

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656491

研究課題名(和文)集積型シングルサイト固定化触媒の創製と協奏機能化学プロセスの開拓

研究課題名(英文)Precise Synthesis of Star/Ball Shape Polymer Supported Single-Site Catalysts for Concerted Catalysis

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触媒を緻密に集積化・担持した集積型シングルサイト固定化触媒の設計・創製、及びその特徴を活かした環境調和型の合成プロセスの開拓を最終目的としている。期間内は、既に代表者が提案したモリブデン錯体触媒によるリビング開環メタセシス重合と末端官能基化法を基盤に、表面での協奏機能効果の発現に向け、従来より分枝数の多い材料の合成法の開拓を検討した。特に架橋剤とモノマーとの反応手法(核形成時の中心部位の密度)の最適化により分枝数の増加を達成し、表面修飾した星型・球状ポリマーの精密合成に成功し、配位子前駆体の導入や目的機能の発現を確認した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated a precise synthesis of soluble star/ball shape polymers by adopting sequential living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene and cross-linking reagent (CL) using the molybdenum-alkylidene catalyst via a core-first approach. The approach also enables us introduction of functionalities at the polymer chain end (into the star-surface) exclusively: these exhibit unique characteristics as supported catalysts, fluorescent materials. We especially explored synthesis of these polymers with more side arms/branching, which should offer new carriers possible for providing more integration of functionalities. The synthesis has been achieved by increasing CL and/or conducting core formation in the co-presence of NBE; the resultant polymer possess high molecular weights with uniform distributions. The efforts should be applicable for synthesis of the desired materials (supported molecular catalysts) on the star polymer surface.

研究分野：触媒化学・合成化学

キーワード：遷移金属錯体触媒 精密重合 触媒設計 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

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。

本課題の集積型シングルサイト固定化触媒の創製においては、遷移金属触媒によるリビング重合技術を利用して、中心から放射状に伸長した(可溶性の)星型・球状ポリマー表面(末端)に異なる複数の錯体を担持する触媒の創製と特徴を活かした環境調和型プロセスへの適用を最終目的としている。このアプローチにより、錯体周辺の空間密度が低く、均一系触媒の個性の保持が大いに期待できるが、リビング重合を利用した表面・末端官能基化した可溶性の星型・球状ポリマーの合成例は希少で、かつ既報では分枝数が少ないことが懸案であった。

2. 研究の目的

本課題は集積型シングルサイト固定化触媒の設計・合成と環境調和型の合成プロセスへの適用に関する。特に、ナノメートルサイズで形状・組成が制御された可溶性かつ分枝数の多い星型・球状ポリマー表面に、機能の異なる錯体を緻密に集積・担持した触媒の設計・創製を最終目的とした。一方で、後述の様に、特に高い協奏機能の発現には分枝数の多い材料合成が必要不可欠となることから、リビング重合技術を用いた分枝数の多い末端官能基化(表面修飾)ポリマーの合成手法の開拓を初期目標と設定した。

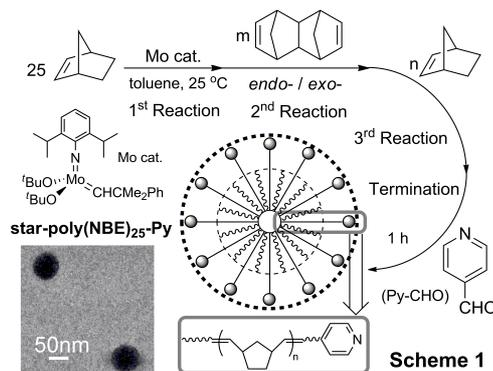
3. 研究の方法

中心から放射状に伸長した(可溶性の)星型・球状ポリマー表面(末端)に異なる複数の錯体を担持する触媒を創製できれば、錯体周辺の空間密度が低く、均一系触媒の個性の保持が大いに期待でき、特に異なる触媒を担持することで協奏機能効果の発現が大いに期待できる。本課題では今迄の成果を基盤に、Mo 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による可溶性の星型・球状ポリマーの精密合成と末端官能基化(表面修飾)手法(例えば、Nomura, K. *Polymer* **2010**, *51*, 1861. Feature Article)を基盤に、異なる複数の錯体を表面に集積化することで、単独では見られない協奏機能効果を活かして、効率的な合成プロセスを開拓したいと考えた。

