

アカデミックプログラム [ポスター] | 11. 有機化学—構造有機化学：ポスター

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場2 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

**[P2-1am] 11. 有機化学—構造有機化学**

◆ 日本語

[P2-1am-01]

電子供与基をもつアントラセン大環状化合物の合成とフラーレンC<sub>60</sub>との土星形錯体の形成○嶋原 勇希<sup>1</sup>、鶴巻 英治<sup>1</sup>、豊田 真司<sup>1</sup> (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-02]

ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成と物性○後藤 章浩<sup>1</sup>、薄葉 純一<sup>2</sup>、深澤 愛子<sup>2</sup> (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS)

◆ 日本語

[P2-1am-03]

新規分子バルブとピラー[6]アレーン連結体の合成研究

○野口 桜生<sup>1</sup>、片山 知季<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[P2-1am-04]

外周部位を環状アルキル骨格で保護したヘリセン誘導体の合成と光物性

○志村 怜雄<sup>1</sup>、劉 之博<sup>1</sup>、廣瀬 崇至<sup>1</sup> (1. 京大)

◆ 日本語

[P2-1am-05]

ベンゼンに種々の様式で縮環したカルバゾール二量体の合成と物性

○前田 真輝<sup>1</sup>、堂本 悠也<sup>1</sup>、中村 洋介<sup>1</sup> (1. 群馬大)

◆ 日本語

[P2-1am-06]

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

○中條 萌絵子<sup>1</sup>、廣戸 聡<sup>1</sup> (1. 京大)

◆ 英語

[P2-1am-07]

アザボラ[6]ヘリセンの官能基化を基盤とした大環状分子の合成

○江 雨川<sup>1</sup>、清水 宗治<sup>1</sup> (1. 九州大学)

◆ 日本語

[P2-1am-08]

キラル側鎖をもつ芳香族スクアルアミドの立体構造解析

○久山 和紗<sup>1</sup>、片桐 幸輔<sup>2</sup>、川幡 正俊<sup>3</sup>、影近 弘之<sup>4</sup>、棚谷 綾<sup>1</sup> (1. お茶大院理、2. 甲南大理工、3. 昭和薬科大、4. 医科歯科大生材研)

◆ 日本語

[P2-1am-09]

ペンタピリンの効率的合成法の開発

○西村 優輝<sup>1</sup>、倉橋 拓也<sup>1</sup> (1. 関学大院理工)

## ◆ 日本語

[P2-1am-10]

*m*-クォーターフェニル誘導体の温度制御によるキラリティー反転○金子 祥乃<sup>1</sup>、武内 悠花、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-11]

フッ素化キュバンの単分子電子輸送特性の解明

○東尾 圭真<sup>1</sup>、秋山 みどり<sup>1</sup>、山田 亮<sup>2</sup>、大戸 達彦<sup>3</sup>、夢田 博一<sup>2</sup>、今堀 博<sup>1</sup> (1. 京大、2. 阪大、3. 名大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-12]

アゾビフェニル-チオグリコシド連結体を用いたグリコシル化反応における選択性

○湧井 秀典<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、篠塚 佑太<sup>1</sup>、佐々木 要<sup>1</sup>、幅田 陽一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-13]

オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル1級アミンの絶対配置決定

○木村 亮介<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工業大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-14]

ブロモプロピニルベンゼン誘導体と3級アルコールの連結反応の検討

○松本 将明<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-15]

6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン：フロー合成とDMAPとの反応

○若林 成知<sup>1</sup>、檜垣 達也<sup>2</sup>、脇岡 正幸<sup>3</sup>、宅見 正浩<sup>4</sup>、中西 ひかり<sup>1</sup>、大木 靖弘<sup>2</sup>、永木 愛一郎<sup>5</sup> (1. 鈴鹿医療科学大保健衛生、2. 京大化研、3. 相模中研、4. 京大院工、5. 北大院理)

## ◆ 日本語

[P2-1am-16]

スクアレンを用いたイオン応答性ユニラメラ・ラージベシクルの自己組織化及び会合特性

○Ngoc Linh Tran<sup>1</sup>、富永 健一<sup>1,2</sup>、磯田 博子<sup>2</sup>、市川 創作<sup>2</sup>、有村 隆志<sup>1,2</sup> (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 筑波大学)

## ◆ 英語

[P2-1am-17]

エチニルピリジン置換型カルバゾールを集積した三脚型分子の合成と性質

○藤川 雅崇<sup>1</sup>、堂本 悠也<sup>1</sup>、中村 洋介<sup>1</sup> (1. 群馬大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-18]

オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響

○熊谷 春希<sup>1</sup>、二瓶 祐太郎<sup>1</sup>、加茂 慎治<sup>1</sup>、大塚 晃弘<sup>1</sup>、藤澤 将暉<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup> (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-19]

金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成

○野田 理温<sup>1</sup>、岩澤 哲郎<sup>1</sup> (1. 龍谷大学大学院)

---

◆ 日本語

[P2-1am-20]

テトラベンゾクリセンの新しい合成経路

○池永 拓実<sup>1</sup>、岩澤 哲郎<sup>1</sup> (1. 龍谷大学)

---

◆ 日本語

[P2-1am-21]

9-アザジベンゾ[a.f]ペンタレニルカチオンの合成と双性イオンTMM型構造に由来する非対称な環電流効果の発現

○山本 康貴<sup>1</sup>、清水 大貴<sup>1</sup>、松田 建児<sup>1,2</sup> (1. 京都大学、2. 京都大学福井謙一記念研究センター)

---

◆ 日本語

[P2-1am-22]

アントラセン縮合V字形芳香族化合物のScholl反応：分子内環化生成物の構造と性質

○小林 萌<sup>2</sup>、鶴巻 英治<sup>1</sup>、豊田 真司<sup>1</sup> (1. 東工大、2. 北里大)

---

◆ 日本語

[P2-1am-23]

テトラフェニルヘキサアザアントラセン (TPHA) のメタフェニレン架橋環状三量体の合成研究

○塩見 綜環<sup>1</sup>、清水 大貴<sup>1</sup>、松田 建児<sup>1,2</sup> (1. 京大院工、2. 福井謙一記念研究センター)

---

◆ 日本語

[P2-1am-24]

新規ヘテロ[8]サーキュレンやヘテロ[10]サーキュレンの合成

○中川 蒼<sup>1</sup>、松尾 悠佑<sup>1</sup>、関 修平<sup>1</sup>、田中 隆行<sup>1</sup> (1. 京都大学大学院工学研究科)

---

◆ 日本語

[P2-1am-25]

アズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の合成と性質

○庄子 卓<sup>1</sup>、笹原 二千花<sup>2</sup>、関口 龍太<sup>3</sup>、伊東 俊司<sup>3</sup> (1. 日本大学、2. 信州大学大学院、3. 弘前大学大学院)

---

◆ 日本語

[P2-1am-26]

ジエタノテトラセン部分を組み込んだピンセット型分子の合成

○青木 もえ<sup>1</sup>、森 重樹<sup>2</sup>、竹花 諒介、高瀬 雅祥<sup>3</sup>、奥島 鉄雄<sup>3</sup>、宇野 英満<sup>3</sup> (1. 愛媛大理学部、2. 愛媛大ADRES、3. 愛媛大院理工)

---

◆ 日本語

[P2-1am-27]

プロペラキラリティーを有するπ電子系の合成と光学特性

○菅野 優海<sup>1</sup>、森 重樹<sup>3</sup>、奥島 鉄雄<sup>2</sup>、宇野 英満<sup>2</sup>、高瀬 雅祥<sup>2</sup> (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

---

◆ 日本語

[P2-1am-28]

チオフェン縮環テトラセンの合成と反応

○百々 佳輝<sup>1</sup>、坪井 由衣<sup>1</sup>、村田 理尚<sup>1</sup> (1. 大阪工業大学)

---

◆ 日本語

[P2-1am-29]

インデノ[2,1-a]アズレン類の合成と反応性

○岩渕 正恭<sup>1</sup>、庄子 卓<sup>1</sup> (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-30]

アリール基が置換したアズレン縮環フェナレノン類の合成研究

○石川 龍之介<sup>1</sup>、庄子 卓<sup>1</sup> (1. 日本大学)

◆ 日本語

[P2-1am-31]

9, 10位にアリール基を有するテトラアリールフェナントレン誘導体の合成と光機能特性

○渡 琢朗<sup>1</sup>、川瀬 毅<sup>1</sup>、西田 純一<sup>1</sup> (1. 兵庫県立大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 機能有機化学研究室)

◆ 英語

[P2-1am-32]

ビベンゾフランの平面性向上のための内部Bi/Sb/As-O非共有結合相互作用

○王 從煥<sup>1</sup>、安達 洋平<sup>1</sup>、大下 浄治<sup>1</sup>、隅田 滉史<sup>2</sup>、井本 裕顕<sup>2</sup>、中 建介<sup>2</sup> (1. 広島大、2. 京都工繊大)

◆ 日本語

[P2-1am-33]

ジセレニド結合を利用したσ非局在電子系の拡張

○小西 恭輔<sup>1</sup>、古川 俊輔<sup>1</sup>、斎藤 雅一<sup>1</sup> (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[P2-1am-34]

σ非局在電子系を有する分子の単分子電気伝導度

○瀬古 紗弥<sup>1</sup>、藤井 慎太郎<sup>2</sup>、斎藤 雅一<sup>1</sup> (1. 埼玉大院理工、2. 東工大理学院化学系)

◆ 日本語

[P2-1am-35]

水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるビラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング

○石田 尚行<sup>1</sup>、芳賀 凧斗<sup>1</sup> (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

[P2-1am-36]

2, 5, 8-トリブロモフェナレニルラジカルの合成と物性

○岸本 昌也<sup>1</sup>、杉田 圭、西内 智彦<sup>1</sup>、久保 孝史<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[P2-1am-37]

ジアルキルアミド基の導入によるトリオキソトリアンギュレン大環状オリゴマーの可溶化

○早崎 真治<sup>1</sup>、村田 剛志<sup>1</sup>、森田 靖<sup>1</sup> (1. 愛知工業大学)

◆ 日本語

[P2-1am-38]

ガルビノール置換チオフエン化合物の合成・構造とハロクロミズム

○若林 勇希<sup>1</sup>、秋田 素子<sup>1</sup> (1. 城西大院理)

◆ 日本語

[P2-1am-39]



## テトラセンイミドとローソン試薬との反応に関する研究

○平井 慎剛<sup>1</sup>、伊藤 巧夢<sup>1</sup>、村田 理尚<sup>1</sup> (1. 大阪工業大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-40]

ジチエノチアボリン骨格含有非フラレンアクセプターの開発

○木村 誠<sup>1</sup>、鈴木 航<sup>1</sup>、吾郷 友宏<sup>1</sup>、梅山 有和<sup>1</sup> (1. 兵庫県立大学)

## ◆ 英語

[P2-1am-41]

特異な三次元構造をもつ有機ホウ素化合物の開発

○中野 賢信<sup>1</sup>、小野 克彦<sup>1</sup> (1. 名古屋工業大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-42]

C<sub>60</sub>断片メテリケン骨格の量的供給経路の開発○植田 友規<sup>1</sup>、岩澤 哲郎<sup>1</sup> (1. 龍谷大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-43]

πクラスター分子をメカノフォアとしたメカノポリマーの合成検討

○長谷川 翔一<sup>1</sup>、西内 智彦<sup>1</sup>、久保 孝史<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-44]

光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

○グエン クアン ユイ<sup>1</sup> (1. 大阪教育大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-45]

菌頭クロスカップリング反応を用いたカルバゾロファン誘導体の合成とその光物性

○千原 大明<sup>1</sup>、正木 深雪<sup>1</sup>、堀 一繁<sup>1</sup>、久保埜 公二<sup>1</sup>、種田 将嗣<sup>1</sup>、坂東 正佳<sup>2</sup>、中野 環<sup>2</sup>、原田 拓典<sup>3</sup>、黄瀬 雄司<sup>4</sup>、辻井 敬亘<sup>4</sup>、谷 敬太<sup>1</sup> (1. 阪教育大、2. 北大触媒研、3. 大分大理工、4. 京大化研)

## ◆ 日本語

[P2-1am-46]

2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

○植田 一正<sup>1</sup>、林 稜也<sup>1</sup>、木下 実咲<sup>1</sup>、嵩原 綱吉<sup>2</sup>、鈴木 健之<sup>2</sup> (1. 静大、2. 阪大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-47]

【講演取り下げ】柔粘性を有するアダマンタン誘導体の合成

○楠本 もえ<sup>1</sup> (1. 関西学院大学)

## ◆ 英語

[P2-1am-48]

[2+2]付加環化反応によって機能化されたドナーアクセプター分子の太陽光蒸気発生特性

○林 佳揚<sup>1</sup>、道信 剛志<sup>1</sup> (1. 東京工業大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-49]

D- $\pi$ -A構造を持つイミダゾジアザボロール誘導体の合成と蛍光特性三浦 洋平<sup>1</sup>、○築本 涼花<sup>1</sup>、毛利 匡佑<sup>1</sup>、吉岡 直樹<sup>1</sup> (1. 慶応義塾大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-50]

ナフトキノンを末端基とした非縮環型非フラレーンアクセプターの開発

○押谷 花衣<sup>1</sup>、鈴木 航<sup>1</sup>、西田 純一<sup>1</sup>、川瀬 毅<sup>1</sup>、梅山 有和<sup>1</sup> (1. 兵庫県立大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-51]

構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強

○仲矢 美涼<sup>1</sup>、松本 泰昌<sup>2</sup>、石井 努<sup>1</sup> (1. 久留米高専、2. 九大先導研)

## ◆ 日本語

[P2-1am-52]

ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御

○平田 衣麗<sup>1</sup>、石井 努<sup>1</sup> (1. 久留米高専)

## ◆ 日本語

[P2-1am-53]

キラルアミンの絶対配置決定を目指した新規クマリンプローブの合成

○後藤 優歌<sup>1</sup>、荒木 玲人<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-54]

スピロ骨格をもつ新規分子スイッチの合成と光異性化反応

○野竹 萌加<sup>1</sup>、中西 佳里奈<sup>1</sup>、池田 茉莉<sup>2</sup>、幅田 揚一<sup>1</sup>、桑原 俊介<sup>1</sup> (1. 東邦大、2. 千葉工大)

## ◆ 日本語

[P2-1am-55]

シロイヌナズナの側根伸長を阻害する蛍光発光性分子の開発

○柴崎 光陽<sup>1</sup>、山田 健、荒井 一輝、酒井 一樹、岡本 専太郎<sup>1</sup> (1. 神奈川大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-56]

円偏光発光を示す水溶性ヘリセンの静水圧効果および細胞導入

○岡村 伊織<sup>1</sup>、中川 圭一<sup>2</sup>、豊田 真司<sup>1</sup>、福原 学<sup>1</sup> (1. 東工大理、2. 東大院工)

## ◆ 日本語

[P2-1am-57]

ペンタセン二量体の一重項分裂におけるアルカリ金属イオン添加による動的制御

○桑原 知也<sup>1</sup>、福原 学<sup>1</sup> (1. 東京工業大学)

## ◆ 日本語

[P2-1am-58]

2-ベンゾイルイミダゾール誘導体を配位子とした有機ホウ素錯体のカップリング反応を用いた化学修飾と蛍光特性

三浦 洋平<sup>1</sup>、○加藤 幹太<sup>1</sup>、安藤 直行<sup>1</sup>、毛利 匡佑<sup>1</sup>、吉岡 直樹<sup>1</sup> (1. 慶應義塾大学)

## 電子供与基をもつアントラセン大環状化合物の合成とフラーレン C<sub>60</sub> との土星形錯体の形成

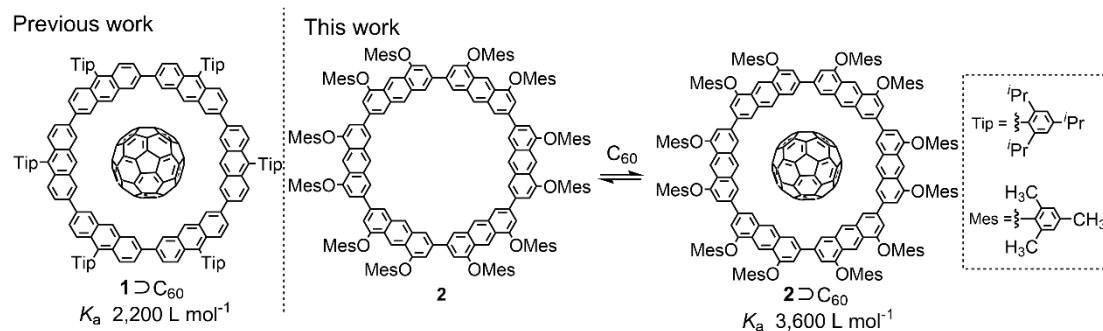
(東工大理) ○嶋原 勇希・鶴巻 英治・豊田 真司

Synthesis of Macrocyclic Compounds of Anthracenes with Electron-donating Substituents and Formation of Saturn-shaped Complex with C<sub>60</sub> (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuki Shigihara, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We reported the synthesis of 2,7-anthrylene cyclic hexamer **1** and its formation of Saturn-shaped complex with fullerene C<sub>60</sub> stabilized by multipoint C-H... $\pi$  interactions<sup>[1]</sup>. We here synthesized cyclic hexamer **2** with two electron-donating mesityloxy groups in each anthracene unit to investigate the substituent effect. Cyclic hexamer **2** was synthesized by Yamamoto coupling of the corresponding 2,7-dibromoanthracene in 16% yield. Formation of a Saturn-shaped complex with C<sub>60</sub> was confirmed by <sup>1</sup>H NMR and fluorescence quenching titration experiments. The association constant  $K_a$  was determined to be 3,600 L mol<sup>-1</sup> in toluene at 296 K, which was larger than that of **1**. This result suggests that the electron-donating substituents enhance the association with the guest molecules. The association constants were also determined for C<sub>70</sub> and other guests.

**Keywords:** Macrocyclic compounds; Yamamoto coupling; Saturn-shaped complex; Anthracenes; Fullerene

我々は、10 位に 2,4,6-トリイソプロピルフェニル基 (Tip 基) を持つアントラセンユニットを 2,7 位で直接連結した大環状六量体 **1** が、多点 C-H... $\pi$  相互作用によりフラーレン C<sub>60</sub> を包接した土星形錯体を形成することを報告した<sup>[1]</sup>。本研究では、ホスト分子の電子状態が錯形成に及ぼす影響を調べる目的で、電子供与性のメシチルオキシ基 (OMes 基) を 4,5 位に導入したアントラセンユニットを用いて大環状化合物を合成し、C<sub>60</sub> 錯体の形成を調べた。目的の環状六量体 **2** は、対応する 2,7-ジブロモアントラセン誘導体の Yamamoto カップリングにより、収率 16% で合成した。<sup>1</sup>H NMR および蛍光消光滴定により、**2** と C<sub>60</sub> の錯体形成を確認し、トルエン中 296 K での会合定数を  $K_a$  3,600 L mol<sup>-1</sup> と決定した。この値は、**1** の場合比べて大きく、電子供与性の置換基が錯形成を促進することが示唆された。また、C<sub>70</sub> など他のゲストとの錯体についても会合定数を決定し、結果を比較した。



[1] Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *57*, 8199.

ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロールの合成と物性

(京大院工<sup>1</sup>・京大 WPI-iCeMS<sup>2</sup>) ○後藤 章浩<sup>1</sup>, 薄葉 純一<sup>2</sup>, 深澤 愛子<sup>2</sup>  
 Synthesis and Properties of Dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University*) ○Akihiro Goto,<sup>1</sup> Junichi Usuba,<sup>2</sup> Aiko Fukazawa<sup>2</sup>

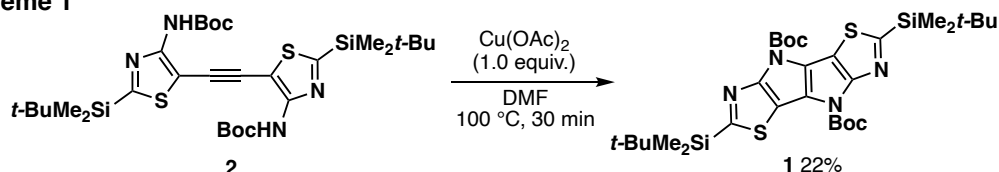
In this study, we successfully synthesized dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole **1**, an A–D–A type  $\pi$ -conjugated system with a fully fused structure, during our studies on the synthesis of novel nitrogen-containing antiaromatic  $\pi$ -conjugated systems. Quadrupolar-type  $\pi$ -conjugated systems in which electron donors (D) and acceptors (A) are linked in an A–D–A fashion are valuable as fundamental structures for various types of applications such as highly luminescent dyes, narrow-bandgap polymers, and non-fullerene acceptors, with various basic frameworks being investigated. However, it remains challenging to incorporate an A–D–A structure into a fully fused system. Based on the previously reported synthesis of indoloindole,<sup>1</sup> we thoroughly investigated the conditions for the intramolecular oxidative cyclization of di(4-amino-5-thiazolyl)acetylene **2** as a substrate leading to the successful synthesis of **1** in a moderate yield. The synthesis and properties of dithiazolopyrrolo[3,2-*b*]pyrrole derivatives with various substituents at both ends will also be reported.

**Keywords :** double cyclization, thiazole, pyrrole, polycyclic  $\pi$ -conjugated skeleton

電子供与体 (D) と電子受容体 (A) が A–D–A 型に連結した四重極子型の拡張  $\pi$  共役系は、高発光性色素や狭バンドギャップ半導体ポリマー、非フラーレンアクセプター材料の基本構造として有用であり、多様な基本骨格の組み合わせが研究されている。しかしながら、A–D–A 型構造を完全に縮環した構造の中に組み込むことは依然として容易ではない。このような背景のもと本研究では、新奇な含窒素反芳香族  $\pi$  共役系の合成研究の過程で、完全縮環構造をもつ A–D–A 型  $\pi$  共役系であるジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロール **1** の合成に成功した。

既報のインドロインドールの合成反応<sup>1</sup>を参考に、ジ(4-アミノ-5-チアゾリル)アセチレン **2** を基質とする分子内酸化的環化反応の条件を徹底的に検討した結果、ジチアゾロピロロ[3,2-*b*]ピロール **1** を中程度の収率で得ることに成功し (Scheme 1), **1** が青色の蛍光発光を示すことを明らかにした ( $\lambda_{em}$  = 403 nm,  $\Phi_F$  = 0.20 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)。本発表では、両端に種々の置換基をもつ誘導体の合成および物性についても報告する。

Scheme 1



1) J. Yu, Du. Zhang-Negrerie, Y. Du, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3322.

## 新規分子バルブとピラー[6]アレーン連結体の合成研究

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○野口 桜生<sup>1</sup>・片山 知季<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

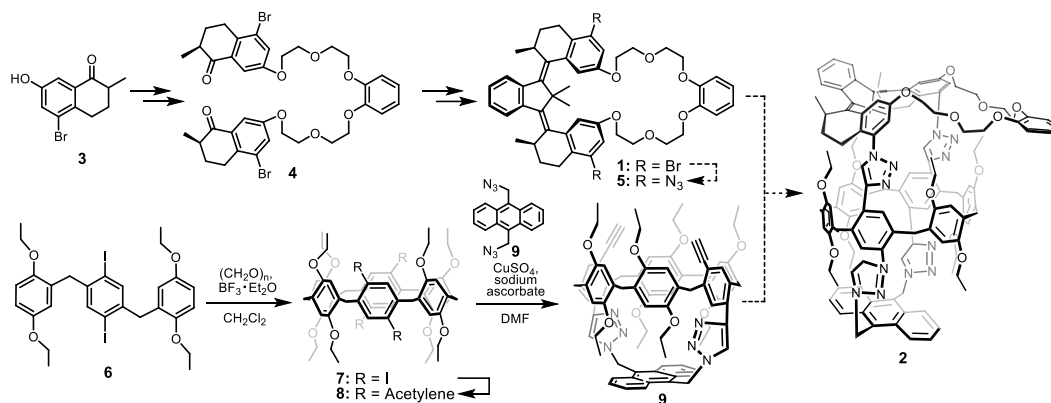
Synthetic study of molecular valve-pillar[6]arene conjugates (<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Oubu Noguchi,<sup>1</sup> Tomoki Katayama,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Shunsuke Kuwahara,<sup>1,2</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>

Recently several groups have demonstrated artificial molecular machines, showing switches, gears, brakes, shuttles, and motors. We have reported a new molecular valve (**1**), which are expected to work as the one-directional molecular transport system by photo-irradiation. In this study, we designed a new molecular valve (**2**) in which the pillar[6]arene derivative is linked as a pocket. Since **2** can rotate the valve part in one direction by light, it is expected to transport the cationic molecule at the crown ether site to pillar[6]arene site by photo-irradiation. Here we will report the synthesis of pillar[6]arene derivative (**9**). Pillar[6]arene derivative (**7**) was synthesized from iodobenzene (**6**) with paraformaldehyde and BF<sub>3</sub>. After introducing acetylenes into **7**, **9** was obtained by Huisgen cyclization using one equivalent of diazide **9**.

**Keywords:** Molecular machine; Pillar[6]arene; Molecular valve; Huisgen cycloaddition

近年、熱や光などの外部刺激に応答して機械的な動作を行う分子マシンの開発が行われている。われわれはこれまでに光照射によって中心のインダン部位が一方向に回転する分子バルブ **1** を報告した。本研究では、**1** とピラーアレーン誘導体との連結体 **2** を設計した。クラウンエーテル部位にカチオン分子を配位させた後、光照射によってインダン部位を回転させ、カチオン分子をピラーアレーン部位へ移動させることができるのではないかと考えた。

ヨードベンゼン誘導体(**6**)にパラホルムアルデヒドと BF<sub>3</sub> を作用させ、ピラー[6]アレーン誘導体(**7**)を得た。**7** に 4 つのアセチレンを導入した後、1 等量のジアジド **9** を用いた Huisgen 環化によりピラー[6]アレーン-アントラセン連結体(**9**)を得た。現在、**1** をアジド化した **5** と **9** の連結反応を検討中である。



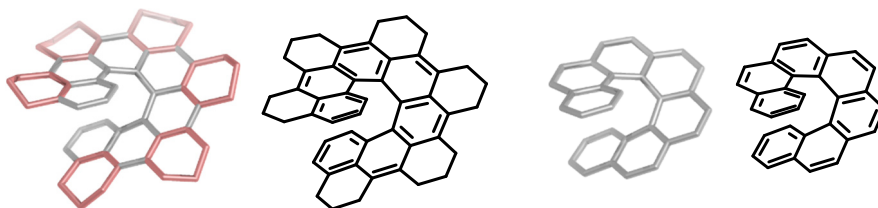
## 外周部位を環状アルキル骨格で保護したヘリセン誘導体の合成と光物性

(京大化研<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○志村 怜雄<sup>1</sup>・劉 之博<sup>1</sup>・廣瀬 崇至<sup>1,2</sup>  
 Peripheral Protection of [7]Helicene and its effects on the Photophysical Properties (<sup>1</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, <sup>2</sup>*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)  
 ○Reo Shimura,<sup>1</sup> Zhibo Liu,<sup>1</sup> Takashi Hirose<sup>1,2</sup>

Helical polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAHs) are expected to exhibit strong circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) because of their helically-twisted electronic structures.<sup>1</sup> In terms of the application of chiral emitters, chemically stable chiral luminophores are required to create circularly-polarized organic light-emitting devices (CP-OLEDs).<sup>2</sup> In order to develop the molecular structure of chiral emitters that exhibit good luminescence properties in the solid state, it is necessary to elucidate the excited state dynamics in the solid state and their electronic interactions between the chiral emitter and the solid matrix. In this work, we focused on a [7]helicene derivative with partially saturated six-membered rings consisting of propylene group fused to the outer moiety of the helically twisted  $\pi$ -conjugated core, which was prepared according to the previously reported synthetic method.<sup>3</sup> In this presentation, the effect of protecting the helical  $\pi$ -conjugated core with a cyclic alkyl skeleton on the luminescence properties will be discussed in detail.

