

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18854

研究課題名(和文)特異形状ポリマー表面に固定化した革新的協奏機能分子触媒の設計・創製

研究課題名(英文) Design and Synthesis of Supported Molecular Catalyst on Specified-Shaped Polymers

研究代表者

野村 琴広 (NOMURA, Kotohiro)

東京都立大学・理学研究科・教授

研究者番号：20304165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は形状・組成を緻密に制御した星型・球状、bottlebrush (BBP) 型の特異形状ポリマー表面に、機能の異なる錯体や活性化剤を担持した触媒の設計・合成・同定を目的としている。期間内は錯体触媒による環状オレフィンのリビング開環メタセシス重合法に注目し、モリブデン触媒により得られる星型ポリマー表面官能基間での協奏機能の発現を確認した。また、バナジウム錯体触媒によるリビング重合では、配位子及びその置換基の修飾により、ポリマーのオレフィンが全てシス体のBBPとトランス体のBBPが合成可能となった。立体規則性による形態の違いや物性への影響も検討し、固定化触媒の合成に取り組んでいる途上である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題を通じて得られた成果は、環境調和型社会を実現する上での重要技術である、回収・リサイクル可能な固定化分子触媒を提供するものである。特に分子触媒が本来有する高い触媒活性と高選択率を保持した固定化触媒の報告例は希少で、今後の研究指針に向けての先導的な成果となりうる。

特に官能基の配向が揃った星型・球状・Bottlebrushポリマー表面への固定化は、分子触媒の固定化のみならず、複数の触媒を表面に並べることによる協奏機能効果も期待されることから、固定化触媒の先導的なモデルとしても有用・重要になるとと思われる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is the precise synthesis of supported molecular catalysts on the surface of a star-shaped and bottlebrush polymers (BBP). We focused on the metal catalyzed living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins, and confirmed the expression of the concerted effect among the functional group on the surface of the star-shaped polymers. Moreover, we succeeded cis/trans specific synthesis of bottlebrush polymers by adopting living ring-opening metathesis polymerization using (arylimido)vanadium catalysts for the first time. The resultant cis/trans polymers displayed different properties due to different morphologies affected by the regularity of olefinic double bonds. Synthesis of the supported catalysts on the surface of BBPs is under investigation.

研究分野：分子触媒化学、有機金属化学、高分子合成化学

キーワード：固定化分子触媒 協奏機能触媒 精密リビング重合 触媒設計 bottlebrushポリマー 星型ポリマー 精密表面修飾

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

均一系触媒の性質（高活性・高選択性）を保持した固定化分子触媒の創製は、環境低負荷型の効率合成プロセスを構築する重要・有用な手段となる。ポリマー担持触媒の開発は、使用後の触媒の高効率回収・リサイクルを可能にする有用なアプローチであるが、一般的にはポリマー側鎖へ触媒を担持する故に、主鎖により配位子・触媒が被覆され、活性や選択率の低下がみられる。解決手段として dendrimer や星型・球状ポリマー表面への触媒の固定化があるものの、前者は世代により触媒性能が異なり、後者は申請者の報告例に限定される。

2. 研究の目的

本課題は特異な協奏機能が発現する反応場を形成する集積型固定化分子触媒の設計・合成と環境低負荷型の精密合成プロセスへの適用に関する。特に、形状・組成を緻密に制御した星型・球状、またはボトルブラシ (bottlebrush、くし) 型の特異形状ポリマー表面に、機能の異なる錯体や活性化剤を担持した触媒の設計・合成・同定を初期目的としている。この課題は、高分子化学（精密重合）と分子触媒化学の融合によりはじめて達成可能で、この固定化分子触媒の設計・合成により、集積化による特異な協奏機能（基質の活性化部位と触媒反応部位の隣接化など）が発現する反応場を設計・創製することで、原子効率の高い革新的な環境低負荷型の精密合成プロセスの開発が可能となると期待している。

