

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成29～令和3年度

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研究紹介

「ラジカル共重合における選択的ドミノ型連鎖成長反応による構造精密制御」

A03 名古屋大学大学院工学研究科
教授・上垣外正己

「ハイブリッド触媒系による拡張 π 共役分子の迅速合成法の開発」

A03 大阪大学大学院基礎工学研究科
教授・新谷 亮

・留学記

「オランダでの「Operando」研究」

首都大学東京 三浦大樹（央戸研）

・トピックス

- 1) 学会開催報告
- 2) 業績、報道、活動などの紹介

 研究紹介ラジカル共重合における
選択的ドミノ型連鎖生長反応による精密構造制御名古屋大学大学院工学研究科・教授
A03 上垣外 正己kamigait@chembio.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

自然界に存在するたんぱく質など天然高分子の多くは、分子量、立体構造に加え、モノマー配列が完全に制御された構造を有しており、それにより高次構造が制御され、特有の優れた機能を発現している。精密な多重構造制御は、合成高分子における究極の課題であり、優れた性能や機能を有する新たな高分子材料の開発につながると期待される。近年、精密重合技術の発展により、合成高分子における分子量や立体構造の制御は可能となってきたが、モノマー配列制御は最難関の課題である。合成高分子の多重構造制御には、重合過程において重合の活性を担う触媒中心のみならず、相互作用を巧みに用いて反応を制御し、重奏的或いは独立でもそれぞれの制御を並列して担うハイブリッドな触媒系の開発が重要と考えられる。

本研究課題では、ビニルモノマーのラジカル共重合反応において、水素結合や配位結合のような弱い相互作用を利用してモノマーの選択的なドミノ型連鎖生長反応を検討すると共に、リビングラジカル重合と組み合わせたハイブリッドな触媒系により、モノマー配列と分子量の同時制御を目的とする。とくに、容易に入手可能なテルペン類などの天然由来化合物をモノマーとして用い、これまで石油由来化合物では見えてこなかった特異な連鎖重合が達成できると考え、天然由来構造に基づく新たな選択的重合と機能性材料の開発を目的として研究を行っている。

2. バレンセンとマレイミド誘導体の 1:1 および 1:2 ラジカル共重合

バレンセンは、バレンシアオレンジなどの柑橘類から採取される天然由来のセスキテルペン (C_{15}) であり、ビニル基にメチル基と脂環式骨格が結合した 1,1-二置換の非極性オレフィンである。一般に、共役置換基をもたない非極性オレフィンは、単独ラジカル重合性はないが、電子吸引性の共役置換基を有する極性モノマーとラジカル共重合する。我々はとくに、モノテルペン (C_{10}) であるが同様なビニル基を有するリモネンが、マレイミド誘導体のラジカル共重合において、フルオロアルコールを溶媒とすると、共重合反応性が向上し、さらに 1:2 の選択的な連鎖共重合が進行することを見出している[1]。

そこで、バレンセンとマレイミド誘導体とのラジカル共重合を種々の溶媒中で行ったところ、フルオロアルコール中でラジカル共重合性が向上し、最大で 40 mol% のバレンセンユニ

ットが含まれる耐熱性の高い共重合体が生成した。この共重合を前末端基モデルを用いて解析した結果、前末端がバレンセンのマレイミドラジカルはほぼ同じ確率で両モノマーに反応し、1:1 と 1:2 の共重合が同時に進行することが明らかとなった (図 1)。さらに、リビングラジカル重合系と組み合わせることで、分子量との同時制御が可能であった [2]。

