

遅延蛍光材料、有機触媒、 多様に展開可能な環状化合物の開発

SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

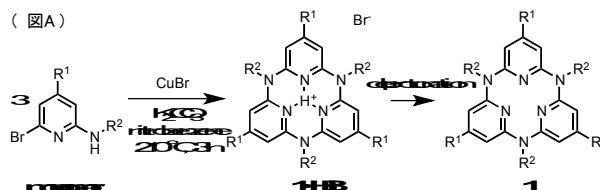
環状化合物は、水素結合や配位結合などの比較的弱い相互作用を環内に集約することで、環内部のサイズにあう分子やイオンを選択的に包接(分子認識)することができる。環状化合物の中でも、我々は、ピリジン環を窒素架橋した環状化合物であるアザカリックス[3]ピリジン(以下、**1**)に注目している(図A)。**1**は、ピリジン環の非共有電子対が環内部に集約された構造をとり、最も小さいイオンであるプロトン(H⁺)のみを選択的に内部包接する。現在の環状化合物を用いたホストゲスト化学の研究において、**1**のようにプロトンを包接対象とした環状ホスト分子の例は珍しい。また、機能性有機材料へ展開する研究はほとんどされていない。本発表では、この分子**1**の簡便な合成法、および有機分子触媒や遅延蛍光材料としての性質について、我々の最近の研究を報告する。

■ 活動内容

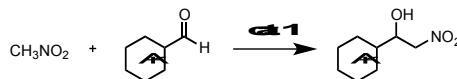
1. π 電子系環状化合物の簡単な合成方法の探索(図A)
特定の環サイズの環状化合物の合成は、鎖状のポリマーや他の環サイズの環状化合物の副生を防ぐために、一般には大希釈条件や数ステップに渡る反応によって行われることが多い。今回我々は、プロトンをテンプレートとして用いる事で、モノマーから一段階で、種々の誘導体を効率良く合成した。
2. 有機塩基触媒への機能展開(図B)
金属やリンを含まない有機塩基は、低毒性であり金属へ配位する等の副反応が防げるなどの利点をもつが、一般に当量反応に主として用いられてきた。これは、従来のアミン系有機強塩基の塩基性が低すぎるために塩基触媒サイクルが機能しにくい事に帰因する。今回我々は、**1**で確立した合成法をもとに、塩基性を強化した分子**1**の誘導体を合成し、有機塩基触媒として機能展開した。その結果、ニトロアルカンの1,2-および1,4-付加反応に対し、分子**1**の誘導体は、良好な触媒活性を示し、目的の付加体を収率85~95%で与えた。
3. 遅延蛍光材料としての機能展開(図C)
遅延蛍光とは、有機分子における「励起三重項準位(T₁)から励起一重項準位(S₁)への逆エネルギー移動を経てS₁から発光する現象」を指す。2009年に九州大の安達先生らによって遅延蛍光分子を発光素子に用いた第三

世代の有機ELが提唱されて以来、近年改めて注目されている。今回我々は、**1**で合成した分子**1**について、青色の遅延蛍光特性を示すことを実験的に証明した。また、計算科学的手法から、遅延蛍光材料を設計するための新しい指針の提案を行った。

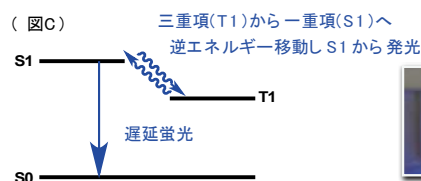
(図A)



(図B)



(図C)



■ 関連情報等(論文)

1. T. Kanbara, Y. Suzuki, T. Yamamoto *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 15, 3314-3316.
2. N. Uchida, R. Zhi, J. Kuwabara, T. Kanbara *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 3070-3072.
3. N. Uchida, A. Taketoshi, J. Kuwabara, T. Yamamoto, Y. Inoue, Y. Watanabe, Y. Kanbara *Org. Lett.*, **2010**, 12, 5242-5245.
4. N. Uchida, A. Taketoshi, J. Kuwabara, T. Kanbara *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 10631-10637.
5. A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4802-4806.
6. N. Uchida, T. Sato, J. Kuwabara, Y. Nishimura, T. Kanbara *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 459-461.

代表発表者 内田 奈津子(うちだ なつこ)
所属 産業技術総合研究所
機能材料コンピュータシミュレーションデザイン研究センター
問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第2
TEL: 029-861-2231
natsuko-uchida@aist.go.jp

■キーワード: (1)有機触媒
(2)遅延蛍光
(3)環状化合物

■共同研究者:
桑原 純平 筑波大学 数理物質系物質工学科
神原 貴樹 筑波大学 数理物質系物質工学科