

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19121

研究課題名(和文)パラジウムナノクラスター・置換ポリアセチレン複合体の創成と機能性材料への展開

研究課題名(英文)Creation of palladium nanocluster-substituted polyacetylene hybrid, and development to functional materials

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：パラジウムナノクラスター(Pd NCs)を配位した置換ポリアセチレンを、モノマーとPd NCsを配位させ、Rh触媒で直接重合、あるいは、モノマーのアミノ基を保護した後、重合し、脱保護してPd NCsを配位させることにより調製した。X線光電子分光測定によるN 1sのピークから、ポリマーのアミノ基がPd NCsに配位していることが、Pd 3dのピークから、Pd NCsの大部分はPd(0)であるのに対し、配位後のPdは酸化されていることが確認された。Pd NCsを配位したポリマーは、ヨードベンゼンとフェニルボロン酸の鈴木-宮浦カップリング反応の触媒として高い活性を示すことが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

優れた触媒活性を有するPd NCsと、光電気的特性を示す共役高分子である置換ポリアセチレンの複合体の報告例はこれまで全くなく、その性質と特徴は触媒化学・有機金属化学・材料科学の観点から興味深い。本研究では、置換ポリアセチレンとPd NCsからなる新規高分子錯体触媒の創成に成功した。今後、当該高分子錯体から、Pdを除去し、ナノサイズの空孔を保持する置換ポリアセチレンのマトリックスの創成と、分子・金属イオン捕捉・認識材料としての可能性を探索していきたい。これにより、Pd NCsを活用した共役高分子包接体の新しい合成手法が提供され、高分子合成化学、材料科学分野における新領域の幕開けが期待される。

研究成果の概要(英文)：Substituted polyacetylenes coordinating palladium nanoclusters (Pd NCs) were prepared by direct polymerization of monomers coordinated with Pd NCs, and polymerization of amino-group-protected monomers followed by deprotection and Pd-NCs-coordination. The amino groups of the polymers coordinated to Pd NCs, and most of the Pd atoms were oxidized after coordination, which were confirmed by the N-1s- and Pd-3d-peaks of X-ray photoelectron spectroscopy. The polymers coordinating Pd NCs exhibited high catalytic activity for the Suzuki-Miyaura coupling of iodobenzene and phenylboronic acid.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 高分子触媒 パラジウムナノクラスター カップリング反応 共役高分子 ポリフェニレンエチレン ポリフェニレンビニレン ポリアセチレン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

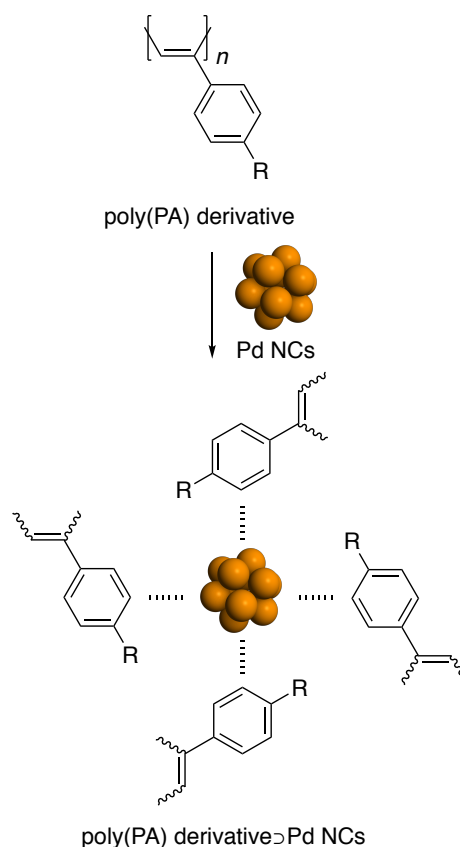
様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd) は3~5千円/g程度と高価であるが、オレフィンの水素化反応・酸化反応、あるいは自動車の排気ガスの無害化触媒として産業界において広く用いられている。Pdの枯渇、価格の高騰への対応策として、鉄やマンガンなどの埋蔵量が多く安価な卑金属触媒、あるいは有機触媒での代替の研究が活発に行われているが、Pd触媒を産業上代替可能な触媒は未だ出現していないことから、Pd触媒の更なる高活性化、リサイクル率の向上は引き続き重要な課題と言える。Pd触媒の高活性化、基質・反応選択性の向上の手法として、主に窒素・リン・酸素原子を有する有機配位子の分子設計が有機金属化学・触媒化学の観点から精力的に行われおり、幾何・位置選択性や不斉選択性が99%以上に達する有機Pd錯体触媒が数多く報告されている。しかしながら、合成の困難さ、汎用性、価格の観点からは、高度な分子設計を施された有機Pd錯体は、工業利用はもとより、学術研究においても活用に難点があることから、調製が容易で適用可能な基質が広範にわたるPd触媒の開発が望まれていた。

直径が1-2 nm程度の遷移金属のナノクラスターは、金属の表面露出原子の割合が高く、直径100 nm程度の金属粒子に比べ、著しく高い触媒活性を示す。金属ナノクラスターの多くは、リン・硫黄原子をもつ低分子化合物などで安定化させることにより調製されてきたが、調製操作の簡便性ならびに生成する金属ナノクラスターの粒子径の均一性と安定性は必ずしも良好とは言えなかった。これに対し、2011年に*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を還元剤および反応溶媒として用いるパラジウムナノクラスター (Pd NCs) の簡便な調製方法が確立された [大洞ら, *Chem. Commun.* **47**, 5750-5752 (2011)]。この方法で調製された、DMFにより配位安定化されたPd NCsは、100-120 °Cで単体Pdに解離して鈴木-宮浦カップリング、溝呂木-Heckカップリングの触媒として作用する。このPd NCsは触媒回転数 6.0×10^8 を達成しており、数多く報告されている金属触媒の中で、トップクラスの性能を示す高効率触媒と言える。応募者は、DMFにより配位安定化されたPd NCsを触媒に用いる菌頭-萩原カップリング重合、溝呂木-Heckカップリング重合を検討し、数平均分子量数万~数十万のポリフェニレンエチニレン、ポリフェニレンビニレンを高収率で合成することに成功している [三田ら, *Macromolecules* **50**, 4083-4087 (2017)]。

一方、置換ポリアセチレンは様々な光電気機能を示す代表的な共役高分子の一つである [総説: 三田, 高分子 **65**, 513-514 (2016)]。置換ポリアセチレンは、対応する置換アセチレンモノマーの遷移金属触媒重合により合成される。Rh触媒による重合は、メタラシクロブテン中間体を經由する配位-挿入機構で進行するため、生成ポリマーの主鎖二重結合はシスに制御されており、側鎖にかさ高い置換基、あるいは側鎖間水素結合を形成する官能基を置換したポリアセチレンは高次構造を形成する [三田ら, *Chem. Eur. J.* **20**, 15131-15143 (2014)]。Scheme 1に示すような、優れた触媒活性を有するPd NCsと、光電気的特性を示す共役高分子である置換ポリアセチレンの複合体の報告例はこれまで全くなく、その性質と特徴は触媒化学・有機金属化学・材料科学の観点から興味深い。



Scheme 1. Concept of this study.

2. 研究の目的

- (1) Pdナノクラスター (Pd NCs) を配位した置換ポリアセチレンの合成
- (2) Pd NCsを配位した置換ポリアセチレンの構造と光電気特性の評価
- (3) Pd NCsを配位した置換ポリアセチレンの触媒活性の評価

3. 研究の方法

- (1) Pdナノクラスター (Pd NCs) を配位した置換ポリアセチレンの合成

Pd NCsに配位しているDMF分子を、アミノ基を置換基としてもつアセチレンモノマーと交換し、[(nbd)RhCl]₂ (nbd = 2,5-norbornadiene), (nbd)Rh⁺B-Ph₄をはじめとするロジウム触媒によりアセチレン重合させる。アミノ基の配位力はDMFよりも強いため、上記交換反応は温和な条件で円滑に進行すると予測されるが、より効率的な交換を実現するための反応条件の最適化を実施する。

- (2) Pd NCsを配位した置換ポリアセチレンの構造と光電気特性の評価

サイズ排除クロマトグラフィー、NMR・IR・紫外可視吸収・蛍光・X線光電子分光、動的散乱等により、生成した置換ポリアセチレンの分子量および分布とサイズ、主鎖の幾何構造を解析し、Pd NCsへの配位がポリマーの光電気特性に及ぼす影響を明らかにする。

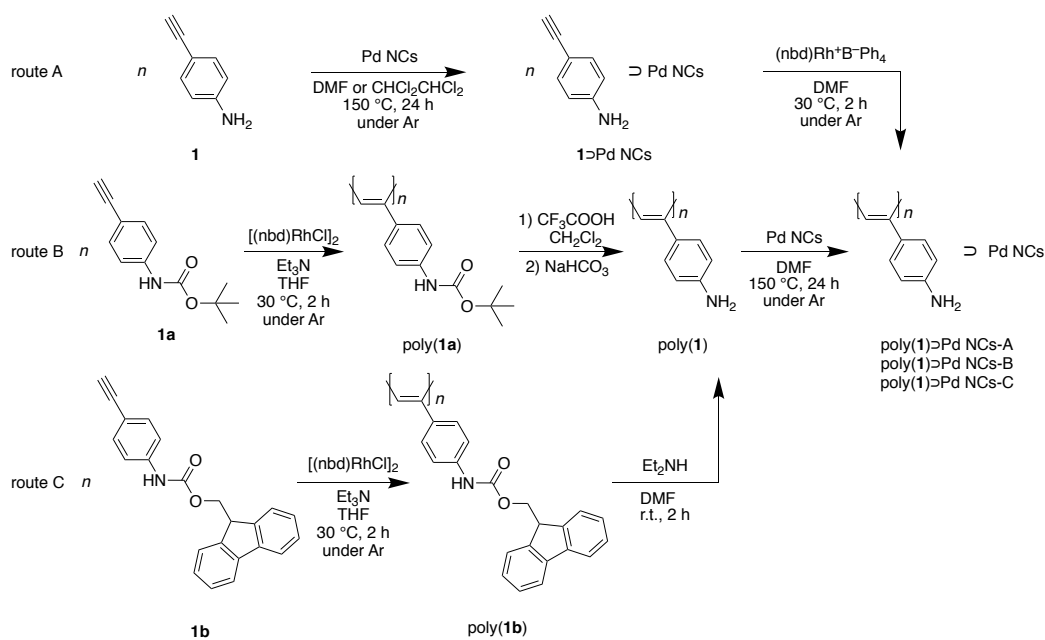
- (3) Pd NCsを配位した置換ポリアセチレンの触媒活性の評価

鈴木-宮浦カップリング反応、溝呂木-HeckカップリングをPd NCsを配位した置換ポリアセチレン存在下実施し、触媒活性を明らかにする。

4. 研究成果

Scheme 2 に従い、3つのルート A, B, C で Pd NCs を配位した poly(4-ethynylaniline) [poly(1)⊃Pd NCs]-A, B, C をそれぞれ調製した。ルート A において、Pd NCs を DMF, CHCl₂CHCl₂ 中で配位させたものをそれぞれ poly(1)⊃Pd NCs-A (DMF), poly(1)⊃Pd NCs-A (CHCl₂CHCl₂) と表記する。

Scheme 2. Synthesis of poly(1)⊃Pd NCs



poly(1)⊃Pd NCs の XPS 測定において、poly(1)⊃Pd NCs-A, B, C の N 1s のピークは、poly(1)よりも高結合エネルギー側に観測されたことから、poly(1)のアミノ基の Pd NCs への配位が示唆された(Figure 1 (a))。また、Pd 3d のスペクトルより、Pd NCs の大部分は Pd(0)であるのに対し、

poly(**1**) \supset Pd NCs-A, B, C の Pd は、酸化されていることが確認できた(Figure 1 (b))。poly(**1**) \supset Pd NCs-A の TEM 画像には粒子径 1–2 nm の Pd NCs が、poly(**1**) \supset Pd NCs-B, C の画像には凝集した Pd NCs が観測された(Figure 2)。

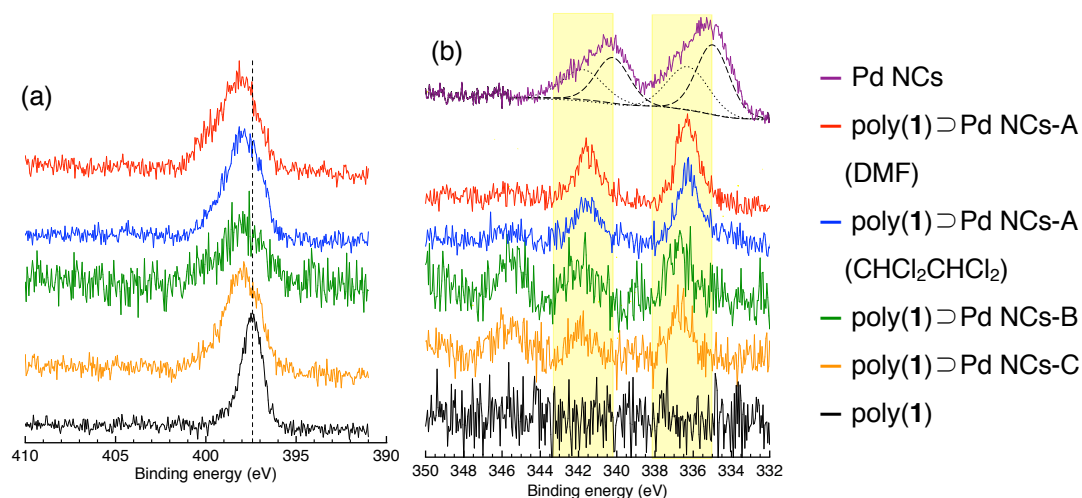


Figure 1. XPS charts of binding energies for (a) N 1s and (b) Pd 3d of poly(**1**) \supset Pd NCs and poly(**1**).

Scheme 3 に従い、poly(**1**) \supset Pd NCs を触媒としてヨードベンゼン(**2**)とフェニルボロン酸(**3**)の鈴木-宮浦カップリング反応によるビフェニル(**4**)の合成を検討した。鈴木-宮浦カップリング反応において、触媒に poly(**1**) \supset Pd NCs-A, B を用いた場合にはほぼ定量的に、poly(**1**) \supset Pd NCs-C を用いた場合には収率 80% で **4** が得られた(Table 1)。poly(**1**) \supset Pd NCs-C の poly(**1**) の分子量 ($M_n = 8,500$) は poly(**1**) \supset Pd NCs-A, B の poly(**1**) ($M_n = 600\text{--}1,700$) よりも大きく、ポリマーの立体障害により Pd と基質の接触頻度が低かったと考えられる。

Scheme 3. Suzuki-Miyaura coupling of **2** with **3**.

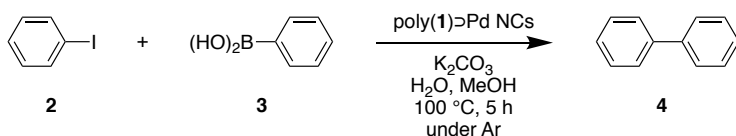


Table 1. Suzuki-Miyaura coupling of **2** with **3**^a

Run	Catalyst	Yield of 10 ^b (%)
1	Pd NCs	quant.
2	poly(1) \supset Pd NCs-A (DMF)	97
3	poly(1) \supset Pd NCs-A (CHCl ₂ CHCl ₂)	quant.
4	poly(1) \supset Pd NCs-B	quant.
5	poly(1) \supset Pd NCs-C	80

^a Conditions: [**2**]₀ = 0.250 M, [**3**]₀ = 0.375 M, [Pd] = 1.0 mM in MeOH at 100 °C for 5 h under Ar.

^b Determined by GC using tridecane as a standard.

さらに、Scheme 4 に従い、poly(**1**) \supset Pd NCs を触媒としてヨードベンゼン(**2**)とスチレン(**5**)の溝呂木-Heck カップリング反応を検討した。結果を Pd NCs を用いた結果とともに Table 2 に示す。poly(**1**) \supset Pd NCs-B を触媒に用いた場合の **6**, **7** の収率が最も高かった(Run 6)。一方、他の poly(PA) \supset Pd NCs を触媒に用いた場合の **6**, **7** の収率は、Pd NCs を用いた場合よりも低かった。合成経路の差異が Pd NCs の凝集やポリマーの配位様式に差をもたらしていると考えられる。なお、**6** と **7** の選択性に明確な傾向は認められなかった。

Scheme 4. Mizoroki-Heck coupling of **2** and **5**.



Table 2. Mizoroki-Heck coupling of **2** with **5**^a

Run	Catalyst	[Et ₃ N]/[5]	Yield ^b (%)	
			7	8
1	Pd NCs	1	33	4
2	Pd NCs	2	68	15
3	poly(1) \supset Pd NCs-A (DMF)	1	24	3
4	poly(1) \supset Pd NCs-A (DMF)	2	57	12
5	poly(1) \supset Pd NCs-A (CHCl ₂ CHCl ₂)	2	39	11
6	poly(1) \supset Pd NCs-B	2	82	18
7	poly(1) \supset Pd NCs-C	2	48	14

^a Conditions: [**2**]₀ = 1.0 M, [**5**]₀ = 1.2 M, [Pd] = 1.0 mM in DMF at 140 °C for 24 h under Ar.

^b Determined by GC using tridecane as a standard.

以上、本研究では、Pd NCs を配位した poly(4-ethynylaniline)を合成した。IR, XPS 測定より、Pd NCs を配位後に重合する方法(経路 A)で合成した poly(**1**) \supset Pd NCs は、アミノ基、ベンゼン環、エチニル基で配位していると示唆された。一方、重合後に配位を行う方法(経路 B, C)で合成した poly(**1**) \supset Pd NCs は、アミノ基で配位していると考えられる。Pd NCs を配位した poly(4-ethynylaniline)は鈴木-宮浦カップリング反応、溝呂木-Heck カップリング反応を触媒として有効に作用することが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 三田文雄, 後藤誠英, 曾谷太一	4. 巻 40
2. 論文標題 共役高分子を活用する構造の制御されたネットワークポリマーの創生	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 7-14
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 Masashi Shiotsuki, Kei Takahashi, Jesus Rodriguez Castanon, Fumio Sanda	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of block copolymers using end-functionalized polyacetylenes as macroinitiators	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3855-3863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8py00598b	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 Takeru Kamada, Yu Miyagi, Fumio Sanda	4. 巻 166
2. 論文標題 Conjugated helical polymers: end-group control and coupling reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 108-114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7py01886j	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 Shinichi Iba, Takahiro Ishida, Fumio Sanda	4. 巻 77
2. 論文標題 Synthesis and photoisomerization behavior of polyamide phenyleneethynylenes bearing azobenzene moieties in the main chain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Bulletin	6. 最初と最後の頁 1121-1134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00289-019-02798-9	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 後藤誠英, 三田文雄	4. 巻 -
2. 論文標題 ベンゾオキサジン樹脂の新しい設計と応用展開	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 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, シーエムシー出版, 2018)	6. 最初と最後の頁 50-61
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 後藤誠英, 宮城 雄, 三田文雄	4. 巻 -
2. 論文標題 光学活性ベンゾオキサジンポリマー	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 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, シーエムシー出版, 2018)	6. 最初と最後の頁 192-202
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 Manabu Marumoto, Taichi Sotani, Yu Miyagi, Tatsuo Yajima, Natsuhiro Sano, Fumio Sanda	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis of Platinum-Containing Conjugated Polymers Having QuinoxP* and Bipyridine Ligands. Chirality Transfer from the Phosphine Ligand to the Polymer Backbone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2031 ~ 2038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00096	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 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Fumio Sanda
2. 発表標題 Synthesis of Pt-Containing Conjugated Polymers and Control of the Higher Order Structures
3. 学会等名 International Form for Development of Advanced Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumio Sanda
2. 発表標題 Diketopiperazine-Based Polyurethanes and Supramolecules. Mechanistic Aspects of Aggregation
3. 学会等名 International Conference on Advanced and Applied Petroleum, Petrochemical, Polymers 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中岡珠菜・後藤誠英・永田達己・大洞康嗣・三田文雄
2. 発表標題 パラジウムナノクラスターを配位する共役高分子の合成と触媒機能
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中岡珠菜・後藤誠英・永田達己・大洞康嗣・三田文雄
2. 発表標題 パラジウムナノクラスターを配位する共役高分子の合成と触媒機能
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中岡珠菜・後藤誠英・永田達己・大洞康嗣・三田文雄
2. 発表標題 パラジウムナノクラスターを配位する共役高分子の合成と触媒機能
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumio Sanda
2. 発表標題 Control of Higher-order Structures of Platinum-containing Conjugated Polymer
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumio Sanda
2. 発表標題 Aggregation of Novel Polyurethanes Containing Diketopiperazine Moieties in the Main Chain
3. 学会等名 Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress 2019 (FAPS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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