

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3750010号
(P3750010)

(45) 発行日 平成18年3月1日(2006.3.1)

(24) 登録日 平成17年12月16日(2005.12.16)

(51) Int. Cl.	F I
CO7F 15/00 (2006.01)	CO7F 15/00 A
CO7D 213/22 (2006.01)	CO7D 213/22
CO7D 213/79 (2006.01)	CO7D 213/79
CO7D 213/81 (2006.01)	CO7D 213/81
HO1L 31/04 (2006.01)	HO1L 31/04

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平11-214684	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成11年7月29日(1999.7.29)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2001-39994(P2001-39994A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成13年2月13日(2001.2.13)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成13年9月26日(2001.9.26)		弁理士 三枝 英二
		(72) 発明者	ドゥサン ヘゼック
			大阪府豊中市上新田2-11-3-105
		(72) 発明者	井上 佳久
			大阪府豊中市東泉丘4-3-5-1308
		(72) 発明者	石田 斉
			大阪府豊中市新千里南町2-2-13-411
		審査官	関 美祝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 2' - ビピリジン系配位子金属錯体の製造方法とキラル金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次式

 Ru_h_3

(Ruはルテニウムを、hはハロゲン原子を示す。)

で表わされる金属ハライドに、アミド基またはエステル基であるキラルな置換基を有する2, 2' - ビピリジン系配位子(A)化合物を反応させて、次式

 $[RuA_3]^{2+}$

(Ruは前記のものを示し、Aは、アミド基またはエステル基であるキラルな置換基を有する2, 2' - ビピリジン系配位子を示す。)

で表わされるカチオンの錯体を製造することを特徴とする2, 2' - ビピリジン系配位子金属錯体の製造方法。

【請求項2】

2, 2' - ビピリジン系配位子(A)化合物は、多段階で添加反応させる請求項1の製造方法。

【請求項3】

2, 2' - ビピリジン系配位子(A)化合物は、4, 4' - 位置の置換基により相違する2種(A₁, A₂)または3種(A₁, A₂, A₃)のものとする請求項1または2の製造方法。

【請求項4】

10

20

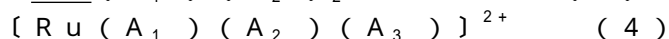
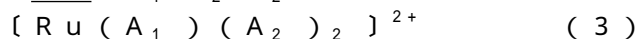
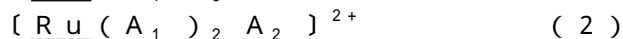
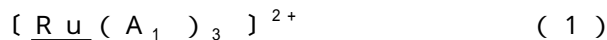
2種(A₁, A₂)または3種(A₁, A₂, A₃)の2, 2 - ピピリジン系配位子化合物は、各々、異なる反応段階で添加反応させる請求項3の製造方法。

【請求項5】

2種(A₁, A₂)または3種(A₁, A₂, A₃)の2, 2 - ピピリジン系配位子のうち少なくとも1種のは、4, 4 - 位置に、キラルな置換基を有している請求項3または4の製造方法。

【請求項6】

次式(1)(2)(3)(4)；



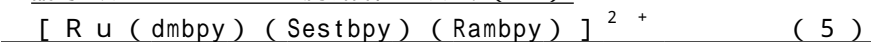
(Ruはルテニウムを示し、A₁, A₂ および A₃ は、置換基により各々相違する2, 2 - ピピリジン系配位子を示し、少なくともA₁の置換基はアミド基またはエステル基であるキラルな置換基であって、A₂ および A₃の一方もしくは両方の置換基もアミド基またはエステル基であるキラルな置換基であってもよいことを示す。)のうちのいずれかで表わされるカチオンの錯体であることを特徴とするキラル金属錯体。

【請求項7】

前記アミド基またはエステル基であるキラルな置換基が、2, 2 - ピピリジン系配位子の4, 4 - 位置に置換されている、請求項6のキラル金属錯体。

【請求項8】

請求項7のキラル金属錯体が次式(5)

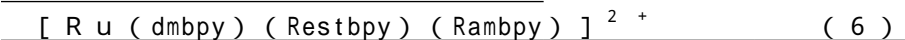


(ただし、Ruはルテニウムを、dmbpyは4, 4 - ジメチル - 2, 2 - ピピリジンを、Sestbpyは4, 4 - ビス((S) - (-) - フェニルエチルオキシカルボニル) - 2, 2 - ピピリジンを、Rambpyは4, 4 - ビス((R) - (+) - フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項9】

請求項7のキラル金属錯体が次式(6)



(ただし、Ruはルテニウムを、dmbpyは4, 4 - ジメチル - 2, 2 - ピピリジンを、Restbpyは4, 4 - ビス((R) - (+) - フェニルエチルオキシカルボニル - 2, 2 - ピピリジンを、Rambpyは4, 4 - ビス((R) - (+) - フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項10】

請求項7のキラル金属錯体が次式(7)



(ただし、Ruはルテニウムを、Sambpyは4, 4 - ビス((S) - (-) - フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを、bpyは2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項11】

請求項7のキラル金属錯体が次式(8)



(ただし、Ruはルテニウムを、Rambpyは4, 4 - ビス((R) - (+) - フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを、bpyは2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項12】

請求項7のキラル金属錯体が次式(9)

10

20

30

40

50

$[Ru(Sambpy)_2(dmbpy)]^{2+}$ (9)
 (Ruはルテニウムを、Sambpyは4,4 -ビス((S) - (-) - -フェニルエチル
 アミド) - 2, 2 - ピピリジン、dmbpyは4,4 -ジメチル - 2, 2 - ピリピジン
 を示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項13】

請求項7のキラル金属錯体が次式(10)

$[Ru(Rambpy)_2(bpy)]^{2+}$ (10)
 (Ruはルテニウムを、Rambpyは4,4 -ビス((R) - (+) - -フェニルエチル
 アミド) - 2, 2 - ピピリジンを、bpyは2, 2 - ピピリジンを示す。)

10

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項14】

請求項7のキラル金属錯体が次式(11)

$[Ru(Sestbpy)_2(Sambpy)]^{2+}$ (11)
 (Ruはルテニウムを、Sestbpyは4,4 -ビス((S) - (-) - -フェニルエチ
 ルオキシカルボニル) - 2, 2 - ピピリジンを、Sambpyは4,4 -ビス((S) - (-)
 -) - -フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項15】

請求項7のキラル金属錯体が次式(12)

$[Ru(Restbpy)_2(Rambpy)]^{2+}$ (12)
 (Ruはルテニウムを、Restbpyは4,4 -ビス((R) - (+) - -フェニルエチ
 ルオキシカルボニル) - 2, 2 - ピピリジンを、Rambpyは4,4 -ビス((R) - (+)
 -) - -フェニルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

20

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項16】

請求項7のキラル金属錯体が次式(13)

$[Ru(Sambpy)_3]^{2+}$ (13)
 (Ruはルテニウムを、Sambpyは4,4 -ビス((S) - (-) - -フェニルエチル
 アミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

30

で表わされるキラル金属錯体。

【請求項17】

請求項7のキラル金属錯体が次式(14)

$[Ru(Rambpy)_3]^{2+}$ (14)
 (ただし、Ruはルテニウムを、Rambpyは4,4 -ビス((R) - (+) - -フェニ
 ルエチルアミド) - 2, 2 - ピピリジンを示す。)

で表わされるキラル金属錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

この出願の発明は、2, 2 - ピピリジン系配位子金属錯体の製造方法とキラル金属錯体
 に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、光触媒、電子機能材料等とし
 て有用な2, 2 - ピピリジン系配位子金属錯体の新しい製造方法とキラル金属錯体に関
 するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

金属錯体化合物については、その光反応機能や電子移動機能、さらには生理活性機能等
 について注目されて数多くの合成法が報告されている。

【0003】

そして近年では、光学活性な金属錯体を合成するための不斉合成も検討されている。

50

しかしながら、金属錯体の不斉合成は容易ではなく、多くの場合、光学分割による方法が採用され、しかも、この光学分割すら難しい場合が少ないのが実情である。

【0004】

たとえばルテニウムトリス(ピピリジン)型錯体は、光触媒としてよく知られた化合物であり、照射条件下、電子移動反応ならびにエネルギー移動反応を触媒する。このルテニウム錯体は8配位錯体であり、 Λ 体と Δ 体の二つの光学活性異性体をもつことが知られている。これらの光学異性体の光学分割にはこれまでに、(1)光学活性な分割剤を用いる方法、(2)光学活性カラムを用いた分割、の2つの方法が知られている(前者が歴史的に古く、今でも一般的方法である。後者は有機化合物に関してはかなり実績はあるものの、金属錯体に適用した例はまだ少なく、ごく最近、数例が報告されているにすぎない。)このような状況において、光学活性なルテニウムトリス(ピピリジン)型錯体は不斉光触媒として重要であるが、これまではいったんラセミ体(Λ 体と Δ 体の等量混合物)を合成した後、上記2つの方法のいずれかで光学分割するしか方法がなかった。もう一つの可能性としては、中間体として光学活性なルテニウムビス(ピピリジン)型錯体を合成し、そこから光学活性なトリス体を誘導する方法が考えられるが、これまでにそのような報告例は全くない。その理由として、ルテニウムビス(ピピリジン)型錯体は一般的にトリス体に比べて熱的に不安定であり、光学分割した例すら極めて少数しか知られていないことがある。

10

【0005】

その一例として、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2](\text{Br})_2$ ($\text{bpy} = 2,2$ -ピピリジン)のラセミ体を合成し、分割剤を用いて光学分割した例(Inorg. Chem. 1995, 34, 3857-3858)があるが、この化合物は熱的に安定なため光学分割が可能であったが、安定すぎるためトリス体への誘導は極めて難しく、通常のトリス体への誘導は行われていない。

20

【0006】

そこでこの出願の発明は、以上のとおりの従来技術の限界を克服し、簡便に、しかも選択的に $2,2$ -ピピリジン系配位子のトリス体の誘導を可能とする、金属錯体の新しい製造方法を提供することを課題としている。そしてまた、この出願の発明は、新しいキラルな金属錯体を提供することも課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式



(Mは遷移金属原子を、hはハロゲン原子を示す。)で表わされる金属ハライドに、 $2,2$ -ピピリジン系配位子(A)化合物を反応させて、次式



(Mは前記のものを示し、Aは、 $2,2$ -ピピリジン系配位子を示す。)

で表わされるカチオンの錯体を製造することを特徴とする $2,2$ -ピピリジン系配位子金属錯体の製造方法を提供する。

30

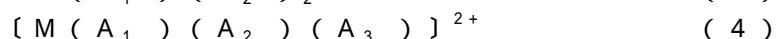
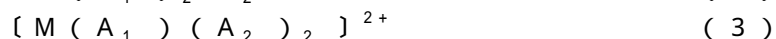
【0008】

