

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

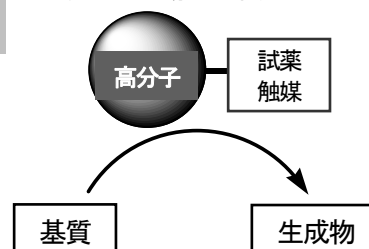
大項目	3. 高分子の機能
中項目	3-4. 高分子触媒
小項目	3-4-1. 高分子試薬

概要（200字以内）

高分子試薬は、高分子に固定化された有機反応の反応剤である。右図に示すように高分子試薬は、分離や再使用の容易さなどのメリットから、有機反応の様々な場面で用いられている。固定化には架橋ポリスチレンなどが多く利用される。カラムに充填して連続的なフローシステムを構築するなど反応の効率化、自動化には欠かせない手法となっている。毒性の低減、水中での反応も可能で、グリーンケミストリーへの貢献度が高い。

高分子試薬のメリット

- ・反応系からの分離が容易
- ・回収、再使用が可能
- ・触媒の安定化
- ・取り扱いの容易さ
- ・有害金属などの流出防止
- ・反応の自動化に利用



現状と最前線

有用物質を作り出す有機反応の分野では、高収率、高選択性などの反応の効率化の問題は常に強く求められるが、それに加えて、環境に負荷をかけない、持続可能なプロセスへの対応が重要課題になっている。高分子触媒や高分子試薬などの高分子に固定化された有機反応剤は、(1)使用後の反応混合物からの分離、除去が簡単なる過操作で行える。(2)大過剰の試薬を使用することができる。(3)反応工程の自動化が可能。(4)毒性、爆発性、臭気性試薬類を担持することで、安全かつ便利な取り扱いができる。(5)試薬や触媒を回収して再使用も可能、などの特徴を持っている。このようなメリットから明らかなように、高分子反応剤は有機反応の効率化に大きな役割を果たしている。特にフローシステムによる反応の自動化やコンビナトリアル合成に高分子反応剤は不可欠である。有機溶媒中だけでなく水を媒体として使用できる高分子反応剤も最近開発されており、効率化とともに環境調和型反応に多く利用されるなど、グリーンケミストリーの実現に貢献している。

反応剤を固定化するための高分子担体としては、ポリスチレン及び架橋ポリスチレンがもっとも多く使われている。ポリスチレン(PSt)自身は種々の反応条件下で安定な高分子であり、PStの側鎖に対して導入できる官能基の種類が圧倒的に豊富であること、官能基を有するスチレン型モノマー類の合成も容易で、他のビニルモノマーとの共重合も可能であること、導入率が制御できること、などの理由から、高分子担体としての利用価値が高い。現在多くの高分子試薬、高分子触媒が市販されているが、その多くはPStを基本とした高分子である。

一方、PSt の疎水性の高さから、反応によっては他の高分子担体も有用である。例えば親水性の高いポリエチレングリコール (PEG)、ポリオキサゾリンなどが使われている。PEG の場合は官能基を末端にしか導入できないが、PEG 鎖の特性を生かした種々の反応に利用される。架橋 PSt に PEG をグラフトした高分子担体も市販されている。担体としては表面に有機官能基を導入した無機物質も用いられる。シリカやアルミナ、ゼオライトなどがその代表である。

高分子反応剤、高分子触媒を利用する有機反応は非常に幅広いので、すべてを列挙できないが、主要な応用例としては以下を挙げることができる。その中の一部の構造を図 1 に示した。

(1) 高分子固定化型スルホン酸、アミンなどを利用する酸触媒、塩基触媒、(2) B, Al, Ti をはじめ各種の希土類トリフラートを担持したルイス酸触媒、およびブレンステッド酸触媒、(4) 酸化剤、還元剤、(5) 求核剤、親電子剤、縮合剤、(6) 貴重な資源である遷移金属を含む遷移金属触媒を高分子に固定化し、繰り返し使用を可能にしたもの、(7) 反応で使用した過剰の試薬や副生成物、金属などを取り除くスカベンジャー、(8) 有機合成に有用な保護基を高分子に固定化した高分子保護基、(9) キャッチアンドリリース用の高分子試薬、(10) 不斉誘導を伴う有機反応が可能な高分子不斉触媒。

試薬や触媒を高分子に固定化するには、共有結合、配位結合、イオン結合などが利用されるが、最近ではマイクロカプセル化、カルセランド型 (図 2) などによる固定化が提案され、各種の反応に威力を発揮している。親水性または両親水性高分子を担体とした高分子試薬 (図 3) も開発されており、水中での有機反応に効果的である。

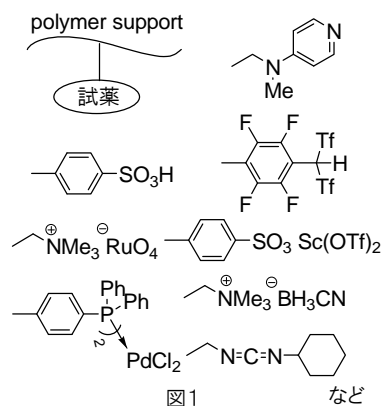


図 1 など

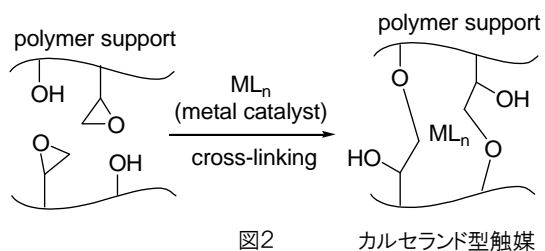


図 2 カルセランド型触媒

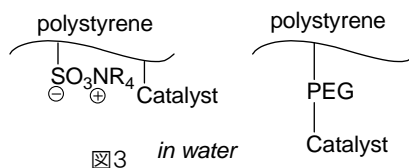


図 3 in water

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

不均一反応のため、反応速度が遅くなる場合が多い。高活性の高分子触媒の開発が必要である。実用化のためには、繰り返し使用回数 (耐久性) の増加が望まれる。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

生体触媒である酵素に匹敵するような立体特異性、選択性の優れた高分子触媒の開発。

キーワード

グリーンケミストリー、コンビナトリアル合成、フローシステム、高分子固定化

(執筆者: 伊津野 真一)