

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18981

研究課題名（和文）星型・球状ポリマー表面固定化型の新規協奏機能分子触媒の創製

研究課題名（英文）Design and synthesis of new concerted supported molecular catalysts

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本課題はナノメートルサイズで形状・組成が制御された星型・球状ポリマー表面への分子触媒の担持・集積化で、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・創製することを目的に取り組んだ。既実績のある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るCore First法に注目し、本課題により既報よりも分枝数の多いポリマーの創製が可能となった。さらにフェノキシ配位ハーフチタノセン担持触媒によるエチレンとスチレンとの共重合では、非担持の触媒やポリマー末端固定化触媒よりも優れた共重合性能を示した。異なる配位子の導入や触媒反応の適用にも有用な成果が得られており、さらなる研究の進展が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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ための重要・有用な手段となることが広く認識されている。本課題の成果により、分子触媒の個性の保持のみならず、表面への担持による協奏機能効果の発現が見られた。このような事例は希少で、学術的に独創性に秀でた成果となる上に、触媒の高効率回収・リサイクル可能な固定化分子触媒の設計指針に極めて有用な指針を与える。

研究成果の概要（英文）：Purpose on this project is to develop supported molecular catalysts on the star-shaped polymer surface. These catalysts are expected to display unique characteristics as concerted effect, which should be originated from the two or three catalysts and/or ligand/activator on the surface. Successful synthesis of soluble star-shaped polymers with more branching has been stained by the core first approach in the living ring-opening metathesis polymerization technique using molybdenum catalyst. The supported catalyst showed the high catalytic activities for ethylene polymerization, which are lower than that by the unsupported catalyst but higher than that by the supported catalyst at the linear ROMP polymer chain end; the efficient 1-hexene incorporation in the ethylene/1-hexene copolymerization has also been demonstrated in this star-shaped supported catalysis.

研究分野：触媒・資源化学プロセス、合成化学、分子触媒化学

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 星型ポリマー 精密表面修飾

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ための重要・有用な手段となることが広く認識されている。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、一般的な手法であるポリマー側鎖への触媒担持では、主鎖により配位子・触媒が被覆される故、活性や選択率の低下がみられる。多分岐ポリマー（ dendrimer ）表面への触媒の固定化では、この懸案事項はかいしょうされるものの、触媒性能に世代間の差がみられる。この懸案事項を解消する、リビング精密重合と末端官能基化を利用した、中心から放射状にポリマー鎖が伸長した星型ポリマー表面への分子触媒の固定化は代表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、特にナノメーターサイズで形状・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、環境低負荷型の新規効率合成プロセスを開拓することを最終目的に取り組んだ。

3. 研究の方法

2 記載の目的の達成には、剛直なポリマー主鎖からなる星型ポリマー表面への分子触媒の固定化が肝要で、本研究では主鎖に環状構造を有する（ビニルポリマーよりやや剛直な主鎖となる）ノルボルネンのリビング開環メタセシス重合（ROMP）に注目した。この材料の合成には右図の（Ru 触媒による）Arm First 法と（Mo 触媒による）Core First 法がある。

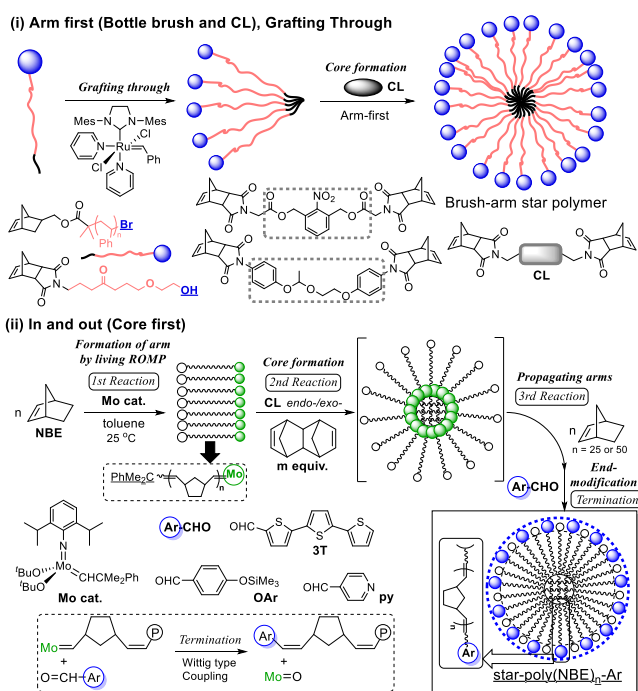
代表者は Mo 触媒による環状オレフィンのリビング ROMP により、径の揃った星型・球状ポリマーの精密合成に成功している（*Macromolecules* **2009**, *42*, 899; *Organometallics* **2012**, *31*, 5074.）。

