



金属ナノクラスターと共に高分子の協調による革新的触媒・光電気機能材料開発

申請区分

革新的なイノベーション創生を目指した取組

実施期間

2022年4月1日～2023年3月31日

実施代表者

関西大学・化学生命工学部・教授・三田 文雄

実施分担者

関西大学・化学生命工学部・教授・大洞 康嗣

関西大学・化学生命工学部・教授・川崎 英也

関西大学・化学生命工学部・准教授・曾川 洋光

成果の概要

パラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属は高い活性を示す触媒として、工業的に広く用いられている。しかしながら、これらの貴金属の価格は金と同等以上に高価であり、2050年までには現有埋蔵量を使い切ると予想されていることから、貴金属触媒の効率的な回収・再利用方法の開発は喫緊の課題である。

本研究は、金属ナノクラスターと共に高分子の協調による革新的触媒・光電気機能材料開発を目的とし、各種置換アセチレンの遷移金属触媒重合による、ポリアセチレンの精密合成、パラジウムナノクラスター触媒の担持と触媒活性の評価、さらには遷移金属を主鎖に有する共役高分子の焼成と触媒活性の評価を実施した。具体的な成果は以下の通りである。

1. 各種置換アセチレンの遷移金属触媒重合

フェニルアセチレンならびにその類縁体をロジウム錯体触媒で重合し、対応する置換ポリアセチレンを良好な収率で合成した。さらに、トリフェニルビニル基を配位子に有するロジウム錯体触媒を用いることでフェニルアセチレン誘導体モノマーをリビング重合させ、モノマーの消費を確認後、多官能アセチレンモノマーを添加するミクロゲル化反応を実施し、溶媒可溶な星形ポリマーの合成に成功した。

2. 置換ポリアセチレンへのパラジウムナノクラスターの配位と触媒活性の評価

置換ポリアセチレンをパラジウムナノクラスターのDMF分散液に溶解させた後、DMFを留去して得られた試料を透過型電子顕微鏡、X線光電子分光、X線散乱等で解析し、パラジウムナノクラスターが置換ポリアセチレンに配位していることを確認した。さらに、これを触媒に用いて、ヨードベン



ゼンとスチレンの溝呂木-Heckカップリング反応を実施、スチルベンおよびその異性体が良好な収率で生成することを確認した。

3.白金錯体を主鎖に有するフェニレンエチレン系高分子の合成および焼成と触媒機能の評価

ジクロロ白金とジエチルベンゼンとの脱塩酸カップリング縮合により、数平均分子量2-6万の白金錯体を主鎖に有するフェニレンエチレンを合成しアルミナセル中、熱重量分析装置を用いて窒素雰囲気下で室温から900°Cに昇温加熱して焼結体を調製した。これらを触媒に用いて、室温、酸素雰囲気下、スチルベンのエポキシ化反応を実施し、生成したスチルベンオキシドの収率をNMRで定量した。スチルベンオキシドの収率は溶媒に影響され、1、4-dioxane < CH₂Cl₂ < CH₃CNの順となった。基質濃度が高いほど収率が高くなる傾向が認められた。触媒あるいはイソブチルアルデヒドを用いなかった場合にはスチルベンオキシドは全く生成しなかった。

共同研究体制

- ・三田：実施総括・共役高分子の合成と複合化
- ・大洞：金属ナノクラスター調製・触媒活性評価
- ・川崎：光機能特性評価
- ・曾川：自己集合性共役分子の創生と機能評価

実施成果

[雑誌論文] 計 (12) 件 うち査読付論文 計 (12) 件

(著者名、論文標題、雑誌名、巻、発行年、最初と最後のページ、査読の有無)

- 1 T. Mizukoshi, H. Sogawa, F. Sanda, Amino-acid based chiral trisubstituted benzimidazole supramolecules: Synthesis and self-assembling behavior, *Chem. Eur. J.* 印刷中, DOI: 10.1002/chem.202203703. 査読有
- 2 M. Goto, S. Mino, H. Sogawa, F. Sanda, Synthesis of homo polymers and block copolymers of chiral/achiral phenylacetylene derivatives. Spectroscopic and molecular modeling study on solvent-dependent predominance of helical sense, *J. Polym. Sci.* 印刷中, <https://doi.org/10.1002/pol.20220765>. 査読有
- 3 K. Motohara, K. Kado, T. Sotani, D. Zhou, T. Suzuki, H. Sogawa, F. Sanda, Synthesis of a platinacycle: Determination of the structure and examination of the photophysical properties based on DFT calculations" *Dalton Trans.* 52, 4323–4328 (2023). 査読有
- 4 S. Uchiyama, T. Sotani, T. Mizokuro, H. Sogawa, K. B. Wagener, F. Sanda, End functionalization of polynorbornene with platinum–acetylide complexes utilizing a cross-metathesis reaction, *Macromolecules* 56, 281–291 (2023). 査読有
- 5 R. Aoki, T. Horiuchi, S. Makino, N. Sano, Y. Imai, H. Sogawa, F. Sanda, chirality induction in platinum-containing polyaryleneethynylenes by exchange from achiral phosphine ligands to P-chiral phosphine ligands" *Polymer* 265, 125576 (2023). 査読有
- 6 S. Saita, H. Kawasaki, Carbon nanodots with controlled N structure by solvothermal method for generation of reactive oxygen species under visible light, *Luminescence* 38, 127–135 (2023). 査読有
- 7 S. Saita, K. Niwa, Y. B. Pottathara, H. Kawasaki, Highly bright full color emission from dye doped silica nanoparticles with prevention of dye self-quenching, *Opt. Mater.* 139, 113803 (2023). 査読有
- 8 H. Iguchi, M. Inada, S. Aratani, M. Nomura, T. Suzuki, Y. Jing, T. Toyao, Z. Maeno, K.-i. Shimizu, Y. Obora, Application to electroluminescence devices with dimethylformamide-stabilized niobium oxide nanoparticles, *ACS Appl. Nano Mater.* 5, 7658–7663 (2022). 査読有
- 9 H. Iguchi, N. Katayama, T. Suzuki, T. Fujihara, Y. Jing, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, Y. Obora, Dimethylacetamide-stabilized ruthenium nanoparticles for catalysing α -alkylations of amides with alcohol, *Chem. Commun.* 58, 11851–1185 (2022). 査読有
- 10 J. Yagi, A. Ikeda, L.-C. Wang, C.-S. Yeh, H. Kawasaki, singlet oxygen generation using thiolated gold nanoclusters under photo- and ultrasonic excitation: size and ligand effect, *J. Phys. Chem. C* 126, 19693 (2022). 査読有
- 11 H. Kawasaki, T. Otsuki, F. Sugino, K. Yamamoto, T. Tokunaga, R. Tokura, T. Yonezawa, Liquid metal catalyst for the conversion of ethanol into graphitic carbon layers under ultrasonic cavitation field, *Chem. Commun.* 58, 7741–7744 (2022). 査読有
- 12 H. Sogawa, Development of chiral functional materials based on natural chiral compounds, *Polym. J.* 54, 1161–1169 (2022). 査読有

[学会発表] 計 (7) 件 うち招待講演 計 (3) 件

(発表者名、発表標題、学会等名、発表年月日、発表場所)

- 1 三田文雄、白金錯体含有高分子の合成と構造制御および機能、第72回高分子討論会、2023年

9月26-28日、香川大学幸町キャンパス、招待講演

- 2 三田文雄、様々な白金錯体の開発とその抗菌効果、日本防菌防黴学会第50回年次大会、2023年8月29-30日、千里ライフサイエンスセンター、招待講演
- 3 三田文雄、尾崎美紀、細谷美緒、曾川洋光、白金錯体含有共役高分子の焼結と触媒機能、第72回高分子学会年次大会、2023年5月24-26日、Gメッセ群馬。
- 4 M. Nomura, T. Nagata, S. Aratani, M. Fuji, T. Sotani, H. Sogawa, F. Sanda, T. Yajima, Y. Obora, Ring-opening metathesis polymerization of norbornene using niobium pentaalkoxide complexes, 日本化学会第103春季年会、2023年3月25日、東京理科大学野田キャンパス。
- 5 K. Tabaru, T. Fujihara, K. Torii, T. Suzuki, Y. Obora, Development of palladium-catalyzed oxidative amination of 1,3-diene and elucidation of catalytic species, 日本化学会第103春季年会、2023年3月23日、東京理科大学野田キャンパス。
- 6 H. Kawasaki, novel gold nanocluster-based photosensitizers for antimicrobial photodynamic therapy, International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK) 2022, 24-27th November 2022, Magellan Sutera Resort, Kota Kinabalu, Sabah, Malaysia. 招待講演
- 7 曽川洋光、三田文雄、西本涼、川口泰雅、アミノ酸を不斉源とするn共役高分子の合成と二次構造評価、第71回高分子討論会、2022年9月5-7日、北海道大学。

〔図 書〕 計 (0) 件

(著者名、書名、出版社、発行年、総ページ数)

〔出 願〕 計 (0) 件

(発明者、権利者、産業財産権の名称、産業財産権の種類、番号、出願年月日、国内・外国の別)

〔取 得〕 計 (0) 件

(発明者、権利者、産業財産権の名称、産業財産権の種類、番号、出願年月日、国内・外国の別)