

様 式 C - 7 - 1

平成 25 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 新学術領域研究（研究領域提案型） 4. 研究期間 平成 25 年度～平成 26 年度
5. 課題番号

2	5	1	0	2	5	3	1
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 ゲルマン - アセチレン元素ブロックからなる有機 - 無機ハイブリッド高分子の創出

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
6 0 1 5 2 5 9 2	カキウチ キヨミ 垣内 喜代三	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

<p>本研究では、炭素・ケイ素と同族の高周期典型元素であるゲルマニウム (Ge) に着目し、Ge - Ge間にアセチレンユニットを挿入したこれまでに全く例のない新規なゲルマン - アセチレン元素ブロック環状化合物「ゲルマペリサイクリン」を合成し、その機能評価を行った。</p> <p>(1)ゲルマ[n]ペリサイクリンの合成と結晶構造解析：アニオンカップリングを用いることで、1段階にてゲルマ[4]-、[6]-、並びに[8]ペリサイクリンの世界初の合成を達成した。得られたゲルマペリサイクリン類は全てX線結晶構造解析によって確認され、ゲルマ[4]ペリサイクリン是对称性の良い平面環状骨格を有していた。その頂点の角度(\angle C - Ge - C)は104°とほかのゲルマペリサイクリン(109°)と比べて非常に小さくなっていることから、環状構造に大きな歪みがかかっていることが示唆された。また、ゲルマ[8]ペリサイクリンでは分子内芳香環同士のπ-π相互作用が示差された。</p> <p>(2) ゲルマ[n]ペリサイクリンの物性評価：紫外可視吸収スペクトルでは、イソプロピル基を有する基質ではペリサイクリン環に由来するとみられる220nm付近に吸収が見られたのに対し、フェニル基を有する基質は260nm付近に吸収を示した。また、イソプロピル基を持つ基質では、単量体と[8]ペリサイクリンとの間では長波長シフトが観測された。蛍光発光スペクトルにおいて、[8]ペリサイクリンが288nmと318nmに特異な発光極大を示した。X線結晶構造解析の結果から、分子内での芳香環同士のπ-πスタッキングに起因するものと考えられる。DFT計算の結果、HOMO-LUMOギャップはゲルマ[4]ペリサイクリンが最も小さく、ゲルマ[6]ペリサイクリンが最も大きいことを見積もられ、サイクリックボルタンメトリーでの結果との一致が見られた。</p>

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(1 / 4)

10. キーワード

- | | | | |
|-------------|-------------|------------|-----------|
| (1) 構造・機能材料 | (2) 複合材料・物性 | (3) 有機合成化学 | (4) 高分子合成 |
| (5) 計算化学 | (6) | (7) | (8) |

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

当初目標に挙げていた段階的経路による選択的合成には着手できていないが、未解明分子の性質を速やかに調査する必要性から、短段階合成法を駆使した合成的供給を最優先とすることで、全くの未知であった新規化合物ゲルマペリサイクリン類を世界に先駆けて合成し、その物性をいち早く明らかにすることができた。今後、段階的経路を経た選択的合成に着手し、合成法の最適化を行う。拡張ペリサイクリンについては当初予定していた銅触媒的なカップリングがうまくいかなかった。そのため別法による合成を検討しており、現在までに良好な結果が得られている。また、ゲルマペリサイクリンの高分子化に向けたユニットの合成も順調に進んでいる。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

今後はゲルマペリサイクリン類の段階合成法による収率の構造、および1段階法では得られない[5]ペリサイクリンの合成に着手する。併せて、これら分子の環状骨格が物性にどう影響するかを調査するため、鎖状分子、並びに高分子類も合成し、物性の比較を行う。拡張ペリサイクリンについては合成を継続して行い、物性の比較を行う。

13.研究発表(平成25年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(1)件 うち査読付論文 計(1)件

著者名		論文標題			
Hiroki Tanimoto, Tomohiko Nagao, Yasuhiro Nishiyama, Tsumoru Morimoto, Fumiyasu Iseda, Yuko Nagato, Toshimasa Suzuka, Ken Tsutsumi, Kiyomi Kakiuchi		Synthesis and characterization of germa[n]pericyclines			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
Dalton Transactions	有	43	2014	8338-8343	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/c4dt00574k					

(学会発表) 計(2)件 うち招待講演 計(0)件

発表者名		発表標題	
長尾友彦, 谷本裕樹, 西山靖浩, 森本積, 垣内喜代三		ゲルマペリサイクリンの合成とその物性に関する研究	
学会等名	発表年月日	発表場所	
第3回CSJ化学フェスタ2013	2013年10月21日~2013年10月23日	タワーホール船堀(東京都江戸川区)	

発表者名		発表標題	
長尾友彦, 谷本裕樹, 西山靖浩, 森本積, 垣内喜代三		ゲルマン アセチレンからなるゲルマ[n]ペリサイクリンの合成と性質	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会第94春季年会	2014年03月27日~2014年03月30日	名古屋大学・東山キャンパス(愛知県名古屋市)	

〔図書〕計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	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

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

15. 備考

--