

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	小分子活性化を指向したカリックスアレーン多核金属錯体の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Development of multi nuclear metal complexes using calixarene				
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) モロハシ	名) ナオヤ	研究期間 B	2007～ 2008 年
	漢字 CB	諸橋	直弥	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Morohashi	Naoya	研究機関名	東北大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	東北大学大学院環境科学研究科・准教授				
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>近年、多核金属錯体の開発は、近傍に位置する複数の金属中心が共同的あるいは連続的に基質を活性化、反応させ、従来の単核錯体に比べ高活性かつ高選択性を示す触媒、さらには通常困難な反応を可能とする触媒を生み出すと期待されている分野である。本研究ではフェノール環状オリゴマーであるカリックスアレーンを複数の金属を規則的に配列させるための新しい配位子として用い、小分子活性化を可能とする多核金属錯体を開発することを目的とした。</p> <p>既に申請者らは硫黄架橋のカリックスアレーン(TCA)と <math>\text{TiCl}_4</math> との反応により syn 型及び anti 型の二核チタン錯体の単離に成功しており、これらの触媒としての有用性の手がかりをつかんでいるが、本研究では新たに、anti 型の二核錯体が 1,6-ジエンの環化異性化における有効な触媒として機能することを見出した。</p> <p>一方、配位サイトの多い TCA と金属塩を反応させると、生成する錯体の予測が困難か、錯体の混合物を与えるのが問題であった。実際、先の TCA-二核チタン錯体では慎重な分離精製が必要である。そこで、TCA の架橋-S-を酸化し、-SO-へとしたスルフィニル体(1)に着目した。すなわち、1 には-SO-基の配向により四つの配座異性体が存在するが、この-SO-基の向きと金属中心への配位を利用すれば狙った多核錯体を立体選択的に調製できると考えた。種々検討した結果、1 の異性体を使い分けることで syn 型及び anti 型のホウ素二核錯体の立体選択的調製法の確立に成功した(<i>Org. Lett.</i> <b>2008</b>, <i>10</i>, 2845)。</p> <p>さらに、より高度な分子変換を達成可能とする多核錯体を調製するための配位子として、TCA を二分子連結したビスチアカリックスアレーンを設計、合成し、その金属錯形成能も明らかにした。</p>					
キーワード FA	カリックスアレーン	チアカリックスアレーン	金属錯体	触媒反応	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sub>GB</sub>	Synthesis of dinuclear boron complexes of sulfinylcalix[4]arenes: syn/anti stereocontrol by the arrangement of the sulfinyl functions							
	著者名 <sub>GA</sub>	N. Morohashi et al.	雑誌名 <sub>GC</sub>	Organic Letters					
	ページ <sub>GF</sub>	2845~2848	発行年 <sub>GE</sub>	2	0	0	8	巻号 <sub>GD</sub>	10, 13
雑誌	論文標題 <sub>GB</sub>								
	著者名 <sub>GA</sub>		雑誌名 <sub>GC</sub>						
	ページ <sub>GF</sub>	~	発行年 <sub>GE</sub>					巻号 <sub>GD</sub>	
雑誌	論文標題 <sub>GB</sub>								
	著者名 <sub>GA</sub>		雑誌名 <sub>GC</sub>						
	ページ <sub>GF</sub>	~	発行年 <sub>GE</sub>					巻号 <sub>GD</sub>	
図書	著者名 <sub>HA</sub>								
	書名 <sub>HC</sub>								
	出版者 <sub>HB</sub>		発行年 <sub>HD</sub>					総ページ <sub>HE</sub>	
図書	著者名 <sub>HA</sub>								
	書名 <sub>HC</sub>								
	出版者 <sub>HB</sub>		発行年 <sub>HD</sub>					総ページ <sub>HE</sub>	

#### 欧文概要 EZ

Recently, the development of multinuclear complexes has been the subject of intense research activity because they often exhibit unique properties such as high performance catalyst that cannot be displayed by mononuclear complexes. In this line, we studied the development of multinuclear complexes directed toward activation of various small molecules using calixarene, which is cyclic oligomer of phenols, as multidentate ligand.

We have already reported that syn and anti dinuclear titanium complexes, which were prepared by the reaction of thiacalixarene (**TCA**) with TiCl<sub>4</sub> followed by purification, could act as high performance catalyst. Furthermore, in this study, it was found that anti titanium complex could act the catalyst for cycloisomerization of 1,6-diene derivatives.

It is generally difficult to prepare a specific complex by the treatment of calix-type ligand with metal salt. Moreover, it is often the case that one cannot even predict how many and what kind of complexes will be formed in such a reaction. On the other hand, sulfinylcalixarene (**1**), in which -S- function is oxidized to -SO- function, has four stereoisomers originating from the arrangement of the four sulfinyl functions. We reasoned that the direction of the sulfinyl moieties should be utilized for controlling the stereostructure of their multinuclear metal complexes. In the first application of this strategy, we succeeded in the facile and stereoselective preparation of syn and anti dinuclear boron complexes by using proper isomers of **1** as ligand.

Furthermore, in order to develop new multidentate ligand for construction polynuclear metal complexes having the potential for activation of small organic molecules, the design and synthesis of bithiacalixarene by connecting two thiacalixarenes with proper linker was achieved and their complexation ability toward metal ions was studied.