

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 27 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656209

研究課題名（和文） 球状ポリマー固定化錯体触媒の精密合成新手法の開発と環境調和型合成プロセスへの適用

研究課題名（英文） Development of supported molecular catalysts on star-shape polymers and their use as catalysts for green-sustainable synthetic process

研究代表者

野村 琴広 (NOMURA KOTOHIRO)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20304165

研究成果の概要：本課題は新しい固定化遷移金属触媒の設計・創製と高選択的有機合成プロセスの構築を目的としている。本期間内は、モリブデン錯体触媒を用いるノルボルネンのリビング開環メタセシス重合と定量的なポリマー末端官能基化により、配位子を球状ポリマー末端（表面）に定量的な収率で導入し、同配位子を有するルテニウム錯体触媒が各種ケトン化合物の水素移行還元反応が均一系と同等の高活性・選択性を発現すること、集積化により反応後の触媒の回収・リサイクル効率が格段に優れることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：‘Soluble’ star shape polymers containing pyridine ligand at the chain ends, prepared by adopting sequential living ring-opening metathesis polymerizations of norbornene and cross-linking reagent using Mo-alkylidene catalyst via ‘core-first’ approach, have been employed as ligands for Ru catalyzed chemoselective hydrogen transfer reductions of various ketones. The catalyst can be recovered quantitatively, and reused without decreasing in the activity and the selectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	0	1,300,000
2010 年度	900,000	0	900,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：固定化触媒、リビング重合、均一系錯体触媒、オレフィンメタセシス

## 1. 研究開始当初の背景

均一系触媒の特徴（温和な条件下での高活性・選択性）を活かした環境調和型の選択的合成プロセスの構築などの観点から、ポリマーや dendrimer、無機担体に錯体触媒を固定化し、合成反応へ利用した研究例が多い。しかし、特徴を緻密に保持した成功例は少なく、特にポリマーの精密重合手法を活かした報告例は希少であった。

## 2. 研究の目的

本課題は新しい固定化遷移金属触媒（固定化シングルサイト錯体触媒）の設計・創製と高選択的有機合成プロセスの構築で、具体的には「分子量・サイズが厳密に揃った球状ポリマー表面へ固定化した遷移金属錯体触媒の精密合成と高効率リサイクル触媒プロセスへの適用」に関する。

## 3. 研究の方法

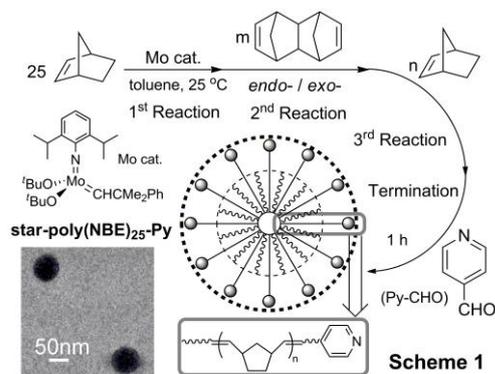
代表者らは本課題の基盤技術として、遷移金属触媒によるリビング重合手法によ

り“分子量が揃ったポリマー末端に(定量的な収率で)固定化した配位子を合成し、同配位子を有する錯体触媒”を合成・同定して触媒反応へ利用すると、均一系触媒の特徴を保持しつつ、回収・リサイクル容易な合成プロセスの構築が可能となることを明らかにした (*J. Mol. Catal. A* **2006**, *245*, 152; **2002**, *185*, 311; *Organometallics* **2007**, *26*, 3416)。

また、代表者らは、リビング重合手法により溶媒可溶性分子量や径の揃った球状ポリマーの精密合成に成功しており、この成果に基づけば球状ポリマー末端(表面)に配位子(官能基)を定量的な収率で導入でき。従って新しい集積化型錯体触媒の創製と効率的な合成プロセスが構築できると考えた。