**Keywords :** *Emission Properties; Chirality; Cyclic Alkyl Framework; Helicenes*

らせん状の歪みを持つ多環芳香族炭化水素 (HPAHs) は、らせん状に捻じれた分子軌道に由来して、良好な円二色性 (CD) および円偏光発光 (CPL) 特性を示すことが期待される<sup>1,2)</sup>。固体状態で良好な発光特性を示すキラル発光体の分子構造を開拓するためには、固体状態におけるキラル発光色素の電子状態と励起状態ダイナミクスを解明する必要がある。本研究では、外周部位に部分的に飽和した六員環を縮環した[7]ヘリセン誘導体 (**1**) のユニークな分子構造に着目し<sup>3)</sup>、その光物性を調査することを目的とした。本発表では、らせん状の  $\pi$  共役コアを環状アルキル骨格で保護した場合の発光特性への影響について量子化学計算の結果を踏まえて詳細に議論する。



1) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1463. 2) D.-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1331. 3) Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4317.

## ベンゼンに種々の様式で縮環したカルバゾール二量体の合成と物性

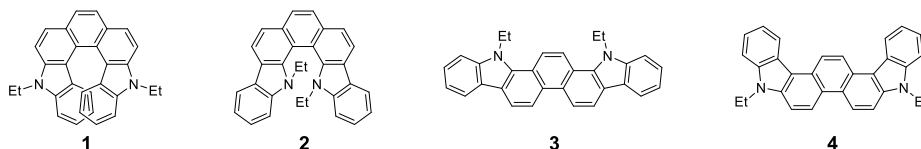
(群馬大院理工) ○前田 真輝・堂本 悠也・中村 洋介

Synthesis and Properties of Carbazole Dimers Annulated with a Benzene in Various Manners  
(Graduate School of Science and Engineering, Gunma University) ○Masaki Maeda, Yuya Domoto, Yosuke Nakamura

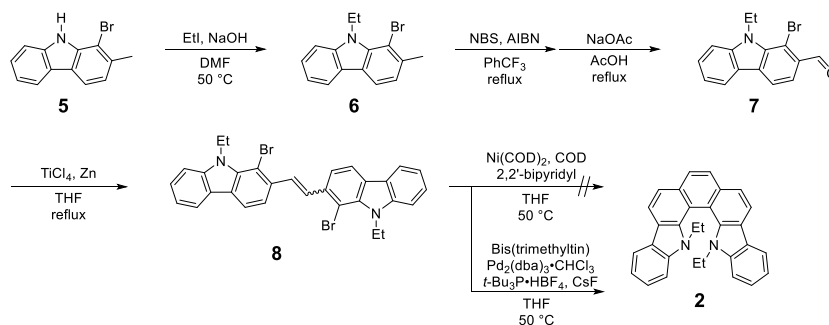
Carbazole dimer **2** with helical structure in which two carbazole moieties are annulated with a benzene was synthesized by Migita–Kosugi–Stille coupling using dibromide **8** and bis(trimethyltin), in order to compare its photophysical and electrochemical properties with those of **1** and clarify the effects of difference in the annulation manners on their properties.

**Keywords** : Carbazole, Fused Polycyclic Aromatic Compound, Photophysical Properties, Electrochemical Properties, Chiroptical properties

最近、当研究室ではベンゼン環に 2 つのカルバゾールが縮環し、らせん構造を有する **1** を合成し、光物理的特性、キロプティカル特性や電気化学的特性を明らかにした。本研究では、**1** と同様にらせん構造を有し、カルバゾールとベンゼン環の縮環様式が異なる化合物 **2** を合成し、縮環様式の違いが諸物性に及ぼす効果を明らかにすることとした。さらに、縮環様式の異なる **3, 4** についても合成することとした。



まず、**2** の合成に着手した (Scheme 1)。文献に従って合成した **5** のエチル化により **6** とした後、種々の酸化剤を用いてホルミル体 **7** の合成を試みたが、**7** は得られなかった。そこで NBS と AIBN を用いて **6** のメチル基をジブロモメチル基に変換した後、加水分解を行ったところ、**7** を得ることに成功した。**7** の McMurry 反応により **8** を得た後、**8** の Ni(COD)<sub>2</sub> を用いた Ullmann 反応によって **2** の合成を検討したが、**2** は得られなかった。次に **8** とビス (トリメチルスズ) との Migita–Kosugi–Stille 反応を検討したところ、<sup>1</sup>H NMR と GC-MS により **2** の生成が示唆された。現在 **2** の単離を検討している。



Scheme 1

## アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

(京大院人環<sup>1)</sup> ○中條 萌絵子<sup>1</sup>・廣戸 聡<sup>1</sup>

Synthesis and properties of novel aza[5]helicene with acridine backbone (<sup>1</sup>*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Moeko Chujo,<sup>1</sup> Satoru Hiroto<sup>1</sup>

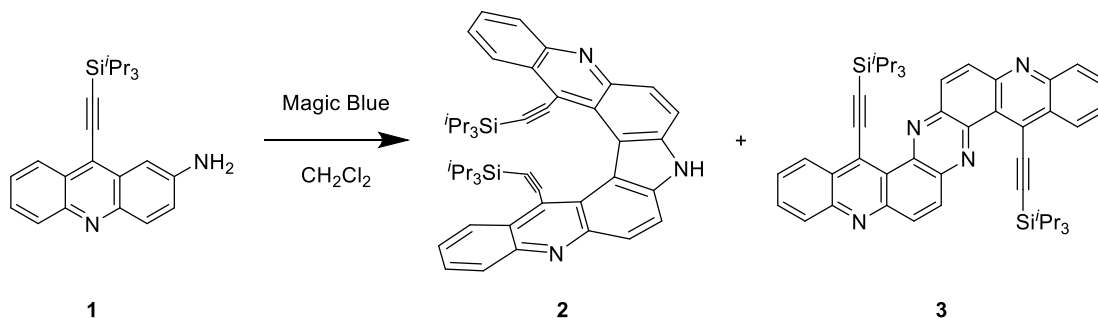
Helicenes are widely investigated  $\pi$ -conjugated molecules that have helical structures and excellent optical properties. Previously, we found a simple method for synthesizing  $\pi$ -extended azahelicenes with oligoacene backbone that exhibit excellent luminescence and chiral luminescence properties. Dye emitting and absorbing in the near-infrared region has been actively studied as a bioprobe, but there are few reports on helicene-based near-infrared dyes.

In this study, we synthesized novel helicene **2** with pyridine-type nitrogen for the purpose of exhibiting bathochromic shift, adding water solubility, and increasing molecular stability. Acridine **1** with an amino group and a triisopropylsilyl ethynyl group was prepared. In the oxidation of compound **1**, target compound **2** and compound **3** were successfully synthesized by using Magic Blue which is stronger oxidizing reagent than DDQ. Both compounds showed luminescence, and the luminescence showed interesting behavior in methylene chloride, changing upon addition of acid or light irradiation.

**Keywords** : Azahelicene; Acridine; Photochromism

ヘリセンは螺旋構造をもつ $\pi$ 共役化合物であり、近年様々な類縁体が合成されている。当研究室ではこれまでにオリゴアセンを骨格とした $\pi$ 拡張アザヘリセンの簡便な合成法を見出し、優れた発光およびキラル発光特性を示すことを報告している<sup>1)</sup>。また、近赤外領域に発光および吸収を示す色素は、生体プローブとして盛んに研究されているが、ヘリセンをベースとした近赤外色素の報告は限られている。

本研究では長波長領域への吸収・発光の発現や水溶性の付与、化合物の安定性の増大を目的としてピリジン型の窒素原子を導入した新規ヘリセン **2** の合成を行った。具体的には、まず2位にアミノ基、9位にトリイソプロピルシリルエチニル基を持つアクリジン **1** を合成した。化合物 **1** を DDQ で酸化したところ目的化合物は得られず、より酸化力の強い Magic Blue を用いることで目的化合物 **2** および化合物 **3** の合成に成功した(Scheme 1)。化合物 **2** および **3** は発光を示し、その発光は塩化メチレン中で酸の添加や光照射によって変化するという興味深い挙動を示した。



**Scheme 1.** Oxidation of 2-amino-9-TIPSethynylacridine with Magic Blue.

1) Hiroto, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333.



## Synthesis of Large Macrocycles based on the Functionalization of Azabora[6]helicene

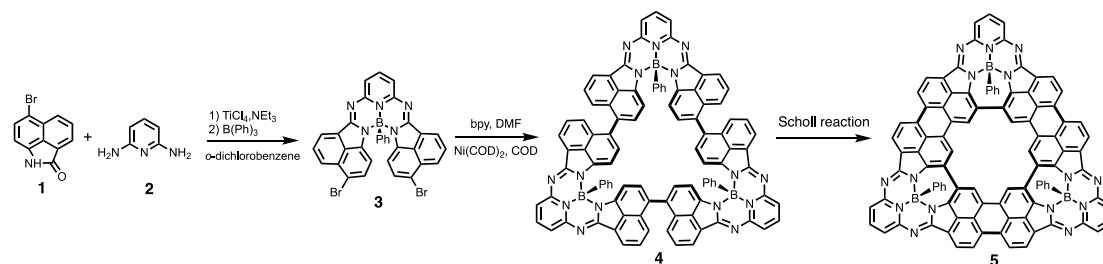
(Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Yuchuan Jiang, Soji Shimizu

**Keywords:** Helicene; Polyaromatic Hydrocarbon; Helicity; Macrocycle

Recently, heterohelicenes have attracted much attention because of their prominent chiroptical properties. In our previous study, a new synthetic method of heterohelicene was developed based on a Schiff base forming reaction.<sup>1</sup> Azabora[6]helicenes was successfully synthesized from commercially available 2,6-diaminopyridine and 6-bromobenzo[*c,d*]indole-2(1*H*)-one. Although its helical structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction analysis, we failed the chiral resolution due to the fast helical inversion in solution.

In this study, to further extend the synthetic chemistry of azabora[6]helicene, its peripheral functionalization and macrocyclization were investigated. The precursory azabora[6]helicene bearing bromine substituents was synthesized from 6-bromobenzo[*cd*]indol-2(1*H*)-one **1** and 2,6-diaminopyridine **2** under similar reaction conditions using *o*-dichlorobenzene as a solvent instead of toluene in the previous study. As a boron reagent, BPh<sub>3</sub>•PPh<sub>3</sub> was used, and the target dibromo-substituted azabora[6]helicene (**3**) was obtained as an axially-phenyl-substituted form. Trimerization of **3** was conducted by Yamamoto coupling reaction using Ni(COD)<sub>2</sub> as a catalyst. The MALDI-TOF mass analysis revealed the formation of the trimer species (**4**). The compound was purified by silica gel and gel permeation chromatography for further characterization. Preliminarily, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **4** showed several signals probably due to the presence of structural isomers. Currently, the final Scholl reaction of **4** to obtain **5** is undertaken.

In this poster presentation, the synthesis and characterization of **3** and **4** and the progress in synthesizing **5** will be reported.



1) S. Shimizu, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 8722.

## キラル側鎖をもつ芳香族スクアルアミドの立体構造解析

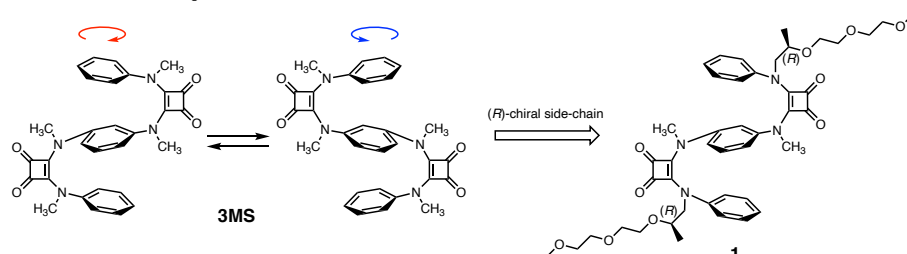
(お茶大院理<sup>1</sup>・甲南大理工<sup>2</sup>・昭和薬科大<sup>3</sup>・医科歯科大生材研<sup>4</sup>) ○久山 和紗<sup>1</sup>・片桐 幸輔<sup>2</sup>・川幡 正俊<sup>3</sup>・影近 弘之<sup>4</sup>・棚谷 綾<sup>1</sup>

Structural property of aromatic squaramides with chiral side chains (<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, <sup>2</sup>Department of Chemistry of Functional Molecules, Faculty of Science and Engineering, Konan University, <sup>3</sup>Faculty of Pharmaceutical Science, Showa Pharmaceutical University, <sup>4</sup>Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University) ○Kazusa Kuyama<sup>1</sup>, Kousuke Katagiri<sup>2</sup>, Masatoshi Kawahata<sup>3</sup>, Hiroyuki Kagechika<sup>4</sup>, Aya Tanatani<sup>1</sup>

Squaramide is a diamino derivative of squaric acid, a four-membered cyclic dibasic acid, and has cis/trans isomer depending on the partial double-bond character of the C–N bond. *N,N'*-Diphenylsquaramide exists in (trans, trans) form, while its *N,N'*-dimethylated compound existed in (cis, cis) form, in which two benzene rings locate at face-to-face position. Previously, we reported that an aromatic squaramide **3MS** consisting of three benzene rings linked by *N,N'*-dimethylsquaramide formed the helical and aromatic layered structure. In this study, to clarify the helical properties of aromatic squaramide, we synthesized compound **1** with optically active *N*-substituents. <sup>1</sup>H NMR study indicated that compound **1** has the aromatic layered structure in solution. CD spectra of **1** showed cotton effect and molecular ellipticity decreased as temperature rose in various solvents, which indicated that compound **1** adopt a dynamic helical structure with one-handed helical bias.

**Keywords :** Squaramide; Aromatic layers; Dynamic helical structure

スクアルアミドは、四員環構造を有するスクアリン酸のジアミノ誘導体であり、C–N 結合の部分二重結合性により cis, trans 異性体が存在する。*N,N'*-ジフェニルスクアルアミドは(trans, trans)型で存在し、*N,N'*-ジメチル化によって、2つの芳香環が向かい合った(cis, cis)型へと立体転換する<sup>1)</sup>。演者らは、本性質を利用して、3つのベンゼン環を *N,N'*-ジメチルスクアルアミドで連結した化合物 **3MS** がらせん状の芳香族層状構造を形成することを報告した<sup>2)</sup>。本研究では、本化合物のらせん分子としての性質を明らかにすることを目的に、光学活性なエチレングリコール鎖を導入した化合物 **1** を合成し、立体構造および不斉誘導の有無を解析した。<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定より、**1** は溶液中で芳香族層状構造をとることがわかった。また、UV/CD スペクトル測定より、種々の溶媒中でコットン効果が見られ、**1** が一方向巻きに偏った動的らせん構造をとることが示された。



1) Muthyala, R. S. et al. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4663-4665.

2) Arimura, M. et al. *ChemPlusChem.* **2021**, 86, 198-205.

## ペントピリンの効率的合成法の開発

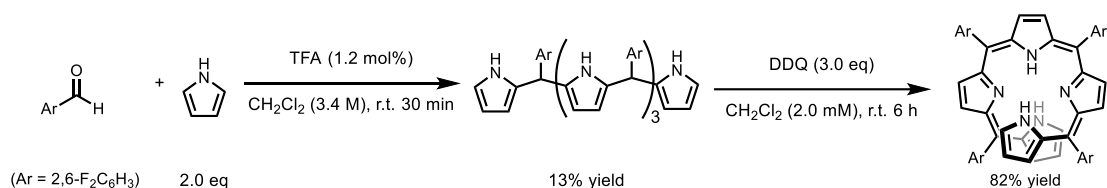
(関西学院大院理工) ○西村 優輝・倉橋 拓也

Development of efficient synthesis method of Pentapyrrins (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin*) ○Yuki Nishimura, Takuya Kurahashi

*meso*-substituted oligopyrromethanes are important precursors for the synthesis of substituent-converted and isomeric porphyrins. And the oxidized oligopyrromethane is known as oligopyrrins. Recently, the synthesis of a double helical structure using tripyrrin has reported, but there are only a few synthetic examples of pentapyrrin, the smallest helical construct as a single oligopyrrin. The synthesis of pentapyrrin has been reported by the solvent-free and catalyst-free condensation reaction of pyrrole with pentafluorobenzaldehyde, followed by oxidation with DDQ, but this reaction does not proceed with any aldehyde other than pentafluorobenzaldehyde. This reaction does not proceed with aldehydes other than pentafluorobenzaldehyde.<sup>2)</sup> In this study, I attempted to develop a precise and efficient synthetic method of  $\pi$ -conjugated helical pentapyrrins. I achieved the synthesis of pentapyrrins in high yield and stable reproducibility.

**Keywords :** Helical structure; Oligopyrrin; Pyrrole; Oligomer; Multimer

*meso*-置換オリゴピロメタンは、置換基の変換や異性化ポルフィリンを合成するための重要な前駆体である。そして、オリゴピロメタンが酸化したものはオリゴピリンとして知られている。近年、トリピリンを用いた二重らせん構造体の合成が報告されているが、単一オリゴピリンとしての最小らせん構築体である、ペントピリンについての合成例は数少ない<sup>1)</sup>。ピロールとペンタフルオロベンズアルデヒドの無溶媒・無触媒下縮合反応、続く DDQ による酸化によるペントピリンの合成が報告されているが、この反応はペンタフルオロベンズアルデヒド以外のアルデヒドでは進行しない<sup>2)</sup>。そこで本研究では、ペントピリンの精密かつ効率的合成法の開発を検討し、高い収率および安定した再現性を示すことを新たに見出した。



1) Y. Fukuda, Y. Akamatsu, M. Umetani, K. Kise, K. Kato, A. Osuka, T. Tanaka, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*, 1158-1162. K. Ueta, M. Umetani, A. Osuka, G. Dan Pantos, T. Tanaka *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 2617-2620.

2) Z. Gross, N. Galili, L. Simkhovich, I. Saltsman, M. Botoshansky, D. Bläser, R. Boese, I. Goldberg *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 599-602.

## *m*-クォーターフェニル誘導体の温度制御によるキラリティー反転

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○金子 祥乃<sup>1</sup>・武内 悠花<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

Temperature-tunable inversion of chirality in *m*-quarterphenyl derivatives (<sup>1</sup>*Faculty of Science and* <sup>2</sup>*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* <sup>3</sup>*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Yoshino Kaneko,<sup>1</sup> Yuka Takeuchi,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Yoichi Habata,<sup>1,2</sup> Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

Recently, research on controlling the chirality of molecules using external stimuli, such as light and heat, has attracted attention. We have previously reported a quarterphenyl derivative (**1**) to determine the absolute configurations of acyclic primary amines<sup>[1]</sup>. We also reported the chirality inversion of (1*R*,2*R*)-**2** depending on the solvents.

We report here that the similar chirality inversion of (1*R*,2*R*)-**2** can be controlled by changing the temperature of the solvents. The CD spectra of (1*R*,2*R*)-**2** in 1,1,1,3-tetrachloropropane/1-propanol (99/1) at 323 K exhibits Cotton effects due to the exciton coupling between the two biphenyl chromophores;  $\lambda = 300$  nm ( $\Delta\epsilon = +3.0$ ) and  $\lambda = 270$  nm ( $\Delta\epsilon = -5.5$ ). The positive exciton chirality indicates that the two long axes in the biphenyl chromophores constitute an *P* twist. The CD intensity decreased as the measurement temperature was lowered, and the sign of the Cotton effects reversed below 273 K (Fig. 1).

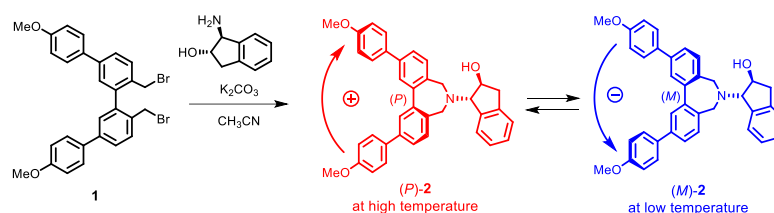
**Keywords** : Chirality inversion; Chiral Amine; CD Spectrum; *m*-Quarterphenyl derivative

近年、光や熱などの外部刺激により分子のキラリティーを制御する研究が盛んに行われている。

我々はこれまでにキ

ラル1級アミンの絶対配置決定に有効な *m*-クォーターフェニル誘導体 **1** を報告した<sup>[1]</sup>。また、**1** と(1*R*,2*R*)-1-アミノ-2-インダノールを反応させた連結体(1*R*,2*R*)-**2** は、溶媒の種類によって2つのビフェニル発色団間のねじれが反転することを報告した。今回、測定温度を変えるだけでねじれが反転する現象を見出したので報告する。(1*R*,2*R*)-**2** を1,1,1,3-テトラクロロプロパン/1-プロパノール (=99/1) 混合溶媒に溶解させ 323 K で CD スペクトルを測定した結果、300 nm に正、270 nm に負の励起子型の Cotton の効果が観測された。測定温度を下げていくに従い CD の強度は減少し、273 K 以下で正負の符号が逆転した。このねじれの反転挙動の詳細について報告する予定である。

[1] Kuwahara, S.; Nakamura, M.; Yamaguchi, A.; Ikeda, M.; Habata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5738–5741.



Scheme 1

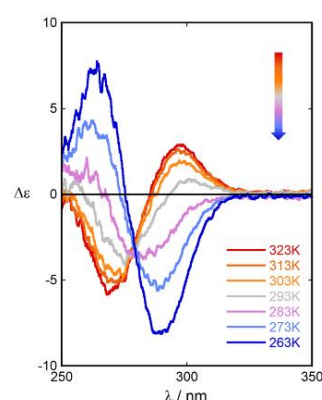


Fig.1. CD spectra of (1*R*,2*R*)-**2**. [**2**] =  $2 \times 10^{-4}$  M in 1,1,1,3-tetrachloropropane and 1-propanol (99/1).

## フッ素化キューバンの単分子電子輸送特性の解明

(京大院工<sup>1</sup>・阪大院基礎工<sup>2</sup>・名大院工<sup>3</sup>・京大 iCeMS<sup>4</sup>・京大 ILAS<sup>5</sup>) ○東尾 圭真<sup>1</sup>・秋山 みどり<sup>1</sup>・山田 亮<sup>2</sup>・大戸 達彦<sup>3</sup>・夢田 博一<sup>2</sup>・今堀 博<sup>1,4,5</sup>

Single-molecule electron transfer properties of fluorinated cubanes(<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, <sup>3</sup>*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, <sup>4</sup>*iCeMS, Kyoto University*, <sup>5</sup>*ILAS, Kyoto University*) ○Keima Higashio,<sup>1</sup> Midori Akiyama,<sup>1</sup> Ryo Yamada,<sup>2</sup> Tatsuhiko Ohto,<sup>3</sup> Hirokazu Tada,<sup>2</sup> Hiroshi Imahori<sup>1,4,5</sup>

We investigate the electrical conductance ( $G$ ) of fluorinated cubanes, with a particular focus on the potential contribution of the LUMO within the cube to electrical conduction.<sup>1</sup> We employed the scanning tunneling microscopy-break junction (STM-BJ) method to measure the  $G$  of individual molecules. The conductivities of both fluorinated cubane derivatives (**CubF**) and their non-fluorinated counterparts (**CubH**) were measured using the STM-BJ method, yielding the results of  $10^{-3.1} G_0$  and  $10^{-4.1} G_0$ , respectively (where  $G_0 = e^2/h$  represents quantized conductance). These results clearly demonstrated the impact of fluorination on  $G$ . In the presentation, the conduction mechanism will also be discussed.