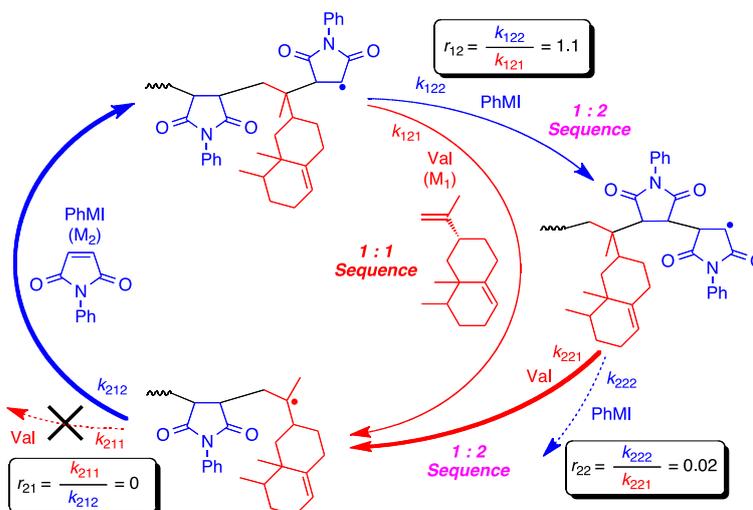


Figure 1. バレンセンとマレイミド誘導体のラジカル共重合

3. サビネンとアクリルモノマーの 1:2 選択的ラジカル共重合

サビネンは、ブナ科やマツ科植物などの精油に含まれ、エキソメチレン基を有する 5 員環に 3 員環が縮環したモノテルペンである。この非極性オレフィンも単独ラジカル重合性を示さないが、アクリル酸エステルやアクリロニトリルとラジカル共重合し、とくにフルオロアルコール中では、モノマー仕込み比によらず、ほぼサビネンとアクリルモノマーが 1:2 の組成比からなる共重合体を与えることを見出した。前末端モデルにより共重合反応性比を求めたところ、高い反応選択性を示すことが明らかとなった。サビネンへのラジカル付加反応では、3 員環が開環し、オレフィン基を有する 5 員環或いは 6 員環が生成すること、一方、ポリマーは、オレフィン基をほとんど含まず、非常に高い耐熱性を有することなどから、図 2 に示すような、開環と閉環を経由した 1:2 の選択的なラジカル共重合の可能性が示唆された。現在、領域内共同研究により、ポリマーの構造および重合機構の解明を行っている。

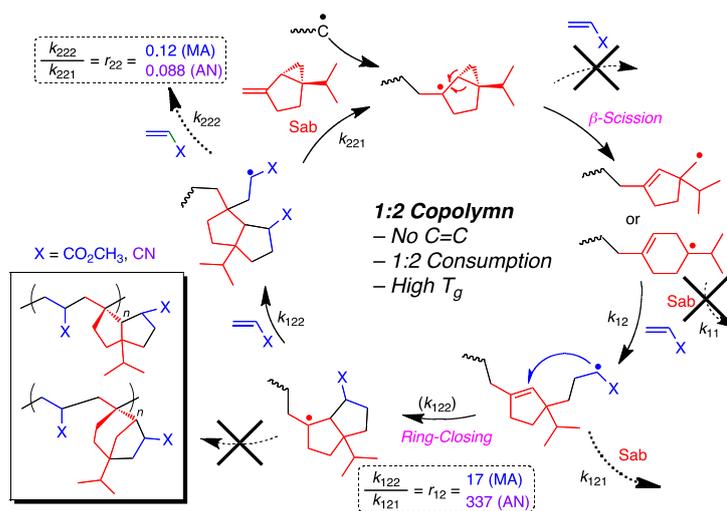
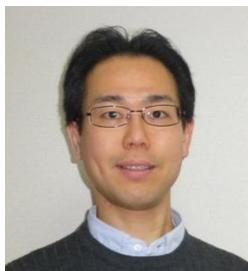


Figure 2. サビネンとアクリルモノマーのラジカル共重合

4. 参考文献

- [1] Satoh, K.; Matsuda, M.; Nagai, K.; Kamigaito, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10003.
 [2] Hashimoto, H.; Takeshima, H.; Nagai, T.; Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *161*, 183.

 研究紹介ハイブリッド触媒系による拡張 π 共役分子の
迅速合成法の開発大阪大学大学院基礎工学研究科 ・ 教授
A03 新谷 亮shintani@chem.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

有機化合物は低分子・高分子化合物を問わず、医薬品から有機材料まで幅広く利用されており、有機合成化学のさらなる進歩が関連諸分野の発展に大きく寄与する。なかでも、拡張した π 共役系をもつ有機化合物は、その特異な電子的・光学的性質から、有機材料の分野において様々な応用が期待されている。しかしながら、既存の合成方法および効率の観点から見ると実用的な合成例は少なく、アクセス可能な分子骨格についても未だに大きな制限がある。したがって、拡張 π 共役化合物のさらなる可能性を引き出すためには、新たな分子設計と革新的な高効率合成法の開発が重要である。

