

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750108

研究課題名（和文）異種配位子のアンカリングによる相補性多座配位子の合成と重合触媒への応用

研究課題名（英文）Development of the complementary multidentate ligands composed of anchored coordinating moieties and their applications to polymer chemistry

研究代表者

塩月 雅士（SHIOTSUKI MASASHI）

近畿大学・分子工学研究所・講師

研究者番号：30362453

研究成果の概要（和文）：金属原子と親和性の異なる配位部位としてジエン部位とヘテロ原子含有部位を併せ持つ新規多座配位子を新たに合成し、その機能性について検討した。特にヘテロ原子を含む配位部位にキラル中心を導入することで片巻き優先のらせんポリマーの合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：A series of new multidentate coordinating compounds having diene and hetero atom moieties were synthesized, and investigated as for its functionality. In the case of introduction of chiral moieties on the hetero atoms, predominantly one-handed helical polymers were successfully formed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：重合触媒

1. 研究開始当初の背景

（1）金属錯体は通常2つ以上の配位座を有しており、各配位場を複数の配位子が占めることで触媒前駆体および活性種の反応性を制御している。多座配位子は、一分子で金属原子の多数の配位座を占有し、その周囲を取り囲むことで触媒反応の反応場を制御するものである。

（2）強固に配位する配位部位と解離が容易な配位部位を併せ持つ新規配位子および対応する錯体触媒を合成し、それぞれの配位部位の配位能力の差を利用することで、新規合

成反応の創生が可能となる。

2. 研究の目的

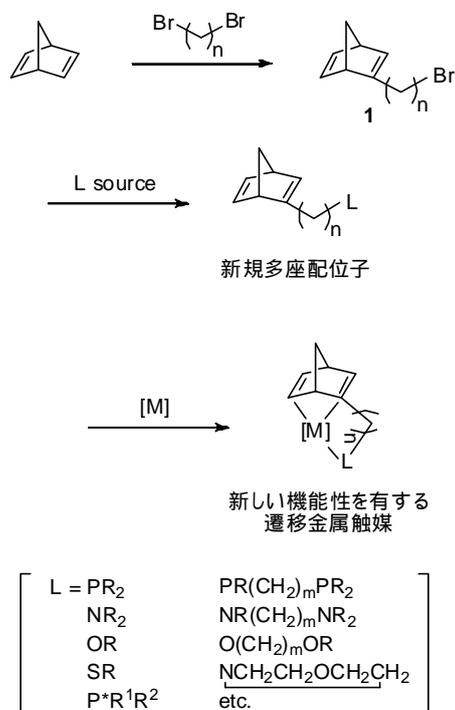
異種配位部位の組み合わせさせた多座配位子は、それぞれの配位部位の金属への配位能力が異なることが特徴である。本研究では、この配位力の差を利用した触媒反応の制御法を検討し、触媒分子内に存在する比較的弱い配位能力を有する部位が、触媒の活性や反応選択性にどのような影響を与えるのかという点に着目する。特に、得られた錯体を重合反応に対する触媒として用いた場合について詳細に検討を行い、これまでに重合反応

がどのようにして開始，進行するのか全く明らかとされていない重合系に応用することで，反応機構を解明する。

3. 研究の方法

ここで述べる「多座配位子」は，分子設計上非常に多くの自由度を有しており，例えば架橋させる配位子の組み合わせは無限にあるといってもよい。その中で，研究開始初年度には，環状ジエン化合物を配位部位の一部としたものを用いる予定である。環状ジエン化合物は遷移金属に対する親和性が高く，さまざまな金属錯体を形成することが知られているため得られる多座配位子も汎用性の高いものとなり得る。具体的には，スキーム1に示した2,5-ノルボルナジエンを基礎骨格とし，かつヘテロ原子含有部位を他方の配位部位としたものを合成し，次いで金属に配位させることで新規触媒を得る。この手法の利点は，目的とする配位子の前駆体 **1** が，2,5-ノルボルナジエンから一段階で合成可能であることに加え，**1** のブromo基の置換反応により，様々なヘテロ原子含有部位が導入可能な点である。スキームにはヘテロ原子含有の配位部位の例として，ホスフィノ基，アミノ基，エーテル基，チオエーテル基を導入した配位子の例を示しており，それ以外にも，それらを複数組み合わせることで，より多くの配位座を有する配位子の合成が可能である。

スキーム1. 2,5-ノルボルナジエンから誘導される新規多座配位子の合成法



次に，得られた多座配位子を遷移金属錯体と

反応させ，対応する錯体を得る。例えば，ジエン配位子およびヘテロ原子ともに親和性が高く，安定した配位を形成する金属として9族遷移金属のRhを検討することを主な検討項目とする。

また，創成する多座配位子には容易に光学活性部位を導入することができるため，対応する錯体触媒が得られればキラル選択的触媒反応への応用も可能であると考えられる。例えば，導入可能な光学活性部位としては，軸不斉点を有するノルボルナジエン多座配位子(研究目的の項，図3参照)や，リン原子上に不斉点を有するホスフィン多座配位子(スキーム1)の合成が可能である。申請者はこれまで，置換アセチレン化合物の重合分野において研究成果を重ねていることから，本研究で得られる光学活性配位子をアセチレンモノマーの重合反応に使い，キラル選択重合系の構築や，アキラルモノマーからのらせん選択重合に関して検討を行う予定である。