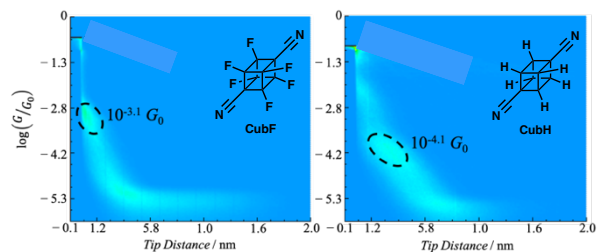
**Keywords :** Fluorine; Cubane; Single-Molecule; Electron Transfer; STM-BJ

2022年に全フッ素化キューバン(C<sub>8</sub>F<sub>8</sub>)が合成され、その電子受容性が証明された<sup>[1]</sup>。C<sub>8</sub>F<sub>8</sub>では、フッ素原子の高い電気陰性度と立方体型構造のために、8本のC-F結合の $\sigma^*$ 軌道が骨格内部で効果的に重なる。生成した低エネルギー準位のLUMOを利用して、立方体内部に電子を受容できる。今回我々は、このLUMOを介した電気伝導に着目した。立方体骨格内部に局在したLUMOは三次元井戸型ポテンシャルと類似しており、この軌道を介した電荷輸送のメカニズムは特異なものとなると考えた。

単分子電気伝導度は走査型トンネル顕微鏡ブレークジャンクション(STM-BJ)法を用いて測定した。この方法では、一定電圧を印加したAuの探針と基板の間に分子を架橋させた際に流れる電流を測定することで電気伝導度を測定する<sup>[2]</sup>。Auへの配位部位としてシアノ基を導入した1,4-ジシアノ-2,3,5,6,7,8-ヘキサフルオロキューバン(**CubF**)を設計した。**CubF**と1,4-ジシアノキューバン(**CubH**)の単分子電気伝導度を測定し、比較した。**CubF**は $10^{-3.1} G_0$  ( $G_0 = e^2/h$ は量子化コンダクタンスという定数)、**CubH**は $10^{-4.1} G_0$ の電気伝導度を示し、キューバン骨格をフッ素化すると電気伝導度が1桁向上することが分かった。発表では、伝導機構についても論じる。

[1] M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe, *Science* **2022**, 377, 756

[2] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4318



**Figure 1.** Two-dimensional conductance vs distance histograms for **CubF** (left) and **CubH** (right).

## アゾビフェニル-チオグリコシド連結体を用いたグリコシル化反応における選択性

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大<sup>3</sup>) ○湧井秀典<sup>1</sup>・篠塚裕太<sup>1</sup>・池田茉莉<sup>3</sup>・佐々木要<sup>1</sup>・幅田揚一<sup>1,2</sup>・桑原俊介<sup>1,2</sup>

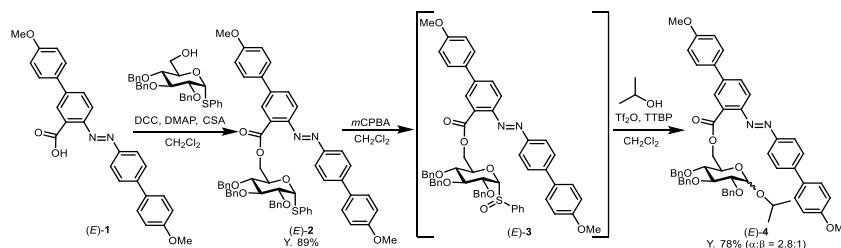
Synthesis and Conformational Analysis of Azobiphenyl-glycoside Conjugates (<sup>1</sup>*Faculty of Science and* <sup>2</sup>*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* <sup>3</sup>*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*)○Hidenori Wakui,<sup>1</sup> Yuta Shinozuka<sup>1</sup>, Mari Ikeda<sup>3</sup>, Kaname Sasaki<sup>1</sup>, Yoichi Habata<sup>1,2</sup>, Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

Glycoside side chain conformation is an important factor in the control of the reactivity at the anomeric center. we designed a new azobiphenyl derivative (*E*)-**1** to control the side chain conformation in the glycosides by *E-Z* photoisomerization of the azobenzene unit. Previously, we synthesized an azobiphenyl-glycoside linkage and reported that the conformation of the 6-position of the glycoside changed before and after *E-Z* photoisomerization. Here, we report the synthesis and the glycosylation of azobiphenyl-thioglycoside linkage (*E*)-**2**. (*E*)-**1** was condensed with thioglycosides using DCC, DMAP, and CSA to obtain (*E*)-**2** in 89% yield. After oxidation of (*E*)-**2** by *m*CPBA, (*E*)-**4** was obtained in 89% yield ( $\alpha:\beta = 2.8:1$ ) by glycosylation with isopropanol. We will also report the  $\alpha/\beta$  stereoselectivity in the glycosylation using (*Z*)-**2**.

**Keywords :** Azobiphenyl; Photoisomerization; Glycosylation; Conformational analysis

近年、グリコシド側鎖の配座を制御することで、アノマー位におけるグリコシル化反応の反応性を制御する研究が行われている。我々は、アゾベンゼン部位の *E-Z* 光異性化によりグリコシドのヒドロキシメチル基側鎖の配座を制御することを目的として、アゾビフェニル誘導体(**1**)を設計した。これまでにアゾビフェニル-グリコシド連結体を合成し、光異性化前後でグリコシドの 6 位部分の立体配座が変化したことを報告した。今回、チオグリコシドと **1** を連結し、*E-Z* 光異性化によるグリコシル化反応の立体選択性の検討を行った。**1** とチオグリコシドを DCC, DMAP, CSA 条件下で縮合し、アゾビフェニル-チオグリコシド連結体(*E*)-**2** を 89%の収率で得た。*m*CPBA を用いて(*E*)-**2** のスルフィドを酸化した後、イソプロパノールを糖受容体としてグリコシル化反応を行った結果、

$\alpha:\beta = 2.8:1$  の選択性で(*E*)-**4** が得られた。*(Z)*-**4** のグリコシル化反応についても報告する予定である。



Scheme 1

## オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル 1 級アミンの絶対配置決定

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○木村 亮介<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

Oxindole-type chiral derivatizing reagents for stereochemical assignments of primary amines (<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Ryosuke Kimura,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>, Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

A convenient method for determining the absolute configuration of chiral alcohols is to use a chiral derivatizing agent (CDA)<sup>1)</sup>. Usually, a chiral alcohol is converted into diastereomers by the CDA, and the differences in the chemical shifts ( $\Delta\delta_{RS}$ ) of the diastereomers in <sup>1</sup>H NMR are compared. However, when this method is applied to chiral amines, the  $\Delta\delta_{RS}$  value becomes small due to the presence of conformers, and the absolute configuration determination may become a problem. Recently, we designed new oxyindole derivatives, (*S*)- and (*R*)-**1**, for the absolute configuration determination of chiral amines. (*S*)- and (*R*)-**1** were connected with (*R*)-**2** to yield the conjugates (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** in quantitative yield, respectively. <sup>1</sup>H NMR measurements of (*S,R*)-**3** and (*R,R*)-**3** showed that the ethyl group in (*R,R*)-**3** and the methyl group in (*S,R*)-**3** were high field shifted due to anisotropy effects by the indole ring. Application to various primary amines will also be reported.

Keywords : Chiral derivatizing agent; Determination of the absolute configuration; Chiral primary amine; Oxindole

キラルアルコールの簡便な絶対配置の決定法として、磁気異方性試薬を用いる方法がある<sup>1)</sup>。これはアルコールに磁気異方性試薬を連結させ、生成した2種類のジアステレオマーの<sup>1</sup>H NMR スペクトルを解析することにより絶対配置を決定する方法である。しかしこの方法をキラルアミンに適用した場合、配座異性体の存在により化学シフト差が小さくなり、絶対配置決定の問題になることがある。本研究ではキラルアミンの簡便な絶対配置決定を目指し、新規オキシインドール誘導体(*S*)-, (*R*)-**1**を合成した(図1)。キラルアミン(*R*)-**2**と(*S*)-**1**および(*R*)-**1**を炭酸カリウム存在下 THF 中で混合し、連結体(*S,R*)-**3**と(*R,R*)-**3**を定量的に得た。<sup>1</sup>H NMRを測定したところ、インドール環に由来する磁気異方性効果で(*R,R*)-**3**ではエチル基が、(*S,R*)-**3**ではメチル基が大きく高磁場シフトした。種々のキラル1級アミンへの適用も報告する。

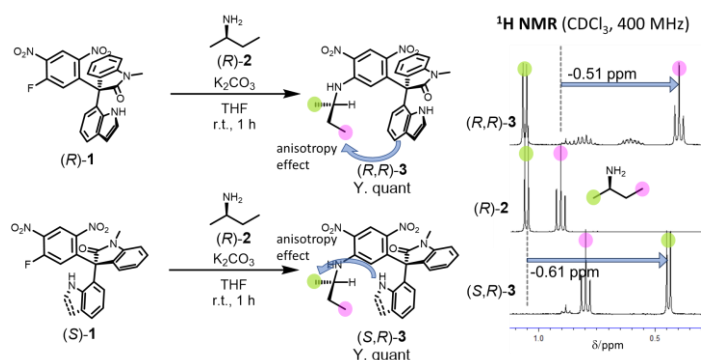


図1. オキシインドール誘導体(**1**)によるキラルアミン類の絶対配置決定

1) Seco, J. M.; Quinoa, E.; Riguera, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17.



## ブロモプロピニルベンゼン誘導体と 3 級アルコールの連結反応の検討

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○松本 将明<sup>1</sup>・堀田 拓希<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

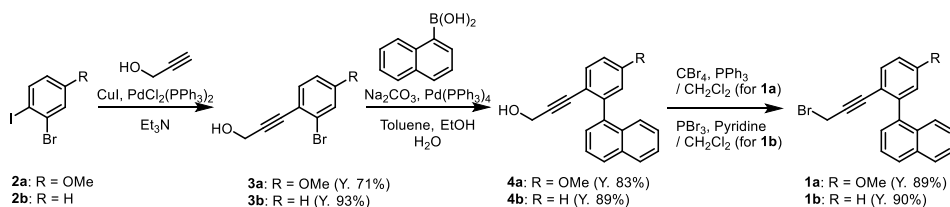
Coupling reaction between bromopropynylbenzene derivatives and tertiary alcohols  
(<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology)  
○Masaaki Matsumoto,<sup>1</sup> Hiroki Horita,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Shunsuke Kuwahara,<sup>1,2</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>

The development of practical methods to determine the absolute configuration of chiral compounds is important in the fields of chemistry and pharmacology. In some cases, derivatization methods may be employed for this purpose. However, tertiary alcohols often pose a significant challenge for the derivatization due to their steric hindrance.

We design a novel bromopropynylbenzene derivative (**1a**). We expected that (i) **1a** would couple readily with chiral tertiary alcohols, (ii) information on the absolute configurations of the alcohols would be transcribed into a spatial arrangement of propynylbenzene and naphthalene units which is detected directly by the CD method. We synthesized **1a** from methoxybenzene derivative (**2a**). The coupling reaction of **1a** with tertiary alcohols will also be reported.

**Keywords** : Chiral tertiary alcohols; Determination of absolute configuration; CD spectrum

三級アルコールは立体障害が大きいので、絶対配置決定のための誘導体化が困難である場合が多い。例えば、キラル二級アルコールの絶対配置決定で汎用される絶対配置決定試薬をキラル三級アルコールへ適用した報告があるが、連結反応の収率が 10%程度と低いことに課題が残っている<sup>[1]</sup>。そこで本研究ではキラル三級アルコールと容易に反応すると考えられる新規ブロモプロピニルベンゼン誘導体 (**1a**) を設計した。**1a** を三級アルコールに連結することにより、キラリティーの情報がオルト位のナフチル基のねじれに伝播する。そのねじれを CD スペクトルで検出することで絶対配置を決定できると考えた。**1a** の合成はスキーム 1 に従って行った。メトキシベンゼン誘導体 (**2a**) とプロパルギルアルコールの菌頭カップリングの後、1-ナフチルボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によりアルコール (**4a**) を合成した。**4a** の構造は X 線結晶構造解析から確認した。**4a** を臭素化し、目的の **1a** を合成した。**1a** および同様の方法で合成した **1b** と三級アルコールとの連結反応についても報告する。



スキーム 1.

[1] Takahashi, H.; Kato, N.; Iwashima, M.; Iguchi, K. *Chem. Lett.*, **1999**, 28, 1181-1182.



## 6-(ジエチルボリル)-1-(4-ピリジル)アズレン: フロー合成と DMAP との反応

(鈴鹿医療科学大保健衛生<sup>1</sup>・京大化研<sup>2</sup>・相模中研<sup>3</sup>・京大院工<sup>4</sup>・北大院理<sup>5</sup>)

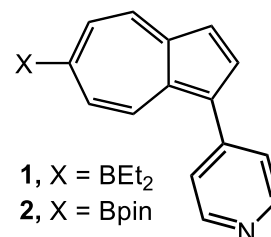
○若林 成知<sup>1</sup>・檜垣 達也<sup>2</sup>・脇岡 正幸<sup>3</sup>・宅見 正浩<sup>4</sup>・中西 ひかり<sup>1</sup>・大木 靖弘<sup>2</sup>・永木 愛一郎<sup>5</sup>

6-(Diethylboryl)-1-(4-pyridyl)azulene: Flow Synthesis and Reaction with DMAP (<sup>1</sup>Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science, <sup>2</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, <sup>3</sup>Sagami Chemical Research Institute, <sup>4</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>5</sup>Graduate School of Science, Hokkaido University) ○ Shigeharu Wakabayashi,<sup>1</sup> Tatsuya Higaki,<sup>2</sup> Masayuki Wakioka,<sup>3</sup> Masahiro Takumi,<sup>4</sup> Hikari Nakanishi,<sup>1</sup> Yasuhiro Ohki,<sup>2</sup> Aiichiro Nagaki<sup>5</sup>

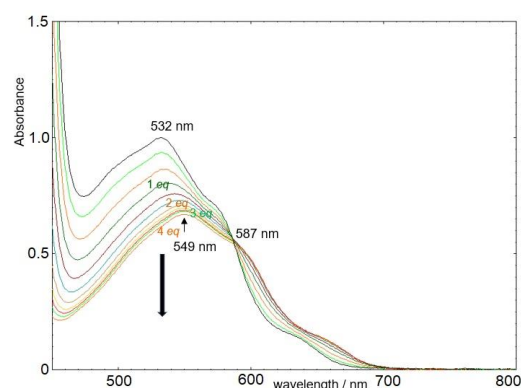
The title compound is of great interest from the viewpoint of the chirality and solvatochromism in the self-assembled oligomer. The flow microreactor systems improved the synthesis significantly and we clarified the formation of the cyclic trimer. Addition of DMAP to the solution of **1** in chloroform produced the color change from red to violet. The color change due to self-assembly and DMAP complexation are supported by DFT calculations.

**Keywords:** Borylpyridine; Azulene; Flow Synthesis; Color Change; DFT Calculation

表題化合物**1**が形成する会合体は、キラリティーやソルバトクロミズムなどの観点から興味もたれる。合成は相当する臭素体、*n*-ブチルリチウムとジエチルメトキシボランをフローマイクロ法により反応させ行った。得られた**1**は<sup>11</sup>B NMR、ESIMSスペクトルなどから、環状3量体を形成していると考えられる。吸収波長は532 nm (赤色)で、非会合性のピナコラトボリル体**2** (λ<sub>max</sub>: 588 nm, 青色)に比べ、約50 nm短波長に観測された。



**1**のクロロホルム溶液に DMAP のクロロホルム濃厚溶液を加えると、吸収波長は 549 nm (紫色)と長波長シフトし、等吸収点が 587 nm に観測された (**Figure 1**)。得られた生成物の NMR、ESIMS スペクトルから、環状 3 量体は崩れ **1**・DMAP 錯体が生じたと考えられる。**1**の自己集合による短波長シフトおよび DMAP 配位による長波長シフトは、DFT 計算によっても支持された。



**Figure 1** Color Change of **1** upon the addition of DMAP.

## スクアレンを用いたイオン応答性ユニラメラ・ラージベシクルの自己組織化及び会合特性

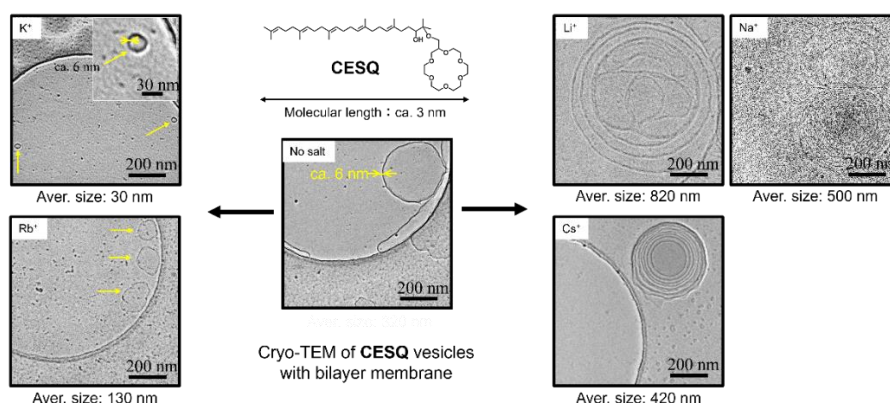
(産業技術総合研究所<sup>1</sup>・筑波大学<sup>2</sup>) ○Ngoc Linh Tran<sup>1</sup>・富永 健一<sup>1,2</sup>・磯田 博子<sup>2</sup>・市川 創作<sup>2</sup>・有村 隆志<sup>1,2</sup>

Self-organization and aggregation properties of ion-responsive unilamellar large vesicles derived from squalene (<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup>University of Tsukuba) ○Linh Ngoc Tran,<sup>1</sup> Kenichi Tominaga,<sup>1,2</sup> Hiroko Isoda,<sup>2</sup> Sosaku Ichikawa,<sup>2</sup> Takashi Arimura<sup>1,2</sup>

Squalene is an edible triterpene that is highly hydrophobic and insoluble in water. We have successfully introduced 18-crown-6, which exhibits ion recognition ability, into squalene (**CESQ**). Association constants ( $\log K_a$ ) of **CESQ** towards alkali metal cations in acetonitrile were in order of  $K^+ (6.10) > Rb^+ (5.52) > Cs^+ (4.94) > Na^+ (4.86) > Li^+ (3.16)$ . **CESQ** formed unilamellar vesicles with a diameter of ca. 320 nm and a membrane thickness of ca. 6 nm. The vesicles selectively changed size and showed metal ion responsiveness, reflecting the association constant with alkali metal ions. When the association constant was small, the vesicles became multi lamellar and showed size-increasing behavior. When the association constant was large, the vesicles remained unilamellar but showed size-decreasing behavior.

**Keywords** : Squalene; crown ether; unilamellar vesicle; large vesicle; self-organization

スクアレンは可食のトリテルペンであり、疎水性が強く、水に不溶である。イオン認識能を示す 18-クラウン-6-エーテルをスクアレン (**CESQ**) に導入することに成功した<sup>1)</sup>。**CESQ** は、アルカリ金属イオンに対して 1:1 で会合し、会合定数 ( $\log K_a$ ) は  $K^+ (6.10) > Rb^+ (5.52) > Cs^+ (4.94) > Na^+ (4.86) > Li^+ (3.16)$  の順であった。**CESQ** が、水中で、ミセルではなくユニラメラベシクル (直径: 約 320 nm、膜厚: 約 6 nm) を形成することを Cryo-TEM で確認した。このベシクルはアルカリ金属イオンとの会合定数の大きさを反映して、選択的にサイズが変化し金属イオン応答性を示した。会合定数が小さい場合、マルチラメラベシクルとなりサイズが大きくなり、会合定数が大きい場合、ユニラメラベシクルの構造を保ったまま、サイズが小さくなる挙動を示した。



1) N. L. Tran; T. Arimura; K. Tominaga; H. Isoda; M. Kawasaki; N. Adachi, *ACS Omega* **2023**, 8, 11583.

## エチニルピリジン置換型カルバゾールを集積した三脚型分子の合成と性質

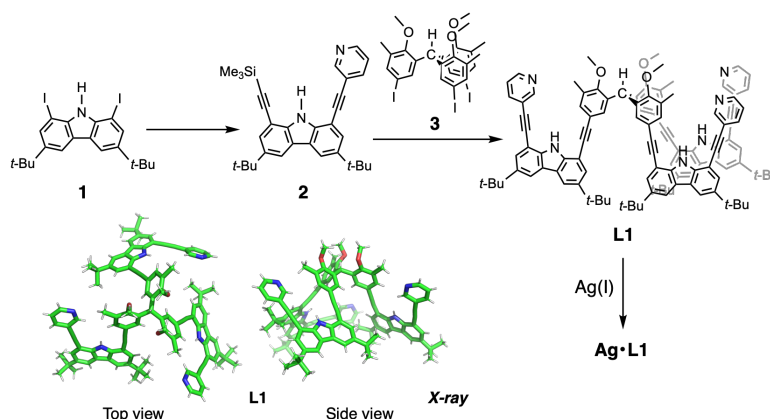
(群馬大理工<sup>1</sup>・群馬大院理工<sup>2</sup>) ○藤川 雅崇<sup>1</sup>・堂本 悠也<sup>2</sup>・中村 洋介<sup>2</sup>

Synthesis and Properties of Tripodal Molecules Integrating Carbazoles Substituted with Ethynyl-Pyridine Groups (<sup>1</sup>*School of Science and Technology, Gunma University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○ Masamune Fujikawa,<sup>1</sup> Yuya Domoto,<sup>2</sup> Yosuke Nakamura<sup>2</sup>

We have investigated the syntheses of molecules composed of more than two carbazole rings via bond connection or annulation. Recently, we have also started to explore the spatial integration of carbazoles. We will present our recent results of the synthesis of triarylmethanes equipped with three carbazole units bearing pyridyl-ethynyl group, and their coordination self-assembly with Ag(I) ion.

**Keywords :** Carbazole; Supramolecule; Self-assembly; Heterocyclic compound

我々はこれまで、複数のカルバゾールを連結<sup>1)</sup>や縮環により結合経由で集積した分子群を合成してきた。一方で最近、カルバゾール環を空間的に多数集積する試みについても検討している。一義的な 3 次元構造において特異な集積配置を実現できれば、カルバゾールの光学特性や電子的性質を活かした分子マテリアルの構築が可能となると期待される。本研究ではまず、三脚型トリアリアルメタンの 3 つの腕に配位性の 3-ピリジルエチニル基で修飾したカルバゾール環を導入した配位子 **L1** を合成した。この際、アセチレン協働配位<sup>2)</sup>に基づく 3 次元構造構築を期待し、アセチレンスパーサーによりカルバゾールを連結することとした。1,8-ジヨードカルバゾール **1** の両端に 3-ピリジルエチニル基およびトリメチルシリルエチニル基をそれぞれ導入した **2** を合成し、さらにトリヨードトリアリアルメタン **3** との 3 点菌頭カップリング反応を行うことで **L1** を得た。**L1** は単結晶 X 線解析より、プロペラ型構造をとることが確認された。配位子 **L1** に対して適当な溶媒中、銀(I)塩を作用させ錯形成を行ったところ、<sup>1</sup>H NMR による観察から錯形成の進行が示唆された。配位部位を 4-ピリジルに置換した配位子 **L2** についても検討を行っており、併せて議論する。



- 1) S.-i. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9120.
- 2) Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214605.

## オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○熊谷 春希<sup>1</sup>・二瓶 祐太郎<sup>1</sup>・加茂 慎治<sup>1</sup>・大塚 晃弘<sup>1</sup>・藤澤 将暉<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>

Influence of Varying Oxyethylene Chain Length on the Allosteric Properties of Cylindrical Cryptand/Silver Complexes (<sup>1</sup>*Department of Chemistry and* <sup>2</sup>*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* <sup>3</sup>*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Haruki Kumagai,<sup>1</sup> Yutaro Nihei,<sup>1</sup> Shinji Kamo,<sup>1</sup> Akihiro Otsuka,<sup>1</sup> Masaki Fujisawa,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Shunsuke Kuwahara,<sup>1,2</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>

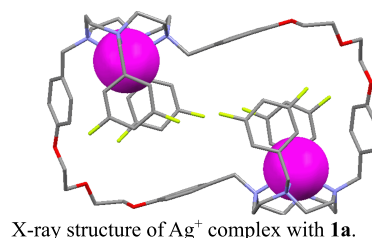
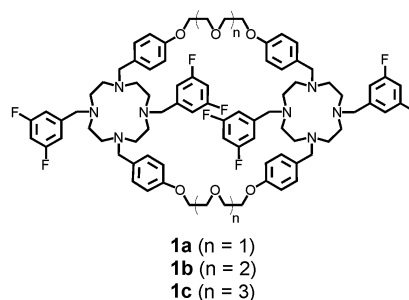
When tetra-armed cyclens with aromatic side arms form complexes with Ag<sup>+</sup> ions, the aromatic side arms envelop the Ag<sup>+</sup> ions. In this study, two tetra-armed cyclens were interconnected by oxyethylene chains to create molecules with allosteric properties, where the formation of an Ag<sup>+</sup> complex in the first cyclen promotes the formation of a silver complex in the second cyclen. Cylindrical cryptands (**1a–1c**), bridging two cyclens with oxyethylene chains of varying lengths (n=1–3), were prepared and evaluated for allosteric properties using UV-vis spectra. All ligands were synthesized in 12 steps, respectively. UV-vis titration of each ligand with silver ions revealed an increase in absorption around 252 nm for all ligands, but only **1a** (n=1) exhibited a sigmoidal titration curve. As indicated by the Hill plot, it was revealed that only **1a** possesses allosteric properties.

**Keywords :** Cyclen; Silver(I) complex; Allosteric effect; Cryptand; Ag-π interaction

サイクレンに芳香環側鎖を結合させたテトラアームドサイクレンは、Ag<sup>+</sup>との錯形成時に芳香環側鎖が銀イオンを包み込むように立ち上がる [1]。本研究では、オキシエチレン鎖で架橋された2つのテトラアームドサイクレンから成る円筒状クリプタンド (**1a–1c**; n = 1–3) を合成し、それらのAg<sup>+</sup>イオンとの錯形成挙動を検討した。

合成はそれぞれ12段階で行った。これらの合成物にAg<sup>+</sup>を添加し、<sup>1</sup>H-NMR, cold ESI-MS, およびUV-vis スペクトルを用いて滴定実験を行った。それらの結果、**1a–1c**は最初に1:1の錯体（配位子:Ag<sup>+</sup>）を形成し、その後に1:2の錯体（配位子:Ag<sup>+</sup>）を形成することが確認され、また芳香環側鎖がAg<sup>+</sup>を包み込んでいることも示唆された。UV-Vis滴定実験において、**1a**のみが滴定曲線がS字曲線となる特異な挙動を示しました。Hillプロットから、**1a**がAg<sup>+</sup>との錯体形成時に、1:1錯体を形成した後に急速に1:2錯体が形成されるアロステリック効果が示唆された。

[1] Y. Habata *et al. Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4576–4579.



## 金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成

(龍大院理工) ○野田 理温・岩澤 哲郎

Cross-Coupling of Fluorenones for Metal-Free Polyarene Synthesis (*Graduate School of Science and Technology, Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Rion Noda, Tetsuo Iwasawa

Dibenzo[*g,p*]chrysene (DBC, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>) is known as one of the polyaromatic hydrocarbons that are attracting attention. Herein we present *cross*-dimerization reactions that employ nonequivalent 9-fluorenones have been accomplished for selective synthesis of spiroketones. Two different 9-fluorenones are predominantly *cross*-coupled, and the corresponding spiroketones are singly formed with suppression of *homo*-adducts. The *cross*-adducts are followed by conventional reduction and migration reactions, which enables high-yielding transformation into a dibenzo[*g,p*]chrysene core bearing two *tert*-butyl groups and two halogen atoms. The resulting hexa-cycle fused-rings are so processable in organic solvents that the two bromines readily undertake substitution reactions. Thus, this solution-compatible process is operationally simple and productively efficient for general access to non-planar polyarenes from the viewpoint of diversity-oriented synthesis. **Keywords** : Dibenzo[*g,p*]chrysene; Metal-free cross-coupling; Selective synthesis; Polyarenes; Solution-phase synthesis

ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>) は六環性のコンパクトな形状の多環芳香族炭化水素である。元来高い屈折率を有するため、その類縁体も含めて、企業研究者を中心に注目を集めている。当研究室では過去、フルオレノンの同種二量化を礎とした DBC 合成を報告してきた。今回、異なる 2 種類のフルオレノンの反応性の違いを利用した交差二量化を礎とした DBC 合成を見出した (Figure 1)<sup>1)</sup>。この方法は金属試薬等を用いることなく、反応溶媒中加熱するだけで進行する。誘導される DBC は液相下での多様性指向型合成に適しており、高屈折率素材として期待される。

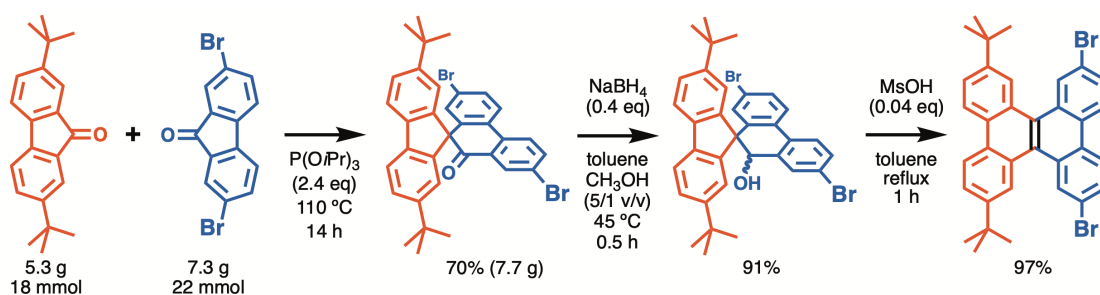


Figure 1. Metal-free cross-coupling to synthesize a dibenzo[*g,p*]chrysene core.

