

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22655031

研究課題名（和文）未踏炭素同素体ポリインの有機金属化学的手法による重合法の開発とその物性評価

研究課題名（英文）Development of polymerization methods for novel polyynes based on organometallic chemistry

研究代表者

坂本 健吉（SAKAMOTO KENKICHI）

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：50187035

研究成果の概要（和文）：ポリインは多数のアセチレン単位が繋がった直線状高分子であり、炭素の同素体として興味深い。その化学合成は達成されていない。本研究ではクロスカップリング重合によりポリインを与えるモノマーとしてハロゲン化金属アセチリドや、その等価体であるシクロプロペノンケタール誘導体、シクロプロペノンジチアケタール誘導体、N-ヘテロ環状カルベンとアセチレンの付加体などを合成し、その反応性について検討した。

研究成果の概要（英文）：Polyynes are an allotrope of carbon consists of alternating single and triple C-C bonds. Although the polymer is interesting because of its potential applicability for functional materials, chemical synthetic method of the polymer has not been established. In this study, halogenated metal acetylide and its equivalents, cyclopropenone ketals, cyclopropenone dithioketals, and adducts of halogenated metal acetylide with N-heterocyclic carbene, are synthesized as promising monomers of polyynes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ポリイン・カルビン・クロスカップリング重合・アセチレン等価体・N-ヘテロカルベン

1. 研究開始当初の背景

本研究の標的物質であるポリインは sp 混成炭素からなるポリマーであり、 sp^3 混成炭素のダイヤモンド、 sp^2 混成炭素のグラファイトに並ぶ重要な炭素の同素体である。近年のフラーレンやナノチューブ、あるいは単層グラファイト（グラフェン）の発見は科学界全体に大きなインパクトを与えたが、これらは全て sp^2 混成炭素からなる同

素体である。これらの sp^2 炭素同素体群と比較しても、ポリインは混成自体が異なっており、きわめてユニークな物性を示す可能性がある。しかし、その化学的手法による合成法は確立していない。これまでも、ポリテトラフルオロエチレンの電気分解など多くの試みが行われているが、いずれも単離には至っていない。最近、両末端に高い置換基を導入して安定化を図ったポリ

インオリゴマーが合成されているが、単離可能な炭素鎖長には限界があり、炭素数 20~24 個を超えると重合分解してしまう。ポリイン合成上の最大の問題点は、分子間の高い反応性（重合性）にある。

2. 研究の目的

有機金属化学的手法、すなわちクロスカップリング反応を用いたポリインの合成法を開発する。

3. 研究の方法

クロスカップリング重合によりポリインを与えるモノマーとしてハロゲン化金属アセチリドを用い、その重合反応を検討する。また、ポリインはそれ自体が不安定で重合する可能性があるため、化学的に保護したポリインを合成しておき、適当な環境下で脱保護によりポリインを発生させる手法も合わせて検討する。この手法に用いるため、ハロゲン化金属アセチリドの等価体であるシクロプロペノンケタール誘導体、シクロプロペンジチアケタール誘導体、N-ヘテロ環状カルベンとアセチレンの付加体などを合成し、その重合反応を検討する。

4. 研究成果

(1) 代表的なハロゲン化金属アセチリドであるクロロリチオアセチレンの効率的で安価な合成法を開発した。すなわち、ジエチルエーテル中、 -78°C の反応条件でトリクロロエチレンと2当量の n-ブチルリチウムの反応により、この化合物が定量的に得られることを見出した。この化合物に各種の遷移金属触媒（パラジウム錯体、ニッケル錯体、白金錯体、鉄錯体など）を加えたところ、白金錯体を用いた場合に、黒色の不溶物が得られた。赤外吸収スペクトル解析などを行ったところ、この不溶物中にポリインが含まれていることが示唆された。詳細については、今後の検討課題である。

(2) いくつかのシリル基、スタンニル基、ボリル基、有機亜鉛基などが置換したシクロプロペノンケタール誘導体の合成に成功した。しかし、クロスカップリング重合でこれらの誘導体と対となるハロゲン置換体の合成は困難であることが判明し、現在に至るまで成功していない。