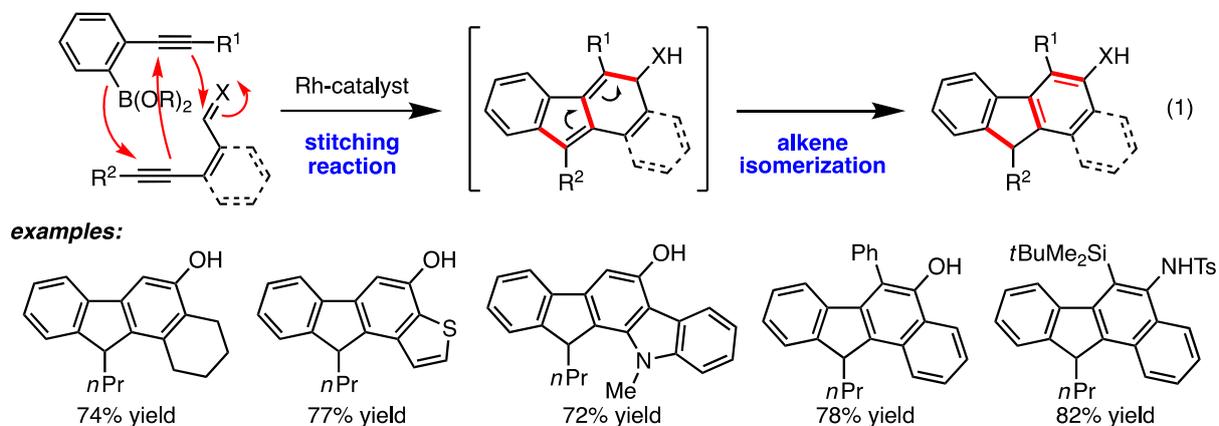
我々のグループは近年、パラジウムやロジウムなどの遷移金属錯体を触媒とした新しい分子変換反応の開発を通じて、従来の方法ではアクセスが困難な新しい拡張 π 共役化合物の効率的合成に取り組んでおり、これまでに触媒金属の特徴を生かした新規合成法をいくつか見出している。例えば、ロジウム触媒を用いた「縫合反応」(stitching reaction)の開発により、鎖状の非共役化合物2分子を縫い合わせて複数の炭素-炭素結合を連続的に形成し、架橋型拡張 π 共役分子を一挙に構築することに成功しており、新たな電子的特性を持つ分子の創製にも成果を挙げている^[1-4]。

このような背景のもと、本稿では、我々が最近見出した、①ロジウム触媒を用いた縫合反応とそれに続くアルケンの異性化によるフルオレン誘導体の新規合成^[5]、および、②縫合反応と重合反応を組み合わせた「縫合重合」(stitching polymerization)による新規 π 共役ポリマーの合成^[6]、について紹介する。

2. 「縫合反応-アルケン異性化」によるフルオレン合成

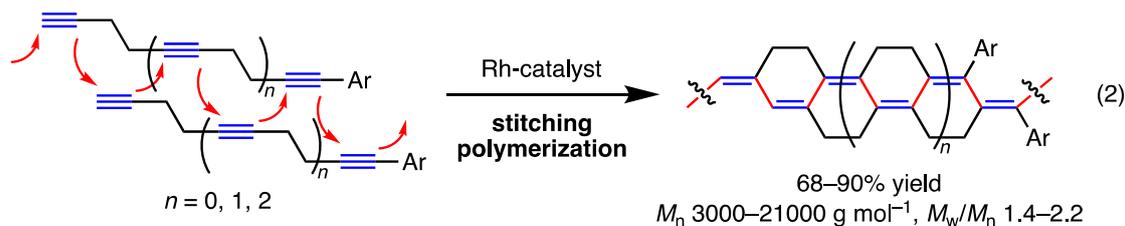
フルオレン類は発光材料などへの利用が期待されており、これまでも様々な合成法が報告されているが、その多くが分子内での環化反応を用いているため、収斂性において問題がある。今回我々は、全く新しいフルオレン骨格の構築法として、式1に示すような2分子間での縫合反応とアルケンの異性化による芳香族化を組み合わせた連続反応により、高収率で様々な(ベンゾ)フルオレン類が得られることを見出した。得られた化合物の多くが比較的高い発光性を示し、導入する置換基によって発光波長を変えることが可能である。現在、本反

応のさらなる拡張・効率化によってフルオレン類の自在合成に取り組んでいる。



3. 「縫合重合」による新規π共役ポリマーの合成

繰返し単位に架橋型π共役ユニットをもつπ共役ポリマーは通常、対応する架橋型π共役モノマーの重縮合で合成されるが、モノマーを前もって安定な化学種として準備する必要がある。これに対して、今回我々が開発した重合プロセスでは、非共役モノマーから架橋部位とπ共役系を一挙に構築することができ、式2に示すように、繰返し単位を予め用意することができないπ共役ポリマーが効率よく合成可能となった。これらの紫外可視吸収スペクトルから、架橋部位の導入による有効共役長の伸長が確認されるとともに、得られたポリマーの酸化によって、発光性のポリ(アリーレン ビニレン)への高効率変換にも成功している。現在、この「縫合重合」の改良によるポリマーの高分子量化や適応範囲の拡充を目指して研究を行っている。



4. 参考文献

- [1] Shintani, R.; Iino, R.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3635.
- [2] Takahashi, K.; Ito, S.; Shintani, R.; Nozaki, K. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 101.
- [3] Shintani, R.; Misawa, N.; Tsuda, T.; Iino, R.; Fujii, M.; Yamashita, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3861.
- [4] Shintani, R.; Kishikawa, S.; Nakamura, K.; Tsuda, T.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1072.
- [5] Nishida, M.; Shintani, R. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7475.
- [6] Ikeda, S.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5734.

