

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		新規なジベンゾペンタレンの酸化・還元系の構築と機能性錯体への展開			
研究テーマ (欧文) AZ		Creation of Redox System of Novel Dibenzopentalenes and its Application to the Synthesis of Functional Complexes			
研究氏 代表 者	かたかな CC	姓) サイトウ	名) マサイチ	研究期間 B	2007～2009年
	漢字 CB	斎藤	雅一	報告年度 YR	2009年
	ローマ字 CZ	Saito	Masaichi	研究機関名	埼玉大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		埼玉大学大学院理工学研究科・教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)					
<p>既に我々はかさ高いシリル基を有するフェニルアセチレンの還元反応により、ジリチウムジベンゾペンタレニドが生成することを報告している。このジリチウムジベンゾペンタレニドがヨウ素により酸化されて生成するジベンゾペンタレンは、二電子酸化を受けると 14π 電子系になり、二電子還元を受けると 18π 電子系になる興味深い化学種であるが、これまでにその酸化・還元により生成するイオン種の構造並びに物性についてはほとんど知られていなかった。そこで本研究では、それらイオン種の構造を明らかにし、さらにはこれを用いて金属錯体を合成することを目指した。</p> <p>ジベンゾペンタレンをリチウムで還元するとジリチウムジベンゾペンタレニドが生成した。従って、この二つは可逆な酸化・還元系を構築していることが明らかになった。また、ジベンゾペンタレンとメチルリチウムの反応を検討したところ、予想外にジベンゾペンタレンはフルベンとして反応し、リチウム 9-メチルジベンゾペンタレニドが生成することがわかった。この反応を利用して強い蛍光を発するいくつかの化合物を合成することにも成功した。この成果は Chemistry -A European Journal 誌に掲載され、Frontispiece にも選定された。</p> <p>ジベンゾペンタレンの酸化反応を検討したところ、一電子酸化反応は進行し、対応するカチオンラジカルの生成を ESR により確認することができたが、それ以上の酸化は進行せず、ジカチオンは生成しなかった。これは、ジベンゾペンタレンの 5,10 位にあるケイ素官能基の電子的影響によるものと考えられる。</p> <p>ジリチウムジベンゾペンタレニドと金属試薬との反応によるジベンゾペンタレンを配位子とする金属錯体の合成を試みたが、いずれの場合も電子移動反応が起こり、ジベンゾペンタレンアニオンラジカルが生成した。そこで、ジベンゾペンタレンアニオンラジカルの構造を明らかにするため、ジベンゾペンタレンに KC_8 を作用してジベンゾペンタレンアニオンラジカルを合成し、そのX線構造解析を行うことにより、ジベンゾペンタレンアニオンラジカルの分子構造を明らかにすることに初めて成功した。</p>					
キーワード FA	ジベンゾペンタレン	酸化	還元	アニオンラジカル	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献 (この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)									
雑誌	論文標題 ^{GB}	New Reactions of a Dibenzo[<i>a,e</i>]pentalene							
	著者名 ^{GA}	Masaichi Saito	雑誌名 ^{GC}	Chemistry -A European Journal					
	ページ ^{GF}	6062~6068	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	14
雑誌	論文標題 ^{GB}	Novel Reactions of Steric Encumbered 1,4-Dilithio-1,3-butadiene with Group 14 Electrophiles: Formation and Structure of Stable Dihydroxygermole							
	著者名 ^{GA}	Masaichi Saito	雑誌名 ^{GC}	Heterocycles					
	ページ ^{GF}	657~668	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	78
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Treatment of dibenzopentalene with lithium afforded dilithium dibenzopentalenide. As dilithium dibenzopentalenide is oxidized to afford dibenzopentalene, the redox reaction between them is reversible. Dibenzopentalene reacted with methyllithium unexpectedly as a fulvene to afford lithium 9-methyldibenzopentalenide. We succeeded in the synthesis of some fluorescent molecules using this reaction. These findings have already been published in Chemistry -A European Journal, and the paper was selected as a frontispiece.

Oxidation of dibenzopentalene afforded the corresponding cation radical. However, further oxidation to the corresponding dication did not proceed, probably due to electronic effects of silyl substituents in the 5- and 10-positions.

To synthesize metal complexes of dibenzopentalene, reactions of dilithium dibenzopentalenide with many kinds of metal reagents were investigated. However, in all cases, electron transfer between dilithium dibenzopentalenide and each of the metal reagents occurred to afford the corresponding anion radical. Dibenzopentalene anion radical was synthesized by the reaction of dibenzopentalene with potassium graphite and its structure was first characterized by X-ray crystallographic analysis.