

環境調和型原子移動ラジカル重合用鉄触媒の開発

Development of Environmentally Friendly, and Reusable Iron Catalyst for Atom Transfer Radical Polymerization

九州大学学術研究員 河村 充展
Kyushu University Mitsunobu Kawamura

Catalysts play an important role to save the energy and resources. Easily available, low-price, low-toxic, catalyst is highly desirable for the age to come. We have recently reported ionic iron complex [(Me3tacn)₂FeCl₃]+[(Me3tacn)FeCl₃]⁻(1) as powerful and environmentally friendly catalyst for well-controlled atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and MMA. The catalyst 1 is readily soluble in methanol and its solubility and robustness allows us to recover the catalyst from the resulting polymers. Furthermore, the recovered catalyst was reusable for ATRP without the loss of efficiency.

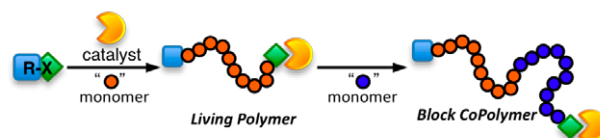
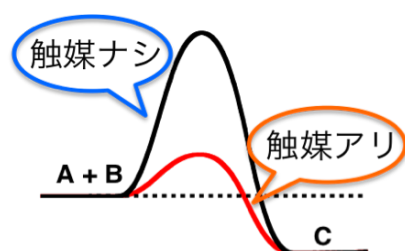
触媒の定義は「反応速度を増加あるいは減少させ、反応の前後で同じ状態である物質」である。触媒は社会で広く利用されており、例えば、自動車の廃棄ガスを浄化する触媒や、石炭、石油等の炭素資源をプラスチック等の合成に必要な化学原料へと転換する触媒はその代表例である。一般に化学反応は、原料にエネルギーを与えることにより、熱力学的に安定な生成物へと変化させる。触媒は、化学反応の熱力学を変えずに、原料の活性化に必要なエネルギーを減少させるため、「化学反応における省エネルギー」を達成する。一方、触媒は反応の前後で形を変えないため、少量の触媒が繰り返し反応を媒介することにより、多くの物質を作り出す「化学反応における省資源」を達成する物質でもある。さらに、触媒自体も化学物質であるため、その構造は化学者により自在に制御できる。触媒構造の制御は、選択的に代表される化学反応の制御に直結するため、触媒をうまく設計すれば、「好きなものを好きなだけ省資源、省エネルギーで」作り出すことができる。このように、触媒は省エネルギー化、資源の有効活用の鍵を担う物質である。

私たちの生活は、医薬品から、プラスチックにいたるまで、たくさんの有機化合物により支えられている。有機化合物は、主に炭化水素を原料として化学反応により合成されているが、現在のところ、目的とする物質を作る為に必要とされる反応のうち、ほんの一部が触媒反応化されているにすぎない。資源、エネルギーの不足が問題となる中、これからは様々な有機化合物を利用し、豊かな生活をしていく為には、省エネルギー化、資源の有効活用が必須であり、出来るだけ多くの反応の触媒反

応化が求められる。このような背景から、触媒反応の開発は現在も活発に続けられており、次々と新しい触媒が開発されている。しかし、これまで開発されてきた触媒の多くは、貴金属を含む遷移金属から出来ている。残念ながらほとんどの遷移金属は、希少で高価なものであり、かつ毒性を持つなど人体、環境への負荷も大きい。より身近に私たちを支えるモノを作るための触媒には、安価で容易に入手可能で、安全、環境への影響も小さいこと等が求められる。我々はこのような要求をみたす触媒として、「鉄」を用いることは出来ないかと研究を続けている。ここでは最近、開発に成功したポリマーの合成を目的とした触媒について紹介する。

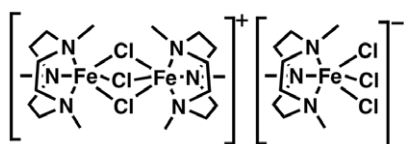
ポリマーは、材料として欠かせないモノであり、最近では、高度に構造の制御されたポリマーの重要性が高まっている。高度に構造制御されたポリマーを合成する上で、制御されたラジカル重合 (Controlled Radical Polymerization, CRP) は有効な手段として知られている。中でも、遷移金属触媒による原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) は実験室レベルのみならず、工業スケールにおいても用いられるCRPの代表的な例といえる¹⁾。この反応では、ハロゲン化アルキルと、遷移金属触媒の反応により生じたラジカル種と各種モノマーが反応し重合が進行する。反応終了後、別のモノマーを加え重合を行うことで、ブロック共重合体の合成も可能である。

ATRPでは基本的に、触媒が常に反応末端近傍に存在し、重合反応のコントロールを行う。その為、高度に制御されたポリマーを合成する為にはハロゲン化アルキルに対して等モルの



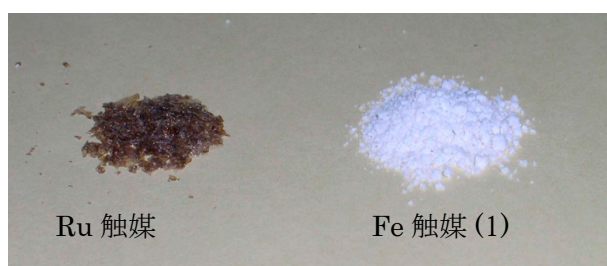
触媒が必要となる。比較的多量の触媒を必要とするATRPでは、生成物(ポリマー)中に残留する触媒が問題となる。触媒が残留すると、まずポリマーが着色し、さらに毒性を持つ遷移金属を含むとなると、安全性も問題になる。つまり、製品としての価値に関わるのである。しかし、蒸留など多様な精製手段を利用出来る他の有機物とは異なり、ポリマーからの触媒の分離は困難である。したがって、ATRP触媒には、反応の制御性だけでなく、ポリマーからの分離性、安全性等といった性能が同時に求められることになる。残存する触媒をどう取り除くか?という問題を解決すべく、研究が続けられており、これまでに、固—液、及び液—液二相系反応の適用等が報告されている。また、最近、Matyjaszewskiらは、非常に高活性な銅触媒を用いることにより、ハロゲン化アルキルに対して0.001 mol%の触媒を用いるだけでよく制御されたポリマーが得られることを報告している²⁾。ただし、厳密な条件下反応を行う必要がある等、実際に利用するには超えなければならない問題も多い。

ポリマーを精製する方法として再沈殿が挙げられる。ポリマーを有機溶媒に溶解させ、アルコールや水の中に滴下していくとポリマーは不溶化し沈殿する。この際に、触媒がアルコールや水の中に溶解すると、ポリマーから触媒が除ける。すなわち、「触媒の溶解性の制御」は触媒分離法における単純明快な解決法であるといえる。しかし、有機金属化合物は、一般的に有機溶媒への親和性が高く、水に溶けやすい有機金属触媒の開発はそう容易ではない。最近、我々はイオン構造を有する3核鉄触媒(1)³⁾が効果的なATRP触媒であることを見いだした⁴⁾。



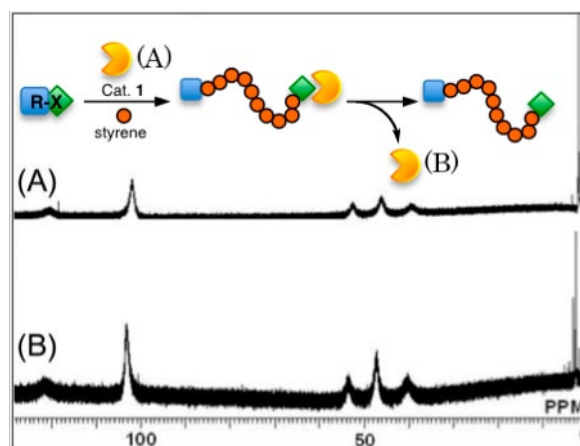
$[(\text{Me}_3\text{tacn})_2\text{FeCl}_3]^+[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{FeCl}_3]^-$ (1)

この鉄触媒(1)はイオン構造を有し、メタノールによく溶解する為、再沈殿による分離でほとんどの触媒を生成物から除くことができる。下の写真は我々の研究室で合成されたルテニウム触媒によって重合したポリマーとこの鉄触媒(1)により重合したポリマーを比較したものである。再沈殿による精製を行った後であるが、ポリマーの色の違いを見れば、触媒の残留に



よる着色がいかに重大な問題か、またこの触媒(1)がいかに効率よくポリマーから分離できるのかは明らかである。

この触媒は、「鉄」を中心とした触媒であり、安価で安全という要求に合致し、そのうえほぼ完全に触媒を取り除くことが出来る。この鉄触媒は環境調和型触媒として一つの理想的触媒ともいえる。さらに、回収した鉄触媒は再利用も可能である。本触媒はトリアザシクロノナン(TACN)骨格を有する堅牢な構造を有し、メタノールを用いて再沈殿を行いポリマーからの触媒の分離を行った後も反応当初(A)と変わらぬ構造を保っている(B)。そのため、窒素雰囲気下ですべての操作を行う必要があるものの、再沈殿により分離した触媒を濃縮、乾燥し重合反応に用いれば、2度、3度、4度と用いても変わらぬ重合活性を示す。



以上のようにこの鉄触媒(1)は、ATRP触媒として求められる、反応の制御性と分離性、安全性、さらに再利用も可能であるという魅力的な性質を持つ。現在、触媒(1)をもとに、TACN配位子の設計を行い、重合速度の改善、モノマー汎用性の向上等、さらなる高機能触媒の開発を目指し、検討を続けている。

触媒は、省エネルギー化、資源の有効活用の鍵として、これからもますます、その重要性を増していくと考えられる。中でも「鉄」触媒は、「安価で容易に入手可能で、安全」な理想的な触媒といえ、今後も、重合反応にとどまらず、新しい「鉄」触媒の開発を続けていきたいと考えている。

参考文献

- 1) (a) K. Matyjaszewski, J. Xia, Chem. Rev., 2001, 101, 2921. (b) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, Chem. Rev., 2001, 101, 3689.
- 2) P. Tomislav, K. Matyjaszewski, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 1087.
- 3) A. C. Moreland, T. B. Rauchfuss, Inorg. Chem., 2000, 39, 3029.
- 4) S. Niibayashi, H. Hayakawa, R.-H. Jin, H. Nagashima, Chem. Commun., 2007, 1855.