

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13704

研究課題名(和文)0次反応で高分子反応の高効率化は可能か

研究課題名(英文)Is it possible to increase the efficiency of polymer reaction by zero order reaction?

研究代表者

高田 十志和 (Takata, Toshikazu)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40179445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子反応を100%の効率・収率で速やかに達成することは、通常極めて困難である。なぜならば、高分子鎖中の反応中心では高分子であるがゆえに大きな立体障害を受け、溶解性が低いことによる基質濃度の低下、粘性の高い溶液では触媒や反応剤の拡散速度の低下、糸鞠状構造の形成による反応点が被覆されるなどといったいわゆる高分子効果のためである。本研究ではマクロサイクル触媒を用い、その内孔を高分子鎖が貫通しながら主鎖の変換反応が進行することで、高分子効果を克服可能であり、高分子鎖上の変換反応の高効率化が達成されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Polymer reaction is usually extremely difficult to rapidly achieve at 100% efficiency and yield because of the so-called polymer effect. The reaction center in the polymer chain undergoes a large steric hindrance from itself. Furthermore the lowered concentration of the reaction point due to the low solubility and the decreased diffusion rate due to their high viscosity of solution are also the reason for the low reactivity of polymers. In this study, macrocycle catalyst was employed for the catalyst of polymer reaction. By the reaction of the polymer main chain progresses via pseudorotaxane complex, the reaction could overcome the polymer effect to give the product polymer with both of high conversion and high yield. The catalyst-polymer substrate-complexation process enabled the reaction proceeds in 0 order reaction. Based on these obtained results, a new concept for the effective polymer reaction was proposed.

研究分野：高分子化学

キーワード：マクロサイクル触媒 ヒドロアミノ化反応 高分子反応 分子モーター

## 1. 研究開始当初の背景

高分子反応を 100%の効率・収率で速やかに達成することは、通常極めて困難である。なぜならば、高分子鎖中の反応中心では高分子であるがゆえに大きな立体障害を受け、溶解性が低いことによる基質濃度の低下、粘性の高い溶液では触媒や反応剤の拡散速度の低下、糸鞠状構造の形成による反応点が被覆されるなどといったいわゆる高分子効果のためである。本研究を開始するにあたり、マクロサイクル触媒を用いたポリアリルウレタン触媒的分子内ヒドロアミノ化反応において、反応後期になっても反応速度が低下せず、100%の転化率に到達する反応系を見出した。高分子基質の繰返しユニットモデルの反応では、通常反応の時間推移のとおり、反応後期における大幅な反応速度の低下が起こり、限られた時間内には 100%転化率には達しない。マクロサイクル触媒の内孔を基質ポリマーが貫通した構造を経て反応が進むとすれば、これは基質濃度に依存しない「0次反応」を含む反応の可能性が考えられた。

## 2. 研究の目的

前述の実験結果をもとに、本研究ではマクロサイクル触媒を用いた高分子反応を丁寧に解析し、0次反応経路の高分子反応の価値と意義を示すことを目的とした。生体内高分子反応において、環状構造をもついくつかの酵素は、DNA などの生体高分子の変換を担っており、DNA がその酵素内孔を貫通するいわゆる擬口タキサン型の構造をとりながら反応が進行している。これまでこのような構造をもつ理由は明らかにされていなかったが、反応を効率よく進めるために擬口タキサン構造を経由していると推察される。前述の実験結果から考えると、高分子基質と触媒酵素が複合体を形成して連続的に反応することで、基質濃度依存性を下げることが高分子反応の高効率化に寄与していると考えられる。すなわち 0次反応を達成することが高分子反応効率化の鍵ではないかと考えた。

## 3. 研究の方法

(1) ポリアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応の反応次数と基質および触媒構造の効果の検討

(2) ポリプロパルギルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応と分子量依存性の検討

(3) 高分子中に 1つの輪成分をもつ高分子 [2]口タキサンの合成と輪成分による高分子軸成分の物性変化の検討

(4) 口タキサン構造による協同効果の解明

## 4. 研究成果

(1) ポリアリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応の反応次数と基質および触媒構造の効果の検討

ポリアリルウレタンには、マクロサイクル触媒の配位点として、ピリジル基を導入したポリアリルウレタンを基質に用いてきた。マクロサイクルが反応点近傍に配位することで触媒反応を達成している可能性が考えられたため、ピリジルアリルウレタン構造とフェニルアリルウレタン構造を含むランダム共重合体ポリマーを合成し、ピリジンピスマイド配位子構造を含むマクロサイクル配位子に Pd が配位した Pd マクロサイクル触媒を用い、トリエチルアミン存在下、ヒドロアミノ化反応を行った。得られたポリマーの構造解析を行ったところ、触媒が配位しないフェニルアリルウレタン部位もすべてヒドロアミノ化されることが明らかとなった。この結果からも、触媒の内孔を高分子基質が貫通した擬口タキサン構造を経由して反応が進行していることが示唆された。また、この基質の反応においても反応次数は 0次であることがわかった。

(2) ポリプロパルギルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応と分子量依存性の検討

アリルウレタンよりも反応性が高いプロパルギルウレタンを用いることにより、温和な条件で分子内ヒドロアミノ化反応が可能になった。この条件において、分子量の異なるポリプロパルギルウレタンを基質に用いて反応の時間変化をモニターしたところ、高分子量体では速く反応が進行することがわかった。マクロサイクル触媒の濃度は、反応点に対して一定の条件としたことから、高分子基質の分子数に対する触媒の分子数の効果が表れたと考えている。すなわち、分子数の多い低分子基質の場合には、マクロサイクルと基質分子の錯形成平衡定数の効果が顕著となるために、反応が遅くなることが明らかとなった。

(3) 高分子中に 1つの輪成分をもつ高分子 [2]口タキサンの合成と輪成分による高分子軸成分の物性変化の検討

高分子鎖をマクロサイクルが包接することで高分子鎖のコンフォメーションや結合の自由度が制限されることも、マクロサイクル触媒が高分子反応を高効率で進行させるために重要な要因と考えられる。そこで、ポリプロラクトンなどのポリエステルを軸成分として、触媒反応にも用いた Pd マクロサイクルが 1つポリエステル中に導入された高分子 [2]口タキサンを合成し、マクロサイクルがポリマーの諸物性に与える影響について調べた。マクロサイクル構造がポリエステル鎖の中央に固定されている場合は、ポリエステル鎖の結晶化が阻害されることが DSC 測定により明らかとなった。一方、マクロサイクルから Pd を除去し、ポリエステル中を動けるようにすると、結晶化するように

なり、マクロサイクルを末端に移動させながら結晶化していることが示唆された。また、かさ高い置換基を導入したポリエステル鎖をもつ高分子[2]ロタキサンにおいても、Pdを除去すると、高分子鎖中を動けるようになり、希薄溶液では速やかに高分子から解離する様子もみられた。この結果は、ヒドロアミノ化反応においても反応後は高分子鎖がかさ高くなり、配位点であるピリジル基に対する錯形成定数も著しく低下するのでポリマー鎖からマクロサイクル触媒が速やかに脱離するという考察を支持する結果である。配位点や反応点のない高分子基質からマクロサイクル触媒は速やかに解離することで、未反応の高分子鎖を包接して反応しながら高分子基質中を未反応点部位へと移動して、段階的に高分子反応を達成しているのではないかと考えられる。

