

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750058

研究課題名（和文） インターロック構造をもつ柔軟な多核遷移金属錯体の合成と応用

研究課題名（英文） Synthesis of the Multinuclear Transition Metal Complexes with Mechanically Interlocked Flexible Structures and Its Application

研究代表者

須崎 裕司 (SUZAKI YUJI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：70436707

研究成果の概要（和文）：

パラジウム部分をもつ環状の分子を合成した。この分子は合計 24 個の炭素原子と酸素原子による環骨格をもつ。この環状分子の 2 分子内孔に、線状の有機化合物を貫通させて、環状分子 2 分子と線状分子 1 分子が絡まった分子集合体を合成した。この分子集合体は 2 つの環状部分がそれぞれ 1 つずつパラジウムを含む。これを触媒として用いると特徴的な選択性を示し、通常では生成しにくい環状化合物をより高い収率で与えた。

研究成果の概要（英文）：

The facile macrocyclic compounds bearing palladium(II) were synthesized. The framework of macrocyclic compounds contain 18 carbon atoms and 6 oxygen atoms. The interlocked molecules composed of two macrocyclic molecules threaded by a liner molecule were employed as the bimetallic catalyst for the 1:1 cyclization reaction of difunctionalized substrates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子化学、ロタキサン、クラウンエーテル、パラジウム、触媒

## 1. 研究開始当初の背景

ロタキサンとは分子集合体の一種であり、環状分子の内孔に軸状の分子を貫通させ、なおかつその軸状分子の両末端にかさ高い置換基を導入した構造をもつ。ロタキサンにおいて環状分子と軸状分子は互いに絡み合っているのみであり、これらを接続する共有結合はないので、結果としてこれらの相対的位置関係は溶液中において自由に変化する。ロタキサンにおいて環分子と軸分子の位置の制御を初めて達成したのは Stoddart ら(Nature,

1994 年)であり、この報告以来、ロタキサンの応用研究は環状分子と軸状分子の位置関係に由来する光化学及び電気化学的性質の変化に焦点が置かれている。現在までに分子デバイスへの応用研究が行われるまでに至っている。しかしその一方で、ロタキサンの特徴ある構造を、新規な化学反応場としてとらえる報告例は少なく、特に触媒として用いた研究例はわずかに 3 例のみであった。その主な理由は触媒活性点を保ちながらロタキサン構造を組み上げる事が困難な為である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的はパラジウム部分を含んだ環状分子を用いてロタキサンを合成し、さらにこれを触媒として用いることである。とくに二分子の環状分子の内孔を、一分子を貫通させてロタキサンを合成することによって、2つのパラジウムがロタキサン構造によって連結された複核錯体を得る。これを遷移金属錯体触媒として用いることで、特徴ある化学反応の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究で対象とするロタキサンの概念図とその機能発現の機構を図1に示す。すなわち、2つの反応点を持つ基質と反応させた場合に、2つのパラジウムは、環状部分の位置関係やコンフォメーションを柔軟に変えながら反応する。

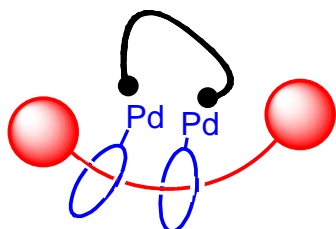


図1. 研究概要図

研究は図2に示すパラジウム錯体部分を有するクラウンエーテルの合成を起点とした。このクラウンエーテルを用いて、金属小イオンの包接及び有機小分子の包接を検討し、これらの知見をもとにロタキサンの合成を行った。合成した新規な化合物は核磁気共鳴スペクトルや有機微量分析、質量分析、赤外吸収スペクトル等の手法を用いてその分子構造を決定し、分子間に働く相互作用を評価しながら研究をすすめた。

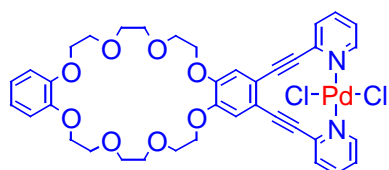


図2. 含パラジウムクラウンエーテル

合成した環状分子及びこれを含むロタキサンは溝呂木-Heck 反応の触媒として用いることを検討した。具体的には反応点の一つ、あるいは二つの基質を用いて検討を行い、その反応速度から、生成物の選択性、その収率に着目して検討を行った。

## 4. 研究成果

(1)含パラジウム大環状分子及びロタキサンの合成: 1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン

をジベンゾ[24]クラウン-8-エーテルに組み込んだ構造を有する化合物を塩化パラジウム(II)の支持配位子として用いた(図2)。このものは二級ジアルキルアンモニウム塩を内孔に取り込んで、安定な会合体を形成した。これを応用して、含パラジウムクラウンエーテルを含む[3]ロタキサン(図3)を合成した。すなわち末端アルキン部分を有する二級アンモニウム塩のホモメタセシス反応をクラウンエーテルと会合体を形成した状態で進行させて、2つの環状分子の内孔を1分子のジアンモニウムが貫通した構造を有するロタキサンを合成した。得られたロタキサンのアンモニウム部分を N-アシル化することで図3に示したロタキサンが得られた。

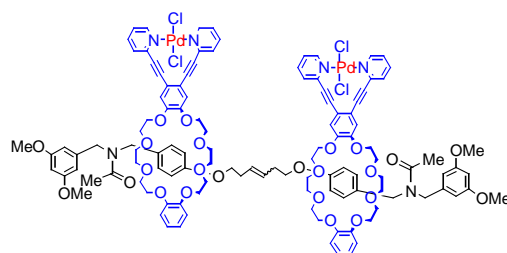


図3. 含パラジウムロタキサン

(2)含パラジウムロタキサンの触媒としての機能評価: 合成したクラウンエーテル及びこれを含むロタキサンのパラジウム部分は、アクリル酸メチルとヨードベンゼンとの溝呂木-Heck 反応の触媒として機能することがわかった。なおかつその触媒機能は、環状分子がロタキサンを形成させた後でも損なわれなわれることがなく、ほぼ同等の反応速度および収率で触媒反応の生成物を与えることがわかった。

(3)含パラジウムロタキサンの環化溝呂木-Heck 反応への応用: 合成したロタキサンを用いる二官能性基質の溝呂木-Heck 反応を検討した(図4)。本反応では生成物として1:1の反応により生成する環状生成物だけでなく、分子間反応を繰り返すことによるポリマーの副生がおこる。典型的には酢酸パラジウムを触媒として用いて本反応を行った場合に環状生成物(28%)とポリマー(57%, 数平均分子量 = 4300)を与えた。一方で図3に示したロタキサンを触媒として用いた場合には環状生成物がより高い収率(42%)で得られた。これは図1に示したように、ロタキサン構造をもつ触媒が、二官能性の基質に対して2つの反応点が架橋するように反応することができるためと考えられる。このような機構による反応は、本研究で2つの金属をロタキサン構造によって連結することによって初めて得られたものであると考えられる。

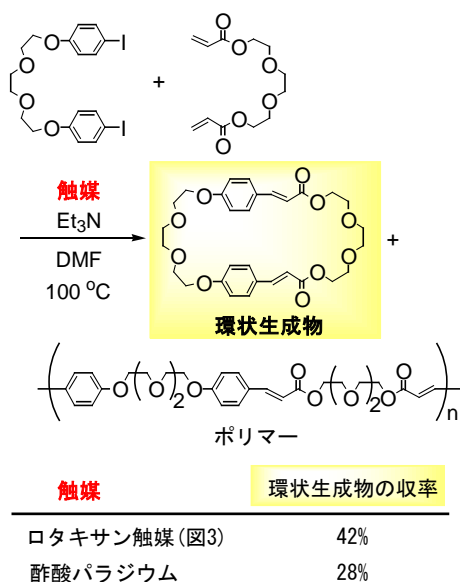


図4. 環化溝呂木-Heck反応

(4)ロタキサンの解離反応の速度論的検討: 図3に示したようなクラウンエーテルを有するロタキサンのうち、より軸状分子の末端基が小さいロタキサンを合成し、その解離反応を研究対象とした (図5)。このようなロタキサンは速度論的には安定であり単離することが可能であったが、極性溶媒中に溶解させた場合には、環状分子が軸状分子から解離をおこした。ロタキサンの環状分子としては、24員環のジベンゾ[24]クラウン-8-エーテルや、より環サイズの大きい[22]フェロセノファン構造をもつクラウンエーテルを用いた。これらロタキサンの解離反応速度に対する、分子構造及び各種反応条件が及ぼす効果を検討した。その結果、おもに溶媒および対アニオンの効果が大きいという知見を得た。典型的には対アニオンの効果が顕著であり、図5に示す例では対アニオンとして  $\text{PF}_6^-$  を有するロタキサンの場合には解離反応が効率よく進行するが、ボレート(BARF)が対アニオンである場合には類似の反応が進行しない。

