

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

「ハイブリッド触媒を用いた配列規制重合法と連続制御重合法の構築」

A03 北海道大学大学院工学研究院・教授
教授・佐藤敏文

「光と金属触媒の協働作用に基づく可視光駆動型ドミノ反応の開発」

A03 学習院大学理学部化学科
教授・草間博之

・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介ハイブリッド触媒を用いた配列規制重合法と
連続制御重合法の構築北海道大学大学院工学研究院・教授
A03 佐藤敏文satoh@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

高分子材料の応用範囲は汎用用途を超え最先端領域へと広がっており、目的とする利用用途に応じた精緻な分子設計が要求される。こうした様々な機能性高分子の設計において、性質の異なる複数の高分子を共有結合で連結したブロックポリマーは特に興味深い。

ブロックポリマーは単一成分のポリマーあるいは複数のポリマーの混合物では見られないマイクロ相分離と呼ばれる特異な性質を示し、材料の力学的挙動などと密接に関連している。しかし、ブロックポリマーの合成には一般的に、複数のステップを要することから、多くのコストや時間を費やす欠点が挙げられる。また合成プロセスの多くは大量の有機溶媒を必要とするため、環境への悪影響、除去・回収コストなども問題となってくる。以上の観点から、ブロックポリマーを簡便かつ環境に優しいプロセスで合成する手法の開発に興味を持たれる。

筆者らの研究グループは高機能ポリエステル シンプルかつ汎用的な合成手法の開発を目指し、触媒にアルカリ金属カルボン酸塩を用いて、複数の異なるモノマーの重合が自動で切り替わる“セルフスイッチ重合”の開発を行ってきた。本稿ではこのセルフスイッチ重合を用いたポリエステル系ブロックポリマーのワンステップ合成について紹介する。

2. セルフスイッチ重合によるポリエステル系ブロックポリマーのワンステップ合成

これまでの検討で、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いた環状酸無水物とエポキシドの開環交互共重合 (ROAC) がリビング的に進行し、構造明確なポリエステルが合成できることを明らかにしている。以上の結果を受け、アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いたセルフスイッチ重合に挑んだ[1]。具体的には、無水フタル酸 (PA) とエチルグリシジルエーテル (EGE)、L-ラクチド (LLA) の混合物に、触媒であるピバル酸セシウムと二官能性開始剤であるベンゼンジメタノール (BDM) を加えて無溶媒条件下で重合を行った。

^1H NMR により重合の進行を追跡したところ、PA と EGE の ROAC のみが先に進行し、PA が全て消費された後に LLA の消費が始まることが確認された。一方、EGE 単独での開環重合 (ROP) は生成ポリマーの構造解析からは確認できなかった。最終生成物について DOSY NMR 測定を行ったところ、ROAC により生ずるポリマーと LLA の ROP により生ずるポリ乳酸の

シグナルが同一の拡散係数上に観測された。このことは、両ポリマーが共有結合で連結されていることを意味しており、ROAC とラクチドの ROP が自動で切り替わってブロックコポリマーを与えたことが証明された。また、開始剤の選択次第でジブロック型、トリブロック型、スター型のブロックコポリマーのワンステップ合成も可能であった (図 1)。さらに、環状酸無水物としてトリメリット酸無水物 (TA) を用いてセルフスイッチ重合を行うことでコア-シェル型ブロックコポリマーを得ることもできた。このように、本セルフスイッチ重合はモノマーやブロック配列に加え、高分子の分子形状の制御も可能であった[1,2]。

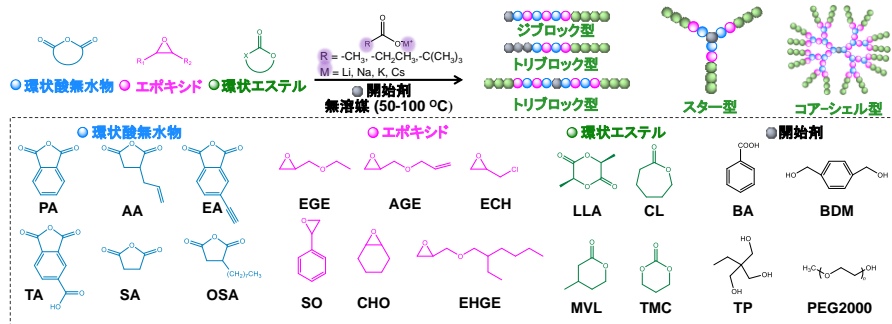


図 1. アルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いたセルフスイッチ重合

3. セルフスイッチ重合によるマルチブロックポリマーのワンステップ合成

上記のセルフスイッチ重合の汎用性は極めて高く、広範な環状酸無水物、エポキシド、環状エステルに適用することが可能である。興味深いことに、側鎖にビニル基やエチニル基などの反応性官能基を含むモノマーでも副反応なくセルフスイッチ重合が進行した。これはマイルドな塩基であるにもかかわらず比較的温和な条件で重合できる本触媒の特徴と言える。

次に、複数の酸無水物を混合したセルフスイッチ重合を検討した。環状酸無水物として DGA、SA、NA、DPMA、環状エステルとして LLA、環状エーテルとしてブチレンオキシド (BO) を用いて重合した結果、4 種類の ROAC とラクチドの ROP が自動で切り替わることで、構造が明確なマルチブロックポリマーが生成した。また、開始剤としてポリエチレングリコール (PEG2000) を用いることで、これまでに前例のない 11 ブロックからなるマルチブロックポリマーのワンステップ合成にも成功した [3]。

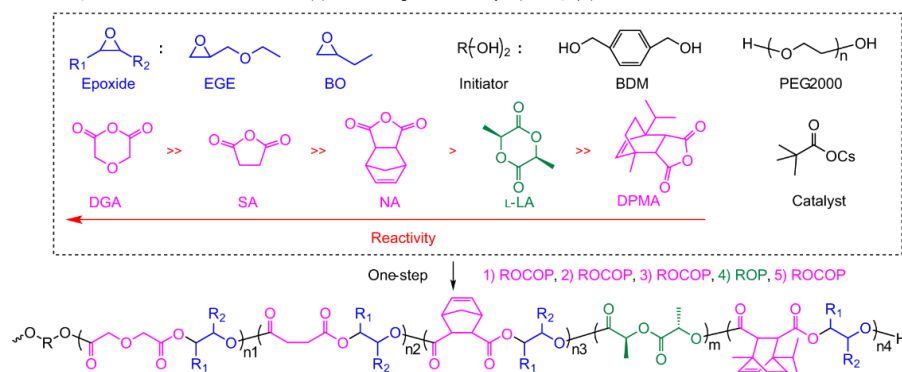


図 2. マルチブロックポリマーのワンステップ合成

2. 参考文献

- [1] Xia, X.; Suzuki, R.; Takojima, K.; Jiang, D.-H.; Isono, T.; Satoh, T., *ACS Catalysis*, **2021**, 11, 5999
 [2] 鈴木涼太、磯野拓也、佐藤敏文, *化学*, **2022**, 77, 48
 [3] Xia, X.; Suzuki, R.; Gao, T.; Isono, T.; Satoh, T., *Nature Commun.*, **2022**, 13, 163.

 研究紹介



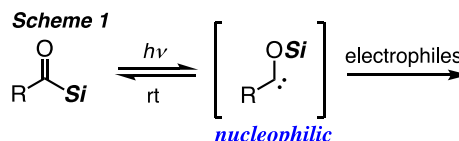
光と金属触媒の協働作用に基づく可視光駆動型 ドミノ反応の開発

学習院大学理学部化学科・教授
A03 草間博之

hiroyuki.kusama@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

炭素の二価化学種であるカルベンは高反応性の化学種であり、合成化学における反応活性種として古くから活用されてきた。カルベンの発生法は様々知られるが、近年、アシルシランの光異性化によるカルベン生成プロセスが注目されている。アシルシランを光励起すると、その三重項励起状態からシリル基の転位が進行し、シロキシカルベンが生成する (Scheme 1)。この手法で生じるシロキシカルベンは、適切な捕捉剤が共存しない場合、速やかに熱力学的に安定なアシルシランへと戻る。つまり、このカルベン生成は可逆であり、ジアゾ化合物の分解反応等の古典的カルベン生成が非可逆的であることと対照的である。



この光異性化で生じるシロキシカルベンは一般に求核的であり、この性質を利用して我々はこれまで、有機ホウ素化合物やアルデヒドなどとの分子間カップリング反応を開発してきた^[1]。本新学術領域研究では、このカルベン生成プロセスをさらに多様な分子変換反応に活用すべく、金属触媒の作用を組み合わせた反応の開発検討を行ってきた。

2. シロキシカルベンと金属種との直接相互作用による Fischer 型カルベン錯体の生成と反応

Fischer 型カルベン錯体は一般に、カルベン炭素に直接酸素や窒素原子が結合し、カルベン炭素が求電子性を示すカルベン錯体のことを指す。その最も典型的な例は 6 族金属の Fischer 型カルベン錯体であり、これらは通常、6 族金属へキサカルボニルへのアルキルリチウム種の付加と、生じたオキシアニオンのアルキル化を経て合成される。これらの錯体は古くから、カルベン炭素への求核剤の付加反応や炭素-水素結合への挿入反応、多様な環構築反応などに活用されてきた。しかし合成化学的な観点では、あらかじめ調製されたカルベン錯体を反応基質として用いることになるため、必然的に化学量論量の金属化合物が必要となる点が問題であった。また、6 族以外の金属をもつ Fischer 型カルベン錯体を活性種とする反応も多数知られているが、この場合も 6 族金属 Fischer 型カルベン錯体から他の金属種へのカルベン移動を経るのが一般的であるため、やはり化学量論量の金属化合物は必要となる (Scheme 2a)。

本研究では、アシルシランの光異性化で生じる求核的なシロキシカルベンを求電子性を有する適切な金属種へ配位させることができれば、新規な Fischer 型カルベン錯体生成法になると考え検討を行った (Scheme 2b)。

その結果、アシルシランと 1 価のカチオン性銅錯体の溶液に光照射を行うと、目的とする Fischer 型銅-カルベン錯体がほぼ定量的に生成することを見出した。このカルベン錯体のカルベン炭素は求電子的性質に

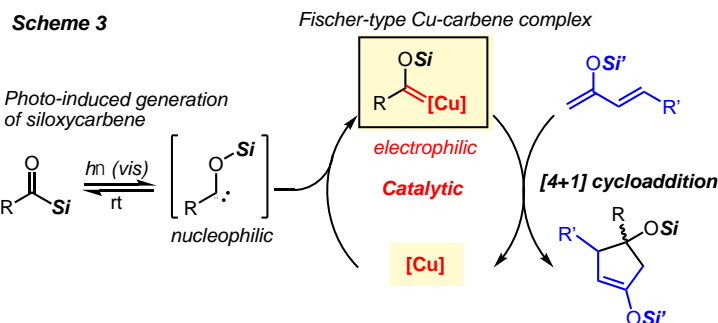
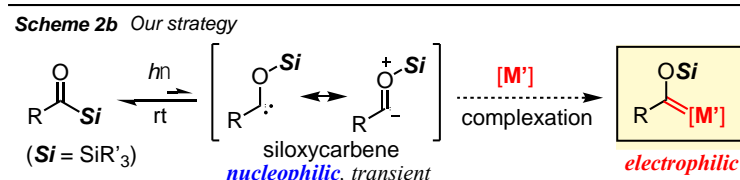
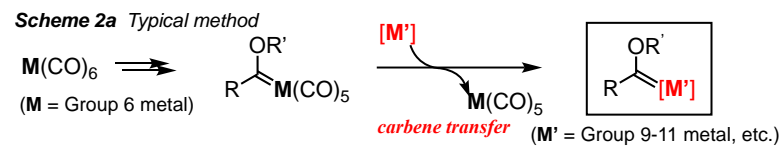
変化しており、シロキシジエンと [4+1] 型の付加環化反応を起こしてシクロペンタノン誘導体を与えることも明らかとなった。この付加環化の過程でカチオン性銅錯体は再生されることになるため、本反応はアシルシランとシロキシジエンの混合物に触媒量の銅錯体と光を作用させるだけで触媒的に進行する (Scheme 3)^[2]。今回開発した手法は、Fischer 型カルベン錯体を活性種とする反応を触媒量の金属を用いるだけで実現する新手法であると共に、アシルシランの光異性化で生じる求核的なシロキシカルベンを求

電子的性質へと極性転換する手法と捉えることもできる。なお、最近、本領域の鳶巢先生 (1 班) と山中先生 (2 班) により、アシルシランとパラジウム触媒から発生するアシルパラジウム中間体から加熱条件下で Fischer 型カルベン錯体が発生可能であることが報告された^[3]。我々の成果と合わせ、アシルシランがカルベン錯体の前駆体として大変有用であることを示す意義ある成果と考えられる。

電子的性質へと極性転換する手法と捉えることもできる。なお、最近、本領域の鳶巢先生 (1 班) と山中先生 (2 班) により、アシルシランとパラジウム触媒から発生するアシルパラジウム中間体から加熱条件下で Fischer 型カルベン錯体が発生可能であることが報告された^[3]。我々の成果と合わせ、アシルシランがカルベン錯体の前駆体として大変有用であることを示す意義ある成果と考えられる。

3. カルバモイルボランの熱的異性化によるボリルオキシカルベンの生成

アシルシラン類が光 (または熱) の作用によりカルベンへと異性化するのに対し、他のアシル化合物からカルベンを発生させる手法はほとんど知られていない。我々はアシルボラン類の反応性に興味をもち、カルベン源としての利用可能性について検討を行ったところ、カルバモイルボランが加熱条件下でボリルオキシカルベン種へと異性化し、アルデヒドとのカップリング反応に利用できることを見出した^[4]。本手法についても、今後、金属種との協働作用等により、カルベンを活性種とする様々な分子変換に利用可能と考えている。



4. 参考文献

- [1] Ishida, K.; Yamazaki, H.; Hagiwara, C.; Abe, M.; Kusama, H. *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 1249.
- [2] Takeuchi, T.; Aoyama, T.; Orihara, K.; Ishida, K.; Kusama, H. *Org. Lett.*, **2021**, *23*, 9490.
- [3] Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 1099.
- [4] Ishida, K.; Kusama, H. *Chem. Commun.*, in press (doi: 10.1039/d1cc06377d).

 トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【受賞・表彰】

・岩井智弘 講師（東大院総合文化・A01）が **Thieme Chemistry Journals Award 2021** を受賞
アカデミックキャリアの初期段階にある世界中の新進気鋭の研究者に贈られる賞です。

SYNTHESIS、SYNLETT、SYNFACTSの編集委員が、化学合成や触媒など有機化学と密接に関連する分野で活躍する有望な若手研究者を選定しています。

<https://www.thieme.de/en/thieme-chemistry/thieme-chemistry-journals-awardees-107362.htm>

【プレスリリース】

・井上将行教授（東大院薬・A03）らの研究成果（*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 2, 100679）がプレスリリースされました。

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0111_00040.html

【学術誌・メディア・二次媒体での紹介】

・Tetrahedron 誌に大宮寛久教授（金沢大医薬保・A02）がゲストエディターを務めた
「[System-Oriented Development of Organocatalysis](#)」特集号が掲載されました。



System-Oriented Development of Organocatalysis

Edited by Hirohisa Ohmiya
Last update 18 September 2021

The title of this special issue, "System-Oriented Development of Organocatalysis", covers a wide area of organocatalysis. Most medicines and agricultural chemicals, indispensable for human life and health, consist of organic molecules. Therefore, the development of chemical reactions using catalysts is important in order to synthesize organic molecules as candidates or precursors for medicines and agricultural chemicals, both efficiently and in large quantities. Catalysts consisting of only organic molecules but without metal elements, i.e. organocatalysts, have been regarded to be next-generation catalysts. Recently, new types of organocatalyst-based system such as highly designed organocatalysis, radical organocatalysis, organocatalysis combined with metal catalysis and

・久保田浩司 准教授 (A02・北大院工) の研究成果 (*Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 6691) が [Chem-Station](#) でハイライトされました。

日本最大の化学ポータルサイト
Chem-Station

ホーム ブログ ニュース しごと インタ

ホーム > スポットライトリサーチ, 化学者のつぶやき > ボールミルを用いた、溶媒を使わないペースト状 Grignard 試薬の合成

[スポンサーリンク]

スポットライトリサーチ

ボールミルを用いた、溶媒を使わないペースト状 Grignard 試薬の合成
2021/12/27 | スポットライトリサーチ, 化学者のつぶやき | Nature Communications, グリニヤール試薬, ボールミル, メカノケミストリー | コメント: 0 コメント | 投稿者: DAICHAN ■

ボールミルを用いた、溶媒を使わないペースト状Grignard試薬の合成



反応剤をジャーに入れる ボールミルで1時間粉碎 Grignard試薬のできあがり

Mg

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)