

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14225

研究課題名(和文) 特異な協奏機能反応場を形成する集積型固定化分子触媒の設計・創製

研究課題名(英文) Design and synthesis of concerted supported molecular catalysts by precise living polymerization

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は特異な協奏機能が発現する集積型の固定化分子触媒の設計・合成で、特にナノメーターサイズで形状・組成が制御された星型ポリマー表面に機能の異なる錯体を緻密に担持・集積化し、単独で見られない特異な協奏機能を発現する反応場の設計・創製を最終目標としている。初期はモリブデン触媒によるリビング開環メタセシス重合により、径の揃った分枝数の多い、溶媒可溶性星型ポリマーの合成と末端官能基化(表面修飾)に取り組み、反応条件の最適化の結果、分子量分布が比較的狭い、目的ポリマーの合成と末端官能基化(表面修飾)が再現性良く可能となった。本手法により表面官能基の相互作用による機能発現や各種配位子の導入に成功した。

研究成果の概要(英文)：The project concern design of concerted reaction sphere by placement of different functionalities on the surface of star-shaped polymers prepared by the living polymerization technique. We have succeeded in controlled synthesis of star-shaped polymers with more arms (branching) and the exclusive end modification under optimized conditions by adopting living ring-opening metathesis polymerization using molybdenum-alkylidene catalyst. The method enables us introduction of different ligand precursors on the star surface as well as synthesis of functional materials by intra-molecular interaction with two different functionalities on the surface.

研究分野：触媒化学・合成化学

キーワード：触媒設計 精密重合 遷移金属錯体触媒 環境調和型合成法 固定化分子触媒 リビング重合

1. 研究開始当初の背景

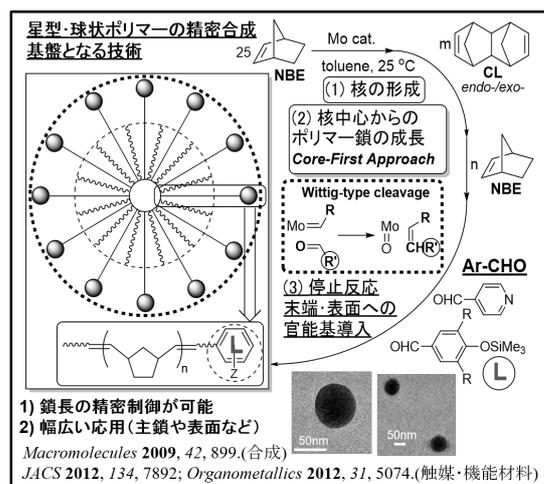
異なる機能の集積化による協奏機能触媒の創製は、高効率合成反応を実現するための有効な手段となることが広く認識されているが、機能の異なる錯体を表面上に並べた報告例はほとんどなく、特に星型ポリマーの表面に緻密に集積化した例はない。

2. 研究の目的

本課題は特異な協奏機能反応場を形成する集積型の固定化分子触媒の設計・合成で、特にナノメートルサイズで形状・組成が制御された星型・球状ポリマー表面に機能の異なる錯体を緻密に担持・集積化し、単独では見られない特異な協奏機能を発現する反応場を設計・創製することで新規効率合成プロセスを開拓することを最終目的とした。

3. 研究の方法

代表者は Mo 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) により、径の揃った星型・球状ポリマーの精密合成・同定や表面への Ru 触媒や機能物質の導入に成功している。この手法の特徴は下図に示すように、Mo 触媒の有するオレフィンとの高い反応性を利用して、架橋剤との反応後、中心からポリマー鎖を成長、停止させることで、ポリマー表面に官能基を導入することを特徴としている。しかしながら、この手法で得られる分枝数が少なく、協奏機能の発現にはより分枝数の多い、分子量や組成のそろった星型ポリマーの精密合成手法の確立が必要不可欠であった。



2014 年までの研究を通じて、代表者は以下の 3 通りのアプローチで、目的を達成可能とする星型ポリマーが合成できることを明らかにした。しかしながら、得られるポリマーは広分子量分布かつ多峰性で、高い協奏機能の発現には、より緻密な精密重合条件の探索が必要であった。従って、本課題では、特に核形成時の条件の異なる 3 通りのアプローチについて、重合条件の最適化も含めて、その可能性を追求した。

4. 研究成果

既述の様に、既に可能性が示唆された以下の 3 通りの可能性について、重合条件の最適化を含めて、精密重合・末端官能基化の可能性を追求した (2017 年 10 月に学会発表済、2018 年 6 月に国際会議で発表、論文投稿中)。

