

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 10 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620093

研究課題名(和文)一酸化炭素とイミンとの交互共重合による新しいポリペプチド合成

研究課題名(英文) Synthesis of polypeptide by alternating copolymerization of imines with carbon monoxide

研究代表者

竹内 大介 (Takeuchi, Daisuke)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：90311662

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)：新しいポリペプチド合成法を達成することを目指し、イミンと一酸化炭素との共重合について検討を行った。単核パラジウム錯体を用いたフェニルアルジミンと一酸化炭素との反応では、ほとんど高分子が得られなかった。シナムアルジミンあるいはシクロブタンイミンと一酸化炭素との反応では、有機溶媒への溶解性の低い生成物やオリゴマー生成物が得られた。二層型複核パラジウム錯体や、アルミニウム-パラジウム複核錯体を設計し、共重合検討を行ったが、何らかの反応は進行するもののほとんど高分子は得られなかった。一方、アルミニウム-コバルト複核錯体やアルミニウム-ニッケル複核錯体は、ブタジエンの重合に有効であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of polypeptides by alternating copolymerization of imines with carbon monoxide was investigated. The reaction of phenylaldimine with carbon monoxide by mononuclear Pd complex resulted in almost no polymerization. The reaction of cinnamaldimine or cyclobutanime with carbon monoxide afforded insoluble product or oligomeric product. Dinuclear Pd complexes and aluminum-palladium complexes were designed and utilized for the reaction, but almost no polymerization took place. Aluminum-cobalt and aluminum-nickel complexes were found to show higher catalytic activity toward the polymerization of butadiene than the corresponding mononuclear cobalt and nickel complexes.

研究分野：高分子合成

キーワード：触媒 ペプチド 共重合 一酸化炭素 ポリアミド ブタジエン

1. 研究開始当初の背景

ポリペプチドは生体適合材料や機能性材料として重要な役割を果たしているが、現在その大部分はアミノ酸の重縮合やアミノ酸から得られるアミノ酸-N-カルボキシ無水物(NCA)の開環重合によって合成されている。NCAの開環重合はポリペプチドを材料として応用展開する上で重要であるが、モノマー合成の際に有毒なホスゲンを用いる必要があるなどの問題があり、いまだ工業化には至っていない。アミノ酸以外の原料からのポリペプチドの人工合成によって新しい機能性高分子が生まれると期待されるが、その報告例は極めて少なかった。

2. 研究の目的

本研究の目的はイミンと一酸化炭素との交互共重合による新しいポリペプチド合成を達成することである。これまでに、窒素配位子やホスフィン配位子などを有する様々な単核パラジウム錯体を用いた共重合の検討が行われてきたが、低分子環状化合物が得られるのみで、交互共重合体の合成に成功した例はなかった。これは、反応中に安定なキレート錯体が生成し、それ以上の成長反応が進行しないためである。本研究では、特に複核パラジウム錯体を触媒に用いた選択的な交互共重合に。この場合には、複数の金属中心によりキレート形成が阻害され、円滑な重合が達成されると期待される。

3. 研究の方法

単量体として用いたイミンは、種々のケトン・アルデヒドと一級アミンとの反応により合成した。複核パラジウム錯体は、対応する環状配位子をビスアニリンとジアルデヒド/ジケトンとの反応により合成し、さらにパラジウム塩を反応させることにより合成した。単核および複核パラジウム錯体に対して、種々の溶媒中でナトリウムボレート塩を加えてカチオン性錯体とした後、一酸化炭素雰囲気下、所定の温度でイミンを反応させることで、共重合検討を行った。所定の時間反応させた後、反応混合系のNMRおよびGPC測定を行い、生成物の構造や分子量を評価した。

4. 研究成果

N-メチルフェニルアルジミンおよび N-メチルシンナミルアルジミンと一酸化炭素との反応

リン二座配位子(1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン)あるいは窒素二座配位子(フェナントロリン)をもつパラジウム錯体を用い、ナトリウムボレート塩存在下、一酸化炭素雰囲気下 70 °C で N-フェニルアルジミンあるいは N-メチルシンナミルアルジミン