- 1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2023**, *143*, 133549. Doi: 10.1016/j.tet.2023.133549



## テトラベンゾクリセンの新しい合成経路

(龍大先端理工) ○池永 拓実・岩澤 哲郎

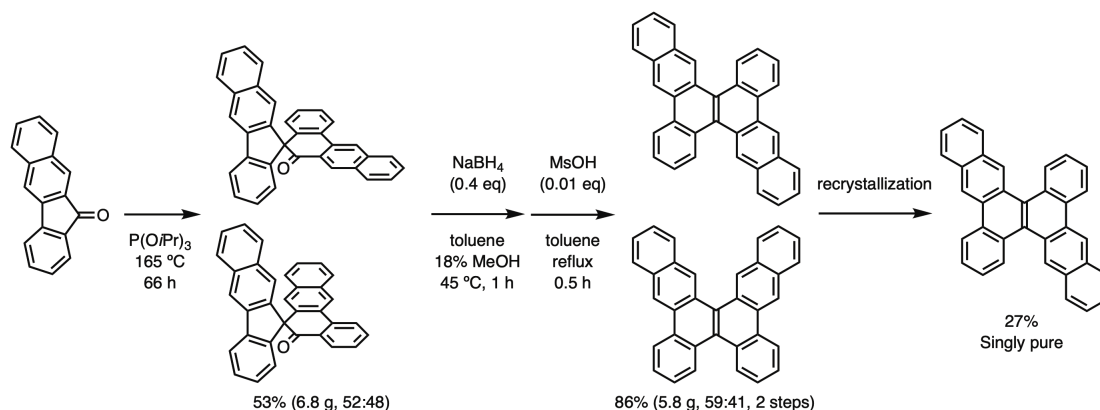
A New Synthetic Route to Tetrabenzo[*b,g,k,p*]chrysene (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Takumi Ikenaga, Tetsuo Iwasawa

Polyaromatic hydrocarbons are attractive compounds, because they are promising materials that underpin future technologies. From the industrial point of view, their productive methods are strongly demanded. So far, the predominant ways involved the use of transition metals and reactive oxidants: Undoubtedly, such reagents have been at the forefront of polyarene synthesis. However, they provide us continuing challenges wherein the reagents require sensitive conditions and remain in the products. Thus, alternative methodology for increasing rings in polyarenes is preferable. Herein we present metal-free three-step-synthesis of tetrabenzo[*b,g,k,p*]chrysene (TBC) that has been underrepresented despite the expectation of highly refractive index: Structural search in SciFinder disclosed only 14 hits (Oct./2023).

**Keywords** : Tetrabenzochrysene; Dibenzo[*g,p*]chrysene; Polycycles; Pi-extension; Functional organic materials

多環芳香族炭化水素は材料化学の観点から注目を集め、未来の科学技術を下支えすると期待されている。量的供給を要するため、製造に耐え得るプロセス化学を満足する高生産性スキームが求められる<sup>1)</sup>。一方、これまでの合成においては、Scholl 反応や金属試薬を用いた手法が主流となってきた。しかし、製造段階でこれらの方法を多用して増環すると、繊細な反応条件や残留金属の問題が無視できなくなる。

今回我々は、SciFinder の構造検索において僅少な例数しかないテトラベンゾクリセンの合成に臨んだ (Scheme 1)。市販のケトンを用いて、同種二量化・還元反応・転位反応の三工程を行い、八環性の多環芳香族炭化水素の単離を達成した。



**Scheme 1.** Synthetic outline of tetrabenzochrysenes.

- 1) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2021**, 95, 132353. Doi: 10.1016/j.tet.2021.132353

## 9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオンの合成と双性イオン TMM 型構造に由来する非対称な環電流効果の発現

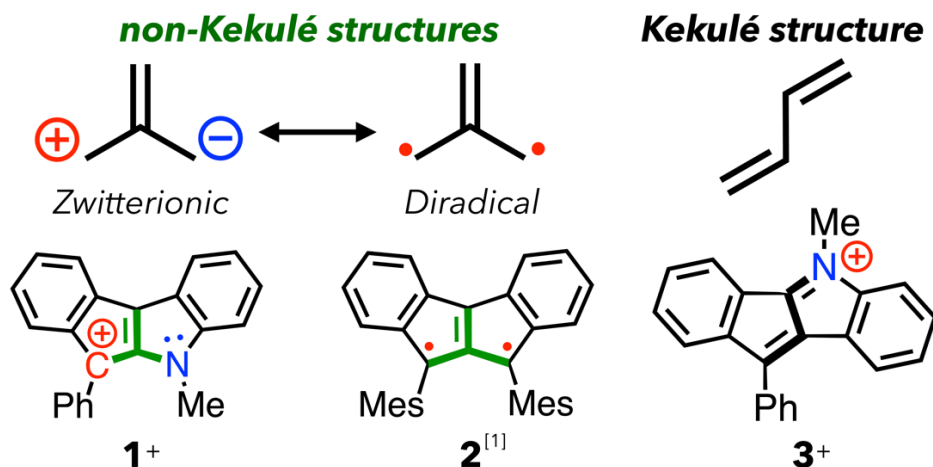
(京大院工) ○山本 康貴・清水 大貴・松田建児

Synthesis and properties of azadibenzo[a,f]pentalenes towards TMM derivatives with mesoionic electronic structure (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Koki Yamamoto, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

$\pi$ -Conjugated hydrocarbons exhibit unique properties depending on their Kekulé/non-Kekulé-type structural topology. Non-Kekulé molecules can be classified into those with diradical electronic structure and those with zwitterionic electronic structure. Non-Kekulé molecules with zwitterionic electronic structures have not been explored well. To investigate the influence of zwitterionic non-Kekulé structure on  $\pi$ -conjugated systems, we designed and synthesized 9-azadibenzo[a,f]pentalenyl cation **1**<sup>+</sup> containing an isoelectronic structure of zwitterionic trimethylenemethane (TMM). Compared to **2**<sup>+</sup> containing a diradical TMM structure and Kekulé-type isomer **3**<sup>+</sup>, **1**<sup>+</sup> exhibited a larger paratropic ring current effect at the five-membered ring containing cationic carbon, as well as a suppressed diatropic ring current effect at the indole moiety.

**Keywords:** open-shell character; non-Kekulé molecule; isoelectronic species; mesoionic compounds; heteroaromatic compounds

$\pi$  共役系炭化水素はケクレ/非ケクレ型の構造トポロジーに由来して大きく異なる物性を示すことが知られている。非 Kekulé 分子はジラジカル型の電子構造を持つものと双性イオン型の電子構造を持つものに分類することができるが、このうち双性イオン型電子構造を持つ分子についてはその構造トポロジーと物性の相関は未開拓である。本研究では双性イオン型非 Kekulé 構造が  $\pi$  共役系に与える影響を調査するため、代表的な非 Kekulé 分子であるトリメチレンメタン(TMM)の双性イオン型等電子構造を有する 9-アザジベンゾ[a,f]ペンタレニルカチオン **1**<sup>+</sup>を設計・合成した。得られた **1**<sup>+</sup>は、ジラジカル型等電子体である **2**<sup>[1]</sup>および Kekulé 型異性体である **3**<sup>+</sup>と比較して、カチオンを含む 5 員環に強い常磁性環電流効果が見られたほか、インドール部分の芳香族性も大きく低下していることが分かった。



1. A. Konishi, M. Yasuda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284.

## アントラセン縮合 V 字形芳香族化合物の Scholl 反応：分子内環化生成物の構造と性質

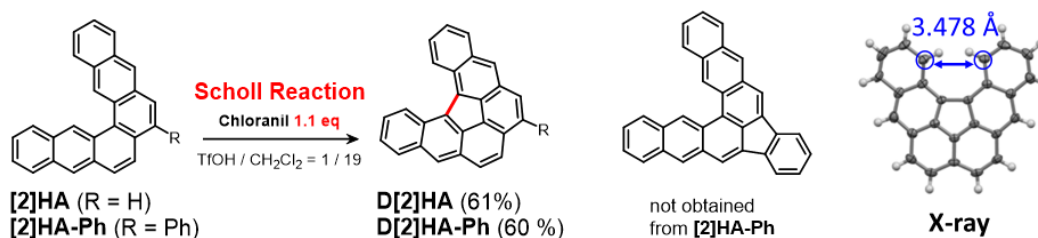
(東工大理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>) ○小林萌<sup>2</sup>・鶴巻 英治<sup>1</sup>・豊田 真司<sup>1</sup>

Scholl reaction of V-shaped aromatic compounds with fused anthracene: structure and properties of intramolecular cyclization products (<sup>1</sup>*School of Science, Tokyo Institute of Technology*, <sup>2</sup>*School of Science, Kitasato University*)○Moe Kobayashi,<sup>2</sup> Eiji Tsurumaki,<sup>1</sup> Shinji Toyota<sup>1</sup>

We reported the synthesis of  $\pi$ -expanded helicenes **[n]HA** consisting of helically fused multiple anthracenes. In this work, we performed the Scholl reaction of **[2]HA** and its derivative to investigate reactivities of the  $\pi$ -expanded helicenes. The reaction of **[2]HA** with 1.1 equiv. of *p*-chloranil in the presence of trifluoromethanesulfonic acid gave cyclized product **D[2]HA** as a red solid in good yield. The single crystal X-ray analysis revealed a highly planar structure despite the closely contacting H atoms. Phenyl derivative **[2]HA-Ph** similarly gave a cyclized product without affecting the Ph group. Structures and properties of these products will be discussed based on spectroscopic data and DFT calculations.

**Keywords** : Anthracene; Scholl reaction; Intramolecular oxidative cyclization; Aromatic compound

我々はこれまでに、複数のアントラセンをらせん形に縮合した  $\pi$  拡張ヘリセン **[n]HA** の合成を報告した。本研究では、 $\pi$  拡張ヘリセンの研究の一環として、2つのアントラセンが縮合した**[2]HA** および誘導体に対して Scholl 反応を行い、生成物の構造と性質を明らかにした。**[2]HA** に対して 1.1 当量の *p*-クロラニルをトリフルオロメタンスルホン酸存在下で作用させると、らせん内部で酸化的環化が進行したデヒドロ環化体 **D[2]HA** が赤色固体として収率 61%で得られた。この生成物の構造は単結晶 X 線解析で確認し、非常に接近した水素原子があるにも関わらず平面性の高い構造をもつことが明らかになった。周辺部にフェニル基をもつ**[2]HA-Ph** でも同様の環化生成物が得られ、Ph 基の縮合は進行しなかった。これらの生成物の構造と性質を、分光学的データおよび量子化学計算の結果から考察する。



- 1) K. Fujise, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4548.
- 2) K. Fujise, E. Tsurumaki, G. Fukuhara, N. Hara, Y. Imai, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 2456.



## テトラフェニルヘキサアザアントラセン (TPHA) のメタフェニレン架橋環状三量体の合成研究

(<sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大福井セ) ○塩見 綜環<sup>1</sup>・清水 大貴<sup>1</sup>・松田 建児<sup>1,2</sup>

Synthetic study of a *meta*-phenylene-bridged trimer of tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA)

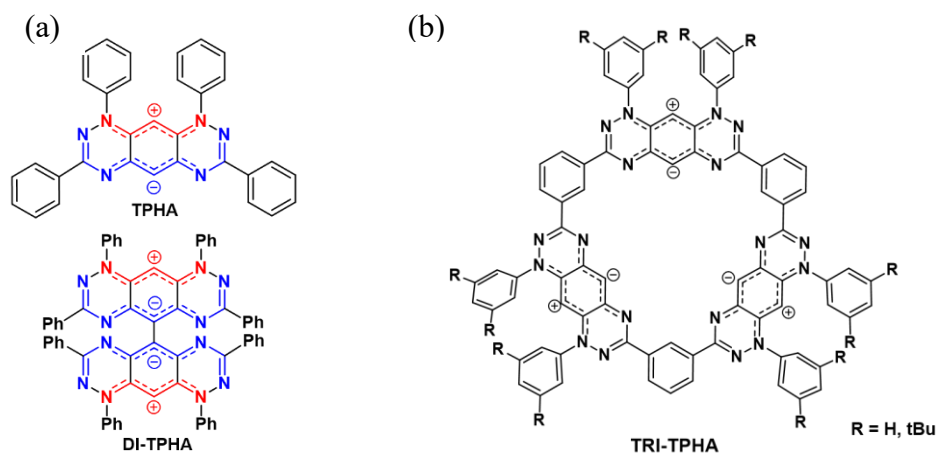
(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>FIFC, Kyoto University)

Sokan Shiomi,<sup>1</sup> Daiki Shimizu,<sup>1</sup> Kenji Matsuda<sup>1,2</sup>

Tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA) is a biscyanine-type zwitterionic compound in which a cationic  $6\pi$ -conjugated system and an anionic  $10\pi$ -conjugated system coexist, and the whole conjugated system shows  $16\pi$  anti-aromaticity. A dimer of TPHA (DI-TPHA) has been reported as a non-luminescent species, presumably due to efficient singlet fission occurring in the excited state. In this study, we have designed a metaphenylene-bridged cyclic trimer of TPHA with a cationic outer side and an anionic inner side for exploring its photophysical properties and host-guest chemistry. We report the details of our synthetic efforts towards the trimer.

**Keywords:** Zwitterion, Macrocyclic Compound, Stable Radical, Anti-Aromatic, Singlet Ground State

Tetraphenylhexaazaanthracene (TPHA) はカチオン性  $6\pi$  共役系とアニオン性  $10\pi$  共役系が共存したビスシアニン型の双性イオンであり、共役系全体としては  $16\pi$  反芳香族性を示す。<sup>[1]</sup> TPHA の基底状態は閉殻一重項であり効率的な蛍光を示す一方、その二量体 (DI-TPHA) は非発光性であることが知られており、励起状態で効率的な一重項分裂の進行が示唆されている。<sup>[2]</sup> 本研究では励起状態挙動やホスト-ゲスト化学に興味を持ち、外側がカチオン性、内側がアニオン性を有する TPHA のメタフェニレン架橋環状三量体 (TRI-TPHA) を設計した。本発表では具体的な合成への取り組みについて報告する。



**Figure 1.** a) Structures of TPHA and DI-TPHA. b) Structures of the target TRI-TPHA.

[1] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, *et al.*, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4026–4029.

[2] G. A. Zissimou, P. A. Koutentis, *et al.*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1116–1119.

## 新規ヘテロ[8]サーキュレンやヘテロ[10]サーキュレンの合成

(京大院工<sup>1</sup>) ○中川 蒼<sup>1</sup>・松尾 悠佑<sup>1</sup>・関 修平<sup>1</sup>・田中 隆行<sup>1</sup>

Synthesis of novel hetero[8]circulenes and hetero[10]circulenes

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Aoi Nakagawa,<sup>1</sup> Yusuke Matsuo,<sup>1</sup> Shu Seki<sup>1</sup>, Takayuki Tanaka<sup>1</sup>

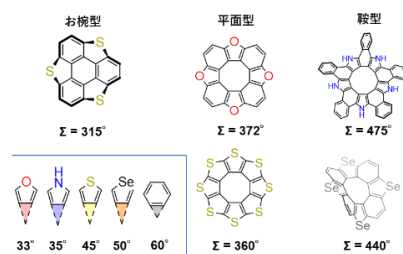
Heterocirculenes, which consist of circularly fused aromatic and/or heteroaromatic rings, have attracted much attention as heteroatom-doped nanographenes due to their optical and electronic properties. The structure of heterocirculene varies in bowl-, planar- and saddle-shaped depending on the sum of wedge angles ( $\Sigma$ ) of the aromatic rings. We are challenging to synthesize new planar heterocirculenes, for example, tetraaza[8]circulene (**1**) and pentaioxapentaaza[10]circulene (**2**). The former is expected to be applied for organic electronics due to the electron rich nature originating from the four pyrrole units and highly symmetric structure. The latter consists of pyrrole and furan, whose wedge angles are small, and thereby is expected to be planar by DFT calculation. The aromaticity of the central ten-membered ring is of particular interest. Albeit their expected planar structures, these circulenes should be soluble in THF by hydrogen bond between solvent molecules and NH site of pyrrole rings.

**Keywords** : Circulene; Hetero-nanographene

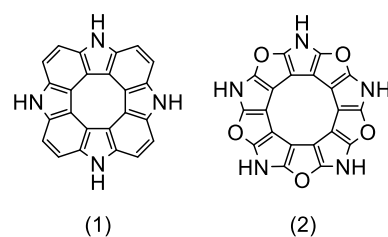
ヘテロールを含む複数の芳香環が環状に縮環した化合物はヘテロサーキュレンと呼ばれ、ヘテロ元素特有の性質を付与したナノグラフェン化合物として注目を集めている。その構造は構成する芳香環のくさび角の総和 ( $\Sigma$ ) によってお椀型、平面型、鞍型といった多様な形状へと変化する。我々は新たな平面型サーキュレンとしてテトラアザ[8]サーキュレン (**1**)とペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレン (**2**) の合成を試みている。

テトラアザ[8]サーキュレンは、4つのピロール環によって電子豊富な化合物であり、対称性と平面性が高いことから、有機エレクトロニクス of 優秀な素材となることが期待できる。

ペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレンは、くさび角の小さいピロールとフランから構成されており、中心に十員環を持っているにもかかわらず平面構造をとると DFT 計算から予想され、平面十員環の芳香族性に関する実験的な検証が可能となる。また、外周部を向いた NH サイトが溶媒分子と水素結合することにより溶解性の向上が見込まれる。これらの目的分子の合成検討の結果について報告する。



既知のヘテロサーキュレンと構造



目的のヘテロサーキュレン

左) テトラアザ[8]サーキュレン(**1**)

右) ペンタオキサペンタアザ[10]サーキュレン(**2**)

## アズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の合成と性質

(日大工<sup>1</sup>・信州大院総合理工<sup>2</sup>・弘前大院理工<sup>3</sup>) ○庄子 卓<sup>1</sup>・笹原 二千花<sup>2</sup>・関口 龍太<sup>3</sup>・伊東 俊司<sup>3</sup>

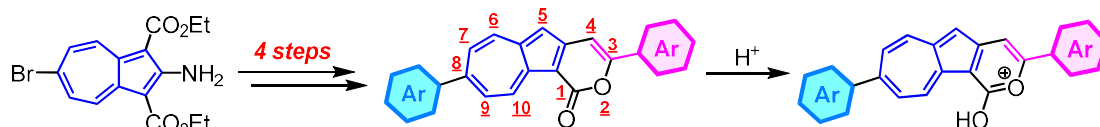
Synthesis and Properties of Azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones (<sup>1</sup> College of Engineering, Nihon University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, <sup>3</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University) ○Taku Shoji,<sup>1</sup> Nichika Sasahara,<sup>2</sup> Ryuta Sekiguchi,<sup>3</sup> Shunji Ito<sup>3</sup>

Pyrones and their aromatic ring-fused derivatives have attracted considerable attention due to their biological activities and potential as advanced organic materials. However, effective synthesis of pyrone-fused azulene derivatives has not been reported. Recently, we have reported an efficient method for the preparation of pyrone-fused azulenes, i.e., azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones, by Brønsted acid-mediated intramolecular cyclization of 2-(arylethynyl)azulenes. The optical properties of azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones were investigated to find that azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones show remarkable spectral changes and fluorescence under acidic conditions, although they do not exhibit luminescence in neutral medium. We have developed a new synthetic method for azuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones having aryl groups at the both 3- and 8-positions, as well as their optical properties.

**Keywords :** Azulene; Pyrone; Intramolecular cyclization; Cross-coupling; Fluorescence

ピロンやその芳香環縮合誘導体は、その多様な生物活性や先端有機材料の基礎骨格としての可能性から、大きな注目を集めている。しかしながら、アズレン環にピロンが縮環した誘導体の効率的合成法は報告されていなかった。近年、我々は Brønsted 酸をもちいた 2-(アリアルエチニル)アズレン類の分子内環化反応によるピロン縮環アズレン類、すなわちアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の効率的な合成法を報告した。さらにアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の光学的性質を検討したところ、中性溶液中では発光を示さないにもかかわらず、酸性条件下では顕著なスペクトルの変化と発光を示すことを明らかにした。<sup>1</sup>

アズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の 3 位および 8 位にアリアル基を有するアズレノ[1,2-*c*]ピラン-1-オン類の合成法を新たに開発し、それらの光学特性について検討した結果、興味ある知見が得られたため報告する。



**Scheme.** Synthesis of 3,8-Diarylazuleno[1,2-*c*]pyran-1-ones.

<sup>1</sup> T. Shoji, N. Sasahara, A. Hamasaki, S. Mori, T. Okujima, R. Sekiguchi, S. Ito, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 15739–15749.

## ジエタノテトラセン部分を組み込んだピンセット型分子の合成

(愛媛大理<sup>1</sup>・愛媛大 ADRES<sup>2</sup>・愛媛大院理工<sup>3</sup>) ○青木 もえ<sup>1</sup>・竹花 諒介<sup>1</sup>・森 重樹<sup>2</sup>・高瀬 雅祥<sup>3</sup>・奥島 鉄雄<sup>3</sup>・宇野 英満<sup>3</sup>

Synthesis of molecular tweezers bridged with diethanotetracene moiety (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Ehime University*,<sup>2</sup>*Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*,<sup>3</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Moe Aoki,<sup>1</sup> Ryosuke Takehana<sup>1</sup>, Shigeki Mori,<sup>2</sup> Masayoshi Takase,<sup>3</sup> Tetsuo Okujima,<sup>3</sup> Hidemitsu Uno<sup>3</sup>

Molecular recognition is an ability to recognize specific molecule(s) through non-covalent interaction between host and guest molecule(s). It has been applied to solubilization and separation of poorly soluble molecules such as fullerenes and carbon nanotubes, and their optical resolution, and so on.

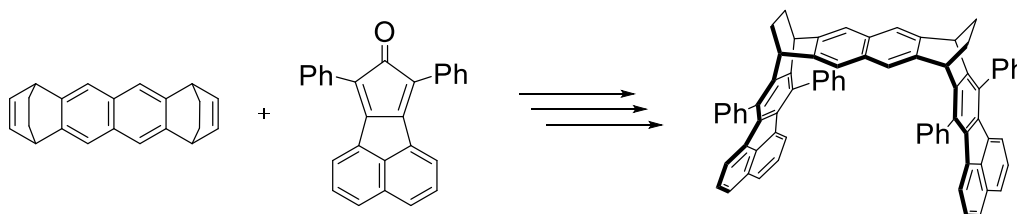
In our laboratory, we have developed  $\pi$ -conjugated compounds with bicyclo[2.2.2]octadiene (BCOD) moieties. Diporphyrins connected with two BCOD units were synthesized and their complexation behavior toward C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> were investigated.[1] The purpose of this study is to examine the effect of different angles formed by the bicyclic skeleton of tweezers-type molecules on their inclusion behavior. In this study, Diels-Alder reaction between diethanotetracene and cyclopentadienone compounds was carried out to construct molecule tweezers with BCOD moieties. Details of the synthesis will be presented.

**Key Words** : molecular tweezers , molecular recognition, Diels-Alder reaction

分子認識とは、ホスト分子とゲスト分子の間で、非共有結合的な相互作用が働くことによってある特定の分子を認識する機能のことである。フラーレンやカーボンナノチューブなどの溶解性が低い分子の可溶化や分離、光学分割などに応用されている。

当研究室では、これまでビシクロ[2.2.2]オクタジエン(BCOD)部位を持つ二環性化合物の合成および物性調査を行ってきた。2つの BCOD ユニットをスペーサーとして連結したポルフィリン二量体の合成を報告しており、フラーレン類(C<sub>60</sub>,C<sub>70</sub>)と 1:1 で錯形成することを明らかにしている。[1] 本研究では二環性骨格の成す角度の違いによる包摂化挙動への影響を調査することを目的とした。今回は BCOD 骨格を組み込んだピンセット型分子を構築するため、ジエタノテトラセンとシクロペンタジエノン化合物との Diels-Alder 反応を行った。当日は合成の詳細を発表する。

[1] (a) H. Uno *et al.*, *J. Porphyrin. Phthalocyanine.*, **2011**, *15*, 951-963. (b) S. Mori, N. Kawamoto, H. Uno, *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 686-693.



## プロペラキラルティーを有する $\pi$ 電子系の合成と光学特性

(愛媛大理<sup>1</sup>・愛媛大院理工<sup>2</sup>・愛媛大 ADRES<sup>3</sup>) ○菅野優海<sup>1</sup>・森 重樹<sup>3</sup>・奥島鉄雄<sup>2</sup>・宇野英満<sup>2</sup>・高瀬雅祥<sup>2</sup>

Synthesis and optical properties of  $\pi$ -electron systems with propeller chirality (<sup>1</sup>*Faculty of Science*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science and Engineering*, <sup>3</sup>*Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Yumi Sugano,<sup>1</sup> Shigeki Mori,<sup>3</sup> Tetsuo Okujima,<sup>2</sup> Hidemitsu Uno,<sup>2</sup> and Masayoshi Takase<sup>2</sup>

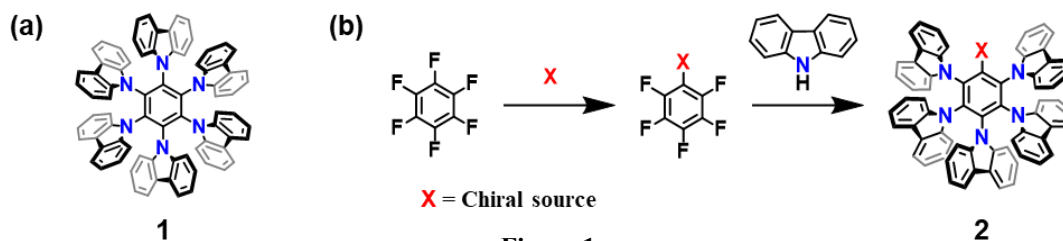
Due to the applications in 3D displays, optical communications, etc., synthesis of circularly polarized luminescent (CPL) molecules with high luminescence and high anisotropy has been explored. Hexacarbazoylbenzene **1** (Figure 1a), composed of luminescent carbazoles, has a propeller structure but does not exhibit propeller chirality due to equilibrium between right-handed and left-handed conformation.<sup>[1,2]</sup> In this study, we synthesized carbazole oligomers with point or plane chiral sources and evaluated their chiral optical properties.

