



有機金属—シクロデキストリン包接錯体

研究ノート

高橋成年*, 原田明**

触媒の研究にたずさわっている者には、選択性が高く、高活性で、しかも寿命が長い触媒を見つけ出すことが夢である。この三拍子が揃った触媒を最初から望むのは無理としても、選択性だけは触媒探索の時から最重点項目として常に念頭に置きながら研究を始める。いかにおもしろい反応の触媒でも選択性をあげることができなければ、その値打ちは激減しよう。選択性を高めると言うことは、どのようにして反応に制約を加えるかに通じる。触媒反応の規制には大別して、(A) 触媒自身を細工する (B) 反応を取りまく環境を細工する二方法がある。均一系の金属錯体触媒を扱ってきた筆者らは、触媒金属の配位子で先ずコントロールしようと考え。A法による反応規制である。例えば、ホスフィン配位子 (PR_3) を使う時は置換基Rをいろいろ変えて、配位子の電子供与性やコーンアングル (かさ高さ) での調節を考えながら試行錯誤を繰り返し、選択性の向上を探る方法を探る。少し発想を変えると、触媒金属を直接制御するのではなく、反応をとりまく環境で、例えば、反応場に空間的な制約を加えたり、触媒活性点を固定したりして選択性をあげようとする方法も考えられる。自由奔放に行動する反応基質や触媒に何らかの方法でその行動を制約し、おとなしくさせて、望む方向に反応させようとする考えである。これは、生体内反応や固体触媒に見られる環境による反応規制を見習った方法であるが、触媒金属の配位圏外からの反応規制を特徴としている。例えば、高分子錯体触媒での高分子マトリックス効果やホストーゲ

スト相互作用による反応規制、あるいはゼオライトの空洞や粘土層間を利用した分子形状選択などがこの方法による反応規制と言えよう。この場合、選択性の一部の見方も、普通有機合成で使われている regioselectivity や chemoselectivity などに代わって reactant selectivity ((反応基質選択性) や product selectivity (生成物選択性), restricted transition-state selectivity (遷移状態規制) など、異なった表現となる) 触媒に高度な機能が要求されている今日では、これら両面からの選択性を合わせ持った触媒の開発が望まれるが、筆者らはその手始めとして一定規格の空洞を持つシクロデキストリンを選び、金属錯体触媒の反応場としての利用を考えた。目的の達成にはまだほど遠い結果しか得ていないが、今までに得た知見のいくつかを述べてみたい。

1. シクロデキストリン

シクロデキストリンはD(+)-グルコピラノースからなる環状オリゴ糖で、構成グルコピラノース単位の数により α -, β -, γ -シクロデキストリンと区別して呼ばれている (表1)。

表1 シクロデキストリンの性質

	単位グルコース数	水に対する溶解度 (g/100mL, 25°C)	空洞の大きさ (Å) 内径深さ
α -シクロデキストリン	6	14.5	5~6~8
β -シクロデキストリン	7	1.85	7~8~8
γ -シクロデキストリン	8	23.2	9~10~8

ドーナツ型の分子形をとり、その疎水性空洞に種々の分子を取り込み、包接体を形成する。一定の大きさの疎水性空洞には分子形状選択性が、またシクロデキストリンのもつ不斉な環境

*高橋成年 (Shigetoshi TAKAHASHI), 大阪大学産業科学研究所, 教授, 理学博士, 有機金属化学

**原田明 (Akira HARADA), 大阪大学産業科学研究所, 助手, 理学博士, 有機金属化学, 高分子化学

には立体選択性が期待できるので、触媒反応の反応場としての利用を計画した訳である。

2. 有機金属化合物の包接体

しかし、有機金属錯体とはどのような相互作用をするかもまだ分かっていなかったもので、有機金属錯体自身の包接が可能か否かをまず調べた。空气中安定で、シクロデキストリンの空洞に収まり易そうなフェロセンを選んで調べたところ、容易に包接体が形成され、しかも、シクロデキストリンはその空洞の大きさに好都合な様式でフェロセンを包接することがスペクトル解析から分かった(図1)²⁾。即ち、空洞の小さ

