

令和元年9月4日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04158

研究課題名(和文) 含金属共役高分子の配位子交換に基づく高次構造の制御と機能評価

研究課題名(英文) Control of higher order structures of metal-containing conjugated polymers by ligand exchange and evaluation of the functions

研究代表者

三田 文雄 (Sanda, Fumio)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：70262318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、主鎖に金属錯体構造を有する共役高分子の配位子交換による幾何構造の転換と、それに基づく高次構造の転換と制御、さらには光・電気機能制御を検討した。具体的な成果は以下の通りである。(1) 含遷移金属錯体部位を主鎖に有するポリフェニレンエチニレンのホスフィン配位子交換による、シス-トランスの幾何構造の転換 (2) 配位子交換反応機構の密度汎関数法および分子動力学計算による解明と分子設計への応用 (3) 幾何構造の転換に基づく単分子および分子会合状態での高次構造の転換と制御 (4) 高次構造の転換に伴うフォトルミネッセンス特性の制御

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然の酵素、タンパク質の示す精緻でエレガントな機能は、活性部位が効率よく、かつ、選択的に目的の基質と相互作用するための立体配座を保持することに顕著な依存関係を示す。人工的に合成した高分子を触媒として活用する様々な研究例があるが、低分子の触媒に比べ高活性、高選択的な触媒作用を示すものは少ない。この理由の一つとして、人工高分子の多くは、一次構造が制御されていても、二次構造、三次構造の精密な配置が不十分で、触媒作用などを司る部位ならびにその近傍が、機能発現に効果的な高次構造を形成していないことが挙げられる。高分子の高次構造制御は、学術的にはもとより、機能性材料開発における観点からも重要な課題である。

研究成果の概要(英文)：The present research dealt with the control of photo-electric functions as well as transformation of higher order structures based on ligand exchange of metal-containing polymers. Specific achievements: (1) cis-trans geometry transformation of polyphenyleneethynylenes containing transition metal complex moieties in the main chain (2) mechanism study on ligand exchange by density functional calculations and molecular dynamics calculations (3) transformation of higher order structures (unimolecular and aggregates) based on ligand exchange (4) control of photoluminescence by transformation of higher order structures.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：白金 共役高分子 光学活性 光電気機能 カップリング重合 ポリフェニレンエチニレン 配位子交換反応機構

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

天然の酵素、タンパク質の示す精緻でエレガントな機能は、活性部位が効率よく、かつ、選択的に目的の基質と相互作用するための立体配座を保持することに顕著な依存関係を示す。人工的に合成した高分子を触媒として活用する様々な研究例があるが、低分子の触媒に比べ高活性、高選択的な触媒作用を示すものは少ない。この理由の一つとして、人工高分子の多くは、一次構造が制御されていても、二次構造、三次構造の精密な配置が不十分で、触媒作用などを司る部位ならびにその近傍が、機能発現に効果的な高次構造を形成していないことが挙げられる。高分子の高次構造制御は、学術的にはもとより、機能性材料開発における観点からも重要な課題である。

共役高分子は、光・電気機能性材料として有用である。共役高分子に高次構造を誘起し、その制御が達成出来れば、より精密な機能を発現する光・電気機能性材料の創成が期待される。これまで様々な共役高分子の高次構造制御に関する試みがなされている。例として、青木・金子・寺口ら (新潟大)、田畑・馬渡ら (室蘭工大)、Deng ら (北京化工大, 中国)、Riguera ら (サンティアゴ・デ・コンポステーラ大, スペイン) の光学活性ロジウム触媒重合やモノマーへの光学活性基の導入によるらせん構造を形成する置換ポリアセチレンの合成; 赤木ら (京都大)、後藤ら (筑波大) の液晶を用いた不斉反応場の活用による階層性が制御された巨視的配向やスパイラル状の形態をもつポリアセチレンやポリチオフェン誘導体の合成; 杉野目ら (京都大) のらせん構造を形成するポリキノキサリンの合成とヒドロシリル化反応などにおける不斉誘起高分子触媒としての活用; 藤木ら (奈良先端大)、中野ら (北海道大) らのポリフルオレンなどへのらせん構造の誘起と円偏光発光特性に関する研究; 八島ら (名古屋大) の置換ポリアセチレン、ポリイソシアニドなどへの光学活性化合物の添加による一方向巻らせん構造の誘起; Swager ら (マサチューセッツ工科大, 米国) らの共役高分子からのアクチュエータや単分子膜の作成が挙げられる。

