステレオマー比については検討中である。



Scheme 3. Preparation of complexes

4. 参考文献

- 1) Handa, S.; Gnanadesikan, V.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4925.
- 2) Brunner, H.; Zwack, T.; Zabel, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 1741.
- 3) Parker, A. K.; Iqbal, T. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1149.
- 4) Ragot, P. J.; Steeneck, C.; Alcaraz, L. M.; Taylor, K. J. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1999**, 1073.
- 5) Glaser, T.; Liratzis, I. *Synlett* **2004**, 735.
- 6) Rodriguez, A. B.; Delferro, M.; Marks, J. T. *Organometallics* **2008**, *27*, 2166.
- 7) Salata, R. M.; Marks, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12.