

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655042

研究課題名(和文) カテコラート金属錯体を組み込んだ安定な芳香族ジカチオン種の生成と構造に関する研究

研究課題名(英文) Generation and Structure of Stable Aromatic Dications Incorporating Catecolate Metal Complexes

研究代表者

戸部 義人 (Tobe, Yoshito)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60127264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：カテコラート金属錯体を組み込むことにより安定な芳香族カチオン種を生成することを目的として研究を行った。12π系のデヒドロベンゾ[12]アヌレン骨格をもつ白金錯体は非常に安定で、その二電子酸化で得られるジカチオン種も十分に安定であった。8π電子系のジベンゾシクロオクタテトラエン骨格をもつカテコラート白金錯体およびそのジカチオン種も同様に安定であった。このように、遷移金属カテコール錯体を用いることで、従来は生成が困難であった芳香族ジカチオン種が比較的容易に生成できることがわかった。しかし、4π系のビフェニレン白金錯体は取り扱いが困難であり、本法の適用限界があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to generate stable dicationic species of aromatic compounds by incorporating platinum catechol complex moieties in the molecules. The platinum catechol complex with 12- π system consisting of a dehydrobenzo[12]annulene core turned out to be stable as well as its dicationic species generated by two-electron oxidation. Similarly, the complex with an 8- π system as well as its dication with a 6- π system having a dibenzocyclooctatetraene core were also stable. These results indicate that the present method is useful to stabilize aromatic dicationic species which are otherwise difficult to generate. However, the catecolate metal complex with a biphenylene core was not isolated because of its instability, showing a limitation of this method.

研究分野：化学

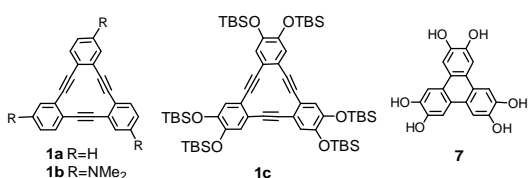
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：カテコラート白金錯体 芳香族化合物 ジカチオン 芳香族性 酸化還元電位 混合原子価

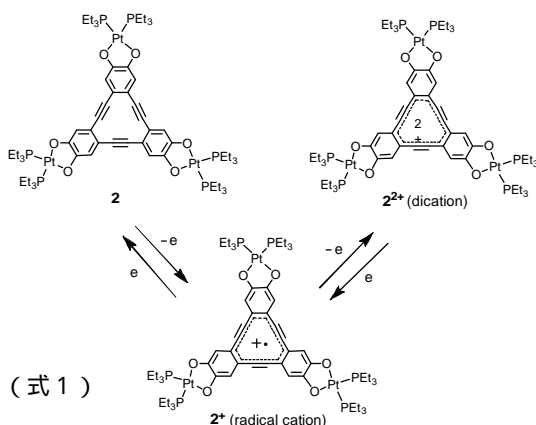
1. 研究開始当初の背景

近年、共役π電子系化合物の光電子機能材料への応用に関連して、さらに新たな共役π電子系の創出が求められている。その研究の中心は安定な中性の芳香族化合物に限られており、電荷をもった芳香族化学種は速度論的不安定性のため機能性物質への応用は考慮されてこなかった。我々は、アセチレンを含むパイ骨格とベンゼン環の縮合により平面構造と速度論的安定性を保持したデヒドロベンゾ[12]アヌレン(DBA) **1a** に着目し、それを基本骨格とする新しいパイ共役系の電子状態の制御に関する研究を行ってきた(図1)。しかし、たとえば **1a** のドナー置換体 **1b** のサイクリックボルタンメトリー(CV)における酸化還元は非可逆であり、安定な11系ラジカルカチオンや10系ジカチオン種の生成ならびにその芳香族性の検証を行うことはできなかった。これは **1b** のHOMOのエネルギー準位が低く容易に酸化を受けなためであり、カチオン種を発生させるにはより適切な化学修飾が必要であると考えられた。

(図1)



