

アカデミックプログラム [A講演] | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 会 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：古山 溪行、荒谷 直樹

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[E1113-1pm-01]

非対称型メゾ置換テトラベンゾポルフィリンの結晶構造と電荷輸送特性

○宮崎 和哉¹、松尾 恭平²、水畑 吉行²、荒谷 直樹¹、山田 容子² (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 京大化研)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[E1113-1pm-02]

典型元素架橋ジアズレニルメチルカチオンの積層構造とキャリア輸送能の相関

○高橋 聡史¹、村井 征史¹、関 修平²、山口 茂弘^{1,3} (1. 名大院理、2. 京大院工、3. 名大ITbM)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[E1113-1pm-03]

チオフェン環を含有するニッケル—ジチオレン型錯体の合成と熱電変換特性

○矢尾板 朋也¹、宮武 郁¹、ジョブス デフォンアディティア¹、村岡 雅弘¹、村田 理尚¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[E1113-1pm-04]

電子不足コアユニットとしてキノキサリン誘導体を導入した非縮環非フラーレンアクセプターの開発

○山田 健太¹、鈴木 航¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[E1113-1pm-05]

光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合

○城 明日香¹、正木 深雪¹、堀 一繁¹、五島 健太²、谷 文都²、黄瀬 雄司³、辻井 敬亘³、前野 綾香³、田中 啓之³、梶 弘典³、今井 喜胤⁴、谷 敬太¹ (1. 阪教育大、2. 九大先導研、3. 京大化研、4. 近大理工)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[E1113-1pm-06]

 π 拡張型ポルフィリンAu^{III}錯体を基盤とした π 電子系イオンペアの合成○三山 慎太郎¹、羽毛田 洋平¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[E1113-1pm-07]

ジベンゾセキシチオフエンをコア骨格とした近赤外吸収特性をもつキノイド型オリゴチオフエンの合成と物性

○張 越^{1,2}、安藤 直紀^{1,2}、家 裕隆^{1,2} (1. 大阪大学、2. 産業科学研究所)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[E1113-1pm-08]

多次元の電荷移動経路を有するボール型金属錯体の開発

○木本 優里¹、中野 正浩¹、古山 溪行¹ (1. 金沢大)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[E1113-1pm-09]

固体PET発現を目指したピリジンジチオレート錯体の物性

○高妻 卓利¹、久保 孝史¹ (1. 阪大院理)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[E1113-1pm-10]

高い電子受容性を示すピレン誘導体の合成と応用

○森迫 祥吾¹、磯田 恭佑¹ (1. 公益財団法人相模中央化学研究所)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[E1113-1pm-11]

パーフルオロアルキル化を鍵とするフッ素系溶媒に可溶なアニオン性ホウ素クラスターの開発

○岩下 颯太¹、木村 睦^{1,2}、北沢 裕^{1,2} (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

◆ 英語

15:00 ~ 15:10

[E1113-1pm-12]

アニオン性カルボラン骨格による π 共役系分子の発光種制御

○柳原 拓海¹、田中 一生¹ (1. 京大院工)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[E1113-1pm-13]

脂溶化カルボランアニオンを基盤とした低極性溶媒可溶型マグネシウム塩の開発と新機能

○小池 裕太¹、木村 睦^{1,2}、内山 真伸^{2,3}、北沢 裕² (1. 信州大学、2. 信大RISM、3. 東大院薬)

◆ 英語

15:20 ~ 15:30

[E1113-1pm-14]

電子移動を利用した σ -カルボラン誘導体による固体蛍光プローブの合成と光学特性評価

○西山 俊介¹、田中 一生¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[E1113-1pm-15]

新奇アゾメチン骨格を用いた二核超原子価スズ化合物の合成と光学特性

○田中 健登¹、谷村 和哉²、権 正行²、田中 一生² (1. 京大、2. 京大院工)

非対称型メゾ置換テトラベンゾポルフィリンの結晶構造と電荷輸送特性

(奈良先端大先端科技¹・京大化研²) ○宮崎 和哉¹・松尾 恭平²・水畑 吉行²・荒谷直樹¹・山田 容子²

Crystal Structure and Charge Transport Properties of Unsymmetrically *Meso*-substituted Tetrabenzoporphyrins (¹*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*, ²*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)

○Kazuya Miyazaki¹, Kyohei Matsuo², Yoshiyuki Mizuhata², Naoki Aratani¹, Hiroko Yamada²

Tetrabenzoporphyrins (TBPs) have attracted much attention as excellent organic semiconductor materials for their two-dimensionally extended π -conjugated systems. Recently, we have found that a TBP derivative with different substituents at 5,15-positions formed two-dimensional packing with antiparallel slipped π -stacking, which is promising for charge transport¹⁾. However, the local dimeric structure in the packing suppressed efficient charge transport, resulting in a maximum hole mobility of only $0.71 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In this study, we synthesized a new unsymmetric TBP derivative, **C₈Ph-Ph-TBP**, which has a long alkyl substituent at only one side of the 5,15-positions. Single-crystal X-ray structure analysis revealed that **C₈Ph-Ph-TBP** formed bilayer lamellar packing in which the TBP scaffold formed a herringbone structure. Its OFET characteristic will be discussed.

Keywords : Tetrabenzoporphyrin; Crystal Structure Analysis; Organic Field-Effect Transistors

テトラベンゾポルフィリン(TBP)は二次元的に広がった π 共役系を有する色素骨格であり、優れた有機半導体材料として注目を集めている。最近我々は 5,15 位に異なる置換基を導入した TBP 誘導体が、反平行に向き合いながらずれたパイスタックをとり、電荷輸送に有利な二次元パッキングを形成することを見出した¹⁾。一方、局所的な二量体の形成によって、立体的・電子的な不均衡を打ち消す構造を形成しており、ホール移動度は最大でも $0.71 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に留まった。今回、我々は 5,15 位の一方にのみ長鎖アルキル基を導入した新たな非対称 TBP 誘導体 **C₈Ph-Ph-TBP** を合成し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、二分子膜型のラメラ構造を形成し、分子の向きが揃ったパイスタックを与えることを見出した。また層内部では TBP 骨格がヘリングボーン構造を形成していた。発表では、OFET 作製・評価についても議論する。

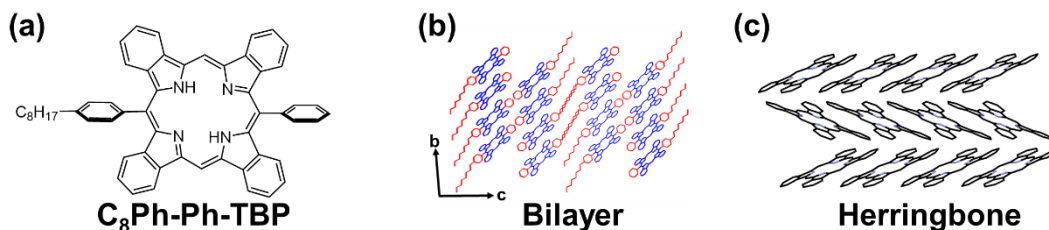


Figure 1. (a) Molecular structure and (b, c) packing structures of **C₈Ph-Ph-TBP**.

