

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)  
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## π造形科学 NEWS Vol. 33

# 燐光ボロン酸の発見

福島孝典博士(東京工業大学)

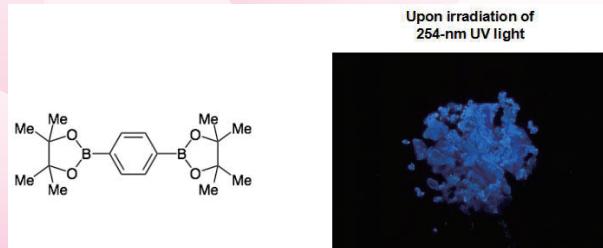


福島研究室のみなさん

室温で燐光を発する化合物は、有機ELなどへの応用が期待できるため現在注目を集める化合物群であり、本領域でも何人かの研究者がこの分野に取り組んでいます。これまで、イリジウムなどのレアメタルを用いた錯体が主に用いられており、供給やコスト面などで問題がありました。これを解決すべく、有機化合物のみで室温燐光を発する化合物をデザインする研究が盛んに進められています。

蛍光が励起一重項状態から基底一重項状態への遷移の際に起こる発光であるのに対し、燐光は励起三重項状態からの遷移によって起こります。ただし、軽元素のみから成る化合物では、一般に三重項状態への項間交差の効率は低く、熱失活も起こりやすいことが知られています。これを克服するため、臭素やヨウ素などの重ハロゲン原子やカルボニル基を芳香環上に導入する手法などが研究されてきました。

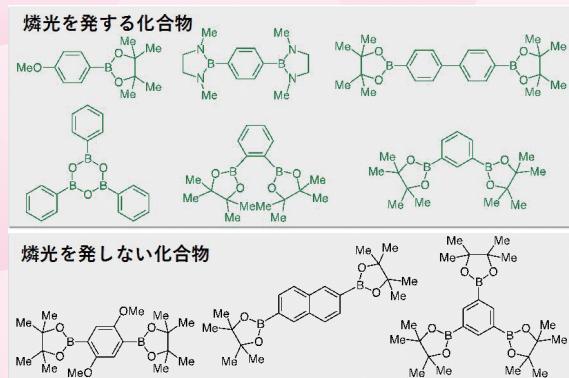
しかしこのほど、本領域の福島孝典博士・庄子良晃博士らのグループは、これらと全く別系列の室温燐光化合物を発見しました(*J. Am. Chem. Soc.*, 139, 2728 (2017))。驚いたことにその化合物は、鈴木-官浦カップリングの基質として汎用される、単純なアリールボロン酸の誘導体でした。



発見のきっかけは偶然でした。ホウ素化合物の合成実験を担当していた学生が、真空状態にした混合物入りのフラスコに何気なくUVランプを当てたところ、緑色の燐光が数秒間程度観察されたのです。いったいどの化合物が燐光を発しているの

か追求した結果、浮かび上がったのはアリールボロン酸エステルでした。酸素は励起三重項状態の消光剤としてはらくため、真空状態でよりはっきり燐光が観察できたと考えられます。

その後の検討で、下図の上の化合物群が室温の固体状態で燐光を発し、下の群は発しないことが明らかになっています。またこの論文とほぼ同時期に、湯浅英哉教授(東京工業大学)のグループからも、フェニルボロン酸PhB(OH)<sub>2</sub>が固体状態で燐光を発することが報告されています(*ChemPhotoChem*, 1, 102 (2017))。



アリールボロン酸エステルの励起三重項状態については、早稲田大学の中井浩巳博士・五十幡康弘博士らとの共同研究によって、理論面からの考察がなされています。ただし似たような構造のものでも、燐光を発するものとそうでないものがあり、その差についてはまだ十分に解明できていない部分が残っています。結晶のパッキングの具合なども影響すると考えられ、今後の研究を待たねばなりません。

暗いところで結晶状態のアリールボロン酸にUVを照射すれば、暗い燐光を肉眼でも観察することができます。どこかのボロン酸ライブリなどに、驚くような誘導体が眠っている可能性も、十分にありそうです。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとして  
 $\pi$ 造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧下さい。  
<http://pi-figuration.jp>

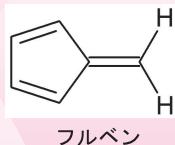
## フルベンの新合成法

田中健 博士(東京工業大学)



田中研究室のみなさん

$\pi$ 電子化合物には多くの種類がありますが、中には十分に研究が進んでいないものも存在します。そのひとつがフルベンと呼ばれる化合物で、シクロペニタジエンの5位にメチレン基が突き出した形の構造です。無置換のフルベンは極めて不安定で、熱や光、酸や塩基などの刺激によってすぐに重合してしまいますし、安定に取り扱える誘導体も少數です。



知られているフルベン誘導体の用途としては、遷移金属のシクロペニタジエニル(Cp)錯体の前駆体があります。Cp錯体は、触媒や各種機能性材料として幅広く用いられる重要な化合物群であり、Cp環上の置換基によって物性の調整が可能です。

しかしフルベン骨格の合成法は、シクロペニタジエンとアルデヒドまたはケトンとの縮合など限られた方法しかなく、このため前述のCp配位子へ各種置換基を導入する方法はほとんど知られていません。こうした状況の中、本領域の田中健博士(東京工業大学)は、新規な触媒的フルベン誘導体の合成法を発表しました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 3590 (2017))。

同グループではこれまでに、複数のアルキンやアルケン部位を持った基質に対して、ロジウムなどの遷移金属触媒を作用させて[2+2+2]付加環化を行なう反応を開発しています。この際に不斉配位子を用いることで、軸不斉を持った分子やヘリセン類の合成に成功するなど、独創的な成果を数多く挙げています。

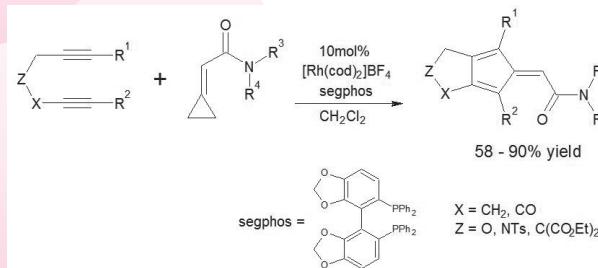
2015年には、この手法は7員環合成へと拡張されました(*Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 8241 (2015))。1,6-ジインとシクロプロピリデン酢酸アミドに対してロジウム触媒を作用させ、[3+2+2]型の付加環化反応を行なうことで、シクロヘプタジエン骨格を構築するというものです。



[3+2+2]付加環化による7員環合成

この反応の条件を検討する中で、予期せぬ副生成物が発見されました。調べてみた結果、この副生成物は[2+2+1]型の付加環化反応によって生成したフルベン誘導体でした。意外なことにこの生成物は、空气中で問題なく取り扱えるほど安定な固体です。

そこでフルベン誘導体が選択的に得られる条件を検討していった結果、Segphosと呼ばれる配位子を用いた場合に好結果が得られ、おおむね80%前後の収率で望みの生成物が得されました。



[2+2+1]付加環化によるフルベン骨格合成

メカニズムとしては、シクロプロピリデン酢酸アミドにロジウムが作用して4員環のメタラサイクルを形成し、ここからエチレンが脱離してロジウムビニリデン型の中間体が生成して、これがジインと反応するルートが考えられています。

同グループではすでに、得られたフルベンを用いたCpロジウム錯体の合成にも成功しています。フルベン誘導体の機能解明はこれまでほとんど手付かずでしたが、今回の新反応はその状況を打破する大きなきっかけとなりそうです。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>