

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

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：伊藤 正人、武田 洋平

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[E1113-2pm-01]

ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩の合成と光物性評価○阿部 壮太¹、上田 昭子¹、田端 厚之²、南川 慶二¹、今田 泰嗣¹、八木下 史敏^{1,3} (1. 徳島大院理工、2. 徳島大生物資源、3. 徳島大pLED研)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[E1113-2pm-02]

二重N-混乱ヘキサフィリン金属(II)錯体を基体とする第三近赤外光応答色素の合成と物性

○西口 友里葉¹、杉浦 健一¹、石田 真敏¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[E1113-2pm-03]

空間的分子軌道相互作用を有する1,4-シクロヘキサジエン誘導体合成と光学特性

○古山 翔太¹、山野本 健¹、遠藤 恆平¹ (1. 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[E1113-2pm-04]

インドリンの3位にフェニル基とメチル基を導入したスクアリリウム色素の合成と光学特性

○山縣 拓也¹、浅野 祥生²、堂下 和也^{1,3}、岩永 宏平² (1. 公益財団法人相模中央化学研究所、2. 東ソー株式会社、3. 北里大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[E1113-2pm-05]

カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応によるπ拡張電子不足アズレンの合成

○神谷 佳伸¹、折木 友裕、佐藤 悠¹、永島 佑貴¹、田中 健¹ (1. 東工大物質理工)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[E1113-2pm-06]

ジチエノホスフェピニウム色素における特異な軌道相互作用と光物性

○安藤 慶太¹、村井 征史¹、山口 茂弘^{1,2} (1. 名大院理、2. 名大ITbM)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[E1113-2pm-07]

Push-pull型非対称π電子系カチオン種の積層構造とその物性

○遠藤 尚輝¹、京谷 萌衣¹、伊藤 正人¹、久保 由治¹ (1. 東京都立大学)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[E1113-2pm-08]

U字型ジピリドフェナジンを新規電子アクセプター、ジアリールアミンを電子ドナー、フェニレンを π -スペーサーとするD- π -A- π -D分子の合成と物性

○竹井 公哉¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[E1113-2pm-09]

アンギュラー型キナクリドンの基本構造としたドナー-アクセプター-ドナー型分子の合成と性質

○杉山 浩也¹、吾郷 友宏²、福元 博基¹ (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[E1113-2pm-10]

ナフトキシドとアクリジニウムから構成される過密エチレンの近赤外吸収のスイッチング

○美崎 祐輝¹、近藤 千尋²、香山 綾音¹、清水 章弘¹、新谷 亮¹ (1. 大阪大学、2. 奈良県産業振興総合センター)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[E1113-2pm-11]

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンを π -リンカーとするD- π -A- π -D分子の合成と物性

○青田 奈恵¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[E1113-2pm-12]

分子修飾によるカルバゾール含有狭帯域発光材料の発光色制御

○遠藤 大樹¹、久保 七海²、松本 彬伸³、安田 琢磨^{2,3} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大高等研)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[E1113-2pm-13]

高色純度遅延蛍光を示すO,O'-架橋型トリフェニルボラン：3,19位の置換基変換による逆項間交差速度定数の向上

○稲川 雅也¹、北本 雄一¹、藤本 裕²、越水 正典³、高 秀雄⁴、北 弘志⁴、大井 秀一²、服部 徹太郎¹ (1. 東北大学大学院 工学研究科 バイオ工学専攻、2. 東北大学大学院 工学研究科 応用科学専攻、3. 静岡大学 電子工学研究所 ナノビジョン研究部門、4. コニカミノルタ株式会社)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[E1113-2pm-14]

逆項間交差速度に優れた深青色MR-TADF発光材料の設計

○越智 純毅¹、諫山 康平²、田中 恒次郎¹、山崎 雄暉³、小田 晋⁴、近藤 正一⁵、近藤 靖宏²、畠山 琢次¹ (1. 京大、2. SK JNC JAPAN株式会社、3. 関西学院大、4. 東洋大、5. JNC株式会社)

🇯🇵 日本語

15:30 ~ 15:40

[E1113-2pm-15]

含BN高次アセンの合成とTADF特性

○片岡 宏太¹、越智 純毅¹、儘田 正史¹、畠山 琢次¹ (1. 京都大学)

ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩の合成と光物性評価

(徳島大院理工¹・徳島大生物資源²・徳島大 pLED 研³) ○阿部 壮太¹・上田 昭子¹・田端 厚之²・南川 慶二¹・今田 泰嗣¹・八木下 史敏^{1,3}

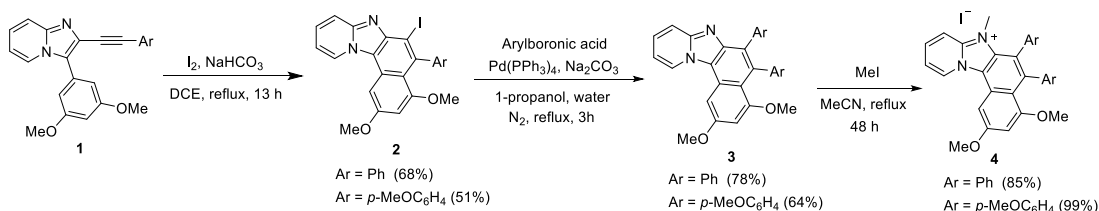
Synthesis of naphthalene-fused imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts and photophysical properties
(¹Dept. of Applied Chem, Tokushima Univ., ²Bio, Tokushima Univ., ³Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.) ○Souta Abe,¹ Syoko Ueta¹, Atsushi Tabata², Keiji Minagawa¹, Yasushi Imada¹, Fumitoshi Yagishita^{1,3}

Iodocyclization reactions of acetylenic compounds have been recognized as versatile and efficient synthetic methods to construct polycyclic aromatic compounds. In this study, we have synthesized naphthalene-fused imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts from 2-alkynyl-3-arylimidazo[1,2-*a*]pyridine via iodocyclization, Suzuki–Miyaura cross-coupling, and *N*-methylation reactions. The synthesized salts were found not only to show good luminescent properties, such as large Stokes shift (up to 140 nm) and high PL quantum yields (up to 0.77), but also to work as mitochondrial imaging agents.

