

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 会 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-4pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：近藤 健、菅又 功

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[E1133-4pm-01]

ペンタフェン誘導体の合成とその環化三量化

○鄭 賢柱¹、宮坂 誠¹ (1. 東京電機大学大学院)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[E1133-4pm-02]

イソアセノフランの環化二量化によるアセノファン合成

○北村 薫乃¹、山名 弘祥、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[E1133-4pm-03]

ジオキシノン合成単位を利用したトロポロン骨格の新規構築法と化学変換

○Yeom Sangeun¹、大森 建¹ (1. 東工大)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[E1133-4pm-04]

アミノ基およびシアノ基を有する2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体の合成と物性

○中田 大翔¹、大須賀 秀次^{1,2}、坂本 英文^{1,2} (1. 和歌山大学大学院、2. 和歌山大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[E1133-4pm-05]

軸不斉を有するナフチルイソキノリン *N*-オキシド誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究○河上 翔太¹、Damjan Trpkovski¹、井川 和宣¹、友岡 克彦²、入江 亮¹ (1. 熊本大学、2. 九州大学)

13:50 ~ 14:00

休憩

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[E1133-4pm-06]

アザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成

○森 翔太郎¹、山本 一樹¹、郡司 天博¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[E1133-4pm-07]

4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]アルソールの合成と特性評価

○幡中 結衣¹、菊池 一槇²、井本 裕頭^{1,2}、中 建介^{1,2} (1. 京工織大、2. 京工織大院工芸)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[E1133-4pm-08]

橋頭位に硫黄官能基を有するトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○山田 翔子¹、菅又 功¹、天野倉 夏樹^{1,2}、箕浦 真生¹ (1. 立教大学、2. 日本曹達 (株))

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[E1133-4pm-09]

フェノチアジン配位子を有する新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性

○古川 璃子¹、菅又 功¹、天野倉 夏樹^{1,2}、箕浦 真生¹ (1. 立教大学、2. 日本曹達 (株))

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[E1133-4pm-10]

ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有するO,S混合クラウンエーテルの合成と性質

○梅原 菜々花¹、中田 憲男¹、石井 昭彦¹ (1. 埼玉大院理工)

14:50 ~ 15:00

休憩

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[E1133-4pm-11]

3¹位にチエニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

民秋 均¹、○西川 尊¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[E1133-4pm-12]

材料応用を志向した親水性イオン液体の精製法および生体親和性

○一色 由貴乃¹、賀屋 辰哉²、北岡 賢³、信岡 かおる⁴ (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 近畿大学大学院工学研究科、3. 近畿大学工学部、4. 大分大学理工学部)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[E1133-4pm-13]

2H-インダゾール骨格を有するドナー・アクセプター型発光体の開発

○小室 知広¹、宮崎 優¹、吾郷 友宏²、福元 博基¹、近藤 健³ (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学、3. 静岡県立大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[E1133-4pm-14]

大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

○長津 太己¹、藤原 隆司²、石丸 雄大¹ (1. 埼玉大学、2. 埼玉大科学分析支援センター)

ペンタフェン誘導体の合成とその環化三量化

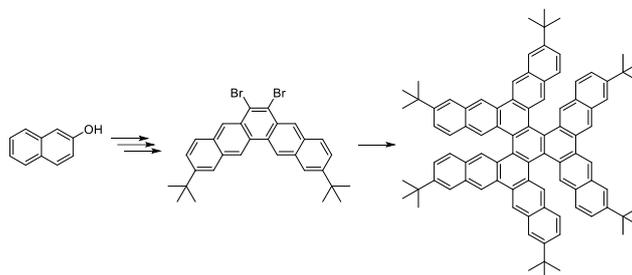
(東電大院工) ○鄭 賢柱・宮坂 誠

Synthesis of pentaphene derivatives and their cyclotrimerization (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*) ○Hyeonju Jeong, Makoto Miyasaka

