〔総 合 論 文〕

環状オレフィンの開環メタセシス重合に有効な
高性能バナジウム錯体触媒の設計・創製野村 琴広*¹・林原 瞳*¹

(受付 2018 年 6 月 15 日・審査終了 2018 年 7 月 2 日)

(早期公開 2018 年 8 月 21 日・DOI:10.1295/koron.2018-0034)

要 旨 環状オレフィンの開環メタセシス重合 (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP) に高い触媒活性を示すイミド配位子およびフェノキシ配位子を有するバナジウム錯体を設計・創製した。ノルボルネン (NBE) の ROMP における触媒活性は、配位子上の置換基の影響を強く受け、 $V(\text{CHSiMe}_3)(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)_2$ が最も高活性を示した。この錯体では *cis*-シクロオクテン (COE) の重合も進行し、高温ほど高活性を示した。さらに $V(\text{CHSiMe}_3)(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3](\text{PMe}_3)_2$ による NBE の ROMP では、得られるポリマーのオレフィン二重結合がほとんど *cis* で、 PMe_3 の添加により高温で高活性・高選択性を示した。この種の重合を末端オレフィン存在下で実施すると、速やかに連鎖移動反応が進行した。

1 緒 言

オレフィンメタセシスは、環境負荷の低い、効率的な炭素-炭素結合形成手法として、有機化学や高分子化学、材料科学の分野で最近広く利用されている^{1),2)}。入手可能な Ru または Mo 触媒が広く知られており、Schrock や Grubbs, Chauvin が 2005 年にノーベル化学賞を受賞以降も高性能分子触媒の開発が進み、得られるオレフィン二重結合の立体特異性の制御や基質の適用範囲も広がった^{1)~10)}。この反応には二つのオレフィンの分子内または分子間での反応や(ひずみのある)環状オレフィンの開環反応などがあり、金属-炭素二重結合を有する(カルベン、アルキリデン)錯体およびメタラサイクル中間体を経由して進行する (Scheme 1)。生成物のオレフィン二重結合は通常 *cis*-/*trans*-体の混合物になるが、2010 年あたりから *cis*-体を優先的に与える触媒が Mo 触

媒^{5),6)}、次いで Ru 触媒⁸⁾で開発された^{1),2)}。

高分子合成には開環メタセシス重合 (ROMP) と非環式ジエンメタセシス重合 (ADMET) などがある^{11)~17)}。開環メタセシス重合では、金属-カルベン種と (ROM によって生成する) 内部オレフィンではなく環状オレフィンとのみメタセシス反応が進行すれば、重合はリビング挙動をとる (Scheme 2)。ポリマー鎖を有する金属-カルベン種 (成長末端) をアルデヒド (Mo 触媒) またはビニルエーテル (Ru 触媒) で処理することで停止反応が実施可能で、この反応で得られるポリマー鎖の末端官能基を利用した材料の複合化・集積化も可能となる^{13),18),19)}。この種の重合に用いる環状オレフィンは、石油化学産業におけるナフサ留分より入手容易な汎用モノマーで、開環メタセシス重合の後にポリマー鎖中のオレフィン二重結合を水素化することで、(たとえば高透明性や耐熱性機能を有する非晶性の) 高機能ポリマーとして広く使用されている。

Ru 触媒は Mo 触媒よりも溶媒中の水分や酸素、基質のヒドロキシ基やカルボン酸などによる触媒の分解・失活が顕著に見られないことから、使用する基質上の官能

*¹ 首都大学東京理学研究科化学専攻 (☎ 192-0397 八王子市南大沢 1-1)

Scheme 1. Basic reactions in olefin metathesis and known catalysts.