Keywords : imidazo[1,2-*a*]pyridine; iodocyclization; fluorescence; mitochondrial imaging

イミダゾ[1,2-*a*]ピリジンはイミダゾール環とピリジン環が縮合した 10 π 電子系に属する含窒素芳香族複素環化合物であり、その発光特性を活用した光機能性分子の開発研究が盛んに取り組まれている。当研究室においても、ドナー/アクセプター型のイミダゾ[1,2-*a*]ピリジン誘導体が、多光子励起可能なミトコンドリアイメージング試薬として機能することを報告している。¹⁾ 一方、アルキンを基質としたヨード環化反応は多環式芳香族化合物を構築する有用な手法として広く研究されている。そこで本研究では、2-エチニル-3-アリアルイミダゾ[1,2-*a*]ピリジンを基質としてヨード環化反応、Suzuki-Miyaura クロスカップリング、及び sp^2 窒素のメチル化反応により、ナフタレン縮環イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩 **4** を合成し、その光物性を評価した。

イミダゾ[1,2-*a*]ピリジン **1** のヨード環化反応と、続く Suzuki-Miyaura クロスカップリング、及び sp^2 窒素のメチル化反応はそれぞれ収率 51-99%で進行した。イミダゾ[1,2-*a*]ピリジニウム塩 **4** は希薄溶液において大きなストークスシフト (up to = 140 nm) と高い量子収率 (up to 0.77) で緑色発光を示した。さらに、バイオイメージング剤への応用を検討したところ、ミトコンドリアへ選択的に集積することが確認され、ミトコンドリアイメージング試薬として機能することを見出した。



1) E. Hase, F. Yagishita, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, *18*, 7571–7576.

二重 N-混乱ヘキサフィリン金属(II)錯体を基体とする第三近赤外光応答色素の合成と物性

(都立大院理¹) ○西口 友里葉¹・杉浦 健一¹・石田 真敏¹

Synthesis and properties of near-infrared III light-responsive dyes based on a double N-confused hexaphyrin bis-metal(II) complex (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Yuriha Nishiguchi,¹ Ken-ichi Sugiura,¹ Masatoshi Ishida¹

Small molecular dyes that absorb and emit light in the third near-infrared region, specifically at wavelengths above 1500 nm, have attracted attention for their potential applications in next-generation bioimaging and therapies. In this study, we designed and synthesized large π -conjugated metal complexes based on doubly N-confused hexaphyrin analogs containing two metal ions within the cavities. The resulting bis-Pd hexaphyrin complex exhibited intense absorption in the NIR-III region and narrow HOMO-LUMO energy gaps.

Keywords : Near Infrared Light; Palladium; Expanded Porphyrin; Emission

波長 1500 nm 以上の生体透過性の高い第三近赤外線領域の光を吸収・発光する色素分子は次世代生体イメージング応用に向けて注目を集めている。我々は、「ヘキサフィリン」と呼ばれる拡張ポルフィリン分子を基盤として、独自の骨格修飾法“N-混乱法”を使うことで、様々な金属錯形成による特異なd/ π 共役構造を有する誘導体の合成を報告している。その一例として、二核パラジウム(II)錯体(**t-Pd₂-2**)においては、異常に深色シフトした NIR-II 吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 1466 \text{ nm}$)を示し、光音響イメージングにおける造影剤として機能することを見出している (Figure 1)。^[1]

本研究では一般にポルフィリン系分子で観測される遷移禁制の Q 帯吸収帯の増強を目指して、分子長軸に沿ってエチニル置換基を連結した二重 N-混乱ヘキサフィリン類縁体(**t-Pd₂-4**)を合成した。分光解析において、第三近赤外線領域において大きな吸収帯を示すとともに発光を示すことを明らかにした。

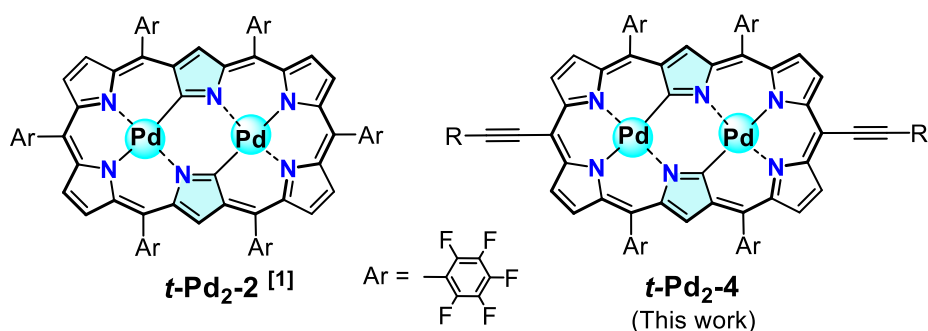


Figure 1. Chemical structures of hexaphyrin-based dyes used in this work

[1] M. Ishida, D. Kim, H. Furuta *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16161.

空間的分子軌道相互作用を有する 1,4-シクロヘキサジエン誘導体合成と光学特性

(東京理大院化学) ○古山翔太・山野本健・遠藤恆平

Synthesis and optical research of 1,4-Cyclohexadiene derivative with Intramolecular through-space interaction (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Shota Furuyama, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Fluorescent molecules are applicable across various fields for live-cell imaging and organic light-emitting diodes (OLEDs), and they often have long π -conjugation system. Recently, the luminescent molecules with through-space conjugation (TSC) by controlled three-dimensional structures have been studied. We focused on 1,4-cyclohexadienes that have planar six-membered ring and non-conjugated diene moiety. In this study, we report the synthesis of 1,4-cyclohexadiene derivatives for unique optical property in both solution and solid states (Fig. 1).¹ The derivatives exhibited strong visible light emissions with a large Stokes shift (ca. 100 nm) in 1.0×10^{-5} M chloroform solutions and solid states (Fig. 2).

Keywords : *Fluorescent; Homo-conjugation; Aggregation-Induced Emission*

蛍光分子は現在生体イメージングや有機 EL 等様々な分野に応用可能な機能性分子の一つであり、その多くは広い π 共役を有している。一方で近年、分子内での空間的な分子軌道相互作用により可視領域に蛍光を発する分子が新たな材料として注目を集めている。私たちはホモ共役を用いた新規蛍光分子の合成を目的とし、非共役なジエン部位を有する 1,4-シクロヘキサジエンに着目した。本研究では、3,6 位に芳香環置換基を有した種々の 1,4-シクロヘキサジエン誘導体を合成し (Fig. 1)¹, 光学特性の調査を行った。合成した誘導体はそれぞれ 1.0×10^{-4} M クロロホルム溶液中で 350–400 nm に特徴的な吸収を示し、溶液・固体の両状態で可視領域に蛍光発光を示した (Fig. 2)。

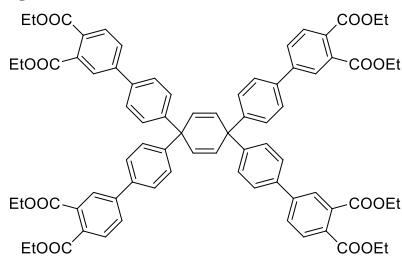


Figure 1. 合成した CHD 誘導体 1 の一例

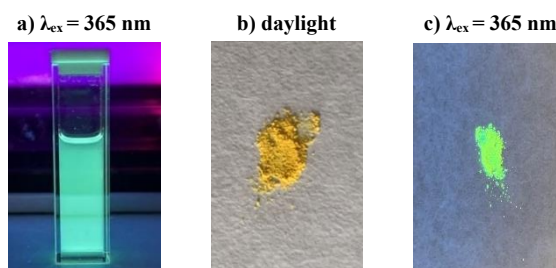


Figure 2. CHD 誘導体 1 の蛍光

a) 1.0×10^{-5} M CHCl_3 溶液, b) 固体 (daylight), c) 固体 (365 nm 光照射)

1) Kohei Endo. et al. J. Org. Chem. 2022, 87, 14833–14839.