筆者らは、D-ヒドロキシフェニルグリシンを不斉源に用いて光学活性アミド置換基を有するポリフェニレンエチニレンを合成し、このポリマーがアルキル基間の van der Waals 相互作用と、主鎖フェニレン間の π -スタッキングに加えて、側鎖アミド基間の分子内水素結合により安定化された折り畳みらせん構造を形成することを報告している (*Macromolecules* **2009**, *42*, 6115 など)。これまで Moore ら (イリノイ大, 米国)、Tew ら (マサチューセッツ大, 米国)、Schanze ら (フロリダ大, 米国) が報告しているように、ポリフェニレンエチニレンに折り畳みらせん構造を誘起するには、オリゴエチレングリコール鎖などの親水性基の導入と、親水性環境が必須であった。筆者の手法は、側鎖アルキル鎖間相互作用と水素結合の活用により、従来の手法では不可能であった、各種有機溶媒中におけるポリフェニレンエチニレンの折り畳みらせん構造の形成を可能にし、分子設計の幅を大きく拡張した点で有用である。

筆者らは、この折り畳みらせん構造を有するポリフェニレンエチニレンの側鎖間架橋による二次構造の固定化 (*Polymer* **2012**, *53*, 2559)、主鎖・側鎖へのアゾベンゼンの導入と二次構造の光制御 (*Macromolecules* **2011**, *44*, 3338; *Macromolecules* **2013**, *46*, 4378)、各種芳香環の導入による共役長と二次構造の制御と密度汎関数法 (DFT) 計算による解析 (*Macromolecules* **2013**, *46*, 8161; *Macromolecules* **2013**, *46*, 8896; *Macromolecules* **2014**, *47*, 1594, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1013)、側鎖発色団から共役主鎖へのエネルギー移動 (*Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1622) について報告し、ポリフェニレンエチニレン誘導体の二次構造制御と機能評価についての研究を進めている。

最近筆者らは、トランス型白金錯体部位をポリフェニレンエチニレンの主鎖に導入した新規光学活性共役高分子を合成し、この高分子が溶媒の極性に応じて高次構造を転換させること、固体状態で数十 nm オーダーの規則正しい微細構造を形成することを見出した (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2452)。Tykwinski ら (アルバータ大, カナダ) らは、単座ホスフィン配位子をもつ白金錯体が、各種二座ホスフィン配位子と容易に配位子交換し、構造上の制約から、平面シス構造の白金錯体に転換することを報告している (*Organometallics* **2008**, *27*, 6321)。筆者が報告した、含白金錯体高分子も単座型ホスフィン配位子をもつことから、白金部位の配位子を交換することによりシス型高分子に転換すると期待される。シス型高分子は、その折れ曲がった幾何構造から、単分子では規則正しいトランスジグザグ型や、らせん構造を、複数分子が会合する場合には規則正しい集合体を形成すると期待される。さらに、このような二次構造を形成する場合には、通常の共役高分子に見られるような π -スタッキングのみならず、白金の d-軌道の共役平面に垂直な方向の重なりによる相互作用が構造の安定化と特異な光電気機能を引き出すことが期待出来る。

2. 研究の目的

本研究は、主鎖に金属錯体構造を有する共役高分子の配位子交換による幾何構造の転換と、それに基づく高次構造の転換と制御、さらには光・電気機能制御の可能性解明を目的とする。最終的な目標は、(1) 含遷移金属錯体部位を主鎖に有するポリフェニレンエチニレンのホスフィン配位子交換による、シストランスの幾何構造の転換 (2) 配位子交換反応機構の DFT 計算および分子動力学(MD)シミュレーションによる解明と分子設計への応用 (3) 幾何構造の転換に基づく単分子および分子会合状態での高次構造の転換と制御 である。

3. 研究の方法

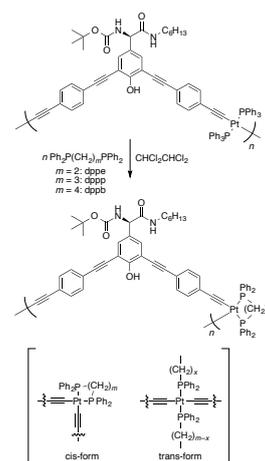
本研究では、(1) 遷移金属錯体構造を有するモノマーの合成 (2) 遷移金属錯体構造を有するモノマーを用いるカップリング重合 (3) 生成高分子の分子量および一次構造の決定 (4) 生成高分子の二次構造の検討 (5) 高分子の液晶性の評価 (6) 高分子主鎖金属部位の配位子交換反応 (7) 配位子交換後の二次構造・諸物性変化の検討 (8) DFT 計算および MD シミュレーションによる配位子交換の解析 (9) 得られる含金属共役高分子の光電気機能および触媒機能評価 (10) 固体状態での配位子交換 を検討する。含金属共役高分子の機能評価結果を、より高性能な光電気機能および触媒機能を発現する含金属共役高分子の設計にフィードバックする。