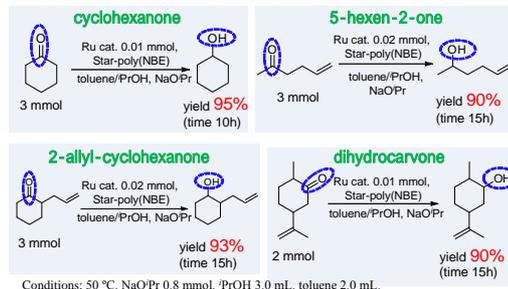
関連成果として、代表者らは遷移金属触媒によるリビング重合手法により“分子量が揃ったポリマー末端に(定量的な収率で)固定化した配位子を合成し、同配位子を有する錯体触媒”を合成・同定して触媒反応へ利用すると、均一系触媒の特徴を保持しつつ、回収・リサイクル容易な合成プロセスの構築が可能となることを明らかにし(*J. Mol. Catal. A* **2006**, *245*, 152; *Organometallics* **2007**, *26*, 3416.) さらに溶媒可溶性な分子量や径の揃っ

た球状ポリマーの精密合成に成功している(*Macromolecules* **2009**, *42*, 899; *Macromol. Symp.* **2010**, *293*, 53.)

代表者らは、本課題に関連し、ピリジン配位子を導入した星型ポリマーの精密合成と官能基選択的な還元反応への適用を本研究期間内に報告している(*Organometallics* **2012**, *31*, 5074-5080.) この手法を用いることで、均一系触媒の活性・選択性を保持しつつ高回収・リサイクル型の合成プロセスが構築可能となることを報告している。



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



Scheme 1. ポリマー固定化配位子の合成と官能基選択的還元反応への適用(初期の成果・報告)

一方、リビング重合を利用した可溶性の末端官能基化(表面修飾)した星型ポリマーの精密合成例は極めて限られており、さらに今までの手法で得られる材料では分枝数が少ない(10本以下)ことから、協奏機能効果を活かした材料開発には、分枝数の多いポリマーの合成手法の開拓が必要不可欠である。従って、より分枝数の多い、可溶性の星型・球状ポリマー集積体の精密合成手法の開拓を期間内の初期目標と設定した。

4. 研究成果

上述の様に、初期の研究(*Organometallics* **2012**, *31*, 5074-5080.)で得られる材料では、中心(コア)から伸長する枝の数が少ないことから、より分枝数の多い、末端官能基化(表面修飾)した可溶性の星型・球状ポリマーの合成手法の開拓を初期の目標に取り組んだ。

従来法を基に、核形成時の架橋剤(CL)の当量を増加し、目的ポリマーの合成を検討した(Scheme 2, Table 1)。各種検討の結果、反応条件(反応時間や溶媒量・濃度など)の最