- 1) K. Miyazaki, K. Matsuo, H. Hayashi, M. Yamauchi, N. Aratani, H. Yamada, *Org. Lett.* **2023**, 25, 7354.

典型元素架橋ジアズレニルメチルカチオンの積層構造とキャリア輸送能の相関

(名大院理¹・京大院工²・名大 ITbM³) ○高橋 聡史¹・村井 征史¹・関 修平²・山口 茂弘^{1,3}

Stacking Structures and Charge-Carrier Transporting Properties of Diazulenylmethyl Cations Bridged by the Main-Group Elements (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Satoshi Takahashi,¹ Masahito Murai,¹ Shu Seki,² Shigehiro Yamaguchi^{1,3}

The incorporation of a main-group element into a charged π -conjugated skeleton can perturb its stacking structure. We have previously reported the synthesis of a diazulenylmethyl cation **1** bridged with a sulfur atom, which exhibits high carrier transport properties in the crystalline state by forming a charge-segregated π -stacked structure. In this study, we synthesized selenium- or tellurium-bridged **2** and **3**, and investigated the effect of these heavy group 16 element bridges on the electronic structures, stacking modes, and charge-carrier transporting properties. X-ray crystallographic analysis revealed that both **2** and **3** are highly planar and form charge-segregated stacking structures. Each skeleton of diazulenylmethyl cation in the stacked structure was in close proximity via electrostatic and chalcogen-halogen interactions with the counter anion, SbF_6^- . Time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements showed that both **2** and **3** have high charge-carrier transporting properties.

Keywords : azulene; selenium; tellurium, cation; charge-carrier transporting properties

電荷を有する π 共役骨格に典型元素を組み込むことで、対アニオンを含めた積層構造に摂動を与えることができる。我々はこれまでに、硫黄で架橋したジアズレニルメチルカチオン **1** を合成し、結晶状態で電荷種分離型の積層構造を形成することで高いキャリア輸送能を発現することを見出している。今回、硫黄をセレンやテルルに置換した化合物 **2, 3** を合成し、高周期のカルコゲン元素による架橋が、電子状態や積層構造、キャリア輸送特性に与える影響を調査した (Figure 1a)。

単結晶 X 線構造解析の結果、**2** および **3** は高い平面性を有しており、**1** と同様の電荷種分離積層構造を形成することがわかった (Figure 1b)。また、積層構造において、それぞれのジアズレニルメチルカチオン骨格は、対アニオンとの静電相互作用およびカルコゲン-ハロゲン相互作用を介し、近接していた (Figure 1c)。さらに、一次元状の π 積層構造を反映し、**2, 3** が高い電荷輸送能を有することを、時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) の測定により明らかにした。

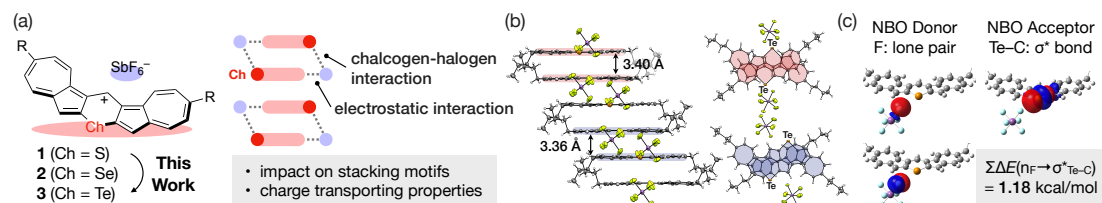


Figure 1. (a) Structures of diazulenylmethyl cations bridged with group 16 elements, (b) packing structures and their dimer motifs of **3**, and (c) natural bond orbitals (NBOs) in **3** calculated at the M06-2X/6-311+G(d,p)-LanL2DZ (for Te) level of theory with the geometry taken from the crystal structure.

チオフェン環を含有するニッケルージチオレン型錯体の合成と熱電変換特性

(阪工大院工) ○矢尾板 朋也・宮武 郁・ジョブス デフォンアディティア・村岡 雅弘・村田 理尚

Synthesis and Thermoelectric Properties of π -Conjugated Nickel Complexes with Thiophene Rings (*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Tomoya Yaoita, Iku Miyatake, Devon Aditya Jobs, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

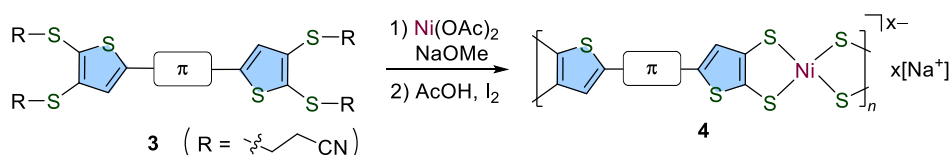
Nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) is an organometallic coordination complex with a one-dimensional polyanionic π -conjugated system. Although NiETT is virtually insoluble in all common solvents, NiETT exhibits fascinating n-type electrical conductivity and stability against atmospheric oxidation. In this study, we designed and synthesized π -conjugated ligand precursors, that contain thiophene rings via a Stille cross-coupling reaction. Then thermoelectric materials were obtained from the base-promoted deprotection of the ligand precursors and subsequent formation of nickel complex. We will discuss the thermoelectric properties of the newly obtained π -conjugated nickel complexes.

Keywords : Thermoelectric Conversion; Nickel Complexes; Organic Semiconductors; π -Conjugated Systems; n-Type Semiconductors

ニッケル-エテンテトラチオレート (NiETT) は大気安定な n 型導電性材料であり、フレキシブル熱電変換デバイスへの応用が期待されている^{1,2)}。我々は先にチエノチオフェン骨格を含むニッケル錯体 **2** の塗布膜が高い電気伝導性を示すことを明らかにした³⁾。本研究では、縮環構造をもたないチオフェン環含有 π 共役ニッケル錯体の合成と物性について検討した。

π 共役ニッケル錯体は Scheme 1 に従い合成した。まず π 共役配位子の前駆体 **3** を独自に合成し、塩基による脱保護と錯形成を進行させた後、酸化することによりワンポットで **4** に変換した。得られた錯体は不溶性であったものの、ドロップキャスト法により導電性膜を調製することができた。熱電変換特性についても報告する。

Scheme 1



1) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1801620. 2) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 12319. 3) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 18744.