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with multiple fused benzene rings include non-planar PAHs such as helicenes, which have a torsionally conjugated backbone resulting from intramolecular steric repulsion. Chiral nonplanar PAHs have been of interest because they exhibit unique structure-derived chiroptical properties. However, due to destabilization of the π -conjugated system by distortion, the fluorescence quantum yield remains low. Therefore, it is expected to improve the luminescence properties by expanding the π -conjugated system and promoting delocalization of the π -electrons by condensing them. Recently, multi-helicenes having two or more helicene subunits in one molecule have been created, and their structural beauty and interesting properties have been reported. Among them, the [5]helicene trimer has slightly improved the low fluorescence quantum yield while possessing unique chiroptical properties. Our laboratory has also focused on the excellent optical properties of pentaphene, a V-shaped PAH derivative, and the present study is aimed at the synthesis of V-shaped PAH derivatives and the creation of self-condensing cyclized trimers containing pentaphene's in their backbone.

Keywords : pentaphene, polycyclic aromatic hydrocarbon, cyclotrimerization

複数のベンゼン環が縮環した多環芳香族炭化水素(PAHs)には、分子内の立体反発により生じるねじれ共役骨格を持つヘリセン類のような非平面 PAHs がある。キラル非平面型 PAHs は、ユニークな構造由来のキロプティカル特性を示すため、関心が注がれてきた。しかし、歪みによる π 共役系の不安定化により、蛍光量子収率は低く留まる¹⁾。そこで、これらを縮環させ π 共役系を拡張し、 π 電子の非局在化を促すことで、発光特性の改善が期待される²⁾。近年、1分子中に2つ以上のヘリセンサブユニットをもつ、マルチヘリセンの創製がされ、その構造美と興味深い性質が報告されている。その中でも、[5]ヘリセン三量体は、特有のキロプティカル特性を持ちつつ、低い蛍光量子収率をわずかに改善した³⁾。また、当研究室では、V字型 PAH 誘導体であるペンタフェンの優れた光学特性について注目しており、本研究では、V字型 PAH 誘導体の合成とペンタフェン誘導体を骨格に含む自己縮合環化三量体の創製を目的としている。



- 1) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 968.
- 2) R. Mokrai *et al.*, *New J. Chem.*, **2021**, 45, 8118.
- 3) M. Gingras *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 51, 18508.

イソアセノフランの環化二量化を用いたアセノファン合成

(関西学院大院理工) ○北村 薫乃・山名 弘祥・羽村 季之

Synthesis of acenophanes via cyclodimerization of isoacenofurans

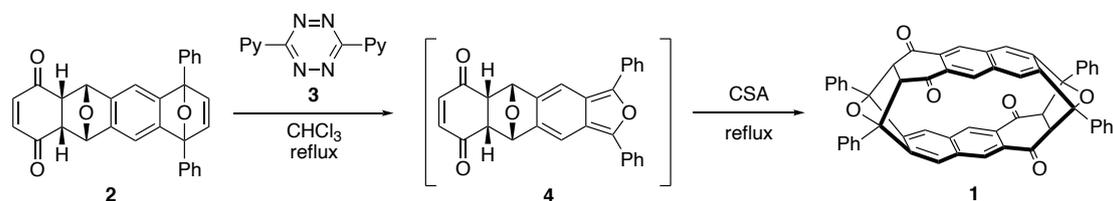
(Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University) ○ Yukino Kitamura, Hiroaki Yamana, Toshiyuki Hamura

Acenophanes, which consist of two acenes connected by ansa chains, exhibit unique physical properties due to their characteristic π -conjugated structure. We previously developed an efficient synthetic access to belt-shaped molecules by cyclodimerization of donor-acceptor type of isoacenofurans. We report herein an improved synthesis of the belt-shaped molecule and its conversion to acenophanes by functionalization and aromatization.

First, the reaction was monitored by NMR in order to find the optimum conditions for the construction of the belt structure. As a result, we found that when quinone **2** and tetrazine **3** was refluxed in CDCl_3 for 4 h, the starting material **2** was completely consumed. After that, addition of CSA to the reaction mixture led to the formation of isonaphthofuran by dehydrative aromatization, and subsequent cyclodimerization gave the belt-shaped molecule **1** in good yield. **Keywords** : belt-shaped molecule; acenophane; isoacenofuran; cyclodimerization; π -conjugated structure