を反応させた。N-フェニルアルジミンを用いた場合には、ほとんどポリマーは得られなかった。一方で、N-メチルシンナミルアルジミンを用いた場合には、エーテル不溶の生成物が得られた。得られたポリマーはクロロホルムや塩化メチレンには可溶であったが THF にはほとんど溶解せず、GPC 測定による分子量評価は行えていない。同様の反応をアルゴン雰囲気下で行った場合にも、収量は低いもののエーテル不溶の生成物が得られたことから、生成物中には一酸化炭素が導入されていない可能性もある。

シクロブタンイミンと一酸化炭素との反応

フェナントロリンパラジウム錯体を用い、ナトリウムボレート塩存在下、一酸化炭素雰囲気下 70 °C で N-ベンジルシクロブタンイミンを反応させたところ、エーテル不溶の生成物が得られた。生成物の NMR では exo-メチレン基に由来するシグナルや、アミドカルボニル基に由来するシグナルが観測され、イミンがシクロブタン環の開環を伴って一酸化炭素と反応した化合物が生成していると考えられる。GPC 測定の結果、生成物の分子量は 540 程度であることが分かった。

複核パラジウム錯体を用いた N-メチルフェニルアルジミンと一酸化炭素との反応

単核パラジウム錯体を用いた場合に N-フェニルアルジミンと一酸化炭素との重合が円滑に進行しないのは、一酸化炭素とイミンが分子ずつ反応することで安定なキレート錯体が生成し、それ以上の反応が起こりにくいことが原因であると考えた。そこで、キレート形成を阻害するため、分子内にアミド基と相互作用可能な複数の金属中心をもつ複核錯体を設計し、それを用いた反応について検討を行った。複核錯体として、アセナフテンキノンとジアミノキサンテンとの反応により得られる環状ビスジイミン配位子を有する複核パラジウム錯体と、金属中心の近傍にヒドロキシ基を有するパラジウム錯体を設計した。後者については、反応の際に有機アルミニウムを加えることで、アルミニウム中心を有する複核パラジウム錯体が系中で生成することを期待した。これらの触媒を用いて N-メチルフェニルアルジミンと一酸化炭素との共重合について検討を行ったが、いずれの場合も期待したポリマーは得られなかった。

複核ニッケル錯体・コバルト錯体を用いたブタジエンの重合

ヒドロキシ基を有するピピリジン配位子をもつニッケル錯体やコバルト錯体は、有機アルミニウム存在下でブタジエンの重合に高い活性を示すことを見出した。ヒドロキシ基を有していない錯体を用いた場合には、ポリブタジエンの収量は低下した。これらの場合には、アルミニウムがヒドロキシ基と反応

することでアルミニウム中心を有する複核錯体が系中で生成し、アルミニウムが成長末端と相互作用することで円滑な重合が起こったと考えられる。

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 15 件)

1) S. Takano, D. Takeuchi, K. Osakada, N. Akamatsu, A. Shishido
Double-Decker Type Dipalladium Catalyst for Olefin Polymerization. Introduction of Acrylate Units into Main Chain of Branched Polyethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9246-9250
DOI: 10.1002/anie.201404339 (査読あり)

2) D. Takeuchi, S. Takano, Y. Takeuchi, K. Osakada
Ethylene Polymerization at High Temperatures Catalyzed by Double-Decker-Type Dinuclear Iron and Cobalt Complexes: Dimer Effect on Stability of the Catalyst and Polydispersity of the Product. *Organometallics* **2014**, *33*, 5316-5323
DOI: 10.1021/om500629a (査読あり)

3) S. Takano, Y. Takeuchi, D. Takeuchi, K. Osakada
Selective Formation of Ethyl- and/or Propyl-branched Oligoethylene Using Double-decker-type Dinuclear Fe Complexes as the Catalyst. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 465-467
DOI: 10.1246/cl.131065 (査読あり)

4) K. Motokuni, D. Takeuchi, K. Osakada
Double Cyclopolymerization of Monoterminal Trienes Using Pd Catalysis. Polymers Containing Functionalized Cyclic Groups with a Regulated Sequence. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6522-6526
DOI: 10.1021/ma500871f (査読あり)