基耐性が高いと考えられる。一方、ハロゲンなどの電子求引性の置換オレフィンのメタセシスでは、生成する金属-炭素二重結合上に電子求引性の置換基が導入される(Fischer型カルベン錯体が生成する)ために、とくにRu触媒では反応性が極めて低下する。一方、求核カルベン種であるMo触媒によるオレフィンメタセシスでは、ハロゲン¹⁸⁾やトリフルオロメチル基¹⁹⁾の導入が最近可能となった。このように、使用する中心金属により多様な反応が実現可能となりつつある。一方、一般的にMo触媒は熱安定性が懸案事項で、Ru触媒では多少改善されるものの、経時変化に伴う失活・分解とつづく異性化や発生するラジカル種による副反応が懸案となる。

当研究Gでは、オレフィン重合におけるZiegler型のパナジウム触媒(例:VOCl₃, VCl₄, VCl₃-AlBr₃, AlCl₃-AlPh₃, AlⁱBu₃, SnPh₄)に見られるオレフィンとの高い反応性^{20),21)}に注目し、その特徴を活かした高性能分子触媒の設計・創製に取り組んでいる(Scheme 3)。とくにZiegler型触媒における触媒活性種と提唱される三価錯体ではなく、オレフィン挿入に本来有利な、最高酸化数五価の錯体に焦点を絞って、熱安定性の向上と価数の安定化に寄与するかさ高いアリールまたはアダマンチルイミド配位子およびアニオン性支持配位子を有する五価の

Required Factors for "Living ROMP"

- 1) Exclusive reaction with cyclic olefins (Driving force: Ring strain)
- 2) No catalyst deactivation, generation of the other catalytically-active species

Scheme 2. General scheme for ring-opening metathesis polymerization (ROMP). Basic mechanism and probable chain transfer reactions.

Basic Concept for the Catalyst Design: Vanadium(V)

Scheme 3. Basic catalyst design on (imido)vanadium complex catalysts for olefin coordination/insertion and metathesis polymerization.

バナジウム錯体触媒が、多機能分子触媒としてオレフィンの配位重合と環状オレフィンの開環メタセシス重合に高い触媒活性を示すことを報告した^{22),23)}。この錯体触媒は、σ-donorおよびπ-donor性を有する二つの配位子が協奏的に機能することで中心金属の電子・立体環境を緻密に制御し、高性能を発揮する希少な成功例であ

る。本報では、従来の Mo 触媒や Ru 触媒にはない特徴を発現する、とくに ROMP に高性能を発現するバナジウム錯体触媒に絞って、その基本設計と重合における特徴を紹介する^{9),10),17)}。

2 実 験

すべての実験は窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。また、合成した錯体は各種 NMR および元素分析によって同定し、一部の錯体は X 線結晶構造解析で構造決定した。錯体合成の一例を Scheme 4 に示す。VOCl₃ と各種イソシアネートとの反応でイミド配位トリクロリドを合成し、つづく LiCH₂SiMe₃ とのアルキル化(トリアルキル錯体の合成)、フェノールやアルコールとの反応によりジアルキル錯体を合成した。さらにベンゼンまたはノルマルヘキサン溶媒中で PMe₃ を添加して(必要に応じて加熱により)目的錯体を得た²⁴⁾。VOCl₃、アリアルイソシアネート (ArNCO)、アルコール (ROH)、その他の試薬は市販品(純度 98% 以上)を使用した。溶媒(ヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテルなど)は脱水品を、活性アルミナカラムで精製した。得られたポリマーは GPC により分子量・分子量分布を測定し、NMR により構造解析を検討した。

3 イミド配位バナジウム錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合

3.1 フェノキシ配位錯体触媒によるノルボルネン(NBE)の開環メタセシス重合：触媒活性への配位子効果

配位子上の置換基の異なるフェノキシ配位子およびイミド配位子を有するバナジウム-アルキリデン錯体触媒、V(NR)(CHSiMe₃)(OR')(PMe₃)₂ [R=Ad, 2,6-Me₂C₆H₃ (Ar), 2,6-Cl₂C₆H₃ (Ar^{Cl}); R'=2,6-ⁱPr₂C₆H₃ (Ar'), 2,6-

Scheme 4. Synthesis of V(CHSiMe₃)(N-2,6-Me₂C₆H₃)(O-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(PMe₃)₂ (**1**)²⁴⁾.

