

オクタフルオロシクロペンテンとリンイリドとの求核的付加脱離反応によるプッシュ-プル型含フッ素 π 共役分子の新規合成と光学特性評価

(京工繊大工芸) 山田 重之・○高橋 佑輔・今野 勉

Novel synthesis and photophysical evaluation of push-pull-type fluorine-containing π -conjugated molecules via nucleophilic addition-elimination reaction of octafluorocyclopentene with phosphonium ylide (¹*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) Shigeyuki Yamada, ○Yusuke Takahashi, Tsutomu Konno

On treating octafluorocyclopentene with 6.6 equiv of phosphonium ylide, prepared from methyltriphenylphosphonium bromide, in THF/ CH_2Cl_2 at room temperature for 2 h, double addition-elimination occurred, leading to 1,3-disubstituted fluorinated charge-resonance molecule **1a** containing phosphonium and phosphorane structures in good yield. When **1a–f** in CH_2Cl_2 was tested for their absorption behavior, all molecules became yellow solution with a single absorption band at around 446 nm. Introduction of phenyl-substituent into the molecular structure caused red-shift of λ_{abs} , which is due to elongation of the π -conjugation length.

Keywords : Fluorine, Cyclic fluoroolefin, Phosphonium ylides, Absorption, Fluorescence

シアニン色素に代表される 2 個のヘテロ原子上の電荷が共鳴に寄与する電荷共鳴色素は、共鳴系のすべての結合が二重結合性をもつため、そのヘテロ原子や分子構造が吸収ならびに発光特性に顕著な影響を及ぼすことが知られている。

近年当研究室では、オクタフルオロシクロペンテンに、臭化メチルホスホニウムから調製したリンイリドを反応させたとき、**1a** が選択的に合成できることを報告した。**1a** は 4 価ホスホニウム塩と 5 価ホスホラン構造で連結した含フッ素電荷共鳴分子であり、新規な電荷共鳴色素になると考えた。そこで本研究では種々の対アニオン X や分子構造内の置換基 R を有する誘導体を合成し、それらの光学特性を精査した (Figure 1)。

対アニオンが Br イオンである **1a** のジクロロメタン溶液は、446 nm に吸収極大波長 (λ_{abs}) をもつ黄色溶液であった (Figure 2)。対アニオンの変化は吸収特性に変化を及ぼすため、種々の対アニオンをもつ **1b–f** の吸収特性を評価したところ、**1b–f** も 446–447 nm に λ_{abs} を示したが、モル吸光係数には強い影響を与えた。また、分子構造にフェニル基を導入した **2a** や **2b** はそれぞれ 470 nm に λ_{abs} をもち、 π 共役の拡張によっての λ_{abs} の長波長シフトが観察された。本発表では、蛍光特性についても議論する。

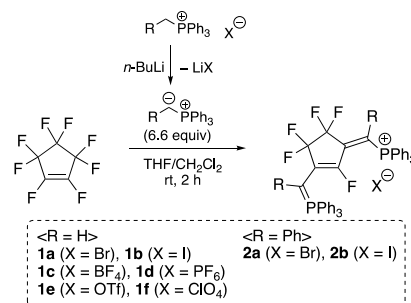


Figure 1. Synthetic scheme

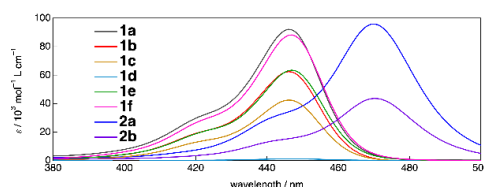


Figure 2. Absorption spectra of **1a–f** and **2a**, **2b** in CH_2Cl_2 (10^{-5}mol/L).