(3) ジチオケタールを保護基とする新規なオリゴマー、2,3-(ビストリメチルシリル)シクロプロペンチオンの合成に成功し、その反応性についても検討した。この化合物の重合体は得られなかったが、開環をとまなうシリル基の転位反応が起こり、新規な集積型二重結合を有する化合物、3,3-ビストリメチルシリル)プロパ-1,2-ジエン-1-チオン誘導体が定量的に得られた。

(4) シクロプロペノンの新たな等価体として N-ヘテロ環状カルベン (NHC) とアセチレンのシクロプロペン型付加体を合成し、その安定性を検討した。アセチレンとの付加反応性をしめす NHC として最近報告されたアミド型のカルベンとトリメチルシリル (クロロ) アセチレンとを反応させたところ、1:1 付加体を得られた。しかしながら、この場合もアレン型の化合物への転位が起こり、目的とするシクロプロペン誘導体は得られなかった。しかし、このアレン型誘導体は末端にシリル基とクロロ基を有しており、一種のカルベノイドであったため、そのカルベンへの変換を行った。この化合物にフッ化物イオンを作用させたところ脱クロロシリル化反応が起こり、アレニリデンカルベンの生成が確認された。このアレニリデンカルベンは拡張型 N-ヘテロ環状カルベンと見なすことが可能であるが、カルベン部位は sp 混成をとっており、通常 NHC が sp² 混成であるのとは対照的である。この拡張型 NHC は新規な金属配位子として応用が可能であり、さらに研究を続けている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Yuki Morita, Naoto Nagaya, Yuji Shibata, Eunsang Kwon, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Mitsuo Kira, and Kenkichi Sakamoto, "Nanocrystallization of Oligosilanes by a Reprecipitation Method: Easy Fabrication of H-Aggregates of Linear-Chain Oligosilane Molecules", Chem. Commun., 2315-2317 (2011). DOI: 10.1039/c0cc03949g (査読あり)

[学会発表] (計 26 件)

- (1) 日本化学会第 93 春季年会、前川彰彦・坂本健吉、「環状オリゴ(ジメチレン-シリレン)類の合成と反応」、2013 年 3 月 22 日~25 日(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)
- (2) 日本化学会第 93 春季年会、渡辺貴大・坂本健吉、「キノン縮環型シロールの合成、物性、および反応性」、2013 年 3 月 22 日~25 日(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)
- (3) 日本化学会第 93 春季年会、渡辺祥弘・坂本健吉「N-ヘテロ環状カルベンと各種アセチレンの反応」、2013 年 3 月 22 日~25 日(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)
- (4) 日本化学会第 93 春季年会、山田和真・坂本健吉、「ビシレタンの合成と反応」、2013 年 3 月 22 日~25 日(立命館大学びわこ・

- くさつキャンパス)
- (5) 有機典型元素化学討論会、山田和真・坂本健吉「シレタン誘導体の合成と反応」2012年12月6日-8日(いわて県民情報交流センター、盛岡)
 - (6) 第4回アジアケイ素化学シンポジウム、坂本健吉・常盤真美・喜田健司、「Synthesis and Photophysical Properties of α,ω -Diaryloligosilanes: The Change of the Electronic Character of Charge-Transfer Excited State」、2012年10月21日-24日(つくば国際会議場)
 - (7) 第23回基礎有機化学討論会、渡辺貴大・坂本健吉「キノン縮環型シロール誘導体の合成、物性、および反応性」、2012年9月19日~21日(京都テルサ)
 - (8) 日本化学会第92春季年会、常盤真美・喜田健司・坂本健吉、「カルボキシルフェニル基を導入したオリゴシランの合成と光物性」、2012年3月25日-28日(慶応義塾大学日吉キャンパス)
 - (9) 日本化学会第92春季年会、喜田健司・坂本健吉、「プッシュプル型置換基をもつ長鎖オリゴシランの合成と光物性」、2012年3月25日-28日(慶応義塾大学日吉キャンパス)
 - (10) 日本化学会第92春季年会、渡辺貴大・河部千香・坂本健吉、「キノン縮環シロールにおけるカチオンの1,4-シリル転移反応」、2012年3月25日-28日(慶応義塾大学日吉キャンパス)
 - (11) 第15回ケイ素化学シンポジウム、喜田健司・常盤真美・坂本健吉、「各種のアリーール基を導入した長鎖オリゴシランの合成と光物性」、2011年10月21日-22日(シーパル須磨、神戸市須磨区)
 - (12) 第15回ケイ素化学シンポジウム、渡辺祥弘・坂本健吉、「3,3'-ジシリル-1,1'-ビスクロプロペノンケタールの合成」、2011年10月21日-22日(シーパル須磨、神戸市須磨区)
 - (13) 第15回ケイ素化学シンポジウム、渡辺貴大・河部千香・山中直人・坂本健吉、「ヒポスドール酸類似骨格を有するキノン縮環型シロールの合成と物性」、2011年10月21日-22日(シーパル須磨、神戸市須磨区)
 - (14) 第21回基礎有機化学討論会、喜田健司・坂本健吉、「電子供与基および電子吸引基を導入した長鎖オリゴシランの分子内電荷移動状態」、2011年9月21日-23日(つくば国際会議場)
 - (15) 第21回基礎有機化学討論会、渡辺貴大・河部千香・山中直人・坂本健吉、「カバの「汗」に含まれるヒポスドール酸のケイ素類縁体の合成と物性」、2011年9月21日-23日(つくば国際会議場)
 - (16) 第21回基礎有機化学討論会、渡辺祥弘・坂本健吉、「シクロプロペノンケタール誘導体の合成と反応」、2011年9月21日-23日(つくば国際会議場)
 - (17) 第16回ケイ素化学国際会議、坂本健吉、森田悠紀、柴田悠司、永谷直人、吉良満夫、「Fabrication of H-Aggregates of Linear Oligosilanes by a Reprecipitation Method」、2011年8月14日-20日(マクマスター大学、カナダ、ハミルトン)
 - (18) 2010環太平洋国際化学会議、坂本健吉、森田悠紀・柴田悠司・喜田健司、「Formation of H-aggregates of oligosilanes nanocrystallized by a reprecipitation method」、2010年12月18日、(Hilton Hawaiian Village、米国ハワイ州ワイキキ)
 - (19) 2010環太平洋国際化学会議、喜田健司、柴田悠司・森田悠紀・坂本健吉、「Preparation and photophysical properties of oligosilanes with various aromatic substituents」、2010年12月18日(Hawaii Convention Center、米国ハワイ州ワイキキ)
 - (20) 2010環太平洋国際化学会議、森田悠紀・坂本健吉、「Fabrication and properties of oligosilane nanocrystals including aromatic compounds: The first observation of exciplex-like emission of oligosilanes with aromatic compounds」、2010年12月18日、(Hawaii Convention Center、米国ハワイ州ワイキキ)
 - (21) 第14回ケイ素化学協会シンポジウム、森田悠紀・柴田悠司・坂本健吉、「芳香族分子を含んだオリゴシランナノ結晶の作成およびエキシプレックス型発光の観測」、2010年11月19日-20日(湯河原)
 - (22) 第14回ケイ素化学協会シンポジウム、喜田健司・柴田悠司・坂本健吉、「芳香族置換基を導入したオリゴシランの光物性」、2010年11月19日-20日(湯河原)
 - (23) 第14回ケイ素化学協会シンポジウム、山中直人・河部千香・坂本健吉、「シロール縮環型キノンの合成と物性」、2010年11月19日-20日(湯河原)
 - (24) 複素環化学討論会、山中直人・河部千香・坂本健吉、「キノン縮環型シロールおよびビスシロールの合成と物性」、2010年10月14日-16日(仙台市民会館)
 - (25) 基礎有機化学討論会、森田悠紀、坂本健吉、他6名、オリゴシランナノ結晶の構造および光物性 2010年9月9日(名古屋大学)
 - (26) 基礎有機化学討論会、喜田健司・柴田悠司・坂本健吉、「電子供与性置換基を導入したオリゴシランの二重蛍光」2010年9月9日(名古屋大学)

〔その他〕

ホームページ等：

静岡大学：<http://www.shizuoka.ac.jp>

静岡大学大学院理学研究科：

<http://www.sci.shizuoka.ac.jp>

静岡大学大学院理学研究科化学専攻：

http://www.sci.shizuoka.ac.jp/dep_study/chem

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 健吉 (SAKAMOTO KENKICHI)

静岡大学・理学部化学科・教授

研究者番号：50187035

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし