

アカデミックプログラム [A講演] | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 🏢 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-2am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：佐々木 陽一、大山 陽介

📌 日本語

9:00 ~ 9:10

[E1132-2am-01]

Tröger塩基で連結したアントラセン二量体を用いた光アップコンバージョン

○宮地 龍一¹、松井 康哲¹、大垣 拓也¹、池田 浩¹ (1. 阪公大)

📌 日本語

9:10 ~ 9:20

[E1132-2am-02]

フロー光化学反応へ向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン

○中川 さくら¹、松本 尚士¹、宇治 雅記¹、金森 主祥^{2,4}、中西 和樹^{2,3}、楊井 伸浩^{1,5} (1. 九州大学、2. 京都大学、3. 名古屋大学、4. JST PRESTO、5. JST CREST)

📌 日本語

9:20 ~ 9:30

[E1132-2am-03]

アズレンダイマーの高次励起状態ダイナミクス

○澤田 侑大¹、イリアス パパドポロス²、高田 亜美³、宮田 潔志³、恩田 健³、佐々木 陽一^{2,4}、君塚 信夫^{2,4} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大 CMS)

📌 日本語

9:30 ~ 9:40

[E1132-2am-04]

インドール誘導体によるキサンテン系色素光増感一重項酸素の生成抑制

○岡嶋 紀人¹、八木 幹雄²、菊地 あづさ² (1. 横浜国立大学理工学府、2. 横浜国立大学工学研究院)

📌 日本語

9:40 ~ 9:50

[E1132-2am-05]

コロール単量体及び二量体の合成と一重項酸素発生能

○善田 悠生¹、藤村 卓也¹、笹井 亮¹、池上 崇久¹ (1. 島根大学)

📌 日本語

9:50 ~ 10:00

[E1132-2am-06]

環中心にパラジウムイオンを導入したフタロシアニン金属錯体の合成と一重項酸素発生能

○乙原 翔大¹、藤村 卓也¹、笹井 亮¹、池上 崇久¹ (1. 国立大学法人島根大学)

10:00 ~ 10:10

休憩

📌 日本語

10:10 ~ 10:20

[E1132-2am-07]

インディゴ誘導体におけるエネルギー準位の精密制御とシングレットフィッシュン特性

○正岡 亜樹¹、Masis Sirim⁵、Ilias Papadopoulos²、高田 亜美³、宮田 潔志³、恩田 健³、佐々木 陽一^{2,4}、君塚 信夫^{2,4} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大院理、4. 九大CMS、5. マインツ大)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[E1132-2am-08]

異なる部位で連結させたペリレンジイミド連結体における高効率分子内一重項分裂

○大根田 璽¹、酒井 隼人¹、羽曾部 卓¹ (1. 慶大理工)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[E1132-2am-09]

一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性

○真保 遼子¹、酒井 隼人¹、羽曾部 卓¹ (1. 慶大理工)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[E1132-2am-10]

光エネルギーを駆動力とするアルデヒドとアルコールの縮合反応

○安藤 早春¹、田中 健太²、高村 浩由¹、門田 功¹ (1. 岡山大院自然、2. 岡山大基礎研)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[E1132-2am-11]

有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成

○水谷 明日香¹、田中 健太²、高村 浩由³、門田 功³ (1. 岡山大理、2. 岡山大基礎研、3. 岡山大院自然)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[E1132-2am-12]

ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

○石井 良誠¹、廣畑 智紀¹、佐藤 宏亮¹、大宮 寛久²、稲木 信介¹ (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[E1132-2am-13]

アミンとアントラセン間の光誘起電子移動を利用したCO₂検出が可能な蛍光性ナノゲルの創製○木村 友香¹、井福 雅也³、本田 竜太郎²、小野 利和³、星野 友³ (1. 九州大学工学部、2. JCCL、3. 九州大学大学院工学府)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[E1132-2am-14]

フェナジン系光増感剤により誘起されるルミノールの化学発光を利用した水分検出システムの構築

○伊田 悠人¹、大平 一輝¹、今任 景一¹、大山 陽介¹ (1. 広島大学)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[E1132-2am-15]

ICT-FRET型蛍光性水センサーの開発

○奥谷 恒亮¹、田尾 和喜¹、今任 景一¹、大山 陽介¹ (1. 広島大学)

Tröger 塩基で連結したアントラセン二量体を用いた 光アップコンバージョン

(阪公大院工) ○宮地 龍一・松井 康哲・大垣 拓也・池田 浩

Photon Upconversion Using Anthracene Dyad Linked by Tröger's Base (*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*) ○Ryoichi Miyachi, Yasunori Matsui, Takuya Ogaki, Hiroshi Ikeda

Photon upconversion (PUC) is a molecular technology that converts a low-energy light to a higher-energy light by triplet energy transfer and triplet-triplet annihilation (TTA) using an energy donor and acceptor. One idea to improve the efficiency of PUC is to link energy acceptors, which provides an increment the efficiency of TTA due to the long lifetime of the triplet state¹ and the concomitant occurrence of intra- and intermolecular TTA². In this work, we synthesized an anthracene (An) dyad possessing Tröger's base^{3,4} (TB), An-TB-An, and evaluated its photophysical properties and PUC behavior.

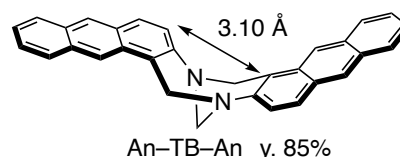
According to density functional theory (DFT) calculations, the dihedral angle between the two An parts in An-TB-An is 99.8° and the distance between the shortest benzene rings is 3.10 Å. From this geometry, an efficient TTA is expected. In fact, when a CH₂Cl₂ solution containing an energy donor, platinum octaethylporphyrin (Por), and An-TB-An was irradiated with 532-nm light to excite only Por, photoluminescence of An-TB-An was observed at *ca.* 450 nm.

Keywords: Triplet Lifetime; Energy Transfer; Triplet-Triplet Annihilation; Dexter Mechanism

光アップコンバージョン (PUC) とは、三重項エネルギー移動と三重項-三重項消滅 (TTA) を利用して低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する分子技術である。PUC の高効率化のための一案はエネルギーアクセプターを連結することで、三重項状態の長寿命化¹と分子内/分子間 TTA の併発²が起こり、TTA の効率化が期待できる。そこで本研究では、アクセプターである2つのアントラセン (An) を Tröger 塩基^{3,4} (TB) で連結した An-TB-An (Fig. 1) に着目し、その PUC 特性を調査した。

密度汎関数理論 (DFT) 計算によれば、An-TB-An の2つの An 部の2面角は 99.8°, 最短のベンゼン環炭素間の距離は 3.10 Å と非常に近く、効率のよい TTA が期待された。実際、エネルギードナーである白金オクタエチルポルフィリン (Por) と An-TB-An を含む CH₂Cl₂ 溶液に 532 nm 光を照射して Por だけを励起すると、450 nm 付近に An-TB-An の PUC 発光 (参考: Fig. 2, An-TB-An のフォトルミネッセンス) が観測された。

1. Kanoh, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 4831–4837.
2. Tykwinski, R. M.; Guldi, D. M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18260–18275.
3. Tröger, J. *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 225–245.
4. Diaio, Z.-J.; Sun, L.-B. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301739.



Scheme 1. Synthesize of An-TB-An.

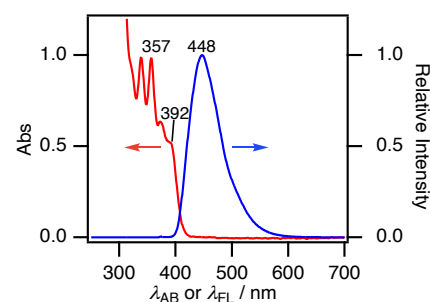


Fig. 1. UV-Vis absorption (red) and PL (blue) spectra of An-TB-An in CH₂Cl₂ (1.0 × 10⁻⁴ M, λ_{EX} = 373 nm).

フロー光化学反応に向けた多孔性高分子モノリス中でのフォトン・アップコンバージョン

(九大工¹・九大院工²・京大院理³・名大 IMaSS⁴・京大 iCeMS⁵・JST PRESTO⁶・JST CREST⁷) ○中川 さくら¹・松本 尚士²・宇治 雅記²・金森 主祥^{3,6}・中西 和樹^{4,5}・楊井 伸浩^{2,7}

Photon upconverting porous polymer monoliths for flow photochemistry (¹*Sch. Eng., Kyushu Univ.*, ²*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, ³*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.*, ⁴*IMaSS, Nagoya Univ.*, ⁵*iCeMS, Kyoto Univ.*, ⁶*PRESTO, JST*, ⁷*CREST, JST*) ○Sakura Nakagawa¹, Naoto Matsumoto², Masanori Uji², Kazuyoshi Kanamori^{3,6}, Kazuki Nakanishi^{4,5}, Nobuhiro Yanai^{2,7}

Ultraviolet (UV) light is useful in driving various photochemical reactions. However, it is impractical due to the limited UV light sources and the low UV transmittance of reaction vessels. As an alternative route, triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) is one of the methods to generate UV light from visible light,¹⁾ but photoreactions using UC from visible to UV light have only been reported in solution systems. Here, we report on the development of solid-state porous polymer monoliths that exhibit TTA-UC from visible to UV light for application to flow photochemical reactions. The monolith is a porous material with μm -scale co-continuous structures, enabling the use of flow systems. It was synthesized by polymerizing styrene dissolving a ketocoumarin derivative (donor) and a naphthalene derivative (acceptor)²⁾ (Fig. 1). UC emission in the UV region was observed when 445 nm CW laser was irradiated to the monoliths. Reactions requiring UV light are expected to be driven by visible light.

Keywords : Photon upconversion; Triplet-triplet annihilation; Monoliths; Polymer

紫外光は幅広い光化学反応の駆動に有用であるが、光源の効率や反応容器の紫外光透過率の低さにより利用が困難である。一方、三重項-三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC) は、可視光を紫外光に変換する方法の一つであり、新たな紫外光生成法として注目を集めている¹⁾。しかし可視光から紫外光への TTA-UC を用いた光反応は溶液系でしか報告されておらず、連続した光反応の達成に向け固体材料の開発が望まれてきた。そこで本研究では、可視光から紫外光への TTA-UC を示す多孔質モノリス材料の開発と光反応への応用に着目した。ドナーとしてケトクマリン誘導体、アクセプターとしてナフタレン誘導体²⁾をモノマーに溶解させて重合し、 μm スケールの共連続構造を有する多孔質ポリマーモノリスを作製した (Fig. 1)。モノリスに 445 nm の CW レーザーを照射すると紫外域に UC 発光が確認された。これにより、紫外光を必要とする光反応が可視光照射で駆動可能となることが期待される。

1) M. Uji, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202301506.

2) M. Uji, et al., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4558-4562.

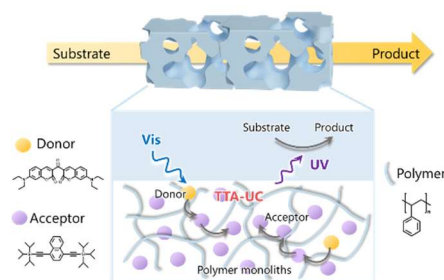


Fig. 1 Schematic diagram of polymer monoliths for flow chemistry.

アズレンダイマーの高次励起状態ダイナミクス

(九大工¹・九大院工²・九大院理³・九大 CMS⁴) ○澤田 侑大¹・Ilias Papadopoulos²・高田 亜美³・宮田 潔志³・恩田 健³・佐々木 陽一^{2,4}・君塚 信夫^{2,4}
 Excited-state dynamics of azulene dimers (¹Fac. Eng., Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., ⁴CMS, Kyushu Univ.) ○Yuta Sawada¹・Ilias Papadopoulos²・Ami Takada³・Kiyoshi Miyata³・Ken Onda³・Yoichi Sasaki^{2,4}・Nobuo Kimizuka^{2,4}

Azulene, an isomer of naphthalene, has been widely known as a molecule showing fluorescence from a higher-lying excited state called anti-Kasha fluorescence. So far, various azulene derivatives have been developed for applications such as organic field electronic transistors and solar cells. However, the excited-state dynamics of azulene in assemblies/conjugates have yet to be understood in detail. In this work, we designed and synthesized an azulene dimer with a xanthene linker, and the excited-state dynamics were investigated based on ultrafast spectroscopy.

The anti-Kasha fluorescence of the azulene dimer was very weak compared to the azulene, and the transient absorption of the dimer decayed rapidly on the pico-second timescale. These results indicate the existence of fast relaxation processes due to the dimer structure. In the presentation, we will discuss the possible decay processes with the results of DFT calculations.

Keywords : Excited-state dynamics; Azulene; Dimer; Higher-lying excited states; Transient absorption spectroscopy

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、高次励起状態からの anti-Kasha けい光を示すことが知られている。これまでに、有機トランジスタや太陽電池などへの応用に向けて様々なアズレン誘導体の開発が進められてきた¹⁾。しかし、複数のアズレン分子が集合あるいは連結した系において励起状態ダイナミクスを制御することは、その重要性にもかかわらず未開拓である。本研究では、キサントレンを架橋構造に持つアズレンダイマー **1** を新たに分子設計・合成し、超高速分光に基づく励起状態ダイナミクスの解明を試みた。

合成したダイマー **1** の高次励起状態からの発光はアズレンのそれに比べて著しく弱かった。また、過渡吸収スペクトルからピコ秒スケールの緩和が確認され、ダイマー化に由来する高速な緩和過程の存在が示唆された。当日は緩和過程について量子化学計算の結果と合わせて議論を行う予定である。

1) H. Xin, B. Hou, X. Gao, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54, 1737–1753.

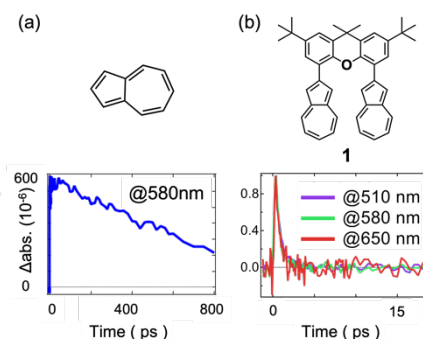


Fig.1 Dynamics of transient absorption signal of (a) azulene and (b) azulene dimer **1** with xanthene linker

インドール誘導体によるキサンテン系色素光増感一重項酸素の生成抑制

(¹横浜国大院理工) ○岡嶋 紀人¹・八木 幹雄¹・菊地 あづさ¹

Suppression of Xanthene Dye-Photosensitized Singlet Oxygen Generation by Indole Derivatives (¹*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*)

○Norito Okajima,¹ Mikio Yagi,¹ Azusa Kikuchi¹

Xanthene dyes are commonly used as dyestuffs in the food, cosmetics, and textile industries. Xanthe dyes are efficient singlet oxygen photosensitizers. To prevent the deleterious effects of singlet oxygen on health, quenching of singlet oxygen by various substances has been reported. Singlet oxygen shows a characteristic phosphorescence band at 1274 nm. In this study, we have studied the suppression of xanthene dye-sensitized singlet oxygen generation by indole derivatives through the measurements of time-resolved near IR phosphorescence in phosphate buffer solutions at pH 7.4. Xanthene dyes studied were eosin Y, phloxine B, and rose bengal.

Keywords: Xanthene dye; Indole; Singlet oxygen

キサンテン系色素は、食品、化粧品および繊維産業において染料として広く使用されている¹⁾。キサンテン系色素は光増感分子として作用し、効率よく一重項酸素を生成する^{2,3)}。一重項酸素は健康に悪影響を及ぼすため、種々の化合物が一重項酸素消光分子として報告されている⁴⁾。一重項酸素は 1274 nm に特異的な微弱りん光を発する。本研究では、パルスレーザー励起による時間分解近赤外発光測定を行い、キサンテン系色素光増感一重項酸素生成がインドール(Ind)誘導体により抑制されることを明らかにした。使用したキサンテン系色素はエオシン Y(EoY)、フロキシシン B(PhB) およびローズベンガル(RB)、インドール誘導体は 5 位のアミノ(5-AI)、シアノ(5-CI)、ヒドロキシ(5-HI)、ニトロ(5-NI)およびメチル(5-MI)置換体である。一重項酸素の生成抑制機構を明らかにするために、過渡吸収測定を行った。

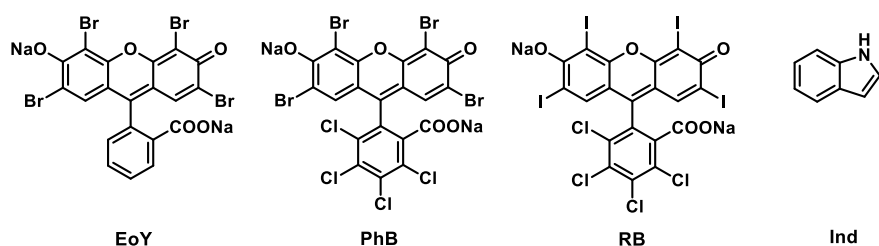


Figure 1. Molecular structures of xanthene dyes and indole.

- 1) H. Kato, K. Komagoe, Y. Nakanishi, T. Inoue, T. Katsu, *Photochem. Photobiol.* **2012**, 88, 423.
- 2) D. C. Neckers, O. M. Valdes-Aguilera, *Adv. Photochem.* **1993**, 18, 315.
- 3) J. R. Kim, S. Michielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 42114.
- 4) F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 663.

コロール単量体及び二量体の合成と一重項酸素発生能

(島根大院自然¹) ○善田 悠生¹・藤村 卓也¹・笹井 亮¹・池上 崇久¹

Synthesis and Singlet Oxygen Generation Ability of Corrole Monomers and Dimers (¹*Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Shimane University.*) ○Yuki Zenta,¹ Takuya Fujimura,¹ Ryo Sasai¹, Takahisa Ikeue¹

In recent years, various porphyrinoids have been used in the field of photodynamic therapy (PDT). Corrole, one of the porphyrinoids, is expected to be used as a photosensitizer in photodynamic therapy because it is known to generate singlet oxygen by photoirradiation. In this experiment, monomers and dimers of corrole were synthesized and their spectroscopic properties were examined. In this presentation, singlet oxygen generation ability by photolysis reaction was examined, and it is also reported.

Keywords : corrole; photodynamic therapy; singlet oxygen; water solubility

コロールは、19 個の炭素原子と 4 個の窒素原子からなる芳香族化合物である。コロールは生体内で代謝活動における補酵素としてビタミン B₁₂ の構成要素の一つであるシアノコバラミンの中心骨格に類似した構造を持つ。また、光照射による一重項酸素が生成されることが知られているため、光線力学的治療の光増感剤としての応用が期待されている。

そこで、本研究では、コロール単量体及び二量体の合成を行った。また、約 60 % が水を主成分とする「体液」である生体内に応用する。そこで我々は、図 1 に示すようなコロール環の meso-位に水溶性置換基を導入することで水溶性化を行った。

図 2 に、水溶性コロール単量体及び二量体の PBS 中における吸収スペクトルを示す。水溶性コロール単量体では、Soret-band が 416 nm に、Q-band が 577 nm, 609 nm に観測された。一方、水溶性コロール二量体では、Soret-band が 398 nm に、Q-band が 720 nm に観測され、Q-band が長波長シフトした。また、単量体と二量体はいずれも PBS 中で会合体を形成しないことを確認した。

本発表では、コロール単量体、二量体における一重項酸素発生能についても報告する。

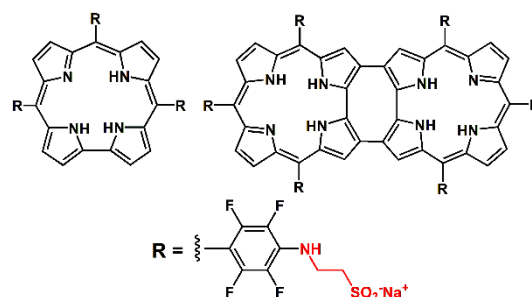


図 1. 水溶性コロール単量体及び二量体

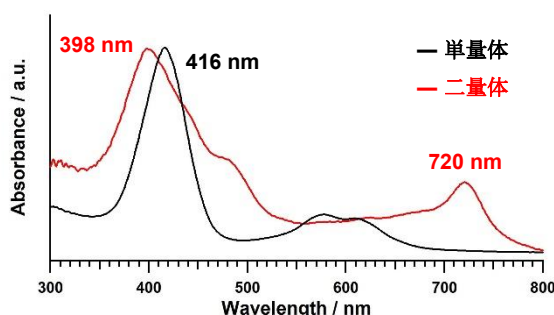


図 2. 水溶性コロール単量体及び二量体の吸収スペクトル (PBS 中)

環中心にパラジウムイオンを導入したフタロシアニン金属錯体の合成と一重項酸素発生能

(島根大院自然¹) ○乙原 翔大¹・竹下 敬斗¹・藤村 卓也¹・笹井 亮¹・池上 崇久¹
 Singlet Oxygen Generating Ability of Phthalocyanine Metal Complexes with Palladium Ions
 at the Ring Center (¹Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Shimane Univ.) ○Shota Otohara¹, Hiroto
 Tkeshita¹, Takuya Fujimura¹, Ryo Sasai¹, Takahisa Ikeue¹

Phthalocyanine metal complexes produce $^1\text{O}_2$ by light irradiation and are expected to be used as photosensitizers in photodynamic therapy. A phthalocyanine metal complex was synthesized by introducing a palladium ion into the center of the phthalocyanine ring and inserting eight water-soluble substituents around the ring. In this report, singlet oxygen generation ability by photolysis reaction is reported.

Keywords : *phthalocyanine; photodynamic therapy; singlet oxygen; water solubility*

フタロシアニン金属錯体は、金属イオンが環中心に挿入された平面型錯体であり、広がった π 共役系由来の化学的安定性や特徴的な吸収帯を生体透過率の高い近赤外領域に有している。また、光照射による $^1\text{O}_2$ が生成されることが知られており、光線力学的治療(PDT)の光増感剤としての応用が期待されている。しかし、フタロシアニンは水系溶媒中での環同士の相互作用による会合形成により、蛍光が自己消光し、光増感剤としての機能が失われるといった課題もある。本研究では、図 1 に示すフタロシアニン環の中心にパラジウムイオンを導入した水溶性フタロシアニン金属錯体を合成することにより、光増感剤への応用を目的とした。

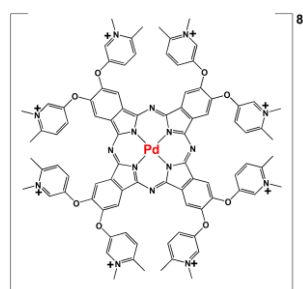


図 1. フタロシアニン金属錯体(PdPc)

本実験では、図 1 に示すフタロシアニン環の周辺に 8 つのカチオン性置換基を導入し、中心金属にパラジウムを挿入した水溶性フタロシアニン金属錯体(PdPc)を合成した。図 2 には DMSO 中でのカチオン性パラジウムフタロシアニンの吸収スペクトルを示している。ピークとして PdPc は 661 nm, 596 nm を示した。また、DPBF による光分解反応も行い、一重項酸素発生能も確認したため、併せて報告する。

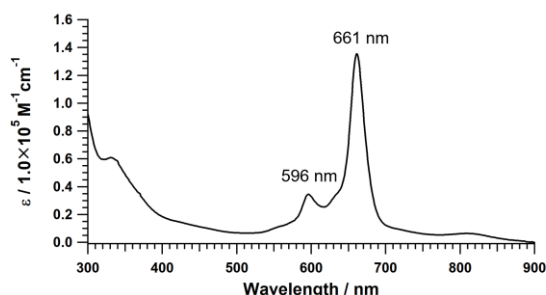


図 2. PdPc における DMSO 中の吸収スペクトル

インディゴ誘導体におけるエネルギー準位の精密制御とシングレットフィッション特性

(九大工¹・九大院工²・九大院理³・九大 CMS⁴・マインツ大⁵) ○正岡 亜樹¹・Sipim Masis Marcel⁵・Ilias Papadopoulos²・高田 亜美³・宮田 潔志³・恩田 健³・佐々木 陽一^{2,4}・君塚 信夫^{2,4}

Controlled energy landscape of indigo derivatives and their singlet fission characteristics (¹ Fac. Eng., Kyushu Univ., ² Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³ Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., ⁴ CMS, Kyushu Univ., ⁵ JGU) ○Aki Masaoka¹, Sipim Masis Marcel⁵, Ilias Papadopoulos², Ami Takada³, Kiyoshi Miyata³, Ken Onda³, Yoichi Sasaki^{2,4}, Nobuo Kimizuka^{2,4}

Singlet fission (SF) is a multiple exciton generation process that produces two triplet excitons from a singlet exciton that occurs in certain organic molecular assemblies. Although SF has attracted much attention in recent years as a strategy to double the efficiency of photovoltaics and photocatalysis, its practical application has not progressed much due to the limited selection of molecules with suitable energy levels ($E(S_1) > 2E(T_1)$). In this study, we evaluated the SF properties of *N,N'*-disubstituted indigo compounds which can be easily synthesized from indigo in a maximum of two steps and whose energy levels can be precisely controlled by substituents. In this presentation, we will report magnetic field-dependent photoluminescence and transient absorption spectra of *N,N'*-disubstituted indigo compounds with different energy levels designed based on quantum chemical calculations.

Keywords : Singlet Fission; Indigo; Magnetic field effect; Transient absorption spectroscopy

特定の有機分子集合体で生じるシングレットフィッション (SF) は、1 つの一重項励起子から 2 つの三重項励起子を生成する光物理過程であり、太陽光発電や光触媒の効率を倍増させる戦略として近年注目を集めている¹⁾。これまで、SF はアセン誘導体を中心に研究が進められてきたが、適切な一重項・三重項のエネルギー準位 ($E(S_1) > 2E(T_1)$) を持つ分子が少なく、またその光安定性が低いことが課題となり、展開を阻んでいる。

そこで、本研究では固体状態での効率的な SF が期待できる新たな化合物群として、*N,N'*-置換インディゴ誘導体に着目し、その SF 特性を評価した (Fig. 1)。 *N,N'*-置換インディゴ誘導体は、インディゴから最大 2 ステップで簡単に合成することができ、置換基によるエネルギー準位の制御が可能であるという点で有用である。

講演では、量子化学計算に基づき設計した数種類の *N,N'*-置換インディゴ誘導体について、磁場依存発光強度測定および過渡吸収測定の結果を中心に報告する予定である。

1) M. B. Smith et al., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 11, 6891–6936.

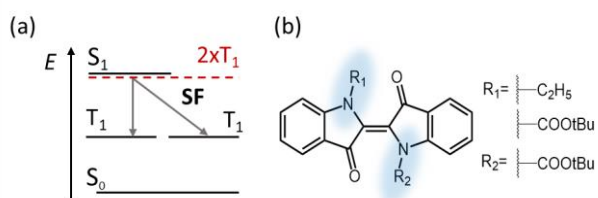


Fig. 1 (a) Energy diagram of singlet fission.
(b) Chemical structures of *N,N'*-disubstituted indigo compounds.

異なる部位で連結させたペリレンジイミド連結体における高効率分子内一重項分裂

(慶大理工) ○大根田 璽・酒井 隼人・羽曾部 卓

High-Yield Intramolecular Singlet Fission in Headland-to-Bay-Linked Perylenediimide Assemblies (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Takumi Oneda, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Although perylenediimide (PDI) satisfies the energy matching conditions between excited singlet and triplet states for occurrence of singlet fission (SF), research examples of Intramolecular SF (ISF) using PDI dimers are quite limited because of the occurrence of excimer and symmetry-breaking charge separation in most systems. This suggests that appropriate structural control between two neighboring chromophores is required for efficient ISF. In contrast to conventional PDI dimers bridged at the same linkage positions, we newly synthesized headland-to-bay-linked PDI dimers to achieve the efficient ISF.

Keywords : Perylenediimide; Singlet Fission; Photophysical Property

ペリレンジイミド (PDI) は、高い可視吸収能を有する n 型有機半導体材料として知られており、PDI 骨格の三種類の置換部位への置換基導入に伴う物性制御が期待できる。PDI の分子集合体における光機能化の例として、近接二分子間で一光子吸収から二つの三重項励起子を生成する一重項分裂 (SF) が挙げられる。SF 発現のための分子設計として共有結合によって連結した二量体が広く研究されており、主にアセン分子で多くの報告例がある¹⁾。しかしながら、PDI 二量体における SF の報告例は極めて限られており、このことから PDI での高効率な SF 発現には色素間の構造制御が不可欠といえる。本研究では、PDI 二量体での分子内 SF 発現を目指し、従来の PDI 二量体で報告されていた同じ部位での連結ではなく、Fig. 1 のように、ヘッドランド(h) 位とベイ(b) 位との連結を組み合わせた PDI 二量体を合成し、分光特性評価を行った。その結果、 m - b , h -(PDI)₂ では高効率な分子内 SF の進行が確認された。

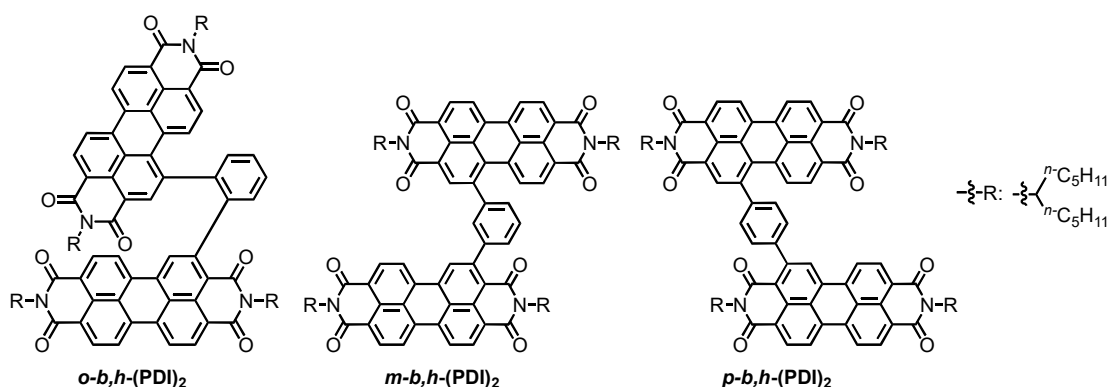


Fig. 1 本研究で用いた化合物

- 1) Hasobe, T. et al. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 390.
- 2) Horinouchi, H.; Sakai, H.; Hasobe, T. et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9631.

一重項分裂の発現をめざしたペリレン二量体の合成と光物性評価

(慶大理工) ○真保 遼子・酒井 隼人・羽曾部 卓

Syntheses and Photophysical Properties of Perylene Dimers for Singlet Fission (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ryoko Shimbo, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Singlet Fission (SF) is a multi-exciton generation process that produces two individual triplet excitons from one-photon absorption in two nearby chromophores. SF has been widely studied using acenes, whereas one of the serious problems is the extremely weak reduction properties of the triplet excited states due to the small excitation energies. In contrast, perylene has the relatively higher excitation energies and the stronger reduction properties of the triplet excited states. In this study, we synthesized a series of cofacial perylene dimers through xanthene linker with different electronic coupling between chromophores for occurrence of intramolecular SF and evaluated the photophysical properties.

Keywords : Singlet Fission; Perylene

一重項分裂 (Singlet Fission) とは、最低一重項励起状態 (S_1) の分子が近接する基底状態の分子と相互作用し、二つの最低三重項励起状態 (T_1) が生成する多励起子生成過程である¹⁾。SF 発現のエネルギー条件として、 S_1 のエネルギーが T_1 のエネルギーの 2 倍以上であることが挙げられる。複数のベンゼン環が直線状に縮環したアセン系分子はエネルギー条件をよく満たし、高効率な SF の発現が多数報告されている。しかしながら、縮環数の増加に伴って T_1 のエネルギーは低下し、その後の化学反応への利用が困難になる。一方、ベンゼン環が非直線状に縮環したペリレンはアセン系分子よりも高い T_1 のエネルギーを有し、 T_1 における還元力も高い。SF 発現に必須の S_1 と T_1 のエネルギー条件をおおむね満たすものの、競合するエキシマーの発現によって一重項分裂の報告例は数例に限られ、その収率も極めて低い²⁾。

そこで、本研究ではペリレン同士が向かい合う配向が可能なリンカーとして複数の候補を挙げ、まずはキサントゲンをリンカーとする二量体の合成に取り組んだ (Fig. 1)。スペーサー長を変化させることでペリレン間の相互作用を系統的な制御が期待される。現在、 $n=0,1$ の合成が完了し、スペーサーの長さが異なる二量体の合成を進めたのち、励起状態評価を行う予定である。

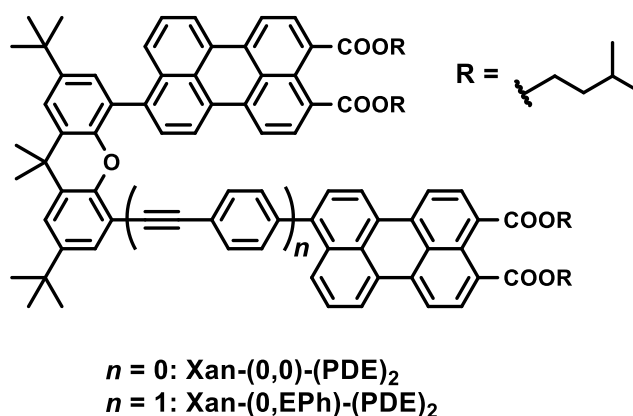


Fig. 1 本研究で合成済みの化合物構造

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

2) Korovina, N. V.; Chang, C. H.; Johnson, J. C. *Nat. Chem.* **2020**, 12, 391.

光エネルギーを駆動力とするアルデヒドとアルコールの縮合反応

(岡山大学院自然¹・岡山大基礎研²) ○安藤早春¹・田中健太²・高村浩由¹・門田功¹
Light-induced condensation reactions of aldehydes with alcohols (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*, ²*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*) ○ Haru Ando,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura,¹ Isao Kadota¹

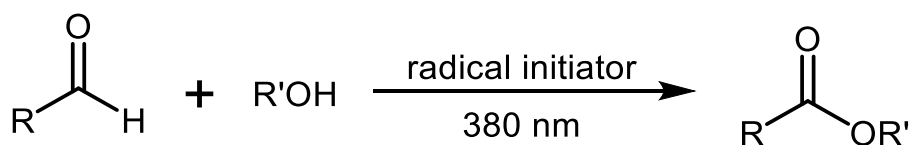
Esters and lactones are important structural motifs found in a wide range of natural products and biologically active compounds. The conventional esterification mainly focuses on the use of carboxylic acids as a substrate in the presence of condensation reagents, whereas it needs to use the quantitative condensation reagents and synthesize carboxylic acids from the corresponding alcohols via 2 steps oxidation process.

We have developed light-induced various organic synthesis reactions. Based on above, herein, we report the light-induced condensation reaction of aldehyde with alcohol. When we carried out the reaction of aldehydes with alcohols in the presence of radical initiator under light irradiation, the desired esters were obtained in good yields. It was found that the reaction can be applied to not only aromatic aldehydes but also aliphatic aldehydes.

Keywords : Condensation; Aldehyde; Light; Ester; Lactone

エステルやラク톤を有する天然物は数多く存在し、その興味深い生理活性から全合成が精力的に研究されている。これまでのエステル化反応は主にカルボン酸及びアルコールに対して縮合剤を利用した手法が開発されてきたが、通常カルボン酸は対応するアルコールの2段階酸化により誘導する必要があることや、化学両論量の縮合剤を用いる必要があるといった課題点があった。¹⁾

当研究室ではこれまでに光エネルギーを利用した様々な合成反応の開発に成功している。²⁾このような背景から、本研究では可視光を駆動力としたアルデヒドとアルコールの縮合反応を開発することを目的とした。その結果、アルデヒドおよびアルコールに対してラジカル開始剤存在下、380nmの光を照射することで、対応するエステルを合成することに成功した。本反応は、芳香族アルデヒドのみならず脂肪族アルデヒドにおいても適応可能であることが分かった。



- 1) a) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem Int, Ed. Engl.* **1978**, 17, 522-524. b) Shiina, I.; Kubota, M.; Ibuka, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7535.
- 2) a) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, *In press*. b) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K.; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 3319.

有機フォトレドックス触媒を用いた[2+2]環化付加反応によるハロシクロブタンの合成

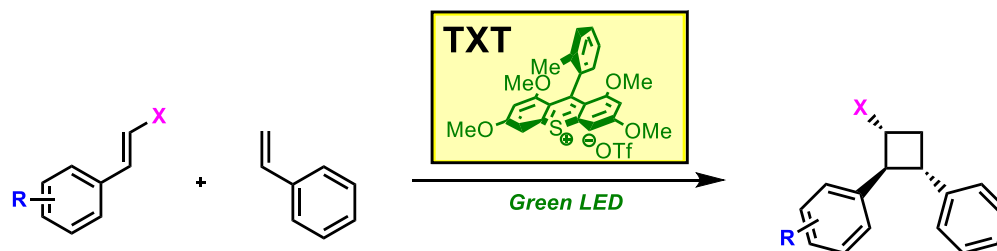
(岡山大理¹・岡山大基礎研²・岡山大院自然³) ○水谷 明日香¹・田中 健太²・高村 浩由³・門田 功³

Organophotoredox Catalyzed [2+2] Cycloadditions for the Synthesis of Halocyclobutanes (¹*School of Science, Okayama University*, ²*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*, ³*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Asuka Mizutani,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura,³ Isao Kadota³

Cyclobutane is an important chemical structure found in various natural products and bioactive compounds. Due to the utility of cyclobutanes, a number of transition metal catalyzed synthetic reactions have been developed. More recently, Liu and co-author reported the [2+2] cycloadditions of vinylboronate esters for the synthesis of boron containing cyclobutanes, which can convert to various functional groups. Meanwhile, we have developed the design and synthesis of thioxanthylum organophotoredox catalyst (TXT), which can be activated by green-light irradiation. Based on the above, herein, we report organophotoredox catalyzed [2+2] cycloadditions for the synthesis of halocyclobutanes.

Keywords : Photoredox catalyst; [2+2] cycloaddition; Halocyclobutane; Visible light

シクロブタンは様々な天然物や生理活性物質に含まれる重要な化学構造である。シクロブタンを合成する代表的な手法の一つとして、可視光を光源とすることのできるフォトレドックス触媒反応がある。これまでに報告された反応では、主に遷移金属触媒を用いた[2+2]環化付加反応であった。最近では、ビニルボロン酸エステルの[2+2]環化付加反応により、官能基変換が容易なホウ素を有するシクロブタンの合成が報告されている。¹⁾ 当研究室ではこれまでに緑色光を光源とすることができる有機フォトレドックス触媒(TXT)の開発に成功している。²⁾ このような背景から、本研究ではTXT触媒を利用したハロスチレンの[2+2]環化付加反応により、官能基変換が容易なハロゲン原子が置換したシクロブタンの合成を目的とし研究を行った。



- 1) Liu, Y.; Ni, D.; Stevenon, B. G.; Tripathy, V.; Braley, S. E.; Raghavachari, K.; Swierk, J. R.; Brown, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200725.
- 2) a) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, *In Press*. b) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K.; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 3319.

ホウ素錯体を担持した高分子の光励起によるアルキルラジカルの生成とその応用

(東工大物質理工¹・京大化研²) ○石井 良誠¹・廣畑 智紀¹・佐藤 宏亮¹・大宮 寛久²・稲木 信介¹

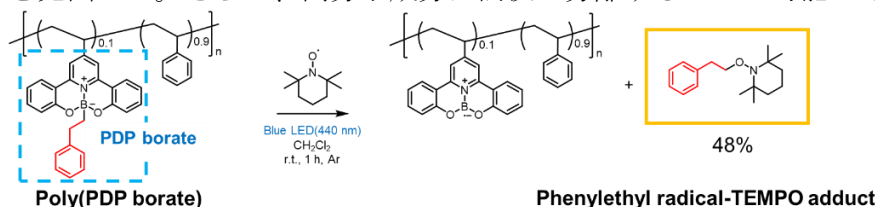
Generation of alkyl radicals by photo-excitation of boron complex-supported polymers and their applications (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Ryosei Ishii¹, Tomoki Hirohata¹, Kosuke Sato¹, Hirohisa Ohmiya², Shinsuke Inagi¹

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) boron-ate complexes are readily excited by blue light irradiation to undergo carbon-boron bond cleavage, resulting in the generation of alkyl radicals. Although this method can easily generate alkyl radicals useful for organic synthesis under mild conditions, it has the disadvantages that purification after complex formation is complicated and that by-products having a PDP skeleton are generated after alkyl radical generation. In this study, we aimed to simplify the isolation and purification steps by designing polymer-supported PDP boron-ate complexes. When a polymer with PDP in the side chain was irradiated with 440 nm blue light in dichloromethane in the presence of the radical scavenger (TEMPO), a phenylethyl radical-TEMPO adduct was obtained with a yield of 48%. It was found that the synthesized polymer could act as an alkyl radical source. Furthermore, the polymer components could be easily separated after the reaction.

Keywords : Photo-responsive polymer, Boron complex, Generation of radicals, Photo excitation

2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) ホウ素アート錯体は、可視光照射によって励起され、炭素-ホウ素結合の開裂を伴いアルキルラジカルを与える¹⁾。本手法は、温和な条件下で有機合成に有用なアルキルラジカルを容易に生成できる反面、錯体形成後の精製が煩雑である点や、アルキルラジカル生成後に PDP 骨格を有する副生成物が生じるなどの課題を有する。本研究では、PDP ホウ素アート錯体を高分子化することによって工程ごとの単離精製操作の簡略化を目的とした。

側鎖に PDP ホウ素アート錯体を有する高分子 Poly(PDP borate)を合成し、ラジカル捕捉剤である TEMPO 存在下、ジクロロメタン中で 440 nm の可視光を照射したところ、48%収率でフェニルエチルラジカル-TEMPO 付加体が得られた。つまり、高分子に担持した PDP ホウ素錯体部位が、アルキルラジカル源として合成化学的に利用できることを見出した。さらに、高分子成分は簡便に分離することが可能であった。



1) (a) H. Ohmiya, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9938–9943. (b) H. Ohmiya, *et al.*, *Org. Lett.*, **2021**, 23, 5865–5870.

アミンとアントラセン間の光誘起電子移動を利用した CO₂ 検出が可能な蛍光性ナノゲルの創製

(九大工¹、JCCL²、九大院工³) ○木村 友香¹・井福 雅也³・本田 竜太郎²、小野 利和³、星野 友³

Creation of fluorescent nanogels capable of CO₂ detection by photo-induced electron transfer of amines and anthracene (¹*School of Engineering, Kyushu University*, ²*JCCL*, ³*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Tomoka Kimura,¹ Masaya Ifuku³, Ryutaro Honda², Toshikazu Ono³, Yu Hoshino³

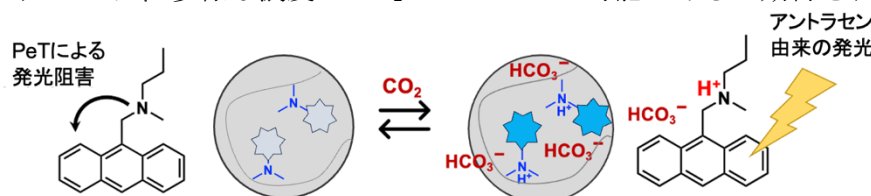
In recent years, exploration of CO₂ sensing materials is in high demand because of the efforts to realize decarbonized society. In the field of CO₂ concentration visualization, optical sensors based on functional dyes have been studied extensively. However, optical sensing of limited CO₂ concentration range is difficult and impractical, so it needs to be improved.

In this study, anthracene-amine moiety was incorporated into the PNIPAm-based amine-containing nanogels, which are known as CO₂ absorption materials, to realize a photo-induced electron transfer (PeT)-based fluorescent nanogel that visualizes the presence of CO₂. The p*K*_a of the amine moiety could be changed by controlling the micro-environment around the amine site by changing the polymerization conditions, and the concentration range that responds to CO₂ could be changed. This result shows that the p*K*_a of amines in nanoparticles can be optimized by polymerization conditions, and that higher-resolution sensors can be expected in terms of CO₂ sensing in the limited concentration range.

Keywords : nanogel, carbon dioxide, photo-induced electron transfer, anthracene, sensor

脱炭素社会に向けた取り組みが強化されている現代において CO₂ センシング材料の探究は需要が高い。CO₂ 濃度の可視化においては機能性色素を用いた発光センシング材料の研究が盛んである。しかし、この分野において局所的な CO₂ 濃度に対する発光センシングは難しく実用的でないことから改善の余地がある。

本研究では、CO₂ 吸収材料として知られる PNIPAm 骨格を含むアミン含有ナノゲルの先行研究に対し、アントラセンとアミンを同時に組みこんだ蛍光性ナノゲルの合成を行った。アミン部位が CO₂ に由来する重炭酸イオンによりプロトン化されることで、光誘起電子移動(PeT)が抑制され、アントラセンの発光が増大する。重合条件の変化によりアミン周辺の局所環境制御によってアミンの p*K*_a を調整可能であり、CO₂ に応答する濃度域の変更を達成することができた。本成果の探求により、多様な濃度の CO₂ センシングが可能であると期待される。



This study is supported by MEXT Program: Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694.

フェナジン系光増感剤により誘起されるルミノールの化学発光を利用した水分検出システムの構築

(広大工¹・広大院先進理工²) ○伊田 悠人¹・大平 一輝²・今任 景一²・大山 陽介²
Development of Water Detection System Using Chemiluminescence of Luminol Induced by Phenazine-Based Photosensitizers (¹*School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Yuto Ida,¹ Kazuki Ohira,² Keiichi Imato,² Yousuke Ooyama²

Rapid detection system of diverse chemical species is required in various aspects of human life. Detecting and quantifying water in samples are particularly important for hygiene and product quality control. The Karl Fischer method is well known as a typical water detection method. While this method has advantages of high accuracy and a wide measurement range of 0.0001-100 wt%, it has disadvantages of time-consuming and labor-intensive measurement and of not being materializable. In this study, we aim to develop a water detection system using chemiluminescence of luminol induced by a phenazine-based photosensitizer as a new method to detect water easily and quickly.

We have succeeded in inducing chemiluminescence of luminol in basic aqueous solutions using a phenazine-based photosensitizer. Indeed, photoexcitation of photosensitizer by light irradiation at 509 nm resulted in chemiluminescence of luminol with a maximum at ca. 440 nm. It was suggested that the chemiluminescence was observed due to the reaction of luminol with singlet oxygen generated by the light-excited photosensitizer. In this presentation, we report on the chemiluminescence properties of luminol with phenazine-based photosensitizers in response to water.

Keywords : *Chemiluminescence; Photosensitizer; Water Detection; Singlet Oxygen; Luminol*

人間生活の様々な場面で多様な化学種の迅速な検出が求められている。特に試料中の水分を検出・定量化する技術は、衛生管理や製品の品質管理をするうえで重要である。代表的な水分検出法として Karl Fischer 法がある。Karl Fischer 法には高精度で測定範囲が 0.0001-100 wt%と広いという利点がある一方で、測定に時間と手間がかかり、単なる分析手法であることから材料化できない欠点がある。本研究では、簡便かつ迅速に水分を検出する新たな手法として、フェナジン系光増感剤によるルミノールの化学発光を応用した水分検出システムの構築を目的とする。

フェナジン系光増感剤を用いて、塩基性水溶液中においてルミノールの化学発光を引き起こすことに成功した。実際に、509 nm の光を照射して光増感剤を励起することで、およそ 440 nm に極大を持つルミノールの化学発光が観測できた。光励起された光増感剤により発生した一重項酸素がルミノールと反応することで化学発光が観測されたと考えられる。本発表では、フェナジン系光増感剤を用いたルミノールの水分に対する化学発光特性の詳細について報告する。

ICT-FRET 型蛍光性水センサーの開発

(広大工¹・広大院先進理工²)○奥谷 恒亮¹・田尾 和喜²・今任 景一²・大山 陽介²
Development of ICT/FRET-based Fluorescent Sensor for Detection of Water (¹*Under Graduate School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Engineering, Hiroshima University*) ○Kousuke Okutani,¹ Kazuki Tao,² Keiichi Imato,² Yousuke Ooyama²

A technique for detecting and quantifying water in solids, liquids, and gases is important for environmental conservation and human life, including leak detection and quality control for water. The Karl Fischer method (KF method) is well known as a typical moisture detection method. Although this method is highly sensitive, it is time-consuming and labor-intensive to measure, and cannot be used as a material for water detection. Therefore, we continue to develop fluorescent dyes that expression or change their fluorescence emission properties by recognizing water molecules, as an alternative moisture detection method to the KF method.

Previously, we have developed a fluorescent sensor **YNI-2** based on intramolecular charge transfer (ICT). However, the change in fluorescence emission properties of **YNI-2** with detection of water was not effective for visual observation of water. Therefore, to effectively observe the change in fluorescence properties associated with the detection of water, we invented an ICT/FRET-based fluorescent sensor which combines intramolecular charge transfer (ICT) and Förster resonance energy transfer (FRET) characteristics. In this work, we have designed and developed an ICT/FRET-based fluorescent sensor **KOY-1** which composed of BODIPY fluorophore and an ICT-based fluorescent sensor **YNI-2**. In this presentation, we will report the optical sensor properties of **KOY-1** to water.

Keywords: Fluorescent sensor; Water; Förster resonance energy transfer; Intramolecular charge transfer; Stokes shift

サンプル中に含まれる水分を検出・定量化できる技術は、品質管理などの人間生活や環境保全の面で重要である。代表的な水分検出法として、Karl Fischer 法 (KF 法) がある。この方法は高感度であるが、測定に時間と手間がかかり、また単なる分析手法であるので材料化は不可能である。そこで、当研究室では KF 法に代わる水分検出法として、水分子を認識することで蛍光発光特性が発現あるいは変化する蛍光性色素を開発している。

これまでに我々は分子内電荷移動 (ICT) を利用した蛍光性水センサーとして、**YNI-2** の開発に成功している。しかし、**YNI-2** の水分検出に伴う蛍光発光特性の変化は、目視での観測において効果的ではなかった¹⁾。そこで、水分検出に伴う蛍光発光特性の変化を効果的に観測するために、分子内電荷移動 (ICT) とフェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) を組み合わせた ICT-FRET 型蛍光性水センサーを考案した。本研究では、ICT 型蛍光性水センサーである **YNI-2** に BODIPY 発光母体を導入した ICT-FRET 型蛍光性水センサー **KOY-1** を分子設計合成し、水分検出に伴う光学特性を評価した結果を報告する。

1) S. Tsumura, *Chem. Commun*, 2018, **54**, 10144-10147