インドリンの 3 位にフェニル基とメチル基を導入したスクアリリウム色素の合成と光学特性

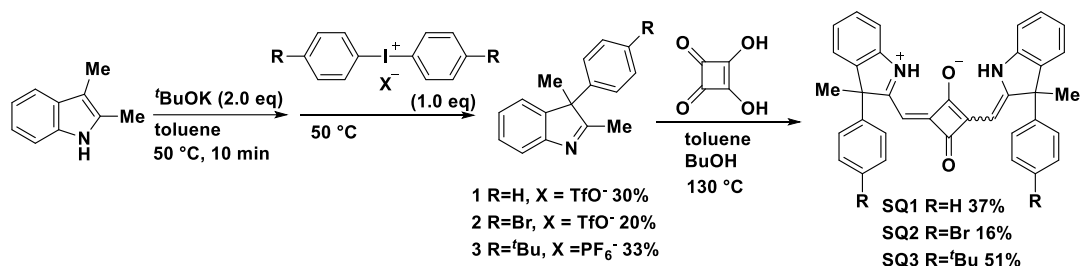
(相模中研¹・東ソー²・北里大³) ○山縣拓也¹, 浅野祥生², 堂下和也^{1,3}, 岩永宏平²

Synthesis and optical properties of squarylium dyes with phenyl and methyl groups introduced at the 3-position of indoline (¹Sagami Chemical Research Institute (SCRI), ²Tosoh corporation ³Department of Chemistry, Kitasato University) ○Takuya Yamagata,¹ Sachio Asano,² Kazuya Doshita,³ Kohei Iwanaga²

Squarylium derivatives are composed of an electron-donating aromatic ring or heterocycle and an electron-accepting squaric acid residue, forming a donor-acceptor-donor structure. For example, squarylium derivatives with indoline as the donor moiety have attracted attention as organic photodetector and sensitizers for PDT. Therefore, we synthesized squarylium derivative, which has a phenyl group and a methyl group at the 3-position of indoline, which has rarely been synthesized to date. As a result of absorption spectrum measurement, the maximum absorption wavelength, half-width, and extinction coefficient of squarylium into which phenyl and methyl groups were introduced were equivalent to squarylium having only methyl groups. Furthermore, we created a simple photodetector using synthetic squarylium and measured its external quantum efficiency.

Keywords : *squarylium dye; UV-vis absorption; organic photodetector; diaryliodonium salts*

スクアリリウム誘導体は、電子供与性芳香環または複素環と電子受容性のスクアリリ酸残基から構成され、ドナー - アクセプター - ドナー構造からなる。例えば、ドナー部分としてインドリンを有するスクアリリウム誘導体は、有機光検出器¹や PDT 用の増感剤²として注目されている。そこで、これまでほとんど合成されていなかったインドリンの 3 位にフェニル基とメチル基を有するスクアリリウム誘導体を合成した。吸収スペクトル測定の結果、フェニル基とメチル基を導入したスクアリリウムは、最大吸収波長、半値幅及びモル吸光係数がインドリンの 3 位にメチル基のみのスクアリリウムと同等であった。さらに、合成したスクアリリウムを用いて簡易な単層光検出器を作製し、外部量子効率を測定した。



- 1) W. Li, D. Li, G. Dong, L. Duan, J. Sun, D. Zhang, L. Wang, *Laser Photonics Rev.* **2016**, 10, 473.
- 2) G. Barcenas, A. Biaggne, Q. A. Mass, C. K. Wilson, O. M. Obukhova, O. S. Kolosova, A. L. Tataarets, E. Terpetschnig, R. D. Pensack, J. Lee, W. B. Knowlton, B. Yurke, L. Li, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 19029.

カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応による π 拡張電子不足アズレンの合成

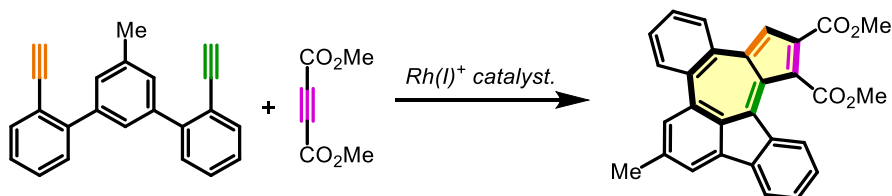
(東工大物質理工¹⁾) ○神谷 佳伸¹・折木 友裕¹・佐藤 悠¹・永島 佑貴¹・田中 健¹
 Synthesis of π -Extended Electron-Deficient Azulenes by Rhodium-Catalyzed Cycloaddition
 (¹*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○
 Yoshinobu Kamiya,¹・Tomohiro Oriki,¹・Yu Sato,¹・Yuki Nagashima,¹・Ken Tanaka,¹

Azulene, which has unique condensed five and seven-membered rings, is a structural isomer of naphthalene and a non-benzenoid π -conjugated compound. That has unique optoelectronic properties such as intramolecular polarization and absorption in a broad range of wavelengths. It is effective for π -extension and introduction of functional groups in modulating their properties, and we can expect adjustment of polarization, longer wavelengths of absorption, and introduction of chirality. However, the catalytic syntheses are limited due to the difficulty of constructing condensed five and seven-membered rings. The catalytic synthesis to construct five and seven-membered rings simultaneously has not been reported yet. Herein, we report the novel synthesis of π -extended electron-deficient azulene by cationic Rh(I)-catalyzed [2+2+1] cycloadditions of terminal teraryl-diynes and electron-deficient symmetrical internal alkynes at room temperature. We have achieved the synthesis of π -extended electron-deficient azulene in modulating yields.

Keywords: Alkynes, Azulenes, [2+2+1] Cycloaddition, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Rhodium

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、5員環と7員環が縮環した構造をもつ非ベンゼノイド系 π 共役系化合物である。このアズレンは、分子内で分極することや幅広い波長領域で吸収をもつことなどの特異な性質を有している。その特性の変調には π 拡張や官能基導入が有効であり、分極の増減、吸収の長波長化、キラリティーの導入などが期待できる^{1,2)}。しかし、隣接した5員環と7員環を含むアズレン骨格の構築は極めて困難であり、5員環と7員環を同時に構築可能な触媒的環化反応による合成は未だ報告されていなかった。

本研究では、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた、室温での末端テラルリジインと電子不足対称内部アルキンとのアリール化を伴う[2+2+1]付加環化反応により、中程度の収率で π 拡張された電子不足アズレンの合成に成功した。



- 1) C. Duan, J. Zhang, J. Xiang, X. Yang, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
- 2) S. Wang, M. Ting, L. Wu, L. Bian, L. Jiang, J. Liu, Z. B. Tang, Y. Liang, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205658.

ジチエノホスフェピニウム色素における特異な軌道相互作用と光物性

(名大院理¹・名大 ITbM²) ○安藤 慶太¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2}

Characteristic Orbital Interaction and Photophysical Properties of Dithienophosphepinium-Based Dyes (¹Graduate School of Science, and ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Keita Andoh,¹ Masahito Murai,¹ and Shigehiro Yamaguchi^{1,2}

Positively charged phosphorus-containing heterocycles are characteristic core skeletons with highly electron-accepting properties for functional dyes. While various phosphonium-containing five- or six-membered-ring compounds have been reported, π -conjugated systems with a seven-membered cyclic triene, phosphepinium, have not yet been fully studied. In this study, we found that the phosphepinium skeleton has a highly electron-accepting character due to the orbital interaction between a p_x orbital of the phosphonium moiety and a π^* orbital of the triene moiety. Dithieno-fused phosphepinium was synthesized, to which electron-donating aminophenyl groups were introduced. The resulting compounds exhibited fluorescence in the deep red to near-infrared region while retaining high fluorescence quantum yields even in polar solvents.

Keywords : Phosphorous; Phosphonium; Near-Infrared Region; Fluorescence; Orbital Interaction

正電荷をもつホスホニウム部位が導入された π 共役系は、その高い電子受容性を活かし、これまでに様々な機能性色素の主骨格として用いられてきた。近年、ホスホニウム部位を含む 5 員環ホスホールや 6 員環ホスフィニン誘導体に関する研究が進展している一方、非平面な構造をとる 7 員環ホスフェピンに関する知見は未だ限られている。本研究では、ここにチオフェンを二つ縮環したジチエノホスフェピニウムが、発光性色素の鍵骨格となることを見出した。このホスフェピニウムは、リン部位の p_x 軌道とトリエン部位の π^* 軌道の相互作用により、高い電子受容性を示した。さらに、チオフェン部位に電子供与基を導入した化合物 **1** が、深赤～近赤外領域に輝度の高い発光を示すとともに、極性溶媒中でも高い蛍光量子収率の値を維持することを見出した。X 線結晶構造解析により、屈曲した配座からの構造変化を反映し、Stokes シフトが大きくなることも明らかにした。

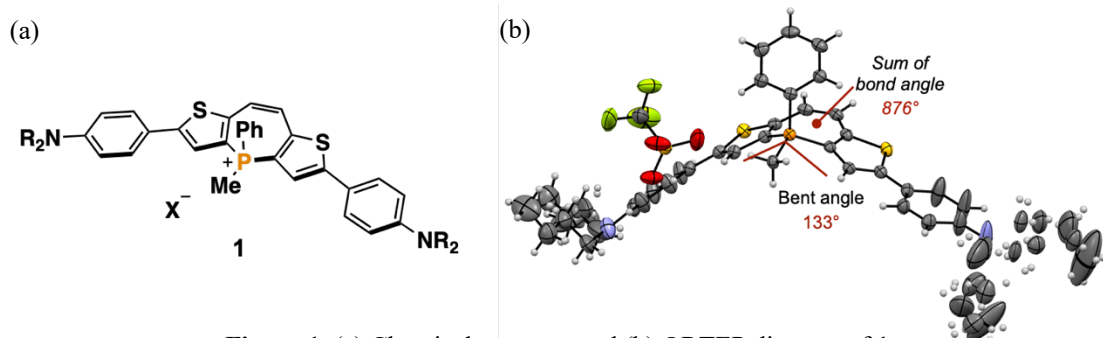


Figure 1. (a) Chemical structure and (b) ORTEP diagram of **1**.

Push-pull 型非対称 π 電子系カチオン種の積層構造とその物性

(都立大都市環境) ○遠藤尚輝・京谷萌衣・伊藤正人・久保由治

The packing pattern and properties of a π -conjugated carbocation with an unsymmetrical push-pull structure (*Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Naoki Endoh, Moe Kyoya, Masato Ito, Yuji Kubo

Ion pairs embedded in a π -conjugated framework alter their stacking mode according to the different interactions between cation and anion charges. Therefore, various functionalities can be obtained by changing the counter anion toward a π -cation species. In this study, unsymmetric π -cation species with an intramolecular push-pull structure (**1a–c**) were synthesized. All derivatives showed similar absorption spectra in acetonitrile solution, while the diffuse reflection spectrum of **1a** was red-shifted over 1000 nm. The result of X-ray crystallographic analysis allowed us to confirm that compound **1a** has a [2+2]-type charge stacking structure in contrast to [1+1]-type charge stacking structures of **1b** and **1c**.

Keywords : π -cation; ion pair; stacking structure; push-pull structure

π 共役骨格に電荷を組み込んだ π 電子系イオンペアは、イオン間の相互作用様式の違いに起因して、積層構造が変化し得ることが知られている。そのため、単一の π カチオン種に対し、カウンターアニオンを変えることで、その積層構造の違いに由来した多様な機能性の獲得が期待できる。本研究では、push-pull 構造を分子内に有する非対称 π 電子系カチオン種を設計し、種々のカウンターアニオンごとの積層構造、および物性の評価を行った。

カウンターアニオンの異なる π カチオン種の吸収スペクトルをアセトニトリル溶液中で測定したところ、いずれの誘導体も 530 nm に最長極大吸収を有する同様のスペクトル形状を示した (Figure 2a)。一方で、固体状態での拡散反射スペクトルの形状には違いが見られ、最長吸収波長域は **1b**、**1c** では 600 nm 程度であることにに対し、**1a** では 1000 nm 付近まで長波長化しており、積層様式に違いがあることが示唆された (Figure 2b)。結晶構造解析の結果、化合物 **1a** では [2+2] 型電荷積層構造、**1b**、**1c** では [1+1] 型電荷積層構造をとるという違いが確認された。発表では、カウンターアニオンの違いの効果に加え、エーテル部位の酸素を硫黄に置換した誘導体イオンペアの積層構造変化・物性についても報告する。

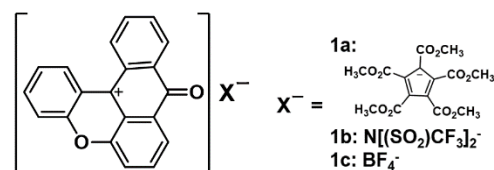


Figure 1. Molecular structures of **1a–1c**.

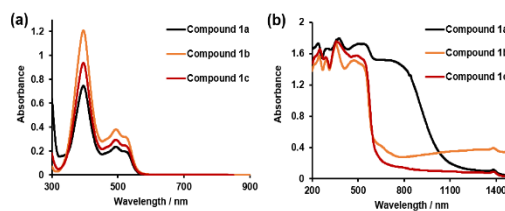


Figure 2. Absorption spectra in CH_3CN (50 μM) (a) and diffuse reflectance (b) spectra of **1a–1c**.

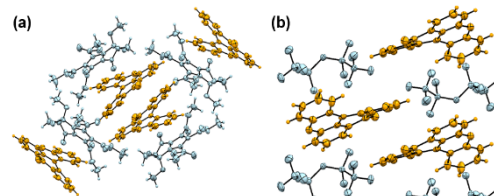


Figure 3. Packing patterns of **1a** (a) and **1b** (b).