Synthesis of the target compounds **2** was performed using a stepwise aromatic nucleophilic substitution ( $S_NAr$ ) reaction for hexafluorobenzene (Figure 1b). The synthesized **2** gave circular dichroism (CD) and circular polarized luminescence (CPL) with reversed positive and negative values depending on the chirality introduced.

**Keywords** : Hexaarylbenzene; Propeller chirality;  $S_NAr$  reaction; Circular dichroism; Circularly polarized luminescence

3D ディスプレイ、光通信などへの応用が期待されることから、高発光かつ高異方性を示す円偏光発光 (CPL) 物質が模索されている。発光性のカルバゾールから構成されるヘキサカルバゾリルベンゼン **1** (Figure 1a) は、プロペラ構造を有するが、右巻きと左巻きの平衡状態にあるため、プロペラキラルティーを示さない<sup>[1,2]</sup>。そこで本研究では、点不斉ならびに面不斉源を導入したカルバゾールオリゴマーを合成し、そのキラル光学特性について評価した。

目的化合物 **2** の合成は、ヘキサフルオロベンゼンに対する段階的な芳香族求核置換 ( $S_NAr$ ) 反応を用いて行った。まず不斉源を有する置換基を導入し、その後カルバゾールを導入した (Figure 1b)。合成した **2** は不斉源のキラルティーに応じて正負が逆転した円二色性 (CD) ならびに円偏光発光 (CPL) を与えた。発表では **2** の合成、キラル光学特性について報告する。



[1] J. J. Piet *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 13-18.

[2] T. Kosaka *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **2018**, 122, 7455-7463.

## チオフエン縮環テトラセンの合成と反応

(阪工大工) ○百々 佳輝・坪井 由衣・村田 理尚

Synthesis and Reaction of Thiophene-fused Tetracene (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Dodo Yoshiki, Yui Tsuboi, Michihisa Murata

We have recently reported that a polycyclic aromatic hydrocarbon, which contains fully unsaturated five-membered rings, possesses high electron affinity and was found to undergo addition reaction with *n*-butyllithium. This reaction led to the formation of 1,4-addition compound with strong emission behavior attributable to the excimer in the solid state. We have also reported that a domino Scholl reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved  $\pi$ -system. Herein, we studied concise synthesis of the curved  $\pi$ -systems with thiophene or biphenyl moieties and examined their photophysical properties in the solid-state.

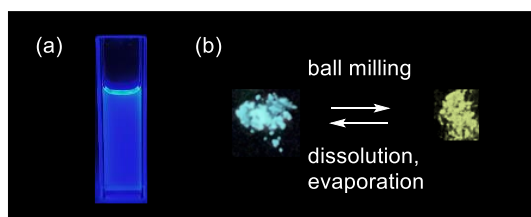
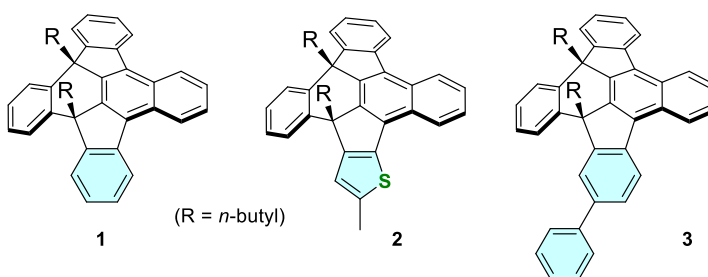
**Keywords :** Tetracene, Scholl Reaction, Dehydrogenative Coupling, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Direct Functionalization

5 員環を含む多環芳香族炭化水素は、高い電子受容性に基づく特異な反応を示し、湾曲した $\pi$ 共役系をもつ固体発光性分子に変換することができる<sup>1-4)</sup>。化合物

**1** はエキシマー形成に基づ

く高効率な黄色の固体発光を示すことを先に報告した<sup>1)</sup>。本研究では固体発光特性に関するさらなる知見を得るために、**1** のベンゼン環部位をチオフエン環またはビフェニル構造に変換した化合物 **2** および **3** をそれぞれ合成し、蛍光特性を検討した。

得られた化合物 **2** および **3** はトルエン溶液中において青色の類似した蛍光を示したのに対し、固体状態ではそれぞれ橙色および青色の異なる蛍光を示した。この結果は、**3** が粉末状態において主としてモノマーからの発光を示すことを示唆している。さらに、粉末状態の **3** の蛍光はボールミルを使用した機械的刺激により黄色に変化することを見出した。



**Figure 1.** The pictures of (a) the toluene solution and (b) powders of **3** with irradiation at 365 nm before and after the ball milling.

- 1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9308.
- 2) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, 22, 4162.
- 3) D. Mishima, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, Y. Kishimoto, Y. Yamanaka, A. Harada, M. Togo, Y. Yamada, M. Muraoka, M. Murata, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7921.
- 4) K. Ueda, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Murata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, 80, 930.



## アズレノ[2,1-a]アズレン類の合成と反応性

(日大工) ○岩渕 正恭・庄子 卓

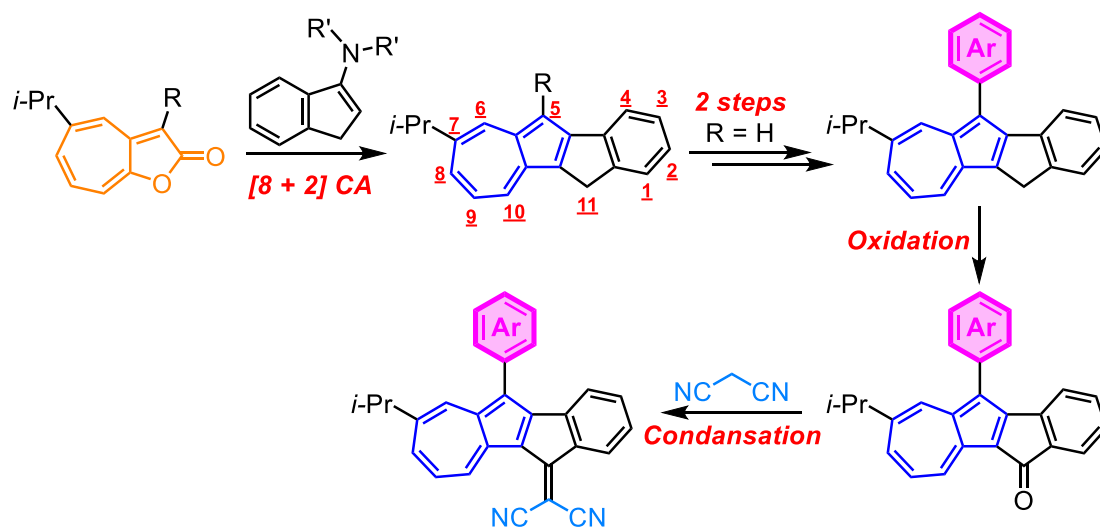
Synthesis and reactivity of indeno[2,1-a] azulenes (*College of Engineering, Nihon University*)

○ Masayuki Iwabuchi, Taku Shoji

Indenes, fluorenes, and their derivatives have attracted much attention as advanced organic materials. In this study, we have accomplished the synthesis of novel fused azulenes, in which indene and indenone are fused to the azulene ring. Indeno[2,1-a]azulenes were prepared by [8 + 2] cycloaddition reaction of 2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones with enamines prepared from 1-indenone. Various aryl groups were introduced into the 5-position of these derivatives, and then the 11-position was oxidized to obtain indenone-fused azulene derivatives. These were converted to dicyanofulvene derivatives by condensation reaction with malononitrile. The optical and electrochemical properties of these novel compounds were also evaluated.

**Keywords :** Azulene; Indene; Fluorenes; Fulvene; Electrochemistry

インデンやフルオレンおよびそれらの誘導体は、先端有機材料の骨格として大きな注目を集めている。本研究では、アズレン環にインデン、インデノン、ジシアノフルベンが縮環した新規な縮環アズレン類を合成し、それらの反応性、光学特性および電気化学特性について検討を行った。2*H*-シクロヘプタ[*b*]フラン-2-オン類と 1-インデノンから調製したエナミンとの[8 + 2]環化付加反応 ([8 + 2] CA)により、インデノ[2,1-*a*]アズレン類を合成した。さらに 2 段階を経て 5 位へ種々のアリール基を導入したのち、11 位を酸化することでインデノン縮環アズレン誘導体を得た。これらはマロノニトリルとの縮合反応によってジシアノフルベン誘導体に変換することができた。これらの新規化合物について光学特性および電気化学特性の評価を行った結果、興味ある地検が得られたため報告する。



**Scheme.** Synthesis and Reactivity of Indeno[2,1-a]azulenes.

## アリール基が置換したアズレン縮環フェナレノン類の合成研究

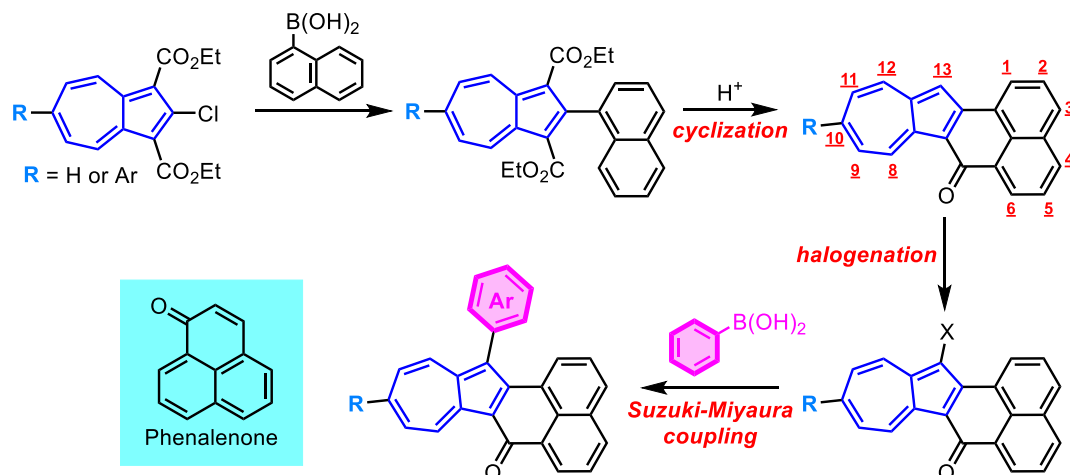
(日大工) ○石川 龍之介・庄子 卓

Synthetic study of azulene-fused phenalenones bearing the aryl substituent (College of Engineering, Nihon University) ○Ryunosuke Ishikawa, Taku Shoji

Polycyclic aromatic compounds (PAHs) have attracted much attention as the advanced organic materials. In this study, synthesis of azulene-fused phenalenones with an aryl group were investigated, as well as their reactivity, optical and electrochemical properties. 2-Naphthylazulene derivatives were prepared by Suzuki-Miyaura coupling reaction of 2-chloroazulene derivatives bearing two ester functions with 1-naphthaleneboronic acid. Intramolecular cyclization reactions of these derivatives with Brønsted acids gave azulene-fused phenalenones. Furthermore, these halogenation reactions of the compounds at the 13-position, followed by Suzuki-Miyaura coupling reactions with various arylboronic acids, afforded corresponding coupling products. Azulene-fused phenalenones with an aryl group at the 10-position were also synthesized. The optical and electrochemical properties of these novel compounds were investigated.

**Keywords :** Azulene; Phenalenone; Fluorescence; Electrochemistry

多環式芳香族化合物 (PAHs)は、先端有機材料の骨格として大きな注目を集めている。本研究では、アリール基を有するアズレン環にフェナレノンが縮環した新奇な縮環アズレン類を合成し、それらの反応性、光学特性および電気化学特性について検討を行った。エステル基を有する 2-クロロアズレン誘導体と 1-ナフタレンボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により、2-ナフチルアズレン誘導体を合成した。これらのブレンステッド酸を用いた分子内環化反応により、アズレン縮環フェナレノン類を得た。さらにハロゲン化反応と続く種々のアリールボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応により 13 位のアリール化を行った。10 位にアリール基を有するアズレン縮環フェナレノン類についても同様に合成した。これらの新奇化合物について光学特性および電気化学特性の評価を行った結果、興味ある知見が得られたため報告する。





## 9, 10 位にアリール基を有するテトラアリールフェナントレン誘導体の合成と光機能特性

(兵庫県立大院工) ○渡 琢朗・川瀬 毅・西田 純一

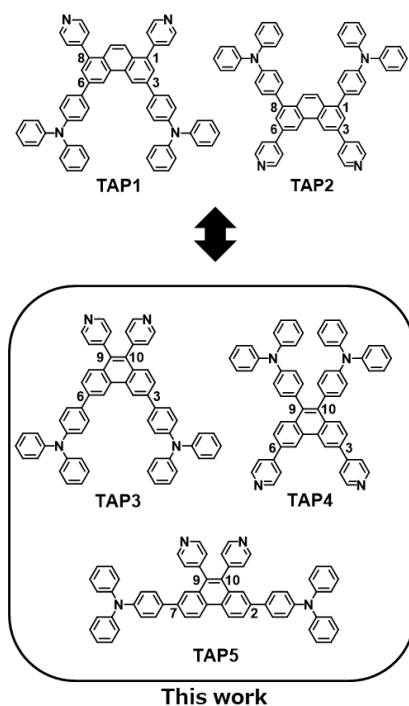
Synthesis and photo-functional properties of tetraarylphenanthrene derivatives having aryl groups at 9,10-positions (*Graduate School Of Engineering, University of Hyogo*) ○Takuro Wataru, Takeshi Kawase, Jun-ichi Nishida

Phenanthrene is a  $\pi$ -conjugated unit having two different environments on its concave and convex sides, and it can be converted into various compounds for using in organic electronics. So far, we have prepared phenanthrene derivatives with bromo and chloro groups at 1,3,6,8-positions, and synthesized tetraarylphenanthrene (TAP) derivatives (**TAP1** and **TAP2**) by stepwise introduction of aminophenyl or pyridyl groups.<sup>1)</sup> In this study, at first, we prepared phenanthrene derivatives with aryl groups at the 9,10-positions, and then introduced next aryl groups at 3,6- or 2,7- positions to give TAP derivatives (**TAP3**, **TAP4**, and **TAP5**). We have investigated the difference of their photoluminescent and electrochemical properties depending on the different aryl substitution patterns.

**Keywords:** *phenanthrene; fluorescence molecule; donor-acceptor compound; mechanochromic luminescence; electrochromism*

フェナントレンは、凹側と凸側で異なる環境を持つ  $\pi$  電子ユニットであり、 $\pi$  拡張させることで有機エレクトロニクスに利用可能な様々な化合物に変換できる。これまでに 1,3,6,8 位にブロモ基やクロロ基を導入したフェナントレンを基に、アミノフェニル系電子ドナー基やピリジル基を段階的に導入したテトラアリールフェナントレン (TAP) 誘導体 (**TAP1**, **TAP2**) を得ている。<sup>1)</sup> 本研究では、9,10 位にアリール基を最初に導入し、続けて 3,6 位や 2,7 位を修飾した化合物 (**TAP3**, **TAP4**, **TAP5**) の合成を行った。導入するアリール基の違いや置換位置の違いにより、それぞれの化合物が示す発光特性、電気化学的特性について比較検討を行った。

1) *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, *11*, e202100789.



## Intramolecular Bi/Sb/As-O Noncovalent Interaction for Enhanced Planarity of Bibenzofurans

(<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, <sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology) ○Cong-Huan Wang,<sup>1</sup> Akifumi Sumida,<sup>2</sup> Yohei Adachi,<sup>1</sup> Hiroaki Imoto,<sup>2</sup> Kensuke Naka,<sup>2</sup> Joji Ohshita<sup>1</sup>

**Keywords:** Bismuth; Noncovalent Interaction; Conformational Lock

Intramolecular noncovalent interactions are of interest as a convenient method to enhance the molecular planarity via conformational locks, which can readily reduce the band gaps. Recently, it was demonstrated that a P-substituted bibenzofuran showed enhanced planarity via noncovalent P $\cdots$ O interactions.<sup>1</sup> However, the introduction of heavier elements may result in stronger noncovalent interactions.

In this presentation, we report the synthesis of Bi-, Sb-, and As-substituted bibenzofurans. The single crystal X-ray diffraction study revealed the presence of attractive intramolecular noncovalent Bi $\cdots$ O, Sb $\cdots$ O, and As $\cdots$ O interactions, which enhanced the self-planarization and rigidification of the  $\pi$ -conjugated systems. Computer simulation was also performed to support the noncovalent interactions. The experimental data and the DFT calculations revealed the stronger noncovalent interactions of bismuth- and antimony-substituted bibenzofurans than those reported previously for BFP. In addition, the absorption spectra were red-shifted as a result of enhanced conjugation due to the higher planarity owing to these interactions. It is noteworthy that bismuth, antimony, and arsenic atoms may provide both intermolecular and intramolecular interactions in the solid state, likely leading to, ultimately, improved device performance. In contrast, no evident interactions were observed in the bibenzothiophene congeners

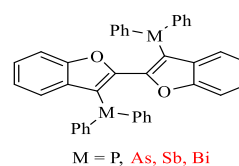


Figure 1 Structure of Group 15 element substituted bibenzofurans.

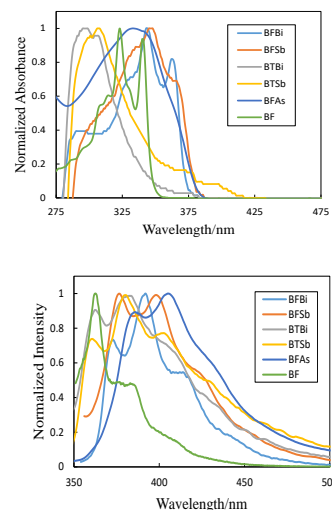


Figure 2 Absorption (top) and PL spectra (bottom) of Group 15 element substituted bibenzofurans and bibenzothiophenes in dichloromethane. Ref.2. Copyright © 2023, American Chemical Society

1) C. Wang, Z. Gao, W. Sun, X. Guo, F. Zhang, *Dyes and Pigments*. **2021**, 184, 108820. 2) C. Wang, A. Sumida, Y. Adachi, H. Imoto, K. Naka, J. Ohshita, *Organometallics*. **2023**, 42, 3397.

## ジセレニド結合を利用した $\sigma$ 非局在電子系の拡張

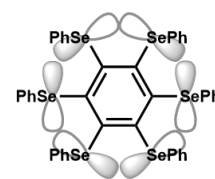
(埼玉大院理工<sup>1)</sup>) ○小西 恭輔<sup>1</sup>・古川 俊輔<sup>1</sup>・斎藤 雅一<sup>1</sup>

Expansion of a  $\sigma$ -Delocalized System Using a Diselenide Bond (<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,*) ○Kyosuke Konishi,<sup>1</sup> Shunsuke Furukawa,<sup>1</sup> Masaichi Saito<sup>1</sup>

Electron delocalization is one of the most important fundamental phenomena in chemistry, and  $\pi$ -delocalization, in which electrons are delocalized on a bond axis, has mainly been studied. On the other hand, the use of  $\sigma$ -symmetry orbitals enables electronic delocalization ( $\sigma$ -delocalization) between non-bonded atoms. We have found that six selenyl groups on the periphery of a benzene ring produce  $\sigma$ -symmetric delocalized orbitals (Figure 1).<sup>1)</sup> Considering the history of the expansion of  $\pi$ -delocalization, expansion of  $\sigma$ -delocalization is of considerable importance. In this work, we have designed and synthesized compound **2** bearing two  $\sigma$ -delocalized systems connected by a diselenide bond (Scheme 1). Further expansion of the  $\sigma$ -delocalization in compound **2** is also reported.

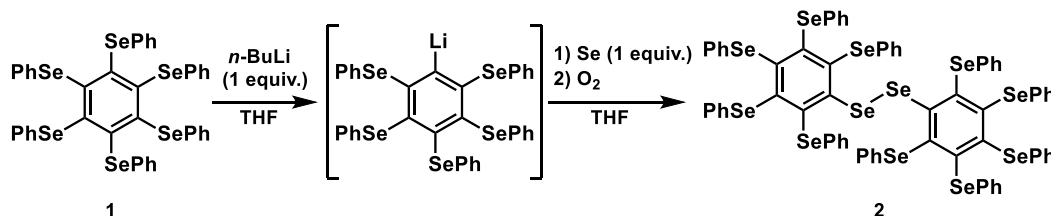
**Keywords :**  $\sigma$  delocalization;  $\pi$  delocalization; diselenide; chalcogen

電子の非局在化は化学において重要な現象の一つであり、これまで主に結合軸上で電子が非局在化する  $\pi$  非局在化が研究されてきた。一方、結合をもたない原子上で可能になる電子の非局在化 ( $\sigma$  非局在化) に関する研究例は限られている。当研究室は、ベンゼン環周縁部に 6 個のセレン基を有する化合物 **1** において結合をもたないセレン原子上に  $\sigma$  対称性の軌道が広がり、 $\sigma$  非局在化が可能であることを見いだしている (Figure 1)<sup>1)</sup>。  $\pi$  非局在系を拡張する研究に対応して、 $\sigma$  非局在系を拡張する試みは基礎化学的に重要である。そこで本研究では、6 個のセレン基を有するベンゼンどうしをジセレニド結合で連結させた分子 **2** を設計・合成した (Scheme 1)。また化合物 **2** を鍵分子としてさらなる  $\sigma$  非局在電子系の拡張を検討したので、併せて報告する。



**Figure 1**  $\sigma$ -Delocalized system developed by our group.

**Scheme 1** Synthesis of expanded  $\sigma$ -delocalized diselenide **2**.



1) (a) Saito, M.; Kanatomi, Y. *J. Sulfur Chem.* **2009**, 30, 469; (b) Hatanaka, M.; Saito, M.; Fujita, M.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2640; (c) Furukawa, S.; Fujita, M.; Kanatomi, Y.; Minoura, M.; Hatanaka, M.; Morokuma, K.; Ishimura, K.; Saito, M. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 60; (d) Saito, M.; Suzuki, T.; Takahashi, K.; Seko, S.; Furukawa, S.; Ishimura, K. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 97.

## σ非局在電子系を有する分子の単分子電気伝導度

(埼玉大院理工<sup>1</sup>・東工大理学院<sup>2</sup>) ○瀬古 紗弥<sup>1</sup>・藤井 慎太郎<sup>2</sup>・斎藤 雅一<sup>1</sup>

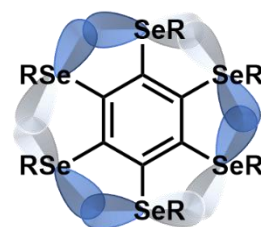
Single-Molecule Conductances of Compounds Bearing σ-Delocalized Systems  
(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Saya Seko,<sup>1</sup> Shintaro Fujii,<sup>2</sup> Masaichi Saito<sup>1</sup>

We have fabricated a single-molecule junction composed of a benzene derivative, the carbon atoms of which are substituted by selenium functionalities, and succeeded for the first time in the measurement of a single-molecule conductance arising from a conduction path composed of σ-delocalized orbitals on non-bonded selenium atoms.

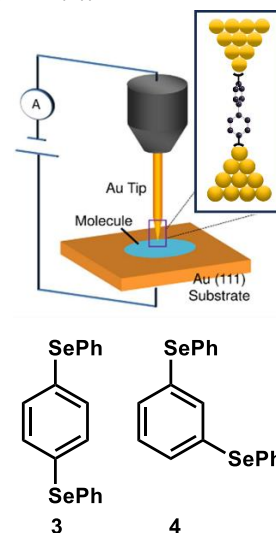
**Keywords :** σ-delocalized system; selenium; single-molecule conductance; benzene skeleton

金属電極間を一分子で架橋した単一分子接合は、その架橋分子の電子状態に応じて電流が変化する究極に小さい電子デバイスとして興味深い。これまで架橋分子としては、主に結合軸方向に広がるπ非局在電子系が用いられているが、結合のない原子間上に広がるσ非局在電子系を用いた例はなく、その効果を評価することは基礎化学的に興味深い。これまで当研究室は、ベンゼン環に6個のセレン原子官能基が導入された化合物がベンゼン環周縁部にσ非局在電子系を有することを明らかにしている (Fig. 1)。そこで今回、結合をもたないセレン原子どうしの相互作用によって構築されるσ非局在軌道による電気伝導パスを評価する目的で、この分子を架橋分子とする単一分子接合を作製し、その電気伝導度を測定した (Fig. 2)。

まず、セレン上の置換基がPh基の化合物 **1** を架橋分子とすることを試みたところ、セレン原子は電極に接合せず、代わりにフェニル基が接合した。セレン原子が電極に接合しなかったのはフェニル基の立体障害のためであると考えられる。そこで、置換基をメチル基に換えた化合物 **2** を架橋分子としたところ電極とセレン原子が観測され、そのコンダクタンスは  $1.4 \times 10^{-2} G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$ ) であった。一方参照化合物としてσ非局在電子系をもたないPhSe二置換ベンゼンのコンダクタンスを測定したところ、パラ置換体 **3** では  $7 \times 10^{-3} G_0$ 、メタ置換体 **4** では  $2 \times 10^{-3} G_0$  であった。つまりσ非局在軌道を電気伝導パスとすることにより、分子の電気伝導度が向上することを明らかにした。



**Figure 1.** Compounds bearing σ delocalized systems (R = Ph (**1**); Me (**2**)).



**Figure 2.** Single-molecule junction between Au electrodes and reference compounds **3** and **4**.

## 水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるビラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング

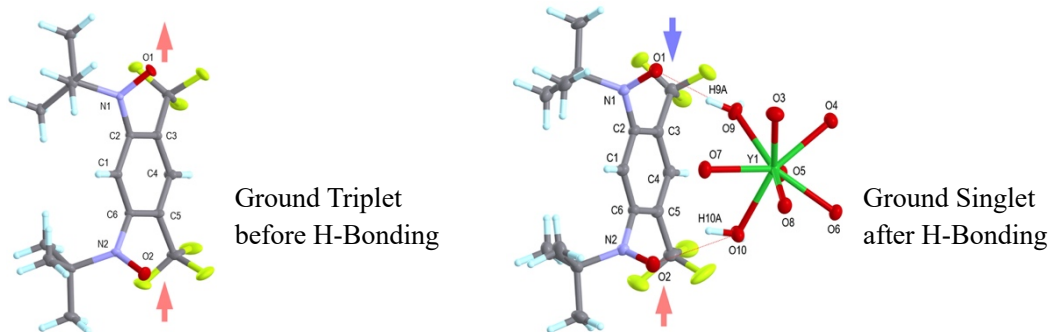
(電通大<sup>1)</sup>) ○石田 尚行<sup>1</sup>・芳賀 風斗<sup>1</sup>

A triplet/singlet ground-state switch due to  $\pi$ -conjugation prohibition triggered by hydrogen bonding (<sup>1</sup>*The University of Electro-Communications*) ○Takayuki Ishida,<sup>1</sup> Nagito Haga<sup>1</sup>

Ground triplet 4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (TF2PBN) reacted with  $[Y(hfac)_3(H_2O)_2]$ , affording a doubly hydrogen-bonded adduct  $[Y(hfac)_3(H_2O)_2 \cdot (TF2PBN)]$ . Crystallographic analysis clarified that the torsion angle between the benzene ring and nitroxide groups was  $79.9^\circ$  in the adduct, which is larger than that of intact TF2PBN ( $59.3^\circ$ ). Susceptometry of the adduct indicated a ground singlet state with  $2J/k_B = -128(2)$  K. DFT calculations (UB3LYP/6-311+G(2d,p)) gave  $2J/k_B = -162.3$  K for the adduct and  $+87.2$  K for intact TF2PBN. The relationship between the ground spin state and torsion angle will be discussed after comparison among a few known *m*-phenylene bisnitroxides.

