

遷移金属錯体を利用した精密高分子合成



研究室紹介

鬼塚 清孝*

Precise polymer synthesis using transition metal complexes

Key Words : polymerization catalyst, macromolecular complex, helix, transition metal, acetylide complex

1. はじめに

遷移金属錯体は炭素-炭素結合を効率的に形成する触媒として働き、機能性材料や医薬品などの原料となる様々な有機化合物を合成するためには必要不可欠である。このことは、2010年のノーベル化学賞がパラジウム触媒によるクロスカップリング反応の開発に大きな貢献があった Heck 先生、根岸先生、鈴木先生に贈られたことから、化学を専門としない人にも広く知られるようになった。高分子の多くは低分子有機化合物の連続的な結合で構成されるため、遷移金属錯体が高分子合成に利用できることは容易に想像でき、オレフィン重合触媒や開環メタセシス重合触媒など、実用的な高分子合成プロセスに用いられている例もある。しかしながら、遷移金属触媒が多種多様な低分子有機化合物の精密合成に広く浸透していることを考慮すると、精密高分子合成への応用はまだ十分ではない。

我々の研究室は、理学研究科高分子科学専攻高分子合成・反応化学大講座の研究グループの一つとして2008年6月に発足した。研究室の伝統である金属が関与する高分子化学の研究に新たな切り口でチャレンジしている。ここでは、当研究室で現在精力的に取り組んでいる幾つかの研究テーマについて紹介する。

2. 金属錯体を利用したらせん高分子の合成と機能化

タンパク質をはじめとする生体高分子は精密に制御された3次元構造をとり、高い機能を発現して地球上の生命を維持するために極めて重要な役割をしている。生体高分子に迫る高機能高分子の開発を目指して、精密に構造を設計した高分子が注目されており、1次構造だけでなく2次構造を制御した高分子も合成されるようになった。らせん構造は代表的な2次構造の一つであり生体高分子では一般的であるが、溶液中でもらせん構造を安定に保持する合成高分子は数が限られている。通常らせん高分子は右巻きと左巻きの等量混合物であるが、どちらか一方だけを選択的に合成することができれば、光学活性な材料として興味深い。

我々は、アセチレン架橋パラジウム-白金複核錯体にアリールイソシアニドを反応させると、パラジウム-炭素結合間への連続的な挿入反応が進行し、大過剰のイソシアニドを用いた場合には定量的にポリイソシアニドが得られることを見出している。生成ポリマーの末端には反応活性点であるパラジウム種が残っているために本反応はリビング重合となり、分子量の制御やブロック共重合体の合成が可能となった。かさ高い側鎖置換基を持つポリイソシアニドは、溶液中でも4分子で1巻きのらせん構造を安定に保持することが知られている(図1)。そこで、リビング重合である本系の特徴を活用して、一方向巻きのポリイソシアニドを選択的に合成する新しい方法を開発した(図2)。即ち、適当な光学活性置換基を有するキラルイソシアニドモノマーを反応させて一方向巻きのらせん状オリゴマー錯体を選択的に合成し、それを開始剤としてかさ高いアキラルモノマーを重合させると、一方向巻きのらせん構造を保ちながら重合反応が進行することを見出した。入



* Kiyotaka ONITSUKA

1964年11月生

大阪大学大学院理学研究科有機科学専攻
博士後期課程修了(1992年)現在、大阪大学 大学院理学研究科高分子科学専攻高分子反応化学研究室 教授
博士(理学) 有機金属化学

TEL : 06-6850-5449

FAX : 06-6850-5474

E-mail : onitsuka@chem.sci.osaka-u.ac.jp

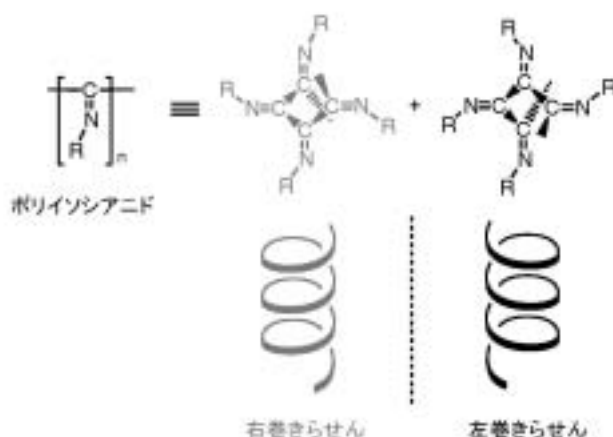


図1. ポリイソシアニドの構造

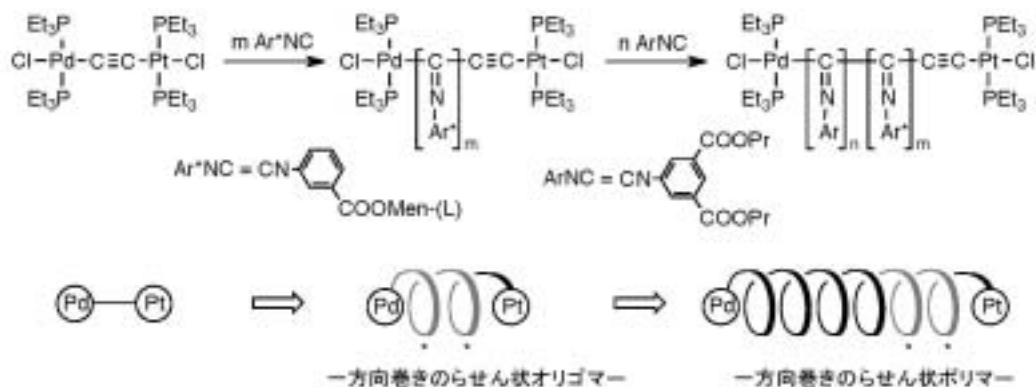


図2. ブロック共重合による一方向巻きポリイソシアニドの合成

手容易な光学活性化合物から簡便に合成したキラルモノマーを不斉源として、高分子合成で一般的なブロック共重合によって一方向巻きらせんを選択的に合成できる新しい方法として評価されている。

次に、ポリイソシアニドの強固ならせん構造を活用して側鎖置換基が規則的に配列した機能性高分子を合成した(図3)。例えば、ポルフィリンを側鎖置換基に有するポリイソシアニドでは、分子内間で効率的なエネルギー移動が起こることを明らかにし、キラルモノマーとのブロック共重合体の円偏光二色性スペクトルを利用したらせん方向決定法を開発した。また、側鎖にフェロセンを導入したポリイソシアニドでは、酸化反応によって側鎖置換基をフェロセニウムカチオンへ変換すると、カチオン間の静電反発によってランダムな構造へ可逆的に変化した。これは、電気化学的な外部刺激によってポリイソシアニドのらせん構造が可逆的に制御できることを示

している。

3. 有機金属種を構成単位とする高分子錯体の精密合成

炭素、水素、酸素、窒素等から構成される有機化合物と異なり、金属錯体は酸化還元特性や磁性、触媒活性などの特有の性質を示す。そのため、配位性元素を用いて高分子に金属種を導入すると、有機化合物である高分子に新たな機能を付与することができる。金属-炭素結合を有する有機金属化合物も高分子錯体の合成に利用でき、無機錯体を導入した高分子錯体とは異なる特性が期待されるものの、一般の有機化合物や無機化合物よりも不安定であるために、これまで有機金属高分子錯体の報告例は限られていた。

我々は、合成が容易でかつ安定であり、特異な機能を有する遷移金属アセチリド錯体に注目し、様々

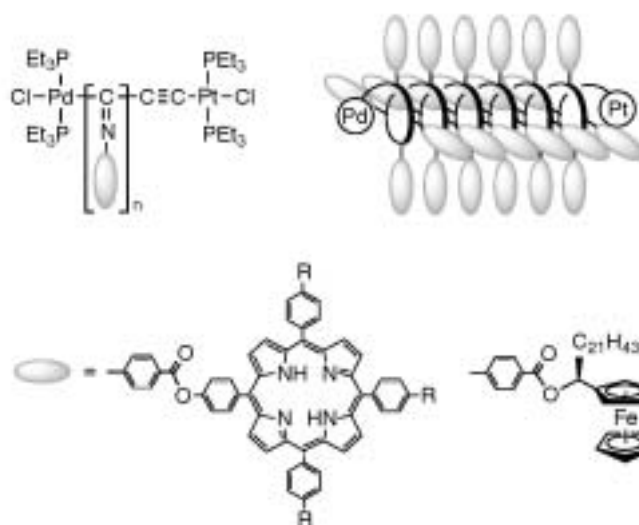


図3．機能性分子を側鎖に有するポリイソシアニド

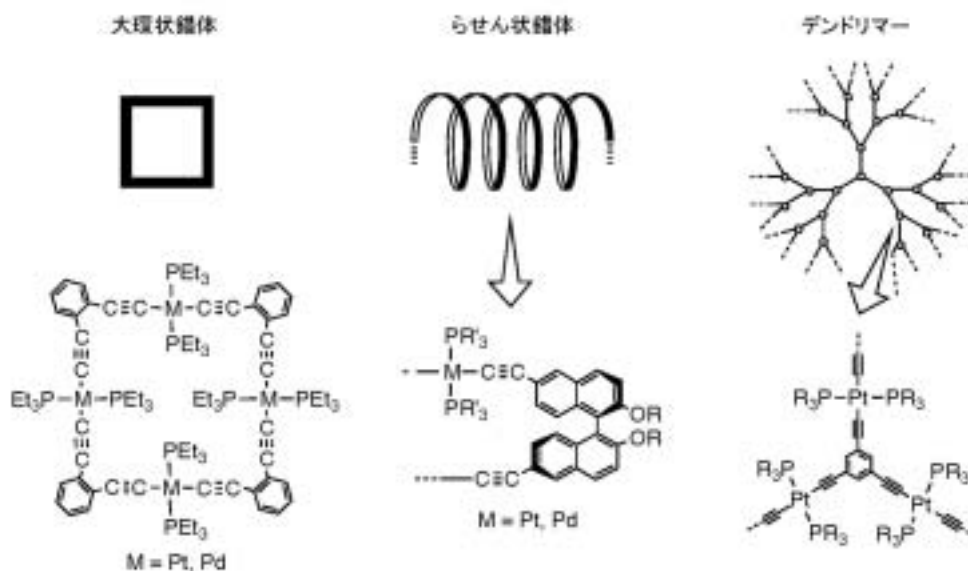


図4．様々な分子形状を有する有機金属高分子錯体

なアセチレン化合物を架橋配位子とする有機金属高分子錯体を精密合成した。平面四配位構造をとるパラジウムあるいは白金錯体では、アセチレン架橋配位子の構造が全体の分子構造に直接反映されることに着目し、特徴的な分子形状を持つ高分子錯体を設計した(図4)。例えば、*o*-ジエチニルベンゼンを架橋配位子に用いると、平面構造をとる四核環状錯体が選択的に生成し、光学活性なピナフトールから誘導されるジアセチレンを用いると、らせん状高分子錯体を与えた。また、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と、規則的な枝分

かれ構造を有する樹木状高分子であるデンドリマーが得られる。効率的な合成法を開発し、分子内に189個の白金原子を含み分子量が約15万に達する第6世代白金アセチリドデンドリマーを単離することができた。

また、優れた酸化還元特性を有するルテニウムアセチリド錯体を用いて、新たな機能性高分子錯体の合成へ展開した。光学活性なピナフトール由来のジアセチレンとの組合せでは、酸化還元に応じてらせん構造が可逆的に変化する高分子錯体を得られた。また、トリフェニルアミンから誘導されるトリアセ

チレン配位子で架橋した三核錯体では混合原子価状態が安定化し、その dendrimer では多段階の多電子酸化還元特性が観測されたことから、分子内で比較的大きな金属間相互作用を持つことが明らかになった。

4. おわりに

以上の研究テーマに関しては、かなりのレベルで精密高分子合成が達成されつつあるので、今後は機

能を引き出す方向へシフトしていく予定である。一方、これらの研究テーマのきっかけは、共に金属アセチリド錯体に関する基礎的な研究である。新しい有機金属錯体や新しい触媒反応を開発し、新しい精密高分子合成へつなげることができれば、新しい機能発現の期待が膨らむ。日夜根気よく実験に励んでいる学生諸氏と共に、これから益々研究を楽しんでいきたい。

