

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

Nov.

News Letter

13

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

電気・光エネルギー駆動の触媒反応に基づく
高分子ポスト機能化法の開拓

東京科学大学物質理工学院・教授

A03班 稲木 信介

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

研究紹介

「電気・光エネルギー駆動の触媒反応に基づく高分子ポスト機能化法の開拓」



東京科学大学物質理工学院・教授

A03 稲木 信介

inagi@cap.mac.titech.ac.jp

1. はじめに

本研究では、光や電気エネルギーを利用した触媒によるラジカル反応を利用して、高分子のポスト機能化法を開発することを目的とする。機能性をもつ高分子を合成する際、モノマーを官能基化してから重合するアプローチと、既存の高分子に対して後から官能基・機能団を導入するアプローチがある（図1）。特に後者は、高分子ポスト機能化法として知られ、重合のアプローチではアクセスできない高分子設計も可能となる。種々の官能基をもつビニルポリマーに代表される汎用高分子は、大規模・安価に製造されるため、それを炭素資源として機能化することにより、短工程で高付加価値製品に変換できる可能性を有している。

グリーン触媒によるラジカル反応制御法は、現在進行形で進展しつつも、現状ではその対象は小分子化合物の分子変換が中心である。高分子化合物の機能化へと展開することにより、グリーン触媒科学の可能性が大きく広がると期待される。しかしながら、小分子で実績のある反応であっても、高分子基質に適用する場合に

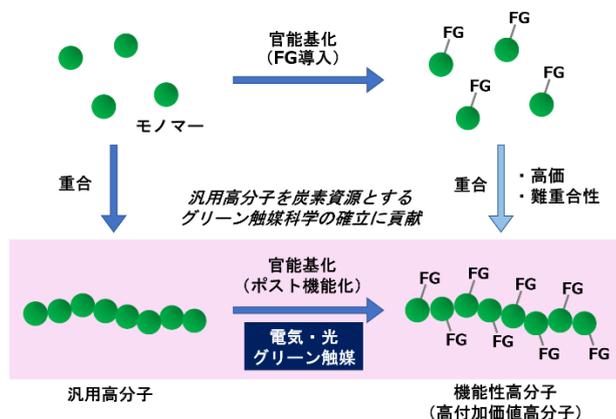


図1. 本研究における高分子ポスト機能化の概念

一筋縄ではいかない場合が多い。高分子構造ならではの立体障害、溶解性の変化、繰返しユニット間での相互作用（いわゆる高分子効果）、主鎖の分解、解析技術の問題など、多くの課題がある。我々は π 共役高分子の電気化学的ポスト機能化に関する豊富な知見を活かし^[1]、グリーン触媒科学に基づく高分子ポスト機能化の実現を目指している。

2. これまでの研究成果

近年、非熱的かつ穏和な条件の下、有機光酸化還元触媒を用いた *N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) エステルの分子変換に関する多くの報告がなされている。A03 班の大

宮らは、フェノチアジン系有機光酸化還元触媒に対し可視光を照射することで、レドックス活性な NHPI の一電子還元、フタルイミドの脱離および脱炭酸を経てアルキルラジカルを発生させ、さらにラジカル極性クロスオーバーを経て生じるカルボカチオンと様々な求核剤による反応を開発している^[1]。

本研究では、A03 班大宮との協創研究として、レドックス活性なポリメタクリル酸エステルを前駆体高分子とし、有機光酸化還元触媒を用いたポスト機能化を検討した (図 2) ^[3]。NHPI エステル構造を含む高分子を合成した後、有機光酸化還元触媒 (PTH1)、亜リン酸トリアルキル (求核剤) および高分子を含む溶液に青色 LED を照射した。反応後は、再沈殿法により精製し、構造決定ならびに分子量評価を行った。

反応条件最適化後、生成物の ¹H NMR スペクトルから、NHPI は完全に脱離しており、脱炭酸後の主鎖炭素の水素化およびリン酸エステル基導入が進行していることが示唆された。³¹P NMR スペクトルからも C-P 結合の形成が強く支持された。すなわち、想定した反応メカニズムにより求核剤が導入されたことを見出した。しかしながら、水素化反応を抑制することはできておらず、課題として残る。また、反応前後の高分子の GPC 測定から、分子量や分子量分布に大きな変化はなく、高分子主鎖の分解反応は起こっていないことが明らかとなった。

生成物の構造は、アクリル酸メチルとイソプロペニルホスホン酸ジアルキル、プロピレンとのランダム共重合体とみなすことができる。これを重合により選択的に得ることは困難であると考えられるため、本手法は新規骨格の高分子を簡便に得る優れた手法であると言える。今後は、生成物の熱物性、表面特性など材料特性の評価を行う。

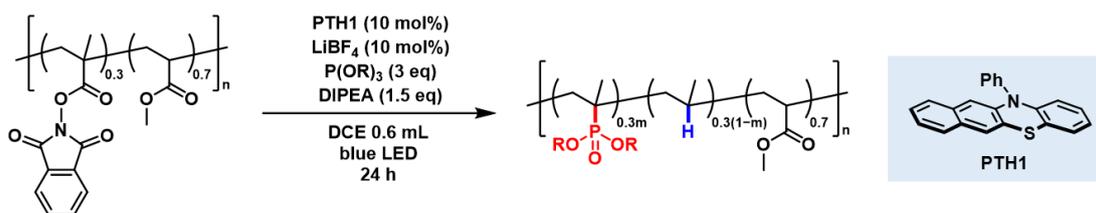


図 2. 光酸化還元触媒を用いるレドックス活性高分子の分子変換の例

3. 参考文献

- [1] Kurioka, T.; Inagi, S. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2107-2119.
 [2] Shibutani, S.; Kodo, T.; Takeda, M.; Nagao, K.; Tokunaga, N.; Sasaki, Y.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1211-1216.
 [3] Tamano, T.; Sato, K.; Ohmiya, H.; Inagi, S. Abstract of the 8th UK-Japan Catalysis Meeting, **2024**, P.72.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日（金）、14日（土）に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【受賞】

・久保田浩司准教授（A03）が Chemist Award BCA 2024 を受賞しました。

題目: メカノケミカル法を活用した固体有機合成化学の開拓と展開

https://www.msd-life-science-foundation.or.jp/symp/bca/bca_list.html

【プレスリリース】

・西林 (A01) グループの論文「Mechanochemical Nitrogen Fixation Catalysed by Molybdenum Complexes」(Nature Synthesis 誌掲載について)

東京大学 <https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2024-10-10-001>

京都大学 <https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2024-10-10>

日本経済新聞 https://www.nikkei.com/article/DGXZRSP679677_X01C24A000000/

日刊工業新聞 https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00727277?gnr_footer=0078533

・信田 (A03) グループの論文「Electrocatalytic Hydrogenation of Pyridines and Other Nitrogen-Containing Aromatic Compounds」(Journal of the American Chemical Society 誌掲載について)

EurekArt! <https://www.eurekalert.org/news-releases/1060257>

日刊工業新聞 https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00727132?gnr_footer=0078511