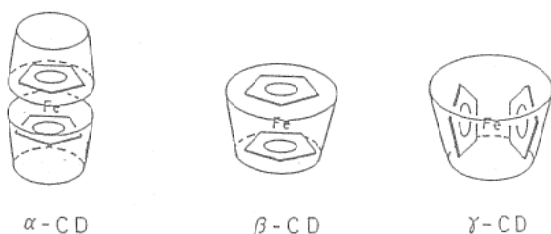


図1

いα-シクロデキストリンは2分子で1分子のフェロセンを、またβ-シクロデキストリンはフェロセンを縦方向に、空洞の一番大きいγ-シクロデキストリンは横方向にそれぞれ包接する。次に、分子の大きさをコントロールしやすい(π-アレン)クロムトリカルボニルについて調べてみた(表2)³⁾。α-シクロデキストリンはいずれの錯体とも包接体を形成しないが、β

とγ-シクロデキストリンには、分子形状を識別した選択的な包接が見られた。包接部分はカルボニル側ではなく、アレン部であることは包接の選択性やC P Kモデルから分かる(図2a)。

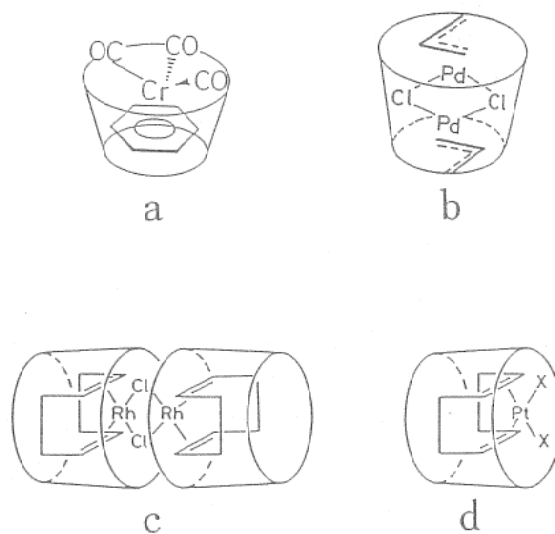


図2

ここで興味を引くのはβ-シクロデキストリンがオルト-とメタ-あるいはパラ-キシレンの微妙な分子形の違いを識別していることである。遊離のキシレンではシクロデキストリンのこの識別は認められないが、クロムと錯体を形成させることにより、分子認識が可能となったことはおもしろい。また、γ-シクロデキストリンがベンゼンクロム錯体と包接体を作りやすく、置換ベンゼンクロム錯体とはほぼ定量的に包接体を形成することから、シクロデキストリンの

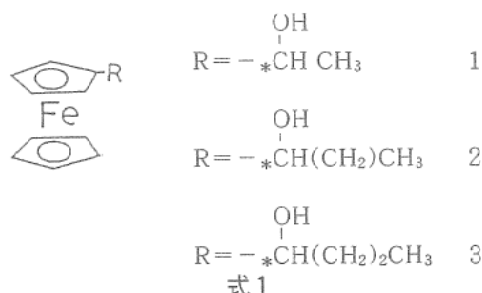
表2 (π-アレン) クロムトリカルボニルの包接化合物の合成

シクロデキストリン \ アレン	ベンゼン	1-Me	1,2-Me	1,3-Me	1,4-Me	1,2,4-Me	1,2,3,4-Me
α	0%	0	0	0	0	0	0
β	91	87	56	trace	trace	0	0
γ	21	90	96	84	81	61	98

空洞が単に包接可能な大きさの空間を持っているだけでよいと言うことではなく、ゲスト分子の形状との相対的な大きさが大切であることが分かる。従って、シクロデキストリンには比較的シャープな分子選択性が期待できる。上記の有機金属錯体以外にロジウムや白金の環状ジオレフィン錯体⁴⁾や π -アリルパラジウム錯体⁵⁾ともシクロデキストリンは包接体を作る(図2b~d)。この場合、シクロデキストリンはハロゲン配位子をも認識し、例えば γ -シクロデキストリンは、(COD)PtCl₂(図2d, X=Cl)と包接体を形成しないが、ヨード体(COD)PtI₂(図2d, X=I)とは定量的に包接体を作る。また、[(π -C₃H₅)PdX]₂錯体では β -シクロデキストリンはクロル体を包接するが、ヨード体を包接しない。一方、これらの包接体は有機金属化合物-シクロデキストリンのかなり強い相互作用によって形成されていることが熱分析あるいは溶液中の安定性から知ることができた⁶⁾。例えば、真空中の熱重量分析の結果は、シクロデキストリンとフェロセンを単に混合した試料ではフェロセンがその昇華温度(約80°C)でシクロデキストリンをはなれ昇華するのに対して、 β -シクロデキストリン-フェロセン包接体はシクロデキストリンの分解温度付近(約280°C)まで安定であることを示した⁷⁾。