F₂C₆H₃ (Ar^F), C₆F₅, C₆Cl₅, Scheme 5], によるノルボルネン (NBE) の開環メタセシス重合 (ROMP) の結果を Table 1 に示す^{24)~26)}。触媒活性の比較として、同一条件下、モリブデン錯体触媒による重合結果も示した。

触媒活性はイミドやフェノキシ配位子の効果を顕著に受け、フェノキシ配位子の *ortho*-位を ⁱPr 基 (**1**) からフッ素 (**3**), さらに OC₆F₅ 配位子 (**5**) とすると活性が顕著に向上した。また、イミド配位子をアダマンチル (**4**) から 2,6-ジメチルフェニルイミド (**5**), さらにメチル基を Cl とする (**6**) ことでも活性が向上した。とくに V(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(CHSiMe₃)(OC₆X₅)(PMe₃)₂ [X=F (**6**), Cl (**7**)] は、Mo 触媒よりも高活性を示した。以上の結果より、この種のバナジウム触媒では、イミドやフェノキシ配位子上への電子求引性の置換基の導入により、金属-炭素二重結合の反応性が高まることで、高活性の発現に寄与することが明らかになった。また、最も高活性を示す錯体 **6** では PMe₃ の添加により活性の向上が見られるが、錯体 **5** ではむしろ活性低下が見られた。

また、Figure 1 に示す様に、この種の錯体を用いる NBE の ROMP で得られるポリマーの分子量分布は狭く、ポリマー収量と得られるポリマーの数平均分子量との間に直線関係が成立することから、反応がリビング重合で進行する事も示唆された。この触媒を用いると狭い

Scheme 5. A series of aryloxo-modified (imido)vanadium(V)-alkylidene complexes employed for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE).

Table 1. Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) by $V(NR)(CHSiMe_3)(OR')(PMe_3)_2$ [$R = Ad, 2,6-Me_2C_6H_3$ (Ar), $2,6-Cl_2C_6H_3$ (Ar^{Cl}); $R' = 2,6-Pr_2C_6H_3$ (Ar'), $2,6-F_2C_6H_3$ (Ar^F), C_6F_5 , C_6Cl_5]^{24)~26),a)}

complex (μmol)	R	R'	PMe_3 /equiv	temp. / $^{\circ}C$	time /min	yield /%	TON ^{b)}	TOF ^{b)} / h^{-1} (sec^{-1})	$M_n^c)$ $\times 10^{-4}$	$M_w/M_n^c)$
1 (1.0) ^{d)}	Ar	Ar'	—	25	60	7	150	150 (0.04)	3.1	1.10
2 (0.5)	Ad	Ar ^F	—	25	5	32	1380	16500 (4.58)	29	1.53
3 (0.3)	Ar	Ar ^F	—	25	5	78	3300	39700 (11.0)	59	1.41
3 (0.3)	Ar	Ar ^F	—	25	3	54	3820	76300 (21.2)	122	1.08
4 (0.3)	Ad	C_6F_5	—	25	3	70	4950	99000 (27.5)	79.0	1.15
5 (0.1)	Ar	C_6F_5	—	25	3	54	11500	230000 (63.9)	164	1.18
5 (0.3)	Ar	C_6F_5	—	25	1	80	5650	339000 (94.2)	117	1.22
5 (0.3)	Ar	C_6F_5	0.1	25	3	17.1	1210	24200 (6.7)	61.8	1.10
5 (0.3)	Ar	C_6F_5	0.5	25	3	2.8	198	3960 (1.1)	12.4	1.03
6 (0.1)	Ar^{Cl}	C_6F_5	—	25	3	>99	21200	424000 (118)	110	1.27
6 (0.1)	Ar^{Cl}	C_6F_5	—	25	2	87	18400	552000 (153)	205	1.12
6 (0.1)	Ar^{Cl}	C_6F_5	3.0	25	2	95	20100	603000 (168)	179	1.11
7 (0.1)	Ar^{Cl}	C_6Cl_5	—	25	2	78	16600	498000 (138)	128	1.57
7 (0.1)	Ar^{Cl}	C_6Cl_5	—	25	3	92	19500	390000 (108)	132	1.60
Mo-F₀ (1.0) ^{e)}	—	—	—	25	10	63	1340	8040 (2.2)	19.0	1.02
Mo-F₆ (0.1)	—	—	—	25	3	81.5	17300	346000 (96.1)	186	1.20

