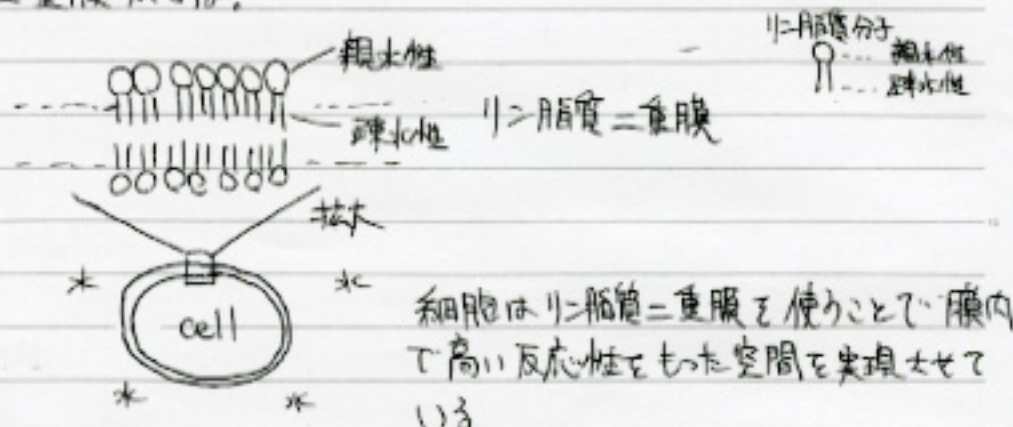


両親媒性高分子触媒の合成と応用

○ 両親媒性分子と生体内現象との関連

親水性の官能基と疎水性の官能基を同時に合わせもつ分子を両親媒性分子という。両親媒性という性質をいかしたものに、生体内のリン脂質二重膜がある。

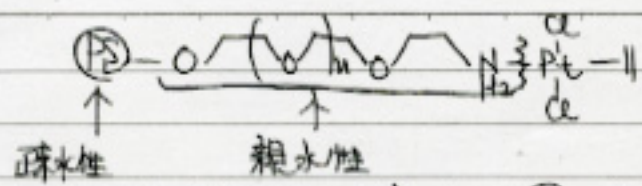


生物は有機化合物を生み出し、生体内の機能を維持させているが、その有機化合物は常温、pH7(中性)、水の溶液の中で高い反応性、収率、選択性をもとに合成されているのが一般的である。細胞も反応場として考えた場合に、これまで人工的に作られてきた有機溶媒を用いた反応場と比べ、圧倒的に高い反応性をもった理想的な反応場と考えることができる。では、そのような反応場を人工的に実現することはできないだろうか？

○ 細胞と類似した高収率高選択性反応場構築

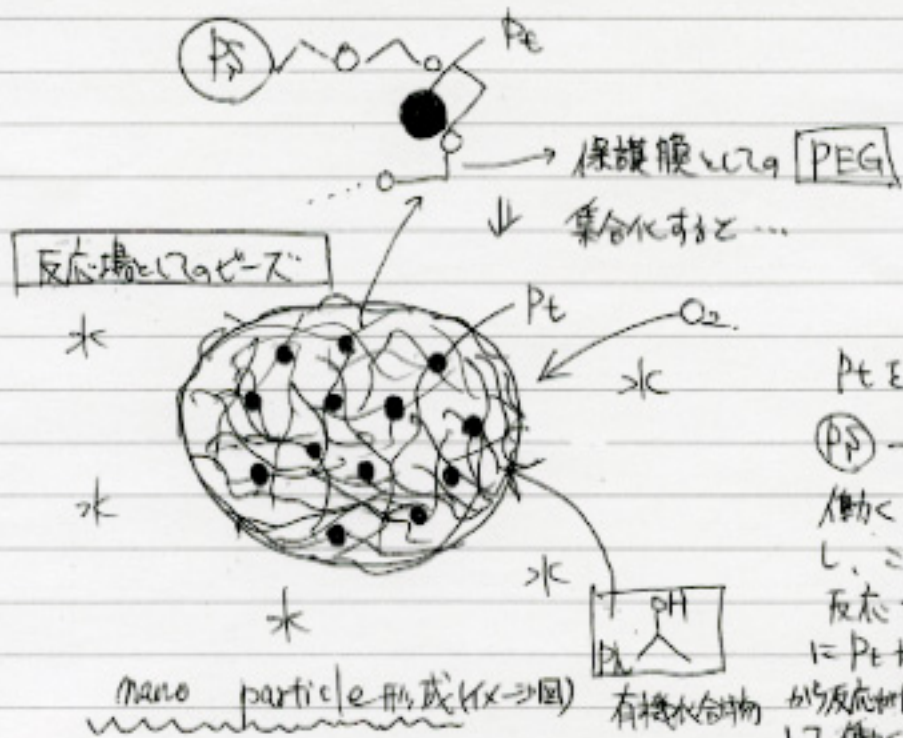
ではどのようにして人工的にそのような反応場を構築することは可能となるのか？ 魚住研究室で開発された触媒に次のようなものがある。

疎水性のポリスチレン(PS)と親水性のポリエチレングリコールにアミ基のついた(PEG-NH₂)をもつ金属 Pt の分子の集合体は両親媒性高分子触媒を水中での反応場とするのである。構造は図の通りである。



という分子の Pt を置換させると、Pt が溶けたり、Pt が少ししか結合し不活性な状態を形成しようとしてしまう。
付加

そのような Pt は、疎水性の (PS) と親水性の (PEG)-OH のホリマー-1 においてからめとられ、そのようにして保護された反応場を形成することになる (反応に開けるのは Pt)



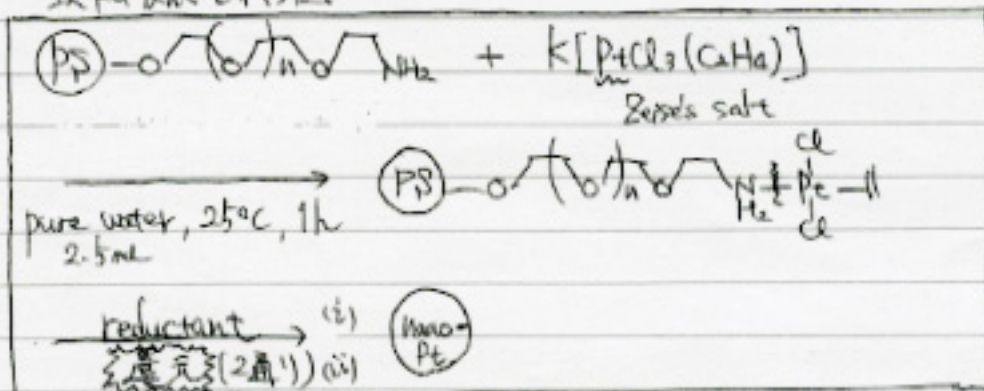
Pt を保護する方にして (PS)-PEG などが働く。集合してベースを形成し、このベースを反応場として反応に開ける。Pt 反応に Pt が触媒的付加を起すのが反応の開始のときで、Pt は反応して働くので、再利用することによって

上のようになり、粒子の触媒は水中において、親水基をもつために水に溶けることができ、かつ疎水基をもつため、水中という親水の環境におかれた疎水性の有機化合物 (反応物) は、疎水基をもつ粒子に吸着して自己集合することになる。そこにおいて有機化合物は、金属や他の化合物と出会い、反応という分子レベルのドラマを起す。自己集合し、密な環境におかれることで、反応性は驚くほど向上し、物質変換が達成されるのだ。

o mano-Pt とその応用 (実習内容)

★ mano-Pt 合成

そこで今回の実習では実際に mano-Pt を作った。
 以下に反応を行った。



本還元は
 以下のように
 対照実験を
 行った。

原料: (PS)-O-(CH₂)_n-O-NH₂ : 0.031 mmol/g . 0.10 mmol 322.58 mg
 Zerex's salt : ^{FW} 368.6 0.10 mmol 36.86 mg
 実際量: (i) 322.60 mg (ii) 322.52 mg
 (i) 36.86 mg (ii) 36.84 mg

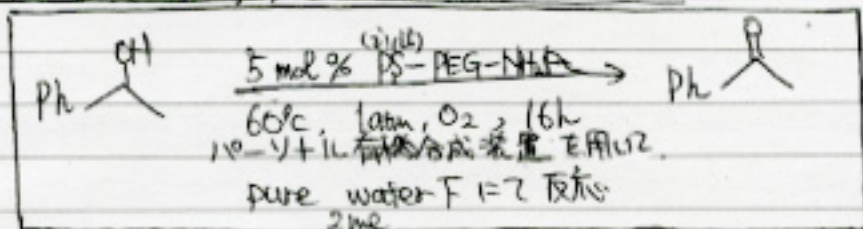
Reduction Conditions ~ 対照実験 ~

(i) NaBH₄, pure water, 25°C ... 激しい還元条件
 30.40 mg 2.0 ml

(ii) NaBH₄, EtOH, 25°C ... おだやかな還元条件
 30.31 mg 2.0 ml

(結果) 収量: (i) 323.10 mg (ii) 357.08 mg
 EtOH 下での還元を行った方が、おだやかに還元が進み、Pt は均一に水素担持され、形状もさらさらとした粉末であった。pure water 下での還元を行った。反応は激しく、小さくしたボールビーズが不均一に反応しているのがよく、反応後には水素担持

★ nano-Pt 応用例 (Pt₂-ILカチオン10ppm)



原料: CC(O)c1ccccc1 : Mw 122.17 0.2 mmol 24.94 mg
 (i) 25.1 mg (ii) 24.4 mg

PS-PEG-NH₄Pt : 0.29 mmol/g 34.5 mg
 (i) 34.5 mg (ii) 34.8 mg

(結果) GC の内部標準法により、CC(=O)c1ccccc1 の収量を求め、収率を求めた。

(i) pure water 下で還元して合成した nano-Pt (+) 触媒での収率: 81.8%

(ii) EtOH 下で還元して合成した (+) 触媒での収率: 74.5%

(iii) の方が予想と異なり低い収率であったが、これは、反応にかけると徐々にペースが速く生成物を抽出するほどの操作上の問題に付、2下の方がよく考えられる。その相違は以下に示す。

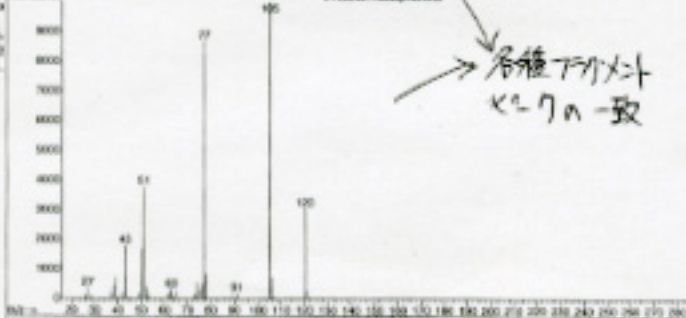
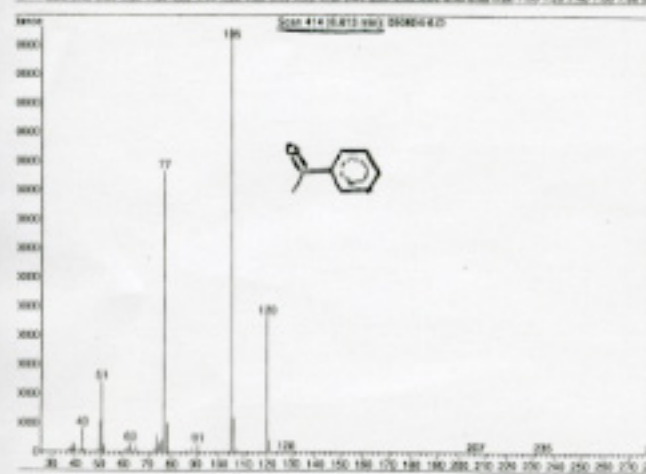
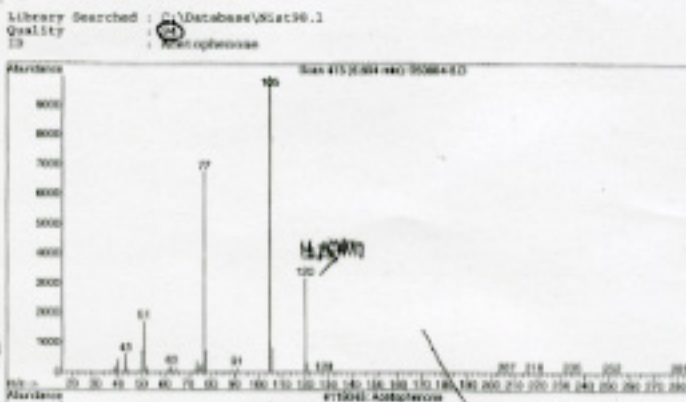
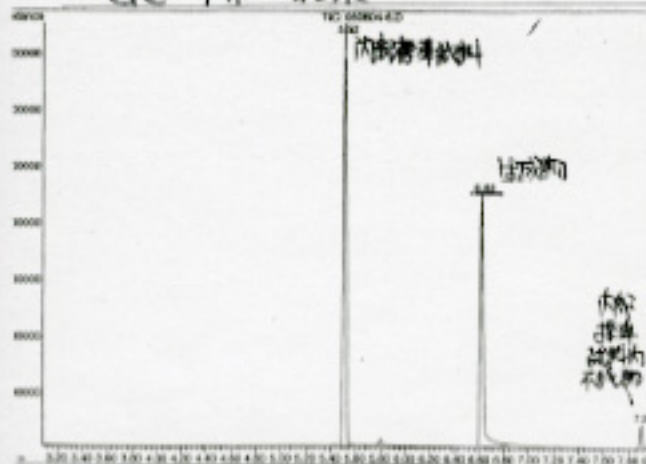
注目すべき点 (GC)

• (i) で	RT (min)	面積	(ii)
反応物:	5.753	9.37079	生成物/反応物 = <u>34.9700</u>
生成物:	5.826	327.69611	
• (ii) で	RT (min)	面積	(ii)
反応物:	5.755	1.27997	生成物/反応物 = <u>268.287</u>
生成物:	5.827	343.39981	

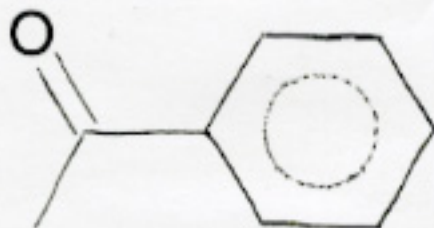


お茶や油の還元下で合成した Pt 触媒 - i - に分布している (+) 触媒の方が生成物/反応物を見てもわかるように高い反応性を示している。

GC-MSの結果



各種下付メチル
との一致



GC-MSにより、GCから生成物として考えられるもののが、MSにより実際に目的物のメタンとフラグメントの出しやせーり高さが一致していることから、生成物は目的物のメタンであると断定することになった。

以上より、meta-PO (ナトリウム)を用いることにより、他の酸化反応とは異なり水中でかつ水相に酸化反応を高効率で行うことが可能であると推定された。

考察・感想

今回の実習では、有機溶媒中ではなく水中においてまたやむを得ない条件下で高い反応性を示す反応場としての触媒を合成し、応用として触媒反応を行った。この触媒は、今回は時間的制約もあり試すことができなかったが、一回の反応の使用後回収して何回でもリサイクル可能となる。環境へのリスクの高い有機溶媒を使用することなく、グリーンな形で完全水系での反応性の高い有機合成を実現していくことのできる時代が今現にきているのである。これまでの有機合成の手段や理論を破壊するような、新しい創造的で革新的な有機化学がここに幕を開けようとしている。今回その最先端の舞台に少しの間であつても関与することができたのは非常にハッピーなことでありと私は思う。今後ナノ触媒の設計が狙えば、今回の反応のような1stepの反応だけでなく、複数のstepのある複合的な反応を行うことのできるマイクロな工場のような反応場を作ることのできるのではなからうか。遺伝子のような情報を蓄える分子なりその機構を一つ加われば、またその反応場は新種の生命体であるといっても過言ではない。私はその未来のために真に大切なことは何であるのかを改めて考えた。それこそ酵素などの分子一つ一つや光学異性のキラルの問題などではなく、高い反応性を起こすそれそれ自己集合させる作用環境、つまり場であると私は考える。今回の実習に使ったナノ触媒は社会的産業的な応用に貢献するのみならず、生命の起源にせまる一つの思想を提示しているように私は考える。ここに岡崎での実習を終えたいと思う。