

リン置換アントラントレン誘導体の開発

代表研究者 津留崎 陽大

大阪公立大学 大学院 理学研究科 化学専攻 准教授

研究要旨

アントラントレンは、アントラセン 2 分子を縮環させた多環芳香族炭化水素(PAH)の一つであり、グラフェンナノリボンの部分骨格とみなせる分子である。逆過飽和吸収や三光子吸収などの特徴的な光子励起過程を示すために光化学において注目されている。一方、多環芳香族炭化水素の骨格の一部をヘテロ原子で置換すると、固有の元素特性を付与でき、炭素のみから構成されたものとは異なる挙動を示すことができる。そのため、新規機能性材料開発の観点から活発に研究されている。申請者は、縮環ホスフィンドリジンなどのリン原子が sp^2 炭素で架橋された π 共役化合物の創製に取り組んでいる。本研究では、新たに縮環内部と外周部の両方にリン原子を導入した「リン置換アントラントレン」を標的分子に設定し、その合成と性質の解明を目指した。

まず、縮環内部のみにリン原子を有する「ナフタレン縮環ホスフィノリジン」の合成を検討した。既知の 8-ブロモ-1-ナフトアルデヒドを出発基質として、ジブロモオレフィン化・カップリングによるビニル基の導入・リン原子の導入と酸化・閉環メタセシス反応を経て、対応する化合物を得た。また、ホスフィンオキシド(P=O)の変換により、ホスフィンスルフィド(P=S)、ホスフィンセレニド(P=Se)、ホスフィン(P)誘導体の合成にも成功した。X 線結晶構造解析により、いずれの化合物も湾曲した構造を有していることを明らかにした。紫外可視吸収スペクトルでは、401-425 nm を極大とする吸収が観測され、理論計算により分子骨格全体に広がった π および π^* 軌道に対応する遷移であることが分かった。

続いて変換可能なクロロ基を有するナフタレン縮環ホスフィノリジンを合成し、外周部へのリン原子の導入反応を検討した。パラジウム触媒存在下、ホスフィン酸エステルとのカップリング反応により、二つ目のリン原子の導入を示唆する結果を得た。今後、リン試薬の変更や実験条件の検討などを通じて、標的分子であるリン置換アントラントレンの合成を達成する予定である。