a) Conditions: NBE 2.12 mmol, benzene 4.8 mL, initial NBE conc. 0.44 mmol/mL. b) TON (turnovers) = NBE reacted (mmol)/V (mmol), TOF = TON/time. c) GPC data vs. polystyrene standards. d) Initial NBE 0.89 mmol/mL. e) In toluene. **Mo-F₀**: $Mo(CHCMe_2Ph)(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(O^tBu)_2$. **Mo-F₆**: $Mo(CHCMe_2Ph)(N-2,6-Me_2C_6H_3)[OC(CH_3)(CF_3)_2]_2$ (shown in Scheme 1).

Figure 1. Plots of M_n vs. turnover numbers (TON) and M_w/M_n in ROMP of NBE by $V(NR)(CHSiMe_3)(OC_6F_5)(PMe_3)_2$ [$R = Ad$ (**4**), Ar (**5**)]. Conditions: cat. $0.30 \mu mol$, NBE $8.48 mmol$ in benzene, NBE $0.22 mmol/mL$ at $25^{\circ}C$ ²⁵⁾.

分子量分布を有する数平均分子量200万の超高分子量ポリマーの合成が可能となる。

3.2 フェノキシ配位錯体触媒による *cis*-シクロオクテンの開環メタセシス重合

開環メタセシス重合は付加重合で、ひずみの大きなモノマーほど反応は速やかに進行する。ひずみの大きなノルボルネンのROMPに関する非常に多数の報告がある一方で、前周期遷移金属-アルキリデン錯体触媒による(シクロヘプテンやシクロオクテンなどの通称)低歪みオレフィンの開環メタセシス重合に関する報告例は限定される。

Scheme 6. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of *cis*-cyclooctene (COE).

NBEのROMPで高活性を示した $V(N-2,6-Cl_2C_6H_3)-(CHSiMe_3)(OC_6X_5)(PMe_3)_2$ [$X = F$ (**6**), Cl (**7**)]を用いると、報告例の希少な*cis*-シクロオクテン(COE)のROMPが進行する(Scheme 6)^{26)~28)}。興味深いことに、触媒活性は重合温度の上昇とともに向上し、 $80^{\circ}C$ でも顕著な活性低下は見られなかった(Table 2)。錯体**6**によるROMPでは、 $100^{\circ}C$ で活性低下が見られるが、少量の PMe_3 の添加により活性は向上した。一方、この PMe_3 による活性向上効果は、 $25-80^{\circ}C$ では見られず、むしろ活性阻害剤として機能した。したがって PMe_3 の添加効果は錯体(活性種)の熱安定性の向上に寄与したと考えている。錯体**7**を用いるROMPでは、 $100^{\circ}C$ まで顕著な活性低下は見られないが、 $120^{\circ}C$ では PMe_3 の添加により活性が向上した。一方、錯体**7**によるCOEのROMPで

Table 2. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of *cis*-cyclooctene (COE) using $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(OC_6X_5)(PMe_3)_2$ [X = F (**6**), Cl (**7**)]^{(26)~(28),a)}

cat. (μ mol)	temp. / $^{\circ}$ C	time /min	TON ^{b)}	$M_n^{d)}$ $\times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{d)}$
6 (20)	25	30	45	1.05	1.34
6 (20)	25	120	132	2.70	1.59
6 (20) ^{e)}	25	720	trace		
6 (10)	50	15	160	4.19	1.60
6 (10)	80	15	297	7.01	1.60
6 (10) ^{e)}	80	15	201	4.99	1.55
6 (10)	100	10	140	5.46	1.36
6 (10)	100	15	156	5.48	1.58
6 (10) ^{e)}	100	15	333	6.43	1.60
7 (20)	25	120	147	4.78	1.61
7 (20)	25	360	290	7.12	1.54
7 (5.0)	25	30	205	6.40	1.48
7 (5.0) ^{f)}	25	30	459	12.3	1.57
7 (5.0) ^{f)}	25	15	241	7.50	1.43
7 (1.0)	25	10	390		
7 (1.0)	25	30	799	0.95	1.15
7 (1.0)	50	5	889	5.54	1.45
7 (1.0)	50	10	1660	8.03	1.47
7 (1.0)	50	15	1920	9.01	1.49
7 (1.0)	80	5	2490	22.6	1.24
7 (1.0)	100	5	2770	12.6	1.59
7 (1.0)	100	10	6450	50.9	1.32
7 (1.0)	120	5	2400	11.3	1.57
7 (1.0) ^{e)}	120	5	2900	12.6	1.60