適化により、高分子量で分子量の比較的揃ったポリマーを定量的に合成できた (runs 2-7)。

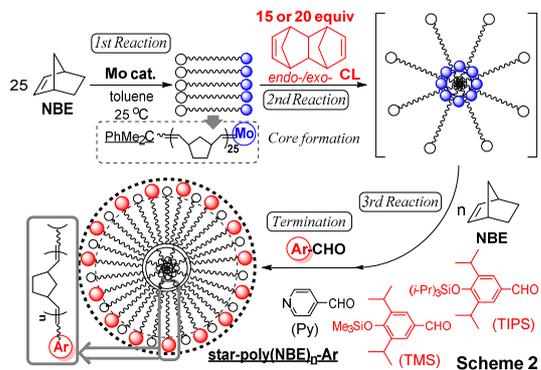
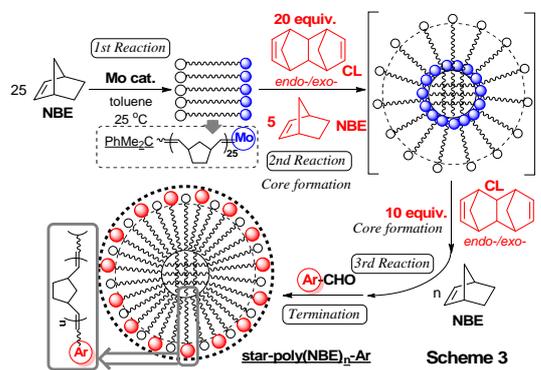


Table 1. Synthesis of star shape polymers by living ROMP (Method 1, Scheme 2).^a

| run | 2nd | | 3rd | M_n^c $\times 10^{-4}$ | M_w/M_n^c |
|----------------|---------------------|-----------|-----|-----------------------------|-------------|
| | CL ^b (m) | time/ min | | | |
| 1 ^d | 10 | 50 | 25 | 8.47 | 1.42 |
| 2 | 20 | 5 | 25 | 10.9 | 1.43 |
| 3 ^e | 20 | 50 | 25 | 16.6 | 1.58 |
| 4 ^f | 20 | 120 | 25 | 30.2 | 1.45 |
| 5 ^f | 20 | 180 | 25 | 35.1 | 1.46 |
| 6 ^f | 20 | 180 | 25 | 35.5 | 1.67 |
| 7 ^f | 20 | 180 | 50 | 54.7 | 1.58 |

^aConditions: Mo(CHCMe₂Ph)(N-2,6-Pr₂C₆H₃)(O^tBu)₂ 2.00×10⁻⁵ mol in toluene (11 g) at 25 °C, terminated with pyridine carboxaldehyde (Py) and 3,5-ⁱPr₂-4-Me₃SiO-C₆H₂CHO (TMS), 3,5-ⁱPr₂-4-ⁱPr₃SiO-C₆H₂CHO (TIPS). ^bMolar ratio of NBE/Mo or CL/Mo. ^cGPC data in THF vs. polystyrene stds. ^dIn toluene (7 g). ^eBimodal MW distribution. ^fSmall shoulder was observed in the GPC trace.

また、架橋剤との反応時にモノマーを同時添加することで、架橋剤密度を低減させつつ分枝数の多い目的ポリマーの合成を検討した。反応条件（溶媒量や各段階での反応時間など）の最適化、特に架橋剤とモノマーとの反応後にさらに架橋剤を添加して核形成の強化を行なうことで (Scheme 3) 比較的分子量の揃った高分子量ポリマーが得られた (Table 2)。



特に分子量の増加に伴い有機溶媒への溶解性が低下するものの、高い置換基を有するアルデヒド (3,5-ⁱPr₂-4-Me₃SiO-C₆H₂CHO, 3,5-ⁱPr₂-4-ⁱPr₃SiO-C₆H₂CHO) を停止剤とすることで溶解性の改善が可能となった。以上の

