

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14271

研究課題名(和文) ロタキサン構造を経由する芳香族ポリケトンの連続的高分子反応系開発

研究課題名(英文) Development of polymer reaction system for aromatic polyketone via rotaxane structure

研究代表者

塚本 匡 (Tsukamoto, Tadashi)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：70793165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Sc、Ruを中心金属に有するピリジンビスアミド型環状錯体を新たに合成し、その分子構造解析を詳細に行った。Sc錯体についてはその親水性を利用することで、[2]ロタキサンおよび[3]ロタキサンの効率合成を達成した。Ru環状錯体については、6配位であることを利用してホスフィン配位子との配位子交換を成功させ、錯体の溶解性を飛躍的に上昇させることが可能であった。環状錯体を用いた触媒反応開発について、Sc錯体ではDiels-Alder反応を試みるも、特徴的な結果を得るには至らなかった。Ru錯体ではジフェニルアセチレンのヒドロシリル化を試みたところ、通常とは異なる生成物を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで金属をテンプレートとして用いるロタキサン合成には銅、亜鉛、パラジウムが一般的であり、その脱離に関しては高温条件や高圧条件、またはシアン化カリウムなどのハイリスクな試薬を用いる必要があった。本研究では今までロタキサン合成では用いられることのなかった希土類元素であるScを用いることで煩雑な操作なしでロタキサンの簡便合成を達成することができた。Ru環状錯体を用いたヒドロシリル化について、通常とは異なる生成物を得ることができ、この結果は錯体が環状であることの優位性を示す、学術的に意義のある結果であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A pyridinebisamide cyclic complex having Sc and Ru was synthesized, and its molecular structure was analyzed in detail. By utilizing the hydrophilicity of the Sc, efficient synthesis of [2]rotaxane and [3]rotaxane was achieved. For the Ru cyclic complex, it was possible to successfully exchange the ligand with the phosphine, and to dramatically increase the solubility of the complex.

Regarding the development of a catalytic reaction using a cyclic complex, the Diels-Alder reaction was attempted with the Sc complex, but the results were not good. In the Ru complex, we tried hydrosilylation of diphenylacetylene and succeeded in obtaining a trans product.

研究分野：超分子

キーワード：超分子 ロタキサン 錯体 高分子

1. 研究開始当初の背景

環状分子に対して軸分子が貫通したロタキサンはインターロック分子の一つであり、現在多くの基礎的な研究が精力的に行なわれている。中でも、ピリジンビスアミド型環状配位子 MC30 の内孔に Pd を配した Pd(MC30)錯体は、ピリジン骨格を有する軸分子と貫通型の錯体を効率よく形成するため、高効率なロタキサン合成法として用いられている。また、その応用的な展開として、Pd(MC30)をポリアリルウレタンに作用させた分子内ヒドロアミノ化反応を見出している (Fig. 1)。この反応系は 100%転換率、反応後期における加速効果など、従来の高分子反応とは異なり高効率な高分子反応であった。これは、高分子鎖が環状錯体とロタキサン構造を経由することで進行することが鍵だと考えられている。

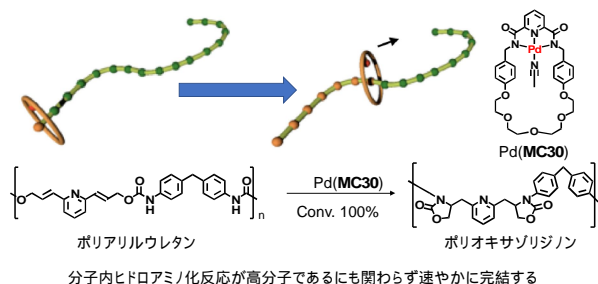


Fig. 1 ロタキサン構造を経由する高分子反応

2. 研究の目的

本研究では、これまで申請者が扱ってきた芳香族ポリマーの高分子反応による機能化・物性改変を、ロタキサン化学と組み合わせることで効率的に行うことを目標としている。高分子反応は重合条件の制限により導入できない官能基を直接導入できるため強力な機能化法であるが、高分子効果による低反応性から高転換率を達成する反応系は限られていた。芳香族ポリマーの高分子変換反応にロタキサン構造を経由する本反応形態を適応することで、高分子の修飾が可能である。また、この特異な反応形態を経由する反応と高分子の適応できる種類を増やすことは、未だ未解明領域を多く持つロタキサン化学の重要な知見となるものである。