また、この出願の発明は、上記方法について、第2には、 $2,2$ -ピピリジン系配位子(A)は、キラルな置換基を有している方法を、第3には、 $2,2$ -ピピリジン系配位子(A)化合物は、多段階で添加反応させる方法を、第4には、 $2,2$ -ピピリジン系配位子(A)化合物は、 $4,4$ -位置の置換基により相違する2種(A_1, A_2)または3種(A_1, A_2, A_3)のものとする方法を、第5には、2種(A_1, A_2)または3種(A_1, A_2, A_3)の $2,2$ -ピピリジン系配位子化合物は、各々、異なる反応段階で添加反応させる方法を、第6には、2種(A_1, A_2)または3種(A_1, A_2, A_3)の $2,2$ -ピピリジン系配位子のうち少なくとも1種のは、 $4,4$ -位置に、キラルな置換基を有している方法を、第7には、キラルな置換基は、アミド基またはエステル基である方法を、第8には、遷移金属原子Mは、周期律表第8族の貴金属原子で

40

50

ある方法も提供する。そして、この出願の発明は、第9には、次式(1)(2)(3)(4)；



(Mは遷移金属原子を示し、 A_1 、 A_2 および A_3 は、置換基により各々相違する2,2-ピピリジン系配位子を示し、少なくとも A_1 の置換基はキラルな置換基であって、 A_2 および A_3 の一方もしくは両方の置換基もキラルな置換基であってもよいことを示す。)のうちのいずれかで表われるカチオンの錯体であることを特徴とするキラル金属錯体を提供し、第10には、キラルな置換基は、アミド基またはエステル基であるキラル金属錯体を、第11には、遷移金属原子Mは、周期律表第8族の貴金属原子であるキラル金属錯体をも提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0010】

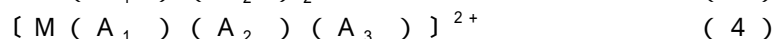
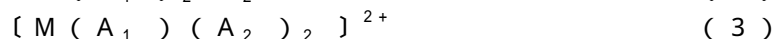
まず特徴的なことは、この出願の発明の製造方法では、中間体化合物の単離(分離)を必要とすることなしに、いわゆる「ワンポット」で2,2-ピピリジン系配位子(A)を持つトリス体のカチオン錯体を製造することである。反応は、前記のように、 Mh_3 の金属ハライドと、2,2-ピピリジン系配位子(A)化合物との反応により可能とされる。トリス体としての $[MA_3]^{2+}$ カチオンの錯体が生成されることになる。

【0011】

反応は一般にいしは多段の反応として行うことができる。そして、2,2-ピピリジン系配位子(A)化合物としては、1種のもの(A_1)ばかりでなく、結合する置換基によって相違する2種(A_1 、 A_2)あるいは3種(A_1 、 A_2 、 A_3)のものを用いてもよい。

【0012】

このような2,2-ピピリジン系配位子の種類に応じて、この出願の発明では、次式



のいずれかによって表わされるトリス体のカチオン錯体が製造されることになる。複数種の配位子により構成されるカチオンの錯体の場合には、配位子の種類毎に多段となる反応とすることがより実際的である。たとえば、 $[M(A_1)(A_2)(A_3)]^{2+}$ のカチオン錯体を製造する際には、たとえば次式のように、 A_1 の導入、 A_2 の導入、そして A_3 の導入の各工程を多段反応工程として構成することが考慮される。

【0013】

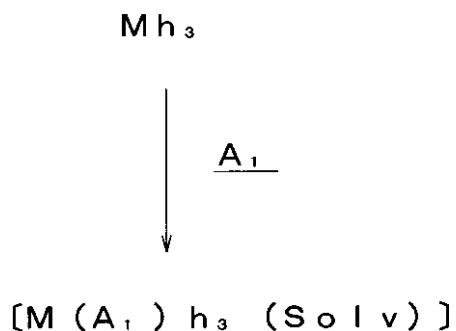
【化1】

10

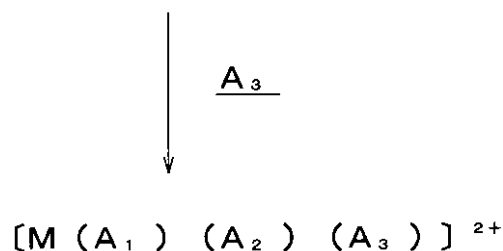
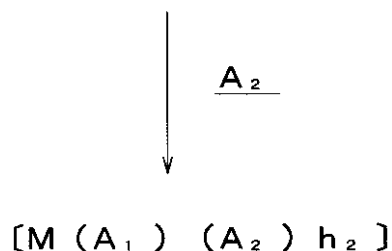
20

30

40



10



20

【0014】

カチオンの錯体を構成する遷移金属原子Mとしては、多価金属の各種のものでよいが、なかでも周期律表第8族の貴金属原子、具体的にはRu(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Pd(パラジウム)、Pt(白金)が望ましいものとして例示される。なかでもRu(ルテニウム)が重要なものの一つである。