既報における架橋剤 (CL) の添加量を増加し (5 or 10 → 15, 20 equiv) とし、重合条件の最適化を行った。Table 1 に示す様に、特に架橋時における反応時間やモノマー濃度 (使用するトルエン量) を最適化することで、ほぼ単峰性の分子量分布を有する、従来よりも高分子量ポリマーの合成が可能となった。この手法では実験の再現性も良好で、目的ポリマーの合成を可能とする有望な手法の確立に成功した (Table 1)。

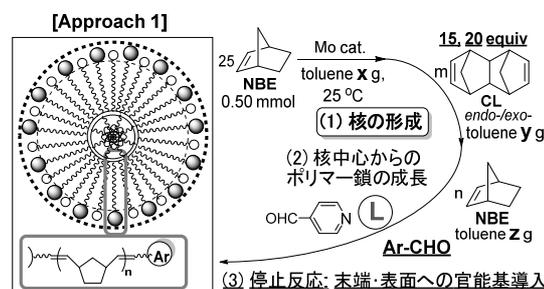


Table 1. Synthesis of star-shaped polymers (Approach 1).^a

toluene x/y/z (g)	CL equiv	3rd NBE equiv	M_n^b $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^b	
3/4/4	10	50	25	8.9	1.18
3/4/4	15	50	25	13.4	1.30
3/4/4	15	70	25	20.8	2.88
5/4/6	15	50	25	13.7	1.44
5/4/6	15	70	25	14.4	1.46
5/4/6	15	90	25	15.7	1.47
11/4/5	15	50	25	13.7	1.22
11/4/5	15	70	25	14.9	1.37
11/4/5	15	50	50	15.6	1.17
11/4/5	15	70	50	16.4	1.28
5/4/6	20	50	25	19.4	1.99
5/4/6	20	70	25	21.1	2.65
11/4/5	20	50	25	14.9	1.44
11/4/5	20	70	25	17.8	1.54

^aConditions: Toluene at 25 °C (detailed procedure are shown in the Scheme). ^bGPC data in THF vs polystyrene standards.

この知見を基に、架橋時に NBE を添加することで (コアのサイズを大きくすることで) より分枝数の多い星型ポリマーの合成を検討した (Approach 2)。Table 2 に最適化の結果を示す。上記の実験と同様に、コア形成時に使用するトルエン量を特に最適化することで、分子量分布の比較的狭い、高分子量ポリマーが得られた。この手法による実験の再現性も良好であった。コア形成後の NBE の添加量を 25 から 50 当量とすることで、全体

の分子量増加に対する各ポリマー鎖の分子量増加を基準に分枝数を推算すると、Approach 2 で得られたポリマーの方が Approach 1 で得られたポリマーよりも分枝数が増加することが明らかになった。

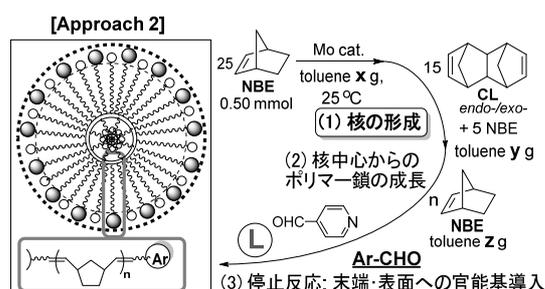


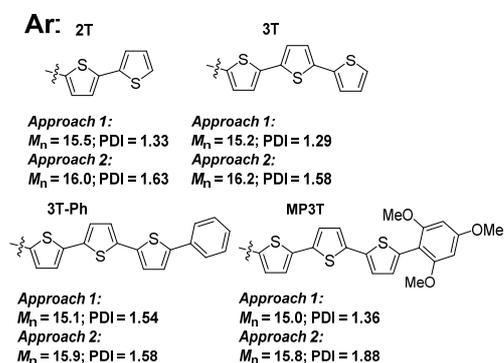
Table 2. Synthesis of star-shaped polymers (Approach 2).^a

toluene x/y/z (g)	CL/NBE equiv	3rd NBE time/ min	equiv	M_n^b $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^b
5/4/6	15/5	50	25	14.5	1.73
5/4/6	15/5	70	25	15.6	1.57
11/4/5	15/5	50	25	14.5	1.28
11/4/5	15/5	70	25	15.3	1.39
11/4/5	15/5	50	50	19.1	1.36
11/4/5	15/5	70	50	20.2	1.45

^aConditions: Toluene at 25 °C (detailed procedure are shown in the Scheme). ^bGPC data in THF vs polystyrene standards.