3. 研究の方法

目的の担持分子触媒(右図1)の合成に際し、期間内は錯体触媒による環状オレフィンのリビング開環メタセシス重合 (ROMP) に注目した。径や形状の揃った、表面修飾した星型ポリマーの精密合成は、モリブデン触媒によるリビング重合 (Core-First 法) と末端官能基化で実現可能で (*Organometallics*

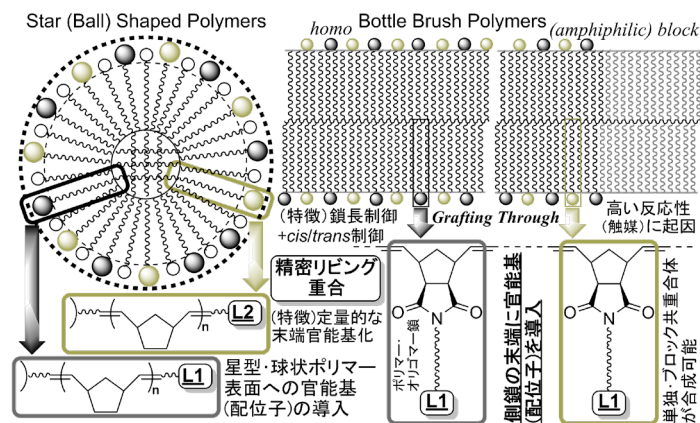


図1. 本課題で取り組む固定化分子触媒

2020, 39, 2998)、初期の研究では表面での協奏機能の発現を確認した。

一方、表面修飾した Bottlebrush ポリマーの合成は、環状オレフィンに末端に官能基を有するポリマー（オリゴマー）を置換基として導入・重合することで実現可能で、特に得られる開環ポリマーのオレフィン二重結合の規則性（シス・トランス）の制御が達成できれば、形状制御が実現できる。しかし、Bottlebrush ポリマーの立体特異性リビング重合に関する報告例はなく、予備的知見のあったバナジウム触媒による手法開発に取り組んだ。2年目以降に立体特異性リビング重合がはじめて達成できたので、表面での協奏機能発現や担持触媒の合成に取り組んだ。

4. 研究成果

4-1. 星型・球状ポリマー表面での協奏機能の発現

右図記載のモリブデン-アルキリデン触媒によるリビング ROMP で、図2に従ってノルボルネンと架橋剤、さらにノルボルネンを順次添加することで (Core-First 法)、星型ポリマー

を合成し、最後に重合停止剤としてオリゴ(チオフェン)カルボキシアルデヒドを添加し Wittig 型カップリングにより、一連のオリゴ(チオフェン)修飾された「可溶性」星型 ROMP ポリマーを調製した。得られた星型 ROMP ポリマーの発光特性は、コアサイズや枝 (鎖) の長さ、及び担持したオリゴチオフェン影響を受けた。これは重合開始末端であるフェニル基やオリゴチオフェンどうしの π スタッキング (表面での相互作用・協奏機能) に起因するので、その詳細を時間分解蛍光分光法で解析を検討した。その結果、蛍光寿命は直鎖状と星型で異なり、蛍光量子収率の低下も見られた (*ACS Omega* **2022**, 7, 13270-13279.)。以上の結果を基に、星型ポリマー表面での協奏機能効果の機能発現を確認し、配位子と添加剤を同時に表面上に導入した担持触媒を合成した。現在、同定と機能評価に取り組んでいる途上である。

