

# 「 $\mu$ -ジオキソ複核錯体による耐熱長鎖ポリチオフェニレン類の合成」

(早大理工) 土田 英俊

多核錯体の電子移動過程において、一電子移動が多段階(複数電位)で観測される例は多いが、錯体の不均化反応により続く電子移動が協奏反応として観測される例は極めて少ない。このような系が酸化還元触媒として有効との発想から、等核  $\mu$ -オキソバナジウム二核錯体の混合原子価状態における配位構造と不均化平衡定数の相関追究により、協奏的(一段階)多電子移動の成立要件を満足し得る多電子移動系の構築に成功した。同時に、観測の域を出なかった一段階多電子移動系の展開例として、電子受容体としての酸素が架橋配位子として共存すると  $\mu$ -ジオキソ結合の自発的開裂が誘起される内圏型多電子移動の機構を解明した。この知見追究から、従来室温常圧下で酸素酸化が困難あるいは不可能とされてきた化合物が簡単に酸化活性化されて重合し、新しい耐熱長鎖ポリチオフェニレンを与えることを明らかにした。

## 1. 等核 $\mu$ -オキソ錯体における多電子移動機構の確立

$\mu$ -オキソ二核錯体 ( $[M^XOM^X]$ ) において配位子場の対称性が中心金属の酸化数 (X) に応じて変化する場合、架橋オキソ原子の幾何学的変位は原子価の不均等化に繋がる。自発的な不均化反応 (図 1) を経て協奏的 2 電子移動 ( $M^X-O-M^{X+1} + 2e^- \rightleftharpoons M^{X-1}-O-M^X$ ) を生起させるには、高原子価でオキソ二

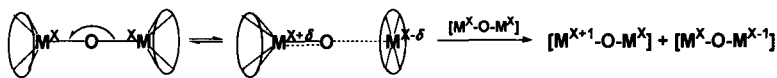


図 1 等核  $\mu$ -オキソ錯体の不均化反応

重結合 ( $[M=O]$ ) を形成し易い金属種が有効であることを明らかにしている。例えば、オキソバナジウム(IV, V)錯体は一般に 5 配位四角錐型 ( $C_{4v}$  対称) であるのに対し、バナジウム(III)錯体では 6 配位八面体型 ( $O_h$ ) が安定構造である。従って等核 4 価バナジウム  $\mu$ -オキソ錯体では、対称構造からの揺らぎ(オキソ原子配置の変位)が原子価の偏りを誘発し、3 価、5 価バナジウムへと自発的に不均化する。

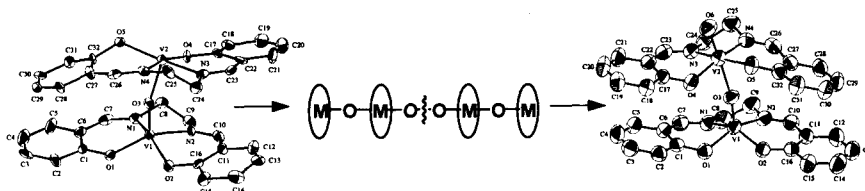


図 2  $\mu$ -ジオキソバナジウム錯体経由の酸素開裂

このような多核錯体は、配位(接触)分子との間で内圏型多電子移動を生起させる引金となりうる。等核 4 価バナジウム二核錯体が酸素を挟んで構成する 4 核錯体では、固有の臨界温度を境界として直ちに  $\mu$ -ジオキソ結合が開裂(図 2)する。この酸素活性過程は温度など臨界条件以外には、金属種や配位子種によらず普遍的に観測される現象である。

開裂後の酸素原子は金属と結合した高原子価オキソ錯体 ( $[LM^XOM^{X+2}=O]$ ) を生成、更に続くオキソ移動(例えば 2 電子 2 プロトン受容による脱水)を経て循環過程が成立する。逆にオキソ結合を形成し難い銅などの錯体系では、共存させたアルキル基を室温常圧で選択度高くアルコールに酸化することを明らかにした。

## 2. 多電子移動を利用する耐熱長鎖ポリチオフェニレン類の合成と性質

多電子移動錯体の介在による酸素酸化を利用して、全く過酸化物を発生しない点に着目し、スルフィドの接触酸化がスルホキシドやスルホンの副生なしにスルホニウム塩のみが生成することを実証。これを応用して、種々の芳香族ポリスルホニウム塩およびその誘導体として耐熱長鎖ポリチオフェニレン類が合成できることを明らかにした。また、アルキルスルホニオ基で連結された芳香族ポリマーでは、スルホニウムの空 3d 軌道を介した 3d-2p 共鳴により、 $\pi$ 電子が硫黄原子上に非局在化しうると考えられる。フェノキサチニウム型の単位構造を持つポリマー1の場合、ポリアセン類の平面構造により、この効果が顕著に現れると期待される(図3)。芳香族スルホニウム塩を対象に、ポリマーと低分子モデル、平面型と非平面型分子の比較から、スルホニウムを介した $\pi$ 共役系の成立を実証したので下記に詳しく述べる。

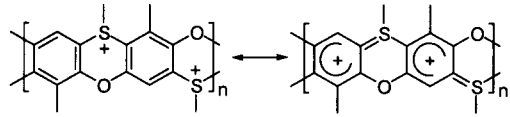


図3 フェノキサチニウム塩型ポリヘテロアセン 1.

