

特徴的な分子構造を持った 有機金属高分子錯体の精密合成



研究ノート

鬼塚 清孝*

Controlled Synthesis of Macromolecular Organometallic Complexes with a Unique Structure

Key Words : Macromolecule, Organometallic Complex, Acetylide Complex

1. はじめに

高分子化合物の性質・機能は、構成されている元素や官能基だけでなく、その分子量や立体構造とも密接に関連している。特にタンパク質やDNAをはじめとする生体高分子では3次元的な立体構造がその機能の発現に深く関与していることを考慮すると、高度な機能を持った高分子材料を開発するには、構造を精密に制御できる高分子合成反応が重要となる。リビング重合によって生成するポリマーの分子量や1次構造はかなり制御できるようになったが、高次構造を含めた分子の形状まで制御できた例は極めて稀である。一方、機能性高分子のもう一つの方向として、高分子化合物に金属錯体の特性を付与することによって新たな機能の発現が期待される高分子錯体が挙げられる¹⁾。均一系触媒を固定化した高分子錯体や金属酵素モデルの触媒機能、優れた耐熱性や導電性、光学特性など多様な機能を求めて盛んに研究が行われている。その中で、有機化合物と無機化合物の中間に位置し、特異な性質を有する有機金属化合物を高分子に取り込んだ有機金属高分子錯体には特に興味を持たれるが、規則的なシーケンスや分子量の調節などが期待できる適切な合成法がほとんど知られていなかったために、構造を正確に同定できた例も数少ない。

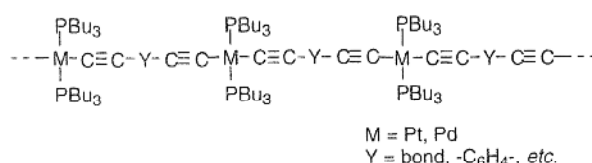


図1 1次元有機金属高分子

我々の研究グループでは、有機金属化合物としては非常に安定で、種々の機能を有する遷移金属アセチリド錯体に注目し、これまでにプタジインや*p*-ジエチニルベンゼンのようにアセチレンが直線上に位置する α, ω -ジインで10族遷移金属を架橋した1次元有機金属高分子錯体の研究を行ってきた²⁾。この高分子錯体は有機溶媒に可溶であるので、低分子化合物と同様に各種スペクトルによって容易にその規則的な構造を同定することができる。また、金属種はトランス型平面4配位構造であり、架橋アセチレンの構造が直接分子構造に反映されている点も特徴である。一方、近年の有機合成化学の目覚ましい進歩によって、複雑な構造を持ったアセチレン化合物が比較的容易に合成できるようになった。最近、我々は種々の構造的な特徴を持ったアセチレン化合物を架橋配位子に用いることにより、興味深い構造を持つ

マクロサイクル錯体 らせん状高分子錯体 樹木状高分子錯体

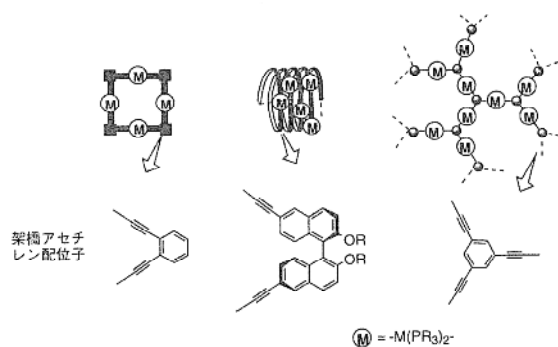


図2 2次元或いは3次元有機金属高分子

* Kiyotaka ONITSUKA
1964年11月2日生
1992年大阪大学大学院理学研究科
有機化学専攻修了
現在、大阪大学産業科学研究所・機能
分子科学研究部門・有機金属化合
物研究分野、助教授、博士(理学)、
有機金属化学
TEL 06-6879-8457
FAX 06-6879-8459
E-Mail onitsuka@sanken.osaka-
u.ac.jp



た高分子アセチリド錯体を合成することに成功した。

2. 2次元有機金属多核錯体

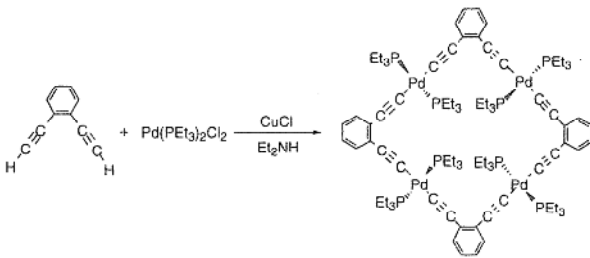


図3 マクロサイクル錯体の合成

マクロサイクル錯体は2次元多核錯体の基本ユニットの一つであり、これまでピリジン系配位子と金属錯体との反応により幾つかの多核マクロサイクル錯体が合成されている³⁻⁴。我々は、ジクロロパラジウム錯体と*o*-ジエチニルベンゼンをアミン中塩化銅(I)触媒存在下で反応させることにより1段階で4核マクロサイクル錯体が選択的に生成することを見いだした⁵。X線構造解析によってマクロサイクル錯体の分子構造を調べた結果、環の内側はホスフィン配位子によって混み合っており、その立体障害を避けるためにP-Pd-P軸が環平面に対して互い違いに約60°傾いた配座に固定されることが4核錯体が選択的に生成する理由であった。一方、*m*-ジエチニルベンゼンを架橋配位子とした場合には高分子量の錯体が生成した。