**Keywords:** diradical; singlet-triplet equilibrium; aminoxyl;  $\pi$  conjugation; exchange interaction

基底三重項の 4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (TF2PBN; 下図左) と反磁性の  $[Y(hfac)_3(H_2O)_2]$  から、ラジカル酸素原子と配位水が水素結合した  $[Y(hfac)_3(H_2O)_2 \cdot (TF2PBN)]$  を得た (下図右)。エタノールを用いた再結晶によりこの付加体から TF2PBN を回収できた。結晶構造解析によると TF2PBN のベンゼン環とニトロキシド基間のねじれ角 ( $|\theta| \leq 90^\circ$ ) は、水素結合後では平均  $79.9^\circ$  であり、未反応の TF2PBN の  $59.3^\circ$  よりも大きく、非平面性が顕著になっていた。2つの水素結合による変形が  $\pi$  共役性を低下させている。磁気解析は水素結合後の TF2PBN が  $2J/k_B = -128(2)$  K の基底一重項であることを示した。この傾向は Rajca らの先行研究と定性的に一致している<sup>1)</sup>。付加体の DFT 計算 (UB3LYP/6-311+G(2d,p)) は  $2J/k_B = -162.3$  K を与えたが、対応する未反応 TF2PBN の計算結果は  $2J/k_B = +87.2$  K であった。いくつかの既知の化合物と比較した結果、 $2J$  とねじれ角  $|\theta|$  の間に相関が見られ、強磁性/反強磁性的相互作用を決する臨界角は  $65(3)^\circ$  と見積もられた。TF2PBN では  $J$  に対する強磁性的と反強磁性的な相互作用の寄与が均衡しており、水素結合のような小さな構造摂動によって基底状態のスイッチングが可能になったと考えられる<sup>2)</sup>。



1) Rajca, A. et al. *Polyhedron* **2001**, 20, 1669. 2) Haga, N. et al. *Molecules* **2024**, 29, 70.

## 2, 5, 8-トリブロモフェナレニルラジカル合成と物性

(阪大院理) ○岸本昌也・杉田圭・西内智彦・久保孝史

Synthesis and Properties of 2, 5, 8-tribromophenalenyl radical

(Graduate School of Science, Department of Chemistry, Osaka University,) ○Masaya Kishimoto, Kei Sugita, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

One-dimensional chains of organic radical species have been theoretically predicted and studied to exhibit metallic behavior due to the appearance of half-filled bands. In this study, we designed Br-PLY, in which a polarizing substituent, bromo group, is introduced into the phenalenyl (PLY) skeleton to construct a one-dimensional organic radical aggregate (Figure 1). The aim is to achieve infinite stacking of molecules (Figure 2). Halogen-halogen interactions of Br groups between different one-dimensional chains may also contribute to control the integrated structure (Figure 2). X-ray crystallography of black crystals obtained by recrystallization from toluene-benzene solution showed that Br-PLY has a  $\pi$ -dimer structure, but no interaction between one-dimensional chains or Br groups was confirmed.

We are currently investigating recrystallization methods and attempting to obtain crystals of one-dimensional chains.

**Keywords :** radical, phenalenyl skeleton, 1D-chain, spin-spin interaction

有機ラジカル種が一次元的に積層した集積体は、半充填バンドの出現により金属的な挙動を示すことが理論的に予測され、研究されてきた。本研究では、有機ラジカル一次元集積体構築を目的として、フェナレニル(PLY)骨格に分極性の置換基であるブロモ基を導入した **Br-PLY** を設計し、目的分子とした(図 1)。Br 基が負に、PLY 環上の水素が正に帯電し、 $\pi$  ダイマー間に静電引力が生じることを利用して分子を無限積層させることを狙いとした(図 2)。また、異なる一次元鎖間における Br 基同士のハロゲン—ハロゲン相互作用により、集積化構造の制御に寄与することが考えられる(図 2)。既知化合物であるフェナラノンを出発物質として 4 ステップの合成経路を経て **Br-PLY** の合成及び単離に成功し、ESR 測定によってラジカル種であることが確認できた。トルエン-ベンゼン溶液から再結晶することで得た黒色の結晶の X 線結晶構造解析によって **Br-PLY** は  $\pi$  ダイマーの構造をとっていたことがわかった。

現在、再結晶の方法について検討を行い、一次元鎖の結晶を得ることを試みている。

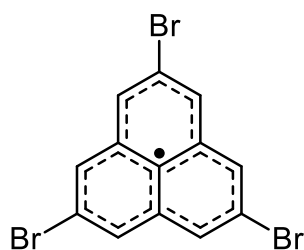


図 1.Br-PLY

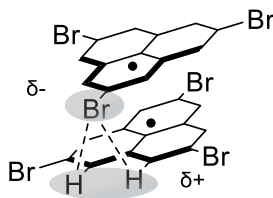
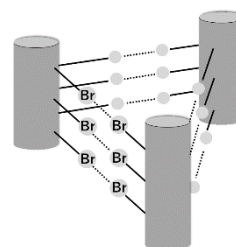


図 2.静電相互作用を利用した **Br-PLY** の重なりとハロゲン—ハロゲン相互作用による集積化



## ジアルキルアミド基の導入によるトリオキソトリアンギュレン大環状オリゴマーの可溶化

(愛工大院工<sup>1</sup>・愛工大工<sup>2</sup>) ○早崎 真治<sup>1</sup>・村田 剛志<sup>2</sup>・森田 靖<sup>2</sup>

Solubilization of Trioxotriangulene Macrocyclic Oligomer by Dialkylamido Groups  
(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology) ○Shinji Hayasaki,<sup>1</sup> Tsuyoshi Murata,<sup>2</sup> Yasushi Morita<sup>2</sup>

Trioxotriangulene (TOT) neutral radical is a fused polycyclic air-stable neutral radical, having a highly delocalized electronic-spin structure on the 25 $\pi$ -electronic system. Recently we synthesized  $\pi$ -conjugated macrocyclic oligomers of TOT having a large cavity. However, these compounds have a poor solubility toward common organic solvents. In order to improve their solubility, we have newly designed and synthesized macrocyclic TOT oligomer having dialkylamido groups and succeeded in improvement of the solubility. Here, we will report on the solution-state physical properties of the dialkylamino-substituted macrocyclic TOT pentamer pentaanion.

トリオキソトリアンギュレン (TOT, 図1) は、我々が独自に開発した縮合多環型の安定有機中性ラジカルであり、25 $\pi$ 電子系に広く非局在化した電子スピン構造を有している<sup>[1]</sup>。我々はこれまでに TOT 骨格を直接連結した巨大空孔をもつ $\pi$ 共役型大環状オリゴマーを合成した<sup>[2]</sup>。しかし、この化合物は難溶性であり溶液状態での物性測定が困難であった。そこで本研究では、TOT 大環状オリゴマー周辺にアルキル側鎖を導入することで可溶化させる手法を考えた。今回は、骨格周辺部にジアルキルアミド基で修飾した TOT 大環状五量体のペンタアニオン体 (図2) について各種溶液物性を調べたので報告する。

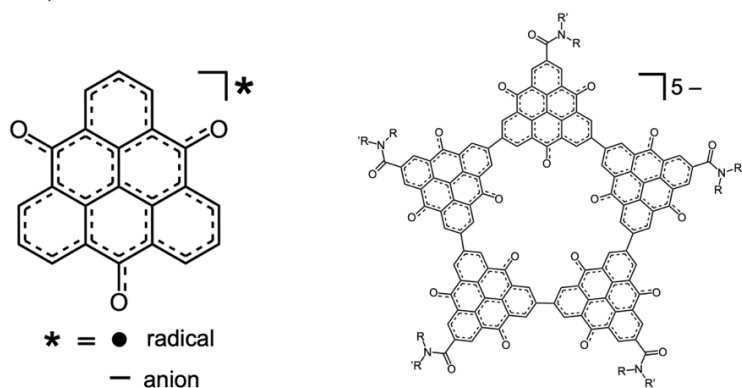


図1. トリオキソトリアンギュレン (TOT)

図2. ジアルキルアミド基を導入した TOT 環状五量体ペンタアニオン体

[1] Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 922, 他

[2] a) 鵜飼修作・村田剛志・森田 靖, 第49回中部化学関連学協会支部連合秋季大会, 2018年, b) 村田剛志・鵜飼修作・奥田裕貴・森田 靖, 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2021年, c) 早崎真治・村田 剛志・森田 靖, 第33回基礎有機化学討論会, 2023年



## ガルビノール置換チオフェン化合物の合成・構造とハロクロミズム

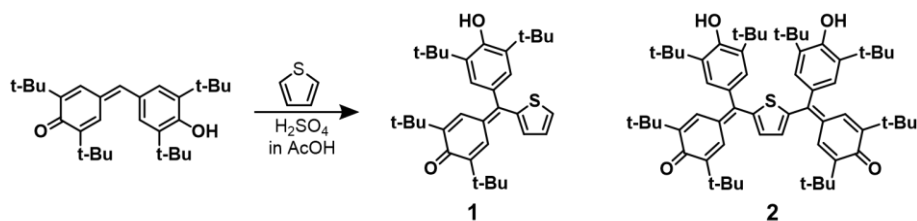
(城西大院理) 若林 勇希・秋田 素子

Synthesis, Structure and Halochromism of Galvinol-Substituted Thiophene Compounds  
(Graduate School of Science, Josai University) Yuki Wakabayashi and Motoko Akita

Stable organic radicals are of great interest in not only fundamental chemistry but also material science. The highly reversible redox properties of organic radicals are due to the formation of closed-shell species when they are oxidized or reduced. As compared with closed-shell molecules, longer-wavelength absorptions and emissions based on SOMO/HOMO or LUMO/SOMO transition are also typical properties of organic radicals. For these reasons, organic radicals are candidates for fundamental materials for electronic devices. We present here the synthesis, structure and halochromism of new galvinol derivatives that serve as precursors for the generation of galvinoxyl radicals. Reaction of galvinol and thiophene in acetic acid with catalytic amount of sulfuric acid gave five components. Three compounds were identified by MS and/or NMR spectra in which the 2 or 2,5- or 2,3,5- positions of the thiophene ring were substituted with galvinol. The structure of mono and di substituted compounds were also determined by single crystal X-ray structure analysis. Halochromism of **1** and **2** was confirmed.

**Keywords :** Galvinol, Thiophene, Precursors of Galvinoxyl, Halochromism

有機ラジカルは酸化・還元において比較的安定な一重項閉殻種であるカチオンやアニオンを生成するため、酸化還元の高可逆性が高い。また、吸収・発光に伴う電子遷移は LUMO-SOMO/SOMO-HOMO 遷移であるため吸収・発光波長は閉殻種に比べ超波長にシフトする。これらの特徴を活かし二次電池や半導体、有機 EL 素子、有機太陽電池などの材料に有機ラジカルを活用する研究が近年盛んに行われている。本研究ではラジカルの前駆体であるガルビノールをチオフェンに複数置換させた化合物を合成し、その構造、物性を検討した。酢酸中硫酸触媒を用いてガルビノールとチオフェンと縮合させることにより一置換体 **1**、二置換体 **2** が得られた。これらの構造を MS, NMR スペクトル及び単結晶 X 線構造解析により決定した。中性及び塩基性条件下での UV-Vis 測定により、**1**, **2** のハロクロミズムを示すこと確認した。



Scheme 1



## テトラセンイミドとローソン試薬との反応に関する研究

(阪工大工) ○平井 慎剛・伊藤 巧夢・村田 理尚

Studies on the Reaction between Tetracene Imide with Lawesson's Reagent (<sup>1</sup>Osaka Institute of Technology) ○Shingo Hirai, Takumu Ito, Michihisa Murata

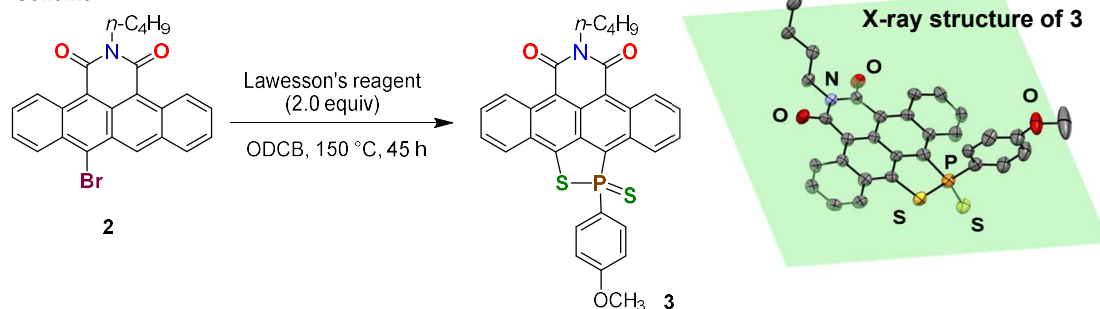
Perylene bisimides (PBIs) have been extensively investigated in the past several decades as fascinating dyes with great potentials for various applications. We have previously synthesized electron deficient  $\pi$ -systems based on the dimerization of tetracene imide derivatives. In this work, the reaction of a tetracene imide derivative with Lawesson's reagent was studied. The structure of the obtained product was unambiguously characterized by single crystal X-ray analysis. The mechanism of the reaction as well as the electronic structure of the product will be discussed.

**Keywords :** Perylene Bisimide; *n*-Type Semiconductor; Tetracene; Lawesson's Reagent; X-ray Analysis

ペリレンビスイミド (PBI) は、優れた電子受容性を示す平面  $\pi$  共役化合物であり、*n* 型有機半導体材料として知られている。PBI に二つのベンゾ縮環構造を導入してテトラセン骨格を構築した化合物 **1** は、長波長領域に吸収帯を示すことが報告されている<sup>1</sup>。また、PBI やその類縁体のカルボニル基をチオカルボニル基に変換することにより、優れた電子受容性や長波長領域の吸収特性を示すことが報告されている<sup>2</sup>。本研究では、テトラセンイミドとローソン試薬との反応を検討し、得られた化合物の構造と性質を明らかにした。

まず、以前に報告された手法<sup>1</sup>を用いてテトラセンイミドのブロモ体 **2** を合成した。次に、**2** とローソン試薬との反応を検討したところ、加熱条件下において、化合物 **3** が生成することを見出し、チオカルボニル化された生成物は観測されなかった。化合物 **3** の構造は単結晶 X 線構造解析により確認した。UV-vis スペクトル測定の結果、化合物 **3** の吸収帯 ( $\lambda_{\text{abs}} = 668 \text{ nm}$ ) はテトラセンイミド ( $\lambda_{\text{abs}} = 613 \text{ nm}$ ) と比較して 55 nm レッドシフトしていることがわかった。反応のメカニズムについても発表する。

Scheme 1



1. Chaolumen, H. Enno, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 3136.
2. C. P. Yu, A. Yamamoto, S. Kumagai, J. Takeya, T. Okamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202206417.

## ジチエノチアボリン骨格含有非フラーレンアクセプターの開発

(兵庫県大院工<sup>1</sup>・兵庫県大院理<sup>2</sup>) ○木村 誠<sup>1</sup>・鈴木 航<sup>1</sup>・吾郷 友宏<sup>2</sup>・梅山 有和<sup>1</sup>

Development of Non-Fullerene Acceptors Containing Dithienothiaborin (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, University of Hyogo*)

○Makoto Kimura,<sup>1</sup> Wataru Suzuki,<sup>1</sup> Tomohiro Agou,<sup>2</sup> Tomokazu Umeyama<sup>1</sup>

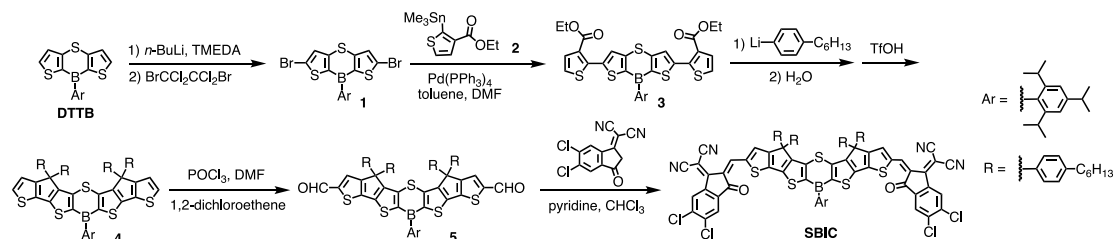
As a novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fullerene acceptor (NFA), we synthesized a novel NFA, SBIC, which has a dithienothiaborin (DTTB) as the central A' unit, thiophene units as the D units, and dichlorinated 1,1-dicyanomethylene-3-indanone as the terminal A units. The absorption and photoluminescence (PL) spectra of SBIC in chloroform showed peaks at 650 and 677 nm, respectively. The SBIC film exhibited red-shifted absorption and PL maxima at 688 and 790 nm, respectively. The optical bandgap estimated from the intersection of normalized absorption and PL spectra of the SBIC film was 1.74 eV. The LUMO energy level estimated by the differential pulse voltammetry measurement of the SBIC in chloroform was -3.91 eV.

**Keywords :** Nonfullerene Acceptor; Dithienothiaborin; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers

新規アクセプター(A)-ドナー(D)-アクセプター(A')-ドナー(D)-アクセプター(A)型非フラーレンアクセプターとして、A'骨格としてホウ素上にトリピル基を導入したジチエノチアボリン (DTTB) ユニット<sup>1</sup>、D 骨格にチオフェンユニット、A 骨格に塩素置換 1,1-ジシアノメチレン-3-インダノン (IC-Cl) を有する SBIC を設計し、合成を行った (Scheme 1)。まず DTTB をジブロモ化した化合物 **1** と化合物 **2** との Stille カップリングにより化合物 **3** を合成し、4-ヘキシルフェニルリチウムの求核付加反応と脱水縮環により化合物 **4** を合成した。さらに、Vilsmeier-Haack 反応によるビスホルミル化と、Knoevenagel 縮合による IC-Cl の導入により、SBIC を得た。

SBIC の希薄クロロホルム溶液の吸収および発光の極大波長は 650 nm および 677 nm であったが、薄膜化するとそれぞれ 688 nm および 790 nm まで長波長シフトした。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バンドギャップは 1.74 eV となった。また、微分パルスボルタンメトリー測定から見積もられた SBIC クロロホルム溶液中の LUMO 準位は -3.91 eV であった。

**Scheme 1.** Synthetic route for SBIC.



1) Yan, Y.; Sun, Z.; Li, C.; Zhang, J.; Lv, L.; Liu, X. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 496.

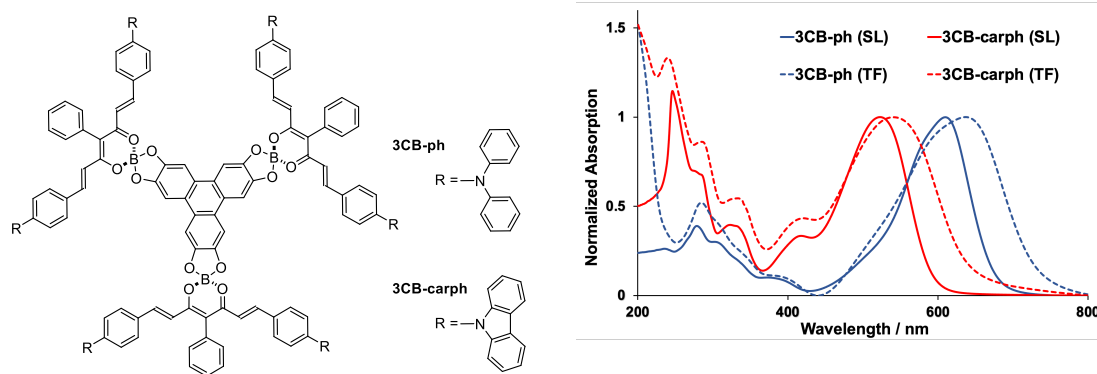
## Synthesis of Three-Dimensional Organic Boron Compounds with Unique Structure

(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○ Kenshin Nakano, Katsuhiko Ono

**Keywords:** Organoboron Compound;  $\beta$ -Diketone; Three-Dimensional Structure; J-Aggregation; Organic Photovoltaics

Organoboron compounds have attracted attention as semiconductor materials that can be applied to organic photovoltaics (OPV) because of their excellent light absorption and electron transport capabilities. While semiconductor materials with planar structures have been extensively studied, there have been few studies on semiconductor materials with three-dimensional (3D) structures. In this study, we synthesized two types of 3D organoboron compounds, **3CB-ph** and **3CB-carph**, in which three boron  $\beta$ -diketonate moieties are bonded to a triphenylene moiety. Their photophysical and electrochemical properties were investigated in comparison to those of simple boron  $\beta$ -diketonate compounds.<sup>1</sup>

The UV/Vis spectra of **3CB-ph** and **3CB-carph** are shown in Fig. 1. The maximum absorption wavelength and molar absorption coefficient in solution were 610 nm and 298,000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  for **3CB-ph** and 523 nm and 184,000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  for **3CB-carph**, respectively. For both compounds, the corresponding absorption bands were redshifted in the thin films, suggesting the formation of J-aggregate films. Compared to the simple boron compounds, the absorption coefficients were about three times higher, and the redshifts were larger. The HOMO/LUMO energies determined by cyclic voltammetry were  $-5.40/-3.95$  eV for **3CB-ph** and  $-5.63/-3.88$  eV for **3CB-carph**. These values were lower than those of the simple boron compounds, with particularly large decreases at the LUMO levels (0.35 eV for **3CB-ph**, 0.17 eV for **3CB-carph**). In the presentation, the OPV properties of **3CB-ph** and **3CB-carph** will be reported.



**Fig. 1.** UV/Vis spectra in solution and thin films.

1) H. Kobayashi, S. Izawa, C. Kitamura, M. Hiramoto, K. Ono, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300377.

## C<sub>60</sub> 断片メテリケン骨格の量的供給経路の開発

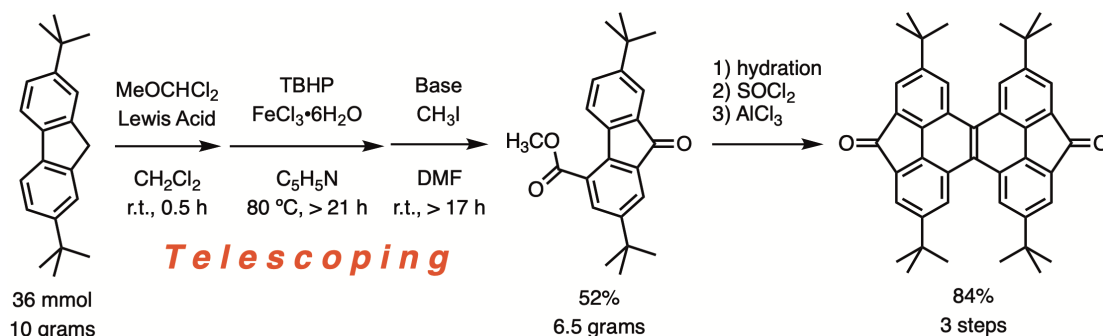
(龍大先端理工) ○植田 友規・岩澤 哲郎

Productive Synthesis of a C<sub>60</sub> Fragmentary Octacycle, Metelykene (*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Yuki Ueda, Tetsuo Iwasawa

In 1985, Kroto *et al.* reported the C<sub>60</sub> molecule, sparking significant interest across scientific disciplines. Organic chemistry research on C<sub>60</sub> has expanded structural possibilities, particularly focusing on its fragment that allows for various cutting approaches. However, synthesis of these fragments faced inherent challenges in carbon-rich molecules: low solubility prevents us from synthesizing them productively in solution-phase. Herein we report development of productive scheme for *metelykene* that is a C<sub>60</sub> fragmentary octacycle of C<sub>28</sub>H<sub>16</sub> we achieved the first time<sup>1)</sup>. The key to success locates on scalable synthesis of methyl 2,7-di-*tert*-butyl-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxylate, that has not been reported heretofore (**Scheme 1**).

**Keywords** : *Metelykene*; *C<sub>60</sub> fragments*; *Buckybowls*; *Buckminsterfullerene*; *Polycycles*

1985年にクロトーらがC<sub>60</sub>分子を発見し、現在までC<sub>60</sub>は幅広い学問分野で研究されている。有機化学分野においては、新たな立体化学の可能性が拓かれ、C<sub>60</sub>断片構造に焦点が当てられてきた。断片体には新機能が宿るのではないかと目されたからである。しかし、炭素密度が高いため溶媒に溶けにくく、そもそも合成が難しい。これに対し当研究室は、新規な八環性C<sub>60</sub>断片であるメテリケン(C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>)の液相合成を達成し報告した<sup>1)</sup>。ただし、画期的な材料へ進展させるためには、初報で示した経路よりも桁違いに生産性の高いスキームが求められる。今回我々は、メテリケン合成をプロセス化学に見合う形で作ることを目指し、フルオレノンの4位にメチルエステルを導入した化合物の新規合成を達成した (**Scheme 1**)。



**Scheme 1.** Synthesis of methyl 2,7-di-*tert*-butyl-9-oxo-9*H*-fluorene-4-carboxylate for manufacturing *metelykenone* that has skeletal octacycle *metelykene*.

- 1) N. Yoshida, R. Akasaka, T. Imai, M. P. Schramm, Y. Yamaoka, T. Amaya, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, e202300407. Doi: 10.1002/ejoc.202300407

## πクラスター分子をメカノフォアとしたメカノポリマーの合成検討

(阪大理<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>) ○長谷川 翔一<sup>1</sup>・西内 智彦<sup>2</sup>・久保 孝史<sup>2</sup>

Synthetic investigation of mechanopolymers using  $\pi$ -cluster as a mechanophore

(<sup>1</sup>School of science, Osaka University, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Osaka University)

○Shoichi Hasegawa<sup>1</sup>, Tomohiko Nishiuchi<sup>2</sup>, Takashi Kubo<sup>2</sup>

Various mechanopolymers have been synthesized by incorporating mechanophores into the polymer chain, in which the absorption and emission colors change significantly due to changes in molecular structure and the breaking of chemical bonds in response to mechanical stimuli.

In this study, we used dianthrylbenzene **1** as a mechanophore. Dianthrylbenzene can form excimer between intramolecular anthracene in the excited state. Therefore, we aimed to create mechanopolymers that can control excimer formation between anthracenes in the excited state, i.e., localization and delocalization of excitons, by changing the distance between anthracenes through polymer stretching.

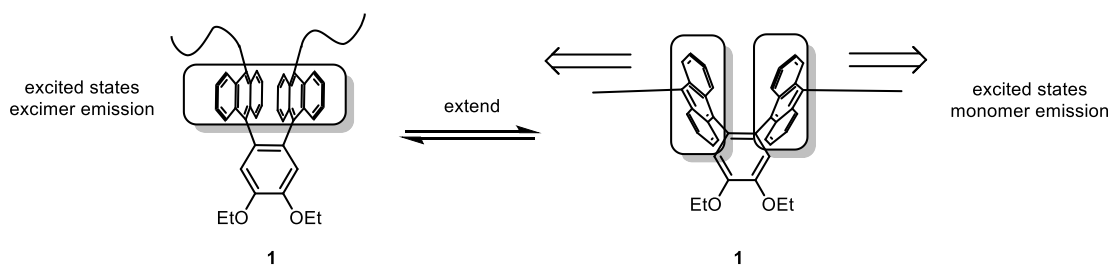
In the presentation, the synthesis, structure and properties of the mechanopolymers will be reported.

**Keywords :** *mechanophore,  $\pi$ - $\pi$  interaction, mechanopolymer*

機械的刺激に応答して分子構造の変化や化学結合の切断が生じることで吸収・発光色が大きく変化する分子をメカノフォアとしてポリマー鎖に組み込むことで、様々なメカノポリマーが合成されている<sup>1)</sup>。

本研究では、メカノフォアとして以下に示すようなジアントリルベンゼン **1** を利用した。ジアントリルベンゼンは光励起状態において分子内のアントラセン間でエキシマーを形成することができる。そこで、アントラセン間の距離をポリマーの延伸により変化させることで、光励起状態におけるアントラセン間のエキシマー形成、すなわち励起子の局在化・非局在化をコントロールできるメカノポリマーの創出を目的とした。

発表ではこのメカノポリマー**1**の合成、構造と物性について報告する。



1) Keiichi Imato et al., *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 1307-1311

## 光学活性体とラセミ体で異なる発光色を示すピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール

(阪教育大) ○グエン クアン ユイ・掛村 直樹・堀 一繁・谷 敬太

Different emission colors of optical active and racemic pyridinium salt-linked phenanthroimidazoles (*Osaka-Kyoiku University*) ○Nguyen Quang Duy, Naoki Kakemura, Kazushige Hori, Keita Tani

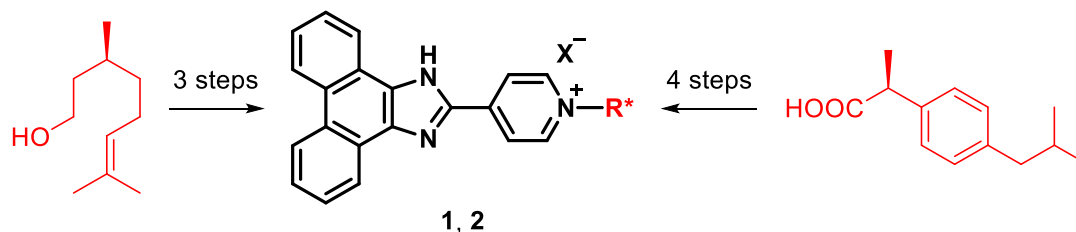
Many donor-acceptor linked molecules (D-A molecules) have been reported to exhibit mechanofluorochromism (MFC), which is phenomenon of fluorescence wavelength change in response to external mechanical stimuli such as grinding in a solid-state. For the control of MFC behavior and emission color between chiral and racemic D-A molecules, we have investigated chiral pyridinium salt-linked phenanthroimidazoles derived from commercially available  $\beta$ -citronellol and ibuprofen.

As a result, it was found that ibuprofen derived chiral phenanthroimidazole **2** with  $\text{PF}_6^-$  anion exhibited the maximum emission wavelength of 549 nm before grinding, while the racemic **2** showed the emission wavelength of 540 nm. After grinding, both their chiral and racemate showed the same orange emission with maximum emission wavelength of approximately 565 nm.

**Keywords :** Pyridinium salt; Phenanthroimidazole; Optically active form; Solid emission

ドナー・アクセプター連結型分子には、摩擦など外部からの機械的刺激に応答し、蛍光波長が変化するメカノフルオロクロミズム (MFC) を示す分子が多く報告されている。我々は MFC が分子配列の変化によるものであることから、MFC を示すドナー・アクセプター連結型分子であるピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾールに光学活性置換基を導入することで、分子間パッキングを調節し MFC 挙動や発光色を制御できないかと考え、光学活性化合物として入手が容易な $\beta$ -シトロネロールやイブプロフェン由来のピリジニウム塩連結型フェナントロイミダゾール **1, 2** を合成した。

その結果、アニオンに  $\text{PF}_6^-$  を持つイブプロフェン由来の **2**・ $\text{PF}_6$  は、摩砕前、光学活性体は極大発光波長が 549 nm、ラセミ体は 540 nm で、光学活性体とラセミ体で異なる発光波長を示すことが分かった。しかし、摩砕後の光学活性体とラセミ体の極大蛍光波長は、いずれも約 565 nm の橙色蛍光を示した。



## 菌頭クロスカップリング反応を用いたカルバゾロファン誘導体の合成とその光物性

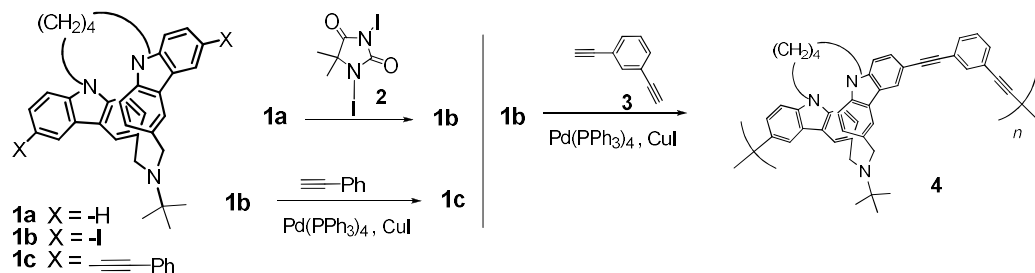
(阪教育大<sup>1</sup>・北大触媒研<sup>2</sup>・大分大理工<sup>3</sup>・京大化研<sup>4</sup>) ○千原 大明<sup>1</sup>・正木 深雪<sup>1</sup>・堀 一繁<sup>1</sup>・久保埜 公二<sup>1</sup>・種田 将嗣<sup>1</sup>・坂東 正佳<sup>2</sup>・中野 環<sup>2</sup>・原田 拓典<sup>3</sup>・黄瀬 雄司<sup>4</sup>・辻井 敬亘<sup>4</sup>・谷 敬太<sup>1</sup>

Synthesis and Photophysical Properties of Carbazolophane Derivatives by Sonogashira Cross Coupling Reaction (<sup>1</sup>Osaka Kyoiku University, <sup>2</sup>ICAT, Hokkaido University, <sup>3</sup>Faculty of Science and Engineering, Oita University, <sup>4</sup>ICR, Kyoto University.) ○Hiroaki Chihara<sup>1</sup>, Miyuki Masaki<sup>1</sup>, Kazushige Hori<sup>1</sup>, Koji Kubono<sup>1</sup>, Masatsugu Taneda<sup>1</sup>, Masayoshi Bando<sup>2</sup>, Tamaki Nakano<sup>2</sup>, Takunori Harada<sup>3</sup>, Yuji Kinose<sup>4</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>4</sup>, Keita Tani<sup>1</sup>

Various carbazolophane derivatives have been synthesized as model compounds for the excimer in poly(*N*-vinylcarbazole). Among these, partially overlapped (PO) carbazolophanes, in which two carbazole moieties are helically stacked, possess planar chiral. We found out that the *g* value of carbazolophanes in circularly polarized luminescence (CPL) were as large as the order of  $10^{-2}$ . In order to investigate the correlation between CPL properties and molecular structure, we plan to synthesize macrocyclic compounds and/or polymers containing carbazolophane units. In this study, 6,6'-diiodocarbazolophane derivatives **1b** is prepared from **1a** and is supplied to Sonogashira cross-coupling reaction to give **1c**. Sonogashira reaction between **1b** and **3** is in progress.

**Keywords** : Carbazole; Cyclophane; Circularly Polarized Luminescence; *g* value; Sonogashira cross-coupling reaction

当研究室では、ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) 中のエキシマー構造のモデル化合物として種々のカルバゾロファン誘導体を合成してきた。このうちカルバゾール環部位がらせん状に重なった部分重なり型(PO)カルバゾロファンは、面不斉を有しており、円偏光発光(CPL)における異方性因子 *g* 値が  $10^{-2}$  オーダーと大きな値を示すことを報告した。そこで CPL 特性と分子構造との相関を調べるために、カルバゾロファン単位を含む大環状化合物ならびにポリマー体の合成を計画した。ラセミ体の[3.4]系 PO 型カルバゾロファン **1a** をヨード体 **1b** に導き、フェニルアセチレンとの菌頭クロスカップリング反応により **1b** が合成できることがわかった。今後、**1b** と **3** との菌頭反応により、ポリマー体 **4** や大環状化合物の合成を行う予定である。



## 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

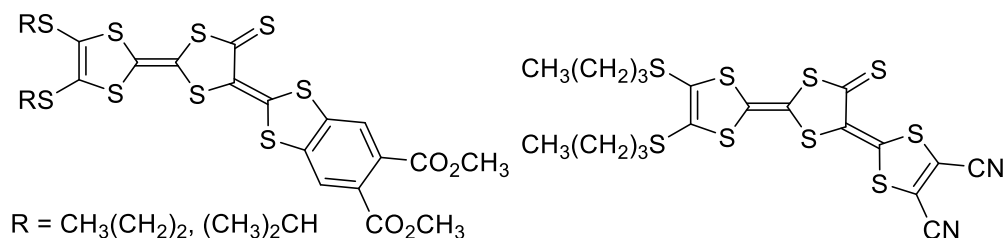
(静大工<sup>1</sup>・阪大産研<sup>2</sup>) ○植田 一正<sup>1</sup>・林 稜也<sup>1</sup>・木下 実咲<sup>1</sup>・嵩原 綱吉<sup>2</sup>・鈴木 健之<sup>2</sup>

2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives (<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shizuoka University, <sup>2</sup>SANKEN, Osaka University) ○Kazumasa Ueda,<sup>1</sup> Ryoya Hayashi,<sup>1</sup> Misaki Kinoshita,<sup>1</sup> Tsunayoshi Takehara,<sup>2</sup> Takeyuki Suzuki<sup>2</sup>

Tuning of solid-state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. We have synthesized methyl phthalate and phthalonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives and investigated their optical properties. Recently we succeeded in molecular structure analyses of the phthalonitrile fused derivatives and the nitrile substituted derivative, and examined correlation their molecular arrangements in solid state and the optical properties. Single crystal X-ray structure analyses revealed that molecules are stacked one dimensionally in crystals. Furthermore, the derivatives which absorb almost all near-infrared region light are stacked in the same orientation in the columns. On the other hand, the derivatives which merely absorb near-infrared region light are alternatively stacked in opposite orientation in the columns. We will also discuss some details on the inter columnar arrangements.

**Keywords :** Functional Dyes; Molecular Arrangement; Optical Properties

酸化還元能を有する分子の希薄溶液中および固体状態での色調制御法の確立は、機能性色素の光吸収材料への応用の際の重要な要素技術の一つである。これまでに、フタル酸ジメチルやフタルニトリルの縮環した表題の $\pi$ 共役骨格の誘導体の末端のアルキル基の長さを変えることによる、固体の光吸収を検討してきた。今回、フタル酸ジメチルの縮環した誘導体とニトリルの置換した誘導体の分子配列と光物性の相関を検討した。単結晶 X 線構造解析に成功した誘導体は、1 次元カラム構造を形成していることが明らかとなった。近赤外光領域に大きな吸収を持つ誘導体は、カラム内で、並進対称性を保ちながら積層していた。一方、近赤外光領域に吸収をほとんど持たない誘導体は、カラム内で、反転対称性を保ちながら積層していた。隣接カラム間の位置関係の詳細な説明は発表当日に行う。





## 柔粘性を有するアダマンタン誘導体の合成

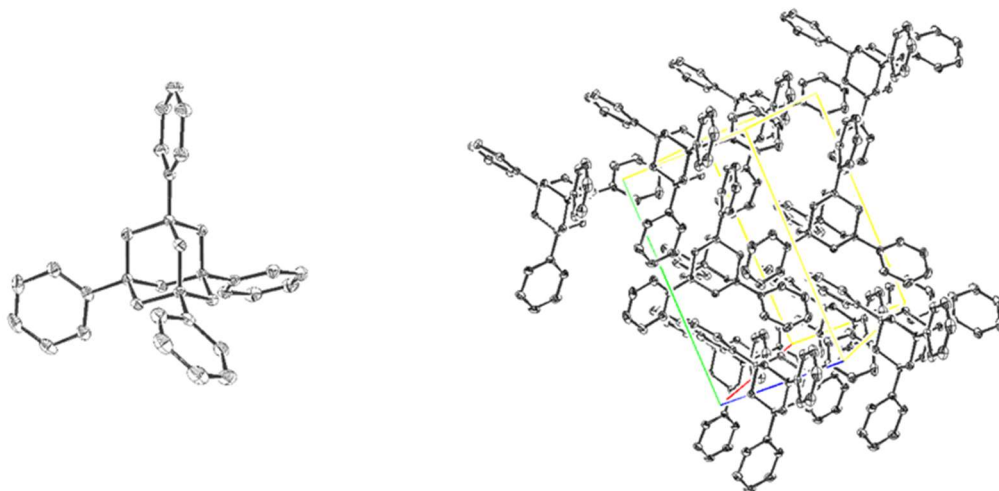
(関西学院大院理工) ○楠本もえ

Synthesis of Adamantane Derivatives with Plasticity (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Moe Kusumoto

Adamantane is known to form plastic crystals. In general crystals, the position and orientation of the particles are regularly aligned, but in the case of a plastic crystal, the position of the particles remains regular because melting occurs first with respect to the orientation from the crystalline state. In this study, we synthesized adamantane derivatives and investigated the effects on thermophysical properties when substituents are introduced into the adamantane skeleton. We investigated the use of machine learning to determine the correlation between thermophysical properties measured by differential scanning calorimetry (DSC) and dipole moments calculated by quantum chemical calculations for various substituted adamantane derivatives as an index for designing substituents.

*Keywords : Adamantane derivative; Plastic crystal; Glass transition temperature*

アダマンタンは柔粘性結晶を形成することが知られている。一般的な結晶では粒子の位置と配向が規則的に並んでいるが、結晶状態から配向について先に融解が起こって位置は規則的なままである状態のことを柔粘性結晶と呼ぶ。本研究ではアダマンタン誘導体を合成し、アダマンタン骨格に置換基を導入した場合の熱物性への影響を調べた。種々の置換アダマンタン誘導体の示差走査熱量 (DSC) 測定などによる熱物性測定値と量子化学計算によって求めた双極子モーメントなどの相関関係を機械学習により求めて、置換基設計の指標に活用することを検討した。また、単結晶X線構造解析を行い、置換基ならびに原子間の距離を測ることで、置換基による結晶性ならびに融点の差異を調査した。



## [2+2]付加環化反応によって機能化されたドナーアクセプター分子の太陽光蒸気発生特性

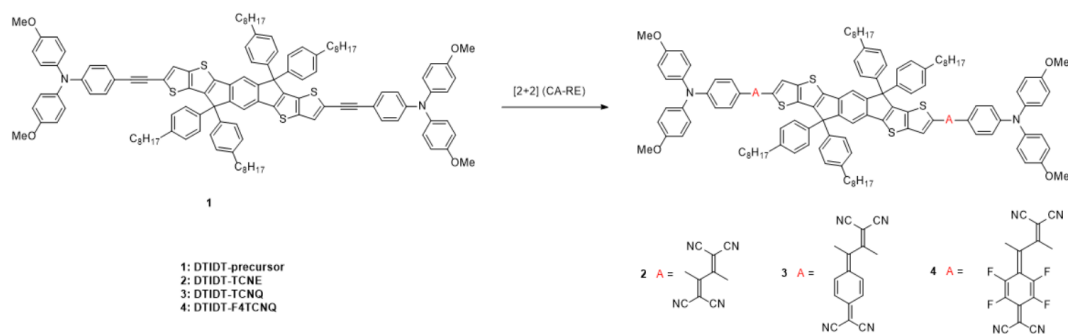
(東工大物質理工<sup>1</sup>) ○林 佳揚<sup>1</sup>・道信 剛志<sup>1</sup>

Solar-driven steam generation properties of donor-acceptor molecules functionalized by [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization reactions (<sup>1</sup>*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Chia-Yang Lin<sup>1</sup>, Tsuyoshi Michinobu<sup>1</sup>

With the rapid development of the world economy, global water shortages are occurring. Solar steam generation (SSG) technology is a promising approach to solve water shortages while minimizing the environmental impact.<sup>1</sup> The purpose of this study is to synthesize donor-acceptor molecules by applying the [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization (CA-RE) click reaction and to develop highly efficient photothermal materials (PTMs). By tuning the building block structures and band gaps, solar absorption and light-to-heat conversion efficiency can be altered. In this research, several PTMs were synthesized by the [2+2] CA-RE reactions between the alkyne-containing DTIDT precursor molecule and different olefinic acceptors. The resulting PTMs were loaded on filter paper by casting the chloroform solutions. Temperature changes of the PTMs under simulated sunlight were evaluated by thermal images of an infrared camera. In addition, the evaporation efficiency exceeded 70%.

**Keywords :** [2+2] Cycloaddition, Donor-Acceptor Molecules, Photothermal Materials, Solar Steam Generation

太陽光蒸気発生技術は、環境への影響を最小限に抑えつつ水不足を解決する有望な手段である。本研究の目的は、[2+2]付加環化（CA-RE）クリック反応を適用してドナーアクセプター分子を合成し、高効率な光熱変換材料を創製することである。DTIDT前駆体と異なるオレフィン受容体の[2+2]CA-RE反応によりドナーアクセプター分子を合成した。ろ紙の上にドナーアクセプター分子のクロロホルム溶液をキャストした後、疑似太陽光を照射した。表面の温度変化は、赤外線カメラの熱画像によって評価し、化学構造と光熱変換効率の相関を明らかにした。さらに、疑似太陽光を用いて効率よく蒸気発生できることを実証した。



1) C.-Y. Lin, T. Michinobu, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2023**, *14*, 454.

## D- $\pi$ -A 構造を持つイミダゾジアザボロール誘導体の合成と蛍光特性

(慶大理工) 三浦 洋平、○築本 涼花、毛利 匡佑、吉岡 直樹

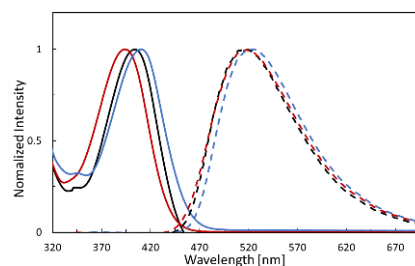
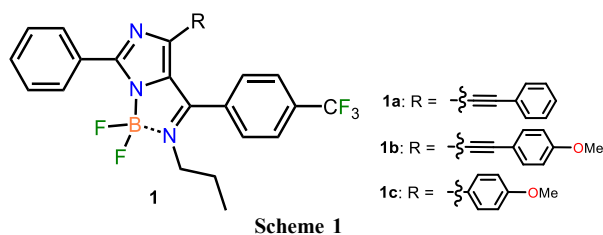
Syntheses and Fluorescence Properties of Imidazodiazaborole Derivatives with D- $\pi$ -A Structure (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) Youhei Miura, ○Ryoka Tsukimoto, Kosuke Mohri, Naoki Yoshioka

Fluorescent molecules generally have a wide  $\pi$ -conjugated system and exhibit self-quenching due to  $\pi$ -stacking in the solid state. We have reported that imidazo[1,5-*c*][1,3,2]diazaborole skeleton can be chemically modified by cross coupling reactions and exhibits excellent fluorescent properties in both solution and solid states. In this study, we have synthesized three derivatives (**1a-c**) with electron-donor/accepter at appropriate positions to investigated the effect of the D- $\pi$ -A structure on the fluorescent properties of imidazodiazaborole skeleton. We obtained **1a-c** in good yields by the Sonogashira/Suzuki-Miyaura coupling reaction, and all showed fluorescence both in solution and solid states. Also, **1a-c** had a larger Stokes shift more than 100 nm (**1a**:127 nm in MeCN). These were clearly larger than those of the derivatives without the CF<sub>3</sub> group (82 nm). the detailed optical properties will be discussed in connection with their structures.

**Keywords** : Imidazole; D-  $\pi$ -A structure; Organic fluorescence molecule; Mechanofluorochromism

蛍光分子は一般的に広い $\pi$ 共役系を持つため、固体状態ではスタッキングし自己消光する傾向がある。我々は、溶液のみならず固体状態においても良好な蛍光特性を示す分子の設計・開発を目指している。具体的には、イミダゾ[1,5-*c*][1,3,2]ジアザボロール骨格がカップリング反応による化学修飾が可能で、溶液/固体状態で良好な蛍光特性を示すことを報告している。本研究では、イミダゾジアザボロール骨格に対するD- $\pi$ -A構造の効果を検討するため、適切な位置に電子供与/求引性置換基を導入した3種の誘導体(**1a-c**, **Scheme 1**)を合成し、その蛍光特性について報告する。

誘導体 **1a-c** は菌頭/鈴木-宮浦カップリング反応を用いることで良好な収率で得られ、いずれも溶液/固体状態で蛍光を示した。また UV-Vis・蛍光測定(**Fig. 1**)より、**1a-c** は 100 nm を超すストークスシフトを示し(**1a**:127nm, MeCN 中)、これは CF<sub>3</sub> 基のない誘導体(82 nm) に比べ明らかに大きい。当日は詳しい光学特性をその構造と交えて議論する。



**Fig. 1** UV-Vis (solid line) and fluorescence (dashed line) spectra of **1a** in selected solvents (red: MeCN, black: DCM, blue: toluene).

## ナフトキノンを末端基とした非縮環型非フラーレンアクセプターの開発

(兵庫県大院工) ○押谷 花衣・鈴木 航・西田 純一・川瀬 毅・梅山 有和  
 Development of Non-Fused Non-Fullerene Acceptors with 1,4-Naphthoquinone Units as Terminal Groups (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)  
 ○Kae Oshitani, Wataru Suzuki, Jun-ichi Nishida, Takeshi Kawase, Tomokazu Umeyama

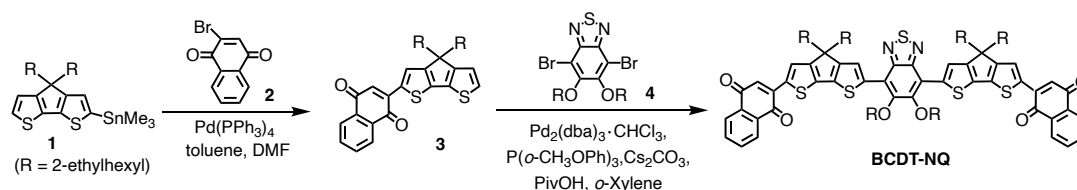
As a novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fused non-fullerene acceptor (NFA), we synthesized BCDT-NQ, which has 1,4-naphthoquinone as the terminal A units, dithienocyclopentadiene as the D units, and 2,1,3-benzothiadiazole as the central A' unit. The structure of BCDT-NQ was characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectrum and mass spectrometry. The chloroform solution of BCDT-NQ showed broad absorption bands in the visible and near infrared regions with a peak at 691 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). The BCDT-NQ film exhibited a red-shifted absorption maximum at 768 nm. The HOMO and LUMO energy levels estimated by the cyclic voltammetry measurement of the BCDT-NQ solution in dichloromethane were  $-5.13$  and  $-3.73$  eV, respectively.

**Keywords :** *Nonfullerene Acceptor; 1,4-Naphthoquinone; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers; Non-fused*

末端アクセプター (A) ユニットにナフトキノンを初めて用い、ドナー (D) ユニットにジチエノシクロペンタジエン、中心アクセプター (A') ユニットに 2,1,3-ベンゾチアジアゾールを有する新規 A-D-A'-D-A 型非縮環非フラーレンアクセプター BCDT-NQ を設計し、合成を行った (Scheme 1)。まず、 $\alpha$  位がモノスタニル化されたジチエノシクロペンタジエン **1** と 2-ブロモ-1,4-ナフトキノン **2** との Stille カップリング反応により中間化合物 **3** を合成し、それを用いてジブロモ化されたベンゾチアジアゾール **4** の直接アリール化を行うことで BCDT-NQ を得た。BCDT-NQ の構造は、 $^1\text{H}$  NMR やマスマスペクトルにより確認した。

BCDT-NQ のクロロホルム溶液は、可視から近赤外領域に強く幅広い吸収帯を示し、吸収極大波長は 691 nm、モル吸光係数は  $3.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。また、BCDT-NQ を薄膜化すると吸収極大は 768 nm まで長波長シフトした。さらに、サイクリックボルタンメトリー測定により、ジクロロメタン中での BCDT-NQ の HOMO および LUMO のエネルギー準位を見積もると、それぞれ  $-5.13$  eV および  $-3.73$  eV であり、HOMO-LUMO ギャップは 1.40 eV であった。

**Scheme 1.** Synthetic route for BCDT-NQ.



## 構造類似性ホスト・ゲスト系における近赤外リン光の発光増強

(久留米高専<sup>1</sup>・九大先導研<sup>2</sup>) ○仲矢 美涼<sup>1</sup>・松本 泰昌<sup>2</sup>・石井 努<sup>1</sup>

Emission Enhancement of Near-infrared Phosphorescence Found in Structurally Similar Host-Guest System (<sup>1</sup>National Institute of Technology, Kurume College, <sup>2</sup>Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University) ○Misuzu Nakaya,<sup>1</sup> Taisuke Matsumoto,<sup>2</sup> Tsutomu Ishi-i<sup>1</sup>

An emission enhancement of near-infrared phosphorescence was studied in a host-guest doped system with structural similarity. An efficient energy-transfer was proceeded from red-emitting benzothiadiazole dye host to near-infrared-emitting benzoselenodiazole dye guest, resulting in the enhancement of near-infrared phosphorescence.