#### 4. 研究成果

**Scheme 1** に従い、Mo 触媒による NBE の重合と架橋剤の添加による核形成、さらに NBE の重合による中心からのポリマー鎖の伸長と停止剤との反応により、表面に Py 配位子を有する星型ポリマーを合成した。得られたポリマーは単峰性の比較的狭い分子量分布を有し、<sup>1</sup>H NMR スペクトルによりピリジンの固定化を確認した。3<sup>rd</sup> Reaction における NBE の量を増加させると、分子量分布に大きな変化は見られずに分子量が増加し、TEM による形態観察では径が大きくなることが確認された。比較例として、末端にピリジンを固定化した直鎖状ポリマーも合成した。



**Scheme 1.** ポリマー固定化配位子の合成

#### リビングROMP手法を用いたpoly(NBE)星型ポリマーの合成

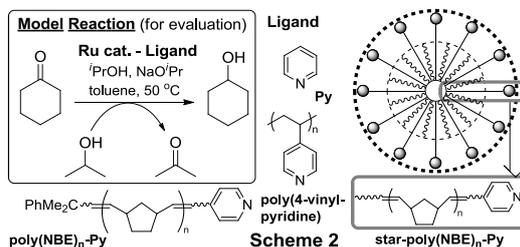
Terminating Legant	1 <sup>st</sup> Time /min	CL/Mo <sup>b</sup> (m)	2 <sup>nd</sup> Time /min	NBE/Mo <sup>c</sup> (n)	3 <sup>rd</sup> Time /min	M <sub>n</sub> (GPC) × 10 <sup>-4</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup> (GPC)	Yield <sup>e</sup> %
Py	4	10	50	25	15	8.45	1.23	99
Py	4	10	50	25	15	8.46	1.21	97
Py	4	10	50	25	15	8.03	1.34	99
Py	4	10	50	50	20	12.4	1.39	99
Py	4	10	50	75	20	14.8	1.43	99

<sup>a</sup>Conditions: Toluene (8 g) 25 °C, Mo cat 2.0 × 10<sup>-6</sup> mol. <sup>b</sup>Molar ratio of class linker (CL)/Mo. <sup>c</sup>Molar ratio of NBE/Mo. <sup>d</sup>GPC data in THF vs polystyrene standard. <sup>e</sup>Isolated yields.

n	d <sub>TEM</sub> (average) /nm
25	55.06
50	117.6
75	128.7

n = 25 (クライオホルダ使用、親水化処理銅グリッド使用)  
Measured Temp: -176°C

合成したポリマー配位子の存在下、RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>による cyclohexanone の水素移行還元反応を検討した (**Scheme 2**)。活性は Py の添加により向上し、直鎖状ポリマー、poly(NBE)<sub>100</sub>、や星型ポリマー、star-poly(NBE)<sub>25</sub>や star-poly(NBE)<sub>50</sub>、の存在下でも Py とほぼ同程度の触媒活性を示した。特に星型ポリマー固定化配位子では、活性はポリマーの重合度に依存しなかった。一方で、側鎖に Py 配位子を有する poly(4-vinylpyridine) では触媒活性は著しく低下し、添加量の増加により活性はさらに低下した。

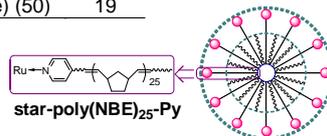


**Scheme 2.** ポリマー担持配位 Ru 触媒によるケトンの水素移行還元反応

Ru catalyzed hydrogen transfer reduction of cyclohexanone (50 °C, 5 h)<sup>a</sup>