この手法の特徴は、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、ついで停止させることで、ポリマー表面に官能基が定量的に導入できる点が特徴である。しかし、初期の手法で得られるポリマーは分枝数が少なく、協奏機能の発現にはより分枝数の多い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。従って、本課題の達成に向け、初期の研究では分枝数の多いポリマーの合成法の開発、次にポリマー表面への触媒の固定化と反応への利用、さらに協奏機能材料への適用を検討した。

4. 研究成果

(1) 分岐数の多い星型ポリマーの合成手法の開発

次頁 Scheme 1 に示す 3 通りの手法を検討した。架橋に伴う反応系内のポリマーの不溶化や粘度上昇（単峰性の分子量分布から多峰性）を抑制するために、初期は各反応過程で使用する溶媒



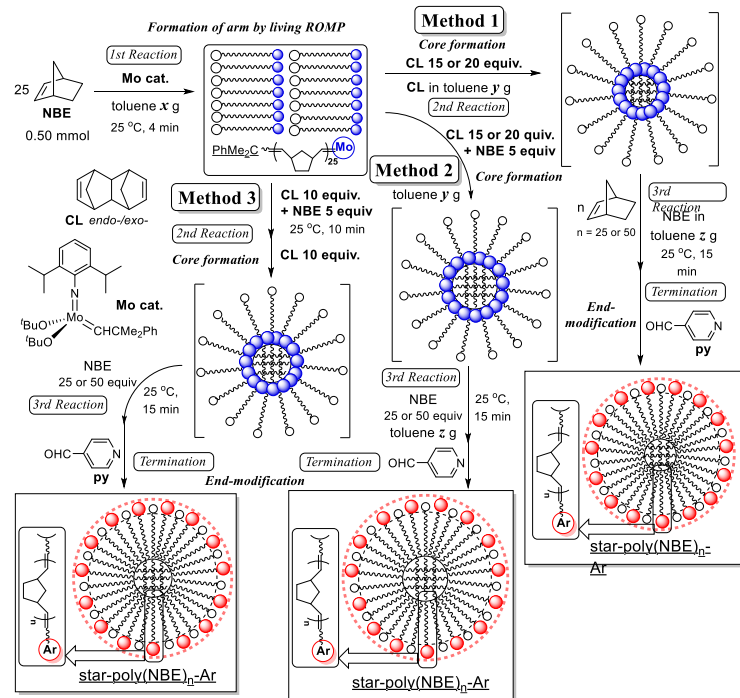
量(トルエン)の最適化も検討した。特に架橋反応において、希釈条件下で架橋剤量を増加させる手法 (Method 1) や架橋剤とモノマーを共存させる手法 (Method 2) が有効で、さらに架橋剤を添加すると (Method 3) では単峰性の分子量分布を有するポリマーは得られなかった (RSC Adv. 2018, 8, 27703-27708; Catalysts 2018, 8, 670)。従って、コアの系の異なる二通りの方法について、触媒材料の合成に取り組んだ。

