

有機合成に先導される新材料の創製

京都大学化学研究所 山子 茂

1. はじめに

合成化学の醍醐味は、これまで世の中になかった新しい分子を創り出すことにある。我々の研究室では、学生各自がそれぞれ自分にとっての「輝く分子」を創ることを目標に研究を行っている。これは発光する分子を創るということではなく、自分が誇れる分子を創ることを指す。興味深い構造、反応性、物性を示しそうな分子を設計し、実際に作ってその性質をみるのが我々の研究の核となっている。さらに、その自分にとっての輝く分子が、化学（科学）の分野で輝く分子となり、さらには、人類や世界の幸福のために輝く分子となることを目指している。本シンポジウムでは、我々の研究室で開発した二つの「輝く分子」について紹介する。

最初に紹介する分子は、ラジカル重合を制御する分子である。ラジカル重合は、高分子を合成する際に産業界で最も利用されている重合法であり、年間 50 万トンもの高分子がこの方法により合成されている。しかし、生成する高分子の構造の制御が困難であることから、高分子材料の機能の向上に限界がある。この問題を解決するために、リビングラジカル重合の開発がこの 20 年弱の間に世界中で繰り広げられている。¹⁾ これまでいくつかの重合法が開発され、ベンチスケールの実験においては大きな成功を収めている。しかし、産業界で使いこなせる技術とはまだなっていないのが現状である。我々は高周期ヘテロ元素の反応性に着目することで、有機テルル化合物を中心とした重合を高度に制御する分子の開発に成功している。²⁾ 代表的な重合制御剤の構造を図 1 に示した。

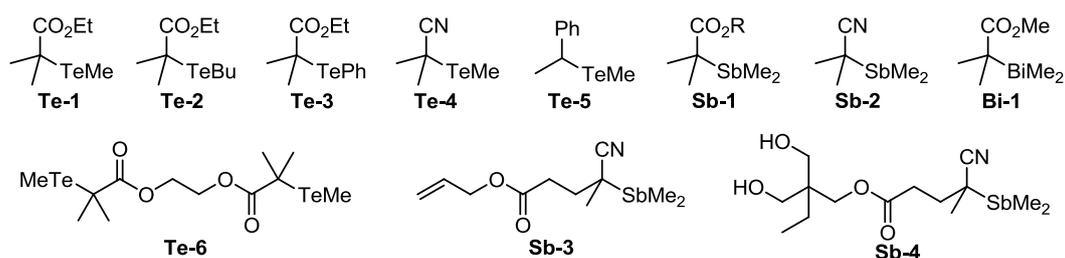


図 1. 代表的なヘテロ元素重合制御剤の構造

二つ目の分子は、ベンゼン環がパラ位で環状に結合したシクロパラフェニレン (CPP) である(図 2a)。この分子はアームチェア型カーボンナノチューブ (図 2b) の最小構成単位でもある。CPP の特異でかつ美しい構造と、環状構造に由来する放射状の π 電子への興味から、この分子は長らく合成化学者の合成標的となっていた。しかし、その合成が初めて達成されたのは 2008 年になってからである。³⁾ 我々の研究室では、新規な合成ルートによる CPP の合成の検討を行っており、8 個のパラフェニレンユニットからなる [8]CPP の合成

に成功している。⁴⁾この分子は、これまで合成された CPP の中で最も小さな環サイズを持つ分子である。本シンポジウムでは、これらの分子を合成するようになった背景とその研究の現状を紹介する。