4. 研究成果

(1) 光学活性含白金共役高分子と、光学活性をもたない二座リン配位子との交換反応

トリフェニルホスフィン配位子を有する光学活性白金含有共役高分子と、ジフェニルホスフィノエタン(dppe), ジフェニルホスフィノプロパン(dppp), ジフェニルホスフィノブタン(dppb)との配位子交換反応(Scheme 1)を検討し、³¹P NMR スペクトルのカップリング定数から白金錯体中心の幾何構造を確認するとともに、CD および UV-vis スペクトルにより、用いるジホスフィン配位子によって、得られるポリマーの白金錯体中心の幾何構造だけでなく、高次構造を制御できることを明らかにした。配位子交換後のポリマーの構造と性質は、交換した配位子によって大きく異なった。すなわち、dppe との反応で得られたポリマーの白金-リン配位子の幾何構造はシス型であり、ポリマーは CD シグナルを示さなかった。これに対し、dppp および dppb との反応により生成したポリマーの白金-リン配位子の幾何構造はトランス型であり、ポリマーは CD シグナルを示した。DLS 測定では、dppe および dppp との反応で得られたポリマーの Z 平均値は 5 nm 以下であったのに対し、dppb との反応で得られたポリマーの Z 平均値は 40 nm と大きかった。これらの結果は、dppe ポリマーは伸びたフレキシブルな構造を形成しているのに対し、dppp ポリマーは、分子内で架橋した折り畳み構造を形成してコンフォメーションが固定化されていること、dppb ポリマーは、分子内のみならず、分子間でも架橋してコンフォメーションが固定化されていることを示唆している。これらの妥当性は、低分子のモデル反応生成物の単結晶 X 線構造解析ならびに DFT 計算による配位子交換前後の錯体の相対エネルギー値によっても確認された。

Scheme 2. Ligand exchange reaction of platinum-containing polymer with bifunctional phosphine ligands.



(2) 光学活性をもたない含白金共役高分子と、光学活性二座リン配位子との交換反応

白金含有ビス(エチニルフェニレン)モノマー1と1,4-ジヨードフェニレンモノマー2および1,3-ジブロモフェニレンモノマー3との菌頭-荻原カップリング重合により $M_n = 7,500-13,000$, $D = 2.3-4.0$ のポリマー4および5を94%-定量的収率で得た(Scheme 2)。まず、モデル反応として、モノマー1と光学活性二座ホスフィン配位子L1, L2との反応をCH₂Cl₂中、各基質濃度 1.0×10^{-2} M, 室温, 24時間の条件で, Ar 雰囲気下にて行った(Scheme 3)。つぎに、ポリマー4, 5とL1, L2との反応を, CH₂Cl₂中、各基質濃度 $1.0 \times 10^{-2}-1.0 \times 10^{-4}$ M, 室温, 24時間の条件で, Ar 雰囲気下にて行った(Scheme 4)。所定時間後、反応溶液を大量のヘキサンに投入し、沈殿した固体を濾別して4-L1, 4-L2, 5-L1, 5-L2を単離した。

Scheme 3 における **4-L2** は、反応濃度によらずいずれのサンプルも CH₂Cl₂ などの有機溶媒に不溶であった。これは **4-L2** が分子間架橋構造を形成しているためと考えられる。また、**5-L2** (反応濃度: 1.0×10⁻² M) は **4-L2** と同様、CH₂Cl₂ などの有機溶媒に不溶なポリマーであった。一方、**5-L2** (反応濃度: 1.0×10⁻³ M, 1.0×10⁻⁴ M) は CH₂Cl₂ などの有機溶媒に可溶であった。このことから **5-L2** の分子内架橋反応は、反応濃度を下げることで分子間架橋反応よりも優先して進行すると考えられる。また、SEC で測定した **5-L2** (反応濃度: 1.0×10⁻³ M, 1.0×10⁻⁴ M) のポリスチレン換算の M_n はそれぞれ 12,000, 8,300 であり、CH₂Cl₂ (c = 0.02 mM) 溶液の DLS 測定ではそれぞれ直径 28, 10 nm の粒子の存在が認められた。これらの結果からも、**5-L2** は反応濃度を下げることで、分子内架橋反応が優先して進行することが示唆された。

一方、**4-L1**, **5-L1** の SEC で測定したポリスチレン換算の M_n はそれぞれ 4,700, 4,200 であり、CH₂Cl₂ (c = 0.02 mM) 溶液の DLS 測定ではそれぞれ直径 5, 6 nm の粒子の存在が認められた。**4-L1**, **5-L1** は剛直な主鎖を有していることから、これらの粒子は単分子のポリマー鎖に対応していると推測され、**4-L1**, **5-L1** は **L1** が白金中心にキレート配位した構造を有していることが示唆された。これらの生成物の構造の妥当性は、DFT 計算ならびに MD シミュレーションにより求めた相対エネルギー値からも支持された。

Schemes 2–4 に示すような白金アセチリド錯体において、³¹P NMR スペクトルにおける Pt–P のカップリング定数 (J_{Pt–P}) が 2,100–2,300 Hz の場合 cis 型、2,500–2,800 Hz の場合 trans 型であることが報告されている。**1-L1**, **4-L1**, **5-L1** の J_{Pt–P} は 2259–2263 Hz であったことより、それぞれ **1**, **4**, **5** の PPh₃ が **L1** と交換した cis 型錯体構造を有していることが分かった。一方、**1-L2**, **5-L2** (反応濃度: 1.0×10⁻³ M, 1.0×10⁻⁴ M) の J_{Pt–P} は 2538–2564 Hz であったことより、**1-L2** は **1** の PPh₃ が **L2** と交換した trans 型二量体、**5-L2** は分子間もしくは分子内 trans 型架橋ポリマーであることが示唆された。

4-L1 の CD スペクトルにおいて、ポリマー主鎖由来の吸収領域である 350–420 nm 付近に **L1**, **1-L1** の CD スペクトルには観測されなかったピークが観測されたことから、配位子のキラリティーがポリマー主鎖に伝達されていることが示唆された。同様の現象は **5-L1**, **5-L2** (反応濃度: 1.0×10⁻³ M, 1.0×10⁻⁴ M) の CD スペクトルにおいても観測された。

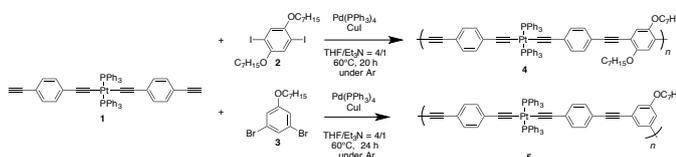
以上、本研究では Pt(PPh₃)₂ 錯体部位を有する共役高分子と各種 2 座リン配位子との配位子交換を検討した本研究により、主鎖に金属錯体構造を有する共役高分子の配位子交換による幾何構造の転換と、それに基づく高次構造の転換と制御が可能であることが実証された。本研究の手法は、高分子の二次構造形成の新しい方法論を開拓するものであり、今後さらなる展開が期待される。

5. 主な発表論文等

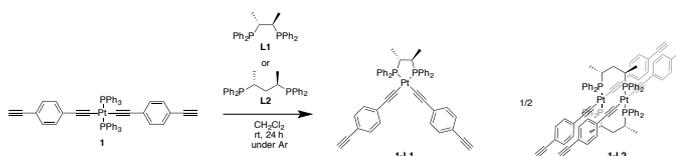
[雑誌論文] (計 19 件)

- "Synthesis and Photoisomerization Behavior of Polyamide-phenyleneethynyls bearing Azobenzene Moieties in the Main Chain" S. Iba, T. Ishida, F. Sanda, *Polym. Bull.* doi: 10.1007/s00289-019-02798-9.
- "Conjugated Helical Polymers: End-group Control and Coupling Reactions" Takeru Kamada, Yu Miyagi, Fumio Sanda, *Polymer* **166**, 108–114 (2019).