電子不足コアユニットとしてキノキサリン誘導体を導入した非縮環非フラレーンアクセプターの開発

(兵庫県大院工) ○山田健太・鈴木 航・梅山 有和

Development of Non-Fused Non-Fullerene Acceptors with Quinoxaline Derivatives as Electron-Deficient Core Units (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)

○Kenta Yamada, Wataru Suzuki, Tomokazu Umeyama

As novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fused non-fullerene acceptors, we synthesized CRIC and BRIC, both of which have a quinoxaline (Qx) derivative as the central A' unit, dithienocyclopentadiene as the D units, and difluorinated 1,1-dicyanomethylene-3-indanone as the terminal A units. The Qx unit has two phenyl rings at 2- and 3-positions in CRIC, whereas the two phenyl rings are fused in BRIC. The optical bandgaps of CRIC and BRIC films estimated from the intersection of absorption and photoluminescence spectra were comparable, 1.50 eV and 1.48 eV, respectively. Meanwhile, grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) measurements revealed that BRIC has the higher tendency for the formation of the face-on-oriented packing structures in its film than CRIC. In addition, the π - π distance in the BRIC film (3.65 Å) is shorter than that in the CRIC film (4.03 Å), indicating that the fused-ring structure with higher planarity in BRIC enhances the π - π stacking.

Keywords : Nonfullerene Acceptor; Quinoxaline; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers

電子不足コアユニット (A') としてキノキサリン (Qx) 骨格を用い、電子豊富ユニット (D) にジチエノシクロペンタジエン、末端電子不足ユニット (A) にジフルオロ化された 1,1-ジシアノメチレン-3-インダノンを含む新規 A-D-A'-D-A 型非縮環非フラレーンアクセプター CRIC および BRIC (図 1) を設計し、合成した。CRIC では、Qx の 2 位および 3 位がフェニル置換されており、BRIC ではその 2 つのフェニル基が縮環した構造を有する。CRIC および BRIC の薄膜は、ともに可視から近赤外領域に幅広い吸収帯を有し、近赤外領域に強い発光を示した。薄膜での吸収と発光スペクトルの交点から見積もられる光学バンドギャップは、CRIC が 1.50 eV、BRIC が 1.48 eV であり、コアユニットの縮環の有無による大きな違いはないことがわかった。また、CRIC 薄膜の微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定を行ったところ、面外方向における face-on 配向に由来する (010) 面のブロードなピークが 1.56 Å^{-1} (面間隔 4.03 Å) に観察された。一方で BRIC 薄膜はよりシャープなピークを 1.72 Å^{-1} (面間隔 3.65 Å) に示した (図 2)。BRIC コアユニットの高い平面性により分子間相互作用が強くなったことで、face-on 配向性が高くなり、面間距離が短くなったと考えられる。

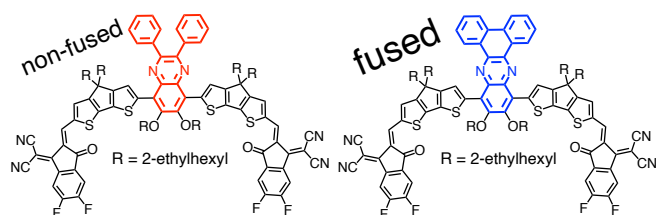


図 1 CRIC (左) と BRIC (右) の構造

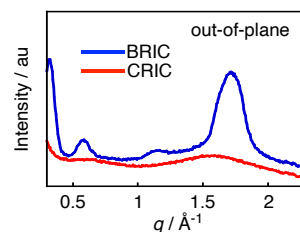


図 2 BRIC、CRIC の GIWAXS

光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合

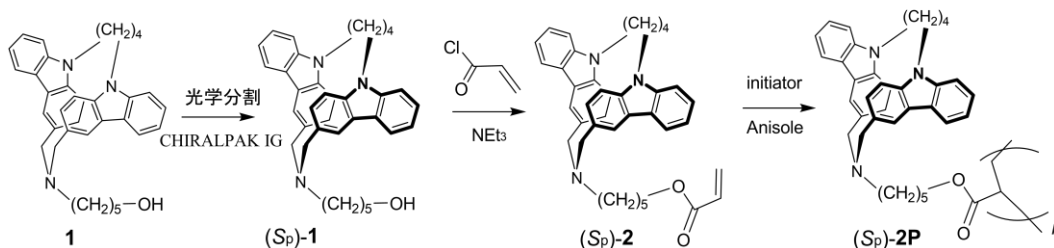
(阪教育大¹・九大先導研²・京大化研³・近大理工⁴) ○城 明日香¹・正木 深雪¹・堀一繁¹・五島 健太²・谷 文都²・黄瀬 雄司³・辻井 敬亘³・前野 綾香³・田中 啓之³・梶 弘典³・今井 喜胤⁴・谷 敬太¹

Synthesis and Radical Polymerization of Optically Active [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives (¹Osaka Kyoiku University, ²Kyushu University, ³Kyoto University, ⁴Kinki University) ○Asuka Jo¹, Miyuki Masaki¹, Kazushige Hori¹, Kenta Goto², Fumito Tani², Yuji Kinose³, Yoshinobu Tsujii³, Ayaka Maeno³, Hiroyuki Tanaka³, Hironori Kaji³, Yoshitane Imai⁴, Keita Tani¹

Although poly(*N*-vinylcarbazole) (PVCz) is a well-known hole-transporting material in organic devices, trapping sites which suppress hole transport exist in PVCz. It is anticipated that carbazolophane based polymers are candidate for novel hole-transporting material that do not have trap sites, since carbazolophanes are characterized as suitable dimer model of carbazole chromophore. In this study, optical resolution of [3.4](3,9)carbazolophane derivative **1** is carried out by preparative chiral HPLC to afford (*S_p*)-**1**, then polymerizable acrylate group is introduced. Radical polymerization of (*S_p*)-**2** at 60°C in anisole affords racemic polymer, indicating the occurrence of carbazole ring inversion. From this result, radical polymerization at lower temperature is underway.

Keywords : Carbazole; Cyclophane; Hole Transport; Circularly Polarized Luminescence; Radical Polymerization

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz)は有機デバイスにおいてホール輸送材料として利用されているが、PVCz 中にはホール輸送を阻害するトラップサイトが存在している。そこで当研究室では、トラップサイトの存在しない新規なホール輸送材料としてカルバゾロファンを側鎖に持つポリマーを提案してきた。また、不斉を有する化合物からの発光である円偏光発光が最近、注目を浴びている。以上のことから、面不斉を持つ部分重なり型の [3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体 **1** を光学分割した(*S_p*)-**1**に重合基としてアクリロイル基を導入した(*S_p*)-**2**を合成し、ポリマー化を行った。



(*S_p*)-**2** のアニソール溶液を 60°Cでラジカル重合を行ったところ、キラルなポリマー (*S_p*)-**2P** は得られずラセミ化したポリマーが得られた。今後、低温でのラジカル重合を検討することにより、(*S_p*)-**2P** を合成する予定である。

π 拡張型ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした π 電子系イオンペアの合成

(立命館大生命科学) ○三山 慎太郎・羽毛田 洋平・前田 大光

Synthesis of π-Electronic Ion Pairs Based on π-Expanded Porphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shintaro Miyama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Electronic ion pairs form a variety of assembled structures based on the shapes and electronic states of constituent charged π-electronic systems. As an example of π-expanded cations, benzoporphyrin Au^{III} complex exhibits the formation of charge-segregated assemblies in the crystal and liquid crystal states. In this study, the synthesis of naphthoporphyrin Au^{III} complex as a further π-expanded cation has been synthesized via the corresponding bicycloporphyrin Au^{III} complex for producing ion-pairing assemblies.

Keywords : ion pairs; π-electronic cations; ion-pairing assemblies; naphthoporphyrin

荷電 π 電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用によって、さまざまな集合体を形成する。¹⁾ これまで、+1 価の π 電子系カチオンとしてベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体の合成に成功し、同種電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体を単結晶および液晶状態で形成することを明らかにした。²⁾ 本研究ではさらに π 拡張したナフトポルフィリン Au^{III} 錯体 (NPAu⁺) の合成と適切な

対アニオンの導入にともなう集合化を検証した。ナフトポルフィリン前駆体³⁾ (NP⁺) の Au^{III} 錯化およびイオンペアメタセシスによって前駆体 Au^{III} 錯体 NP⁺Au⁺-X⁻ (X⁻ = FABA⁻, BArF⁻, TFSI⁻) を合成し、さらに減圧下で加熱することで NPAu⁺ イオンペアへと変換した (Figure 1)。NPAu⁺-FABA⁻ は難溶性であるナフトポルフィリンとは対照的に *N*-メチル-2-ピロリドンに溶解し、UV/vis 吸収スペクトルにおいて 407 および 713 nm にそれぞれ Soret 帯と Q 帯を示した。さらに、NPAu⁺-FABA⁻ はヘキサゴナルカラムナー構造からなる集合体を形成することが示唆された。

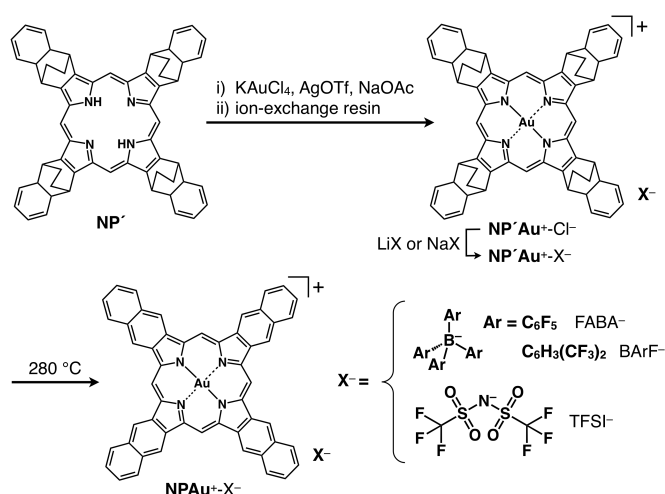


Figure 1. Synthesis of NPAu⁺-X⁻ (X⁻ = FABA⁻, BArF⁻, and TFSI⁻).

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) Maeda, H.; Nakajima, R.; Haketa, Y.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Ohta, K.; Ishibashi, Y.; Asahi, T. to be submitted. 3) Ishii, Y.; Ito, S.; Saito, Y.; Uno, D.; Oba, T. *Tetrahedron* **2015**, 71, 8892.

ジベンゾセキシチオフエンをコア骨格とした近赤外吸収特性をもつキノイド型オリゴチオフエンの合成と物性

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○張 越¹・安藤 直紀^{1,2}・家 裕隆^{1,2}

Synthesis and Properties of Dibenzosexithiophene-based Quinoidal Oligothiophenes with Their Absorption in the Near-infrared Region (¹SANKEN, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Yue Zhang,¹ Naoki Ando,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

Quinoidal oligothiophenes with a fused-ring structure are promising candidates for n-type semiconductors and near-infrared responsive materials due to their characteristic electronic structure. While a series of fused quinoidal oligothiophenes have been reported, derivatives containing 6-membered rings as a bridged moieties remain unexplored. In this context, we synthesized dibenzosexithiophene-based quinoidal oligothiophene (**endo-DBST-CN**), where dicyanomethylene group was employed as a terminal unit. **endo-DBST-CN** showed not only high electron-acceptability but also its absorption in the near-infrared region ($\lambda_{\text{abs}} = 782 \text{ nm}$) in the thin film state. In this presentation, synthesis and fundamental properties of **endo-DBST-CN**, and its application as an organic semiconducting material will be discussed.

Keywords : Quinoidal Structure; Biradical Character; Near-infrared Absorption; Organic Semiconductor Material

縮環構造をもつキノイド型オリゴチオフエンは、その特徴的な電子構造から n 型半導体や近赤外光応答性材料への展開が期待されている。これまでに、架橋部位に 5 員環構造をもつ縮環キノイド型オリゴチオフエンが報告されている。一方で、6 員環構造を架橋部位にもつ縮環キノイド型オリゴチオフエンは、 π 共役骨格の拡張による電子構造の調整やより長波長領域での吸収特性の発現が期待されるが、その合成や物性は依然未開拓である。今回我々は、ジベンゾセキシチオフエン (DBST) をコア骨格とする員環構造を含む縮環キノイド型オリゴチオフエン誘導体の合成を行い (Figure 1a)、基礎物性の評価および有機半導体としての展開を検討した。

末端にジシアノメチレン基を導入した **endo-DBST-CN** は、サイクリックボルタンメトリー測定で可逆な酸化還元波を示し、電気化学的に安定であることが示唆された。低エネルギー逆電子分光法により見積った薄膜での電子親和力は 4.74 eV であり、**endo-DBST-CN** の高い電子受容性が明らかとなった。また、薄膜での吸収スペクトルを測定した結果、近赤外領域 ($\lambda_{\text{abs}} = 782 \text{ nm}$) に吸収特性を示すことがわかった (Figure 1b)。本発表では、**endo-DBST-CN** の合成、基礎物性、および半導体特性について報告する。

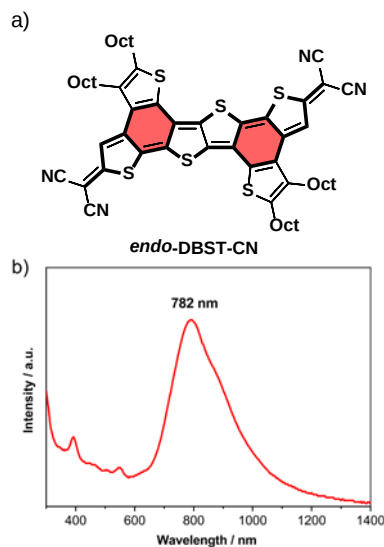


Figure 1. a) Chemical structure and b) UV-vis-NIR absorption spectrum in thin film of **endo-DBST-CN**