オランダでの「Operando」研究

首都大学東京 三浦大樹 (宍戸研)

2019年5月から8月にかけて、サバティカル期間と首都大学東京の若手研究者海外派遣支援制度を利用してオランダ・ユトレヒト大学に短期留学しました。今回留学生活に関して執筆する機会を頂きましたので、簡単にご紹介させていただきます。

ユトレヒトは、オランダの首都アムステルダム、空の玄関口であるスキポール国際空港の両方から電車で30分程度と利便性の良いロケーションにあります。中心地はコンパクトにまとめられており、治安も非常に良く快適に生活が出来ます。ユトレヒト大学は1636年設立と非常に歴史があり、大学ランキングでも毎年オランダで3位以内、ヨーロッパでも15位以内に入っているハイレベルな大学です。現在私は固体触媒（主に担持金属ナノ粒子触媒）による有機分子変換に関する研究を行っていますが、固体触媒上の反応機構解析は均一系錯体触媒などと比べると非常に煩雑で手法も限定されているのが現状です。そこで今回は分光学を駆使した触媒解析手法や、新規な触媒材料の合成につ



ユトレヒト大の開放的なオフィススペース



Weckhuysen 教授(中央)、宍戸教授(右)、三浦(左)

いて新たな知見を得ることを目的に、固体触媒の物性解析に対して2種類以上の手法を同時に用いる「Operando 観測」などにおいて世界を先導する成果を挙げている Bert M. Weckhuysen 教授の研究室に訪問研究員として受け入れて頂きました。実際には固体酸触媒として有用なゼオライトの薄膜形成機構に関する研究に従事する機会を頂きました。Operando 手法として、microscopy である AFM と、spectroscopy である IR を組み合わせた AFM-IR を用いることにより、ゼオライト薄膜形成速度とその薄膜表面における官能基の種類および濃度の相関関係に対して、短期間ではありましたがある程度新しい知見を得ることが出来ました。

Operando では組み合わせる手法はそれぞれ既存のものです。しかし、それらをどう組み合わせるかに良いアイデアを注げば、ある事象に対して新たな知見が得られる点に面白みがあります。Weckhuysen 教授の研究室にはポスドクと PhD の学生を合わせて約 50 名が在籍していますが、各々がある分析手法に対して強みを持っており、それらを如何に組み合わせるかについて学生間のデ

ディスカッションやミーティングが頻繁に行われていました。オランダ人は非常に明るくオープンですが、オフィスも非常に開放的で、コーヒー好きなオランダ人のためにオープンスペースには無料の自販機も設置されているなど、議論が自然と誘発されるような雰囲気作りがなされています。Operando 観測は物質情報を得るための手法ですが、常に他者の意見に対してオープンなアンテナを持ちながら、「Operando 的」な視点をもって共同で研究を進めていくことが重要であり、そのような土壌を築くことが新しいイノベーションが生み出すための秘訣だと感じられました。

トピックス

1) 学会開催報告

【第27回国際複素環化学会議 (27th ISHC Congress) 開催報告】

2019年9月1～6日に、本新学術領域の共催にて第27回 国際複素環化学会議 (27th ISHC Congress) が開催されました。最終的には800名の参加者が来訪し、大盛会となりました。基調講演や招待講演はもちろん、一般口頭発表やポスター発表も極めて水準が高く、熱気あふれた会議となりました。多種多様な複素環が様々な分野で重要な役割を果たし、今後もサイエンスの振興、ひいては、持続可能な社会の構築に不可欠な化合物群であることが改めて認識されました。





2) 業績・報道・活動などの紹介

【プレスリリース】

・山口滋 特別研究員（理研・A02）らの研究成果（*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2019, doi: [10.1246/bcsj.20190132](https://doi.org/10.1246/bcsj.20190132)）がプレスリリースされました。
http://www.riken.jp/pr/press/2019/20190913_4/

《訃報》

本新学術領域に総括班（評価グループ）として参加されておりました吉田潤一先生（鈴鹿工業高等専門学校・校長）が、9月14日にご逝去されました。謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 <http://hybridcatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)