4. 研究成果

多座配位子の基礎骨核となるジエン部位とヘテロ元素含有部位を架橋し，新たな配位子を複数合成した。例えば，ノルボルナジエン骨核にアルキル鎖を導入し，そのアルキル鎖の先端にリン原子含有部位を導入した新規配位子を得た。また，この配位子をロジウム錯体に導入し，その誘導体を含め数種の新規錯体触媒の合成に成功した。得られた錯体を用いてフェニルアセチレンを重合すると，単離収率67%で，数平均分子量 $M_n = 69,000$ ，分散比 $M_w/M_n = 1.7$ のポリフェニルアセチレンが得られた。重合時のモノマー消費速度は，従来のRh触媒の場合と比較すると著しく低下していることがわかった。これは，配位子のホスフィン部位が金属中心の近傍に存在しており，モノマーと競争的に配位するためである。従来のRh触媒による置換アセチレン重合は重合速度が非常に速く，鍵となる中間体の観測や単離は困難であった。

上記の多座配位子のホスフィン部位に代わり，キラルなアミン部位を導入した配位子を合成し，更に対応するロジウム錯体を合成した。得られた錯体を触媒として，らせん形成能を有するアキラルな置換アセチレンモノマーであるジヒドロキシメチル長鎖アルコキシ基含有フェニルアセチレン(**1**)を重合すると，片方巻き優先のらせんポリマーを得ることができた。この反応は，触媒量のキラル情報を，らせんポリマーの巻き方向に反映するキラル増幅反応の一種であり，従来のキラル触媒に比べ使用する不斉化合物の量が少ない。あるいは触媒が容易かつ安価に合成

できるという点において、本系が優れていることが示された。

具体的には、ノルボルナジエンのオレフィニック炭素の一方所にブチレン鎖を導入し、さらにその先端部にキラルなフェニルエチルアミンおよびフェニルエチルエーテル部位を導入した配位子(それぞれ**II**、**III**)ならびにそのロジウム錯体{[(**II**)Rh⁺(h⁶-Ph)B⁻Bh₃] (**2**)、および[(**III**)Rh⁺(h⁶-Ph)B⁻Bh₃] (**3**)}の重合触媒としての特性について詳細に検討した。この2種類の触媒はキラル中心の立体が互いに一致しているにもかかわらず、配位部位となる窒素が酸素原子に置き換わることで生成する置換ポリアセチレンのらせん巻き方向が反転していることが明らかとなっている。反応機構としては、既報の論文からモノマーのアセチレン末端水素がプロトンとして引き抜かれ、これにより生じたアセチリドがアニオン性配位子としてRh金属中心にσ結合している活性種を生成していると推測される。このRh-炭素単結合にモノマーの三重結合部位が連続的に挿入することで重合が進行する機構がもっともリーズナブルと考えられる。その立証は、ポリマー末端の解析により可能となるが、本重合系では分子量の制御が難しく最終的には末端官能基に関する情報は残念ながら得られなかった。

スキーム2. キラル配位子と対応するRh錯体の合成

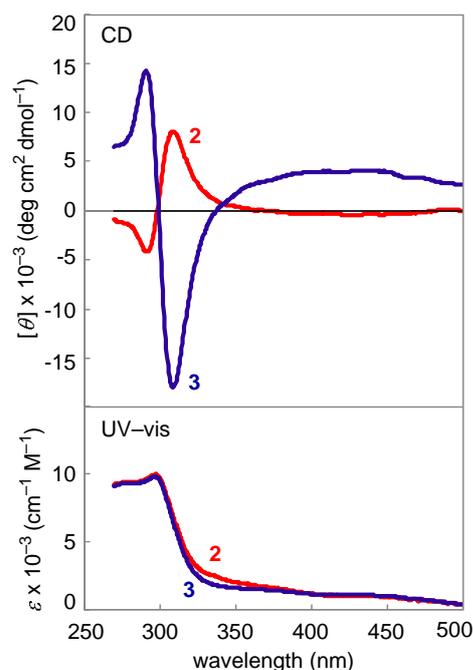
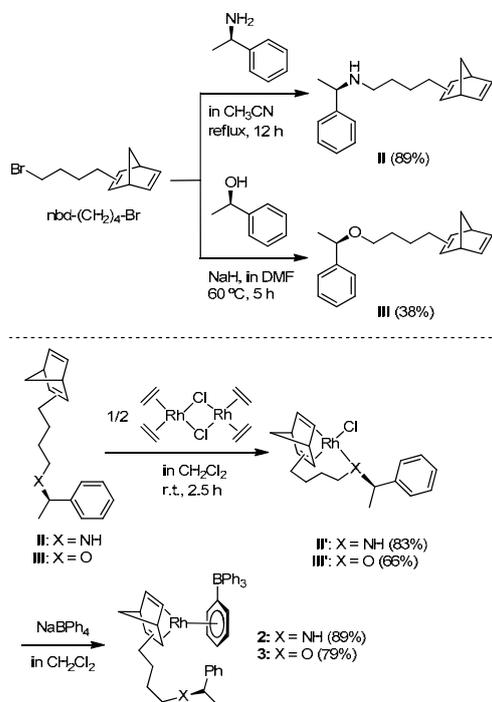


Figure 1. CD and UV-vis spectra of poly(**1**) obtained by the polymerization using **2** and **3** as catalysts measured in CHCl₃ (c = 0.10 mM) at 20 °C.