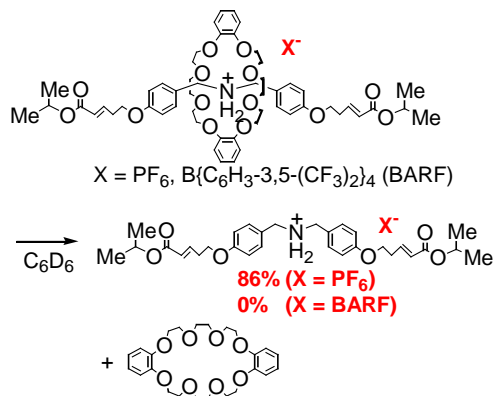


図5. 擬ロタキサンの解離反応

(5)両親媒性線状分子のミセルおよびロタキサン、ゲル形成: 長鎖アルキル基を有する *N*-アルキルピピリジニウムをロタキサンの軸状分子として検討した。その結果まず、この線状分子は両親媒性を示し、このもの単独を水に溶解させた場合にはミセルを形成することがわかった。そのミセル溶液に環状糖の一種であるシクロデキストリンを加えた場合には擬ロタキサンを形成し、このときにミセル構造の崩壊を伴うことがわかった。さらにこの擬ロタキサン形成反応を高濃度条件下で行った場合には、水溶液がゲル化し、なおかつそのゲル化は擬ロタキサン形成によって引き起こされていることを明らかにし、これを利用してゲル化、ゾル化を可逆に制御するに至った。

## 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9件)

① Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtarō Osakada, Physical Gels Based on Supramolecular Gelators, Including Host-Guest Complexes and Pseudorotaxanes, *J. Mater. Chem.*, 21, 931-938, 2011, 査読有

② Yuji Suzaki, Atsuko Takagi, Eriko Chihara, Kohtarō Osakada, Synthesis and Dethreading Reaction of a Rotaxane-like Complex of an Octaoxa[22]ferrocenophane with Dialkylammonium, *Supramol. Chem.*, 23, 2-8, 2011, 査読有

③ Yuji Suzaki, Atsuko Takagi, Kohtarō Osakada, Synthesis, Structure and Properties of the Macrocyclic Ferrocenophanes with Cyclopentadienyl Ligands Tethered by Oligo(ethylene glycol) Chain, *J. Organomet. Chem.*, 695, 2512-2518, 2010, 査読有

④ Yuji Suzaki, Atsuko Takagi, Kohtarō Osakada, Disaggregation Reaction of [2]Pseudorotaxanes Composed of Dibenzo[24]crown-8 and Dialkylammonium Having Isopropyl End Groups, *Chem. Lett.*, 39, 510-512, 2010, 査読有

⑤ Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtarō Osakada, Hydrogel Composed of Organic Amphiphiles and  $\alpha$ -Cyclodextrin. Supramolecular Network of Their Pseudorotaxanes in Aqueous Media, *Chem. Eur. J.* 16, 6518-6529, 2010, 査読有

⑥ Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtarō Osakada, Reversible Formation and Destruction of Micelles of Amphiphilic Compounds in Aqueous

Media. Competition with Pseudorotaxane Formation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 378-384, 2010, 査読有

⑦Toshiaki Taira, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Thermosensitive Hydrogels Composed of Cyclodextrin Pseudorotaxanes. Role of [3]Pseudorotaxane in the Gel Formation, *Chem. Commun.*, 7027-7029, 2009, 査読有

⑧Yuji Suzaki, Eriko Chihara, Atsuko Takagi, Kohtaro Osakada, Rotaxanes of a Macrocyclic Ferrocenophane with Dialkylammonium Axle Components, *Dalton Trans.*, 9881-9891, 2009, 査読有

⑨ Atsushi Sugie, Hirotohi Furukawa, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Munetaka Akita, Daiki Monguchi, Atsunori Mori, Electrophilic Substitution of Thiophenes with Arylpalladium(II) and Platinum(II) Complex: Mechanistic Studies on Palladium-catalyzed CH Arylation of Thiophenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 82, 555-562, 2009, 査読有

[学会発表] (計 24 件)

①Yu Gilbert, 須崎 裕司, 小坂田 耕太郎, Huisgen 環化付加反応を利用した末端封止法による[2]ロタキサンの合成、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 28 日、神奈川大学横浜キャンパス

②齊藤 貴司、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、1,2-ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン配位子を有するパラジウム錯体を触媒とするクロスカップリング反応、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス

③須崎 裕司、阿部 智子、小坂田 耕太郎、クロホルム蒸気の吸脱着を利用する[2]擬ロタキサンの固体中での可逆な構造変換、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス

④土戸 良高、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、フルオレン誘導体が  $\eta^1$ -配位した(シクロペンタジエニル)鉄(II)錯体の合成と反応、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス

⑤武井 麻美、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、種々の置換基を有するフェロセン含有[2]擬ロタキサンの合成と結晶中での配向、第 11 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、東京工業大学大岡山

キャンパス

⑥須崎 裕司、阿部 智子、小坂田 耕太郎、クロホルム蒸気の吸脱着による[2]擬ロタキサンの固体中における立体配座の変換、第 11 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、東京工業大学大岡山キャンパス

⑦Gilbert Yu, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Synthesis and Investigation of Platinum-Complexed Ferrocene-Containing Rotaxanes Composed of Crown Ether and Dialkylammonium via Click Chemistry, 第 11 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、東京工業大学大岡山キャンパス

⑧土戸 良高、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、分子内水素結合を駆動力とするアントラセン環を含む多環化合物の配向制御、第 11 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2011 年 3 月 10 日、東京工業大学大岡山キャンパス

⑨須崎 裕司、嶋田 恭一、小坂田 耕太郎、ロタキサン構造をもつ二核パラジウム錯体触媒の開発、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 29 日、大阪国際交流センター

⑩土戸 良高、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、ジ(エチニル)フルオレニル配位子を有する(シクロペンタジエニル)鉄(II)錯体の合成と反応、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター

⑪鄭 美笑、齊藤 貴司、嶋田 恭一、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン配位子を有するパラジウム(II)錯体と有機金属試薬との反応、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター

⑫武井 麻美、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、フェロセン含有[2]擬ロタキサン結晶の合成と熱安定性の評価、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪国際交流センター

⑬Gilbert Yu, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Synthesis of ferrocene-containing rotaxane composed of crown ether and dialkylammonium via click chemistry, 第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪国際交流センター

⑭Jung Miso, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada, Synthesis of {1,2-Bis(2-pyridylethynyl)benzene}palladium(II)

Complexes, 7th Workshop on Organic Chemistry for Junior Chemists, 2010年9月5日、Hsinchu、Taiwan

⑮ Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Kohtarō Osakada, A Supramolecular Hydrogelator Composed of the Inclusion Complex of  $\alpha$ -Cyclodextrin and *N*-Alkylpyridinium, 15th International Cyclodextrin Symposium, 2010年5月11日、The Imperial Riding School Vienna, Vienna, Austria

⑯ 須崎 裕司、平 敏彰、小坂田 耕太郎、シクロデキストリンとアルキルピリジニウム塩との擬ロタキサンを構成要素とする超分子ヒドロゲル、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学東大阪キャンパス

⑰ 小坂田 耕太郎、須崎 裕司、超分子集合による新しいヒドロゲルの合成と機能、文部科学省特別教育研究経費「附置研究所間連携事業」最終成果報告会、2010年3月10日、東京国際フォーラム・ホールD7

⑱ 須崎 裕司、高城 敦子、千原 恵理子、小坂田 耕太郎、フェロセン誘導体を構成分子として有するロタキサンの合成、第10回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2009年12月10日、東京大学柏キャンパス

⑲ 嶋田 恭一、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、環分子に1,2-{ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン}パラジウム(II)錯体部分を有するロタキサンの合成、第10回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2009年9月26日、長崎大学文教キャンパス

⑳ 高城 敦子、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、種々の内孔サイズを有する含フェロセンクラウンエーテルの合成とそのロタキサン形成反応、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学文教キャンパス

㉑ 鄭 美笑、嶋田 恭一、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、ビス(ピリジルエチニル)ベンゼン配位子を有するパラジウム(II)錯体の合成、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学文教キャンパス

㉒ 平 敏彰、須崎 裕司、小坂田 耕太郎、両親媒性Pd錯体とシクロデキストリンとの反応によるロタキサン及びヒドロゲル形成、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学文教キャンパス

㉓ 須崎 裕司、阿部 智子、小坂田 耕太郎、

含フェロセン擬ロタキサンの結晶相転移反応におよぼす対アニオンの効果、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学文教キャンパス

㉔ Kohtarō Osakada, Yuji Suzaki, Toshiaki Taira, Masaki Horie, Organometallics Rotaxanes in the Gel and Crystals, International symposium of Post-Silicon Materials and Devices Research Alliance Project, 2009年9月5日、大阪大学銀杏会館

[その他]

T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ(研究成果データベース、Webサイト):  
<http://t2r2.star.titech.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

須崎 裕司 (SUZAKI YUJI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 70436707