

## 平成 27 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 27 年度～平成 28 年度
5. 課題番号 

1	5	H	0	0	7	5	0
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 ゲルマニウム アセチレンからなる拡張共役環状元素ブロック高分子の創出

## 7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 5 8 1 3 3 1	タニモト ヒロキ 谷本 裕樹	物質創成科学研究科	助教

## 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

d軌道による光学特性が期待される14族後周期典型元素ゲルマニウム(Ge)と共役アルキンからなる新規分子の合成を行った。本年度は拡張型分子の基本型となるブタジインで構成される拡張型ゲルマペリサイクリンの合成と解析を中心に研究を推進した。

ブタジインのジアニオンを用いることで、目的とするブタジイン拡張型ゲルマ[4]～[8]ペリサイクリンを、世界で初めて合成することに成功した。その構造を単結晶X線結晶構造解析によって明らかにし、これまでのペリサイクリンと比べて巨大化しているにも関わらず、よりひずみが強くなっている様子が示唆された。なお、拡張[5],[6],[8]について、これまでに合成報告のある全拡張ペリサイクリンを通じて初のX線結晶解析となる。

得られた分子の分光学的解析を行ったところ、UV吸収、蛍光発光とも、これまでの非拡張ペリサイクリンとは大きく異なることが明らかとなった。UV吸収スペクトルでは非拡張型と比べきわめて大きなモル吸光係数と多くの吸収帯を示し、蛍光発光については時間変化で発光性を示すという特異な物性を示した。この予期しない現象については本年度も継続して解析と考察を行う予定である。これら新たな物性について分子軌道計算を行ったところ、構造上の外観はこれまでの非拡張型とさほど大きく変わっていないにもかかわらず、分子軌道の広がり方がこれまでの分子とは大きく異なっていることが示唆された。このことから、環を構成するユニットが、これらペリサイクリン分子の光学的物性に大きな影響を与えることが明らかとなり、今後の機能性ペリサイクリン材料の創成における重要な知見が得られた。

## 10. キーワード

- |            |             |               |          |
|------------|-------------|---------------|----------|
| (1) ゲルマニウム | (2) ペリサイクリン | (3) 元素ブロック高分子 | (4) 発光材料 |
| (5) 有機合成化学 | (6) 構造有機化学  | (7)           | (8)      |

## 11. 現在までの進捗状況

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

研究計画にある分子のうち、ブタジイン型拡張分子の研究はほぼ完了しており、もう一つの芳香環挿入型ゲルマペリサイクリンについても合成のめどがかなりたてられている。今後、より効率的な合成法と単離生成法が確立できれば速やかに本分子の機能解析に取り掛かることができ、年度内の目標としては十分に達成できていると考えている。

## 12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

「芳香環挿入型拡張ゲルマペリサイクリン」の合成を進め、ペリサイクリンの高分子化にあたって必要とするユニットの挿入が、分子物性にどれだけの影響を与えるのかを明らかにする。その後は挿入する芳香環の置換基を変更し、ゲルマペリサイクリンのポリマー化の足掛かりの導入並びに合成を進める。

また、ゲルマペリサイクリンは分子空孔内へのイオン包接能が期待できる。そこで高分子化した際のイオン吸着材料としての展開を目指し、これらについて、合成した拡張型分子だけでなくこれまでに合成したゲルマペリサイクリンと合わせてその包接能を明らかにしていく。

## 13. 研究発表(平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(4)件/うち査読付論文 計(4)件/うち国際共著論文 計(0)件/うちオープンアクセス 計(0)件

著者名		論文標題				
Hiroki Tanimoto, Tomohiko Nagao, Taro Fujiwara, Yasuhiro Nishiyama, Tsumoru Morimoto, Toshimasa Suzuka, Ken Tsutsumi, Kiyomi Kakiuchi		Stepwise Synthesis and Characterization of Germa[4], [5], [8], and [10]pericyclines				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Dalton Transactions	有	44	2015	11811-11818	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C5DT01411E						
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						

著者名		論文標題				
Hiroki Tanimoto, Tomohiko Nagao, Taro Fujiwara, Takahiro Kakuta, Kazuo Tanaka, Yoshiki Chujo, Kiyomi Kakiuchi		Fluorescent and Phosphorescent Study of Germanium-Acetylene Polymers and Germa[N]pericyclines				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Polymer Chemistry	有	6	2015	7495-7499	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C5PY01255D						
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						

著者名		論文標題				
Hiroki Tanimoto, Keiichi Yokoyama, Yusuke Mizutani, Takashi Shitaoka, Tsumoru Morimoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi		Synthesis of -substituted enoximes with nucleophiles via nitrosoallenes				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
The Journal of Organic Chemistry	有	81	2016	559-574	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1021/acs.joc.5b02364						
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						

(課題番号: 15H00750)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

著者名		論文標題				
Tsumoru Morimoto, Tetsuji Fujii, Kota Miyoshi, Gouki Makado, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi		Accessible protocol for asymmetric hydroformylation of vinylarenes using formaldehyde				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Organic & Biomolecular Chemistry	有	13	2015	4632-4636	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1039/C5OB00378D						
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						

(学会発表) 計(2)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(1)件

発表者名		発表標題	
Hiroki Tanimoto, Tomohiko Nagao, Taro, Fujiwara, Kazuo Tanaka, Takahiro Kakuta, Yoshiki Chujo, Kiyomi Kakiuchi		Synthesis and optical properties of cyclic and acyclic poly(germylene-ethynylene) materials	
学会等名	発表年月日	発表場所	
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2015 (国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu, HI, United States	

発表者名		発表標題	
森淳太, 藤原太郎, 谷本裕樹, 垣内喜代三		拡張型ゲルマペリサイクリンの合成研究	
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)	

(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. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

## 16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究: -

17. 備考