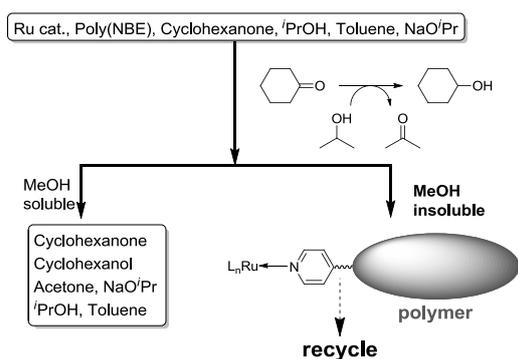
Ligand (L/ Ru) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
none	177
Py (1)	249
polyNBE <sub>100</sub> -Py (1)	243
star-polyNBE <sub>25</sub> -Py (1)	239
star-polyNBE <sub>50</sub> -Py (1)	252
poly(4-vinylpyridine) (1)	33
poly(4-vinylpyridine) (50)	19

<sup>a</sup>Conditions: 50 °C, 5 h, cyclohexanone 3.0 mmol, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.01 mmol, <sup>i</sup>PrOH/toluene 3.0/2.0 mL; <sup>b</sup>Molar ratios of pyridine/Ru; <sup>c</sup>TON = (product in mmol)/Ru(mmol);

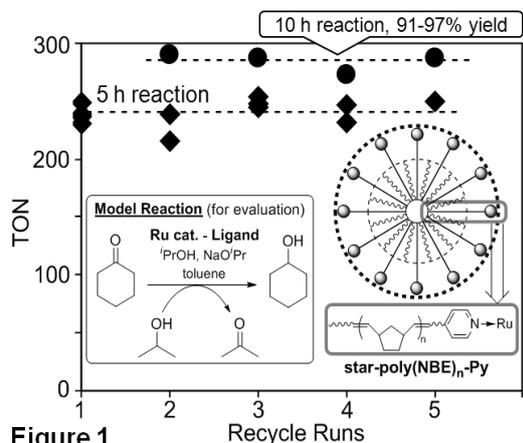


直鎖状 poly(NBE)と星型 star-poly(NBE)の2種類のポリマー固定化触媒を用い、**Scheme 3** に従って、反応終了後にメタノール中に注ぐ

ことでポリマー担持触媒を回収することで、同反応における触媒回収リサイクル実験を行った(**Figure 1**)。いずれの場合も、5回のリサイクル実験で触媒活性の低下がほとんど見られず、10時間の反応で90%以上の収率で生成物を与えた。<sup>31</sup>P NMRからはPy部位がRuに配位した錯体の構造が示唆され、反応前後での触媒の<sup>1</sup>H NMRスペクトルよりオレフィンが水素化されないことが示唆された。また星型ポリマー担持触媒の回収率は非常に高く(99%以上)、極めて高効率の触媒リサイクルプロセスが構築できた。



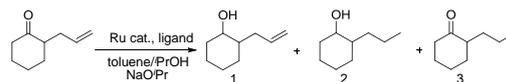
**Scheme 3.** 触媒の回収・リサイクルプロセス



**Figure 1**

上述の結果を基に、ポリマー担持 Ru 錯体触媒を用いる各種不飽和ケトンの水素移行還元反応を検討した(**Scheme 4**)。全ての反応において、カルボニル基のみが選択的に還元された目的物のみを与えた。さらに、cyclohexanone での反応と同様、触媒の回収・リサイクルで活性や選択性に大きな低下は見られなかった。

Ru触媒を用いた2-allyl-cyclohexanoneの官能基選択的水素移行還元反応

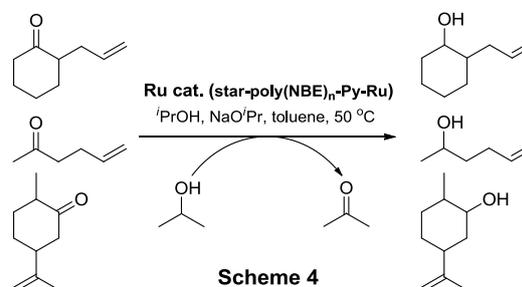


Entry	Ligand (L / Ru) <sup>b</sup>	Yield / TON <sup>c</sup>		
		1	2	3
1	—	40	—	119
2	—	34	—	100
3	Py(1)	44	—	131
4	Py(1)	38	—	115
5	star-poly(NBE) <sub>25</sub> -Py(1)	36	—	109
6	star-poly(NBE) <sub>25</sub> -Py(1)	40	—	121

<sup>a</sup> Conditions: 50 °C, 5 h, 2-allyl-cyclohexanone 3.0 mmol, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.01 mmol, NaOPr 0.8 mmol, iPrOH 3.0 mL, toluene 2.0 mL. <sup>b</sup> Molar ratios of L / Ru (L = pyridine). <sup>c</sup> TON = (product in mmol) / Ru(mmol).

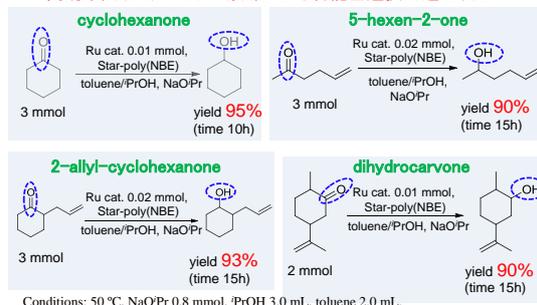
☆高い官能基選択性を確認!!  
☆リサイクルにおける選択性の保持  
☆99%以上の高い回収効率

以上、星型ポリマー集積型錯体触媒を用いると、均一系触媒の特徴を保持し、効率よく触媒回収リサイクルが可能となる効率的な合成プロセスが構築可能となった。(成果は学術論文として既に投稿済。)



**Scheme 4**

高効率回収・リサイクル触媒による官能基選択的還元反応



Conditions: 50 °C, NaOPr 0.8 mmol, iPrOH 3.0 mL, toluene 2.0 mL.

**Scheme 4.** 官能基選択的還元反応への利用

また、球状ポリマー表面に官能基を集積化することで、従来には見られない協奏機能効果が得られると考え、基礎的な知見を得る目的でオリゴチオフェンを固定化したところ、開始剤断片のフェニル基との相互作用により単独では見られない青色発光挙動を示した。また、関連のポリマー末端官能基化手法を用いると、両親媒性機能を持った各種ブロック(グラフト)共重合体が定量的な種率で得られることが明らかになった。これらの結果は本手法に特有の成果であり、本課題を発展させる上で極めて有用な知見となる。

以上の結果を基に、性質の異なる錯体を球

状ポリマー表面に固定化する課題に焦点を絞って、協奏機能効果による高性能触媒の創製を目的に取り組んでいる。

#### 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 5 件)

- (1) H. Otani, S. Fujita, Y. Watanabe, M. Fujiki, K. Nomura, A facile, controlled synthesis of soluble star polymers containing a sugar residue by ring-opening metathesis polymerization (ROMP), *Macromol. Symp.*, **293**, 53-57 (2010) 査読有.
- (2) S. Kuwabara, N. Yamamoto, P. M. V. Sharma, K. Takamizu, M. Fujiki, Y. Geerts, K. Nomura, Precise synthesis of poly(fluorene-2,7-vinylene)s containing oligo(thiophene)s at the chain ends: Unique emission properties by the end functionalization, *Macromolecules*, **44**, 3705-3711 (2011) 査読有.
- (3) K. Nomura, M. M. Abdellatif, Precise synthesis of amphiphilic multiblock copolymers by combination of acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization with atom transfer radical polymerization (ATRP) and click chemistry, *ACS Macro Lett.*, **1**, 423-427 (2012) 査読有.
- (4) K. Takamizu, K. Nomura, Synthesis of oligo(thiophene) coated star shape ROMP polymers: Unique emission properties by the precise integration of functionality, *J. Am. Chem. Soc.*, *ASAP* (2012) 査読有.
- (5) K. Nomura, M. M. Abdellatif, A facile, controlled synthesis of soluble star polymers containing a sugar residue by ring-opening metathesis polymerization (ROMP), *Polymer*, **51**, 1861-1881 (2010). Feature article 査読有.