3. 研究の方法

(1) 内孔を有する環状錯体の合成

これまで、先行研究としては Pd を内孔に有する環状錯体のみを扱ってきたが、より広範囲な反応への適応を行うべく、中心金属を Ru や希土類元素である Sc、Y に変えた新規の環状錯体の合成を試み、その分子構造解析を行った。

(2) ロタキサンの合成

合成した Ru 環状錯体、Sc 環状錯体についてどのような分子構造が効率的に貫通するかの調査を行うべく、低分子ロタキサンおよび高分子ロタキサンの合成を試みた。

(3) 環状錯体を触媒に用いた有機反応の探索

既存の Pd(MC30)、および合成した Ru、Sc を内孔に有する環状錯体を用いて、種々の有機反応を行い、通常の金属錯体と比べ特異性があるか検討を行った。

4. 研究成果

(1) 内孔を有する環状錯体の合成

MC30 と Sc(OTf)₃ をアセトニトリル中で反応させることで、白色粉末の Sc 環状錯体を 2 種類得た (Scheme 1)。一つ目は Sc 原子 1 つに対して MC30 が 1 分子配位した Sc(MC30)、二つ目は Sc 原子 1 つに対して MC30 が 2 分子配位した Sc(MC30)₂ である。この 2 種類の錯体は反応時に加える Sc(OTf)₃ の量を変えることでそれぞれ選択的に合成可能であった。Fig 4. に合成した Sc(MC30)₂ とこれまで我々が用いてきた Pd(MC30) の単結晶 X 線構造解析の結果を示す (Fig. 2)。Pd(MC30) を含めピリジンビスアミド型の配位子は、アミドプロトンが引き抜かれた状態で Pd がアミド結合の N、ピリジンの N、アミド結合の O の NNW ピンサー型の錯体を形成する。一方で、今回合成した Sc(MC30)₂ はアミド結合が反転し、カルボニルの O、ピリジンの N、カルボニルの O の ONO 型に配位していた。この分子構造は ¹H、¹³C NMR、ESI-HR-MS によっても支持されるものであり、Sc(MC30) でも同様な配位形式をとっているものだと考えられる。他の希土類元素である Y や La を用いて環状錯体の合成を同様に試みたところ、配位子が金属原子と 1:1 で配位した ONO 型の Y(MC30)、La(MC30) のみ選択的に得られた。希土類元素がアミド結合のカルボニル基と優先的に配位することを利用して、次に貫通型錯体の合成を試みることにした。

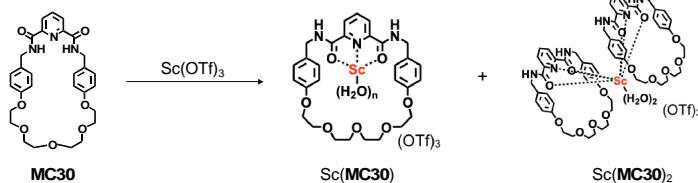


Fig 4. に合成した Sc(MC30)₂ とこれまで我々が用いてきた Pd(MC30) の単結晶 X 線構造解析の結果を示す (Fig. 2)。Pd(MC30) を含めピリジンビスアミド型の配位子は、アミドプロトンが引き抜かれた状態で Pd がアミド結合の N、ピリジンの N、アミド結合

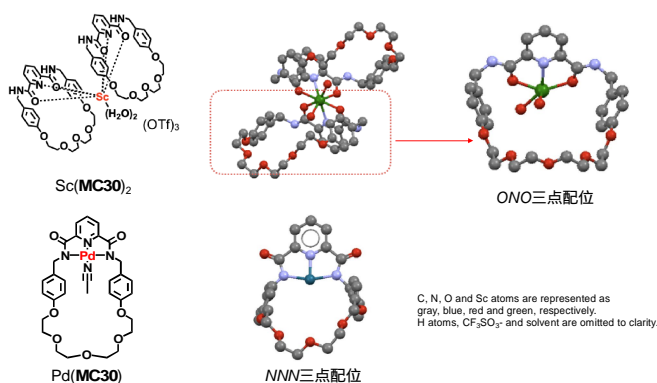
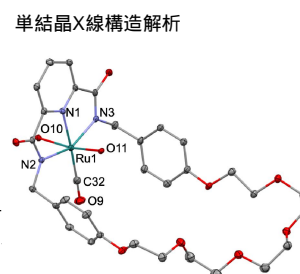