事実より、溶解性にはコア（核）密度や分枝数のみならず、末端（表面）官能基の影響を考慮する必要があることが示唆された。

Table 2. Synthesis of star shape polymers by living ROMP (Method 2, Scheme 3).^a

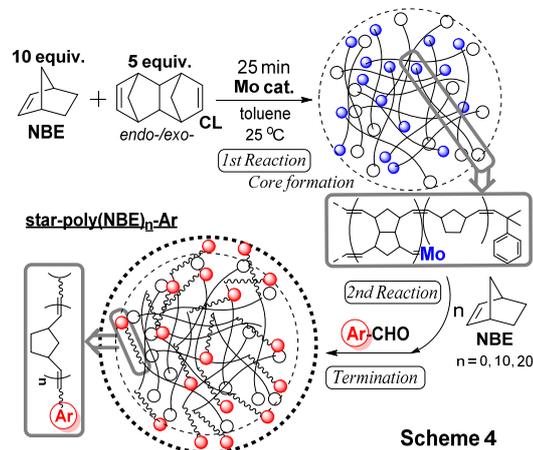
| run | 2nd | | M_n^c $\times 10^{-4}$ | M_w/M_n^c | | |
|-----------------|---------------------|------------------|-----------------------------|-------------|------|------|
| | Step. 1 | Step. 2 | | | | |
| | CL ^b (m) | NBE ^b | CL ^b (m) | time/ min | | |
| 8 ^d | 10 | 5 | 10 | 20 | 38.9 | 1.83 |
| 9 ^d | 10 | 5 | 10 | 20 | 36.8 | 1.83 |
| 10 ^d | 10 | 5 | 10 | 40 | 43.0 | 1.96 |
| 11 ^d | 10 | 5 | 10 | 40 | 45.4 | 2.20 |
| 12 ^d | 10 | 5 | 10 | 60 | 50.7 | 2.15 |
| 13 ^d | 10 | 5 | 10 | 60 | 47.0 | 1.81 |

^aConditions: Mo(CHCMe₂Ph)(N-2,6-Pr₂C₆H₃)(O^tBu)₂ 2.00×10⁻⁵ mol in toluene (11 g) at 25 °C, terminated with 3,5-ⁱPr₂-4-ⁱPr₃SiO-C₆H₂CHO (TIPS). ^bMolar ratio of NBE/Mo or CL/Mo. ^cGPC data in THF vs. polystyrene stds. ^dSmall shoulder was observed in the GPC trace.

以上の結果はすでに学会発表済で、学術論文として近日投稿予定である。この成果を基に、各種官能基の導入が可能となることを確認し、今後は目的の触媒合成への展開に取り組む予定である。

また、架橋剤とモノマーを最初から混合し、核形成を行った後にモノマーを伸長させ、停止剤にて末端官能基化することで、官能基内包型の星型・球状ポリマーの合成に成功した (Scheme 4, Table 3)。各種共役分子を導入したポリマー集積体では、既に (Scheme 1 に基づく) 従来法で得られた分子内での協奏機能の相互作用に基づく発光特性の発現が観察され、この強度はポリマー鎖長（核形成後のポリマー鎖の自由度）の影響を受けることが明らかになった。

この手法で得られるポリマーの分子量は上述の手法より低下するものの、構造の特異性に起因する興味深い機能発現も期待されることから、触媒材料への展開を期待している。



以上、科学研究費補助金の課題を通じて、

今迄に報告例のない、分子量（鎖数）の揃った、分枝数の多い末端（表面）官能基化した星型・球状ポリマーの精密合成手法を確立した。なお、既に配位子前駆体を停止剤に使用しており、このアプローチで複数の停止剤・配位子前駆体の導入が可能となることを確認している。この成果を基に、従来にはない担持型の競争機能触媒が創製できる可能性が大いに期待される。

Table 3. Synthesis of star shape polymers by living ROMP (Method 3, Scheme 3).^a

| run | 2nd | | M_n^c $\times 10^{-4}$ | M_w/M_n^c |
|-----|----------------------|-----------|-----------------------------|-------------|
| | NBE ^b (n) | time/ min | | |
| 14 | 10 | 5 | 8.38 | 1.76 |
| 15 | 10 | 5 | 8.41 | 1.84 |
| 16 | 20 | 10 | 9.65 | 1.79 |
| 17 | 20 | 10 | 9.69 | 1.86 |
| 18 | 0 | 0 | 4.38 | 1.89 |
| 19 | 10 | 5 | 7.86 | 1.76 |
| 20 | 20 | 10 | 10.8 | 1.79 |

