

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05093

研究課題名(和文) 隣接する直線二配位金(I)錯体をねじれの位置に固定した大環状多核錯体の合成と反応

研究課題名(英文) Synthesis and Reactions of Dinuclear Linear Gold(I) Complexes with a Skew Line Structure

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtaro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・客員研究員

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機金錯体の反応性を利用し、パラシクロフェニレン及びその誘導体の合成に成功した。トリ-、テトラ-、ペンタ-フェニレンボロン酸エステルを、ジホスフィン配位子を有する二核金(I)錯体と反応させることによって、環状六核金(I)錯体を合成し、これを化学酸化することによって、[9]、[12]、[15]シクロパラフェニレンを高収率で得ることができた。生成物のカチオンラジカルを分光学的な手法で同定した。合成反応が金(I)錯体の分子内有機配位子交換反応を重要な過程として含んでいることを、実験及び理論計算によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役高分子は光機能電子機能を有するソフト材料として活発に研究されており、これからの社会を支えと期待されている。本研究によって環状の共役分子が選択的に合成できることで、有機材料科学に新しい物質を供給できる。一方で、これを合成する反応機構の解明で、遷移金属錯体の有機配位子交換反応を重要な素過程としていることを明らかにした。これは、有機金属化学で長らく知られながら、研究の対象として重視されなかったものであり、今後において、において、触媒開発や機構解明に重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：This study succeeded in preparation of cycloparaphenylenes composed of six phenylene groups. It was formed via formation and degradation of the heanuclear gpd(I) complex.

研究分野：有機金属化学

キーワード：大環状分子 金錯体 還元的脱離 複核錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

アリーレン単位が連結した共役高分子は、1) 分子長増大によって吸収位置が低エネルギー側にシフトする、2) 各種ドーピングによって電気伝導性を示す、をはじめとする直鎖状の共役高分子に関連する特徴を有する一方で、曲がった構造に基づく光機能、反応性などの新しい性質が期待されている。n個のアリーレン単位が環状に連結したシクロパラフェニレン ([n] CPP)は構造、物性の両面から興味をもたれ。Yamago、Jasti、Itamiらのグループが、有機パラジウム、白金錯体を前駆体として各種のシクロパラフェニレンを合成し、その各種機能を報告している。<sup>1)</sup> Tsuchido はビフェニレン橋かけ配位子を有する環状六核金錯体の酸化反応によって[6]パラシクロフェニレンを合成した。<sup>2)</sup> これに基づいて、大環状芳香族分子の構造と性質を明らかにするため、本研究を行い、その過程で有機金属化学のアプローチにより反応機構を解明した。

## 2. 研究の目的

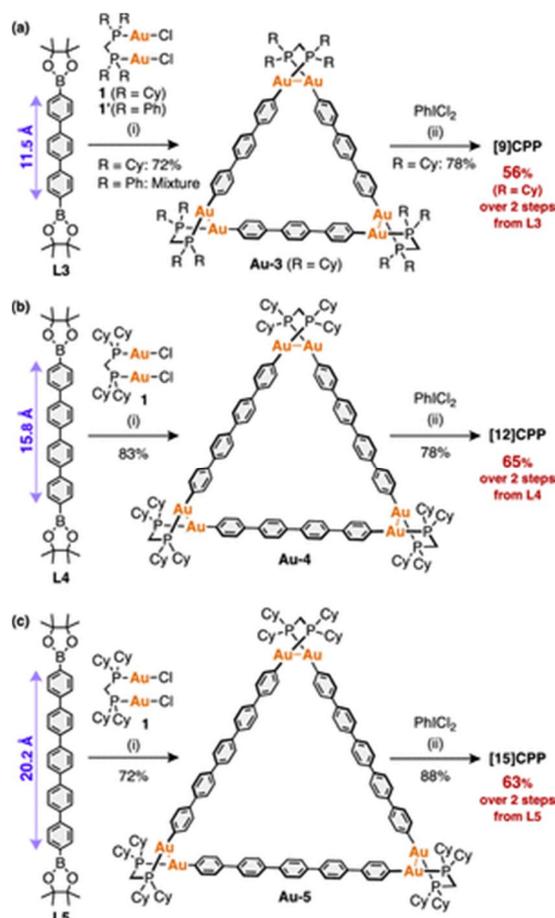
各種の大きさを有するパラシクロフェニレンを合成し、その機能を明らかにする。Tsuchido 法によれば、各種の[3m]パラシクロフェニレンを容易に合成できるはずである。これによって未だ明らかにされていない各種のパラシクロフェニレンの性質について検討する。一方で、この反応の機構について有機金属化学の視点から明らかにする。

## 3. 研究の方法

1,2-ビスシクロヘキシルホスフィノメタンを橋かけ配位子とする二核金(I)錯体を出発原料として、大環状六核金錯体を合成し、これをシクロパラフェニレンに変換する土戸法をさらに長い橋かけ配位子を有する金錯体に適用した。