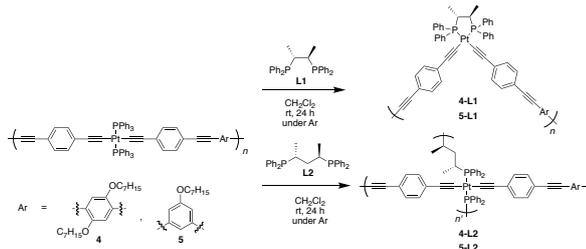
Scheme 2. Sonogashira–Hagihara coupling polymerization of **1** with **2** and **3**



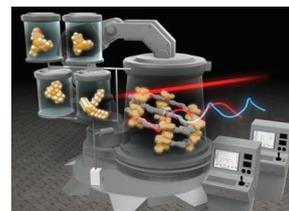
Scheme 3. Reaction of monomer **1** with chiral diphosphine ligands **L1** and **L2**



Scheme 4. Reaction of polymers **4** and **5** with chiral diphosphine ligands **L1** and **L2**



- 3) "Macroporous scaffolds: Molecular brushes based on oligo(lactic acid)-amino acid-indomethacin conjugated poly(norbornene)s" Sutthira Sutthasupa, Fumio Sanda, *Eur. Polym. J.* **98**, 162–171 (2018).
- 4) "Synthesis and Crosslinking Reaction of Polyacetylenes Substituted with Benzoxazine Rings: Thermally Highly Stable Benzoxazine Resins" M. Goto, Y. Miyagi, M. Minami, F. Sanda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **56**, 1884–1893 (2018).
- 5) "Ligand Exchange Reaction for Controlling the Conformation of Platinum-Containing Polymers" Y. Miyagi, T. Ishida, M. Marumoto, N. Sano, T. Yajima, F. Sanda, *Macromolecules* **51**, 815–824 (2018).
- 6) "Effect of Phosphine Ligand on the Optical Absorption/Emission Properties of Platinum-Containing Conjugated Polymers" Y. Miyagi, T. Sotani, T. Yajima, N. Sano, F. Sanda, *Polym. Chem.* **9**, 1772–1779 (2018). [掲載号の裏表紙絵に採用(右図)]
- 7) "Synthesis of Block Copolymers Using End-Functionalized Polyacetylenes as Macroinitiators" M. Shiotsuki, K. Takahashi, J. Rodriguez Castanon, F. Sanda, *Polym. Chem.* **9**, 3855–3863 (2018). [掲載号の表紙絵に採用(右図)]
- 8) "Synthesis and Properties of Amino Acid-based Optically Active Poly(benzoxazine)s" Y. Miyagi, M. Goto, M. Minami, F. Sanda, *J. Adhes. Soc. Jpn.* **53**, 338–347 (2017).
- 9) "Synthesis of Poly(1-chloro-2-arylacetylene)s with High Cis-Content and Examination of Their Absorption/Emission Properties" J. Rodriguez Castanon, N. Sano, M. Shiotsuki, F. Sanda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **55**, 382–388 (2017).
- 10) "Polymerization of Optically Active Disubstituted Acetylene Monomers by Pd Catalyst Bearing Bulky Phosphine Ligand" Y. Goto, Y. Miyagi, N. Sano, F. Sanda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **55**, 3011–3016 (2017).
- 11) "Sonogashira–Hagihara and Mizoroki–Heck Coupling Polymerizations Catalyzed by Pd Nanoclusters" S. Asada, A. Nito, Y. Miyagi, J. Ishida, Y. i Obora, F. Sanda, *Macromolecules* **50**, 4083–4087 (2017).
- 12) "Transformer of Achiral Amounts to Chirality: Double Reversal of Enantioselectivity Using a Single Cocatalyst in Asymmetric Polymerization" Guanwu Yin, Geng Zhang, Toshiki Aoki, Masahiro Teraguchi, T. Kaneko, J. Rodriguez Castanon, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Macromolecules* **50**, 7468–7474 (2017).
- 13) "Synthesis of Phenyleneethynylene Macrocycle Bearing Optically Active Amide Groups Undergoing Reversible Sol–Gel Transformation" T. Ogawa, T. Sotani, Y. Miyagi, F. Sanda, *J. Network Polym., Jpn.* **38**, 242–249 (2017).
- 14) "Synthesis of Novel Optically Active Poly(thiophenyleneethynylene)s. Effects of Chirality Competition and Cooperation at the Side Chains on Higher Order Structures" Y. Miyagi, Y. Otaki, Yuki Takahashi, F. Sanda, *Polymer* **130**, 250–257 (2017).
- 15) "白金含有共役高分子の合成と構造制御" 宮城 雄, 三田文雄, 日本接着学会誌 **53**, 164-169 (2017)
- 16) "Synthesis and Properties of Novel Optically Active Platinum-containing Poly(phenyleneethynylene)s" Y. Otaki, M. Marumoto, Y. Miyagi, T. Hirao, T. Haino, F. Sanda, *Chem. Lett.* **45**, 937–939 (2016).
- 17) "Synthesis of Diblock Copolymers of Indomethacin/Aspartic Acid Conjugated Norbornenes and Characterization of Their Self-Assembled Nanostructures as Drug Carriers" S. Sutthasupa, F. Sanda, *Eur. Polym. J.* **85**, 211–224 (2016).
- 18) "Synthesis of Platinum-Containing Poly(phenyleneethynylene)s Having Various Chromophores: Aggregation and Optical Properties" Y. Miyagi, Y. Shibutani, Y. Otaki, F. Sanda, *Polym. Chem.* **7**, 1070–1078 (2016).
- 19) "置換ポリアセチレンの精密合成" 三田文雄, 高分子 **65**, 513–514 (2016).



Highlighting research results from the Department of Chemistry and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Materials and Engineering, Nara University of Education.

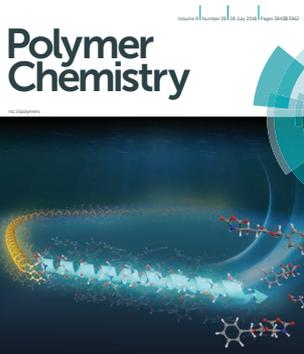
Effect of phosphine ligand on the optical absorption/emission properties of platinum-containing conjugated polymers

Sand and co-workers synthesized novel platinum-containing optically active conjugated polyacetylenes with various phosphine ligands. The optical absorption/emission properties of the polymers were controlled by the substituents on the phosphine. The authors provided a new strategy for controlling the conjugation length, conformation and assembled structure of these conjugated polymers.

Back cover image by Science Graphics Co., Ltd.



rsc.li/polymers



www.rsc.org/polymers

[学会発表] (計 76 件)

- 1) "Diketopiperazine-Based Polyurethanes and Supramolecules. Mechanistic Aspects of Aggregation" F. Sanda (招待講演), Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, December 18–20, 2018.

- 2) "Synthesis of Pt-Containing Conjugated Polymers and Control of the Higher Order Structures", International Forum for Development of Advanced Functional Materials, F. Sanda (招待講演), Changzhou Institute of Medical Device, Changzhou, China, May 11–12, 2018.
- 3) "白金含有共役高分子の合成と構造制御", 三田文雄, 関東高分子若手研究会 2017 秋の講演会(招待講演), 東京工業大学, 2017 年 11 月 18 日.
- 4) "白金含有共役高分子の合成と構造制御", 2017 年北陸支部・福井地区講演会(招待講演), 福井大学, 2017 年 12 月 1 日.

他 72 件。

〔図書〕(計 2 件)

- 1) "ベンゾオキサジン環含有ポリアセチレンの合成と架橋反応" 後藤誠英, 三田文雄, ベンゾオキサジン樹脂の新しい設計と応用展開, 古川信之, 竹市 力, 遠藤 剛 監修, 第 5 章, pp. 50–61, シーエムシー出版, 東京, 2018.
- 2) "光学活性ベンゾオキサジンポリマー" 後藤誠英, 宮城 雄, 三田文雄, ベンゾオキサジン樹脂の新しい設計と応用展開, 古川信之, 竹市 力, 遠藤 剛 監修, 第 18 章, pp. 192–202, シーエムシー出版, 東京, 2018.

〔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

6. 研究組織

(1)研究分担者

無し。

(2)研究協力者

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科

大洞 康嗣	Obora, Yasushi
矢島 辰雄	Yajima, Tatsuo
宮城 雄	Miyagi, Yu
浅田 静香	Asada, Shizuka
石田 貴大	Ishida, Takahiro
石田 絢哉	Ishida, Junya
伊庭 真一	Iba, Shinichi
小川達也	Ogawa, Tatsuya
大滝 善永	Otaki, Yoshinori
鎌田 武	Kamada, Takeru
後藤 誠英	Goto, Masahide
後藤 優太	Goto, Yuta
渋谷 佑乃	Shibutani, Yuno
曾谷 太一	Sotani, Taichi
高橋 優樹	Takahashi, Yuki
二戸 彩香	Nito, Ayaka
丸本 学	Marumoto, Manabu