

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20350054

研究課題名(和文) アセチレン類へのラジカル的ビスメタル化反応を基盤とした典型元素含有高分子の創成

研究課題名(英文) Construction of Polymers Containing Typical Elements Based on Radical Bismetallation of Acetylenic Compounds

研究代表者

中 建介 (NAKA KENSUKE)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：70227718

研究成果の概要(和文)：これまで研究例のほとんどないヒ素化合物の機能探求を目的として、ホモ環状ヒ素化合物とアセチレン類とのラジカル的ビスメタル化反応による得られる高周期15族元素含有高分子および環状二量体付加物を用いた種々の金属錯体の合成を行ないその特性評価を行なった。その結果、有機ヒ素化合物はその炭素-ヒ素-炭素結合角が大きく変化できることが同族元素の窒素やリン化合物との大きな違いであることを明らかにし、これに由来する特徴ある光学特性を示す材料群の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The study of various metal complexes of organoarsenic polymers and cyclic compounds, which were prepared by radical bismetallation of cycloorganoarsines with acetylenic compounds, suggests that the flexibility of the bond angles at around the arsenic center is inherent property in organoarsenic compounds. This characteristic provides various unique optical properties of the present organoarsenic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：高分子合成

科研費の分科・細目：複合化学 ・ 高分子化学

キーワード：高分子合成、合成化学、金属錯体、典型元素、無機高分子

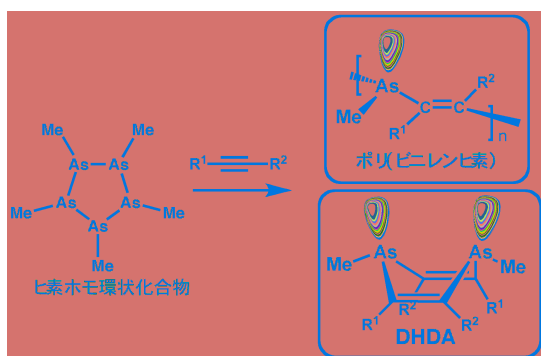
## 1. 研究開始当初の背景

新たな物性や機能を発現する材料への期待から典型元素を共役系に導入した、いわゆる典型元素含有共役系高分子はケイ素を中心として発展し、近年になってホウ素または15族元素であるリン含有共役系高分子が合成されるなど研究領域が大きく広がり始めている。このような背景の中、申請者は独自の典型元素化学を基盤とした新しい重合法による新規典型元素含有共役系高分子合成のブレークスルーとなる研究領域を創成し

たいと考えた。そこで、これまで反応性に関する研究例がほとんど知られていなかったヒ素ホモ環状化合物に着目し、これを用いた反応開発を行えばこれまで研究例がほとんどない有機ヒ素の化学を展開できるという動機により検討を重ねた結果、ヒ素ホモ環状化合物とアセチレン化合物とを溶液中、ラジカル反応を利用することで、ヒ素原子同士のホモリシス開裂を、光や熱などの外部刺激を与え続けることで進行させ、単独重合性の低いアセチレン化合物へのラジカル的ビスメ

タル化反応を基盤とした重合機構によりヒ素原子を主鎖に含む分子量1万以上のポリ(ビニレンヒ素)が合成できることを見出した(式1)(*J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6600-6603)。これは構造の明確な有機ヒ素ポリマーが得られた世界で初めての例である。

ヒ素と同族元素であるリンおよびアンチモンからなるホモ環状化合物の適用を検討したところそれぞれ相当するポリ(ビニレンホスフィン)(*Macromolecules*, 2007, 40, 4854-4858)およびポリ(ビニレンスチビン)(*Macromolecules*, 2006, 39, 8257-8262)の合成に成功し、本重合がヒ素以外のヘテロ元素含有高分子を合成する一般性があることを明らかにした。



式1 ヒ素ホモ環状化合物とアセチレン化合物とのラジカル反応によるポリ(ビニレンヒ素)および1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン(DHDA)の生成

また、高分子量体を得られなかったヒ素ホモ環状化合物と電子受容性の強い置換基を有するアセチレン化合物を用いた反応における主生成物の結晶化に成功し、これが環状二量体付加物である1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン(DHDA)であることを結晶構造解析により明らかにした(式1)。ここで得られた環状二量体付加物はヒ素配位子としての範疇だけでなく構造有機学的にも従来にない構造である(*Organometallics*, 2007, 26, 1827-1830)。そこでヒ素ホモ環状化合物を中心とした高周期15族元素からなるホモ環状化合物とアセチレン誘導体との反応と生成物の構造の詳細をさらに明らかにすることで、アセチレン類へのラジカルビスメタル化反応を基盤とした高周期15族元素化学の新しい研究領域の創成とともに、環状二量体付加物の電子・光物性および種々の遷移金属への配位や酸化還元等の反応性を検討することで14族や16族元素と比較してこれまで研究例がほとんどない高周期15族元素含有化合物の有用機能が探索できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究はヒ素を中心とした高周期15族元素からなるホモ環状化合物とアセチレン誘導体とのラジカルビスメタル化反応の詳

細を明らかにし、さらに高周期14族および16族元素からなるカテナ化合物に適用範囲の拡大を図ることで、独自に開発する典型元素化学を基盤とした新しい重合法によって新規典型元素含有共役系高分子合成のブレークスルーとなる研究領域の創成を目的とする。さらに、高周期15族元素含有高分子の熱・電子・光物性および種々の遷移金属への配位や酸化還元等の反応性を検討することで14族や16族元素と比較してこれまで研究例がほとんどない高周期15族元素含有高分子および化合物の有用機能探索を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) ヒ素ホモ環状化合物のラジカル反応による高分子および環状二量体付加物形成

ヒ素ホモ環状化合物とアセチレン誘導体とのラジカル反応によるポリ(ビニレンヒ素)生成反応条件の検討を、電子求引性置換基を中心に様々な置換基を有するアセチレン化合物を用い、反応温度、基質濃度などを変化させて得られる高分子成分に対する環状二量体付加物である1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン(DHDA)の生成比をサイズ排除クロマトグラフィーで評価した。

### (2) DHDAと遷移金属との錯体形成

ヒ素ホモ環状化合物とアセチレンジカルボン酸ジ-t-ブチルエステルとのラジカル反応により得られるDHDAを用いて白金(II)、金(I)およびイリジウム錯形成を行い、再結晶による精製後、錯体の構造はNMR、赤外吸収分光分析および質量分析、およびX線結晶解析装置により同定を行った。

### (3) 金属錯体の光学特性評価

得られた金属錯体の電子状態に関して紫外可視分光光度計を用いて評価するとともに、計算的アプローチも適用させて明らかにした。さらにその発光特性について検討し、機能性材料としての可能性を探索した。

### (4) ヒ素含有ポリイミドの合成

DHDAの反応性を検討する過程で、DHDA二酸無水物が生成することを見出し、これをモノマーとしてジアミンとの重合反応による新規ヒ素含有高分子の合成を検討した。

### (5) ポリ(ビニレンヒ素)と遷移金属との高分子錯体

ポリ(ビニレンヒ素)を用いてパラジウム(II)、白金(II)および金(I)などの遷移金属との高分子錯体の調製を検討した。錯形成は紫外可視分光光度計を用いて最大吸収波長に観測されるLigand to Ligand Charge Transfer(LLCT)吸収帯の存在または<sup>1</sup>H NMR測定におけるケミカルシフトの変化によって確認した。

### (6) 高分子金属錯体の光学特性評価

得られた高分子や高分子錯体に対して、発光や屈折率等の光学的性質など、これらのポ

リマーが有する種々の特性を詳細に検討し、機能性材料としての可能性を探求した。

#### (7) ラジカル的ビスメタル化反応の適用範囲拡大の検討

高周期 14 族からなるカテナ化合物である環状シランおよびオリゴシラン類とアセチレン化合物とのラジカル的ビスメタル化反応による高周期 14 族含有高分子の生成可能性を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) ヒ素ホモ環状化合物とアセチレンジカルボン酸ジ-*t*-ブチルエステルとのラジカル反応によるポリ(ビニレンヒ素)に対するヒ素含有二量体付加物であるDHDAの生成反応条件の検討を、反応温度等を変化させて検討した結果、これまでDHDAの収率が30%程度であったものが60%以上の収率でDHDAが合成できることを見出した。

#### (2) DHDA-白金(II)錯体の合成と光学特性

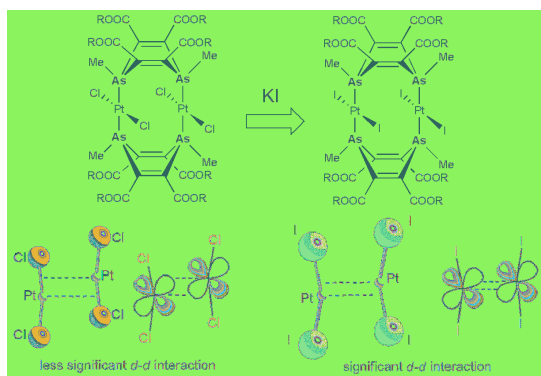


図1 ジクロロ白金(II)複核錯体の配位子交換による白金-白金相互作用の誘起

DHDAと塩化白金(II)を用いた錯体合成の検討を行ったところ、仕込み比を制御するだけでDHDAとジクロロ白金(II)の2:1錯体および2:2錯体が選択性良く結晶として単離することに成功した。ジクロロ白金(II)複核錯体(図1左)を配位子交換でジヨード白金(II)複核錯体(図1右)の合成に成功した。得られた錯体はいずれも白金-ヒ素間距離が通常のヒ素配位子の場合よりも短く、強い配位力を示すことがわかった。単結晶構造解析よりジクロロ白金(II)複核錯体では白金(II)のd軌道の重なりは見られないが、ジヨード白金(II)複核錯体では立体的要因により白金-白金間の距離が短くなり白金同士の軌道が重なることが示唆された。反発する軌道が重なっているにもかかわらず白金間距離は短くなり、またDHDAの二重結合長も短くなっていた。これは複核白金から二重結合へ電子が流れ込んでいることを示しており、白金-白金間の電子的相互作用が生じていることを示すものである。一般の白金複核錯体では軌道の重なりによって生じた二核の反結合

性軌道からの遷移に由来する吸収バンドが500 nm以下で見られるが、得られたジヨード白金(II)複核錯体では幅広い吸収が560 nm付近に認められた。DFT計算より、ジクロロ白金(II)複核錯体では白金のd軌道の重なりは見られないが、ジヨード白金(II)複核錯体ではヨウ素の立体障害により錯体の構造が変化し、それによって白金に $d_{xz}$ 軌道の相互作用が生じることが支持された(図1)。

#### (3) 室温で強く固体リン光発光する錯体の発見

DHDAを配位子として得られるジヨード白金(II)単核錯体の再結晶を塩化メチレン/メタノール溶媒系で-20℃で行うことで得られる結晶が室温で赤色に強くりん光発光することを見出した。発光の量子収率は54.2%、発光寿命は5.2 μsであることから燐光発光であることが確認された。重原子を導入した化合物はりん光発光特性が期待されるが、重原子は発光の消光剤となりえるため、発光量子収率低下の原因となるためこれまでヒ素-金属中心が発光に関与する例は知られていない。これは室温で強く固体発光するヒ素金属錯体の初めての例である。

#### (4) 発光 on-off スwitchingを示す特異なペイボルミネッセンスの発見

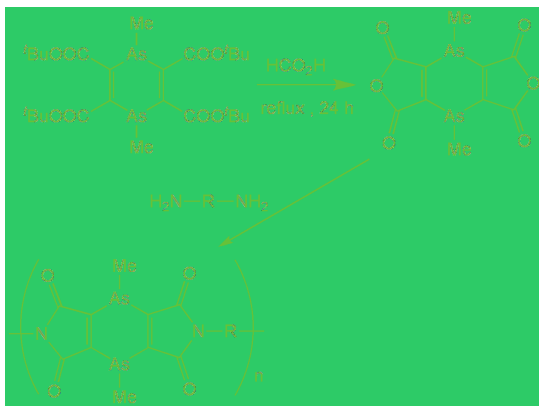
<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび単結晶X線構造解析の結果から、発光する結晶には再結晶時に使用した塩化メチレンが含まれていることが明らかとなった。そこで発光する結晶を80℃に加熱すると発光強度が著しく低下し、その<sup>1</sup>H-NMR測定より塩化メチレンの脱着を確認した。また、これに塩化メチレンの蒸気をさらしたところ発光強度が回復するというペイボルミネッセンスを発現することを発見した。溶媒蒸気の吸脱着による発光on-offスイッチングのサイクルを繰り返しても発光強度の減衰は見られなかった。さらに、アセトンやトルエンでも同様な発光on-offスイッチングを示すことがわかった。溶媒蒸気の吸脱着による発光波長変化を示すペイボルミネッセンス材料は報告されているが、塩化メチレンのような疎水的分子によって発光on-offスイッチングを示す報告例はなく、ここで得られたものはこれまでにない特異な材料であることがわかった。

#### (5) ヒ素含有ポリイミドの合成

ヒ素ホモ環状化合物とアセチレンジカルボン酸ジ-*t*-ブチルエステルとのラジカル反応により得られるDHDAにギ酸を加え、80℃で24 h加熱した後、ギ酸を減圧下で留去すると、黄色固体のジアルシニン酸無水物(DHDADA)が定量的に得られたことを<sup>1</sup>H NMR、FT-IRおよびX線結晶構造解析により確認した。通常加水分解される条件で酸無水物が得られたことになる。出発化合物であるDHDA塩化メチレン溶液の紫外可視吸収スペクトルでは、

その $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する吸収が270 nmに見られるのに対して、**DHDADA**のそれは315 nmに観測された。**DHDA**と**DHDADA**の結晶X線構造解析より、As=C=Cの角度が**DHDA**では121°であるのに対して、**DHDADA**のそれは132°に拡大し、ヒ素含有六員間骨格の平面性が**DHDA**よりも**DHDADA**のほうが増大したことが確認された。これらの結果は、平面性増大による芳香族安定化効果によって**DHDADA**が定量的に得られたことを示すものである。このことは、1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン骨格は柔軟であり、通常の舟形配座と平面構造の変換が容易であることを示唆している。

**DHDADA**と4,4'-(1,3-フェニレンジオキシ)ジアニリンの等モル量混合物のDMAc溶液を90 °Cで12 h加熱後、メタノールに対して再沈殿することでDMSOおよびDMFに可溶性黄色ポリマーが得られた。ポリイミド構造であることを<sup>1</sup>H NMRおよびFT-IRによって確認した(式2)。GPC測定より、得られたポリマーはポリスチレン換算で数平均分子量および重量平均分子量が23400および60300に相当することがわかった。DMAc溶液を60 °Cで12 h重合後のポリマー中には**DHDA**テトラカルボン酸ジイミド構造に加えてアミド構造が含まれていることが<sup>1</sup>H NMR測定よりわかったが、さらに重合時間を24 hにするとイミド構造のみのポリマーが得られた。また、室温での重合においてもイミド構造の生成が確認された。



式2 ジアルシニン酸無水物の合成とこれをモノマーとしたヒ素含有ポリイミド

#### (6) ポリ(ビニレンヒ素)と遷移金属との高分子錯体

ポリ(ビニレンヒ素)に対するPtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>の仕込み比(x=m/n)を変えてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、室温で攪拌することによりポリ(ビニレンヒ素)-ジクロロ白金(II)錯体を得た。錯形成はMLCT/LLCTに由来する310 nmの吸収が新たに現れたことにより確認した。また、錯体のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液は液体窒素温度で赤色に強く発光することがわかった。

ポリ(ビニレンヒ素)に対するPdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>の仕込み比(x=2/1)を変えてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、室温で攪拌することによりx=0.2および0.5のポリ(ビニレンヒ素)-ジクロロパラジウム(II)錯体を調製した。錯形成はMLCT/LLCTに由来する374 nmの吸収が新たに現れたことにより確認した。

これら錯体を用いたヘック反応は、基質に4-プロモアセトフェノン、ブチルアクリレート、溶媒にDMAcを用いて24 h、110 °Cの反応条件で行ったところ触媒機能があることを確認した。また空気下でも反応が進行することよりヒ素配位子は、酸素に対して安定であることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

1. Naka, K.; Arita, M.; Shimamoto, T.; Morisaki, Y.; Chujo, Y. Synthesis and low-temperature dehydrating imidation polymerization of 1,4-dihydro-1,4-diarsininetetracarboxylic acid dianhydride, *Polym. J.* 2011, 43, 358-363. (査読有)
2. “1,4-Dihydro-1,4-diarsinine-Bridged Dinuclear *trans*-Dihaloplatinum(II) Complexes: Synthesis and Controlled Pt-Pt Interaction by Halogen Substitution Induced Conformational Change”, Arita, M.; Naka, K.; Shimamoto, T.; Yumura, T.; Nakahashi, A.; Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Organometallics* 2010, 29, 4992-5003. (査読有)
3. “Synthesis of poly(vinylene-arsine)s-stabilized silver nanoparticles”, Naka, K.; Nakahashi, A.; Bravo, M.; Chujo, Y. *Appl. Organomet. Chem.* 2010, 24(8), 573-575. (査読有)
4. “Synthesis and Characterization of Stereoisomers of 1,4-Dihydro-1,4-diarsinines”, Arita, M.; Naka, K.; Morisaki, Y.; Nakahashi, A.; Chujo, Y. *Organometallic* 2009, 28(20), 6109-6113. (査読有)
5. “Coordination ability of poly(vinylene-arsine)s towards transition metal ions”, Nakahashi, A.; Bravo, M.; Naka, K.; Chujo, Y., *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009, 184, 012021. (査読有)
6. “Effects of Diphenyl Dichalcogenides on the Radical Polymerization of Diethynyl Disulfide Derivative”, Nakahashi, A.; Miyoshi, E.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2009, 1-12. (査読有)
7. “Synthesis of Block Copolymers with a Pentasilane Core”, Morisaki, Y.; Otaka, H.; Naka, K.; Chujo, Y., *Macromol. Rapid Comm.* 2009, 30(11), 948-953. (査読有)
8. “Synthesis of Helical Polymers with a Pentasilane Core”, Morisaki, Y.; Otaka, H.; Nagai, A.; Naka, K.; Chujo, Y., *Chem. Let.* 2009, 38(5),

498-499. (査読有)

[学会発表] (計17件)

1. 加藤拓路・中 建介、ヒ素含有配位子-白金(II)錯体の溶媒蒸気及び温度による固体発光制御、第60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、グランキューブ大阪、大阪
2. 阿部剛士・加藤拓路・中 建介、ポリ(ビニレンヒ素)-Pd(II)錯体の合成とその触媒機能、第60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、グランキューブ大阪、大阪
3. 阿部剛士・中 建介、ポリ(ビニレンヒ素)-白金(II)錯体の合成とその光学特性、日本化学会第91春季年会、平成23年3月26日、神奈川大学横浜キャンパス、横浜
4. 加藤拓路・中 建介、ヒ素含有配位子-白金(II)錯体のバイボクロミズムと温度応答性、日本化学会第91春季年会、平成23年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス、横浜
5. T. Kato, K. Naka, Optical properties of 1,4-dihydro-1,4-diarsinine-bridged dihaloplatinum(II) complexes, Pacificchem 2010, December 19, 2010, Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA
6. K. Naka, Synthesis and properties of organoarsenic polymers via bismetallation of acetylenic compounds, Pacificchem 2010, December 18, 2010, Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA. (招待講演)
7. 嶋本達男・加藤拓路・中 建介・有田 学、森崎泰弘・中條善樹、1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンテトラカルボン酸二酸無水物の合成と低温脱水イミド化重合、第59回高分子討論会、2010年9月17日、北海道大学、札幌
8. 加藤拓路・中 建介、ヒ素含有配位子-白金錯体の溶媒分子吸脱着による固体発光制御、第59回高分子討論会、2010年9月15日、北海道大学、札幌
9. 加藤拓路・中 建介、ヒ素含有二座配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその固体発光挙動、第56回高分子研究発表会【神戸】、2010年7月16日兵庫県民会館、神戸
10. 嶋本達男・中 建介・有田 学・森崎泰弘・中條善樹、1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン酸無水物の低温脱水イミド化重合、第59回高分子学会年次大会、2010年5月26日、パシフィコ横浜、横浜
11. 加藤拓路・中 建介、ヒ素含有環状二座配位子-白金錯体の溶媒分子吸着による固体発光制御、第59回高分子学会年次大会、2010年5月27日、パシフィコ横浜、横浜
12. 加藤拓路・中 建介・有田 学・森崎 泰弘・中條 善樹、ヒ素含有環状二座配位子-白金錯体の固体発光挙動、日本化学会第90春季年会、2010年3月28日、近畿大学本部キャンパス、大阪

13. 嶋本達男・中 建介・有田 学・森崎泰弘・中條 善樹、1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニン酸無水物を用いたヒ素含有ポリイミドの合成、第58回高分子討論会、2009年9月18日熊本大学黒髪キャンパス、熊本
14. 嶋本達男・中 建介・有田 学・森崎泰弘・中條善樹、ジアルシニン酸無水物の合成とその反応性、第58回高分子学会年次大会、2009年5月29日、神戸国際会議場、神戸
15. K. Naka, "Synthesis of Rigid Organic-Inorganic Hybrid Frameworks for Optical and Biomedical Application", U.S.-Japan Joint Workshop on Future Trends in Organic-Inorganic Nanocomposite Hybrid Materials NANO HYBRIDS 2009, Daicel Chemical Industries, Ltd., Himeji, Japan, May 15 (2009), (招待講演)
16. 嶋本達男・中 建介・有田 学・森崎泰弘・中條善樹、ヒ素含有二座配位子を用いた選択的白金単核および複核錯体の合成機構、日本化学会第89回春季年会、2009年3月27日日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉
17. K. Naka, "Organic-Inorganic Hybrid Polymers Derived from Homocyclic Compounds of Group 15 Elements", IUMRS-ICA 2008, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, Dec 9 (2008), (招待講演)

[図書] (計1件)

1. 中 建介・中條善樹、シーエムシー出版、ヘテロ元素の特徴を活かした新機能材料、有機ヒ素機能材料、2010年、194-206.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中 建介 (NAKA KENSUKE)

京都市芸繊維大学・工芸科学研究科・教授  
研究者番号：70227718

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：