a) Conditions: COE 10.0 mmol, benzene 0.5 mL. b) TON(turn-over) = COE reacted (mmol)/vanadium (mmol). c) TOF = TON/time. d) GPC data in THF vs. polystyrene standards (g/mol). e) PMe_3 (3.0 equiv) was added to the reaction mixture. f) $B(C_6F_5)_3$ (1.0 equiv) was added to the reaction mixture.

は、 $B(C_6F_5)_3$ を添加することで、触媒活性が向上した。各種実験より PMe_3 と $B(C_6F_5)_3$ はそれぞれ別々の役割を担うことが強く示唆された²⁶⁾。

錯体 **7** による COE の ROMP では、反応の経過により得られるポリマーの数平均分子量が増加した。80 $^{\circ}$ C での ROMP の結果 (Figure 2) が示すように、得られるポリマーの数平均分子量とポリマー収量との間に直線関係が成立することから、この重合では高温でも連鎖移動や顕著な触媒の失活なしに重合反応が進行することが強く示唆された。これは広く知られている Mo 触媒や Ru 触媒にはない特徴で、優れた熱安定性と高いオレフィンとの反応性が、バナジウム触媒で達成可能となった。

3.3 ノルボルネン (NBE) の開環メタセシス重合における立体特異性の制御：Cis-特異性 ROMP 触媒の創製

上述のフェノキシ配位子を有するイミド配位触媒 (**1-7**) を用いる環状オレフィンの ROMP で得られるポリマーのオレフィン二重結合は *cis/trans* 混合物で (*cis* 45% by **6**, Table 3), 立体規則性の制御は困難であった。一

Figure 2. Plots of M_n (●) and M_w/M_n (○) vs. turnover numbers (TON, polymer yield on the basis of V) in ROMP of *cis*-cyclooctene (COE) by $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(OC_6Cl_5)(PMe_3)_2$ (**7**).

方、フェノキシ配位子をかき高いフッ素化アルコキシ配位子 (Scheme 7) とすると、得られるポリマーのオレフィン二重結合の *cis* 選択性が向上した。NBE の ROMP の結果の一部を Table 3 にまとめた。

錯体 **8** による室温での ROMP においては、 PMe_3 の添加により触媒活性と得られるポリマーの *cis* 選択性が向上した。50 $^{\circ}$ C での重合では、 PMe_3 を過剰量添加することで、高い *cis* 選択性を保持しつつ、高い触媒活性で重合が進行した。錯体 **8** のイミド配位子上の塩素をメチル基とすると活性の著しい低下が見られ、室温での重合で得られたポリマーの分子量分布は二峰性となった。

かき高いアルコキシ配位子上の水素をすべてフッ素とした錯体 (**9,10**) を用いる ROMP では、触媒活性は高温ほど高く、高い *cis*-選択性を保持した。触媒活性は少量の PMe_3 の添加により向上した。得られるポリマーの分子量分布は狭く単峰性で、得られるポリマーの数平均分子量は時間の経過 (ポリマー収量の増加) に伴い増加することから、高温でも連鎖移動や失活なく重合が進行することが強く示唆された。

触媒に配位している PMe_3 は反応系内で容易に解離・配位可能で、NBE と置換することでオレフィンメタセシスが進行する。この際に、比較的小さいイミド配位子とかき高いフッ素化アルコキシ配位子で、金属-アルキリデン (カルベン) 種上での NBE の配位を制御することで高い *cis*-特異性が発現すると考えられる (Scheme 8)。近年、オレフィンメタセシス重合における *cis*-特異性を制御可能とする Mo や Ru 錯体触媒の報告例が広く知られるようになったものの^{5),6),8)}、ほとんどの報告例は室温で、高温で高い *cis*-特異性・触媒活性を示す触媒の報告例は極めて希少である。したがって、バナジウム触媒に見られるこの特徴は、学術的・実用的観点から興味深い。