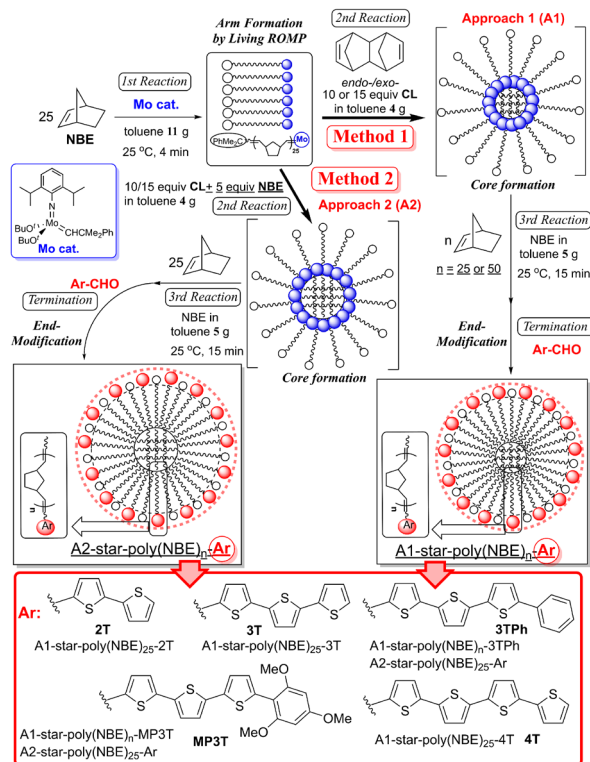


図 2. 表面修飾星型ポリマーの合成

4-2. 立体規則性 Bottlebrush ポリマーの精密合成と表面での協奏機能の発現

ノルボルネン誘導体の ROMP で得られる直鎖状ポリマーのモルフォロジー (形態) は、ポリマー中のオレフィンの立体規則性の影響を受ける。特に高いシス選択性を有するポリマーは (持続長の範囲内は) 直鎖状を保持し、それ以外はランダムコイル構造を有する。

Bottlebrush ポリマー (BBPs) は集積型機能材料として注目を集め、特にポリマー・オリゴマー鎖で置換したノルボルネン誘導体の ROMP による報告例が多い。しかし、オレフィン二重結合の立体特異的な材料の報告例はなく、BBPs 表面での協奏機能に関する報告例もない。

バナジウム錯体触媒 **1** で長鎖アルキル鎖を有する *cis* 特異的な BBPs の精密合成を達成した (右図 3)。さらに配位子の異なる錯体 **2** では、*trans* 特異的な BBPs の精密合成を達成した (次頁図 4)。この重合はリビング重合挙動をとることから、(両親媒性) 各種ブロック共重合体の合成も可能となった (*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 17001.)。

得られるポリマーの融点はアルキル鎖長の増加に伴い上昇するものの、*cis*-体の融点が *trans*-体より高く、規則性のないポリマーの融点は *trans*-体とほぼ同等であった。この結果はポリマー鎖 (BBP) 間の相互作用 (長鎖アルキル鎖の絡み合い、sidechain crystallization) の違いに起因す

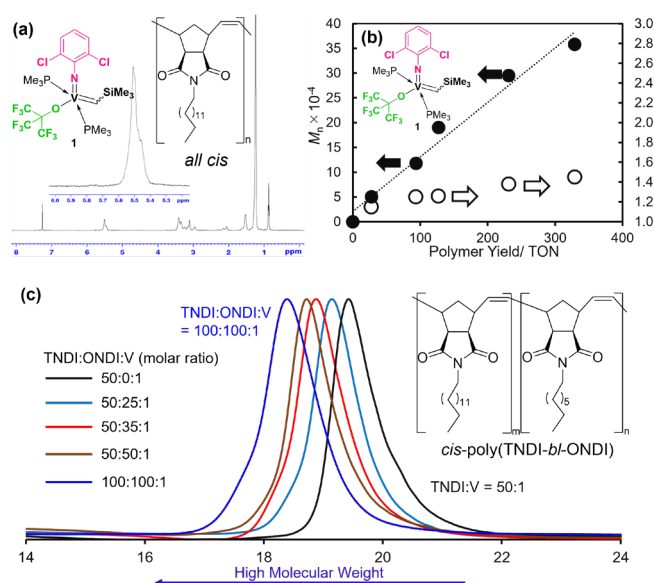


図 3. 錯体 **1** による *cis* 特異的リビング ROMP

る。この結果はポリマー鎖 (BBP) 間の相互作用 (長鎖アルキル鎖の絡み合い、sidechain crystallization) の違いに起因す

るもので、形状の違いが得られるポリマーの熱物性に影響を与えることを強く示唆する。現在各種分光測定を用いて、詳細を解析中である。さらに、得られるポリマーの立体規則性が物性に与える影響は、側鎖末端にオリゴチオフェンを導入した BBPs でも確認しており、熱物性や $\pi-\pi$ 相互作用に基づく光特性への顕著な違いが観察された。