^aConditions: Mo(CHCMe₂Ph)(N-2,6-Pr₂C₆H₃)(O^tBu)₂ 1.00×10⁻⁵ mol in toluene (5 g) at 25 °C, terminated with 3,5-Pr₂-4-Me₃SiO-C₆H₂CHO (TMS) or 2,2':5',2''-terthiophene-5-carboxaldehyde (runs 18-20). ^bMolar ratio of NBE/Mo or CL/Mo. ^cGPC data in THF vs. polystyrene stds.

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 2 件）

- (1) K. Nomura, K. Tanaka, S. Fujita, Use of pyridine coated star shape ROMP polymers as the supported ligand for Ru-catalyzed chemoselective hydrogen transfer reductin of ketone, *Organometallics*, **31**, 5074-5080 (2012) 査読有.
- (2) 野村琴広, 高水賢治, 藤尾隆史, オレフィンメタセシスを利用した高分子機能材料の精密合成 精密重合を基盤とした集積化機能材料の創製, 有機合成化学協会誌, **71**, 2-13 (2013) 査読有.

〔学会発表〕（計 12 件）

- (1) K. Nomura, Precise metathesis polymerization for integration of functionality: Defect-free conjugated polymers and star shaped polymers, 7th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-VII) (Shaanxi, China, 6 月, 2012).
- (2) 野村琴広, 精密オレフィンメタセシス重合: 高性能触媒、精密集積化材料, 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム, (群馬, 10 月, 2012).
- (3) K. Nomura, Precise metathesis polymerization for integration of functionality: Defect-free conjugated polymers and star shaped polymers, The Royal Golden Jubilee Ph.D. Congress XIV, (Pattaya, Thailand, 4 月, 2013).
- (4) K. Morishita, K. Tanaka, K. Nomura, Precise

synthesis of star-shape polymers by ring-opening metathesis polymerization, 20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XX), (奈良, 7 月, 2013).

- (5) 森下和哉, 稲垣昭子, 野村琴広, リビング開環メタセシス重合(ROMP)手法による星型高分子集積体の精密合成, 第 60 回有機金属化学討論会 (学習院大学, 9 月, 2013).
- (6) K. Morishita, A. Inagaki, K. Nomura, Precise synthesis of star shape polymers by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Novel Designed Surface and Catalysis for Greener Future: C&FC Pre-Symposium in Himeji (姫路, 11 月, 2013).
- (7) K. Nomura, Precise olefin polymerization by molecular catalysts for advanced functional materials, The 5th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 20th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers (Bangkok, Thailand, 4 月, 2014).
- (8) 森下和哉, 稲垣昭子, 野村琴広, リビング重合手法を利用した星型・球状高分子集積体の精密合成, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム (東京, 5 月, 2014).
- (9) K. Morishita, A. Inagaki, K. Nomura, Precise synthesis of star/ball shape polymers by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP), XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014, 札幌, 7 月, 2014).
- (10) 森下和哉, 稲垣昭子, 野村琴広, リビング開環メタセシス重合を利用した星型・高分子集積体の精密合成, 第 44 回石油・石油化学討論会 (旭川, 10 月, 2014).
- (11) 野村琴広, ファインケミカルズ関連触媒の現状と展望, 第 50 回触媒フォーラム (50th 記念)「これからの社会に求められる触媒技術、現状と今後の展望」(横須賀, 1 月 24 日, 2015). 招待講演

〔図書〕（計 1 件）

- (1) 野村琴広, ファインケミカルズ関連触媒の現状と展望, 触媒技術の動向と展望 2015, 触媒学会 (編) (2015).

〔その他〕

ホームページアドレス (個人)
<http://www.comp.tmu.ac.jp/kotohiro-nomura/>
 ホームページアドレス (研究室)
<http://tmu-orgchem-lab.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