2つのアセンをアンサ鎖で連結したアセノファンはユニークな π 共役構造に起因する独特な物性・機能の発現が期待できる。先に我々は、ドナー・アクセプター型構造を有するイソアセノフランの環化二量化を利用したベルト状分子の簡便合成法を開発している。今回、この合成法の合成ルートを再検討するとともに、ベルト状分子の官能基化・芳香族化によるアセノファンへの変換を検討したので、報告する。

まず、ベルト構造構築の最適条件を探るため、NMR による反応の追跡を行った。その結果、キノン **2** とテトラジン **3** の重クロロホルム溶液を 4 時間加熱還流したところ、原料は完全に消失し、イソベンゾフラン **4** へときれいに変換できることがわかった。そこで、これに CSA を作用させると、脱水・芳香族化によるイソナフトフランの発生と環化二量化が連続的に進行し、ベルト状分子 **1** を収率良く得ることができた。



ジオキシノン合成単位を利用したトロポロン骨格の新規構築法と化学変換

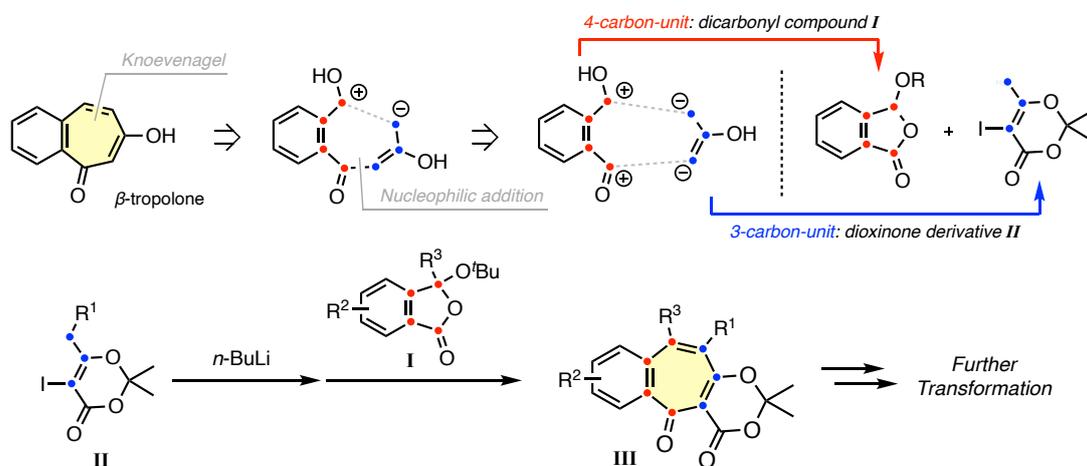
(東工大理¹) ○Yeom Sangeun¹・大森 建¹

Construction of polysubstituted tropolone scaffold from dioxinone derivative (¹*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Sangeun Yeom¹, Ken Ohmori¹

Tropolones constitutes a class of seven-membered aromatic compounds and show various diverse and distinctive reactivities. However, synthesis of multi-functionalized derivatives remains challenging, and a general synthesis method has not yet been established. Herein, we will report a facile synthesis method for obtaining tropolone derivatives via the annulation reaction of a dioxinone derivative with a lactone derivative. We postulated that the formation of a 7-membered ring skeleton would occur through the reaction of an electrophile 4-carbon-unit and a nucleophile 3-carbon-unit. To realize this strategy, a lactone **I** and a dioxinone **II** were employed. We successfully obtained benzotropolone derivatives in a one-pot manner. Moreover, this reaction proved applicable to various substrates. Details will be discussed in this presentation.

Keywords : Tropolones; Annulation; Non-benzoic aromatic compounds; Reaction development

トロポロンは7員環の非ベンゼン型芳香族であり、ベンゼン系化合物には無いユニークな反応性を示す。しかし、その合成法は限られており、様々な置換様式をもつ化合物の一般的合成法はほとんどない。今回我々は多置換トロポロンの新たな構築法を見出したので報告する。本研究では、7員環骨格を求電子的な4炭素単位と求核的な3炭素単位から形成することを想定し、4炭素単位としてラクトン**I**を、また3炭素単位としてはβ-ケトエステルの等価体であるジオキシノン**II**を用いた。先に我々は昨年度の春季年会において、リチオ化した**II**と**I**を反応させ、トロポロン誘導体**III**が一挙に得られたことを報告した。今回、反応条件の最適化と基質適用性を検討し、収率に関わる重要な条件を見出した。さらに、トロポロン誘導体**III**を化学変換し、多様な化合物の合成への応用可能性を検討した。