5) 竹内 大介、小坂田 耕太郎
複核ニッケル・パラジウム錯体触媒によるエチレン重合・共重合 次世代ポリオレフィン総合研究、**8**, 53 (2014) (査読なし)

6) S. Takano, D. Takeuchi, K. Osakada
Olefin Polymerization Catalyzed by Double-Decker Dipalladium Complexes: Low Branched Poly(α -Olefin)s by Selective Insertion of the Monomer Molecule. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16209-16218
DOI: 10.1002/chem.201501991 (査読あり)

7) K. Motokuni, D. Takeuchi, K. Osakada
Double Cyclizative Polymerization of Trienes Catalyzed by Pd Complexes. Combined

Ring-forming and Chain-walking Reactions of the Growing End. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1248-1254

DOI: 10.1039/c4py01555j (査読あり)

8) K. Motokuni, D. Takeuchi, K. Osakada
Cyclopolymerization of 1,6-Heptadienes and 1,6,11-dodecatrienes Having Acyclic Substituents Catalyzed by Pd-diimine Complexes. *Polym. Bull.* **2015**, *72*, 583-597

DOI: 10.1007/s002890014-1293-0 (査読あり)

9) D. Takeuchi, K. Watanabe, K. Sogo, K. Osakada
Polymerization of Methylene-cyclohexanes Catalyzed by Dimine-Pd Complex. Polymers Having *trans*- or *cis*-1,4-cyclohexylene Groups. *Organometallics* **2015**, *34*, 3007-3011

DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00313 (査読あり)

10) D. Takeuchi, K. Watanabe, K. Osakada
Synthesis of Polyketones Containing Substituted Six-membered Rings via Pd-Catalyzed Copolymerization of Methylene-cyclohexanes with Carbon Monoxide. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5745-5749

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01458 (査読あり)

11) M. Jouffroy, D. Armspach, D. Matt, K. Osakada, D. Takeuchi
Synthesis of Optically Active Polystyrene Catalyzed by Monophosphine Pd Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8367-8370

DOI: 10.1021/anie.20163191 (査読あり)

12) D. Takeuchi, K. Osakada
Controlled Isomerization Polymerization of Olefins, Cycloolefins, and Dienes. *Polymer* **2016**, *82*, 392-405

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.09.077 (査読あり)

13) 竹内 大介、小坂田 耕太郎
パラジウム錯体触媒を用いる立体選択的異性化重合 触媒、**58**, 15-19 (2016) (査読なし)

URL:

www.shokubai.org/jnl/top?pdffile=1&articlecd=5801001500d

14) D. Takeuchi, Y. Chiba, S. Takano, H. Kurihara, M. Kobayashi, K. Osakada
Ethylene Polymerization Catalyzed by Dinickel Complexes with a Double-Decker Structure. *Polym. Chem.* **2017** (印刷中)

DOI: 10.1039/c7py00333a (査読あり)

15) 竹内 大介、小坂田 耕太郎
遷移金属錯体触媒によるオレフィンの重合

ネットワークポリマー、38, 46-50 (2017)
(査読なし)

URL:

www.jstage.jst.go.jp/article/networkpolymer/38/1/38_46/_pdf

〔学会発表〕(計 24 件)

1) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるメチル置換
メチレンシクロヘキサンと一酸化炭素との
リビング交互共重合
第63回高分子学会年次大会、2014年5月
28-30日、名古屋

2) 竹内大介・千葉友莉子・小坂田耕太郎
Ethylene Polymerization and
Copolymerization with Functional
Co-Monomers by Dinuclear Ni Complexes
with Double-Decker Framework
XXVI International Conference on
Organometallic Chemistry、2014年7月
13-18日、札幌

3) 中村華綸・竹内大介・小坂田耕太郎
多環状ポリオレフィンの合成と物性
第63回高分子学討論会、2014年9月24-26
日、長崎

4) 竹内大介
Olefin Polymerization by Dinuclear
Complexes with Double-Decker
Framework
The 9th International Conference on
Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia,
The 5th New Phase International
Conference on Cutting-Edge Organic
Chemistry in Asia、2014年12月1-4日、マ
レーシア

5) 竹内大介
Synthesis of New Polyolefin Materials.
Design of Olefin Monomers and Catalysts
NIMS Conference、2014年7月1-3日、つ
くば