Table 3. *Cis*-Specific ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) by V(CHSiMe₃)-(NR)(OR')(PMe₃)₂ [R = C₆H₅, 2,6-Cl₂C₆H₃; R' = C(CH₃)(CF₃)₂, C(CF₃)₃]^{25),27),a)}

cat. (μmol)	PMe ₃ /equiv	temp. /°C	time /min	TON ^{b)}	TOF ^{b)} /h ⁻¹ (sec ⁻¹)	M _n ^{c)} × 10 ⁻⁴	M _w /M _n ^{c)}	<i>cis</i> ^{d)} /%
6 (0.1)	—	25	3	21200	424000 (118)	110	1.27	45
8 (1.0)	—	25	20	1000	3000 (0.83)	52.5	1.38	92
8 (1.0)	3.0	25	20	2090	6270 (1.74)	95.0	1.15	97
8 (1.0)	—	50	20	1460	4380 (1.22)	49.0	1.30	77
8 (1.0)	33.0	50	10	2120	12700 (3.52)	83.0	1.37	96
8 (1.0)	33.0	80	5	3920	42700 (11.9)	54.6	1.36	86
9 (0.3)	—	25	3	4910	99000 (27.5)	160	1.08	98
9 (0.3)	3.0	25	3	6700	134000 (37.2)	176	1.18	
9 (0.3)	—	80	3	4670	93400 (25.9)	156	1.09	93
9 (0.3)	3.0	80	3	6900	138000 (38.3)	161	1.19	97
10 (0.3)	—	25	3	3620	72400 (20.1)	133	1.17	98
10 (0.3)	3.0	25	3	6250	125000 (34.7)	142	1.23	98
10 (0.3)	—	80	3	4530	90600 (25.2)	121	1.28	98
10 (0.3)	3.0	80	3	6850	137000 (38.1)	128	1.25	97

^{a)} Conditions: NBE 2.12 mmol, benzene 4.8 mL, initial NBE conc. 0.44 mmol/mL. ^{b)} TON (turnovers) = NBE reacted (mmol)/V (mmol), TOF = TON/time. ^{c)} GPC data vs. polystyrene standards. ^{d)} *Cis* percentage (%) estimated by ¹H NMR spectra.

Scheme 7. *Cis*-Specific ROMP catalysts^{25),27)}. **Scheme 9.** Chain-transfer *cis*-specific ROMP²⁹⁾. **Scheme 8.** *Cis*-specific ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) by (imido)vanadium(V)-alkylidene catalysts^{25),27)}.

錯体 **10** による NBE の ROMP を末端オレフィンの存在下で行うと、ポリマー成長末端のカルベン種と末端オレフィンとのクロスメタセシス(連鎖移動)反応により分子量制御が可能となり、80°Cでも活性・*cis*特異性の低下なく、連鎖移動型の重合が進行した²⁹⁾。この重合では Scheme 9 に例示される末端オレフィンの使用が可能で、NMR スペクトルより末端が揃ったポリマーの精密合成が可能となった (Table 4)。高い触媒活性と *cis* 特異性を保持しつつ、両末端が揃った各種分子量の異なるポリマーの合成を可能とする手法は、Mo や Ru 触媒では困難で、この触媒の有用な特徴の一つではないかと期待している。

4 結 論

本報では、筆者らが設計・創製したイミド配位錯体触媒による環状オレフィンの開環メタセシス重合に関する結果の一部を紹介した。触媒活性にはイミド配位子やフェノキシおよびアルコキシ配子上への電子求引性の置換基の導入が有効で、とくに V(CHSiMe₃)(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(OC₆H₅)(PMe₃)₂ [X=F (**6**), Cl (**7**)] では、従来の