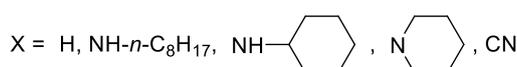
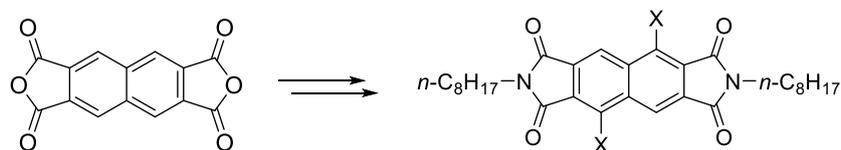
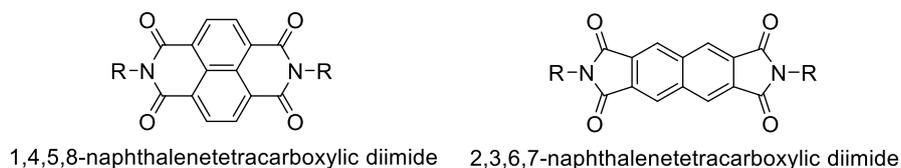
アミノ基およびシアノ基を有する 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体の合成と物性

(和歌山大院システム工) ○中田 大翔・大須賀 秀次・坂本 英文
 Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic Diimide Derivatives with Amino and Cyano Substituents (*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*) ○Daito Nakada, Hideji Osuga, Hidefumi Sakamoto

1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic diimides have been extensively studied as *n*-type organic semiconductor materials due to their thermal and oxidative stabilities, as well as high mobility. In contrast, the isomeric 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide has been scarcely reported since the precursor is not commercially available. In this work, 1-bromo-2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide and 1,5-dibromo-2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic diimide were prepared from 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic anhydride in two steps, and the derivatives with amino and cyano substituents were obtained from these compounds. We will report the details of the synthesis and properties of these diimide derivatives.

Keywords : 2,3,6,7-Naphthalenetetracarboxylic Diimide; Amino Group; Cyano Group; Intramolecular Charge Transfer; Organic Semiconductors

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドは、良好なキャリア移動度、優れた熱および酸化安定性を有することから *n* 型有機半導体材料として盛んに研究が行われている。一方、異性体である 2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドは、前駆体の酸二無水物が一般には市販されていないため、報告例がほとんどない。そこで本研究では、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物から 1-ブromo-2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドおよび 1,5-ジブromo-2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを 2 段階で調製し、アミノ基およびシアノ基を置換基とする誘導体を合成した。これらのジイミド誘導体の合成の詳細と物性について報告する。



軸不斉を有するナフチルイソキノリン *N*-オキシド誘導体の合成と立体化学的安定性に関する研究

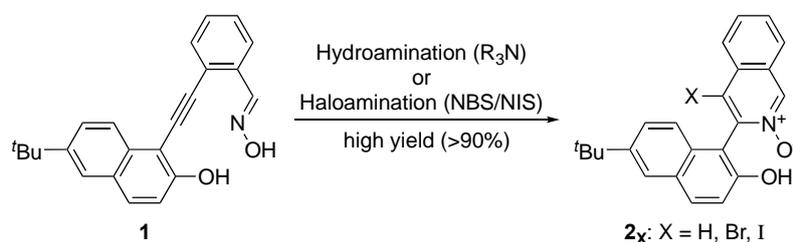
(熊大院自然科学¹・熊大院先端科学²・九大先端研³) Damjan Trpkovski¹・
○河上 翔太¹・井川 和宣²・友岡 克彦³・入江 亮²

Synthesis and Stereochemical Study of Naphthylisoquinoline *N*-Oxide Derivatives with Axial Chirality (¹GSST, Kumamoto University, ²FAST, Kumamoto University, ³IMCE, Kyushu University) Damjan Trpkovski,¹ ○Shota Kawakami,¹ Kazunobu Igawa,² Katsuhiko Tomooka,³ Ryo Irie²

