

末端ジアセチレンを持つベンゼン誘導体の合成と固相重合

(北大理¹・北大院総化²・北大院理³) ○家常 太暉¹・堤 麻理子²・雨夜 弘樹²・佐田 和己^{2,3}

Synthesis and solid-state polymerizations of the benzene derivatives with terminal diacetylenes (¹Sch. of Sci., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., ³Fac. of Sci., Hokkaido Univ.) ○Taiki Ietsune,¹ Mariko Tsutsumi,² Hiroki Amaya,² Kazuki Sada^{2,3}

The diacetylene compounds have the small number of hydrogen atoms with respect to the carbon atoms in the slender structure and the high reactivity. Due to these characteristics, they are expected as useful sub-structures for producing carbon-rich compounds and conductive polymers by topochemical polymerizations.

In this study, we synthesized 1,3,5-tris(buta-1,3-diynyl)benzene (**1,3,5-TBDYB**) having three terminal diacetylenes as a new monomer and investigated the polymerization in the solid-state. Heating in the solid phase or under high pressure in a diamond anvil cell yielded irreversibly insoluble black solid. The polymerization proceeded easily at 50°C or higher temperature, and the formation of polydiacetylene was confirmed by the change of IR spectrum. The powder XRD measurement suggested that the solid was amorphous, indicating that no topochemical polymerization occur. In the high pressure experiments, the polymerization occurred in carbon tetrachloride solution at 0.3 GPa or higher, and IR spectrum of the product at 2.2 GPa was similar to that of the heated product.

Keywords : solid-state polymerization, high pressure, polydiacetylene, diacetylene

ジアセチレン基は、分子の細長さと構造中の炭素原子に対する水素原子の少なさ、反応性の高さという特性を持つ。その特性から、直線構造を持つ炭素豊富な化合物の作製のための部分構造や、トポケミカル重合などを利用し導電性高分子を合成するための原料として様々な応用が期待される。

本研究では始めにモノマーとして末端ジアセチレンを3本持つ1,3,5-tris(buta-1,3-diynyl)benzene (**1,3,5-TBDYB**)を合成した。このモノマーは固相での加熱および溶液中のダイヤモンドアンビルセルによる加圧によりいずれも不可逆的に不溶性の黒い物質となった。加熱では50°C以上で容易に重合が進行し、IRスペクトルの変化 (Fig 1) よりポリジアセチレンが生成していると考えられたものの、XRD測定ではモノマーの回折が消失したためトポケミカル重合ではないことが示唆された。加圧では四塩化炭素溶液としたところ、0.3 GPa以上で重合が起こり、最終的に2.2 GPaでは加熱生成物に類似したIRスペクトルを示した。

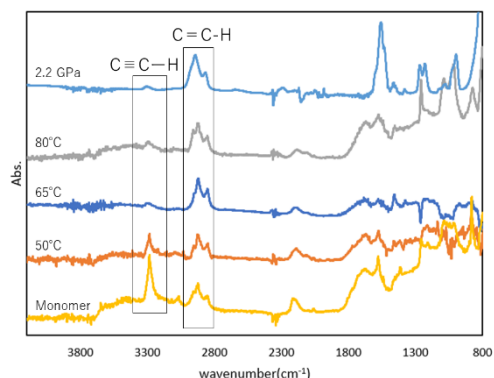
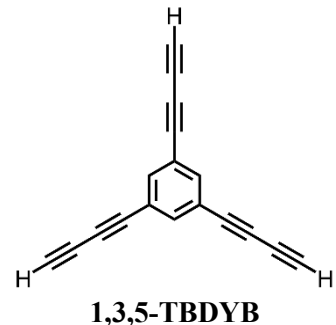


Fig 1. IR spectra of products.