

内98-18

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

μ -dioxo 型酸素錯体での酸素開裂と
Polythiophenylene の生成

申請者

アグス ハリヨノ

AGUS HARYONO

応用化学専攻・高分子化学研究

1998年11月

活性化された酸素分子は基底状態の結合距離 (O-O) が伸長 ($1.21 \rightarrow 1.60\text{\AA}$) して、反応性に富む形になるが、特に遷移金属と酸素の錯体形成による活性化では、その活性化機構が必ずしも明らかにされている訳ではない。申請者は酸素架橋型多核錯体に配位させた酸素分子が、容易に活性化できるとする所属研究室の発見を継承して、有効な酸素活性化法とそれを利用する芳香族硫黄化合物の酸化重合について、高分子量ポリチオフェニレンの生成を検討すると共に、 μ -dioxo 錯体を経由する酸素還元、その多電子移動過程の定量と制御を解明、更に進んでこの種の酸素開裂を普遍的な知見として確立するための検討を試みた内容が、本論文の骨子となっている。

本論文は 7 章より構成され、第 1 章は μ -oxo 複核錯体の特徴と多電子移動過程の制御についての総論である。酸素分子の活性化過程と分子変換への利用をまとめると共に、ポリスルホニウムやポリチオフェニレンの合成に至る研究動機と具体例について述べた。

第 2 章では配位酸素の活性化と多電子移動過程について検討、 μ -oxo マンガン(III)ポルフィリン (P) 複核錯体 $[(\text{MnP})_2\text{O}]$ のアセトニトリル溶液についての電位掃引から、1.17V (vs. Ag/AgCl) に基く可逆的酸化還元の生起を観測、これに水添加をすると酸化波の顕著な増大を認め、電解生成物の同時解析を併せて、水分子の 4 電子酸化の反応生起を実証した。複核マンガン錯体を電極表面に固定させた場合でも、酸性雰囲気で水分子の酸化波が観測される。

これと反対に、従来 4 電子還元して酸素から直接水生成を可能とする報告はほんの数例しかない。申請者は酸性雰囲気下で開裂する μ -oxo 複核マンガン錯体の反応を利用し、電極表面での高選択性酸素 4 電子還元について検討。電極に修飾した $(\text{MnP})_2\text{O}$ は酸性雰囲気下で -0.4V (vs. SCE) 付近に酸素還元由来の還元波を確認したので、Koutecky-Levich 式から酸素還元に関与する移動電子数を算出、直線の勾配からこれが 4 電子過程であることを実証した。単核錯体を用いた同種の比較実験を行うと、複核構造が 4 電子過程の要件となっていることが結論される。

第 3 章は μ -oxo 複核錯体に媒介される、酸素 4 電子還元の反応機構について詳しく考察した。酸素の開裂を伴う効率良い 4 電子還元の方法として、二つの金属錯体間に架橋配位した酸素 (O-O 結合距離の伸長) を開裂させるが反応系を提供することができる。従来、酸素配位場となりうる複核錯体を形成するため、2 つのポルフィリン面が共有結合で連結された対面型ジポルフィリンや、錯体間を置換基の静電力で結合した複核錯体形成が報告されている。

電極表面に修飾された μ -oxo 鉄(III)複核錯体 $[\text{Fe}(\text{TPP})]_2\text{O}$ では、これを酸性雰囲気で還元すると、対面配置型 (cofacial) 鉄(II) ポルフィリン錯体 Fe(II)TPP 二分子を生成する。この簡便な方法を利用、効率高い酸素 4 電子還元が可能となることを明らかにした。Koutecky-Levich 式から酸素還元反応に伴う移動電子数を算出、これが 4 電子過程であることを実証した。また、2 電子還元では過酸化水素を生成することになるが、回転リングディスクボルタンメトリー (RRDV) からの過酸化水素定量は、2 電子還元の割合が極めて低い (12%以下) ことが確認された。単核錯体との比較から酸素配位構造と 4 電子過程の相関を明らかにした。

第 4 章では μ -oxo 複核錯体を利用した酸素多電子過程制御について述べる。酸素還元反応における移動電子数 (n) と還元電位 (E_{re}) は、複核錯体の配位子によって顕著な相違がある。オクタエチルポルフィリン錯体系の酸素還元反応は、極めて安定で減衰しない、つまり電極電位掃引に伴う失活が観測されず、また酸素 4 電子還元の選択性も高い (91%以上)。共鳴ラマン分光法を用いて鉄(II)フタロシアニンと酸素との反応で生成する架橋構造 ($\nu_{\text{as}}: 823\text{cm}^{-1}$) を確認、電極同時測定により開裂過程も明らかにした。

また、ポリスルホニウム薄膜を電極上に被覆すると、電位掃引により膜内への錯体集積が可能となることを見出した。ポリスルホニウムに高い濃度で集積した μ -oxo PPIX 複核鉄錯体を介して、溶存酸素の 4 電子還元が効率高く生起することを明らかにしている。

第 5 章は酸素活性化を利用して芳香族硫黄化合物の、酸化重合反応について述べた。芳香族スルホキシド化合物は強酸性下 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) でヒドロキシスルホニウムカチオンの親電子置換反応に基づく重合が生起、溶媒可溶性の芳香族ポリスルホニウム塩が生成する。ポリスルホニウムを求核剤と反応させると、高分子量 ($M_w \geq 2.4 \times 10^5$) のポリチオフェニレンが容易に得られる。この脱アルキル化反応において、求核剤 (Cl^- , Br^- , I^-)、置換基 (-Me, -Pr)、及び溶媒の効果を反応速度解析から検討、低極性溶媒 (CH_2Cl_2) 中でソフトアニオン (I^-) を用いた脱メチル化が最も効率よく進行することを明らかにした。

さらにこの反応を利用してスルホニオ基架橋型の共役オリゴ (*p*-フェニレン) の合成を実施した。この場合、重合体の吸収極大は直鎖型のポリスルホニウム ($\lambda_{\text{max}}: 317\text{ nm}$) と比較して長波長側 ($\lambda_{\text{max}}: 410\text{ nm}$) へシフトしており、硫黄原子の非占 3d 軌道と隣接炭素原子の 2p 軌道の共鳴に基づく新しい π 共役系を確認した。

第6章はポリチオフェニレンとポリスルホニウム化合物の光分解反応についての記述である。同様な方法でプロピルおよびフェニル基を有するポリスルホニウムを合成した。ポリスルホニウムの吸収極大 (λ_{max} : -Me: 317; -Pr: 319; Ph: 322 nm) は低分子スルホニウム化合物 (λ_{max} : -Me: 294; -Pr: 297; -Ph: 299 nm) と比較して長波長側へシフトしていた。ポリスルホニウムに紫外光 (365 nm) を照射すると主鎖の硫黄-芳香族炭素の結合が開裂され、対応するチオアニソールモノマーに分解される。各々のスルホニウム化合物の構造に対する光開裂反応の速度及び量子収率との相関を明らかにした。またスルホニウム化合物の光開裂反応に伴って発生するプロトン酸をエポキシモノマーのカチオン重合の開始剤として利用し、生成するポリマーの収率からスルホニウム化合物の構造の効果を明確にした。フェニル基を有するポリスルホニウムの場合は、最も高い量子収率 ($\Phi_{313\text{nm}}$: 0.94)、速い分解速度 ($2.2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) および高いカチオン重合率 (92%) を示した。

このスルホニウムの光化学反応をポリスルホニウムを経由したポリチオフェニレンの分解反応に展開した。ポリチオフェニレンをトリフルオロメタンスルホン酸メチルエステル ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) でスルホニオ化させ、可溶性のポリスルホニウムを得た。これに紫外光を照射し、出発モノマーであるチオアニソールを回収できた (収率 $\geq 95\%$)。この方法により耐熱性・耐薬品性に優れており、従来まで分解回収法が知られていない硫黄芳香族化合物の分解に初めて成功した。

第7章は、 $\mu\text{-oxo}$ 複核錯体と酸素が形成する $\mu\text{-dioxo}$ 錯体の特徴と酸化重合反応への応用の将来展望である。チオアニソールなど一部の芳香族化合物は重合不活性とされているが、錯体系による反応制御により重合可能となりうる。単に酸素分子の活性化に留まらず、これを広く他の二分子種など小分子の活性化に展開させ、新しい機能高分子合成への応用が期待できる。

以上本論文は $\mu\text{-dioxo}$ 遷移金属の複核錯体を媒介する酸素分子の活性化とこれを高分子量のポリスルホニウム塩やポリチオフェニレンの新合成法として展開させた内容について述べたものであり、多電子移動の制御を具体的に新しい分子変換として確立した研究内容をまとめたものである。

(以上)