Heterobiaryl derivatives with axial chirality are expected to find applications as chiral ligands and organocatalysts, and therefore, the design and synthesis of novel heterobiaryl skeletons is an important issue. We have previously developed the catalytic intramolecular cyclization of alkyne–benzoheteroles and succeeded in producing various chiral heterocyclic compounds.¹ In this study, we newly designed the alkyne–oxime **1** and examined its cyclization under various conditions. Consequently, the intramolecular hydroamination or haloamination of alkynes smoothly proceeded with tertiary amine or *N*-halosuccinimide to provide the novel axially chiral naphthylisoquinoline *N*-oxides **2_X** (X = H, Br, I) all in high yields. In this presentation, details of the cyclization of **1** and the stereochemical study on **2_X** will be reported.

Keywords: Isoquinoline *N*-oxide; Axial chirality; Stereochemical behavior; Hydroamination of alkynes; Haloamination of alkynes

軸不斉を有するヘテロビアリアル誘導体はキラル配位子や有機触媒としての応用が期待されることから、その新規骨格の創出は重要な課題である。我々は先に、アルキン–ベンゾヘテロール系の触媒的分子内環化反応を開発し、各種のキラルなヘテロ環化合物の合成に成功している¹⁾。これに対して今回、反応基質としてアルキン–オキシム系分子 **1** を新たに設計し、その環化反応を種々検討した。その結果、**1** に対して第三級アミンや *N*-ハロスクシンイミド作用させると、アルキンの分子内ヒドロアミノ化やハロアミノ化が円滑に進行し、ナフトールとイソキノリン *N*-オキシドが連結した新規軸不斉ヘテロビアリアル誘導体 **2_X** (X = H, Br, I) がいずれも収率良く得られることを見出した。本発表では、**1** の環化反応の詳細とともに、得られたナフチルイソキノリン *N*-オキシド **2_X** の立体化学的安定性について報告する。



1) (a) S. Beppu, S. Arae, M. Furusawa, K. Arita, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6914. (b) S. Arae, S. Beppu, T. Kawatsu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4796.

アザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成

(東理大理工¹) ○森 翔太郎¹・山本 一樹¹・郡司 天博¹

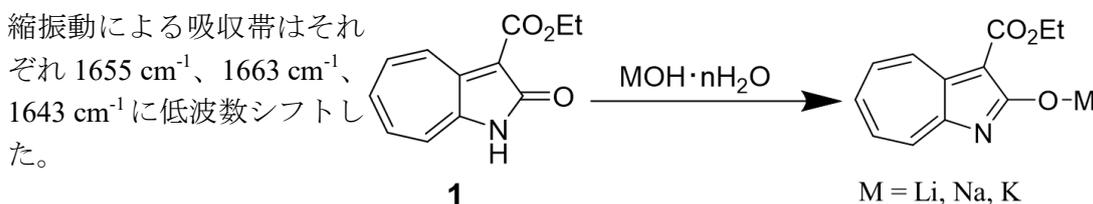
Synthesis of complexes with azaazulene derivatives as a ligand (¹ Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Shotaro Mori,¹ Kazuki Yamamoto,¹ Takahiro Gunji¹

Azaazulene has a large polarization structure as indicated by its dipole moment and is colored. Taking advantage of these properties, the lone electron pair of the nitrogen atom and the optical and electronic properties similar to those of azulene, the synthesis of 1-azaazulene derivatives has been investigated. Among them, 3-ethoxycarbonyl-1-azaazulene-2-one (**1**) has a simple synthetic step and several structures are expected when a complex is formed. Alkali metal complexes of azaazulene derivatives can be useful precursors for the introduction of azaazulene skeletons. Therefore, in the present study, lithium, sodium, and potassium complexes were synthesized in 57%, 56%, and 55% yields, respectively, by the reaction of **1** with alkali metal hydroxides. They were identified by ¹H NMR and ¹³C NMR. In this work, the synthesis and characterization of these complexes will be reported.