3. フェロセン誘導体の光学分割

シクロデキストリンを不斉反応場として使えばおもしろい。研究例が2, 3報告されているが有機金属触媒ではどうなるかその可能性を探る基礎実験として、シクロデキストリンを用いてフェロセン誘導体の光学分割を試みた。シクロデキストリンによる光学分割はスルホキドやホスフィネートなどの例⁸⁾に見られるが、完全光学分割の例はない。フェロセニルエタノ



ール(1)はシクロデキストリンと包接体をつくるが、その際 α -シクロデキストリンには1のS体の方が包接され易いことが予備実験から分かったので、分取スケールでのカラムクロマトグラフィーで光学分割を試みた。その結果、固定相に、ナイロン-6を、移動相に α -シクロデキストリン水溶液(濃度10g/L)を用いることによって1の完全光学分割に成功した⁹⁾。他の誘導体についても調べてみると、1以外に2も完全分割できるが3になると分離度が低下した。従って、1~3に関してはフェロセンの置換基が小さい程分離が良いことが分かった。なお、この分割法では、特殊なカラムや装置を必要とせず、シクロデキストリンも回収できるので、分取ケールの分割法として優れた方法と言える。

4. ワッカー反応への利用

シクロデキストリンは水溶性であり(表1)、包接体も溶解度は低くなるがある程度水に対して溶解性を示す。この性質をうまく利用すれば、水に不溶の反応基質を水中反応に関与させることができるかもしれない。この考えをもとに、ワッカー反応による長鎖オレフィンの酸化にシクロデキストリンを使ってみた。パラジウム-

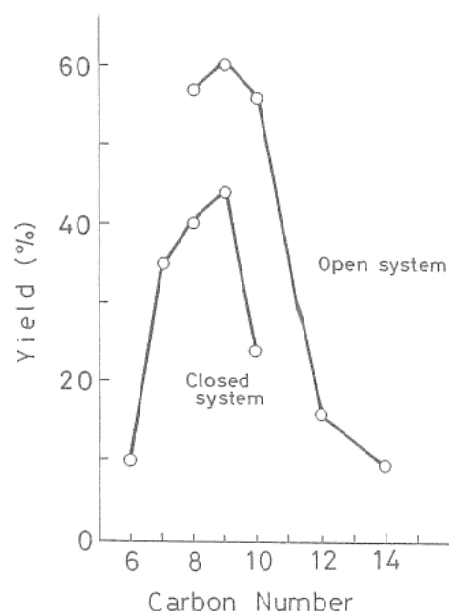
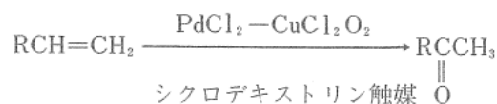


図3 長鎖オレフィンの酸化



銅触媒で水溶液中1-オレフィンをメチルケトン誘導体に酸化するワッカー反応では、水に不溶の長鎖オレフィンを酸化することはできないが、シクロデキストリンを触媒量この系に加えたところ、長鎖オレフィンの酸化が円滑に進行することを見出した¹⁰⁾この時、長鎖オレフィンの炭素数と生成ケトンの収率の関係を調べてみると、図3の関係が得られた。これは、 α -シクロデキストリンが炭素数7~10の基質に対しては、それらを包接して水中に引き込み反応に関与させるが、炭素数がそれ以上、あるいはそれ以下の基質に対しては相互作用が小さく、水中に引き込まない、即ち、 α -シクロデキストリンの反応基質選択性による結果と解釈できる。

この反応にはシクロデキストリン-オレフィン-金属触媒の三者からなる包接体が関与しているかどうかはまだ分からないが、いずれにしても金属錯体触媒反応でシクロデキストリンが金属錯体と共に触媒的に働き反応基質選択性を示すことが確認できたのは、当初の目的達成に通じる道が開かれたものとして注目できよう。

(文献)

- 1) S. M. Csicsery, *Chemistry in Britain*, 1985, 473.
- 2) A. Harada and S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 645.
- 3) A. Harada, K. Saeki, and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1985, 1157.
- 4) A. Harada and S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1229.
- 5) A. Harada, M. Takeuchi, and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1986, 1893.
- 6) A. Harada and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1984, 2089.
- 7) A. Harada and S. Takahashi, *J. Inclusion Phenomena*, 2, 791 (1984).
- 8) M. Mikolajczyk, J. Drabowicz, and F. Cramer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 317.
- 9) A. Harada, K. Saeki, and S. Takahashi, *J. Inclusion Phenomena*, in print.
- 10) A. Harada, Y. Hu, and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1986, 2083.