Table 1 Ru 環状錯体の合成

entry	solvent	additive	yield / %
1	DMF	— ^a	10
2	2-ee	— ^a	17
3	2-ee	PPh ₃ (110 mol%)	trace
4	2-ee	CO (1 atm)	89

^aNo additive

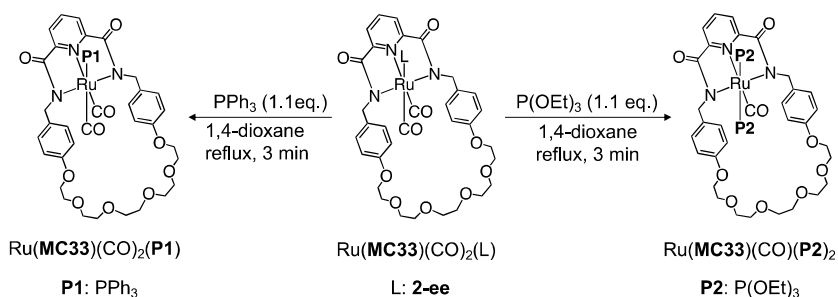


類元素である Y や La を用いて環状錯体の合成を同様に試みたところ、配位子が金属原子と 1:1 で配位した ONO 型の Y(MC30)、La(MC30) のみ選択的に得られた。希土類元素がアミド結合のカルボニル基と優先的に配位することを利用して、次に貫通型錯体の合成を試みることにした。

Ru は Pd と同じく、白金族元素であるが配位様式としては 5-6 配位が可能であり、Pd とは異なる触媒反応にも適応できると考え、Ru(MC30) の合成を行った (Table 1)。

まず、30 員環である MC30 を用いて、Ru(MC30) の合成を試みたが、目的物を得ることはできなかったため、環員数を拡張した MC33 を用いて合成検討を行った結果、目的物を収率 89% で得られた。得られた錯体の単結晶 X 線構造解析より、Ru を内孔に有するジカルボニル錯体 Ru(MC33)(CO)₂(L) であることが明らかになった。また、比較のために非環状 Ru 錯体である Ru(AC) も同様の合成法で得ることが可能であった。

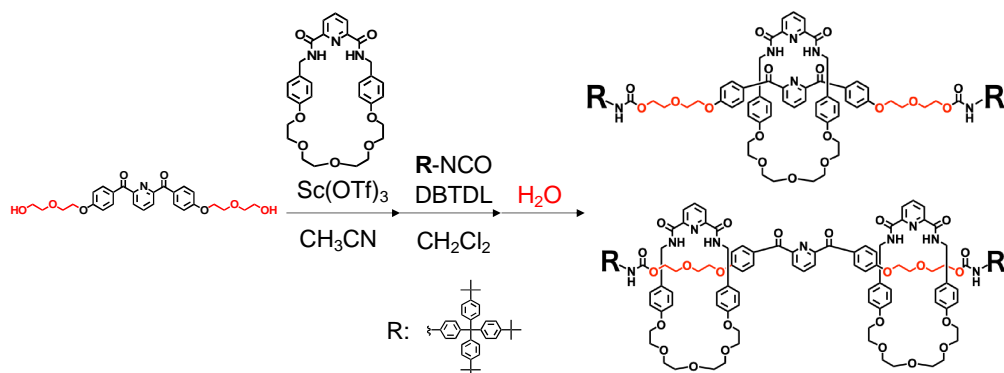
次に、リン配位子として PPh₃、P(OEt)₃ を用いた配位子交換を試みた (Scheme 3)。PPh₃ を用いた際には 1 つ、P(OEt)₃ を用いた際には 2 つ配位した Ru(MC33) 錯体を得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、いずれの錯体も axial 方向にリン配位子は結合しており、内孔を維持していることが明らかとなった。