30

【0015】

原料化合物としての金属ハライド Mh_3 を構成するハロゲン原子hとしては、より実際的に好ましいのは塩素原子である。

2,2-ピピリジン系配位子A、または A_1 、 A_2 、 A_3 についての「2,2-ピピリジン系」との規定は、2,2-ピピリジン骨格を有し、2,2-位置の骨格構成窒素原子が配位結合を可能とする。たとえば、2,2-ピピリジン骨格を持つもの、そして、この骨格に炭素環が縮合している1,10-フェナントロケン類などがこの発明の「ピピリジン系」となる。2,2-ピピリジン骨格には各種の置換基を有していてもよいことを意味している。これら置換基としては、配位結合を阻害しない限り各種のものであってよく、たとえば、水素原子、アルキル基、アリール基等の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、アミノ基等であってよい。なかでも、この出願の発明では、2,2-ピピリジンの4,4-位置に置換基を有するものが、特に、この4,4-位置にキラルな置換基を有するものが例示される。キラル置換基を4,4-位置に持つ2,2-ピピリジン系配位子は、トリス体カチオン錯体の光機能性等の観点において注目されるものだからである。

40

【0016】

特に、この発明においては、前記の式(1)(2)(3)(4)のいずれかで表わされ、しかも、 A_1 、 A_2 および A_3 が、置換基によって各々相違するものであって、少なくとも A_1 の置換基はキラルな置換基であり、 A_2 および A_3 の一方もしくは両方の置換基もキ

50

ラルな置換基であってもよい、キラル金属錯体が提供されることになる。

【0017】

この場合のキラル置換基としては、置換基の構成内にキラル中心を持つものが考慮される。そして、たとえば -CO-NH-R, -CO-O-R (Rは、キラル中心を持つ有機部位である) 等のアミドやエステルの置換基がこのものとして挙げられる。

【0018】

金属ハライド Mh_3 との反応による 2,2'-ビピリジン配位子 (A) もしくは (A₁, A₂, A₃) の導入においては、反応温度は、30~reflux温度の範囲程度において、アルコール、DMF、DMSO等の溶媒中において行うことが考慮される。2,2'-ビピリジン配位子 (A) の化合物の使用量は、配位数に対応して当量ないしはその前後であつてよい。特に限定されることはない。

10

【0019】

なお、この発明の方法においては、中間生成物は本質的に単離(分離)を必要としないが、所望により単離(分離)してもよい。

また、この発明の方法において製造されるキラル金属錯体については、キラルHPLCにより光学分割することができ、高純度なジアステレオイソマーに分割することができる。

【0020】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。

【0021】

【実施例】

20

(実施例1)

<a> RuCl₃ (2mmol) を乾燥DMF (35ml) に溶解し、無水LiCl: (2.3mmol) を添加して、懸濁液を5分間70の温度で攪拌した。1.1当量の dmbpy (4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン) を加えて、90の温度において1.5時間、N₂ 雰囲気下に攪拌した。

【0022】

次いで、120の温度において、Rambpy (4,4'-ビス((R)-(+)-フェニルエチルアミド)-2,2'-ビピリジン) を添加してN₂ 雰囲気下に反応させた。冷却後、反応混合液を濾過して未反応RuCl₃、および他の不溶成分を除去した。濾液を減圧乾燥して溶媒DMFを回収し、固形分をエーテルで洗浄した。

30

【0023】

固形分残渣をメタノール (100ml) に溶解し、Sestbpy (4,4'-ビス((S)-(-)-フェニルエチルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン) を加え、65の温度において反応させた。

【0024】

室温に冷却後、減圧下に溶媒を蒸発除去し、残渣油状物を少量のアセトンに溶解した後にジエチルエーテルをゆっくりと添加した。1時間室温で攪拌後、沈澱物を減圧濾過した。

【0025】

固形分を少量のアセトニトリルに再溶解し、CH₃CN-MeOH混合溶出液によるSephadex-LH-20-100のカラムクロマトグラフィーにより精製した。粗ラセミ体生成物として、

40

[Ru(dmbpy)(Sestbpy)(Rambpy)]²⁺

のカチオン錯体(化合物No.58)を得た。

 上記<a>と同様にして、Sestbpyに代えて、Restbpy (4,4'-ビス((R)-(+)-フェニルエチルオキシカルボニル)-2,2'-ビピリジン)を用い、ラセミ体の [Ru(dmbpy)(Restbpy)(Rambpy)]²⁺のカチオン錯体(化合物No.68)を得た。

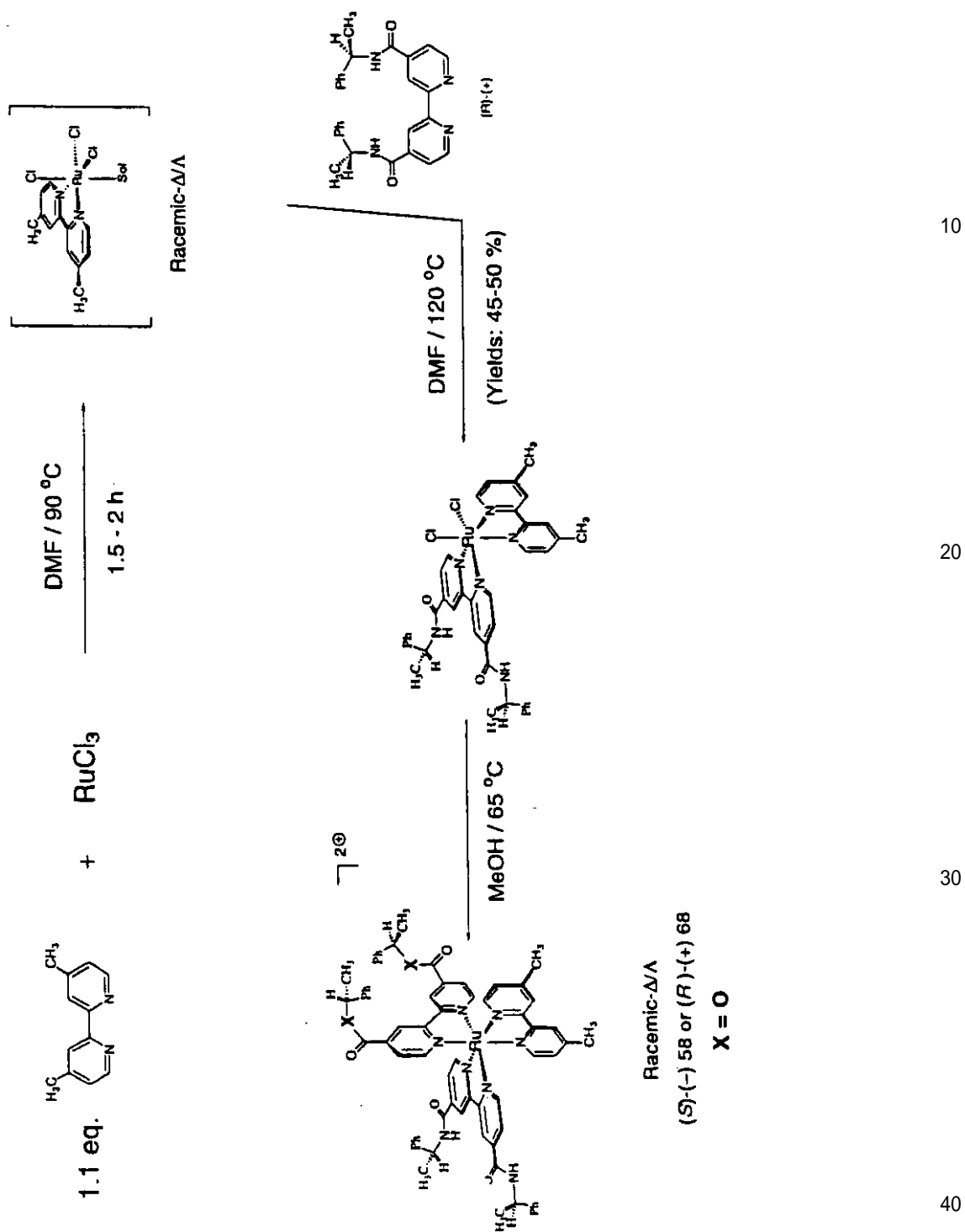
【0026】

以上の<a>について、その反応式は次に示すことができる。

【0027】

50

【化2】



【0028】

< c > 上記 < a > < b > のラセミ混合物は、キラルカラムを用いての分取 HPLC により / ジアステレオマーに光学分割した。

その結果と、分析値を表 1 および表 2 に示した。

【0029】

表 1 中の X, Y, Z は、2, 2 - ピピリジン配位子の 4, 4 - 位置の置換基を示して

いる。

また、図1および図2には、各々のCDスペクトルを示した。

【0030】

【表1】

	X	Y	Z	Config	fraction	LC	de %	Elution time
58	CH ₃	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F1	D	100	14:425
58	CH ₃	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F2	D	95.7	19:283
68	CH ₃	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F1	A	100	10:308
68	CH ₃	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F2	A	98.8	17:400

LC

A Chiracel OD-H, 0.1 M NaPF6 aq. : CH₃CN (1:2, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292nm

D Chiralcel OD-R, 0.1 M NaPF6 aq. : CH₃CN (1:2, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292 nm

【0031】

【表2】

10

20

30

40

	Sumar formula	M. w.	Analysis calc.	Config	de %	fractions	UV VIS 300(463)	conc. mol/L
5 8	C ₆₈ H ₆₂ N ₈ O ₆ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1478.38	C, 55.25; H, 4.23; N, 7.58;	Δ	100	F1	1.73	c = 2.72E-005
5 8				Δ	95.7	F2	2.48	c = 4.0E-005
6 8	C ₆₈ H ₆₂ N ₈ O ₆ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1478.38	C, 55.25; H, 4.23; N, 7.58;	Δ	100	F1	1.74	c = 2.74E-005
6 8				Δ	98.8	F2	2.82	c = 4.45E-005

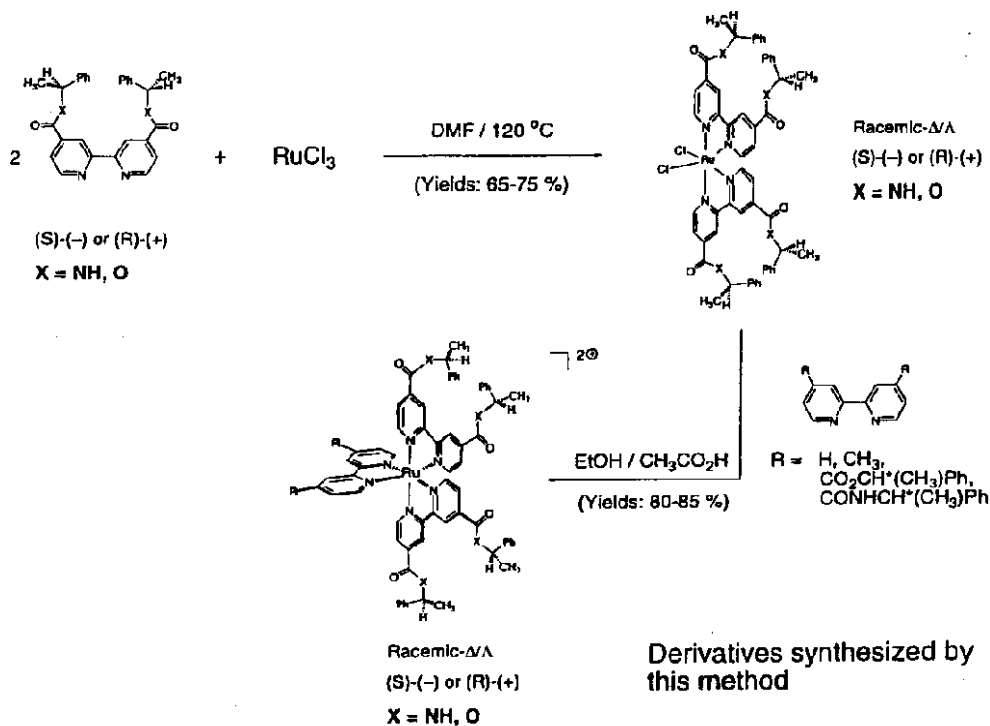
【 0 0 3 2 】
 (実施例 2)
 次の反応式
 【 0 0 3 3 】
 【 化 3 】

10

20

30

40



10

20

【 0 0 3 4 】

に従って、 RuCl_3 との反応により、XおよびRが各種の組み合わせからなる以下のカチオン錯体を製造した。



30

ここで、Sambpy等の表記は次のものを示している。

【 0 0 3 5 】

Sambpy : (4 , 4 - ビス ((S) - (-) - フェニルエチルアミド) - 2 , 2 - ビピリジン)

Rambpy : (4 , 4 - ビス ((R) - (+) - フェニルエチルアミド) - 2 , 2 - ビピリジン)

Sestbpy : (4 , 4 - ビス ((S) - (-) - フェニルエチルオキシカルボニル - 2 , 2 - ビピリジン)

Restbpy : (4 , 4 - ビス ((R) - (+) - フェニルエチルオキシカルボニル - 2 , 2 - ビピリジン)

40

bpy : (2 , 2 - ビピリジン)

dmbpy : 4 , 4 ジメチル - 2 , 2 - ビピリジン)

次いで、各々生成されたラセミ混合物を、キラルカラムによる分取HPLCで光学分割し、ジアステレオマーを得た。

【 0 0 3 6 】

HPLCの結果と、分析値を表3および表4に示した。表3中のX, Y, Zは、表1と同様のことを意味している。

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

50

	X	Y	Z	Config	fraction	LC	de %	Elution time
5 1	H	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 1	C	100	12.392
5 1	H	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 2	C	97.9	15.617
6 1	H	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 1	C	95.6	14.275
6 1	H	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 2	C	100	19.783
5 4	CH ₃	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 1	C	100	14.825
5 4	CH ₃	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 2	C	100	19.892
6 4	CH ₃	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 1	C	100	18.442
6 4	CH ₃	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 2	C	100	29.417
5 7	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 1	D	100	24.717
5 7	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(-)	Δ	F 2	D	100	33.825
6 7	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 1	A	100	13.367
6 7	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CO ₂ CH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 2	A	100	24.800

LC

A Chiralcel OD-H, 0.1 M NaPF₆ aq. : CH₃CN (1:2, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292 nm
 C Chiralcel OD-R, 0.1 M NaPF₆ aq. : CH₃CN (2:3, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292 nm
 D Chiralcel OD-R, 0.1 M NaPF₆ aq. : CH₃CN (1:2, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292 nm

【 0 0 3 8 】
 【 表 4 】

	Sumar formula	M. w.	Analysis calc.	Config	de %	fractions	UV VIS	conc. mol/L
5 1	C ₆₆ H ₆₀ N ₁₀ O ₄ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1448.36	C, 54.73; H, 4.18; N, 9.67;	Λ	100	51F1-61F2	2.4	c = 3.8E-005
5 1				Δ	97.9		2.2	c = 3.5E-005
6 1	C ₆₆ H ₆₀ N ₁₀ O ₄ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1448.36	C, 54.73; H, 4.18; N, 9.67;	Λ	95.6	51F2-61F1	2.5	c = 4.0E-005
6 1				Δ	100		2.4	c = 3.8E-005
5 4	C ₆₈ H ₆₄ N ₁₀ O ₄ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1476.420	C, 55.32; H, 4.37; N, 9.49;	Λ	100	54F1-64F2	2.5	c = 4.0E-005
5 4				Δ	97.9		2.45	c = 3.9E-005
6 4	C ₆₈ H ₆₄ N ₁₀ O ₄ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1476.420	C, 55.32; H, 4.37; N, 9.49;	Λ	95.6	54F2-64F1	2.5	c = 4.0E-005
6 4				Δ	100		2.7	c = 4.3E-005
5 7	C ₈₄ H ₇₄ N ₈ O ₁₀ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1746.65	C, 57.76; H, 4.27; N, 6.42;	Λ	100	F1	2.45	c = 3.9E-005
5 7				Δ	97.9	F2	2.85	c = 4.5E-005
6 7	C ₈₄ H ₇₄ N ₈ O ₁₀ Ru ₁ P ₂ F ₁₂	1746.65	C, 57.76; H, 4.27; N, 6.42;	Λ	100	F1	2.74	c = 4.36E-005
6 7				Δ	100	F2	3.25	c = 5.16E-005

【 0 0 3 9 】

図 3、図 4 および図 5 は、各々、光学分割後のフラクシオン (F 1 , f 1) (F 2 , f 2) について、化合物 No . 5 1 , 6 1 , 5 4 , 6 4 , 5 7 および 6 7 の CD スペクトルを示したものである。

【 0 0 4 0 】

また、図 6 は、化合物 No . 5 1 および 5 4 のカチオン錯体の UV / V i s スペクトルを、図 7 は、化合物 No . 5 1 , 6 1 , 5 4 , 6 4 のジアステレオマーの UV / V i s スペクトルを示した図である。

(実施例 3)

10

20

30

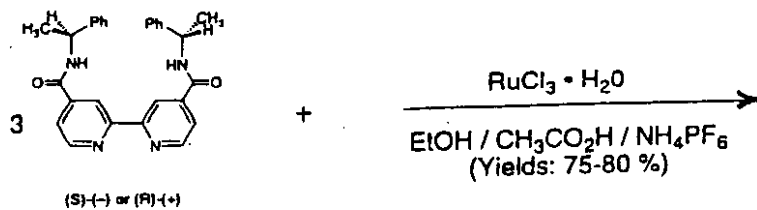
40

50

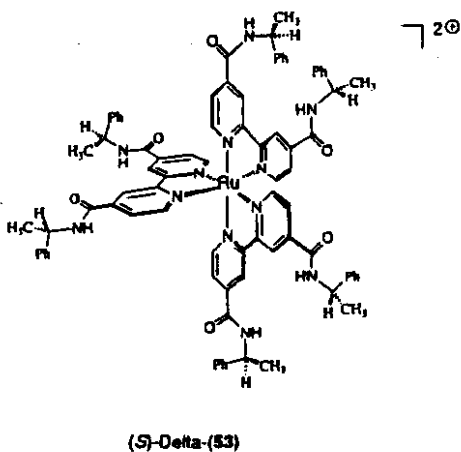
次の反応式

【 0 0 4 1 】

【 化 4 】



10



20

【 0 0 4 2 】

に従って、 RuCl_3 に対し、3 当量のSambpyおよびRambpyを反応させ、各々、ラセミ体 30
として、 $[\text{Ru}(\text{Sambpy})_3]^{2+}$ (化合物 No. 53)、 $[\text{Ru}(\text{Rambpy})_3]^{2+}$ (化合物 No. 63) のカチオン錯体を得た。

【 0 0 4 3 】

分取 HPLC により光学分割し、各々の錯体のジアステレオマーを得た。
HPLC の結果、分析値を表 5 および表 6 に示した。

【 0 0 4 4 】

【 表 5 】

	X	Y	Z	Config	fraction	LC	de %	Elution time
5 3	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	Δ	F 1	C	100	20.200
5 3	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (S)-(+)	Δ	F 2	C	100* *impurity	26.617
6 3	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 1	C	100	25.883
6 3	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	CONHCH*(CH ₃)Ph (R)-(+)	Δ	F 2	C	100	43.400

C Chiralcel OD-R, 0.1 M NaPF₆ aq. : CH₃CN (2:3, w/w), 0.5 mL·min⁻¹, t = 35 °C, UV 292 nm

【 0 0 4 5 】

【 表 6 】

10

20

30

40

	Sumar formula	M. w.	Analysis calc.	Config	de %	fractions	UV VIS	conc. mol/L
5 3	C84H78N12O6Ru1P2F12	1742.71	[C, 57.89; H, 4.51; N, 9.64;	Λ	100	53F1-63F1	2.95	c = 4.7E-005
5 3				Δ	100*		2.5	c = 4.0E-005
6 3	C84H78N12O6Ru1P2F12	1742.71	[C, 57.89; H, 4.51; N, 9.64;	Δ	100	53F2-63F2	2.58	c = 4.1E-005
6 3				Λ	100		2.75	c = 4.35E-005

10

20

30

40

【 0 0 4 6 】

ジアステレオマーのCDスペクトルおよびUV/VISスペクトルを図8および図9に示した。

【 0 0 4 7 】

【 発明の効果 】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、簡便に、しかも選択的に、2,2-ピピリジン系配位子のトリス体の誘導を可能とする。新しい金属錯体の製造法が実現される。そしてまた、この発明によって新しい金属錯体も提供される。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の化合物No. 58についてのCDスペクトルを示した図である。

【図2】実施例1の化合物No. 68についてのCDスペクトルを示した図である。

【図3】化合物No. 51, 61についてのCDスペクトル図である。

【図4】化合物No. 54, 64についてのCDスペクトル図である。

【図5】化合物No. 57, 67についてのCDスペクトル図である。

【図6】化合物No. 51, 54についてのUV/Visスペクトル図である。

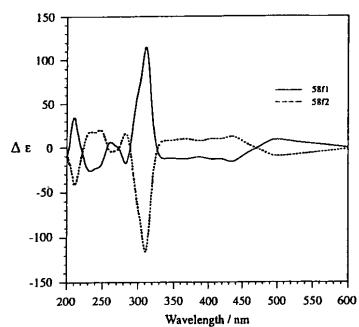
【図7】化合物No. 51, 61, 54, 64についてのUV/Visスペクトル図である。

【図8】化合物No. 53, 63についてのCDスペクトル図である。

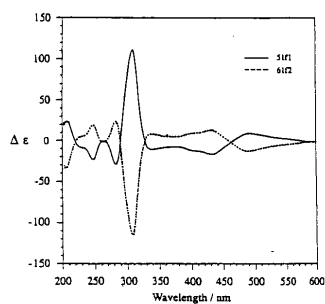
【図9】化合物No. 53, 63のUV/Visスペクトル図である。

10

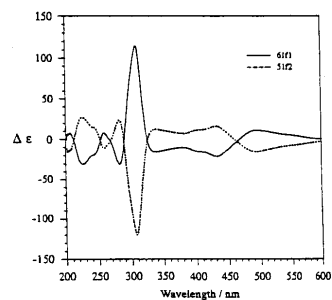
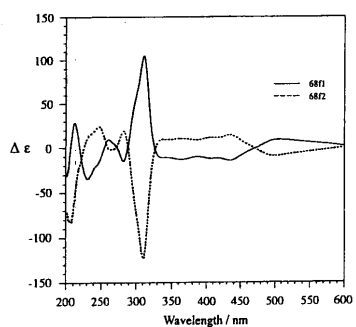
【図1】



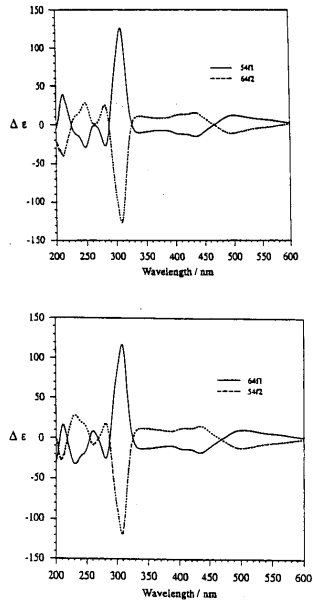
【図3】



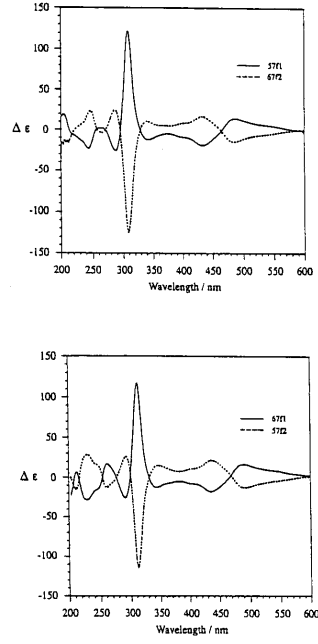
【図2】



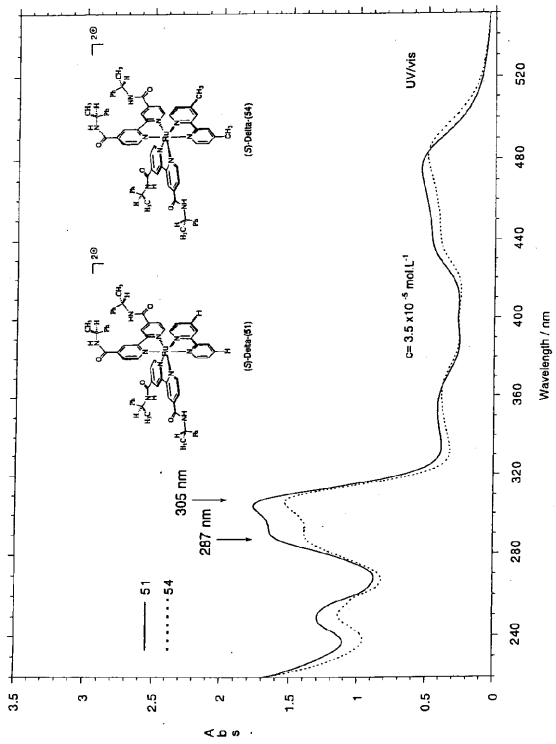
【 4 】



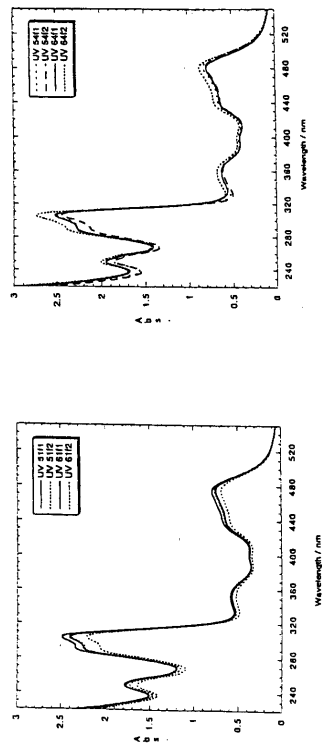
【 5 】



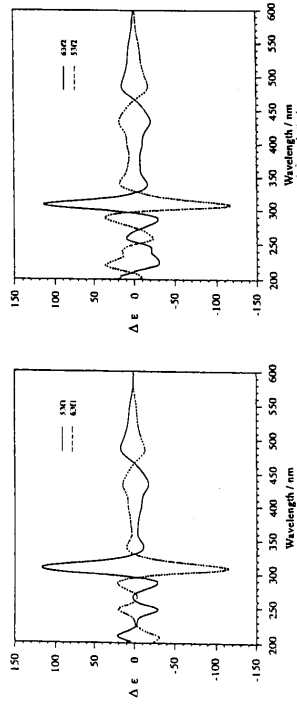
【 6 】



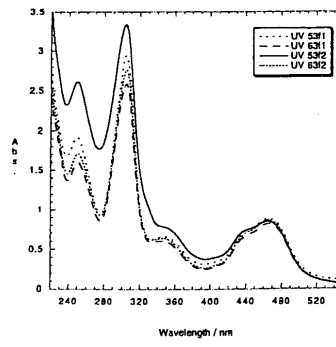
【 7 】



【 8 】



【 9 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-073066(JP,A)
米国特許第05463057(US,A)
特表平07-508537(JP,A)
特開平06-263781(JP,A)
特表昭64-500146(JP,A)
特表昭62-500663(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)