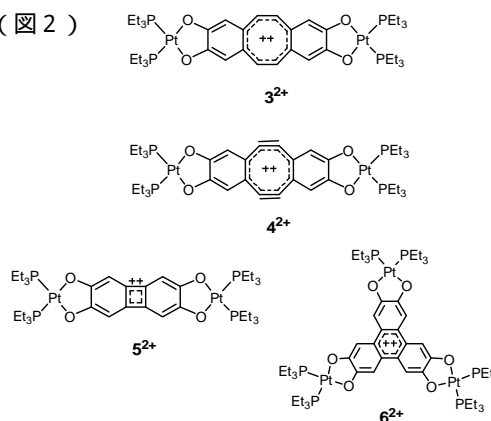
一方、金属カテコラート錯体はセミキノネトを経たキノンへの二段階の一電子酸化を容易に受けることが知られている。そのため、DBAの三つのベンゼン環を金属カテコラートへと置換した白金錯体2のような三核錯体では、有機配位子が容易に酸化を受けモノカチオン種 2^{\bullet} 、ジカチオン種 2^{2+} が段階的に生じると期待される(式1)。こうして発生した正電荷が12員環で非局在化されると10系ジカチオン種が生成できる。しかも、電荷はセミキノネト構造で安定化されているため、ジカチオン種 2^{2+} は十分な安定性を有し、単離することができる可能性もある。これが本研究を着想するに至った経緯である。



2. 研究の目的

以上の背景に基づき、式1のジカチオン種 2^{2+} をはじめとし、6芳香族性のジカチオン (3^{2+} , 4^{2+}) および2系ジカチオン (5^{2+}) を同様の手法で発生させ、それらが単離しうるほどの安定性を持つかどうかを調べることを第一の目的とした。さらに反芳香族の4系ジカチオン (6^{2+}) にも白金錯体による安定化が適用可能かを調べる(図2)。これまで(反)芳香族カチオン種の発生には電子供与性置換基の導入あるいは超強酸を用いた強力な酸化的条件が用いられてきた。これに対して、カテコラート金属錯体を組み込むことにより安定なカチオン種を生成するという方法論により、カテコラート金属錯体を利用した新しい芳香族化学の開拓を目指した。

(図2)



3. 研究の方法

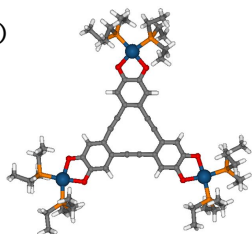
はじめに芳香族コアとしてデヒドロベンゾ[12]アヌレン(DBA)をとりあげ、カテコラート白金ホスフィン錯体2を合成する。電気化学的酸化および化学酸化によりジカチオン種を発生させ、その芳香族性の検証を行うとともに、ジカチオンの単離とX線構造解析を行う。次にジベンゾシクロオクタテトラエン、ジベンゾシクロオクタジエンジンおよびピフェニレンにそれぞれ白金カテコラート部位を組み込んだ錯体3-5のジカチオンを調整し、それぞれ6あるいは2芳香族性の検証を行う。

4. 研究成果

(1) 10系ジカチオンの生成

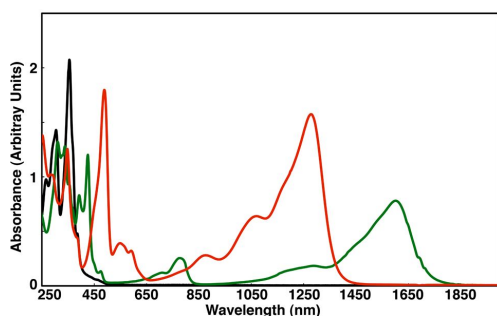
中性の白金錯体2は、すでに合成していたシリル基をもつDBA誘導体1cをフッ化セシウムの作用により反応系中で発生させたカテコラートを塩化白金錯体と反応させることにより、良好な収率で得た(図1)。中性錯体2は結晶化させることに成功した(図3)。比較のため、トリフェニレン錯体6を対応するカテコール7をNaOH存在下で塩化白金錯体と反応させることにより合成した。CV測定の結果、2は第二酸化電位と第三酸化電位の差(0.70V)が対応する6の電位差(0.45V)よりもかなり大きくなっており、これは 2^{2+} の10芳香族性によると考えられる。