U字型ジピリドフェナジンを新規電子アクセプター、ジアリールアミンを電子ドナー、フェニレンを π -スペーサーとする D- π -A- π -D 分子の合成と物性

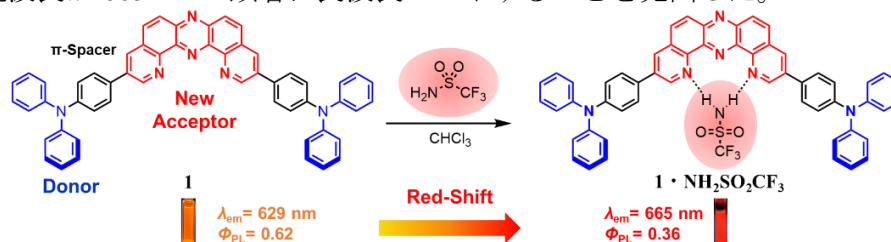
(阪大院工) ○竹井 公哉・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis and Physicochemical Properties of D- π -A- π -D Compounds Comprising of U-Shaped Dipyrrophenazine as a New Electron Acceptor, Diarylamine as Donors, and Phenylene as π -Spacers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kimiya Takei, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

Previously, we have synthesized D-A-D compounds comprising of dibenzophenazine (DBPHZ) as an electron acceptor (A) and diarylamine as electron donors (D), and revealed that they exhibit a variety of photophysical properties based on effective intramolecular charge transfer. In order to allow luminescence in a redder region, we designed and synthesized a D- π -A- π -D compound **1** that comprises of U-shaped dipyrrophenazine as a new A, which is a more electron-deficient azaarene than DBPHZ, diarylamine as Ds, and phenylene as π -spacers to extend the effective conjugation length and promote radiative process by increasing oscillator strength. In chloroform, the D- π -A- π -D compound exhibits fluorescence at $\lambda_{em} = 629$ nm with a good quantum yield. Furthermore, when the compound was treated with trifluoromethanesulfonamide to make emission wavelength in redder region through increasing electron accepting ability of dipyrrophenazine unit by acid-base interaction, λ_{em} remarkably shifted to the redder region (665 nm).

Keywords : *Heteroaromatic Compound; Charge Transfer; Intersystem Crossing; Donor-Acceptor; Luminescence*

我々はジベンゾフェナジンを電子アクセプター (A)、ジアリールアミンを電子ドナー (D) とする D-A-D 型分子を合成し、これらが効率的な分子内電荷移動に基づく多彩な光物性を示すことを明らかにしてきた¹⁾。今回、発光波長の長波長化を目指し、より電子欠損性の高い含窒素芳香族分子である U 字型ジピリドフェナジンを新規 A、ジアリールアミンを D、有効共役長の伸長および振動子強度の向上による輻射過程の促進を目的としたフェニレンを π -スペーサーとする D- π -A- π -D 型発光分子 **1** を設計・合成し、その物性を調査した。その結果、クロロホルム溶液中で 629 nm に発光極大波長をもち、良好な量子収率で蛍光を示すことを見出した。さらに、ジピリドフェナジン部位の多座配位性を活用して、酸・塩基反応による電子受容性の向上に起因する発光波長の長波長化を目指し、トリフルオロメタンスルホンアミドを作用させたところ、発光波長が 665 nm へ顕著に長波長シフトすることを見出した。



1) Y. Takeda, P. Data, S. Minakata, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8884.

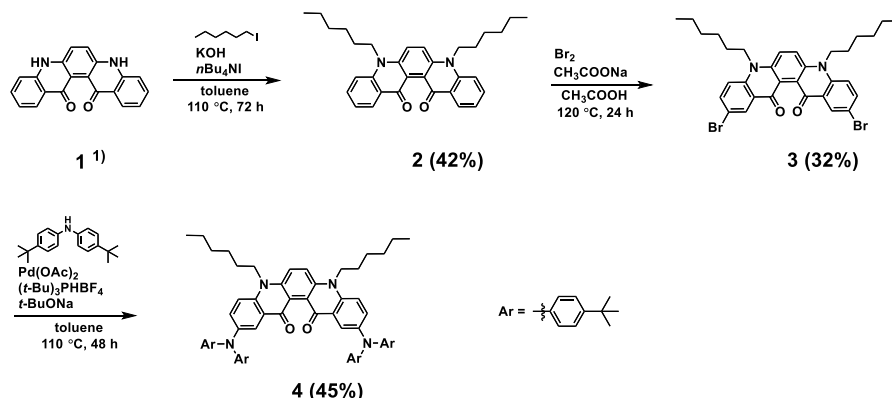
アンギュラー型キナクリドンの基本構造としたドナー–アクセプター–ドナー型分子の合成と性質

(茨城大院理工¹・兵庫県立大院理²) ○杉山 浩也¹・福元 博基¹・吾郷 友宏²
 Synthesis and properties of donor-accepter-donor type molecules based on angular quinacridones (¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ²Graduate School of Science, University of Hyogo) ○Hiroya Sugiyama,¹ Hiroki Fukumoto,¹ and Tomohiro Agou²

Quinacridone is one of the most utilized synthetic pigments and has been applied for photovoltaic and light-emitting materials because of its intense light absorption and fluorescence properties. On the other hand, angular quinacridone **1**, a bent-shaped structural isomers of quinacridone, has rarely appeared in literatures despite of their potentials as functional conjugated molecules, including donor-accepter-donor type molecule **4** based on angular quinacridone framework. Here we report on the synthesis and properties of the donor-accepter-donor type molecule **4**.

Keywords : *Quinacridone, Angular Quinacridone, Donor-Acceptor-Donor type molecules, Spectroscopic properties*

キナクリドンは鮮やかな色と耐久性を兼ね備えた合成顔料であり、広い π 共役系に起因した強い光吸収や蛍光性から光起電性材料や発光体への応用が報告されてきた。キナクリドンには縮環形式の異なる異性体が複数存在するが、それらに関する研究例は限られており、中でもアンギュラー型異性体 **1** に関する報告はほとんどない¹⁾。アンギュラー型キナクリドンは、キナクリドン類似の光・電子機能が期待されるとともに、弓型の π 共役構造に起因したユニークな性質にも興味を持たれる。本研究では、アンギュラー型キナクリドン骨格にアミノ基をドナー置換基として導入したドナー–アクセプター–ドナー(D-A-D)型分子 **4** の合成と性質を検討した。発表では、D-A-D 型分子 **4** の合成と性質について、通常のキナクリドン誘導体との比較検討を交えながら詳しく説明する。



1) G. Zhang *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 1198-1203.

ナフトキシドとアクリジニウムから構成される過密エチレンの近赤外吸収のスイッチング

(阪大院基礎工¹・奈良県産業振興総合センター²) ○美崎 祐輝¹・近藤 千尋²・香山 綾音¹・清水 章弘¹・新谷 亮¹

Switching near-infrared absorption of overcrowded ethylene composed of naphthoxide and acridinium (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Nara Prefectural Institute of Industrial Development*) ○Yuki Misaki,¹ Chihiro Kondo,² Ayane Kayama,¹ Akihiro Shimizu,¹ Ryo Shintani¹

Overcrowded ethylenes having similar energies of the folded and twisted structures are promising candidates as functional organic materials because external stimuli interconvert the two structures with different optical properties.¹⁾

In this study, we designed and synthesized an overcrowded ethylene in which naphthoxide, an electron donor, and acridinium, an electron acceptor, were linked. The folded and twisted structures of the overcrowded ethylene show absorption bands in visible and near-infrared (NIR) regions, respectively. The ratio of the folded and twisted structures was changed by the polarity of the solvents, and the NIR absorption of the overcrowded ethylene disappeared by the addition of acids and oxidation or reduction.

Keywords : Overcrowded Ethylenes; Stimulus Responsiveness; Near-infrared Absorption; Solvatochromism; Electrochromism

過密エチレンは、folded 構造と twisted 構造のエネルギー差が近く、外部刺激にตอบสนองして二つの構造間での変換が可能であり、構造に応じて光学的性質が変化するため機能性有機材料として有望である¹⁾。

本研究では、電子ドナーであるナフトキシドと電子アクセプターであるアクリジニウムを連結した過密エチレン **1** を設計・合成したところ、folded 構造は可視領域に吸収を示し、twisted 構造は近赤外領域に吸収を示すことがわかった。また、溶媒の極性に応じて folded 構造と twisted 構造の割合が変化し (Figure 1)、酸の添加および酸化もしくは還元により、近赤外領域の吸収が消失することを明らかにした。

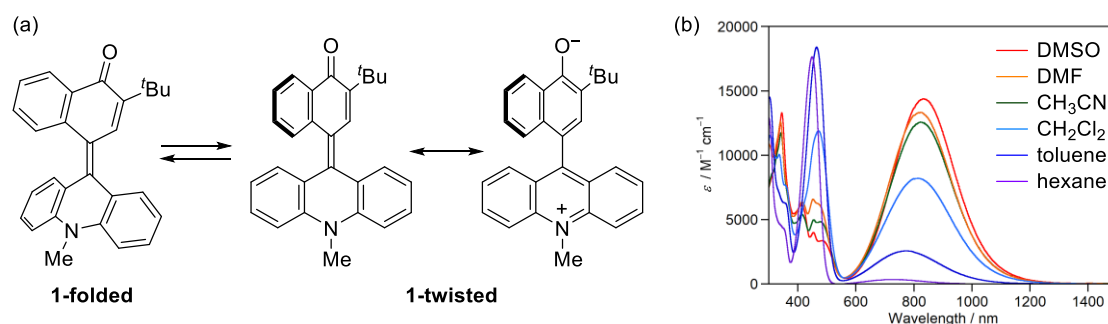


Figure 1. (a) Conformations and (b) UV-Vis-NIR absorption spectra of **1**.

1) Y. Matsuo, Y. Wang, H. Ueno, T. Nakagawa, H. Okada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 8762–8767.

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを経電子ドナー、キサントレンを π -リンカーとする D- π -A- π -D 分子の合成と物性

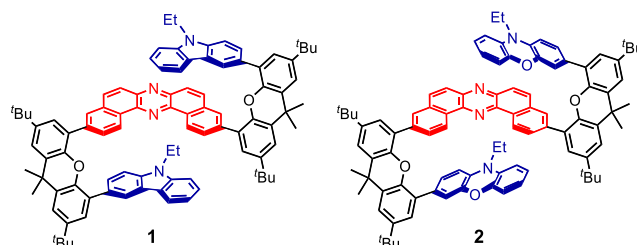
(阪大院工) ○青田 奈恵・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis and Physicochemical Properties of D- π -A- π -D Compound Comprising Dibenzoophenazine as the Acceptor, Phenoxazine as the Electron Donors, and Xanthene as the π -Linkers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Nae Aota, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

D- π -A compounds that are composed of a donor (D) and an acceptor (A) units linked through a π -linker can emit thermally activated delayed fluorescence (TADF), due to the spatial separation of the HOMO and LUMO. In addition, rigid D/A stacked conformations of D- π -A compounds would suppress nonradiative decays, and therefore, high emission efficiencies would be expected. At the last CSJ annual meeting, we reported the synthesis and photophysical properties of donor- π -acceptor- π -donor (D- π -A- π -D) compound **1** that is composed of two carbazole derivatives as the Ds, one dibenzophenazine as the A, and two xanthenes as the π -linkers.¹⁾ Compound **1** displayed room-temperature phosphorescence in host matrices. With the aim of developing TADF molecule by utilizing a more electron-rich donor, herein, a new D- π -A- π -D derivative **2** containing phenoxazines as the D units was synthesized. Investigation of the photophysical properties revealed that compound **2** exhibited TADF in host matrices.

Keywords : *Through Space; Charge Transfer; Intersystem Crossing; Donor-Acceptor; Thermally Activated Delayed Fluorescence*

電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) が π -リンカーを介して連結した D- π -A 分子は HOMO と LUMO の空間的な分離により熱活性化遅延蛍光を示すことに加え、D と A が重なった配座で固定されて熱失活が抑制されるため、高い発光量子収率を示すことが期待される。我々は昨年の春季年会において、カルバゾール誘導体を電子ドナー (D)、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター (A) とし、これらをキサントレンで連結したスルースペース電荷移動型 D- π -A- π -D 分子 **1** の合成およびその光物性を報告した¹⁾。**1** はマトリックス中において室温りん光を示した。今回、より電子豊富なフェノキサジンを経電子ドナーとした D- π -A- π -D 誘導体 **2** を新たに合成し、これがマトリックス中で発光波長 590 nm の熱活性化遅延蛍光を示すことを見出した。



- 1) 青田奈恵, 武田洋平, 南方聖司, 日本化学会第 103 春季年会, K604-2am-09 (2023)

分子修飾によるカルバゾール含有狭帯域発光材料の発光色制御

(九大工¹・九大院工²・九大高等研³) ○遠藤 大樹¹・久保 七海²・松本 彬伸³・安田 琢磨^{2,3}

Control of Emission Color in Carbazole-Containing Narrowband Emitters by Molecular Modification (¹*Faculty of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ³*Institute for Advanced Study, Kyushu University*) ○Daiki Endo,¹ Nanami Kubo,² Akinobu Matsumoto,³ Takuma Yasuda^{2,3}

Multiple resonance thermally activated delayed fluorescence (MR-TADF) materials exhibit narrowband emissions with a full width at half maximum of less than 50 nm and have attracted significant attention as luminescent materials with high color purity. Recently, we developed a sulfur-containing MR-TADF material **1** that exhibits a fast reverse intersystem crossing (RISC) rate and sky blue emission¹⁾. In MR-TADF materials, the electron-withdrawing property of boron changes depending on the position of the electron-donating group, and the emission wavelength can be controlled²⁾. In this study, to control the emission color, we designed and synthesized analogous compounds with an additional electron-donating carbazole unit at the different position. These compounds exhibited narrowband emissions in diluted toluene solution. They also showed a fast RISC rate on the order of 10^5 s^{-1} due to the heavy atom effect of sulfur. Furthermore, depending on the position of the carbazole unit, the emission color changed from sky blue (471 nm) to blue (463 nm) or green (495 nm).

Keywords : Multiple Resonance; Organic Light-Emitting Diodes; Organoboron; Carbazole

多重共鳴型熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 材料は半値幅が 50 nm 以下の狭帯域発光を示し、色純度の高い発光材料として注目されている。近年、我々は速い逆項間交差 (RISC) 速度を示す含硫黄 MR-TADF 材料 **1** を開発した¹⁾。しかし **1** は中間色であるスカイブルーの発光を示すことが課題であった。MR-TADF 材料は電子供与基の位置によってホウ素の電子求引性が変化し、発光波長を制御することができる²⁾。本研究では、**1** に対して電子供与基であるカルバゾールの置換位置を変化させた化合物を設計・合成し、発光色を制御することを指向した (Fig. 1a)。

合成した化合物はいずれもトルエン溶液中で狭帯域発光を示した。また硫黄の重原子効果により 10^5 s^{-1} オーダーの速い RISC 速度を示した。さらにホウ素に対するカルバゾールの置換位置の違いにより発光色がスカイブルー (471 nm) から青 (463 nm)、または緑 (495 nm) に変化することが分かった (Fig. 1b)。

1) I. S. Park, H. Min, T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205684.

2) M. Yang, I. S. Park, T. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19468–19472.

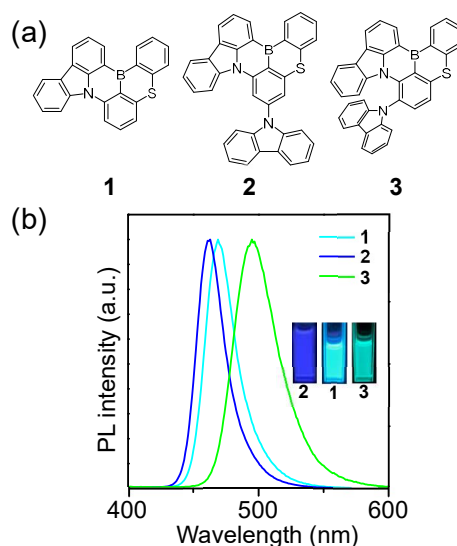


Fig.1 a) Molecular structures and b) PL spectra in toluene (10^{-5} M).

高色純度遅延蛍光を示す O,O-架橋型トリフェニルボラン：3,19位の置換基変換による逆交換交差速度定数の向上

(東北大院工¹・静岡大電子研²・コニカミノルタ³) ○稲川 雅也¹・北本 雄一¹・藤本 裕¹・越水 正典²・高 秀雄³・北 弘志³・大井 秀一¹・服部 徹太郎¹
O,O-Bridge-type triphenylboranes exhibiting narrowband delayed fluorescence: enhancement of reverse intersystem crossing by changing the substituents at the 3- and 19-positions (¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Research Institute of Electronics, Shizuoka University, ³Technology Development Headquarters, KONICA MINOLTA, INC.)
 ○Masaya Inakawa¹, Yuichi Kitamoto¹, Yutaka Fujimoto¹, Masanori Koshimizu², Hideo Taka³, Hiroshi Kita³, Shuichi Oi¹, Tetsutaro Hattori¹

N,N-Bridge-type triphenylboranes, bearing a boron center and two phenylimino groups instead of the carbon center and the two methylene groups at the 1-position and the 8- and 14-positions, respectively, of pentacyclohenicosanonaene, and its analogs have much attention as an emitter for OLEDs because they exhibit delayed fluorescence with high color purity.¹ To achieve high efficiency of OLEDs with the emitters, the molecular design that accelerates a reverse intersystem crossing (RISC) has been recently investigated. We have successfully synthesized an *O,O*-bridge-type triphenylborane (**1**), which is the 1-bora-8,14-dioxa-type analog of pentacyclohenicosanonaene. In this study, we investigated the acceleration of a rate constant of RISC by changing the substituents at the 3- and 19-positions.

Keywords : Triphenylborane, Planar triphenylborane, Boron-containing polycyclic π -conjugated compound, Delayed fluorescence, Fluorescence with high color purity

ペンタシクロヘニコサノナエン骨格の 1 位にホウ素原子, 8,14位にフェニルイミノ基を置換した *N,N*-架橋型トリフェニルボラン類は, 発光半値幅が狭い熱活性化型遅延蛍光 (TADF) を示すことから, 有機 EL の発光材料として注目されている¹. 近年では, デバイスの効率向上のために, 含 BN 骨格の伸長による $\Delta E(S_1-T_1)$ の縮小などにより, 逆項間交差の速度定数 (k_{RISC}) の高速化が検討されている. 当研究室では, ヘテロ元素を架橋基に有するプラナートリフェニルボラン類の合成とその機能開発に取り組んでいる². 本研究では, 8,14位にオキソ基を置換した *O,O*-架橋体について, 3,19-位の置換基変換による k_{RISC} の高速化について検討した. それぞれ OMe 基, OAc 基, OTf 基を導入した **1–3** について, PMMA 薄膜中における発光寿命測定を行ったところ, 明確な遅延蛍光が確認され, 電子吸引性基の導入により k_{RISC} を最大で約 16 倍高速化することに成功した.

- 1) Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama, *Nat. Photon.* **2019**, *13*, 678.
- 2) Y. Kitamoto, T. Hattori *et al.*, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 5852.

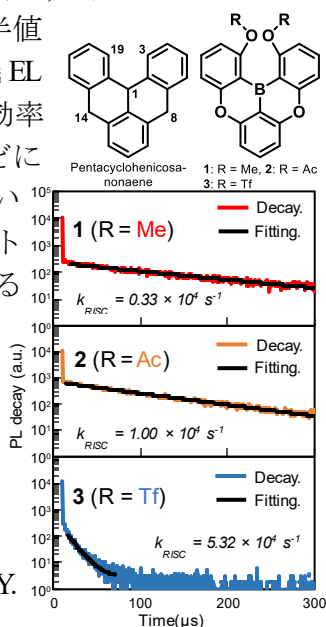


Figure 1 Transient decay spectra of **1–3** at 293 K in PMMA (3 wt% doped film)

逆項間交差速度に優れた深青色 MR-TADF 発光材料の設計

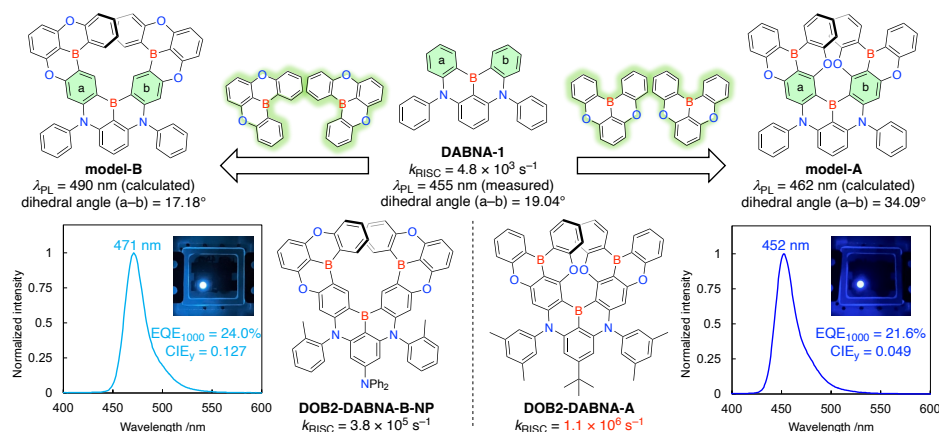
(京大院理¹・SK JNC JAPAN 株式会社²・関学大院理³・東洋大院理工⁴・JNC 株式会社⁵) ○越智 純毅¹・諫山 康平²・田中 恒次郎¹・山崎 雄暉³・小田 晋⁴・近藤 正一⁵・近藤 靖宏²・畠山 琢次¹

Design of Deep-Blue MR-TADF Emitters Showing Fast Reverse Intersystem Crossing
(¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²SK JNC Japan Co., Ltd., ³Graduate School of Science, Kwansei Gakuin University, ⁴Graduate School of Science and Engineering, Toyo University, ⁵JNC Co., Ltd.) ○Junki Ochi,¹ Kohei Isayama,² Kojiro Tanaka,¹ Yuki Yamasaki,³ Susumu Oda,⁴ Masakazu Kondo,⁵ Yasuhiro Kondo,² Takuji Hatakeyama¹

Fluorescent materials utilizing the multiple resonance (MR) effect are actively investigated for application in OLED devices, owing to their TADF property and a narrow emission band. However, the strategy for developing high-performance deep-blue emitters has not been established due to the difficulty in increasing the reverse intersystem crossing rate constant (k_{RISC}) while suppressing a red-shift in emission. In this research, we computationally evaluated some model compounds constructed by fusing multiple MR-TADF core units and discovered a desired framework **model-A**. Motivated by this prediction, we synthesized **DOB2-DABNA-A**, which simultaneously showed deep-blue emission and high k_{RISC} .

Keywords : Organoboron Compound; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Multiple Resonance Effect; Organic Light-Emitting Diode

多重共鳴 (MR) 効果を利用した発光材料は TADF 特性と狭小な発光帯を併せ持つことから、有機 EL 素子への応用が盛んに検討されている¹⁾。しかし、青色発光材料の開発においては、発光の長波長シフトを抑制しながら逆項間交差速度を向上させる必要があり、その設計指針が確立されていない。本研究では最初に、複数の MR-TADF コアを組み合わせたモデル分子を量子化学計算により評価し、長波長シフトを抑制しながら π 平面を拡張した骨格 **model-A** を見出した。実際に **model-A** の誘導体として **DOB2-DABNA-A** を合成したところ、優れた逆項間交差速度と深青色発光の両立に成功した。発表では、詳細な光学特性や異なるモデルとの比較についても報告する。



1) T. Hatakeyama *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **2024**, DOI: 10.1039/D3CS00837A.

含 BN 高次アセンの合成と TADF 特性

(京大院理¹⁾ ○片岡 宏太¹・越智 純毅¹・儘田 正史¹・畠山 琢次¹

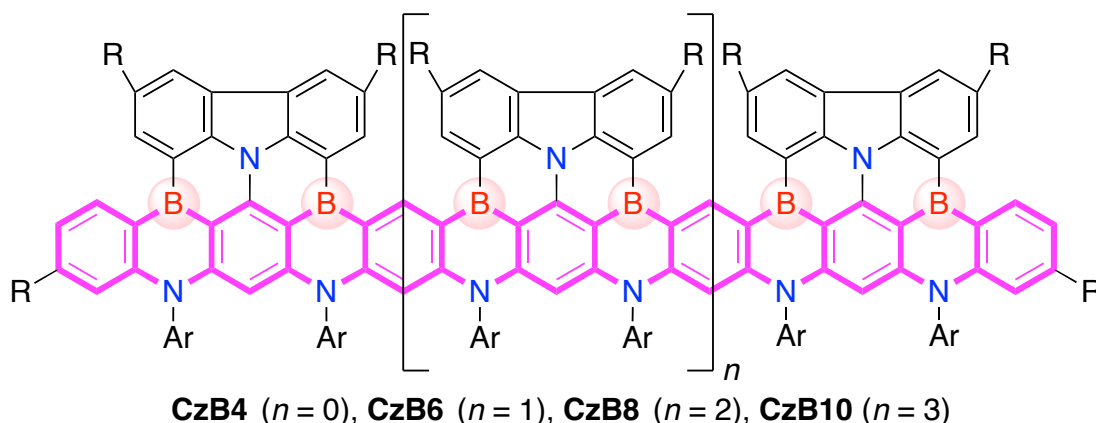
Synthesis and TADF properties of BN-embedded higher-order acenes

(¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○Kota Kataoka,¹ Junki Ochi,¹ Masashi Mamada,¹ Takuji Hatakeyama¹

Recently, thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have been attracting attention for organic light-emitting diode applications, because they enable 100% internal quantum efficiency without employing any precious metals. The TADF materials based on multiple resonance (MR) effect of boron and nitrogen atoms, so-called MR-TADF materials, exhibit excellent color purity and high photoluminescence quantum yield owing to small structural relaxation in the excited states and suppressed vibronic coupling between electronic transition and stretching vibrations. In our laboratory, green MR-TADF materials based on BN-embedded higher-order acenes (**CzB4**, **CzB6**, and **CzB8**) were developed. In this study, we successfully synthesized the laterally longest compound (**CzB10**) comprising the BN-embedded heneicosacene framework. The synthetic details and physical properties will be reported in this presentation.

Keywords : Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF); Multiple Resonance Effect; BN-Embedded Higher-Order Acenes

近年、有機 EL 素子材料として貴金属を用いずに理論上 100% の内部量子効率を可能とする熱活性化遅延蛍光 (TADF) が注目されている。その中でも、ホウ素と窒素の多重共鳴効果 (MR) を用いた MR-TADF 材料は、励起状態での構造緩和と伸縮振動との振電相互作用の抑制により、高い色純度と PL 量子収率を示す。当研究室では、含 BN 高次アセン構造を有する緑色 MR-TADF 材料 (**CzB4**, **CzB6**, **CzB8**) を開発した。今回、含 BN ヘンイコサセン骨格をもつ多環芳香族化合物 **CzB10** の合成に成功した。本発表では、その合成法の詳細と物性を報告する予定である。



1) Y. Sano, T. Shintani, M. Hayakawa, S. Oda, M. Kondo, T. Matsushita, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11504.