(2) 星型ポリマー表面担持ハーフトタノセン触媒の合成・同定と重合触媒への適用

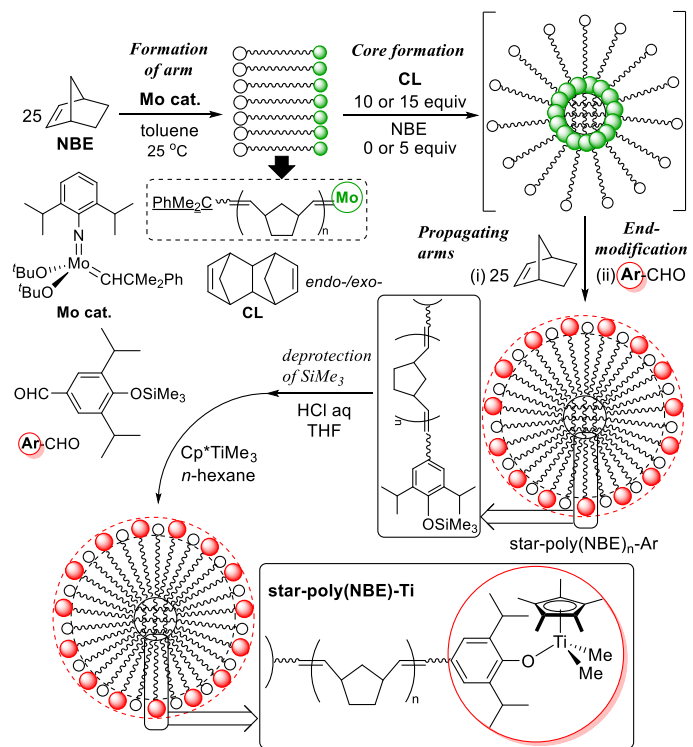
(1) での結果を基に、ポリマー表面にフェノキシ配位子を導入し、次いで Cp^*TiMe_3 ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) との反応により、固定化チタン錯体触媒、**star-poly(NBE)-Ti**、を合成した。合成した錯体は各種 NMR スペクトル、及び XAFS 測定により同定した。特に XANES スペクトルでは、比較となる錯体 **1** と同様のスペクトル(XANES) を与えることから、星型ポリマー表面に担持しても金属周囲の環境が保持されることが示唆された。

合成した触媒と末端固定化触媒 (**poly(NBE)-Ti**, *Organometallics* 2007, 26, 3461) 及び錯体 **1** によるエチレン重合では、**star-poly(NBE)-Ti** は **1** よりやや低活性を示すものの、

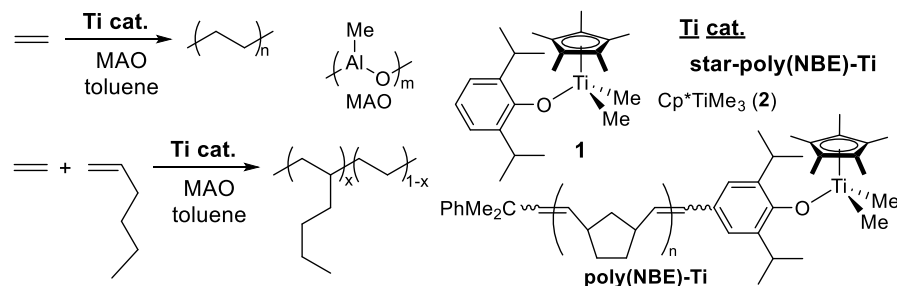
Cp^*TiMe_3 や末端固定化触媒 **poly(NBE)-Ti** よりあきらかに高活性を示した。星型ポリマー担持触媒では、Method 1 で



Scheme 1. 分岐数の多い星型ポリマーの合成



Scheme 2. 星型ポリマー担持フェノキシ配位ハーフトタノセン触媒の合成

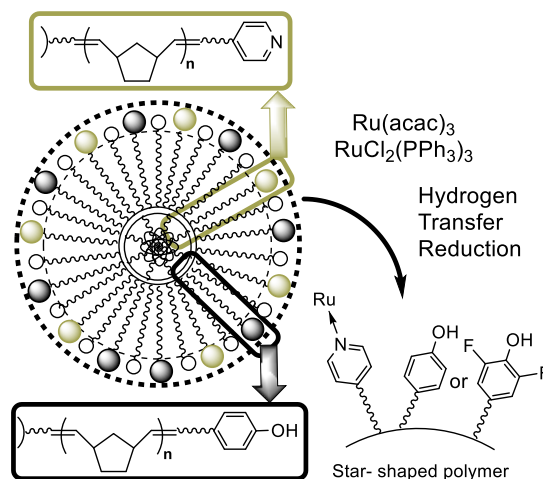


Scheme 3. 各種チタン触媒によるエチレン重合、エチレンと1-ヘキセンとの共重合

合成した触媒が Method 2 で合成した触媒より高活性を示した。興味深いことに、**star-poly(NBE)-Ti** で得られるエチレン/1-ヘキセン共重合体の 1-ヘキセン含量は、(他の遷移金属触媒より優れた共重合性を示す) 非担持のフェノキシ配位ハーフチタノセン触媒より高くなった。1-ヘキセン含量は温度を室温から 50 °C とすることでさらに向上した。得られる共重合体のマイクロ構造解析より、**star-poly(NBE)-Ti** で得られる共重合体では、他の触媒で得られる共重合体より 1-ヘキセン連鎖の割合が高くなった。この事実は星型表面での錯体の協奏機能効果 (錯体間でのモノマーやポリマー鎖の活性化や移動) に起因すると考えている (*Organometallics* **2020**, *39*, 2998-3009; Editor 推薦で Front Cover で紹介)。