(図 3)



0.5当量あるいは10当量のフェロセニウム塩を用いることにより、それぞれモノカチオン 2^+ およびジカチオン 2^{2+} を発生させ、吸収スペクトルを測定した(図4:黒は中性の2、緑はモノカチオン 2^+ 、赤はジカチオン 2^{2+} のスペクトル)。その結果、 2^+ では混合原子価状態を反映して、 1600 cm^{-1} の近赤外領域に吸収を示した。また 2^{2+} を発生も 1250 cm^{-1} にMLCTバンドと思われる吸収帯を示した。

(図 4)

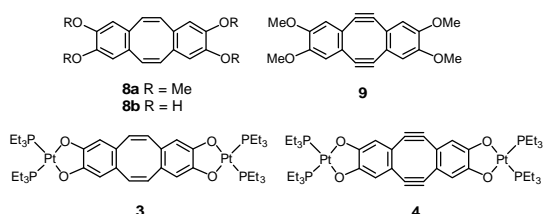


同様の方法で調製したジカチオン 2^{2+} の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定したところ、芳香環プロトンのシグナルが 7.85 ppm に観測された。これは中性の2の化学シフト(6.32 ppm)よりも約 1.5 ppm も低磁場シフトしており、白金錯体 2^+ における10芳香族性の存在を示している。しかし 2^{2+} の結晶化を試みたが、良好な結晶を得ることはできなかった。以上のように、12電子系DBA2の二電子酸化により比較的安定なジカチオンが発生できることが明らかとなった。

(2) 6系ジカチオンの生成

既知のテトラメトキシビフェニレン誘導体 $8a$ の脱メチル化により合成したカテコール型ジベンゾシクロオクタテトラエン $8b$ を NaOH 存在下に塩化白金錯体と反応させ、中性錯体 3 を得た(図5)。 3 のCVにおける第二酸化電位と第三酸化電位の差(0.96 V)は2の電位差(0.70 V)よりもさらに大きくなっており、6芳香族系の安定化効果が10系よりも大きいことを示唆している。

(図 5)



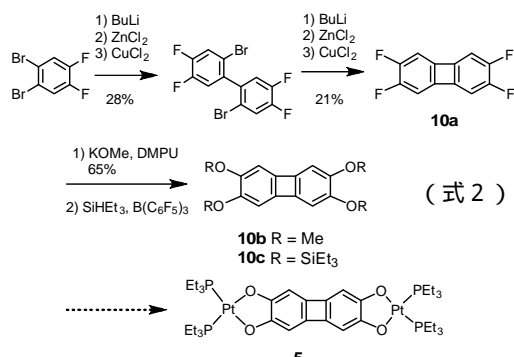
過剰のフェロセニウム塩を用いて発生させ

たジカチオン 3^{2+} の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは、芳香環プロトンは 8.11 ppm に観測され、中性の3の化学シフト(6.22 ppm)よりも 1.9 ppm 低磁場シフトしていた。この値は対応する10系の 2^+ における低磁場シフト(1.5 ppm)よりも大きく、6系における芳香族性の大きさに起因している。8員環のプロトンは中性からジカチオンになることにより、 6.54 ppm から 7.52 ppm に約 1 ppm の低磁場シフトを示した。これらのシグナルの帰属は量子化学計算に基づいて行った。

4の合成に関しては、テトラメトキシジベンゾシクロオクタジエン 9 の合成ができることがわかっているため、3の場合と同様に行えるものと考えられる。

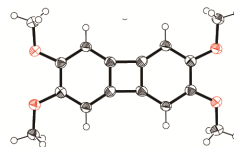
(3) 2系ジカチオンの生成の試み

まず、前駆体であるテトラメトキシビフェニレン $10b$ の合成について種々検討した。ジブromoビフェニル誘導体の分子内カップリング反応は進行せず、二量化したテトラフェニレン誘導体しか得られないことが伊与田らにより報告されている。そのためメトキシ基に変換可能な置換基をもつビフェニレンを鍵物質とし、その合成を検討した。その結果、式2に示す方法により、テトラフルオロビフェニレン $10a$ が2段階のカップリング反応により合成できることがわかった。 $10a$ をメタノール中 NaOH と処理することによりテトラメトキシビフェニレン $10b$ に変換した。