#### (4) ロタキサン構造による協同効果の解明

擬ロタキサン型の触媒-基質複合体を形成して反応が進行するので、触媒と基質は緩やかに連結されながらも、互いに相対的な位置を変えることが可能であり、分子内の関係と分子間の関係の中庸な状態にある。こうした緩やかな束縛関係では、互いに構造的電子的な協同効果が存在すると考え、実際にロタキサン型触媒を合成して、その構造効果や触媒特性について検討を行った。ロタキサン型触媒では、軸成分にピリジル基を導入し、光学活性なピナフチル骨格を含むクラウンエーテルを輪成分に持つロタキサンを合成し、不斉アシル化反応の触媒として用いた。不斉場である輪成分と触媒中心のピリジル基は、ロタキサン結合で結ばれており、互いに相互作用していないものの、アシル化反応の中間体で生じるアシルピリジニウムカチオンに対してクラウンエーテルが相互作用して不斉反応が達成されることを見出した。輪成分と軸成分を単に混合しただけでは、不斉反応とはならないことから、ロタキサン構造の形成により、輪と軸とが反応中に適切に空間配置を変化させながら協同的に反応を達成していることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件) 全て査読あり

- 1) Kun Xu, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, Diastereoselective synthesis of optically active rotaxane amine N-oxides via through-space chirality transfer, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4356–4359. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.046
- 2) Masahiro Ogawa, Hiromitsu Sogawa, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Polymer J.* **2015**, 47, 580–584. DOI: 10.1038/pj.2015.34

[学会発表](計29件)

- 1) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、ビニルポリマーを軸成分とする環状パラジウム錯体型高分子[2]ロタキサンの合成、第66回高分子学会年次大会、2017年、幕張メッセ、千葉
- 2) Miya Hiroi, Daisuke Aoki, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, Synthesis of macromolecular [2]rotaxane bearing Pd-containing macrocycle and component mobility effect, IUPAC17th International Symposium, 2017年5月29-31日、早田大学、東京
- 3) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、超分子開始剤を用いたポリアクリル酸エステル由来の高分子[2]ロタキサン合成、第17回リグ・チューブ超分子研究会シンポジウム、2017年6月9-10日、北海道大学、札幌
- 4) 行木陸・山本浩司・高田十志和、固相担持型環状パラジウム触媒の合成と触媒能、第17回リグ・チューブ超分子研究会シンポジウム、2017年6月9-10日、北海道大学、札幌
- 5) 廣瀬拓真・山本浩司・曾川洋光・高田十志和、d 含有マクロサイクル触媒を用いるプロパルギルウレタンの分子内ヒドロアミノ化反応、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 6) 行木陸・山本浩司・曾川洋光・高田十志和、高分子担持型環状パラジウム触媒の合成、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 7) 山本浩司・小川真広・行木陸・曾川洋光・高田十志和、Synthesis of macrocyclic NCN-pincer ligand and its Pd complex、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 8) Kim Nam-Kyun, Hiromitsu Sogawa, Koji Yamamoto, Toshikazu Takata, Carboxylative cyclization reaction of propargylamines with carbon dioxide using Pd-tethering macrocycle catalyst、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 9) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、環状パラジウム錯体含有高分子[2]ロタキサンの合成と性質、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 10) 水野舜也・曾川洋光・青木大輔・山本浩司・高田十志和、環状パラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応:環状構造の効果、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 11) 塚本匡・高田十志和、希土類元素を有するピリジンビスアミド型環状錯体の合成、日本化学会第97春季年会、2017年03月16日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
- 12) Hiromitsu Sogawa, Hikaru Iwasaki, Shunya Mizuno, Takuma Hirose, Toshikazu

- Takata, Intramolecular Hydroamination reaction with Pd-templated macrocycle catalysts, ICOMC2016, 2016年07月18日, Melbourne, Australia
- 13) Hiroki Sato, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, Synthesis, structure and dynamics of pincer-type ruthenium macrocyclic complexes, ICOMC2016, 2016年07月18日, Melbourne, Australia
- 14) Shunya Mizuno, Hiromitsu Sogawa, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, Chemoselective Suzuki coupling catalyzed by palladium-tethering macrocycle in aqueous media, ICOMC2016, 2016年07月18日, Melbourne, Australia
- 15) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、環状パラジウム錯体含有高分子[2]ロタキサンの合成と輪成分の運動性評価、第65回高分子学会年次大会、2016年05月25日、神戸国際会議場（口頭発表）
- 16) 水野舜也・曾川洋光・青木大輔・山本浩司・高田十志和、Pd含有環状触媒を用いた選択的鈴木-宮浦カップリング重縮合、第65回高分子討論会、2016年09月14日~2016年09月16日、神奈川大学 横浜キャンパス
- 17) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、環状パラジウム錯体含有高分子[2]ロタキサンの合成とその結晶化挙動、第65回高分子討論会、2016年09月14日~2016年09月16日、神奈川大学 横浜キャンパス
- 18) Shunya Mizuno, Hiromitsu Sogawa, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, Cross-coupling polycondensation catalyzed by palladium-tethering macrocycle complex, IPC2016, 2016年12月16日、福岡国際会議場、福岡
- 19) Miya Hiroi, Daisuke Aoki, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, Synthesis and property of macromolecular [2]rotaxane bearing Pd-containing macrocycle, IPC2016, 2016年12月16日、Fukuoka International Congress Center, Fukuoka
- 20) 廣飯美耶・青木大輔・曾川洋光・高田十志和、環状パラジウム錯体含有高分子[2]ロタキサンの合成と結晶性評価、第6回CSJ化学フェスタ、2016年11月15日、タワーホール船堀
- 21) 廣瀬拓真・山本浩司 曾川洋光 高田十志和、環状触媒を用いたアルキンの分子内ヒドロアミノ化反応、第6回CSJ化学フェスタ、2016年11月15日、タワーホール船堀
- 22) Kim Nam-Kyun, Hiromitsu Sogawa, Toshikazu Takata, Carboxylative cyclization reaction of ropargylamines with CO<sub>2</sub> catalyzed by palladium-tethering macrocycle, 第6回CSJ化学フェスタ、2016年11月15日、タワーホール船堀
- 23) 高田十志和、高分子反応の基礎と最近の展開、高分子学会第1回ポリマーカレッジ（招待講演）、2016年11月9日、名古屋国際会議場
- 24) 高田十志和、環状触媒内孔を反応場とする有機化合物、高分子化合物の選択的変換反応、日本

- 化学会関東支部、第27回茨城地区研究交流会（招待講演）、2016年11月25日、東海村産業・情報プラザ（アイヴィル）、茨城県那珂郡東海村
- 25) 岩崎耀、青木大輔、曾川洋光、高田十志和、環状触媒を用いた非対称アリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化における貫通型中間体の挙動、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学、京田辺キャンパス
- 26) 水野舜也、小川真広、青木大輔、曾川洋光、高田十志和、Pd含有環状触媒を用いる選択的Mizoroki-Heck反応、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学、京田辺キャンパス
- 27) 廣飯美耶、青木大輔、曾川洋光、高田十志和、環状触媒を用いた非対称アリルウレタンの分子内ヒドロアミノ化における貫通型中間体の挙動、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日、同志社大学、京田辺キャンパス
- 28) 高田十志和、擬ロタキサン構造を鍵とする0次反応経由高分子反応、第16回リング・チューブ超分子研究会（招待講演）、2015年10月26日~27日、NIMS, 筑波
- 29) 水野舜也、岩崎耀、青木大輔、曾川洋光、高田十志和、Efficient interlocked structure for intramolecular hydroamination of polyurethane using macrocycle catalyst, Pacificchem 2015, 2015年12月19日、Hawaii Convention Center, USA

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

取得状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等  
東京工業大学高田研究室ホームページ  
<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高田 十志和 (TAKATA, Toshikazu)

東京工業大学物質理工学院・教授

研究者番号：40179445