## 4. 研究成果

フェニル基及びかさ高いシクロヘキシル基をリン置換基とするビスホスフィノメタン配位子を有する二核金(I)錯体を出発原料とし、大環状六角金錯体を合成した。トリフェニレン、テトラフェニレン、ペンタフェニレンジボロン酸エステルと二核金錯体との反応によって、トランスメタル化により相当する大環状六核金錯体、Au-3、Au-4、Au-5をそれぞれ合成した。右図に示した通り、70%以上の高



率で70%以上の高

い収率で錯体を単離することができた。直鎖状の多核錯体の生成を抑えて、大環状錯体が効率よく得られた結果は、反応の中間種がいずれも Au(I)-Au(I)相互作用によって Au-P 結合がねじれの位置にあり、トランスメタル化で生成する Au-C 結合の配向もこれによって制御されているためと理解される。

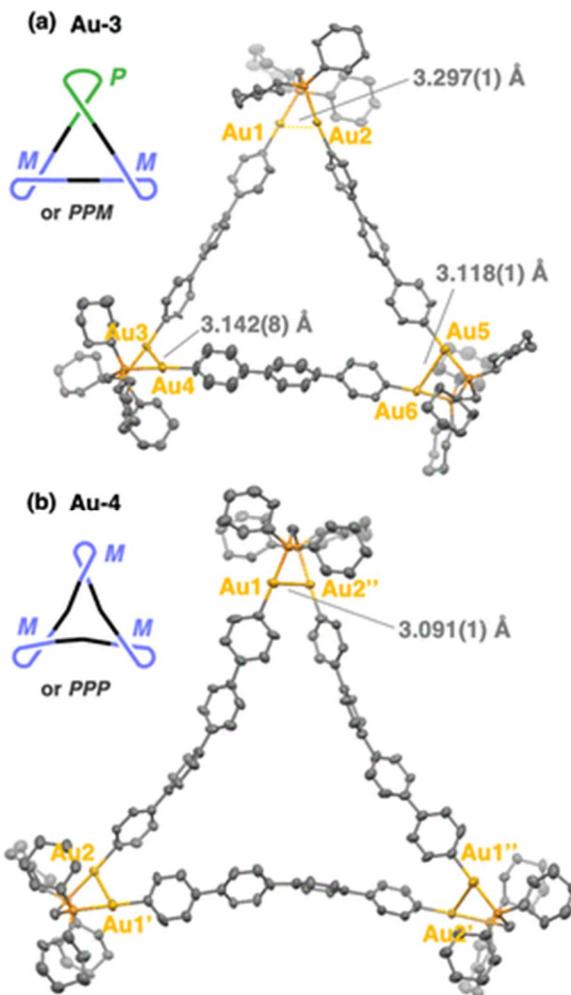
配位子前駆体のフェニレン基の数にかかわらず大環状錯体が生成することから、本研究によって各種の環サイズを有するパラシクロフェニレンが生成することが期待された。

実際にこれらの錯体を  $\text{PhICl}_2$  を用いて酸化することによって、[9]-シクロパラフェニレン、[12]パラシクロフェニレン、[15]パラシクロフェニレンを60%前後の収率で合成することができた。

これらの大環状共役分子については、単離後の解析が種々可能となった。具体的には電気化学的および化学的な酸化還元反応の解析を行った。酸化によって生成するカチオンラジカルの吸収を長波長側の吸収スペクトルで同定することができた。

配位子前駆体としてピレニレン基を含む、(pin)B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-pyr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-B(pin)を用いると同様な分子内カップリングと酸化反応によって対応する含ピレニレン環状芳香族化合物を合成することができた。一方で、錯体 Au-4 と相当する含ピレニレン大環状錯体との混合物を酸化剤と反応させるとシクロパラフェニレンと含ピレニレン大環状共役分子とに加えて、両者が入り混じった構造の大環状高分子が生成した。このことは、反応中に Au-C 結合の交換が起こっていることを示している。このような有機金錯体のトランスメタル化型の配位子交換反応がおこることはすでに研究者らが見出しており、反応性の高い Au-C 結合に基づくことを明らかにしている。<sup>3)</sup>

上記のトランスメタル化反応を明確に理解するために、モデル錯体として異なるアリール配位子を有する二種の錯体の混合物の反応を行った。その結果、錯体分子間で容易に分子間配位子交換がおこり、混合物成分のいずれとも異なる新しい二核金錯体を生成した。すなわち、大環状錯体と類似の配位結合をゆるする錯体においても極めて容易に分子間トランスメタル化は進行することがわかった。この反応については、分子軌道計算を用いる検討を行った。



本反応の中間体として重要な有機金錯体の構造と性質についても検討を行った。酸化還元能を有するチアンスレニル基を有するボロン酸を合成し、これを塩化金錯体と反応させることによって目標とする錯体合成に成功した。二核錯体を支持する二座ホスフィン配位子のメチレン鎖の炭素数が奇数の場合にはアンチの構造をとり、偶数の場合にはシンの構造をとることが、単結晶 X 線構造解析及び NMR スペクトルの解析によって明らかになった。配位子の構造と金属錯体のコンフォメーションの関係については、従来の関連研究とあわせて検討を行った。