6) 竹内大介
新しいポリオレフィンの創製を目指したモ
ノマー・触媒のデザイン
触媒化学融合研究センター第12回講演会、
2014年9月5日、つくば

7) 竹内大介
新しいポリオレフィンの精密合成-モノマ
ー・触媒のデザインによるアプローチ
第29回中国四国地区高分子若手研究会、
2014年10月30-31日、高松

8) Ho Chee Tuck、竹内大介、小坂田耕太郎
トリスピラゾリルメタン配位子を有する鉄
錯体によるブタジエンの重合

第64回高分子学会年次大会、2015年5月
27-29日、札幌

9) 竹内大介
パラジウム触媒による異性化重合を活用し
た新構造高分子の創製
平成27年度繊維学会年次大会、2015年6月
10-12日、東京

10) 竹内大介・渡邊恵介・元国献也・小坂田
耕太郎
パラジウム触媒を用いた異性化重合による
官能基配列の精密に制御されたポリオレフ
インの合成
第64回高分子討論会、2015年9月15-17
日、仙台

11) 伊藤敬佑・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体による4級炭素を
もつオレフィン類の重合
第64回高分子討論会、2015年9月15-17
日、仙台

12) 竹内大介・小坂田耕太郎
Isomerization Polymerization of
Alkenylcycloalkanes by Diimine Pd
Complexes
The 11th International Conference on
Advanced Polymers via Macromolecular
Engineering、2015年10月18-22日、横浜

13) 伊藤敬佑・竹内大介・小坂田耕太郎
Polymerization of 3,3-Dimethyl-1-butene
by Diimine Pd Complexes
The 11th International Conference on
Advanced Polymers via Macromolecular
Engineering、2015年10月18-22日、横浜

14) 伊藤敬佑・竹内大介・小坂田耕太郎
Polymerization of 3,3-Dimethyl-1-butene
by Diimine Pd Complexes
The 8th International Forum on Chemistry
of Functional Organic Chemicals、2015年
11月15-16日、東京

15) 伊藤敬佑・竹内大介・小坂田耕太郎
Polymerization of 3,3-Dimethyl-1-butene
by Diimine Pd Complexes
Asian Polyolefin Workshop 2015、2015年
11月23-27日、東京

16) 徳良雄貴・竹内大介・小坂田耕太郎
Stereoselective Polymerization of Chiral
Olefins by Diimine Pd Complexes
Asian Polyolefin Workshop 2015、2015年
11月23-27日、東京

17) 中丸裕一郎・竹内大介・小坂田耕太郎
パラジウム錯体によるイミンと一酸化炭素
の共重合によるポリアミドの合成

第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸

18) 岩澤孝・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるオレフィンとアクリル酸無水物との共重合

第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸

19) 談立易・竹内大介・小坂田耕太郎
Polycondensation Accompanying Chain-walking of Non-conjugated Dienes by Pd Catalyst

第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸

20) 岩澤孝・竹内大介・小坂田耕太郎
二層型複核金属錯体によるオレフィン重合および共重合

第5回 JACI/GSC シンポジウム、2016年6月2-3日、神戸

21) 談立易・竹内大介・小坂田耕太郎
Palladium-catalyzed Polycondensation Utilizing Chain-walking of Non-conjugated Dienes

第65回高分子討論会、2016年9月14-16日、横浜

22) 竹内大介・Matthieu Jouffroy・Dominique Armspach・Dominique Matt・小坂田耕太郎

HUGPHOS 配位子を有するパラジウム錯体によるスチレンの不斉重合

第65回高分子討論会、2016年9月14-16日、横浜

23) 飯島福太郎・Ho Chee Tuck・竹内大介・小坂田耕太郎

Polymerization of 1,3-Butadiene by Iron Catalysts with Tridentate Ligands

The International Rubber Conference 2016、2016年10月24-28日、北九州

24) 竹内大介・徳良雄貴・伊藤敬佑・小坂田耕太郎

Controlled Polymerization and Copolymerization of Olefins by Diimine Pd Catalysts

The International Rubber Conference 2016、2016年10月24-28日、北九州

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 大介 (TAKEUCHI, Daisuke)
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：90311662

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()