**Keywords :** Phosphorescence; Near-infrared Emission; Host-guest; Benzoselenodiazoles; Energy-transfer

リン光は長寿命特性より、生体イメージングの分野で注目されている。特に赤色～近赤外領域のリン光は組織透過性の観点より重要性が高い。先に当研究室では、ベンゾチアジアゾール色素 **1** が赤色リン光を示すことを見出している<sup>1</sup>。更に最近、**1** の硫黄原子をセレン原子に置換したベンゾセレンジアゾール色素 **2** が類似の結晶構造を維持したまま長波長側の近赤外リン光を与えることを見出したが、量子収率は顕著な低下を示した。本研究では、結晶構造類似性に着目し、赤色リン光色素 **1** をホスト、近赤外リン光色素 **2** をゲストとする二成分系に展開することで、エネルギー移動による近赤外リン光の発光増強を目的とした。

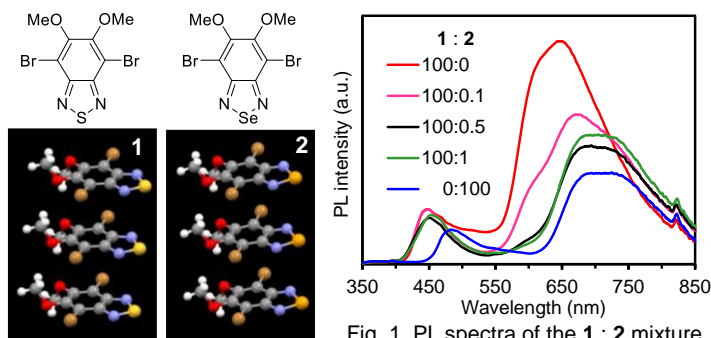


Fig. 1. PL spectra of the 1 : 2 mixture.

ホスト **1** 中にゲスト **2** を混合した系で、650 nm 付近の **1** の赤色リン光が消光し、720 nm 付近の **2** の近赤外リン光が発現した (Fig. 1)。その強度は **2** 単体より向上し、モル比から算出すると 200 倍以上のリン光強度の増強が認められた。本二成分系の結晶構造がホスト **1** と一致した知見より、**1** の結晶構造内への **2** の取込みが示された。秩序性の高い結晶構造内で **1** から **2** への効率的なエネルギー移動が進行することで、近赤外リン光が与えられている。本エネルギー移動は、励起スペクトル及びリン光寿命からも支持される。本二成分系で **1** 由来の蛍光のみが認められた知見より、本エネルギー移動がホスト **1** とゲスト **2** の励起三重項間の Dexter 型で進行していることが示唆された。以上の結果より、結晶構造類似性の二成分系で効率的なエネルギー移動が進行することで、近赤外リン光の発光増強に成功した。

1) T. Ishi-i, R. Kichise, I. S. Park, T. Yasuda, T. Matsumoto, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 3003.

## ベンゾチアジアゾール発光色素における蛍光・リン光制御

(久留米高専<sup>1</sup>) ○平田 衣麗<sup>1</sup>・石井 努<sup>1</sup>

Regulation of Fluorescence and Phosphorescence Emission in Benzothiadiazole-based Dyes  
(<sup>1</sup>National Institute of Technology, Kurume College) ○Eri Hirata,<sup>1</sup> Tsutomu Ishi-i<sup>1</sup>

A regulation of fluorescence and phosphorescence emission was studied in a series of benzothiadiazole-based dyes in the solid state. The inherent phosphorescence was maintained by introducing elector-accepting substituents into the parent dye. In contrast, the introducing of elector-donating substituents resulted in the phosphorescence quenching together with the fluorescence enhancement.

**Keywords :** Fluorescence, Phosphorescence, Benzothiadiazole, Solid Emission

近年、発光材料が生体イメージング等のバイオ分野や有機電界発光素子などの材料分野への応用で注目されている。当研究室では、ベンゾチアジアゾール色素を基盤とした蛍光発光の研究を遂行してきた。最近、本色素への2個の臭素原子とメトキシ基の導入によりリン光が出現することを見出している<sup>1</sup>。本研究では、色素 1 に対し1個の臭素原子を芳香環で置換した 2-5 を設計・合成し、リン光及び蛍光発光特性に与える置換基効果について検討した。

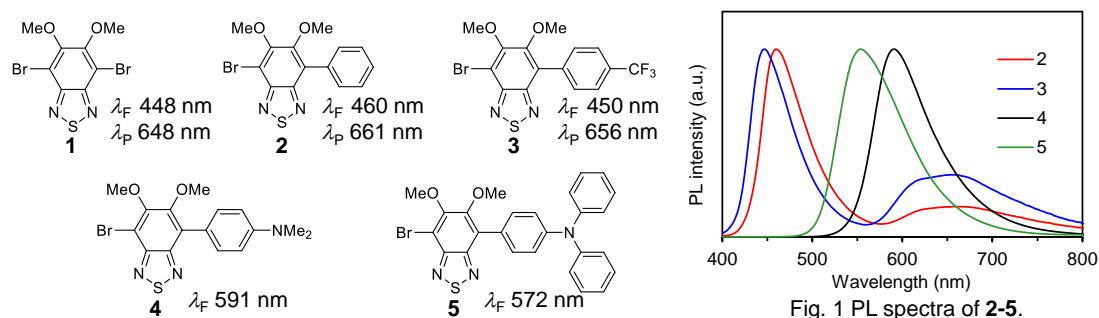


Fig. 1 PL spectra of 2-5.

フェニル体 2 は、固体状態で 660 nm にリン光を与えたが、母体色素 1 と比較してリン光量子収率は 6.9% から 1.9% へ低下した。フェニル基上に電子吸引性トリフルオロメチル基を導入した 3 でも 656 nm に低強度のリン光が認められた。一方、電子供与性ジメチルアミノ基を導入した 4 では、リン光が消光すると共に、長波長側の 591 nm に強蛍光が認められた (Fig. 1)。蛍光量子収率は 37% であり 1 と比較して著しく向上した。ジフェニルアミノ体 5 では蛍光特性が更に向上し、蛍光量子収率は 50% に達した。色素 4 及び 5 が 77 K の極低温条件下でもリン光不活性のため、項間交差が進行していないと判断できる。

以上の結果より、1個の臭素原子をフェニル基で置換しても、低強度ではあるがリン光特性を維持できることが判明した。一方、フェニル基上への電子供与性置換基の導入により、リン光性から強蛍光性に発光変換できる知見を見出すことができた。

1) T. Ishi-i, R. Kichise, I. S. Park, T. Yasuda, T. Matsumoto, *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 3003.



## キラルアミンの絶対配置決定を目指した新規クマリンプロープの合成

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○後藤 優歌<sup>1</sup>・荒木 玲人<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

Synthesis of new coumarin probes for determination of the absolute configuration of chiral amines (<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○ Yuuka Gotoh,<sup>1</sup> Ryoto Araki,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Yoichi Habata,<sup>1,2</sup> Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

The development of simple absolute configuration determination methods for chiral compounds is important in chemistry and pharmacology. Wolf et al. developed a coumarin probe that reacts with chiral amines, and succeeded in amplifying the chirality of amines by CD spectroscopy. In this study, we designed novel coumarin probes (**1**, **2**). **1** and **2** will be easily coupled with chiral amines by Michael reaction. The chirality of the amine controls the twist of the two coumarin chromophores, and the twist is detected by the exciton-splitting Cotton effect of CD.

Carboxylic acid **6** was synthesized from malonic acid **5**. After converting **5** to the acid chloride, it was reacted with amines **7** and **8** to obtain **1** and **2** in 80% and 69% yields, respectively. Coupling reaction of **1** and **2** with chiral amines are also reported.

**Keywords** : chiral sensing, chiral amine, CD spectrum, coumarin, determination of absolute configuration

キラル化合物の簡便な絶対配置決定法の開発は化学や薬学の分野において重要である。Wolf らはクマリン型マイケル受容体とキラルアミンを連結することでキラリティー増幅に成功しているが、絶対配置決定には至っていない<sup>1)</sup>。本研究では、2つのクマリン発色団を連結した新規プローブ (**1**, **2**) を設計した。**1** または **2** とキラルアミンを連結することで2つのクマリン発色団間にねじれが生じ、そのねじれをCDスペクトルで検出することによってキラルアミンの絶対配置を決定できると考えた(図1)。

マロン酸 **3** から4段階の反応でカルボン酸 **6** を得た。**6** を酸塩化物に変換後、アミン **7** および **8** と反応させ、**1** および **2** をそれぞれ80%および69%の収率で得た(スキーム1)。**1** および **2** とキラルアミンとの連結反応についても併せて報告する。

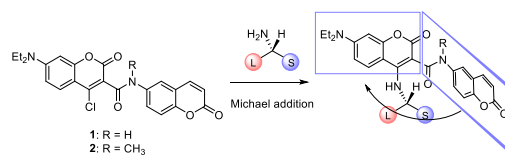
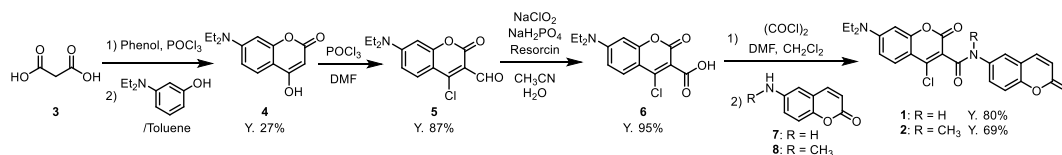


図1. 新規クマリンプローブのねじれ配座



スキーム 1

1) Thanzeel, F. Y.; Balaraman, K.; Wolf, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5323.

## スピロ骨格をもつ新規分子スイッチの合成と光異性化反応

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・千葉工大工<sup>3</sup>) ○野竹 萌加<sup>1</sup>・中西 佳里奈<sup>1</sup>・池田 茉莉<sup>3</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>

Synthesis and photoisomerization of a new molecular switch with spiro skeleton (<sup>1</sup>Department of Chemistry and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Moeka Notake,<sup>1</sup> Karina Nakanishi,<sup>1</sup> Mari Ikeda,<sup>3</sup> Yoichi Habata,<sup>1,2</sup> Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>

Photoresponsive crown ethers have attracted much attention as a part of molecular machines since the pioneering research on azobenzene-based photoresponsive crown ethers by Shinkai et al. 1) We have previously reported a new molecular switch *trans*-**1** with a spiro skeleton. When *trans*-**1** was irradiated at 338 nm light, photocyclization product **2** was obtained instead of isomer *cis*-**1**.

In this study, we designed new molecular switches *trans*-**4** and *cis*-**4** with fluorine to prevent the formation of cyclized products. *trans*-**4** and *cis*-**4** were synthesized by McMurry coupling of spiro ketone **9**. The structures of *trans*-**4** and *cis*-**4** were determined by X-ray crystallography. We also report on the photoisomerization of *trans*-**4** and *trans*-**3**.

**Keywords** : molecular switch; spiro skeleton; photoisomerization; photocyclization

新海らによる先駆的な研究に代表される光応答性クラウンエーテルは、分子マシンとしての応用が期待され、注目を集めている。我々はこれまでに、光異性化によるカチオン分子の選択的な包接を期待し、剛直なスピロ骨格にクラウンエーテルを導入した分子スイッチ *trans*-**1** を合成したが、異性化させた際に望まない環化体 **2** が生成してしまうことに問題があった (Figure 1)。

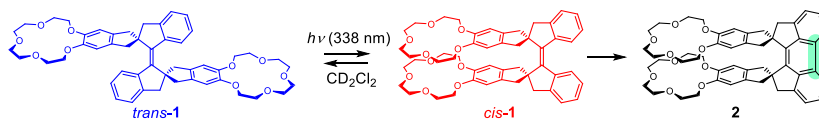


Figure 1. Photoisomerization of **1** and byproduct **2**.

本研究では、環化反応を防ぐためフッ素を導入した誘導体 *trans*-**4** および *cis*-**4** を設計した。*trans*-**4** および *cis*-**4** はスピロケトン **9** の McMurry 反応により合成し、その構造は X 線結晶構造解析により決定した。同様に合成した *trans*-**3** と *trans*-**4** の光異性化挙動の詳細についても報告する予定である。

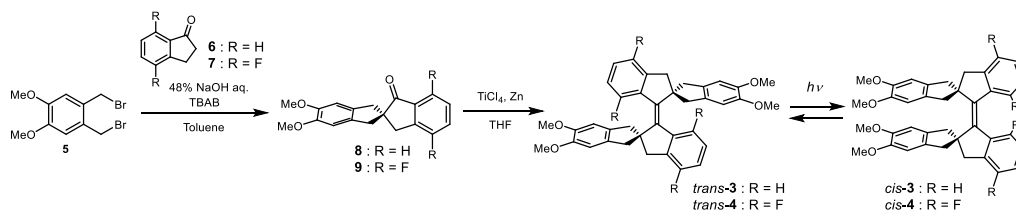


Figure 2. Synthesis of *trans*-**3** and *trans*-**4**.



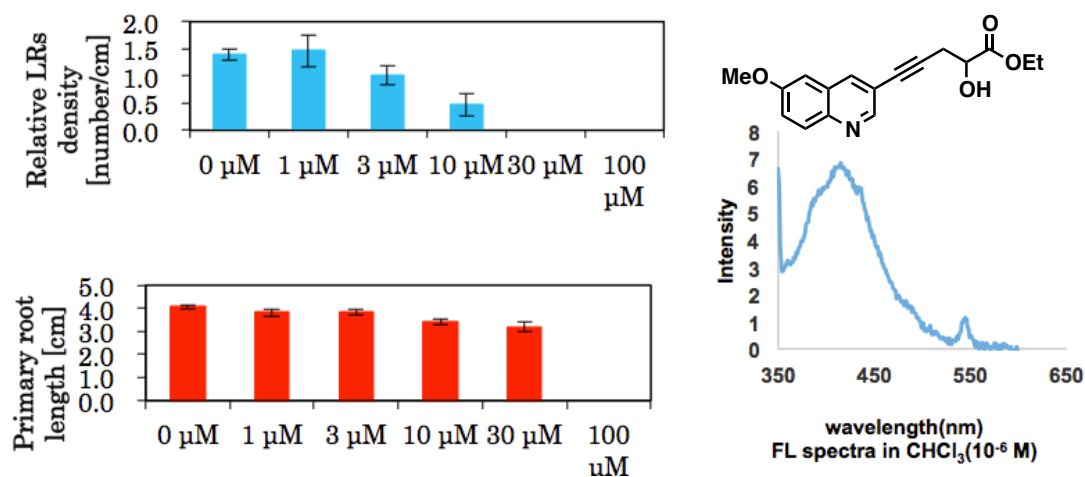
## シロイヌナズナの側根伸長を阻害する蛍光発光性分子の開発

(神奈川大院工<sup>1</sup>) ○柴崎光陽<sup>1</sup>・酒井一樹<sup>1</sup>・荒井一輝<sup>1</sup>・山田健<sup>1</sup>・岡本専太郎<sup>1</sup>  
*Development of Fluorescent Agent Inhibiting Lateral Root Growth in Arabidopsis*  
 (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kanagawa University)  
 ○Koyo Shibasaki,<sup>1</sup> Kazuki Sakai,<sup>1</sup> Kazuki Arai,<sup>1</sup> Takeshi Yamada,<sup>1</sup> and Sentaro Okamoto<sup>1</sup>

We have discovered a series of IBA derivatives that selectively inhibit lateral root elongation in *Arabidopsis*. However, mechanism of the inhibition is still unclear. Among these derivatives, those having a quinoline skeleton exhibit high activity and high selectivity for inhibiting lateral root growth. In this study, we designed a derivative having 6-methoxy quinoline structure that can show the inhibition activity and emits itself fluorescence under UV. The synthesized derivative showed selective inhibition of lateral root elongation in *Arabidopsis* under agar culture conditions and emitted the visible light under UV irradiation. We will also report on the development of molecular probes with additional functional tags. In the future, we will proceed with imaging using these derivatives and identifying proteins to be evaluated.

**Keywords :** inhibition of lateral root growth ; IBA derivatives ; fluorescence emission

当研究室では、シロイヌナズナの側根伸長を選択的に阻害する IBA 誘導体群を見いだしている。しかしながら、これら誘導体の作用機序は未だ不明である。これらの誘導体の中でキノリン骨格を有する誘導体は、活性強度、選択性が高い。そこで、本研究では、このキノリン型誘導体の 6 位にメトキシ基を導入し、阻害剤それ自身が可視光領域で蛍光発光を示す誘導体の開発を企画した。合成した誘導体のシロイヌナズナでの根成長阻害活性を行った結果、寒天培地育成条件下、側根伸長阻害を示した。この誘導体は UV 照射下、可視光領域で発光した。また、さらなる機能性タグを付与した分子プローブの開発について報告する。今後、これら誘導体を用いるイメージングや評価タンパクの特定を進めて行く。



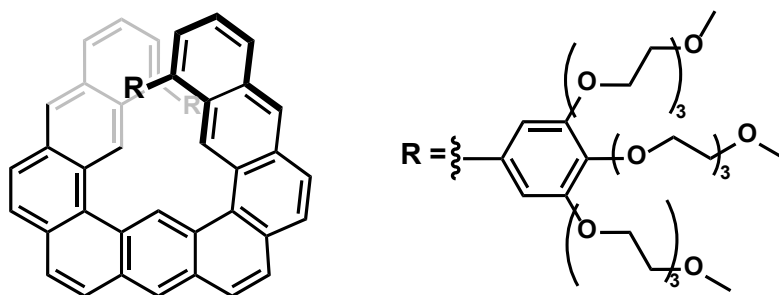
## 円偏光発光を示す水溶性ヘリセンの静水圧効果および細胞導入

(東工大理<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○岡村 伊織<sup>1</sup>・中川 桂一<sup>2</sup>・豊田 真司<sup>1</sup>・福原 学<sup>1</sup>  
 A Water-Soluble Helicene: Hydrostatic Pressure Effects and Cellular Uptake (<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*, <sup>2</sup>*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○  
 Iori Okamura,<sup>1</sup> Keiichi Nakagawa,<sup>2</sup> Shinji Toyota,<sup>1</sup> Gaku Fukuhara<sup>1</sup>

Mechanical properties in living systems have attracted much attention as a biomarker. In the present study, to develop a new pressure-responsive chemosensor that emits circularly polarized luminescence, we focused on an anthracene-fused helicene skeleton as a fluorophore that was further modified by hydrophilic side chains. In this presentation, the cellular uptake experiments of the hydrophobic helicene counterparts and the (chir)optical properties of the newly synthesized hydrophilic helicene in aqueous solutions under hydrostatic pressure.

**Keywords :** Chemosensor; Helicene; Circularly Polarized Luminescence; Hydrostatic Pressure

がん細胞のヤング率は正常細胞よりも小さいことから、細胞の力学的性質はバイオマーカーとして利用できる<sup>1</sup>。当研究室では、溶液中における静水圧下のコンフォメーション変化や発色団の分子間相互作用の変化に着目し、感圧化学センサーの開発を行ってきた<sup>2</sup>。このような背景のもと、本研究では円偏光発光を用いた新たな感圧化学センサーの構築を目的として、アントラセンがらせん状に縮合した構造をもつヘリセンに着目し、ヘリセン骨格の末端に親水基として Triethylene glycol (TEG) を有する親水性ヘリセン (**Fig.1**) を設計した。はじめに細胞内のリアルタイムな圧力 (動圧や衝撃波) 伝播イメージングに向けて、親水基のないヘリセン (R=Ph) を細胞に導入できるか、またその細胞毒性を調査した。本発表では、細胞導入可能と考えられる水溶性ヘリセンの合成を行ったので報告する。



**Fig.1** Chemical structure of [3]HA(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>TEG<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

- 1) Cross, S. E.; Jin, Y. S.; Rao, J.; Gimzewski, J. K. *Nat. Nanotech.* **2007**, 2, 780–783.
- 2) Mizuno, H.; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 1748–1762.

## ペンタセン二量体の一重項分裂におけるアルカリ金属イオン添加による動的制御

(東工大理<sup>1</sup>) ○桑原 知也<sup>1</sup>・福原 学<sup>1</sup>

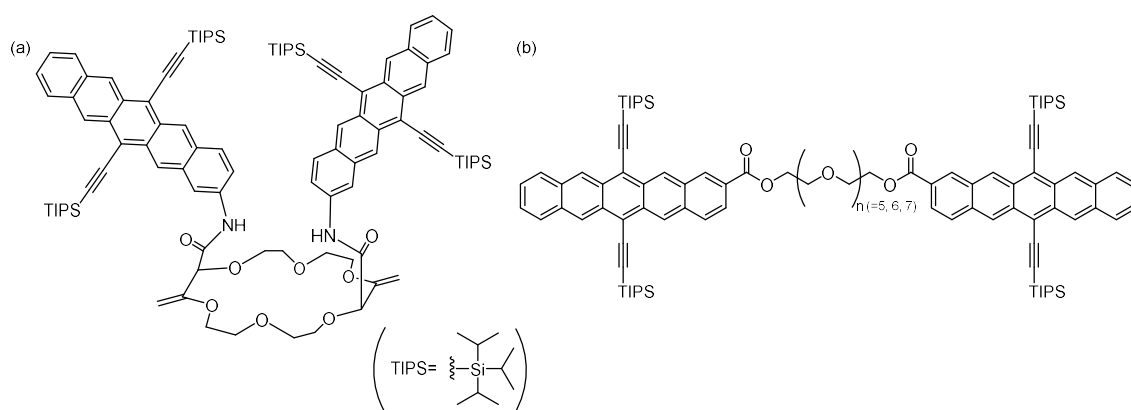
Singlet Fission in Pentacene Dimers Controlled by Addition of Alkali Metal Ions (<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomoya Kuwabara,<sup>1</sup> Gaku Fukuhara<sup>1</sup>

In this study, a series of pentacene dimers through oxyethylene linkers were synthesized for dynamically controlling singlet fission (SF) by the addition of alkali metal ions. In this presentation, we report the photophysical properties of the dimers in the absence and presence of alkali metal ions and the factors that control the SF properties upon the addition of the ions and also upon hydrostatic pressurization as an external stimulus.

**Keywords :** *Singlet Fission ; Pentacene ; Hydrostatic Pressure*

クラウンエーテルを足場としたペンタセン二量体(Figure. 1 (a))において、アルカリ金属イオン添加により、一重項分裂 (SF) 速度と三重項量子収率の上昇が報告された<sup>1)</sup>。

本研究では、オキシエチレン鎖をリンカーとしたペンタセン二量体におけるアルカリ金属イオン添加による分子内 SF の制御を目的とした。溶液中での分子内 SF の速度は、発色団間の距離が短いほど高速になることが知られている<sup>2)</sup>。アルカリ金属イオン添加により、この発色団間の距離を制御することを目的に、オキシエチレン鎖をリンカー構造にもつ複数のペンタセン二量体 (Figure 1. (b)) を合成した。本発表では、アルカリ金属イオン非添加・添加時の分光特性の差異について報告する。



**Figure 1.** Chemical structures of pentacene dimers linked with (a) crown ether and (b) oxyethylenes.

(1) Aster, A.; Zinna, F.; Rumble, C.; Lacour, J.; Vauthey, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2361.

(2) Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390.

## 2-ベンゾイルイミダゾール誘導体を配位子とした有機ホウ素錯体のカップリング反応を用いた化学修飾と蛍光特性

(慶大理工) 三浦洋平、○加藤幹太、安藤直行、毛利匡佑、吉岡直樹

Chemical Modification Using Coupling Reaction of 2-Benzoylimidazole Based Organoboron Complexes and Emission Property (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)  
 Youhei Miura, ○Kanta Kato, Naoyuki Ando, Kohsuke Mohri, Naoki Yoshioka

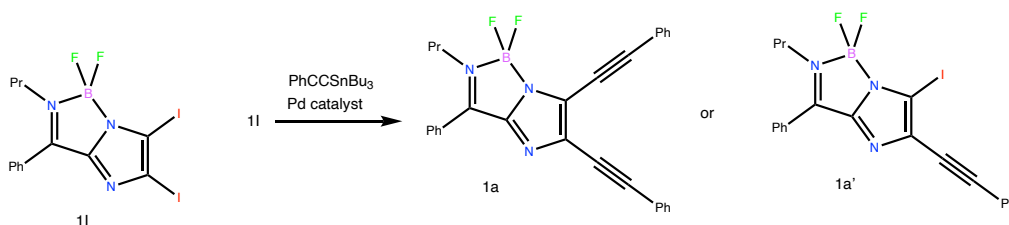
We have reported that imidazo[1,2-*c*][1,3,2]diazaborole-based organoboron complexes have fluorescent properties regardless of the state, such as solution, solid, and glass, because of their rigid and non-planar twisted moieties in the molecular structure. However, there are restrictions on the molecular structure due to synthetic routes that include severe basic and acidic conditions. In this study, we report the synthesis of the organoboron complexes having substituent groups that are difficult to be introduced by previous procedures using coupling reactions to **1I**.

When **1I** was subjected to the conditions of the Sonogashira coupling, the decomposition reaction proceeded by the organic base. After optimization of the reaction condition, the coupling reaction proceeded under the Stille coupling, in which the reaction proceeds under neutral conditions.

**Keywords** : *Mechanofluorochromism; Organic fluorescent molecules; Imidazole; Boron Complex*

我々は、イミダゾ[1,2-*c*][1,3,2]ジアザボロール骨格を持つ有機ホウ素錯体が、骨格の剛直性とアリアル基同士の立体反発による立体的に特異な構造を有するため、溶液、固体、ガラスなど状態を問わない優れた蛍光特性を持つことを報告している。しかし、合成段階で厳しい反応条件を必要とするため、導入できる置換基の種類が大きく制約されるなど解消すべき問題点がある。本研究では、これまで導入が困難であった置換基の導入を目指し、**1I** に対する温和な条件で進行するカップリング反応について条件検討を行った。

化合物 **1I** を菌頭カップリングの条件に付すと、有機塩基による分解反応が確認された。そこで中性条件で反応が進行する Stille カップリングの条件を用いて反応を行ったところ、カップリング反応の進行が確認された。(Scheme 1) 当日はカップリング反応の条件や光学特性について議論する。



Scheme 1. Molecular structure and synthetic procedure of **1a** and **1a'**.