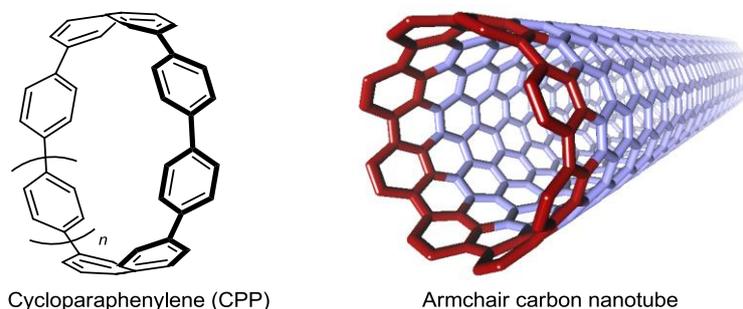


図2. シクロパラフェニレン (CPP) とアームチェア型カーボンナノチューブの構造

2. ヘテロ元素化合物を用いたリビングラジカル重合

有機テルル化合物が加熱条件や光照射下において可逆的に炭素ラジカルを生成することを明らかにし、その特徴を生かした合成反応の開発を進めている。その過程において、有機テルル化合物が LRP の制御剤として優れていることを見出し、この重合系を TERP (Organotellurium-mediated living radical polymerization) と名付けた (図3)。⁵⁾ さらに、この重合系の反応機構の解明に基づき、有機アンチモン化合物を用いる SBRP、⁶⁾ 有機ビスマス化合物を用いる BIRP⁷⁾ の開発に成功した。

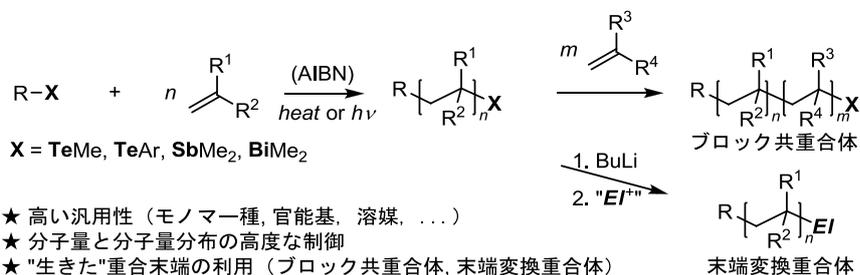


図3. 高周期ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合

これらの重合法の合成的な最大の特徴は、高い汎用性にある。⁸⁾すなわち、共役モノマーから非共役モノマーまでの広範なビニルモノマーの重合を制御できると共に、水酸基やカルボン酸等の極性官能基との共存が可能である。さらに、次世代材料の宝庫であるブロック共重合体の重合を自由度高で行える。さらに、産業界との共同研究により、この重合法が産業界でも利用できる力強い方法であることも明らかになってきている。⁹⁾

有機テルル化合物を始めとする高周期ヘテロ元素化合物は、炭素ラジカルの前駆体のみならず、炭素アニオンや炭素カチオンの前駆体としても優れている。我々は上記の方法で合成したリビングラジカル重合体の末端を炭素アニオンやカチオンに選択的に変換することにより、末端変換重合体やブロック共重合体の新しい合成法の開発に成功した。例えば、SBRP や BIRP で合成したポリメタクリル酸メチルに対し、BuLi や *t*-Bu₂ZnLi₂ を作用させることで、選択的に重合末端をアニオン種へ変換した後、二酸化炭素等の求電子剤を加えるこ

とで、対応する末端変換重合体が得られた (図 4a)。この分子では、約 30 残基のエステル基が共存するのにもかかわらず、選択的に望みの反応が進行した点は興味深い。さらに、酸性度の高い水素を持つポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を基質として用いた場合、 $t\text{-Bu}_4\text{ZnLi}_2$ を用いたアニオン種の生成に引き続くビオチンクロリドとの反応により、ビオチンと PNIPAM のハイブリッドの合成に成功した (図 4b)。¹⁰⁾ さらに、TERP を用いて合成したポリアクリル酸ブチルの重合末端に一分子のビニルエーテルをラジカル条件で付加した後、ルイス酸を用いたリビングカチオンを行うことで、新しいブロック共重合体の合成にも成功した (図 4c)。¹¹⁾

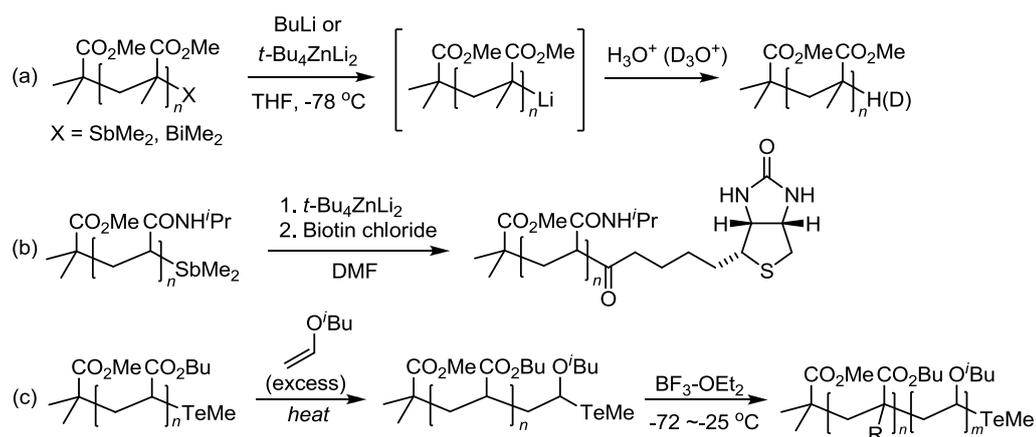


図 4. ヘテロ元素の反応性を利用した末端変換重合体の合成

3. シクロパラフェニレン (CPP) の合成

CPP 合成の最大の問題は、歪んだ環状骨格の構築である。我々は、高周期ヘテロ元素化合物や遷移金属錯体のシス置換基のなす角が約 90° であることに着目した。すなわち、パラフェニレンユニットを一辺とし、ヘテロ元素や遷移金属を頂点とする四角形構造の化合物 **1** は歪が無いことから、その合成は容易であると考えた。さらに、**1** のそれぞれの頂点で X の還元的脱離が進行すれば、CPP が合成できると期待した。そもそもの発想は、上記のヘテロ元素を用いた重合反応において、ヘテロ元素種の置換基のなす角が約 90° であり、この構造が重合反応の制御の鍵反応に重要であることを明らかにしていたことと、重合末端の変換反応において、ヘテロ元素種の還元的脱離が行えないか、興味を持っていたことに由来する。種々検討した結果、X として白金を用いた時に CPP が効率よく得られること

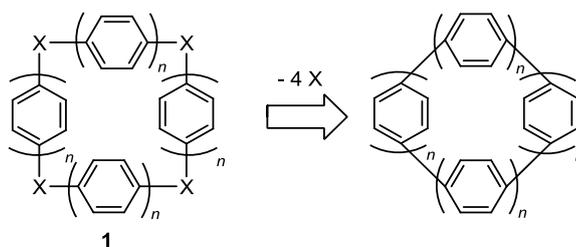


図 5. シクロパラフェニレンの想定合成ルート

を明らかにした。

合成に先立ち、DFT 計算により CPP の性質の予測を行った。その結果、パラフェニレンユニットが少なくなると歪エネルギーは増大する、という予想通りの結果と共に、分子軌道エネルギーに関して、予期しなかった興味深い性質を CPP が持つことが示唆された。すなわち、CPP の鎖状類縁体であるオリゴパラフェニレンの HOMO, LUMO エネルギーはパラフェニレンユニットが増えるにつれてそれぞれ増加、減少し、HOMO-LUMO ギャップは減少した (図 6)。この結果は、パラフェニレンユニットの増加により有効共役長が増加したためである。一方 CPP では、パラフェニレンユニットが減るにつれ、HOMO, LUMO エネルギーがそれぞれ増加、減少した。これは、環の小さな CPP では、環歪みの増大により各ベンゼン環ユニットの芳香属性が減少し、キノジメタン構造の寄与が増えてくるためであると考えている。

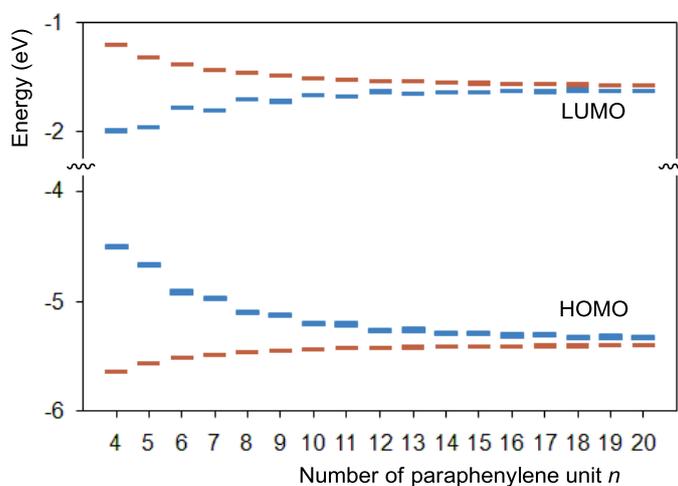


図 6. CPP (青) とオリゴパラフェニレン (赤) の HOMO-LUMO エネルギー

[8]CPP の合成を図 7 に示した。4,4'-ビストリメチルスタニルビフェニル(**2a**)を 2 当量の $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ ($\text{cod} = 1,4\text{-dicyclooctadiene}$) と THF 中で加熱することで、白金錯体 **2b** を 90% の収率で得た。これを 1 当量の **2a** と加熱することで、望みの四角形白金四核錯体 **3c** を 34% の収率

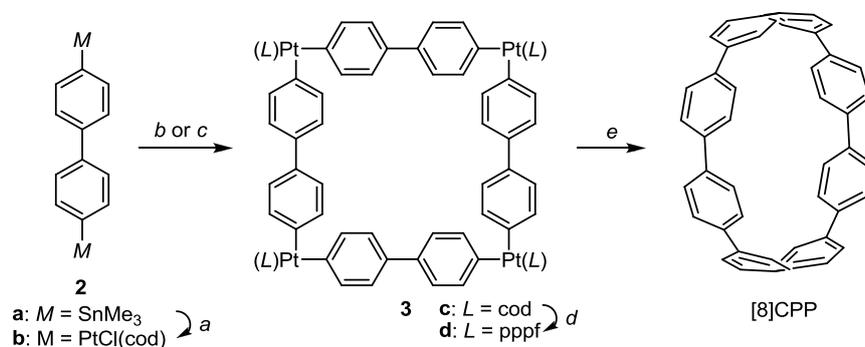


図 7. [8]CPP の合成. Conditions and reagents: a) **5a**, $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ (2.0 equiv), THF/toluene, reflux, 10 h, 90%. b) **5b**, **5a** (1.0 equiv), 1,1,2,2-tetrachloroethane, 75 °C, 72 h, 34%. c) **5a**, $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ (1.0 equiv), THF, reflux, 36 h, 84%. d) dppf (4.0 equiv), CH_2Cl_2 , rt, 20 h, 91%. e) Br_2 (7.0 equiv), toluene, 95 °C, 17 h, 49%.

で得た。また、**2a** と当量の $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ とを THF 中で加熱することで、**3a** は 84% の高収率で得られた。さらに、**3a** の cod 配位子を 1,1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン (dppf) に変換した後、臭素を加えた条件で還元的脱離反応を行うことで、望みの [8]CPP が 3 段階で 37% の収率で得られた。さらに、4,4'-ビストリメチルスタニルターフェニル (**4**) を出発原料とすることで、[12]CPP も合計 12% の収率で得られた。

次に [10]CPP の合成を目指し、**2b** と **4** を加熱、 dppf を加えて配位子交換を行った後、臭素を加えて還元的脱離を行った (図 8)。その結果、予期に反して [9]CPP から [13]CPP までの混合物が得られた。さらに、最初加熱時間を変えたところ生成物の生成比が変化し、条件によっては [8]CPP を含む混合物が得られた。これまでに、有機スズ化合物と白金錯体との金属交換反応が平衡条件にあることが知られている。¹²⁾ したがってこの結果は、望みの [10]CPP を与える白金長方形錯体以外にも複数の白金錯体が生成していることを示唆している。なお、得られた生成物は分子の大きさの違いを利用することで、GPC により容易に分離できた。望みのサイズの CPP の選択的合成法の開発は今後の課題であるが、この合成法は奇数のパラフェニレンユニットを持つ CPP を含む種々の CPP を合成できることから、様々なサイズの CPP を得る方法として有用であると考えている。

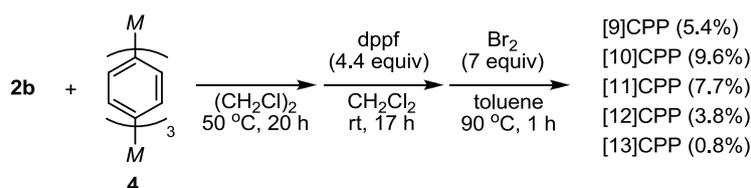


図 8. CPP のランダム合成

上記で得られた [8]~[13]CPP の性質を系統的に調べることで、種々の物性に対するサイズ依存性が明らかになってきた。例えば、CPP の酸化反応について検討したところ、いずれも可逆的な一電子酸化反応を起こすことが分かった。図 9 に [8]CPP のサイクリックボルタモグラムと、[8]~[13]CPP の酸化電位のサイズ依存性を示した。CPP のサイズが小さいほど

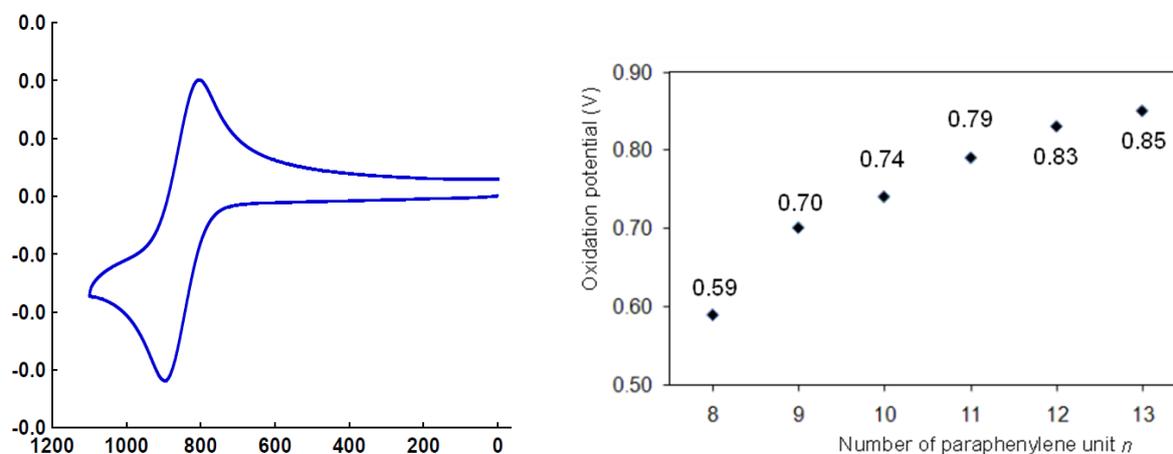


図 9. [8]CPP のサイクリックボルタモグラムと CPP の酸化電位のサイズ依存性

酸化されやすく、この結果は DFT 計算において、サイズが小さい CPP が高い HOMO エネルギーを持つという結果と良い一致を示している。¹³⁾さらに、合成した CPP の中で、[10]CPP が選択的に C₆₀ を包摂することを明らかにした。¹⁴⁾講演では、これらの CPP の興味深い性質についても併せて紹介する。

4. おわりに

重合を制御する分子については、一部は我々の手を離れ、まだまだ小さな光ではあるが、世の中で自ら輝き始めた分子も出てきている。一方、シクロパラフェニレンは、まだ我々の中で輝いている分子に過ぎない。いずれの分子においても、これらの分子がより輝くためには、新しいアイデアのさらなる注入と、それを実現する合成技術の確立が欠かせない。究極の分子作りに向けた一層の取り組みを進めていきたい。

<参考文献>

1. (a) *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Eds.; Wiley-Interscience: New York, 2002. (b) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*; Elsevier: Amsterdam, 2006.
2. Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
3. (a) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646. (b) Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112. (c) Omachi, H.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202.
4. Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757.
5. (a) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874. (b) Kayahara, E.; Yamago, S.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 527.
6. Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13908.
7. Yamago, S.; Kayahara, E.; Kotani, M.; Ray, B.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304.
8. (a) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666. (b) Ray, B.; Kotani, M.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5259. (c) Yusa, S.; Yamago, S.; Sugahara, M.; Morikawa, S.; Yamamoto, T.; Morishima, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5907. (d) Yamago, S.; Yamada, T.; Togai, M.; Ukai, Y.; Kayahara, E.; Pan, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1018. (e) Yamago, S.; Ukai, U.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100. (f) Mishima, E.; Yamago, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, in press.
9. <http://www.otsukac.co.jp/advanced/about01.html>
10. Kayahara, E.; Yamada, H.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, in press.
11. Mishima, E.; Yamada, T.; Watanabe, H.; Yamago, S. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 445.
12. Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Dalton* **1978**, 357.
13. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S., submitted for publication.
14. Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S., submitted for publication.