

2024 年度年次報告書

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成

2024 年度採択研究代表者

中村 貴志

筑波大学 数理物質系

助教

大環状錯体によるバイオマス炭素資源の精密自在変換

研究成果の概要

本研究では、バイオマス炭素資源を直接変換し、その化学修飾を精密に制御する新たな手段として、配位結合で基質を認識する大環状錯体を開発すること、そして、その金属間距離に応じた高選択的触媒反応を実現することを目指している。2024 年度では、金属間の距離が精密に制御された大環状錯体の開発に取り組んだ。

(1) ピリジリデンアミノフェノール (pap) 環状 3 量体の合成と亜鉛 3 核錯体による配位認識

o-アミノフェノール部位とアセタール保護された 2-ホルミル-6-ピリジン部位を分子内に有する両官能性単量体の環状多量化反応により、ピリジリデンアミノフェノール (pap) の環状 3 量体を合成した。この 3 量体の亜鉛錯体は、3 つの亜鉛が約 3.2–3.8 Å の間隔で近接して配置された構造をもち、その配位サイトは大環状分子平面に対して垂直方向に配置されていた。この特徴を活かし、酢酸イオンの配位結合による捕捉、およびリン酸イオンの三脚型の配位結合を活かした積層二量体の形成に成功した。^[2]

(2) サリチリデンアミノフェノール (sap) 環状 4 量体の合成と異種 4 核錯体の合成

配位結合による基質認識と触媒反応に向けて、異なる種類の金属を精密に配置した大環状錯体を合成する手法の開発が重要となる。しかし、環状配位子が等価な配位部位を複数もつ場合、それらに対する選択的な錯形成によって異種多核錯体を合成することは困難な課題であった。今回、4 つの等価なサリチリデンアミノフェノール (sap) 配位部位をもつ大環状配位子を新たに合成し、その配位子に対する段階的な錯形成反応により、Mo₂Pd₂ 異種 4 核錯体を選択的に合成することに成功した。^[4]

2025 年度以降は、上記の錯体および他の関連錯体を触媒として用いた、高選択的反応の実現を目指して研究を進める。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Komatsu, K., Kostenko, A., Inoue, S., Sasamori, T., Nakamura, T. Stereoselective Sequential Diels–Alder Reactions on a Cyclic Furan Trimer for the Construction of an Asymmetric Scaffold. *Org. Lett.*, **27**, 1192–1197 (2025).
- 2) Zhao, J., Varzhel, N., Hokimoto, Y., Nakamura, T. External Phosphate Binding Triggered Formation of Coordination Bridged Dimer of Macrocyclic Trinuclear Complex. *Chem. Eur. J.*, **31**, e202500424 (2025).
- 3) Nakamura, T., Kuwabara, M., Zhang, H., Okazawa, K., Boero, M., Shigeta, Y., Nabeshima, T. Pseudo[3]rotaxane and [3]Rotaxane of Per(5-carboxy-5-dehydroxymethyl)-Cyclodextrins Utilizing Carboxylic Acid Dimer as Recognition Units. *J. Org. Chem.*, **90**, 3603–3609 (2025).
- 4) Kota, S., Nakamura, T. Selective Synthesis of a Heterotetranuclear Complex from a Macrocyclic Ligand with Multiple Identical Chelating Units. *Dalton Trans.*, **54**, 6034–6037 (2025).