

## 「水中での精密有機化学合成を実現する高分子触媒の開発」

## Development of Polymeric Catalysts for Fine Organic Synthesis

分子科学研究所・教授 魚住 泰広  
Yasuhiro Uozumi

Professor, Institute for Molecular Science

「環境にも人にも優しく、高い効率と選択性を持って、望みとする物質を安全に、簡便に、迅速に、自在に創り出す」ことは化学反応の理想であり、化学者に課せられた命題である。20世紀において長足の進歩を遂げた遷移金属触媒がその高度な機能を損なうことなく、水中で、不均一条件下で機能するならば、上述の命題に対する解答を与えるであろう。本稿では筆者らが開発してきた水中で機能する両親媒性高分子担持遷移金属触媒の代表例を紹介する。

『水と油』と比喻されるように、両者は互いに混じりあわない性質を持っている。有機分子は基本的に「油」であり、水中での有機分子変換は一見では矛盾を孕んだ挑戦に見える。本当にそうであろうか？実際に有機化学反応はフラスコの中で原料基質を有機溶剤に溶解した状態で実践されてきた。しかしフラスコ反応が試みられる以前、太古の昔から生命は水系の反応場で酵素触媒による有機分子変換を行ってきたではないか！

酵素の反応活性中心は多くの場合遷移金属錯体触媒が組み込まれている。その活性中心はタンパクという高分子に担持され、タンパクが形成する疎水的なポケットの中で有機分子変換反応が行なわれる。人工の両親媒性高分子に遷移金属錯体触媒を組み入れることができれば、酵素のような水中での有機分子変換触媒が実現できるであろう。

両親媒性高分子であるポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合体レジン(以下 PS-PEG と略す)はペプチドの固相合成などの利用目的で開発されてきた。筆者らは100ミクロン程の微細なビーズ状としたPS-PEGの分子の網の目の中に遷移金属錯体や遷移金属ナノ粒子を組み入れることに成功した。代表的な高分子担持パラジウム錯体触媒の構造と走査電子顕微鏡像を図1(上)に示す。この高分子触媒およびその類縁体は多様なパラジウム錯体触媒反応(アリル置換反応、オレフィン挿入反応、交差カップリング反応など)を水中不均一条件で良く触媒した。代表的な交差カップリング反応であるSuzuki-Miyaura反応の実施例を図1(下)に示す。これら反応の後処理は簡便な濾過だけであり、また回収した高分子触媒はそのまま再利用もできる。有機溶剤を全く使用しないことと合わせて従来にない簡便性、安全性、環境調和性を兼ね備えている。

これら反応系における高い反応性を我々は以下のように解釈している。すなわち、有機基質は水に溶解できないため、反応系内で最も疎水性の高いポリスチレン内に自発的に拡散する。この高分子マトリクス内には反応を司る遷移金属錯体触媒が事前に組み込まれているため、疎水性相互作用によって自発的に高濃度に集合した有機基質は速やかにパラジウムと反応する。一方、ホウ酸試薬や無機塩基試薬などはポリエチレングリコールをインターフェイスと

して高分子マトリクス内の有機パラジウム中間体と十分に反応することができる。ここでは水中でこそ発現する疎水性相互作用による自発的分子集合が、水-有機物-固体高分子という3重の不均一系での高い反応性の鍵と考えられる。筆者らは疎水性分子が疎水性反応場に自発集合するこのコンセプトを「雨宿り効果」と呼んでいる。

また、PS-PEG内に調製した金属錯体を取って還元的に分解することでナノサイズのパラジウムや白金の金属粒子が分散した高分子ビーズを調製することも見出した。両親媒性高分子分散白金ナノ粒子をアルコール酸素酸化触媒に用いたところ、ベンジル、アリルなどの活性型アルコールのみならず、環状脂肪族ならびに鎖状脂肪族アルコールの酸素酸化を達成することができた。さらには反応活性は下がるものの空気による酸化をも実現する。お銚子の中にアルコールと触媒ビーズを入れ燗をつければ対応するカルボニル化合物が得られる日も夢ではない。

紙面の都合でほんの数例の紹介に留まったが、水中で高分子反応場を利用した「雨宿り効果」による反応駆動は金属触媒に限定されることなく利用できる水中反応駆動の普遍的な概念であり、実際に高度な立体選択性を伴う不斉触媒反応を含む広範な利用を示しつつある。21世紀における化学プロセスの革新になんらかの指針を示せるならば幸いである。

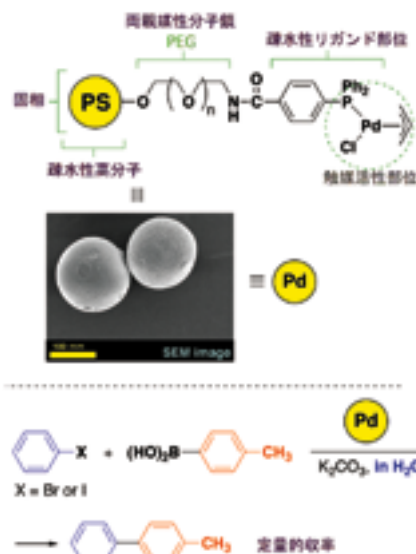


図1 代表的な水中機能性高分子触媒と水中触媒反応