精密高分子錯体の環境触媒への応用

山田 陽一・魚住 泰広

高分子金属固相触媒の開発は環境調和、経済効率の観点から社会的な要請がある。固相触媒を用いることで、高価な金属錯体の再利用、生成物の容易な分離、金属への浸出の回避が理論的には可能となる。すでにポリスチレン樹脂などの不溶性担体が用いられた固相触媒が数多く報告されてきたが、現実には低い触媒活性、金属の浸出、触媒の再利用が困難といった問題がある。

筆者らは上述の実用性の観点のみならず、学術的観点から固相高分子金属触媒に興味をもっている。高分子触媒は生体内では酵素として存在する。酵素は効率的、立体選択的に触媒反応を水溶液で行う。それに対し有機合成化学反応は、基質、試薬、触媒が水に難溶であるために有機溶媒中で行われる。このことに鑑み、有機合成化学反応を水中で高効率、高選択的に固相触媒の開発を目指した。水は安価で安全、無害な液体であり、その利用は環境調和、危険回避の観点からも注目される。

筆者らは大きく分けて2系統の完全水系機能型固相高分子金属触媒の開発に成功した。まず、両親媒性 polystyrene-poly(ethylene glycol) 共重合樹脂 (PS-PEG) に遷移金属を担持した触媒 (図 1A)^{1)~3)} と、光学活性な imidazolidone 骨格を有するホスフィン (図 1B) などの不斉配位子を PS-PEG に導入した不斉 Pd 触媒を合成し⁴⁾、水中で高度な立体選択性を示すことを見いだした。

次に、配位子を共重合で導入した非架橋型両親媒性高分子 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) と金属化合物との自己組織化により調製される不溶性超分子金属触媒 (図 1C) があげられる。本トピックスではこの触媒系について論述する。

この触媒のコンセプトは、非架橋型両親媒性高分子配位子を、金属を介し網目状に架橋することにより不溶性超分子錯体を合成し、これを固相触媒として用いるというものである。触媒活性部が両親媒性高分子で構築された超分子

反応場に導入され、両親媒性の超分子反応場が疎水性、親水性いずれの基質、試薬を効率的に捕捉し、反応場に存在する触媒活性部位が効果的に機能することにより、この不溶性錯体が高い触媒活性を示すと予測される。

はじめに、四級アンモニウム塩を有する PNIPAm 共重合体と $H_3PW_{12}O_{40}$ より不溶性超分子錯体 PWAA を合成した³⁾。PWAA (0.05~0.2 mol%) 存在下、過酸化水素水を酸化剤としたアリルアルコールのエポキシ化は効率的に進行した。PWAA はアミン、スルフィドの酸化にも適用可能である。

同様に、不溶性超分子 Pd 触媒 PdAS (poly {PdCl₂[(*N*-isopropylacrylamide)₁₀-co-diphenylphosphinostyrene]₂}) の合成に成功した⁴⁾。PdAS は鈴木反応に対しきわめて有効な固相触媒で、少なくとも 10 回の再利用が可能である。また PdAS は、最少 1 ppm 以下の触媒量 (100 万以上の触媒回転数) で 1 mol の基質を用いた反応を進行させる驚異的な触媒活性を有し、有機溶媒中、水中、有機溶媒水混合溶媒中いかなる溶媒系でも効率的に機能した。PdAS は東京化成工業にて市販されている。同様の手法で、PdAS よりも触媒安定性がさらに向上したパラジウム触媒 PdAS-V (poly {PdCl₂[(*N*-isopropylacrylamide)₅-co-diphenylphosphinostyrene]₂}) の開発に成功し、ヘック反応に適用された^{10), 11)}。

以上のように完全水系機能型固相高分子金属触媒は幅広い適用につながっている。今後のさらなる発展を期待し新たな固相触媒系の構築に努めている。

文 献

- 1) 魚住泰広: ファルマシア, **39**, 647 (2003)
- 2) 魚住泰広: 有機合成化学協会誌, **60**, 33 (2002)
- 3) Y. Uozumi, R. Nakao: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 194 (2003) and references cited therein
- 4) Y. Uozumi, H. Tanaka, K. Shibatomi: *Org. Lett.*, **6**, 281 (2004) and references cited therein.
- 5) Y. M. A. Yamada, M. Ichinohe, H. Takahashi, S. Ikegami: *Org. Lett.*, **3**, 1837 (2001)
- 6) Y. M. A. Yamada, H. Tabata, H. Takahashi, S. Ikegami: *Synlett*, 2031 (2002)
- 7) Y. M. A. Yamada, H. Tabata, M. Ichinohe, H. Takahashi, S. Ikegami: *Tetrahedron* **60**, 4087 (2004)
- 8) Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami: *Org. Lett.*, **4**, 3371 (2002)
- 9) Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami: *J. Org. Chem.*, **68**, 7733 (2003)
- 10) Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami: *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2379 (2003)
- 11) Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami: *Tetrahedron*, **60**, 4097 (2004)

図 1 Eu-COT クラスターの光イオン化質量スペクトル

YAMADA, Yoichi 分子科学研究所分子スクールナノサイエンスセンター・助手, 博士(薬学). 専門は有機合成化学, 有機金属化学.
 UOZUMI, Yasuhiro (同上)・教授, 総合研究大学院大学併任, 薬学博士. 専門は有機合成化学, 有機金属化学.
Application of Polymer-Metal Complexes to Environmentally-Benign Catalysis