Table 4. ROMP of NBE by V(CHSiMe₃)(N-2,6-Cl₂C₆H₃)-[OC(CF₃)₃](PMe₃)₂ (**10**) in the presence of chain transfer agents (CTA) at 80°C^{a)}

CTA (mol%)	TON ^{b)}	TOF ^{b)} /min ⁻¹	$M_n^c)$ × 10 ⁻⁴	$M_w/M_n^c)$	<i>cis</i> ^{d)} /%
ATMS (5.0) ^{e)}	4890	1630	42.7	1.78	
ATMS (5.0)	5490	1830	15.2	2.46	
ATMS (10.0)	5590	1860	8.73	2.43	98
ATMS (30.0)	5740	1910	3.45	2.46	98
ATMS (50.0)	5590	1860	2.16	2.16	
ATMS (50.0)	5660	1890	1.94	2.43	97
1-hexene (10.0)	4350	1450	3.90	2.04	98
1-octene (10.0)	2940	980	5.14	1.68	98
VCH (10.0)	6660	2220	9.85	2.35	98
VCHE (10.0)	5490	1830	9.97	1.95	98

^{a)} Conditions: complex 0.3 μmol, NBE 2.12 mmol, benzene 4.8 mL (initial NBE conc. 0.44 mmol/mL), 80°C, 3 min. ^{b)} TON (turnovers) = NBE reacted (mmol)/V (mmol), TOF = TON/time. ^{c)} GPC data in THF vs. polystyrene standards (M_n in g/mol). ^{d)} *Cis* percentage (%) estimated by ¹H NMR spectra. ^{e)} Polymerization at 25°C. ATMS = allyltrimethylsilane, VCH = vinylcyclohexane, VCHE = 4-vinyl-1-cyclohexene.

Mo 触媒を凌駕する、極めて高い触媒活性の発現が可能となった。とくにこの種の触媒は熱安定性に優れ、前周期遷移金属-アルキリデン錯体触媒では報告例が希少な、ひずみの小さいシクロオクテンの開環メタセシス重合も進行可能となった。また、二つの配位子上の置換基を修飾することで、得られるオレフィン二重結合の *cis*-特異性制御も可能となり、高温で高い触媒活性・*cis*-特異性を示す錯体触媒の創製も可能となった。この触媒では、末端オレフィンの存在下、高温でも効率よく連鎖移動反応が進行し、両末端が揃ったポリマーの合成も可能となった。

オレフィンメタセシス重合は高分子機能材料の合成に有用な手法で、広く知られている Mo や Ru 触媒にはない、熱安定性に優れる高活性触媒の創製は、学術的・実用的な観点から有用・重要であると考えられる。今回のバナジウム触媒の研究がさらに進展することを大いに期待している。