多次元の電荷移動経路を有するボール型金属錯体の開発

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²)

○木本 優里¹・中野 正浩¹・古山 溪行²

Ball-shaped Metal Complexes with Multidimensional Charge Transfer Pathways

(¹Graduate School of Nature Science and Technology, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University.)○Yuri Kimoto¹・Masahiro Nakano¹・Taniyuki Furuyama²

Most organic transistor materials with high charge mobility have multidimensional charge transfer pathways. However rational design of materials with multiple charge transfer pathways remains a challenging topic. Ball-shaped metal complexes have a unique three-dimensional structure, suggesting multidimensional charge transfer pathways by controlled packing structures. In this presentation, we synthesized various ball-shaped iron or ruthenium complexes and investigated the possibility of organic transistor materials. Single-crystal packing structures of the thienyl-substituted iron complex revealed multiple-dimensional charge transfer pathways with efficient intermolecular π - π interactions.

Keywords : Ball-shaped metal complex, Organic field-effect transistor, Three-dimensional structure, Charge transfer pathways, Intermolecular interaction

有機トランジスタ材料において高い電荷移動度を発現させるためには、多次元の電荷移動経路を発現できる分子配列が必要である。しかし、平面な π 骨格を用い、狙って電荷移動経路を増加させることは未だ困難な課題である。最近我々のグループが開発したボール型金属錯体¹は π 骨格が十字に配置した特異な三次元構造を有している。そこで本錯体をもとに π 骨格を三次元的に集積させることができれば、電荷移動経路を狙って増加させることが出来ると考えた。本発表では、周辺置換基を各種変化させた誘導体における物性変化と電荷移動経路との関係について議論する。

様々な置換基を有するシアノアリアル、ジイミン誘導体を原料とし、ボール型鉄またはルテニウム錯体を合成し、これらのトランジスタ特性を評価した。結果、特に周辺に2-チエニル基を持つ錯体において良好な電荷移動度を示した (**Figure 1**)。錯体の詳細な構造解析から複数の π - π スタッキング相互作用に基づく良好な重なりを持ったパッキング構造および、複数の電荷移動経路の発現を明らかにした。

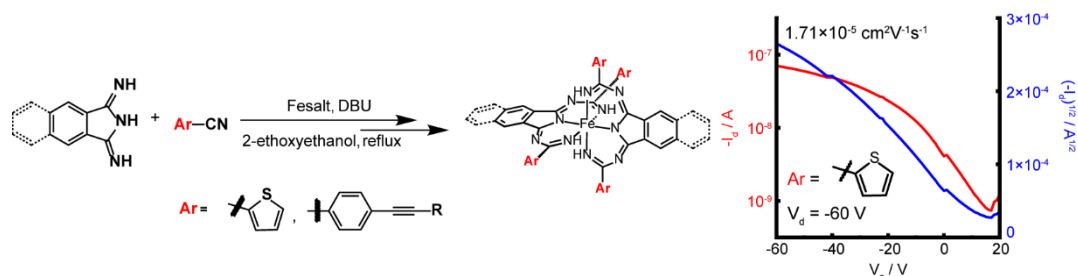


Figure 1. ボール型鉄錯体の合成(左)、およびトランジスタ特性(右)

1) Furuyama, T. *et al. Sci.Rep.* **2019**, 9, 16528.

固体 PET 発現を目指したピリジンジチオレート錯体の物性

(阪大院理) ○高妻 卓利¹・久保 孝史¹

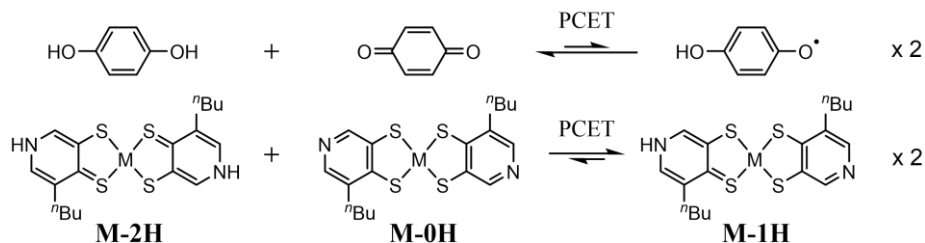
Properties of pyridine dithiolate complexes for solid-state PET (¹Graduate School of Science, Osaka University,) ○Takuto Kohzuma,¹ Takashi Kubo¹

Proton-coupled electron transfer (PCET) processes have been attracted not only in the fields of biology and chemical catalysis, but also from a new-material point of view. For example, hydroquinone-benzoquinone systems, known as quinhydrone, exhibits unique solid-state properties originating from both proton and electron transfers (PET) state under high pressure. To understand the fundamentals of PCET in the solid state, hydrogen-bonded charge-transfer complexes that exhibit PCET phenomena under milder conditions have been extensively studied. We prepared new planar electron donor molecules [bis(3,4-pyridinedithiolate)M] (M=Ni, Pd, Pt) equipped with dissociative protons. In this presentation, we will report the synthesis, crystal structures, and physical properties of M(3,4-pydt)₂. Furthermore, the behavior of M(3,4-pydt)₂ as a building blocks for complexes is also discussed, based on the pH dependence of redox potential and other properties.

Keywords : Hydrogen Bond, Ni Complex, Dithiolate Complex, Redox, Proton-Electron Transfe

プロトン共役電子移動 (PCET=Proton Coupled Electron Transfer) 過程が固体で起こる系に、ハイドロキノンとベンゾキノンからなるキンヒドロロン錯体が挙げられる。この錯体はGPa単位の高圧条件下においてセミキノンにあたるPET状態(Proton Electron Transfer State)が発現することが知られている¹⁾。常圧でPET状態を達成するためにはセミキノンジカルに相当する寄与を安定化する必要があり、遷移金属錯体を用いてこれを達成しようという研究が行われてきた²⁾。

以下に示す M-bis(3,4-pyridinedithiolate) (以降、中心金属とプロトンの数から **Ni-2H** などと略記する) は、中性状態において **M-2H**、**M-1H**、**M-0H** の構造をとることが許されており、それぞれキンヒドロロン錯体におけるハイドロキノン、セミキノン、ベンゾキノンと等価である。本発表では、プロトンドナーであり、かつ電子ドナーである **M-2H** (M=Ni, Pd, Pt) の合成、及び酸化挙動をはじめとする物性について報告する。**M-2H** の吸収スペクトルの時間経過や pH 依存 CV などからプロトンと電子の連動性について考察し、固体での PET 状態構築に有用であるかを議論する。