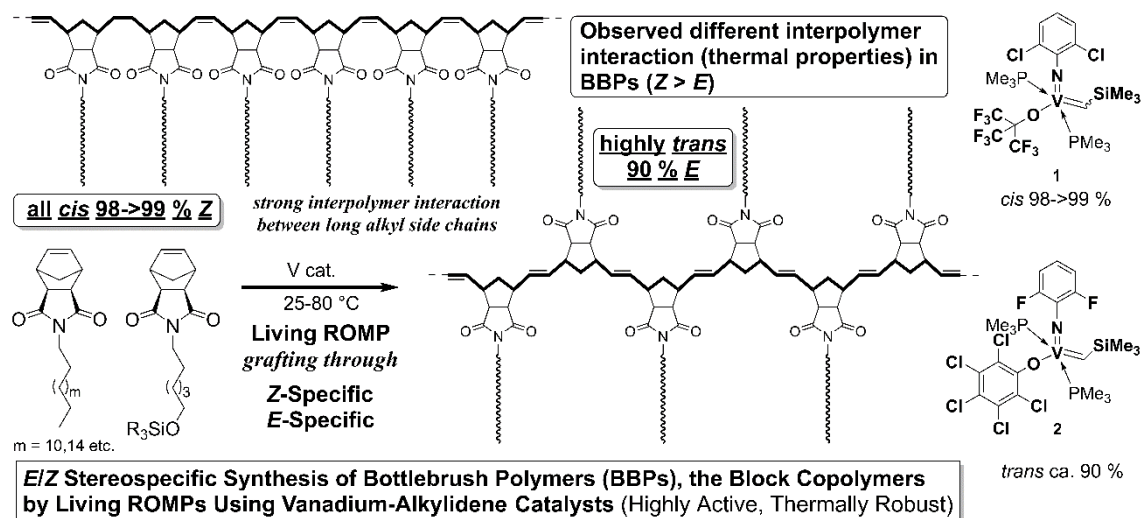


図 4. 立体規則性 (*cis*-/*trans*-) bottlebrush ポリマーの精密合成

現在、フェノキンド配位子（前駆体）を有する bottlebrush ポリマーの合成には一部成功し（図 5）、つづくチタン錯体との反応でポリマー表面への分子触媒の固定化に取り組むつもりである。

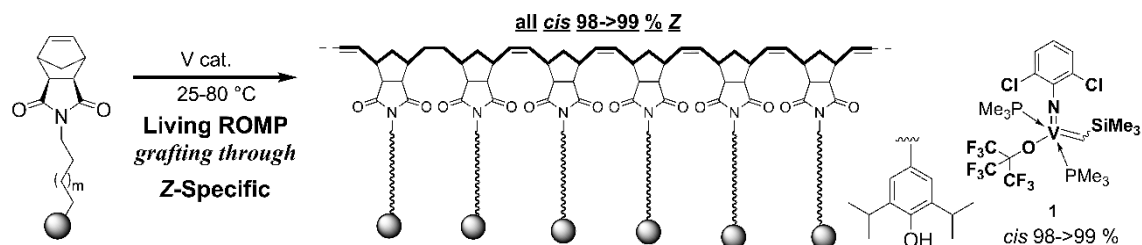


図 5. Phenoxide 配位子を有する立体規則性 (*cis*-/*trans*-) bottlebrush ポリマーの精密合成

以上、本研究を通じて、星型・球状ポリマー表面への官能基導入が可能になり、材料表面の官能基間の相互作用に関する結果も得られている。今回の成果は固定化分子触媒の創製に重要・有用な成果で、今後の展開が大きく期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 MEKCHAM Sirilak, HOU Xiaohua, NOMURA Kotohiro	4. 巻 65
2. 論文標題 Effect of phosphine, B(C ₆ F ₅) ₃ in ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts and the chain transfer ROMP of cycloheptene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 200 ~ 206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.65.200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Z. Sun, K. Kobori, K. Nomura, M. Asano	4. 巻 7
2. 論文標題 Star-shaped ROMP polymers coated with oligothiophenes that exhibit unique emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13270-13279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c00739	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mekcham Sirilak, Nomura Kotohiro	4. 巻 145
2. 論文標題 Synthesis of Bottlebrush Polymers by Z-/E-Specific Living Ring-Opening Metathesis Polymerization, Exhibiting Different Thermal Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17001-17006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c05795	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nomura Kotohiro, Mekcham Sirilak	4. 巻 79
2. 論文標題 Organometallic complexes of vanadium and their reactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advances in Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/bs.adomc.2022.10.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計16件(うち招待講演 8件/うち国際学会 12件)

1. 発表者名 Sirilak Mekcham, 野村琴広
2. 発表標題 Synthesis of bottle-brush polymers by stereospecific ring opening metathesis polymerization using (arylimido)vanadium-alkylidene catalysts
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 Design of vanadium complex catalysts for olefin metathesis polymerization
3. 学会等名 Materials Innovation Lecture Series, ITRI (Industrial Technology Research Institute) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 (Imido)vanadium complex catalysts for efficient olefin metathesis and insertion reactions
3. 学会等名 International Symposium on Homogeneous Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sirilak Mekcham, 野村琴広
2. 発表標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts for synthesis of bottlebrush polymers via stereospecific ring opening metathesis polymerization
3. 学会等名 International Symposium on Homogeneous Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 オレフィンメタセシス重合を利用したバイオベースポリマーの合成・特性解析とケミカルリサイクル
3. 学会等名 第6回 精密ネットワークポリマー研究会・超分子研究会合同講座（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 High oxidation state arylimido-alkylidene complexes with vanadium and niobium complexes as catalysts for olefin metathesis polymerization
3. 学会等名 7th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 P. Unruen, W. Apisuk, Z. Sun, K. Nomura, B. Kitiyanan
2. 発表標題 Ethylene polymerization by phenoxide-modified half-titanocenes supported on ROMP polymers, in the presence of supported MAO cocatalyst
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2021 (AP02021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura
2. 発表標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidenes as olefin metathesis catalyst
3. 学会等名 International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XXIV)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sirilak Mekcham, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Synthesis of bottle brush polymers by stereospecific ring opening metathesis polymerization using (arylimido)vanadiumalkylidene catalysts
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sirilak Mekcham, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Stereospecific synthesis of bottlebrush polymers by living ROMPs using (arylimido)vanadium-alkylidene catalysts
3. 学会等名 American Chemical Society Meeting Fall 2023 (ACS Fall 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura, Sirilak Mekcham, Moe Unoki
2. 発表標題 (Arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts for stereospecific synthesis of bottlebrush polymers by living ROMPs, and efficient ring closing metathesis (RCM)
3. 学会等名 The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Vanadium(V)-alkylidenes as olefin metathesis catalysts
3. 学会等名 The 13th International Vanadium Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kanticha Jaiyen, Daisuke Shimoayama, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Synthesis of functionalized bottlebrush polymers by cis-specific metathesis polymerization by vanadium-alkylidene catalysts
3. 学会等名 The 13th International Vanadium Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Molecular vanadium catalysts for efficient olefin insertion, metathesis
3. 学会等名 The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sirilak Mekcham, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Precise synthesis of bottlebrush polymers by stereospecific living ROMP, exhibiting different thermal property by interpolymer interactions
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 高性能分子触媒が先導する機能性高分子の精密合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京都立大学 有機化学研究室 http://tmu-orgchem-lab.com/ Kotohiro Nomura 野村琴広 http://kotohiro-nomura.com/ 東京都立大学 有機化学研究室 http://tmu-orgchem-lab.com/ Kotohiro Nomura 野村琴広 http://kotohiro-nomura.com/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------