大環状六核金錯体、Au-3, Au-4, Au-5 の構造を単結晶 X 線構造解析及び各種スペクトルによって明らかにした。上図にはそれぞれの分子構造を示している。隣接する金原子間距離はいずれも 3.1 Å であり、 $d^0-d^0$  金属相互作用を有していること、これによって P-Au-C 結合がねじれの位置にあること、それによって分子構造が固定されていること、が明らかになった。橋かけオリゴフェニレン配位子は湾曲しており、金属間相互作用によってこの分子構造が規制されていることがわかった。

本研究によって [3m] シクロパラフェニレンを各種合成することができ、他の芳香族部分構造を用いる環状共役分子の合成にも成功した。酸化によって生成するカチオンラジカル種の同定は、線状の共役分子で避けられない末端効果などの問題点がなく、共役分子のもつ本質的な問題を解明することができた。金錯体を中間体とする反応の機構には、炭素配位子の分子内交換反応が関与することを、各種実験結果および理論計算によって明らかにした。

#### 参考文献

- 1) S. Yamago, E. Kayahara, T. Iwamoto, *Chem. Rec.* **2024**, 24, 80.
- 2) Y. Tsuchido, R. Abe, T. Ide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22928.
- 3) R. Abe, Y. Tsuchido, T. Ide, K. Osakada, *ACS Omega*, **2022**, 7, 9594.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yoshigoe Yusuke, Tanji Yohei, Hata Yusei, Osakada Kohtaro, Saito Shinichi, Kayahara Eiichi, Yamago Shigeru, Tsuchido Yoshitaka, Kawai Hidetoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Dynamic Au-C -Bonds Leading to an Efficient Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes (n = 9 -15) by Self-Assembly	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1857 ~ 1868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.2c00194	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tanabe Makoto, Nakamura Yu, Niwa Taka-aki, Sakai Masaru, Kaneko Akira, Toi Hiroyuki, Okuma Kazuki, Tsuchido Yoshitaka, Koizumi Take-aki, Osakada Kohtaro, Ide Tomohito	4. 巻 41
2. 論文標題 Di- and Trinuclear Complexes of Pd(0) and Pt(0) with Bridging Silylene Ligands: Structures with a Coordinatively Unsaturated Metal Center and Their Reactions with Alkynes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3301 ~ 3312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.2c00286	査読の有無 有
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	国際共著 -
1. 著者名 Ryota Abe, Yoshitaka Tsuchido, Tomohito Ide, Take-aki Koizumi, Kohtaro Osakada*	4. 巻 7
2. 論文標題 DigoId(I) Thianthrenyl Complexes. Effect of Diphosphine Ligands on Molecular Structures in the Solid State and in Solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACSOmega	6. 最初と最後の頁 9594-9601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06938	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yuji Suzaki, Yugo Fukuchi, Hiroko Tadami, Take-aki Koizumi, Kohtaro Osakada, Tomohito Ide, Masaki Horie, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa	4. 巻 23
2. 論文標題 Further investigations of the crystal-to-crystal phase transition of a [2]pseudorotaxane composed of ferrocene-terminated dialkylammonium and dibenzo[24]crown-8-ether	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngCommun	6. 最初と最後の頁 5942-5952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00457C	査読の有無 有
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	国際共著 該当する

1. 著者名 Yusuke Yoshigoe, Yuji Suzaki, Kohtaro Osakada	4. 巻 647
2. 論文標題 Cyclic Diplatinum Complex with a Troger's Base Ligand and Reductive Elimination of a Highly Strained Ring Molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie	6. 最初と最後の頁 1319-1325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/zaac.202100085	査読の有無 有
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	国際共著 -

1. 著者名 Narita Naoki, Kurita Yusuke, Osakada Kohtaro, Ide Tomohito, Kawai Hidetoshi, Tsuchido Yoshitaka	4. 巻 14
2. 論文標題 A dodecamethoxy[6]cycloparaphenylene consisting entirely of hydroquinone ethers: unveiling in-plane aromaticity through a rotaxane structure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 8091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-43907-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 土戸良高・丹治洋平・長野美夕・栗田祐輔・成田直生・井手智仁・小坂田耕太郎・河合英敏
2. 発表標題 大環状金(I)錯体を鍵中間体としたシクロパラフェニレン類の新規合成法：基質適用範囲の探索
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗田祐輔・土戸良高・成田直生・井手智仁・小坂田耕太郎・河合英敏
2. 発表標題 大環状金(I)錯体を鍵中間体としたメトキシ修飾シクロパラフェニレン類の合成と超分子ホストとしての展開
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丹治洋平・土戸良高・小坂田耕太郎・河合英敏
2. 発表標題 大環状金錯体を経由した[3n]シクロパラフェニレン(n = 3,4,5)の効率的合成
3. 学会等名 第11回化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉越 裕介、土戸 良高、河合 英敏、小坂田 耕太郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 二核金(I)ジアリアル錯体間で起こるトランスメタル化の動的挙動と環化反応への応用展開
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 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

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関