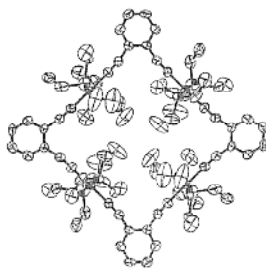


図4 マクロサイクル錯体の分子構造

3. 3次元有機金属高分子錯体

3.1 らせん状有機金属高分子錯体

らせん構造は、高分子に特徴的な3次元構造である。立体規則性を有する高分子化合物の多くは固体状態ではらせん構造をとっていることが知られているが、溶液中でもらせん構造を安定に保持している例は非常に限られている⁶。らせん構造はねじれた構

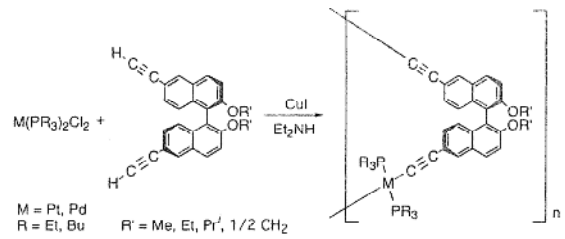


図5 らせん状有機金属高分子錯体の合成

造のユニットを規則的に連結することによって構築可能であるので、光学活性なビナフトールから誘導されるアセチレンを架橋配位子とすることにより、らせん状高分子錯体を合成することができた⁷。生成する高分子錯体の分子量は金属の種類、ホスフィン配位子並びにビナフトール基上の置換基に依存するが、最大で100万の分子量を持つポリマーも得られた。また、ポリマーのモデルとなるオリゴマー錯体を順次合成し、ポリマーのCDスペクトルとの比較検討から、ここで合成したポリマーが溶液中でもらせん構造をとっていることを明らかにした。

3.2 樹木状有機金属高分子錯体

近年、トポロジカルな概念を取り入れた新しい高分子として dendrimer が注目されている⁸。Dendrimer は、樹木を意味するギリシャ語の“dendri-”を語源とし、中心から外側に向かって規則的な枝分かれ構造を持った3次元状高分子である。また、従来の高分子化合物とは異なり、Dendrimer は単一の分子量と分子サイズをもった高分子化合物として特徴付けられる。Dendrimer についての研究の開始当初は、多くの分岐セグメントを持った高世代の有機Dendrimer の合成に力が注がれていたが、最近では機能面を重視した方向に研究の中心が移りつつある。機能性Dendrimer の一つとして有機金属化合物を分子内に取り込んだ有機金属Dendrimer

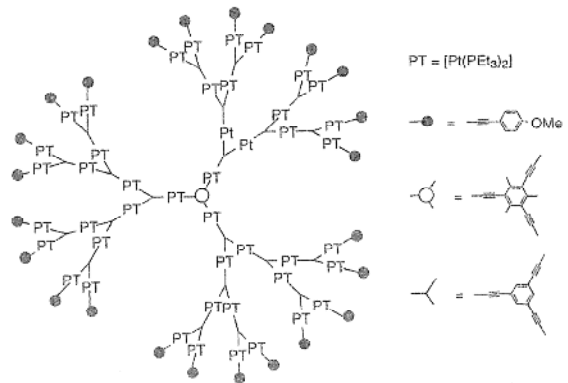


図6 白金アセチリド dendrimer

があり、すでに幾つかの合成例が報告されている⁹⁾。

我々も1,3,5-トリエチニルベンゼン誘導体を架橋配位子に用いることにより白金アセチリド dendroリマーの合成を行った。研究開始当初は、反応させるジクロロ白金錯体と1,3,5-トリエチニルベンゼン誘導体の量比を調節することにより dendroリマーの合成を行っていた¹⁰⁻¹¹⁾。合成反応自体は簡便であったが、目的物の単離精製が難しいという欠点があった。そこで最近、保護基を利用して dendroリマーの外側から内側に向かって逐次合成していくコンバージョン法による効率的な白金アセチリド dendroリマーの合成法を開発した¹²⁾。末端アセチレンの保護基として2種類のトリアルキルシリル基を使い分ける点が重要で、各合成段階でほとんど副生成物は見られず、容易に dendroリマーを単離することができた。図6に示す第3世代 dendroリマーは、一分子内に45個の白金原子を有し、分子量25,840、直径約6nmの非常に大きな分子であり、これまでに報告されている最大級の有機金属 dendroリマーである。

4. お わ り に

以上、10族遷移金属アセチリド錯体を基本骨格とする有機金属高分子錯体に関する我々の最近の研究成果を簡単に述べた。有機化合物でも同じ骨格で様々な分子形状を持った高分子を作り分けることは非常に難しく、有機金属高分子錯体で分子形状を制御できたことは興味深いと考えている。現在、これらの高分子錯体の分子形状を反映した様々な機能の発現を期待して研究を続けている。

参 考 文 献

- 1) I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1602 (1996)
- 2) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.*, **41**, 149 (1981)
- 3) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1471 (1996)
- 4) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 502 (1997)
- 5) K. Onitsuka, S. Yamamoto, S. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 174 (1999)
- 6) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.*, **94**, 349 (1994)
- 7) K. Onitsuka, Y. Harada, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.*, 643 (1998)
- 8) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. G. A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
- 9) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, **99**, 1689 (1999)
- 10) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 871 (1996)
- 11) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.*, **569**, 195 (1998)
- 12) K. Onitsuka, M. Fujimoto, N. Ohshiro, S. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 689 (1999)