Scheme 3 $\text{Ru}(\text{MC33})(\text{CO})_2(\text{L})$ の合成

(2) ロタキサン²の合成

これまで $\text{Pd}(\text{MC30})$ を用いたメタルテンプレート法によるロタキサン²の合成は、貫通錯体の形成、嵩高い分子による軸末端の封鎖、脱メタル化の3段階を必要とする。特にPdの脱メタル化には加圧下でのCO処理、もしくはKCNのようなハイリスクな化合物を用いる必要がある。 $\text{Sc}(\text{MC30})$ やその貫通型錯体は水に不安定であるが、言い換えれば脱メタル化を「水を加える」という単純操作で行えるということである。そこでone-potでロタキサン²合成を試みた。両末端にOH基を有する軸分子2を用いて貫通型錯体を形成させた後、嵩高いイソシアネート化合物により末端封鎖反応を行なった。その後、水を加えることで脱メタル化し、[2]ロタキサン²[2]Rotを得た。興味深いことに、副生成物としてMC30が二つ貫通した[3]ロタキサン²[3]Rotも少量得られていた。MC30を軸分子2に対して4等量用いることで[3]Rotのみを得ることが達成できた。このような[3]ロタキサン²を合成できたのは多座配位可能な希土類元素を用いたためであると考えられる。



Scheme 4 Scを用いたロタキサン²の簡便合成

(3) 環状錯体を触媒に用いた有機反応の探索

Sc錯体はルイス酸として有機反応によく用いられているため、Sc環状錯体を反応系中で調製し、Diels-Alder反応を試みた (Table 2)。反応が環内部で進行することで、通常endo体ではなくexo体を得られることを期待したが、検討の結果endo体のみが得られ、Sc環状錯体の触媒反応開発は断念した。

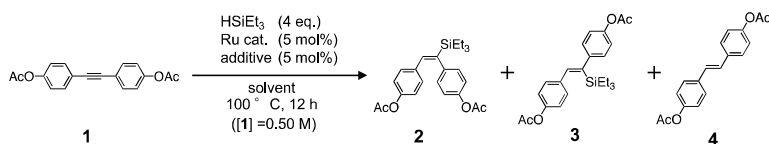
Table 2 Sc環状錯体を用いたDiels-Alder反応の検討

Cat.	Conv.	endo/exo
Sc(OTf)_3	100	100/0
Sc(OTf)_3 : MC30 = 1 : 1	85	100/0
Sc(OTf)_3 : MC30 = 1 : 2	4	100/0

続いて、Ru環状錯体を用いた触媒開発として、ジフェニルアセチレン化合物のヒドロシリル

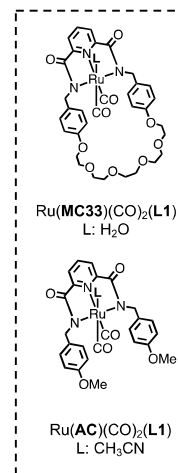
化について検討を行った(**Table 3**)。通常の Ru 錯体を用いた反応では *cis* 体のみが選択的に得られるが、Ru(**MC33**)(CO)₂(H₂O)を用いた際には *cis* 体、*trans* 体、還元体がそれぞれ 20、27、20% の収率で得られてきた。さらに PPh₃ を添加することで *cis* 体の生成割合が増えることを確認した。これはヒドロシリル化が環内孔で進行し、その立体的な制限により *trans* 体が生成したと考えられる。

Table 3 Ru 環状錯体を用いたヒドロシリル化



entry	Ru cat.	additive	solvent	yield / % ^{b)}		
				2	3	4
1	Ru(MC33)(CO) ₂ (H ₂ O)	— ^{a)}	dioxane	20	27	20
2	Ru(MC33)(CO) ₂ (H ₂ O)	PPh ₃	dioxane	61	6	24
3	Ru(MC33)(CO) ₂ (H ₂ O)	PPh ₃	DMI	56	0	12
4	Ru(AC)(CO) ₂ (CH ₃ CN)	PPh ₃	DMI	86	0	trace

a) No additive. b) Determined by ¹H NMR analysis



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 塚本匡
2. 発表標題 希土類元素を用いたインターロック分子の合成
3. 学会等名 令和元年度東北地区先端高分子セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本匡
2. 発表標題 スカンジウム原子及びリ튠原子をテンプレートとしたロタキサンの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------