(3) 協奏機能触媒の合成

以上の結果を基に、Method 1 において、2 種類の異なるアルデヒドを用いて重合を停止させる音で、星型ポリマー表面に異なる配位子 (フェノキシ及びピリジン配位子) を導入した。得られたポリマーは NMR スペクトルで同定した。各配位子の比率も NMR で推算した。Ru 触媒によるシクロヘキサノンの水素移行還元 (例 *Organometallics* **2012**, *31*, 5074.) で予備検討を行うと、フェノールの添加により活性は向上し (触媒反応は Ru 上でのみ起こると推算) フッ素の導入により活性はさらに向上した (論文投稿準備中)。この結果は、ポリマー表面上での (フェノールによる) 基質の活性化に起因すると考えており、本課題の最終目的である星型ポリマー表面で協奏機能を発現する触媒の創製にかかる有用な知見と考えている。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Z. Sun, K. Nomura	4. 巻 8
2. 論文標題 One-pot synthesis of end-functionalised soluble star-shaped polymers by living ring-opening metathesis polymerisation using molybdenum-alkylidene catalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 27703-27708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA05229H	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. Morishita, K. Nomura	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of soluble star-shaped polymers via in and out approach by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene: Factors affecting the precise synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal8120670	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 野村琴広	4. 巻 38
2. 論文標題 定量的な末端官能基化を基盤とする集積型 共役ポリマーの精密合成と特異な光機能	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 29-36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 Sun Zelin, Unruean Palawat, Aoki Hirota, Kitiyanan Boonyarach, Nomura Kotohiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Phenoxide-Modified Half-Titanocenes Supported on Star-Shaped ROMP Polymers as Catalyst Precursors for Ethylene Copolymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2998 ~ 3009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00365	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 該当する

1. 著者名 Le Duy, Samart Chanatip, Lee Jyh-Tsung, Nomura Kotohiro, Kongparakul Suwadee, Kiatkamjornwong Suda	4. 巻 5
2. 論文標題 Norbornene-Functionalized Plant Oils for Biobased Thermoset Films and Binders of Silicon-Graphite Composite Electrodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 29678 ~ 29687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c02645	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 該当する

1. 著者名 Nomura Kotohiro, Binti Awang Nor Wahida	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Bio-Based Aliphatic Polyesters from Plant Oils by Efficient Molecular Catalysis: A Selected Survey from Recent Reports	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 5486 ~ 5505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.1c00493	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 該当する

1. 著者名 Asano Motoko S., Morita Takatsugu, Miwata Tomohiro, Nomura Kotohiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Observation of Intramolecular Interaction in Fluorescent Star-Shaped Polymers: Evidence for Energy Hopping between Branch Chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 11510 ~ 11518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09613	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7件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Olefin metathesis: Efficient methods for precise synthesis of new advanced conjugated polymers by exclusive end-modification
3. 学会等名 7th international symposium of Institute for Catalysis in Hokkaido University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村琴広
2. 発表標題 精密重合と定量的な末端官能基化を基盤とする新しい集積型光機能材料の創製
3. 学会等名 高分子学会関東支部 第60回茨城地区活動講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村琴広, 伊藤信之介, 國澤実希子
2. 発表標題 非環式ジエンメタセシス重合とWittig型カップリング反応を組み合わせた末端修飾型の新しい光機能材料の創製
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Metal catalyzed olefin polymerization: Efficient catalysts for synthesis of petroleum based polymers, and bio based polymers
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Zelin Sun
2. 発表標題 Precise synthesis of star-shaped polymers by living ring-opening metathesis polymerization
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Polymer Chemistry (PC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Effect of chiral alkyl side chain in all trans poly(9,9-dialkyl-fluorene-2,7-vinylene)s toward aggregation induced circular dichroism (AICD) and CD/CPL spectra in solution, aggregates, and in thin films
3. 学会等名 10th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-X) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nomura
2. 発表標題 Precise olefin metathesis: Efficient methods for synthesis of advanced conjugated polymers, conversion of bio renewables
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemicals, Polymers 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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

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			
タイ	タマサート大学	チュラロンコン大学		