謝 辞 筆者らの研究の一部は科学研究費補助金新学術領域「3D 活性サイト科学」(No. 26105003)、基盤研究 (B) (No. 15H03812, 18H01982)、および特定領域研究「協奏機能触媒」(No. 19028047) などにより実施しました。本研究に尽力された研究室の学生・博士研究員の皆さんに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) “Handbook of Metathesis” vol 1–3, R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O’Leary, and E. Khosravi eds., Wiley-VCH, Weinheim (2015).
- 2) “Olefin Metathesis: Theory and Practice”, K. Grela ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2014).
- 3) “Handbook of Metathesis 2nd Ed” Vol. 1, R. H. Grubbs, and A. G. Wenzel eds., Wiley-VCH, Weinheim (2015).
- 4) C. Pietraszuk, “Olefin Metathesis: Theory and Practice”, K. Grela ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2014), p. 371.
- 5) R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, **109**, 3211 (2009).
- 6) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2457 (2014).
- 7) G. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **110**, 1746 (2010).
- 8) B. K. Keitz, In “Handbook of Metathesis 2nd Ed” vol. 1, R. H. Grubbs, and A. G. Wenzel eds., Wiley-VCH, Weinheim (2015), p. 71.
- 9) K. Nomura and X. Hou, *Dalton Trans.*, **46**, 12 (2017).
- 10) S. Zhang, W. Zhang, and K. Nomura, *Adv. Organomet. Chem.*, **68**, 93 (2017).
- 11) K. Nomura and M. M. Abdellatif, *Polymer*, **51**, 1861 (2010).
- 12) A. Leitgeb, J. Wappel, and C. Slugovc, *Polymer*, **51**, 2927 (2010).
- 13) M. R. Buchmeiser, *Macromol. Symp.*, **298**, 17 (2010).
- 14) H. Mutlu, L. M. de Espinosa, and M. A. R. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1404 (2011).
- 15) M. D. Schulz and K. B. Wagener, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 1936 (2014).
- 16) “Handbook of Metathesis 2nd Ed.”, R. H. Grubbs, and E. Khosravi eds., Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 3 (2015).
- 17) Y. Chen, M. M. Abdellatif, and K. Nomura, *Tetrahedron*, **74**, 619 (2018).
- 18) M. J. Koh, T. T. Nguyen, H. Zhang, R. R. Schrock, and A. H. Hoveyda, *Nature*, **531**, 459 (2016).
- 19) M. J. Koh, T. T. Nguyen, J. K. Lam, S. Torker, J. Hyvl, R. R. Schrock, and A. H. Hoveyda, *Nature*, **542**, 80 (2017).
- 20) K. Nomura, In “New Developments in Catalysis Research”, L. P. Bevy ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, p. 199 (2005).
- 21) K. Nomura and X. Hou, In “Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts 2nd Ed.”, Ray Hoff ed., Wiley-VCH, Weinheim, 313 (2018).
- 22) W. Zhang and K. Nomura, *Chem. Sci.*, **1**, 161 (2010).
- 23) K. Nomura and S. Zhang, *Chem. Rev.*, **111**, 2342 (2011).
- 24) K. Nomura, Y. Onishi, M. Fujiki, and J. Yamada, *Organometallics*, **27**, 3818 (2008).
- 25) X. Hou and K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4662 (2015).
- 26) S. Chaimongkolkunasin and K. Nomura, *Organometallics*, **37**, 2064 (2018).
- 27) X. Hou and K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11840 (2016).
- 28) S. Chaimongkolkunasin, X. Hou, and K. Nomura, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **55**, 3067 (2017).
- 29) K. Nomura and X. Hou, *Organometallics*, **36**, 4103 (2017).

[Comprehensive Papers]

(Imido)Vanadium Complex Catalysts for Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclic Olefins

Kotohiro NOMURA*¹ and Hitomi HAYASHIBARA*¹^{*1}Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (1-1 Minami Osawa, Hachioji 192-0397, Japan)

(Imido)vanadium(V)-alkylidene complexes of type $V(NR)(CHSiMe_3)(OR')(PMe_3)_2$ [$R = Ad, C_6H_5, 2,6-Me_2C_6H_3, 2,6-Cl_2C_6H_3$; $R' = 2,6-Me_2C_6H_3, 2,6-^iPr_2C_6H_3, 2,6-F_2C_6H_3, C_6F_5, C_6Cl_5, C(CH_3)(CF_3)_2, C(CF_3)_3$] exhibited moderate to remarkable catalytic activities for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE). In particular, $V(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHSiMe_3)(OC_6X_5)(PMe_3)_2$ ($X = F, Cl$) demonstrated exceptionally high catalytic activities for ROMP of NBE and these complexes polymerize *cis*-cyclooctene. The catalytic activities increased upon increasing the temperature and the highest activity was observed at 120°C upon addition of small amount of PMe_3 . *Cis*-specific ROMP of NBE has been attained by $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Cl_2C_6H_3)[OC(CF_3)_3](PMe_3)_2$, and the activity increased at high temperature with high *cis* specificity (98%) even at 80°C. This is the rare demonstration of thermally robust, highly *cis*-specific catalysts, which are apparently different from known molybdenum and ruthenium catalysts.

KEY WORDS Olefin Metathesis / Ring-Opening Metathesis Polymerization / Cycloolefin / Vanadium Complex / Molecular Catalyst / Vanadium-Alkylidene / Catalyst Design /

(Received June 15, 2018; Accepted July 2, 2018; Advance Publication August 21, 2018)

[Kobunshi Ronbunshu, **75**, 543—550 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan