

ホスフィンドリジンを経とする含リン三次元 π 共役化合物の創製

Development of three-dimensional π -conjugated compounds bearing the phosphindolizine framework

大阪府立大学大学院理学系研究科 分子科学専攻 助教 津留崎 陽大
Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, Akihiro Tsurusaki

要旨

本研究では、閉環メタセシス反応によるホスフィンドリジン骨格構築法を用いて、種々の共役拡張ホスフィンドリジン誘導体の開発を目指した。具体的には、ホスフィンドリジン骨格にナフタレンとベンゼンが縮環した3種類の異性体 **3a-c** の合成を行い、その構造と性質を明らかにした。ナフタレンの1,2位を縮環させた誘導体 **3a,c** では、ベンゼン縮環誘導体 **1a** と比較して、HOMOの上昇とLUMOの低下が見られた。一方、2,3位を縮環させた化合物**3b** においては、HOMO-LUMOギャップに大きな変化は見られなかったものの、モル吸光係数が大幅に増大するとともに、発光が観測された。また、理論計算を行うことにより、ナフタレンの縮環位置の違いによる影響を明らかにした。

1. はじめに

ホスホールに代表される含リン π 共役化合物は、その合成と性質の解明などの基礎研究のみならず、OLED・有機太陽電池・蛍光プローブなどの応用の観点からも活発に研究されている。このような分子において、一般にリン原子は縮環外周部に位置し、剛直な平面構造をとっている。一方、リン原子を π 骨格内部に組み込んだ場合には、リン-炭素単結合長(ca. 1.80 Å)と炭素-炭素二重結合長(ca. 1.40 Å)が大きく異なるため、「おわん」や「らせん」などの三次元構造を発現する。そのようなリン原子上のすべての置換基が π 共役ユニットで架橋された化合物として、ホスファンギュレン²⁾・ホスファナフトペリレン³⁾・ポルフィリン縮環ジベンゾホスフィン⁴⁾などが報告されてきたものの、その合成例は限定的である。

ホスフィンドリジンは、五員環と六員環が縮

環し、環縮合位にリン原子を有する化合物である(Figure 1)。また、ホスフィンドリジンとベンゾ[b]ホスホールは構造異性体の関係にある。ホスフィンドリジンは極めてシンプルな分子であるにも関わらず、これまでに合成は実現されていなかった。

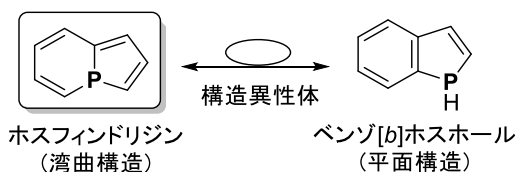
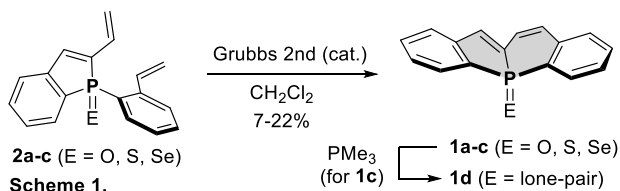


Figure 1. ホスフィンドリジンとベンゾ[b]ホスホール.

ごく最近、ホスフィンドリジンとして初めての例であるジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン **1** を、二つのビニル基を有するベンゾ[b]ホスホール誘導体 **2** の閉環メタセシス反応により合成できることを見出した(Scheme 1)⁵⁾。X線結晶構造

解析および各種スペクトル測定により、化合物 **1** はいずれも湾曲した構造をとっており、かつ分子全体に π 共役が拡張していることを明らかにした。



Scheme 1. 閉環メタセシス反応によるジベンゾ[*b,e*]ホスフィンドリジンの合成。

本研究では、閉環メタセシス反応によるホスフィンドリジン骨格構築法を用いて種々の共役拡張ホスフィンドリジン誘導体を開発し、その構造と基礎物性を明らかにするとともに、ホスフィンドリジンを基盤とする機能性分子の創製への展開を目指して研究を実施した。研究期間において、縮環位置の異なる3種類のナフタレン縮環ホスフィンドリジン誘導体 **3a-c** を新たに合成し(Figure 2)、その構造と性質の解明を行ったので、以下にその結果について詳述する。

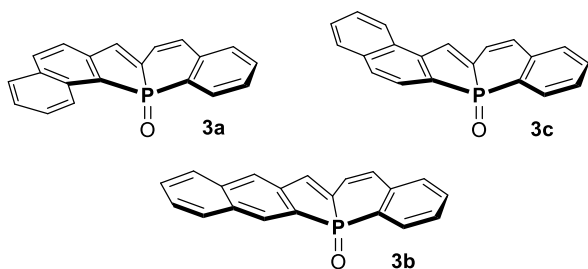


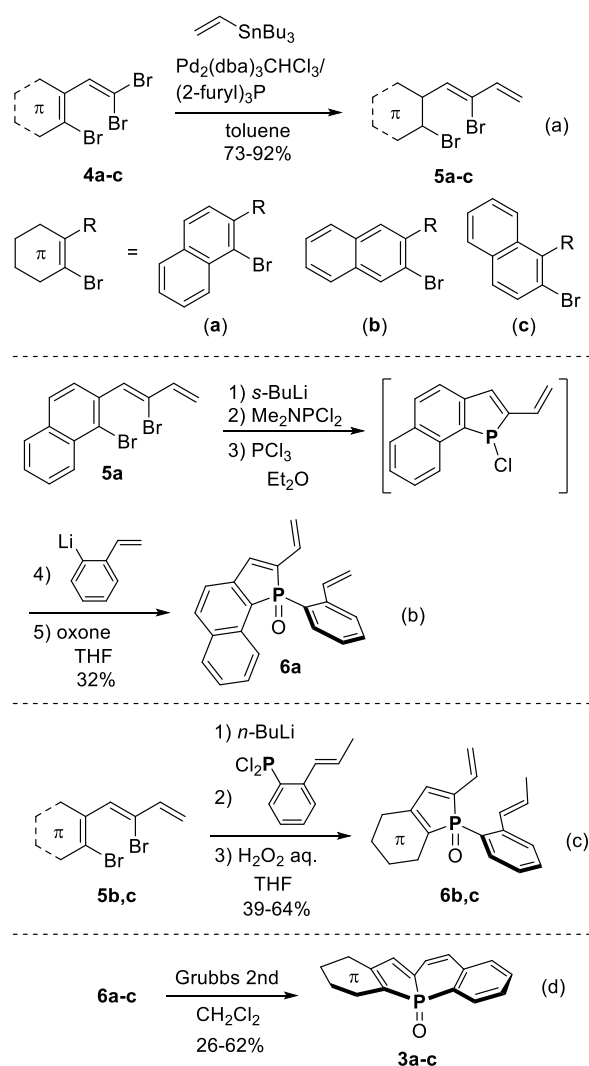
Figure 2. ナフタレン縮環ホスフィンドリジン **3a-c**。

2. 実験結果と考察

2-1. 化合物 **3a-c** の合成

ナフタレン縮環ホスフィンドリジン **3a-c** の合成を Scheme 2 に示す。まず、トリブロモ体 **4** とビニルスズとの Stille カップリングによりビ

ニル基を導入したジブromo体 **5** を得た(Scheme 2a)。ナフトホスホール **6a** は、化合物 **2a** と同様にアミノホスホール骨格を形成した後に、アミノ基-塩素の交換反応、2-ビニルフェニル基の導入、酸化により 32% の収率で合成した(Scheme 2b)。一方、化合物 **6b,c** においては、1-プロペニル基を有するクロロホスフィンを用いて直接ホスホール骨格を形成した(Scheme 2c)。最後に、ナフトホスホール誘導体 **6a-c** に対する閉環メタセシス反応により目的化合物 **3a-c** を 26-62% の収率で合成することに成功した(Scheme 2d)。



Scheme 2. ナフタレン縮環ホスフィンドリジン **3a-c** の合成。

2-2. X線結晶構造解析

化合物 **3b,c** においては X 線結晶構造解析により、その構造を明らかにした(Figure 3)。炭素-リン-炭素の結合角の和は、 $309.7(3)^\circ$ (化合物 **3b**)および $308.1(7)^\circ$ (化合物 **3c**)であり、化合物 **1a** ($310.1(2)^\circ$)と同様にいずれも湾曲した構造をとっていた。また、化合物 **3b** におけるホスフィンドリジン環に縮環したベンゼン環 **A** とベンゼン環 **B** のなす角は 45.8° であり、化合物 **1a** の値(44.8°)と類似していたのに対し、化合物 **3** は 51.5° と大きな値を取ることが分かった。さらに、ナフタレン環が縮環したホスホール骨格の C1-C2 の炭素間結合において明確な結合長の違いが見られた。化合物 **3c** ($1.412(6) \text{ \AA}$)では、化合物 **1a** ($1.411(2) \text{ \AA}$)と同程度であったのに対し、化合物 **3b** ($1.443(3) \text{ \AA}$)では大きく伸長していた。ナフタレンでは結合交替が存在し、ナフタレンの C2-C3 結合長は、C1-C2 結合よりも長いことが知られている。したがって、化合物 **3b** と **3c** における結合長の違いは、ナフタレンが縮環した位置の違いによってもたらされているものと考えられる。

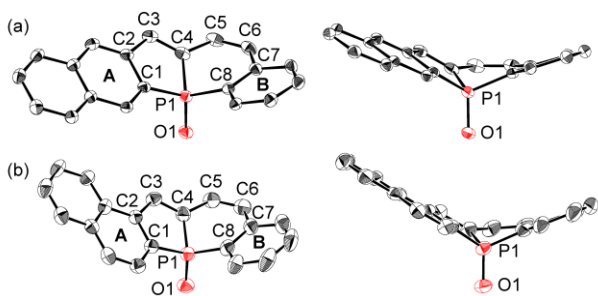


Figure 3. (a) 化合物 **3b** および (b) **3c** の分子構造.

2-3. 紫外可視吸収スペクトル測定

ジクロロメタン中において、化合物 **3a-c** の紫外可視吸収スペクトルを測定した(Figure 4)。化合物 **3a** および **3c** では、 434 nm (ϵ , 1110), 437 nm (1220)に極大吸収が観測され、化合物 **1a** と比較

して 40 nm 程度長波長シフトしていた。一方、化合物 **3b** の極大吸収波長は 399 nm であり、ナフタレン環を有しているのにも関わらず、化合物 **1a** とほぼ同じという結果になった。一方で、**3b** のモル吸光係数(ϵ , 9120)は、化合物 **1a** (3410)と比較して 3 倍程度増加していた。化合物 **3a-c** いずれにおいても、2-フェニルナフト[2,3-*b*]ホスホール(**7**; $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$)⁶⁾と比較して長波長シフトが観測されており、ホスフィンドリジン骨格を含む分子全体に共役が拡張されているものと考えられる。

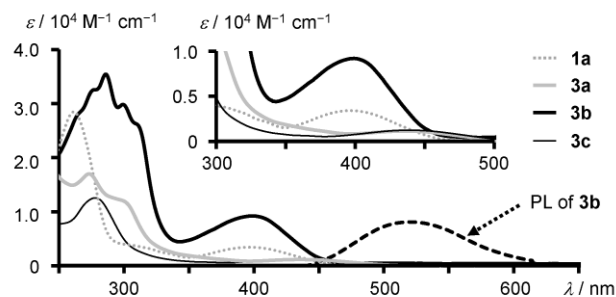


Figure 4. 化合物 **3a-c**, **1a** の紫外可視吸収スペクトルおよび化合物 **3b** の発光スペクトル(ジクロロメタン溶液).

	3a	3b	3c	1a
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	434	399	437	397
(ϵ)	(1110)	(9120)	(1220)	(3410)
	273	286	277	261
	(17000)	(35400)	(12500)	(28500)
$E_{\text{ox}}/\text{V}^{\text{a}}$	+1.12	+1.17	+1.04	+1.24
$E_{\text{red}}/\text{V}^{\text{a}}$	-1.54	-1.71	-1.60	-1.68

Table 1. 化合物 **3a-c**, **1a** の光物性データ. a) vs. Fc/Fc^+

また、化合物 **3b** においては、これまでのホスフィンドリジン誘導体では観測されなかった溶液中における発光が観測された。ジクロロメタン溶液中で発光スペクトルを測定したところ、 519 nm を極大とするブロードな波形が得られ、 120 nm もの大きなストークスシフトを示し

た(Figure 4)。発光量子収率は 0.5% であり、化合物 **7** ($\Phi_f = 0.37$)⁹ と比較して、著しく低い値であった。

2-4. 酸化・還元挙動

酸化還元挙動を明らかにするために、電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー)を行った。その結果、酸化側・還元側のいずれも非可逆な酸化波および還元波が観測された(Figure 5)。酸化側では、ナフタレン縮環誘導体 **3a-c** はいずれもベンゼン縮環誘導体 **1a** と比較して酸化されやすく、酸化電位は高い方から順に **1a**、**3b**、**3a**、**3c** となった。一方、還元側においては、化合物 **3a** と **3c** は同程度で **1a** と比較して還元されやすくなったのに対し、**3b** は **1a** よりも還元されにくいと特異な挙動が見られた。

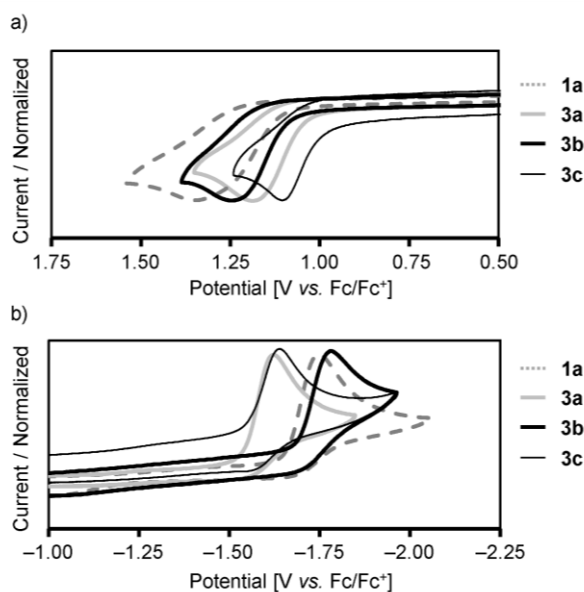


Figure 5. 化合物 **3a-c** と **1a** のサイクリックボルタモグラム (a) 酸化側、(b) 還元側. (アセトニトリル溶液、0.1 M *n*Bu₄NPF₆ 支持電解質)。

2-5. 理論計算

縮環部位の違いによる性質の違いを明らかにするため、TD-B3LYP/6-311+g(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)レベルにて理論計算を行った。化合物

3a-c と **1a** のエネルギー準位図および分子軌道を Figure 6 に示す。

HOMO はいずれも分子全体に広がった π 性の軌道を有している。ナフタレンでは C1-C2 結合のほうが C2-C3 結合よりも二重結合性が高く、ナフタレン自身の HOMO の寄与が大きいため、化合物 **3a**、**3c** のほうが **3b** よりも HOMO が上昇したものと考えられる。特に、**3c** においてはナフタレンの HOMO に類似した軌道が確認できることから、より効果的に相互作用しているものと考えられる。

一方、LUMO においても、HOMO と同様に分子全体に広がった π 性の軌道であり、電子求引性の P=O 部位の寄与が大きいたことが分かった。化合物 **1a** に対して縮環させたベンゼン環との軌道相互作用に着目すると、化合物 **3a** と **3c** では軌道の重なりが存在するのに対し、化合物 **3b** では節を生じていた。そのため、化合物 **3a** と **3c** では **1a** と比較して LUMO が低下し、**3b** では LUMO が上昇したものと考えられる。HOMO、LUMO のエネルギー準位は紫外可視吸収スペクトルおよび CV 測定における実験結果を再現していた。

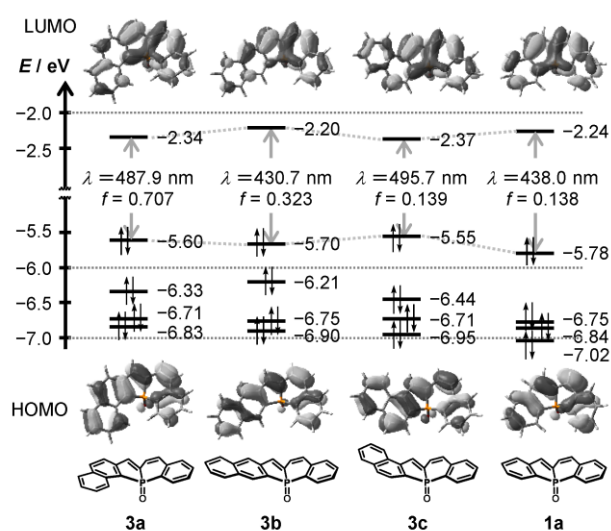


Figure 6. 化合物 **3a-c**、**1a** のエネルギー図と分子軌道。

また、化合物 **3b** における励起一重項状態の構造最適化を行ったところ、リン原子まわりの角の和が、 $307.0^\circ(S_0)$ から $311.5^\circ(S_1)$ と大きく変化していることが分かった。励起状態における構造変化を伴うために、ホスフィンドリジン誘導体においては、発光量子収率が大幅に減少してしまうものと考えられる。

3. まとめ

今回、3種類のナフタレン縮環ホスフィンドリジン **3a-c** を合成し、その構造と性質を明らかにした。ナフタレンが縮環させた場合には、ナフタレンとの相互作用の結果、**3a, 3c** の場合にはベンゼン縮環誘導体 **1a** と比較して、HOMO-LUMO ギャップが小さくなった。一方で、化合物 **3b** では他のホスフィンドリジン誘導体にはみられない発光が観測され、大きなストークスシフトを有していることがわかった。今後は、ホスフィンドリジンと縮環部位との相乗効果を通じて新たな機能性分子への展開を目指したい。

謝辞

本研究は大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻機能分子設計学研究室にて行ったものです。研究室を主宰する神川憲教授および学生の皆様に御礼申し上げます。また、理論計算については、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターのスーパーコンピュータシステムを利用して行いました。

最後に本研究をご支援くださいました公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

参考文献

1) (a) M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit and M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5296-5310 (2016); (b)

M. A. Shameem and A. Orthaber, *Chem. Eur. J.*, **22**, 10718-10735 (2016).

2) For examples; (a) D. Hellwinkel, A. Wiel, G. Sattler and B. Nuber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 689-692 (1990); (b) F. C. Krebs, P. S. Larsen, J. Larsen, C. S. Jacobsen, C. Boutton and N. Thorup, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1208-1216 (1997); (c) M. Yamamura, T. Saito and T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14299-14306 (2014); (d) M. Yamamura, T. Hasegawa and T. Nabeshima, *Org. Lett.*, **18**, 816-819 (2016); (e) S. Nakatsuka, H. Gotoh, K. Kinoshita, N. Yasuda and T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5087-5090 (2017).

3) (a) T. Hatakeyama, S. Hashimoto and M. Nakamura, *Org. Lett.*, **13**, 2130-2133 (2011); (b) S. Hashimoto, S. Nakatsuka, M. Nakamura and T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 14074-14076 (2014).

4) K. Fujimoto and A. Osuka, *Chem. Sci.*, **8**, 8231-8239 (2017).

5) A. Tsurusaki, H. Matsumoto and K. Kamikawa, *Chem. Commun.* **55**, 4909-4912 (2019).

6) Y. Matano, Y. Motegi, S. Kawatsu and Y. Kimura, *J. Org. Chem.* **80**, 5944-5950 (2015).