これまでに多くの置換ビフェニレン誘導体が知られているが、テトラメトキシ体 $10b$ は今回の合成が初めてである。X線構造解析の結果を図6に示す。

(図 6)



$10b$ の脱メチル化で生成するテトラヒドロキシビフェニレンは非常に不安定であるため、その生成を確認することができなかった。そのため脱メチル化反応の系中でシリル基で捕捉することにより $10c$ に導いた。しかし、 $10c$ もかなり不安定であったため、精製をせずにアルカリ存在下で塩化白金錯体と反応させて錯体 5 の合成を試みた。その結果、5と思われる不安定な物質を得たが、そのもの

も大気中では非常に分解しやすいため、十分に構造を確認することはできなかった。これらの結果から、2 系白金錯体の合成は困難であると思われる。

(4) まとめ

以上の結果をまとめると、12 系の白金錯体 2 は安定であり、その二電子酸化で得られるジカチオン種 2^{2+} も分光学的測定が容易に行えるほど十分に安定である。8 系の 3 およびその二電子酸化で得られる 3^{2+} も同様に安定であることがわかった。このように、遷移金属カテコール錯体を用いることで、従来は生成が困難であった芳香族ジカチオン種が比較的容易に生成できることがわかった。しかし、4 系の白金錯体は大気中で酸化されやすく取り扱いが困難であることがわかった。この場合は当初の計画通りの結果が得られず、その原因もよく理解できていないが、この方法論の適用限界を示す重要な知見である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Kazukuni Tahara, Yuki Yamamoto, Dustin E. Gross, Hiroyoshi Kozuma, Yoko Arikuma, Koji Ohta, Yoshiko Koizumi, Yuan Gao, Yo Shimizu, Shu Seki, Kenji Kamada, Jeffrey S. Moore, Yoshito Tobe, Syntheses and Properties of Graphyne Fragments: Trigonally Expanded Dehydrobenzo[12]annulenes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 19, 2013, 11251-11260. DOI: 10.1002/chem.201300838

Shunpei Nobusue, Yuichi Mukai, Yo Fukumoto, Rui Umeda, Kazukuni Tahara, Motohiro Sonoda, Yoshito Tobe, Molecular Propellers that Consist of Dehydrobenzo[14]annulene Blade, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 18, 2012, 12814-12824. DOI: 10.1002/chem.201201061

〔学会発表〕(計 5 件)

龍村理恵、田原一邦、小妻宏禎、中町圭吾、戸部義人、複数の白金カテコラート部位が組み込まれた[4n]アヌレンの合成とそのカチオン種の性質、日本化学会第 94 春季年会、名古屋市、2014 年 3 月 27-30 日

龍村理恵、中町圭吾、田原一邦、戸部義人、白金カテコラート部位が組み込まれた[8]アヌレンの合成とそのカチオン種の性質、高崎市、第 7 回有機電子系シンポジウム、2013 年 12 月 13-14 日

龍村理恵、中町圭吾、田原一邦、戸部義人、白金カテコラート部位が組み込まれた[8]アヌレンの合成とそのカチオン種の性質、東京都、第 3 回 CSJ 化学フェス

タ、2013 年 10 月 21-23 日

信末俊平、向井優一、田原一邦、戸部義人、プロペラ型化合物トリス(デヒドロベンゾ[14]アヌレン)類の合成と動的挙動、日本化学会第 92 春季年会、横浜市、2012 年 3 月 25-28 日

田原一邦、山本祐輝、Dustin Gross、Yuan Gao、Jeffrey S. Moore、清水洋、鎌田賢司、太田浩二、戸部義人、三方拡張型テトラキスデヒドロベンゾ[12]アヌレンの合成と物性に関する研究、第 22 回基礎有機化学討論会、つくば市、2011 年 9 月 21-23 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.supra.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

戸部 義人 (TOBE、Yoshito)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：6 0 1 2 7 2 6 4

(2) 連携研究者

田原 一邦 (TAHARA、Kazukuni)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：4 0 4 3 2 4 6 3