

## 研究成果報告（概要）

## 1. 研究課題

和文	ポリマーブレンドの活用を基点とする固相触媒反応システムの構築
英文	Development of Novel Solid Phase Catalysis Reaction Systems Based on Polymer Blend Technology

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名	濱本 博三	ローマ字表記	Hiromi HAMAMOTO
所属大学・機関名	名城大学・農学部	英訳表記	Faculty of Agriculture, Meijo University
研究科専攻名・部課名等	応用生物化学科	英訳表記	Department of Applied Biological Chemistry
役職名	准教授	英訳表記	Associate Professor

## 3.研究について

## ■研究目的

触媒分子を固相担体に担持させ、触媒分子の生成物への混入を防ぐとともに触媒の再利用を可能にした反応系の開発は、有機合成における重要課題のひとつであり、古くから多様な方法が報告されてきた。従来、固相担持型触媒は、均一系触媒より活性が低下する点が問題とされてきたが、最近では、担体の特性をいかすことにより、活性低下を防いだり、新たな機能の付与を可能にしたりする試みが活発に検討されつつある。近年、有機合成に求められる反応の高度化と精密化に伴い、固相触媒の担体に対するニーズも複雑化し、多様な機能を備えた担体の開発が要求されるようになってきている。これまでに多様な担体が用いられてきたが、なかでも担体に高分子を活用する試みは、実用性や融通性に優れ、最も有効な手法のひとつとされている。今回、本プロジェクトでは、複数の触媒種を効率良く使用することを可能にする（共触媒系に適用可能な）固相反応システムの構築を目的とし、高分子構造や高分子活用方法を工夫した担体設計とその触媒反応系への適用について検討した。

## ■研究成果

高分子化学研究において、多様な働きをもつポリマーが報告され、材料化学分野に活用されている。一般に、二つの高分子を併せて用いても効果的に両方の機能を効果的に活用するのは困難である。ポリマーブレンド技術は、複数のポリマーを組み合わせることでその相溶性を向上させることにより、単一のポリマーでは発現し得ない機能を付与したり、成分ポリマー（異種の高分子）の働きを両立させたり、相乗的にいかしたりすることにより、高分子材料の多機能化を可能にするための手段のひとつである。ポリマーブレンドの主要な方法のひとつとして、イオン基をもつポリマー（イオン性ポリマー）を活用し、イオン間の相互作用や電氣的相互作用により相溶性を向上させる手法がある。イオン性ポリマーが形成するイオン性環境は有機反応場として興味深く、また、金属錯体塩型の触媒種やイオン性部位を有する有機分子触媒種等の担体としても働きうる。これまでに我々は、原料モノマーの選択に応じて種々の高分子体を容易に合成できるアクリルアミド系高分子を用いることにより、各種固相触媒の調製に成功し、高分子特性（温度応答性や両親媒性など）をいかした触媒反応システムの構築が可能になることを明らかにしている。今回本研究では、（1）高分子合成：イオン性部位をもつ各種アクリルアミド系高分子の合成、（2）反応場評価：イオン性アクリルアミドポリマーにより形成される高分子環境の反応場としての評価、（3）固相反応システム構築：高分子特性をいかした触媒リサイクル型固相反応系の構築を試みた。

## （1）高分子合成

ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（DMPAA：N-(3-dimethylaminopropyl)acrylamide）と臭化アルキルより陽イオン性モノマーを調製し、AIBN（azobisisobutyronitrile）をラジカル開始剤に用いる重合反応より直鎖陽イオン性ポリマーを合成した。重合反応の前に水中でアニオン交換することにより、カウンターアニオンをビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド塩（NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>）やトリフルオロメタンスルホン酸塩（TfO<sup>-</sup>）に変えることが可能であり、重合反応時に架橋モノマーを加えることにより、架橋構造を持つ陽イオン性ポリマーが得られた（1A）。直鎖の陽イオン性ポリマー（Br型）は、高分子量（ポリスチレン換算の分子量20万以上：GPC法）であり、ハロゲン系溶媒（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>）、アセトニトリル、アルコール系溶媒（MeOH, EtOH, *t*-BuOH）に溶解し（1gを溶かすに要する溶媒量10ml未満）、ジエチルエーテルやヘキサン等の低極性溶媒には溶解しなかった。一方、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムもしくはそれと臭化アルキルトリメチルアンモニウムより調製した陰イオン性モノマーを使用し、

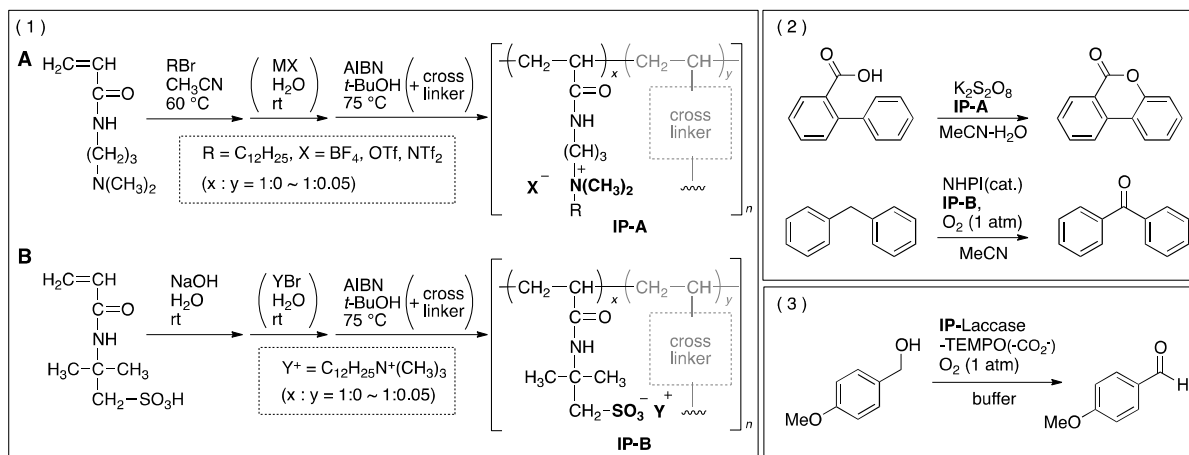
AIBN を用いる重合反応をさせることにより高分子体を得た (1B)。続いて、陽イオン性ポリマーと陰イオン性ポリマーのブレンドをおこなうために、最適な混合条件を検討した。その結果、直鎖状の両高分子をアルコール系溶媒中で加温する条件において、固相高分子体を得ることができた。

### (2) 反応場評価

イオン液体や支持電解イオン溶液をはじめとするイオン性環境中では、各種酸化反応が効率よく進行することが報告されている。本研究では、イオン性ポリマーが形成するイオン性環境の有機反応場としての評価を試みるために、高分子非存在下と各種イオン性高分子存在下の条件において酸化反応を試み、反応性の比較をおこなうとともに反応に適した高分子を検討した。過硫酸塩 (ペルオキシ二硫酸カリウム) を用いる 2-フェニルベンズカルボン酸の分子内 C-H 酸素化反応によるジベンゾピラノンへの変換においては、カウンターアニオンが Br-型の架橋構造を持つ陽イオン性ポリマーを用いた際に、高分子非存在下より反応性が向上することがわかり、回収後の高分子の再利用も可能であった。NHPI (N-hydroxyphthalimide) を触媒として用いるジフェニルメタンのベンジル位 C-H 結合の酸素酸化反応においては、陰イオン性ポリマーを用いた際に高分子非存在下の条件と比べて反応性が向上することが判明した。

### (3) 固相反応システム構築

複数の触媒を用いる (共触媒系) 反応において、それぞれの触媒を固相に担持させて不均一系の固相触媒として活用すると反応効率は低下する。本研究では、TEMPO と酸化酵素 (Laccase) を用いる共触媒系をモデルとして、固相反応系構築におけるイオン性高分子の活用を試みた。4-メチルベンジルアルコールを基質とした酸素酸化反応において、高分子添加効果を検討したところ、[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>や[OTf]<sup>-</sup>型の陽イオン性ポリマーが有効であり、カルボキシ基をもつ TEMPO と Laccase を使用する条件において、高分子非存在下と比べて反応性が向上した。なお、高分子合成過程において、低温ではたらく重合開始を用いることにより高分子内に Laccase を組み込んだ固相触媒の調製できることがわかったが、これを本反応系に適用したところ反応効率は低下した。



### ■今後の見通し

本研究より、共触媒系に適用可能な固相反応系構築にイオン性ポリマーの活用が有効であることを示唆する結果が得られた。今回の研究では、得られた固相触媒の詳細な構造・組成の把握や複数の高分子の各特性をブレンドさせた複合型固相触媒の創出にまでは至らなかった。今後、固相触媒の解析を進めると共にポリマーブレンド研究との融合や連携を積極的に進め、本成果をいかした固相反応系開発研究を展開していく予定である。