[学会発表] (計 12 件)

[招待講演] 4 件

- (1) 野村琴広, 精密メタセシス重合: 星型ポリマーや Defect-Free 共役ポリマーの精密合成と集積化, 第58回高分子討論会 併設シンポジウム 協奏機能触媒と高分子化学, (熊本大学, 9月, 2009) .
- (2) K. Nomura, Precise olefin metathesis polymerization: Syntheses of end-functionalized “defect-free” conjugated polymers and star shape polymers, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC2009), (Seoul, Korea, 12月, 2009) .
- (3) K. Nomura, Precise metathesis polymerization: Efficient tools for synthesis of

‘end-functionalized’ star shape polymers, defect-free conjugated polymers, The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-6), (神戸, 10月, 2010) .

- (4) 野村琴広, 精密メタセシス重合: ポリマーの精密集積化に有効な合成技術, 第79回千葉地域活動高分子研究交流講演会, (東京理科大学, 11月, 2010) .
- (5) 野村琴広, 高効率高変換材料の新しい精密合成新手法: メタセシス重合による Defect-Free 共役ポリマーの精密合成と官能基化, 第40回石油・石油化学討論会 (神戸, 11月, 2010) .

[学会発表] (計 8 件)

- (1) “非環式ジエンメタセシス重合による all-trans, defect-free 共役ポリマーの精密合成と定量的な末端官能基化” 桑原慎吾, 山本修央, 藤木道也, Y. Geerts, 野村琴広, 第56回有機金属化学討論会, P2B-11, (同志社大学, 9月, 2009) .
- (2) “オレフィンメタセシス重合を利用した共役ポリマーの精密合成と両末端官能基化” 桑原慎吾, 山本修央, 藤木道也, Y. Geerts, 野村琴広, 第39回石油・石油化学討論会, (浜松, 10月, 2009) .
- (3) “非環式ジエンメタセシス重合による共役ポリマーの精密合成: 末端官能基による光機能の付与” 桑原慎吾, 高水賢治, 山本修央, Geerts Yves, 野村琴広, 第57回有機金属化学討論会 (東京, 9月, 2010) .
- (4) “ポリマー担持ルテニウム錯体触媒を用いるケトンの水素移行還元反応” 田中康太郎, 藤木道也, 野村琴広, 近畿化学協会第2回触媒表面化学研究発表会 (関西大学, 10月, 2010) .
- (5) “リビング開環メタセシス重合による星型ポリマー固定化配位子の合成と官能基選択的な還元反応プロセスへの適用” 野村琴広, 田中康太郎, 第108回触媒討論会 (北見工業大学, 9月, 2011) .
- (6) “オレフィンメタセシスを利用した共役ポリマーの集積化” 高水賢治, 桑原慎吾, 野村琴広, 第41回石油・石油化学討論会 (山口, 11月, 2011) .
- (7) K. Takamizu, K. Nomura, Precise Synthesis of Conjugated Polymer Using Olefin Metathesis Polymerization: Precise Polymerization, End-Functionalization and Integration” International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (奈良, 12月, 2011) .
- (8) Mohamed M. Abdellatif, K. Nomura, Precise Synthesis of Block Copolymers Utilized by Transformation of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) to Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Techniques, International Symposium on Catalysis and

Fine Chemicals 2011 (奈良, 12月, 2011)

[図書] (計 1件)

- (1) 野村琴広, オレフィンメタセシス (前周期遷移金属触媒), 触媒調製ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス, pp. 338-343 (2011). (著書分担)

[その他]

ホームページアドレス (個人)

<http://www.comp.tmu.ac.jp/kotohiro-nomura/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

野村 琴広 (NOMURA KOTOHIRO)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号 20304165

### (2)研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3)連携研究者

( )

研究者番号 :