

らせんキラリティーを持つロジウム錯体による フェニルアセチレン誘導体のらせん選択重合

SATテクノロジー・ショーケース2025

■ はじめに

有機ロジウム(I)錯体は安定に単離可能であり、高分子の分野においては置換アセチレンやイソシアニドなどの重合を進行させる高活性な触媒としてしばしば用いられている。ポリ(フェニルアセチレン)誘導体は主鎖がらせん構造を形成することが知られている。らせん構造は、DNAやタンパク質などの生体高分子によく見られる構造であるため、高度な機能の発現が期待できる人工らせん高分子の合成法の開発は重要な課題となっている。

最近、我々はロジウム(I)錯体、ボロン酸誘導体、ジフェニルアセチレン、50% KOH水溶液及びPPh₃からなる多成分系触媒を用いるフェニルアセチレン誘導体のリビング重合法を開発した^[1]。この重合法により、開始末端にボロン酸誘導体とジフェニルアセチレン由来の構造が導入されたポリ(フェニルアセチレン)誘導体を得られる。また、この重合法の活性種であるヘプタアリール-1,3,5-ヘキサトリエンロジウム(I)錯体は安定に単離可能であり、X線構造解析により、ねじれたトリエン骨格に基づくらせんキラリティーを有していることを報告している^[2]。しかし、これまでに合成したロジウム(I)錯体は有機溶媒への溶解性が悪く、光学分割によって各エナンチオマーを効率よく分取・単離することは非常に困難であった。

そこで本研究では、本ロジウム(I)錯体の構造と光学分割条件を最適化するとともに、得られた高い光学純度をもつ錯体を用いて、フェニルアセチレン誘導体のらせん選択重合を行った。

■ 活動内容

1. 光学活性なロジウム(I)錯体の合成

THF中、[Rh(tfb)Cl]₂、ボロン酸誘導体1、ジフェニルアセチレン2の混合物に50% KOH水溶液を加え、50 °Cで1時間攪拌し、ロジウム(I)錯体3を合成した (Figure 1)。以前までの課題であった、有機溶媒への溶解性向上のため、末端にtert-ブチル基を導入した。

2. ロジウム(I)錯体3の光学分割

合成したラセミのロジウム(I)錯体3は、キラルHPLC移動相として用いるヘキサンに容易に溶解した。最適化した光学分割条件によって分取を行った結果、第一成分は95% ee、第二成分は89% eeの高い光学純度で各エナンチオマーを得ることに成功した。

3. フェニルアセチレン誘導体のらせん選択重合

光学分割によって得られたキラルなロジウム錯体3を触媒に用いて、PPh₃の存在下でフェニルアセチレン誘導体4の重合を行った。得られたcis-cisoidal 構造を持つポリマーpoly-4の円二色性(CD)測定を行ったところ、ポリマー主鎖の吸収領域に強い誘起CDが観測され、高い選択性でらせん選択重合が進行したことが示唆された。(Figure 2)

■ 参考文献

- [1] T. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8670.
[2] S. Sakamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 22201.

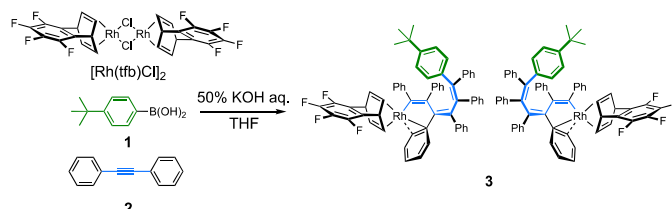


Figure 1. Synthesis of rhodium complex 3.

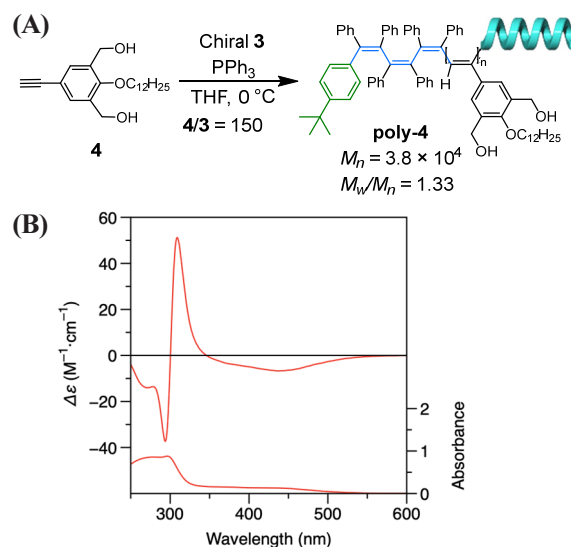


Figure 2. (A) Synthesis of poly-4. (B) CD and absorption spectra of poly-4 in THF (1.0 mM) at 25 °C.

代表発表者 岡 明里(おか あかり)
所 属 金沢大学大学院自然科学研究科
問合せ先 〒920-1192 石川県金沢市角間町
自然科学 1C617
TEL: 076-234-4783 FAX: 076-234-4783
akarioka@stu.kanazawa-u.ac.jp

■キーワード: (1)リビング重合
(2)ロジウム錯体
(3)らせん高分子

■共同研究者: 谷口剛史・産総研触媒化学融合研究センター
西村達也・金沢大学大学院自然科学研究科
前田勝浩・金沢大学大学院自然科学研究科
金沢大学 WPI-NanoLSI