一方、キラリティーを有しない配位子として、ノルボルナジエンのオレフィニック炭素の一方所に 4-ジフェニルホスフィノ基あるいは 4-ジフェニルアミノ基を導入したものを合成し、更にこれを Rh に導入した数種の重合触媒を得、その重合挙動と反応機構に関する計算科学を行った。その結果によれば、先述のキラル配位子の系とほぼ同等の機構で重合が進行し、反応の主たる活性種は配位不飽和な 14 電子錯体である可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Naoya Onishi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Natsuhiro Sano, Toshio Masuda, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda, “Helix-sense-selective Polymerization of Achiral Acetylene Monomer Catalyzed by Rh Zwitterionic Complexes with Tethered Chiral Amino and Ether Groups”, *Chemistry Letters*, 2013, 42, 278-280.
- ② Naoya Onishi, Masashi Shiotsuki, Toshio Masuda, Natsuhiro Sano, Fumio Sanda, “Polymerization of Phenylacetylenes Using Rhodium Catalysts Coordinated by N orbornadiene Linked to a Phosphino or

Amino Group”, *Organometallics*, 2013, 32, 846-853.

- ③ Masashi Shiotsuki, Shohei Kumazawa, Naoya Onishi, Fumio Sanda, “Molecular weight dependence of helical conformation of amino acid-based polyphenylacetylene”, 2011, 49, 4921-4925.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 塩月雅士, “Well-defined重合触媒を用いたらせん置換ポリアセチレンの合成”, 第61回高分子討論会 (名古屋工業大学 (愛知県)、2012年9月19日発表)
- ② Jesus Rodriguez Castanon · Fumio Sanda · Masashi Shiotsuki, “Synthesis of Predominantly One-Handed Helical Polyacetylenes by the Transition Metal Catalyzed Polymerization of Achiral Monomers in the Presence of Chiral Compounds”, 第61回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜 (神奈川県)、2012年5月31日発表)
- ③ 尾西尚弥 · 塩月雅士 · 三田文雄 · 青木俊樹 · 増田俊夫, “機能性多座配位子を有するRh錯体の置換アセチレン重合に対する触媒活性”, 第60回高分子討論会 (岡山大学 (岡山県)、2011年9月30日発表)
- ④ 熊澤頌平 · 尾西尚弥 · 塩月雅士 · 三田文雄, “光学活性フェニルアセチレン誘導体のリビング重合と生成ポリマーのらせん構造に及ぼす分子量の効果”, 第60回高分子討論会 (岡山大学 (岡山県)、2011年9月29日発表)
- ⑤ Jesus RODRIGUEZ CASTANON, Masashi SHIOTSUKI, Fumio SANDA, “Single Chiral Source Based Helicity Control in the Helix-Sense-Selective Polymerization of Bis(hydroxymethyl)phenylacetylene Derivative”, 第60回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場 (大阪府)、2011年5月26日発表)
- ⑥ 尾西尚弥, 塩月雅士, 三田文雄, 増田俊夫, “機能性多座配位子を有するロジウム触媒による置換アセチレンの重合”, 第60回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場 (大阪府)、2011年5月25日発表)
- ⑦ 熊澤頌平, 塩月雅士, 三田文雄, “分子量の制御された光学活性ポリフェニルアセチレン誘導体の合成とらせん持続長に関

する研究”, 第60回高分子学会年次大会 (大阪国際会議場 (大阪府)、2011年5月25日発表)

- ⑧ 塩月雅士 · 尾西尚弥 · 三田文雄 · 増田俊夫, “Controlled polymerization of acetylenic monomers catalyzed by late transition metal complexes”, *Pacificchem 2010* (米国、ハワイ、ホノルル、2010年12月18日発表)
- ⑨ 尾西尚弥 · 塩月雅士 · 三田文雄 · 増田俊夫, “Development of rhodium complexes bearing a tetrafluorobenzobarrelene ligand for the polymerization of phenylacetylene”, *Pacificchem 2010*(米国、ハワイ、ホノルル、2010年12月18日発表)
- ⑩ 尾西尚弥 · 塩月雅士 · 三田文雄 · 増田俊夫, “多座配位子を有するRh触媒を用いた置換アセチレンの重合”, 第59回高分子討論会 (北海道大学 (北海道)、2010年9月15日発表)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩月 雅士 (SHIOTSUKI MASASHI)
近畿大学・分子工学研究所・講師
研究者番号：30362453

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし