

天然アミノ酸を用いた光学活性トリアジン配位子の合成と それらを用いた金属錯体の合成

日大生産工(院) ○加藤 大貴 日大生産工 津野 孝
レーゲンスブルグ大 ヘンリ・ブルナー

1 緒言

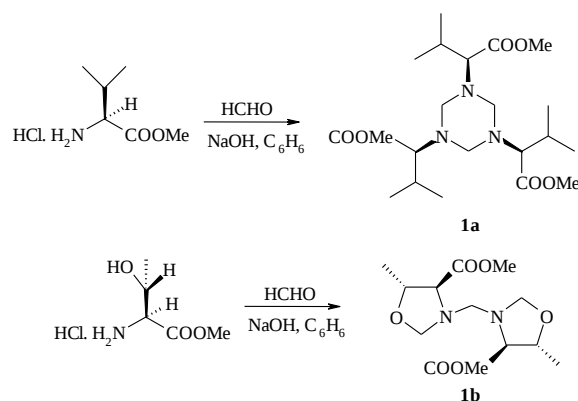
α 置換天然アミノ酸は光学活性であり、不斉源として極めて有用である。この化合物はアミノ基を有していることから、ホルムアルデヒドと縮合反応させると光学活性ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンを与える。この化合物は、シクロヘキサン環と同様に椅子型および舟型の立体配座をとることができ、さらに3つの窒素が η^1 から η^3 の配位結合性を示す配位子となる。特に η^3 型配位子として機能する場合は、 6π 電子供与のアレーン配位子にかわるものとなり、数多くの η^3 -金属錯体が合成されている。

Brunnerらは、フェニルエチルアミンとL-バリンから光学活性ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンを合成し、さらにフェニルエチルアミンから合成したトリアジンを用いてCu, Cr, Mo, Wを金属核とする錯体の合成について報告している¹⁾。しかしながらエステル官能基を有したL-バリンから調製されたトリアジン(1a)との錯化については調査されていない。1aを用いた場合、エステルの酸素が金属へ配位し、特異的な不斉金属核を発生する可能性がある。また、1aと同様な合成法で他の天然アミノ酸から光学活性トリアジンを合成できる。L-トレオニンを用いホルムアルデヒドと縮合させたところ、トリアジンではなく3,3'-methylenebis(oxazolidine) (1b)が得られた²⁾。

今回、これら配位子の合成とそれらを配位子として用いた金属錯体の合成について報告する。

2 実験

配位子1aおよび1bの合成: ベンゼン中に(バリン, トレオニン)メチルエステル塩酸塩と等モル量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、続いて過剰量のホルムアルデヒド液を加えた後、12 h攪拌した。水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水-濃縮し1a(12%), 1b(19%)を得た(Scheme 1)。



Scheme 1 .

1a銅錯体の合成 : 1aと1/2等モル量の塩化銅(II)をメタノール中で3 h攪拌した。溶媒濃縮残分を塩化メチレン/ペンタンで再結晶し、深青色薄板状結晶Cu(1a)₂Cl₂を得た。

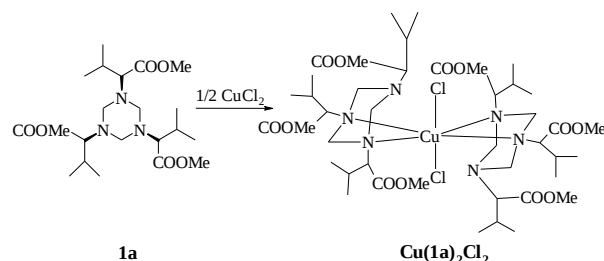
1b銅錯体の合成 : 1bのメタノール溶液に1/2等モル量の塩化銅(II)メタノール溶液を滴下し、

Synthesis of Optically-Active Triazine Ligands with α -Amino Acids
and Their Metal Complexes

Taiki KATO, Takashi TSUNO and Henri BRUNNER

室温で3 h 攪拌した。溶媒を濃縮除去後、残分を塩化メチレン/メタノールで再結晶し、青色プリズム状結晶を得た(32%)。

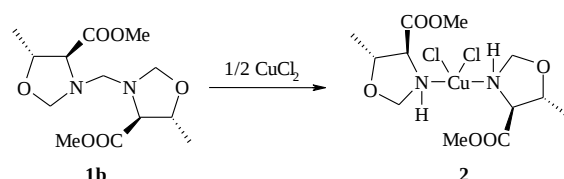
3 結果・考察



Scheme 2.

1aと等モル量の塩化銅(II)をメタノール溶液で攪拌させると、緑色から濃緑色となり、また白色のパラホルムアルデヒドの析出が認められた。パラホルムアルデヒドをろ過によって除去し、濃縮残分を用いて再結晶を試みたが、配位子を伴った安定な銅錯体の結晶は得られず、時間と共に銅が還元を受け赤色化していった。この反応溶液の色の変化より銅が**1a**に対して配位していることは明らかであるが、パラホルムアルデヒドの析出は、**1a**の分解も同時に進行したことを示唆している。そこで、**1a**に対し1/2モルの塩化銅(II)を反応させたところ、溶液が緑色から深青色へと変化し、パラホルムアルデヒドの析出は認められなかった。溶媒濃縮後の残分を塩化メチレン/ペンタンで再結晶したところ、深青色薄板状結晶が得られた。この結晶のX線結晶構造解析を試みたが、層状結晶であるため構造を決定できなかった。しかしIRスペクトルから配位子のエステル部位の吸収が 1747cm^{-1} に確認され、物質質量比からScheme 2に示したCu(**1a**)₂Cl₂と考察した。続いて、**1a**と[C₇H₈M(CO)₃](M = Cr, Mo)との錯化を

行ったが、何れも原料回収であった。



Scheme 3.

次にトレオニンメチルエステル塩酸塩とホルムアルデヒドとの縮合反応を試みた結果、トリアジンではなく**1b** (19%)を得た。これはアミノ基とホルムアルデヒドとの縮合後、ヒドロキシ基とイミニウム基間で分子内環化を受けたためである。**1b**は二つのoxazolidine環を有し、トレオニンの不斉炭素を保持した光学活性配位子として期待できる。そこで、**1b**と塩化銅(II)と反応させたところ青色結晶を得た。X線構造解析を行った結果、Fig. 1に示した化合物である事が同定された。錯体中には**1b**の架橋部のメチレン炭素が認められない。この錯体は、二つのoxazolidine中のN、一つのエステルカルボニル酸素と二つの塩化物イオンがCu(II)に配位し、三角両錐に近い構造を取っている。2に**1b**の架橋部位メチレン炭素が、認められない理由として、**1b**が溶媒として用いたメタノールにより、加アルコール分解を受けたものと考察した。

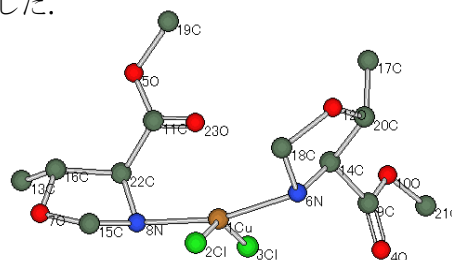


Fig.1. Molecular structure of 2.

4 参考文献

- 1) Brunner, H.; Winter, A.; Nuber, B. *J. Organometal. Chem.* **1998**, 558, 213.
- 2) Selambarom, J.; Carre, F.; Fruchier, A.; Roque, J.; Pavia, A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 4439.