コア形成時に架橋剤と NBE との反応をいったん行い、さらに架橋剤を添加することで、より分枝数の多い星型ポリマーの合成を試みた。しかしながら、得られるポリマーの分子量分布は多峰性で、このアプローチでの精密合成は困難と判断した。

上述の実験条件の最適化の結果を基盤に、初期の機能評価を目的に、停止剤として各種オリゴチオフェンを有するアルデヒドを用いて、星型表面に官能基導入を検討した。数に示す様に、いずれの場合も分子量の揃った高分子量ポリマーを与えた。



ここで得られたポリマーは、既報(JACS 2012, 134, 7892)でみられる様に、開始剤断片(フェニル基)と末端官能基との相互作用に基づく特異な発光挙動が観察され、その程度

は使用する末端官能基や合成手法の影響を受けた。これは星型ポリマーの構造の均一性や相互作用機構に起因すると考えている。この結果を基盤に、この性質を活かした高機能材料の創製を期待している。

異なる機能を有する配位子を星型表面に担持する目的で、関連誘導体アルデヒドを停止剤として、ピリジン及びフェノキシ配位子を導入した。錯体合成まで一部終了しており、ICP 分析で含量測定を終了した段階である。この課題についても、今後検討を継続中で、目的通りの機能発現を期待している。

また関連のオレフィンメタセシスの課題で、天然に豊富に存在する植物資源(植物油)の不飽和脂肪酸エステルと末端オレフィンとのオレフィンメタセシス反応を検討し、ファインケミカルズの触媒の効率合成を達成している(学術論文1報受理済、1報投稿中)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

(1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron (report)*, **74**, 619-643 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.12.041>

(2) 野村琴広, クロスカップリング反応の現状と展望, 工業材料 特集号“進化を続ける触媒技術の現状と今後を展望する”, **65**, 53-56, (2017).

(3) N. W. Awang, K. Tsutsumi, B. Hušáková, S. F. M. Yusoff, K. Nomura, B. M. Yamin, Cross metathesis of methyl oleate (MO) with terminal, internal olefins by ruthenium catalysts: Factors affecting the efficient MO conversion and the selectivity, *RSC Advances*, **6**, 100925-100930 (2016). DOI:10.1039/C6RA24200F

〔学会発表〕(計8件)

(1) 野村琴広, 森下和哉, 稲垣昭子, リビング開環メタセシス重合を利用した末端官能基化した星型高分子集積体の精密合成と光機能材料への応用, 第116回触媒討論会, (三重大学, 9月, 2015).

(2) Z. Sun, K. Morishita, K. Nomura, Precise synthesis of end-functionalized star-shaped polymers by living ring-opening metathesis polymerization via “core-first” approach, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), (Taipei, China, 11月, 2016).

(3) D. Le, K. Nomura, K. Tsutsumi, C. Samart, S. Kongparakul, Cross metathesis of methyl oleate: An alternative route for converting renewable natural resources into valuable chemical products in oleochemical industry, 11th Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON2017), (Bangkok, Thailand, 1月, 2017).

(4) Z. Sun, K. Nomura, Precise synthesis of star-shaped polymers by living ring-opening

metathesis polymerization, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis and 3rd International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会) (札幌, 5月, 2017).

(5) Z. Sun, K. Nomura, Precise synthesis of star-shaped polymers by living ring-opening metathesis polymerization, Asian Polyolefin Workshop 2017 (APO2017), (Tianjin, China, 10月, 2017). (6) K. Nomura, Olefin metathesis: Efficient method for precise synthesis of end-functionalized liner/star conjugated polymers, University of Ghent, (Ghent, Belgium, 11月, 2017). Invited Lecture

(7) K. Nomura, Olefin metathesis: Efficient method for precise synthesis of end-functionalized conjugated polymers/ oligomers as advanced functional materials, Hefei Institute of Technology, (Hefei, China, 12月, 2017).

(8) K. Nomura, Development of advanced polymeric materials by precise polymerization, end-functionalization, grafting, Beijing Institute of Fashion Technology (2017). Invited Lecture

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

(研究室) <http://tmu-orgchem-lab.com/>

(個人) <http://kotohiro-nomura.com/>

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