

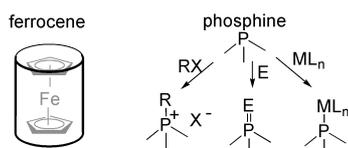
2B3b

溶媒効果を利用した大環状 ポリホスフィノフェロセンの合成収率の向上

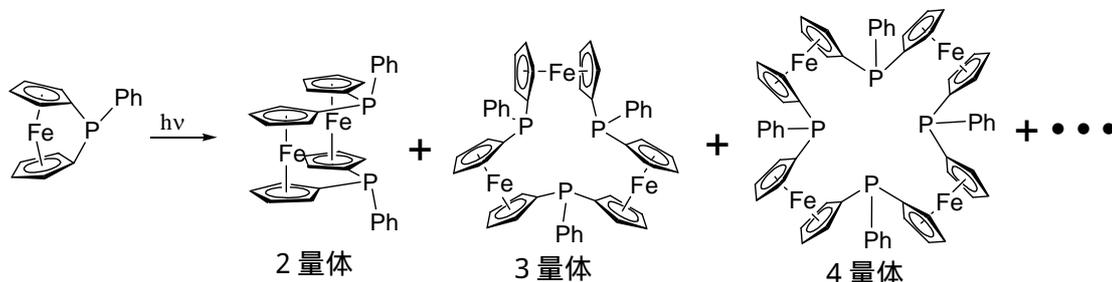
(広島大院理)

青谷朋之・今村友紀・水田勉・三吉克彦

集積型の配位高分子錯体は、一般に金属と架橋配位子によって合成される。したがって、新規な架橋配位子の開発は、この化学にとって重要な鍵である。フェロセンは、円筒状の他に類のない構造をもち、熱的にも安定である。一方、ホスフィンのローンペアには金属錯体、有機基、典型元素などバラエティーに富んだものを導入可能である。我々は、これらの特長を合わせもった新規な架橋配位子として大環状のポリホスフィノフェロセンを取り上げ、多彩なナノサイズ構造体の合成を目的としている。

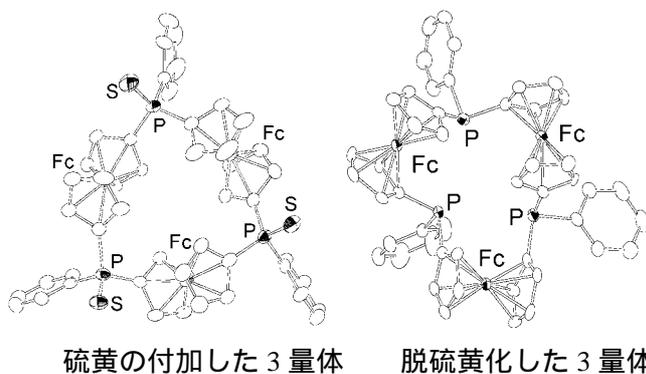


既に我々は、PPhで架橋した[1]フェロセノファンをTHF中で光照射すると主生成物のポリマーに混じって少量の環状のオリゴマーが得られること、さらに、この反応は、単に反応溶媒をエーテル変えるだけで環状2量体の収量が40%近くまで増加し、多量のオリゴマーが生成することを見出している。そこで、本研究では、3量体以上の大環状多量体について単離を試みるとともに、THF-エーテル混合溶媒系にすることで合成収率の向上を図った。



エーテル中での反応より得られた生成物を、硫黄と反応させてホスフィンサルファイドとし、GPCカラムで分離することで3量体を単離した。単離したものおよびそれを脱硫黄したものの構造を右に示す。図に示したように構造決定したものは、 C_3 対称性をもっていた。

3量体の収率向上を目指して、THF-エーテル混合溶媒系の混合比を系統的に変えて光開環反応を行ったところ、それほど顕著な効果ではなかったものの期待どおり3量体の収率が向上した。



硫黄の付加した3量体

脱硫黄化した3量体