ポリマー1は、2-メチル-6-メチルスルフェニルフェノールを酸化重合によりポリ(オキシ-2-メチル-6-メチルスルフェニル-1,4-フェニレン) ( $M_n = 10000$ ,  $M_w = 35000$ )とした後、過酸化水素と酢酸を用いて6-位の置換基をメチルスルフィニル基に酸化し、次いでトリフルオロメタンスルホン酸を用いた分子内閉環反応 (Swern 縮合) により合成した。

ポリマー1の二量体モデル2の結晶構造を、ジフェニルメチルスルホニウム塩3と比較した(図4)。3の結晶構造におけるフェニル環のコンフォメーションは、溶液中の安定構造を反映していると考えられる。ベンゼン環同士のなす角度(3: 83.12°, 2: 34.72°)は、2つの環をオキソ結合で架橋することにより著しく減少し平面構造に近くなった。環炭素と硫黄原子の間の結合は、対応するスルフィド化合物の場合フェノキサチン、ジフェニルスルフィド共に 1.75 Å であるのに対し、ス

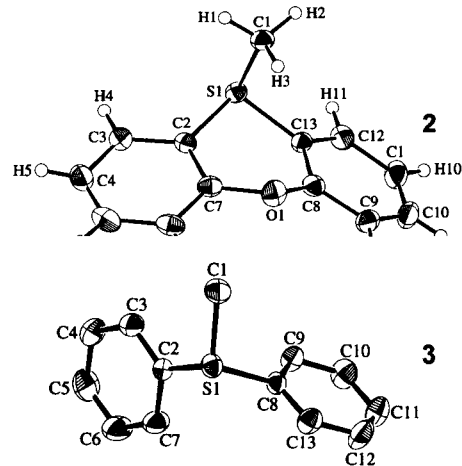


図4 5-メチルフェノキサチニウム塩2およびジフェニルメチルスルホニウム塩3のORTEP図

ルホニウム塩の場合2 ( $S1-C2 = 1.766$ ,  $S1-C13 = 1.768$  Å)の方が3 ( $S1-C2 = 1.783$ ,  $S1-C8 = 1.782$  Å)より短く、またs性が高い( $\angle C2-S1-S13 = 98.3^\circ$ )。したがってスルホニウムへの $\pi$ 電子の非局在

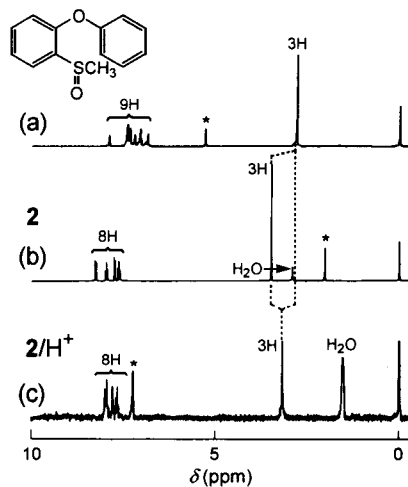


図5 二量体モデルの<sup>1</sup>H NMR

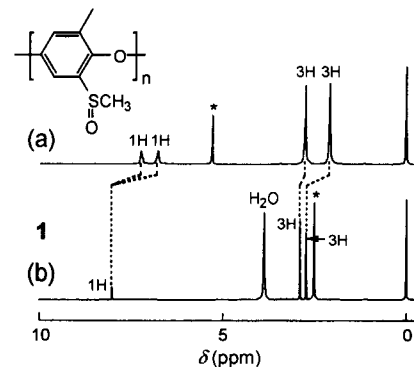


図6 ポリマーの<sup>1</sup>H NMR

化は、平面型分子 **2** の方が大きいと考えられる。

ホウ素原子の空  $2p$  軌道は、隣接芳香環の  $\pi$  電子の非局在化に寄与することが従来より知られており、ホウ素を介した共役系の成立が報告されている (例えば Y. Chujo et al., JACS 1998, 120, 5112; 10776)。これに対し、芳香族スルホニウム塩の場合、 $3d$  軌道の空間サイズが大きいため、いわゆる  $p$ - $\pi/d$ - $\pi$  相互作用は一般に小さく、 $\pi$  共役高分子としての応用例も殆どない。従来研究として、例えばスルホニウムイリドの安定性は硫黄原子の空  $3d$  軌道を介した電子密度の非局在化 ( $R_2S^+-CR'_2 \leftrightarrow R_2S=CR'_2$ ) に基づくとされているが、構造解析の結果、C-S 二重結合性

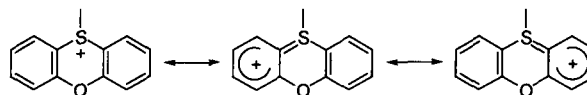


図7 フェノキサチニウムの共鳴構造

は低いことが明らかになっている。一方、芳香族スルホニウムでは  $p$ - $\pi/d$ - $\pi$  相互作用

により正電荷が芳香環全体に拡がり得るため、ジハロ(ペンタフルオロフェニル)スルホニウム塩の  $^{19}F$  NMR において  $o,p$ -位フッ素原子は著しく非遮蔽化される。類似の系として、芳香族チオケトンの強酸性下における  $^{13}C$  NMR では、メルカプトカルベニウムの正電荷が芳香環に非局在化するため、チオカルボニル基炭素は遮蔽(脂肪族チオケトンでは誘起効果により逆に非遮蔽化)

Table 1.  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR chemical shifts of methyl groups bound to sulfur atoms <sup>a</sup>

compound	abbr.	$^1H$	$^{13}C$
		2.81 <sup>b</sup>	42.3 <sup>b</sup>
	<b>2</b>	3.49 <sup>c</sup> 2.99 <sup>e</sup>	36.8 <sup>d</sup> 36.0 <sup>e</sup>
		2.78 <sup>b</sup>	42.2 42.4 <sup>f</sup>
	<b>1</b>	2.89 <sup>d,g</sup>	29.1 <sup>f</sup>
	MPS	2.72	43.82
	(R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = H) <b>3</b>	4.01 <sup>c</sup> 3.83 <sup>d</sup>	28.9 <sup>c</sup> 26.9 <sup>d</sup>
	(R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> )	3.63	28.9
	(R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> = H)	3.57	27.5
	PPS <sup>+</sup>	3.85 <sup>h</sup>	28.9 <sup>h</sup>
	PPOS <sup>+</sup>	3.67 <sup>i</sup>	29.7 <sup>i</sup>

<sup>a</sup>  $\delta$  in ppm. Excepts where noted, solvent =  $CDCl_3$ .

<sup>b</sup> Solvent =  $CD_2Cl_2$ . <sup>c</sup> Solvent = acetone- $d_6$ . <sup>d</sup> Solvent = DMSO- $d_6$ . <sup>e</sup> Solvent =  $CF_3SO_3H$ . Standard (external) = TMS/ $CDCl_3$ . <sup>f</sup> CP/MAS. <sup>g</sup> Low molecular-weight part.

<sup>h</sup> Solvent =  $D_2O$ . <sup>i</sup> Solvent =  $CD_3CN$ .

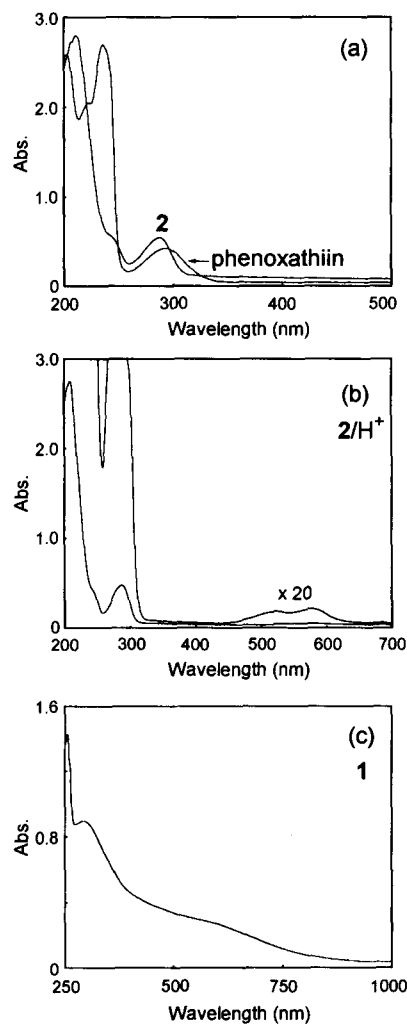


図8 UV-Vis. スペクトル.

される。また、*p*-(ジメチルスルホニオ)フェノールの  $pK_a$  (7.30) が *p*-(トリメチルアンモニオ)フェノール (8.35) より低いのは共役塩基のキノイド共鳴構造に基づく安定化によるとされ、芳香族スルホニウムにおける  $p$ - $\pi/d$ - $\pi$ 相互作用の観測例とされている。

これらの知見を基に、スルホニウム塩 **1**, **2** における共鳴構造について検討した。 $p$ - $\pi/d$ - $\pi$ 相互作用により生成すると考えられるカルベニウムイオンを強酸性下で安定化すると、正電荷の非局在化がより顕著になると考えられる。**2** のメチルスルホニオ基に由来する  $^1\text{H NMR}$  ピークはアセトン溶液中で 3.49 ppm に観測される(図 5(b))。トリフルオロメタンスルホン酸中では、非遮蔽化効果により 0.5 ppm 高磁場側にシフトした(図 5(c))。また、**2** のアセトニトリル溶液は無色であるが(図 8(a))、トリフルオロメタンスルホン酸溶液は青色を呈し、可視部に吸収帯( $\lambda_{\text{max}} = 513, 578 \text{ nm}$ )を示した(図 8(b))。以上より、強酸性下ではスルホニウムを介した共鳴構造(図 7)が想定される。**3** やメチルスルホニオフェニレン連鎖(PPS<sup>+</sup>)では、強酸性下で呈色や  $^1\text{H NMR}$  スペクトルの変化が見られないことより、擬平面型構造が  $3d$ - $2p$  共鳴の要件と考えられる。

ポリマー**1**では、溶液の酸性度によらず、可視部 600 nm 付近の幅広吸収帯が観測され(図 8(c))、また  $^1\text{H NMR}$  におけるメチルスルホニオ基ピークは一般のスルホニウム塩 (Table 1) に比べかなり高磁場側 ( $\delta = 2.89 \text{ ppm}$ ) に観測された。以上より、平面型連鎖ではメチルスルホニオ基が非遮蔽化効果を受け、共鳴構造 (図 3) が安定化されていると考えられる。可視吸収端は 940 nm まで拡大 (バンドギャップ 1.3 eV) し、スルホニウムを介した共役系の成立が明らかにされた。

**まとめ**  $\mu$ -ジオキソ錯体を經由する酸素の接触的 4 電子還元系は、10 核クラスター錯体に拡張して酸素開裂に伴う発生エネルギーを直接起電力として取出す正極触媒に利用すると、利得の大きい酸素電池構築が可能となる。 $\mu$ -ジオキソ錯体系による酸素開裂法は、室温開放系での簡便な機能材料合成やエネルギー変換法として社会との接点も明確な対象であるので、産業への波及から具体的な社会貢献が期待できる。

---

## References

1. K. Oyaizu, M. Ueno, H. Li, E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, 869-870 (2001).
2. K. Miyatake, K. Oyaizu, Y. Nishimura, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 34, 1172-1179 (2001).
3. K. Oyaizu, A. Haryono, H. Shinoda, E. Tsuchida, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1273-1279 (2001).
4. K. Oyaizu, E. L. Dewi, E. Tsuchida, *J. Electroanal. Chem.*, 498, 136-141 (2001).
5. K. Oyaizu, H. Nakano, J. Natori, E. Tsuchida, *J. Electroanal. Chem.*, 498, 232-236 (2001).
6. K. Miyatake, K. Oyaizu, E. Tsuchida, A. S. Hay, *Macromolecules*, 34, 2065-2071 (2001).
7. K. Oyaizu, Y. Kumaki, K. Saitou, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 33, 5766-5769 (2000).
8. K. Oyaizu, A. Haryono, J. Natori, H. Shinoda, E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1151-1161 (2000).
9. K. Oyaizu, K. Saito, E. Tsuchida, *Chem. Lett.*, 1318-1319 (2000).
10. K. Oyaizu, K. Yamamoto, Y. Ishii, E. Tsuchida, *Chem. Eur. J.*, 5, 3193-3201 (1999).
11. E. Tsuchida, K. Oyaizu, E. L. Dewi, T. Imai, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 38, 3704-3708 (1999).
12. K. Oyaizu, A. Haryono, Y. Nishimura, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1781-1784 (1999).
13. K. Oyaizu, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 237-238 (1998).
14. A. Haryono, K. Oyaizu, K. Yamamoto, J. Natori, E. Tsuchida, *Chem. Lett.*, 233-234 (1998).
15. K. Oyaizu, A. Haryono, H. Yonemaru, E. Tsuchida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3393-3399 (1998).
16. K. Oyaizu, A. Haryono, J. Natori, E. Tsuchida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 3737-3742 (1998).
17. K. Yamamoto, K. Oyaizu, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 12665-12672 (1996).
18. K. Oyaizu, K. Yamamoto, K. Yoneda, E. Tsuchida, *Inorg. Chem.*, 35, 6634-6635 (1996).