キンヒドロロン錯体とM-bis(3,4-pyridinedithiolate)の均化反応

- 1) Nakasuji, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1862-1864
- 2) Kubo, Nakasuji, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1162-1170

高い電子受容性を示すピレン誘導体の合成と応用

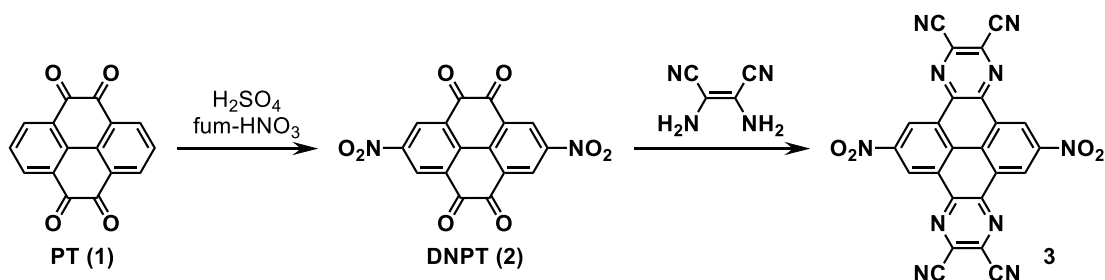
(相模中研¹) ○森迫 祥吾¹・磯田 恭佑¹

Synthesis and Applications of a Strongly Electron-Accepting Pyrene Derivative
(¹Sagami Chemical Research Institute) ○Shogo Morisako,¹ Kyosuke Isoda¹

π -Conjugated molecules, represented by benzene and naphthalene, have much attention from a viewpoint of their π -electron rich properties applicable to p-type semiconductors.¹ By contrast, the development of π -electron deficient molecules still lags behind, despite their potential applications in n-type semiconductors and organic secondary batteries.² Therefore, the expansion of electron-accepting π -electron molecule library has been desired. In this study, we developed an electron deficient pyrene derivative **3**. Herein, we present the synthesis of **3** by dinitration of pyrenetetraone **1**, followed by cyclization of dinitropyrenetetraone **2**. In addition, the electrochemical measurement and the cocrystallizations of **3** with π -electron rich molecules to form charge-transfer complexes will also be described.

Keywords : Pyrene; Electron acceptor; Cocrystal

ベンゼンやナフタレンに代表される電子豊富な π 共役分子は、その優れた電子供与能を利用した p 型半導体への応用が期待されている¹⁾。一方、n 型半導体や有機二次電池としての応用が期待されている電子不足な π 共役分子の開発は比較的遅れている²⁾。そこで本研究では、ピレンを母骨格とする電子不足な π 共役分子 **3** の開発を行った。ピレンテトラオン **1** に濃硫酸と発煙硝酸を作用させることでジニトロピレンテトラオン **2** を合成し³⁾、次いでジアミノマレオニトリルとの反応により、ピラジン縮環ジニトロピレン **3** の合成に成功した。各種スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により同定を行い、構造パラメータを明らかにした。また、得られた **3** をテトラセン共存下にて再結晶すると、**3** とテトラセンが交互積層した電荷移動錯体が得られた。**3** の電気化学測定および種々の電子豊富な π 共役分子との共結晶化についても検討したので、併せて報告する。



1) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*; Wiley-VCH, **2006**.

2) Y. Zhang, Y. Wang, C. Gao, Z. Ni, X. Zhang, W. Hu, H. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 1331.

3) H. Gao, A. R. Neale, Q. Zhu, M. Bahri, X. Wang, H. Yang, Y. Xu, R. Clowes, N. D. Browning, M. A. Little, L. J. Hardwick, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 9434.

パーフルオロアルキル化を鍵とするフッ素系溶媒に可溶なアニオン性ホウ素クラスターの開発

(信大繊維¹・信大 RISM²) ○岩下 颯太¹・木村 睦^{1,2}・北沢 裕²

Perfluoroalkylation of Carborane Anion and Tuning of the Solubility Toward Fluorous Solvent
(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials) ○Sota Iwashita,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Yu Kitazawa²

Carborane anion $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ has attracted attention because of its high chemical stability in the field of metal-ion batteries. To extend the utility of carborane anion-based electrolytes, utilization of fluorous solvents is crucial; however, metal salts of carborane anion are generally insoluble towards fluorous solvents. In this work, we developed a new molecular design based on the perfluoroalkylation of carborane anion, which achieves the tuning of solubility towards fluorous solvent.

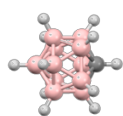
Keywords : Boron Cluster, Metal Ion-Batterie, Fluorous Solvent

カルボランアニオン (Monocarba-*closo*-dodecaborate, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, **1**) は、1 個の炭素と 11 個の 1 価のホウ素を含むアニオン性のクラスター分子である。高い剛直性・対称性に加え、求核性・塩基性が極めて低い分子であるため、イオン伝導材料としての利用が期待されている¹⁾。近年フッ素系溶媒の使用により二次イオン電池の性能が飛躍的に高まることが報告されている²⁾。しかし、現状ではカルボランアニオンの金属塩をフッ素系溶媒に溶解させることは困難である。これは、カルボランアニオンの表面が水素で覆われているため、フッ素系溶媒に対する親和性に乏しいためである。本研究では、カルボランアニオン炭素頂点にパーフルオロアルキル基を導入することで、フッ素系溶媒に対する溶解性向上を目指した。

検討の結果、炭素頂点をリチオ化したカルボランアニオンに対してパーフルオロアルキルエステルを作用させることで、高収率でパーフルオロアルキル化体 **2** を合成できることを見出した。本手法ではパーフルオロアルキル部分の長さが異なる種々の誘導体も合成可能であった。さらに、対カチオンとしてセシウムカチオンを選択し、フルオラス溶媒に対する溶解性を評価した。修飾化を施していない $\text{Cs} \cdot \mathbf{1}$ はフルオラス溶媒に対し全く溶解しない一方で、 $\text{Cs} \cdot \mathbf{2}$ は高い溶解性を有することが判明した。また、ホウ素頂点を修飾した場合とも比較することで、フルオラス溶媒に対しての溶解性を向上させるための最適な分子設計指針を明らかにしたので報告する。

Monocarba-*closo*-dodecaborate

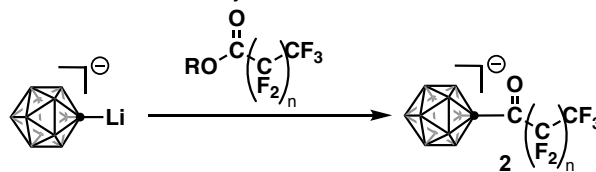
Carborane anion, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$



1

• carbon vertex

This Work: Perfluoroalkylation of C-H bond



Tuning of solubility towards fluorous solvents

1) Lavallo, V. *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.

2) Lu, Y. *et al. eScience* **2021**, *1*, 163–177.

Luminescent Species Control of π -Conjugated Molecules Based on the Skeleton of Anionic Carboranes

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Takumi Yanagihara, Kazuo Tanaka

Keywords: Carborane; Conjugated System; Cluster Compound; Photoluminescence

Carborane (CB) is a cluster compound composed of hydrogen, boron and carbon atoms. CBs have structural diversity with different numbers of vertices and carbon atoms (Figure 1)¹. Their electrons are three-dimensionally delocalized, and their shape is spherical and bulky. We especially focus on three anionic CBs (CBAs): **c10CBA**, **c12CBA** and **nCBA**. By evaluating optical properties of combinations of these CBAs and π -conjugated molecules, we investigated how differences in CBAs affect the luminescence behavior of π -conjugated molecules.

We synthesized pyrene-substituted CBAs according to the kinds of literature (Scheme 1)^{2,3}. Figure 2 shows the results of optical measurements in acetonitrile solution. **PY-c10CBA** and **PY-c12CBA**, which have high symmetry, exhibited locally excited (LE) emission derived from pyrene, whereas **PY-nCBA**, which has less symmetry, exhibited intramolecular charge transfer (ICT) emission. On the day of the presentation, we will discuss the origin of these differences in luminescence behavior.

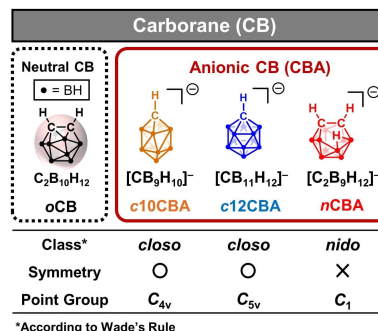


Figure 1. Structure of carboranes.

Scheme 1. Synthetic procedure of pyrene-substituted CBAs

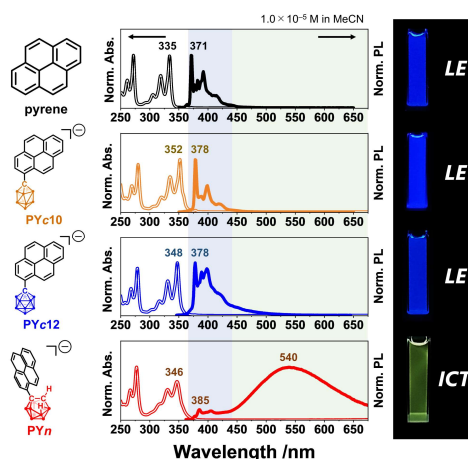
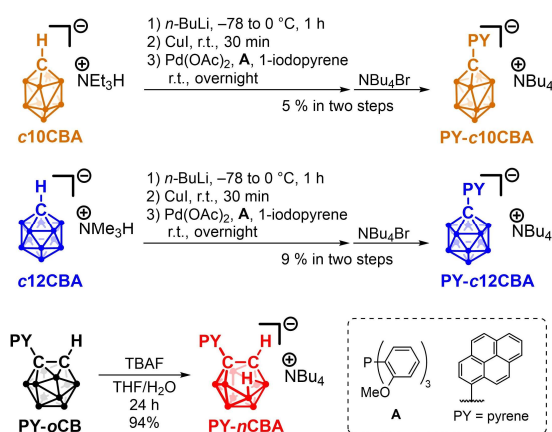


Figure 2. UV-vis absorption and PL spectra in 1.0×10^{-5} M acetonitrile solution.

[1] Wade, K. *et al. J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.

[2] Uchiyama, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8017–8021.

[3] Tanaka, K. *et al. New J. Chem.* **2017**, 41, 10550–10554.

脂溶化カルボランアニオンを利用した高溶解性マグネシウム塩の開発

(信大繊維¹・信大 RISM²・東大院薬³) ○小池 裕太¹・木村 睦^{1,2}・内山 真伸^{2,3}・北沢 裕²

Development of Highly Soluble Magnesium Salts Based on Lipophilic Carborane Anion
(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo) ○Yuta Koike,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Masanobu Uchiyama,^{2,3} Yu Kitazawa²

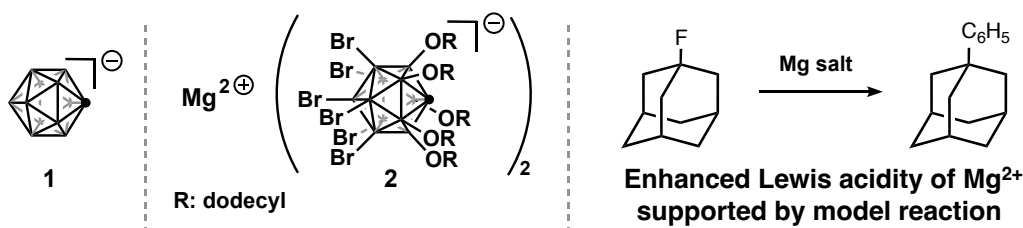
Magnesium cation shows high reactivity because of its divalent nature and attracted increasing attention in the fields of catalyst and energy materials. However, utilization of magnesium salt is limited because of its low solubility due to its stronger Coulomb force compared with monovalent metal cation. Utilization of high polarity solvent attenuates its Lewis acidity. In this work, we developed highly soluble magnesium salt based on lipophilic carborane anion, which achieves high solubility in low polarity solvents such as hexane.

Keywords: Magnesium, Boron Cluster, Lipophilic

マグネシウムイオンは2価のカチオンであることから、次世代イオン電池や 高活性 Lewis 酸触媒への応用が期待されている。多価カチオンであることに由来し、カチオン-アニオン間に強いクーロン力が生じてしまうため、現状では溶解に高極性溶媒が必要となる。しかし、この溶媒環境では溶媒和が生じ、マグネシウムイオン本来の反応性を引き出すことができていないと考えられる。本来の活性を引き出すためには、マグネシウムイオンと溶媒、対アニオンの配位を抑制する必要がある。

本研究では、弱配位性であるカルボランアニオン ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, **1**)¹⁾ をアルキル化した脂溶性アニオンを用いて新規マグネシウム塩を合成し、低極性溶媒への溶解性向上による Lewis 酸性の向上を明らかにした。

種々検討の結果、当研究室で開発されたカルボランアニオンドデシル体 **2** を利用した対カチオン変換によりマグネシウム塩 $\text{Mg} \cdot \mathbf{2}$ を合成した。 $\text{Mg} \cdot \mathbf{2}$ は従来の極性溶媒に加えヘキサンのような低極性溶媒に高い溶解性を有することが判明した。本分子を有機反応へ利用したところ、単結合の中で難易度が高い C-C、C-F 結合の活性化において Lewis 酸触媒活性を示すことが明らかになった。本反応は通常のマグネシウム塩では進行しないことから活性の高いマグネシウムカチオンが系中で生成していることが示唆された。



(1) Lavallo, V. *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.

Synthesis and Optical Properties of *o*-Carborane-Based Solid-State Fluorescent Probes through Electron Transfer

(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

○Shunsuke NISHIYAMA, Kazuo TANAKA

Keywords: Carborane, Optical Property, Pyrene, Boron Cluster

Fluorescent probes have attracted attention in many fields, such as biology and the environment, because of highly sensitive and non-invasive imaging in a system in real-time. Fluorescent probes through photoinduced electron transfer (PeT) are the most famous, and various have been designed and synthesized. However, there are rarely reported examples of solid-state fluorescent probes due to limitations such as aggregation caused quenching (ACQ). In this study, a combined compound (**CBP-DEA**, Figure 1) of the *o*-carborane derivate as the solid emission material and PeT-activating aniline was synthesized and investigated the optical properties and the acid-base response, compared with **CBP-H** (Figure 1)¹⁾.

Initially, the luminescence properties of **CBP-H** and **CBP-DEA** in THF solution (Figure 2a). The PL absolute quantum yield (Φ_{PL}) of **CBP-DEA** was much lower than that of **CBP-H** in THF. This quenching mechanism can be explained by the typical PeT. This phenomenon was also observed in the crystalline sample. To support PeT characters of the **CBP-DEA**, the quantum chemical calculations were performed (Figure 2b). In the pristine state, because the energy level of the aniline moiety's molecular orbital (MO) exists between the energy level of the *o*-carborane-pyrene moiety's MOs, the fluorescent was quenching by PeT. In contrast, because the MO of aniline moiety in the cation state was stabilized and the energy level was absent between the energy level of the *o*-carborane-pyrene moiety's MOs, **CBP-DEA** can fluoresce. Based on the calculation, we considered that PeT was hindered by the cationization of **CBP-DEA** and investigated the acid-base response of **CBP-DEA**. Exposure of **CBP-DEA** in the crystal state to acid increased Φ_{PL} and exposure to base decreased Φ_{PL} (Figure 2c). In summary, the *o*-carborane-based fluorescent probe **CBP-DEA** shows that PeT can be controlled by acid-base exposure in the solid state, suggesting that *o*-carborane derivate is a promising platform for solid-state fluorescent probes.

1) Nishino, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 16, 4064–4067

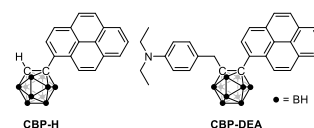


Figure 1. Chemical structures of **CBP-H** and **CBP-DEA**.

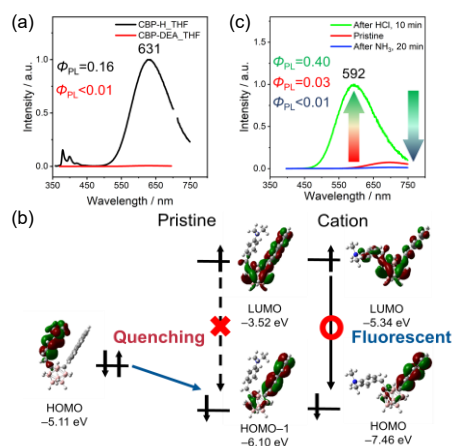


Figure 2. Photoluminescence (PL) spectra and absolute PL quantum yield (Φ_{PL}) of (a) **CBP-H** and **CBP-DEA** in THF (1.0×10^{-5} M) and (c) **CBP-DEA** before and after acid-base exposure in the crystal state. (b) Calculated structure and molecular orbitals of **CBP-DEA** in the excited states at the pristine (left) and the cation (right). (*N,N*-Diethylaniline moiety is replaced by *N,N*-dimethylaniline.)

新奇アゾメチン骨格を用いた二核超原子価スズ化合物の合成と光学特性

(京大工¹・京大院工²) ○田中 健登¹・谷村 和哉²・権 正行²・田中 一生²

Synthesis and Optical Properties of Dinuclear Hypervalent Tin Compounds Based on Novel Azomethine Scaffolds (¹Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University)

○Kento Tanaka¹, Kazuya Tanimura², Masayuki Gon², Kazuo Tanaka²

We have reported narrow HOMO-LUMO energy gaps and unique optical properties of the π -conjugated scaffold using hypervalent states of heavy elements [1]. In addition, dinucleation which incorporates two heteroatoms into a ligand has a potential to provide different optical properties from mononuclear compounds [2].

In this research, we synthesized dinuclear hypervalent tin compounds **TPhCN** and **TPhNC** (Figure 1) with two azomethine ligands with different azomethine bond directions. As a result, the optical properties of the two compounds showed differences in absorption and emission wavelengths and quantum yields and so on (Figure 2). Density function theory calculations suggested that the electronic distributions of the molecules contribute to the differences in optical properties. We also carried out polymerization of each dinuclear compound and evaluated the optical properties.

Keyword: Conjugated polymer; Near-infrared emission; Hypervalent Tin; Azomethine; Dinuclear Compounds

当研究室では、高周期元素の超原子価状態が π 共役系骨格に与える電子的効果を用いた HOMO と LUMO の狭エネルギーギャップ化および特異な光学特性を報告している[1]。また、2つのヘテロ原子を配位子に組み込む二核化により、単核構造では見られなかった光学特性の発現を確認している[2]。

本研究において、合成が容易かつ二つのアゾメチン結合の向きが異なる二種類の骨格に対して、スズを導入した二核超原子価化合物 **TPhCN**, **TPhNC** を合成した (Figure 1)。二つの化合物の光学特性には吸収・発光波長や量子収率などに違いが見られ (Figure 2)、量子化学計算から、分子の電荷分布の違いがエネルギー準位の差に寄与していることを考察した。また、それぞれの二核化合物において共役系高分子化を行い、光学特性を評価したので、当日詳述する。

[1] Gon, M.; Ito, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2290–2301.

[2] Ohtani, S.; Nakamura, M.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 6576–6578.

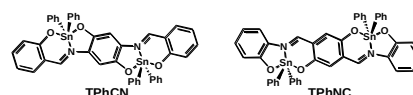


Figure 1. Chemical structures of dinuclear compounds.

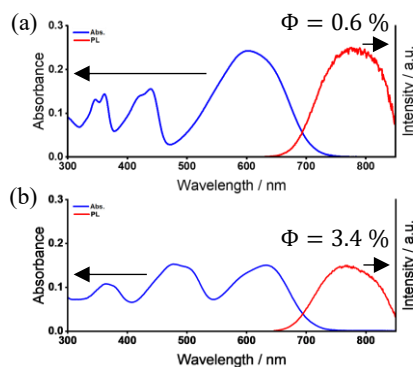


Figure 2. UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of (a)**TPhCN**, (b)**TPhNC** (1.0×10^{-5} M in toluene).