Keywords : Azaazulene; Complex; Alkali metal

アザアズレンは 3.05 D という双極子モーメントに示される大きな分極構造をとり、また、有色である^{1,2)}。このような性質と窒素原子が孤立電子対を持つこと、アズレンと似たような光学的・電子的な性質をもつことを活かして、1-アザアズレンの誘導体の研究が進められている³⁾。その中で 3-エトキシカルボニル-1-アザアズレン-2-オン (**1**)は合成ステップが簡便であり、錯体を形成した際に複数の構造が予想される。また、このアザアズレン誘導体のアルカリ金属錯体はアザアズレン骨格導入のための有用な前駆体となり得る。そこで、本研究では **1** とアルカリ金属の水酸化物の反応によりアザアズレン誘導体を配位子とする錯体の合成を検討した。

1 とアルカリ金属の水酸化物の反応によりリチウム、ナトリウム、カリウム錯体をそれぞれ収率 57%、56%、55%で合成し、¹H NMR、¹³C NMR により同定した。また、これらの IR スペクトルでは、**1** のエステル結合の C=O 伸縮振動による吸収帯が 1698 cm⁻¹であるのに対し、リチウム、ナトリウム、カリウム錯体のエステル結合の C=O 伸縮振動による吸収帯はそれぞれ 1655 cm⁻¹、1663 cm⁻¹、1643 cm⁻¹に低波数シフトした。



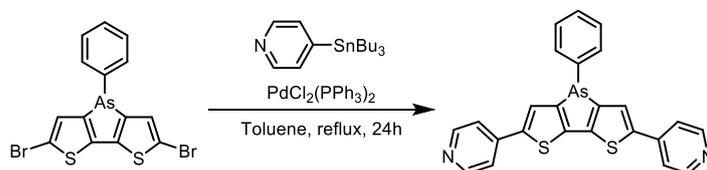
- 1) K. Elblidi, A. Boucetta, B. Benali, A. Kadiri, C. Cazeau-Dubroca, G. Nouchi, and M. Pesquer, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995, **343**, 57-62.
- 2) T. Nozoe, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 1957, **15**, 197-509.
- 3) K. Koizumi, K. Shimabara, A. Takemoto, S. Yamazaki, N. Yamauchi, H. Fujii, M. Kurosawa, T. Konakahara, and N. Abe, *Heterocycles*, 2009, **79**, 319-324.

4-ピリジル拡張型ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]アルソールの合成と特性評価

(京工繊大¹・京工繊大院工芸²) ○幡中 結衣¹・菊池 一槇²・井本 裕顕^{1,2}・中 建介^{1,2}
 Synthesis and Characterization of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole
 (¹Kyoto Institute of Technology, ²Grad. Sch. of Sci. and Tec., Kyoto Inst. of Tech.)
 ○Yui Hatanaka,¹ Kazuma Kikuchi,² Hiroaki Imoto,^{1,2} Kensuke Naka^{1,2}

Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsoles (DTA) are arsenic-containing π -conjugated units that exhibit efficient luminescence in both solution and solid states. The electronic state of DTA can be controlled through modifications of the π -conjugated system, oxidation of the arsenic atom, and metal coordination. Various substituents have been introduced at the α -position of the thiophene skeleton in DTA. The introduction of the pyridyl group is expected to bring changes in redox behavior and complexation abilities, thereby enhancing the compound's functionalities. In this study, we successfully synthesized **DTA-py**, a DTA incorporating a 4-pyridyl group, through Stille coupling (**Scheme 1**). **DTA-py** exhibits a unique packing structure in the crystalline state and strong blue emission in solution state ($\lambda_{em} = 473$ nm, $\Phi = 58$ %). In this presentation, the synthesis, optical properties, and advanced applications, *e.g.*, the construction of a CuI-based one-dimensional coordination polymer, of **DTA-py** will be discussed.

ジチエノアルソール (DTA) は、溶液および固体状態において強発光性を示すヒ素含有共役ユニットである。DTA の電子状態は、 π 共役系の構造修飾やヒ素原子の酸化、金属配位により制御が可能であり、チオフェン骨格の α 位に種々の置換基が導入されてきた¹⁾。類似構造にあたるジチエノホスホールでは、ピリジル基を π 共役系に組込んだ例がこれまでに報告されているが²⁾、DTA では未達成である。ピリジル基の導入により、酸化還元挙動の変化や新たな錯形成能の付与をはじめとする化合物の機能性の拡充が期待される。本研究では 4-ピリジル基をもつ DTA 類縁体である **DTA-py** を設計し、Stille カップリングにより合成に成功した (**Scheme 1**)。DTA-py は結晶中で特異なパッキング構造をとったほか、とくに溶液状態で強い青色発光 ($\lambda_{em} = 473$ nm, $\Phi = 58$ %) を示した。本発表では、**DTA-py** の合成と発光特性、さらに左右 2 つのピリジル基を活用した 1 次元配位高分子の構築などの応用例について議論する。



Scheme 1. Synthesis of 4-Pyridyl-Extended Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]arsole (**DTA-py**)

- 1) a) T. Kato, H. Imoto, S. Tanaka, M. Ishidoshiro, K. Naka, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 11338-11345.
 b) H. Imoto, I. Kawashima, C. Yamazawa, S. Tanaka, K. Naka, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 6697-6703.
- 2) P. Demay-Drouhard, T. Baumgartner, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 14627-14633.

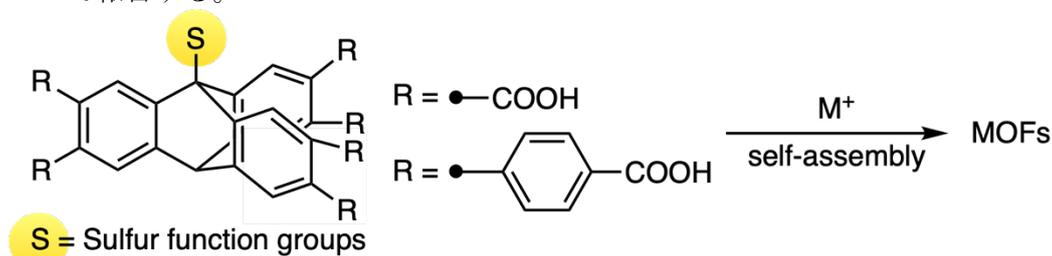
橋頭位に硫黄官能基を有するトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性

(立教大理¹・日本曹達(株)²) ○山田翔子¹・菅又 功¹・天野倉夏樹^{1,2}・箕浦真生¹
 Synthesis and Gas Adsorption Properties of Metal-organic Frameworks Using Triptycene Ligands with Sulfur Functional Groups at the Bridgehead Position
 (¹College of Science, Rikkyo University, ²Nippon Soda Co., Ltd.) ○Shoko Yamada,¹
 Koh Sugamata,¹ Natsuki Amanokura,^{1,2} and Mao Minoura¹

Metal-organic frameworks (MOFs) are expected to be applied to gas adsorption and separation technologies due to their high gas adsorption capability. The gas adsorption capacity can be improved by ligand functionalization through the incorporation of nitrogen and sulfur atoms. We have recently reported the MOFs with functionalized triptycene ligands showed their high porosity, high gas adsorption capacity, and high chemical stability. In this presentation, we report the synthesis of the novel sulfur-functionalized triptycene ligands and their utilization for MOFs. The structures and gas sorption properties of the MOFs will also be discussed.

Keywords : Metal-organic Framework; Triptycene; Sulfur; Porous-coordination Polymers

金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) は、有機配位子と金属イオンの自己集合からなる多孔質材料で、均一な細孔を有することからガス吸着や分離技術などへの応用が期待されている。MOF に用いる有機配位子への官能基導入によりガス吸着選択性を制御できることから、様々な官能基導入が試みられている¹⁾。これまでに我々は、トリプチセン配位子の橋頭位にハロゲン原子やアルキル基を導入し、それらを用いた MOF が高いガス吸着特性を有することを明らかとしている²⁾。そこで、トリプチセン MOF のさらなるガス吸着量向上を期待して、吸着サイトとして知られる硫黄原子の導入を行った。また合成した硫黄官能基導入トリプチセン配位子を用いて MOF への応用を検討した。本発表では、配位子合成および得られた MOF の性質について報告する。



- 1) H. Wang, J. Peng, J. Li, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1298-1310.
- 2) K. Sugamata, S. Yamada, D. Yanagisawa, N. Amanokura, A. Shirai, M. Minoura, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202303416.

フェノチアジン配位子を有する新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性

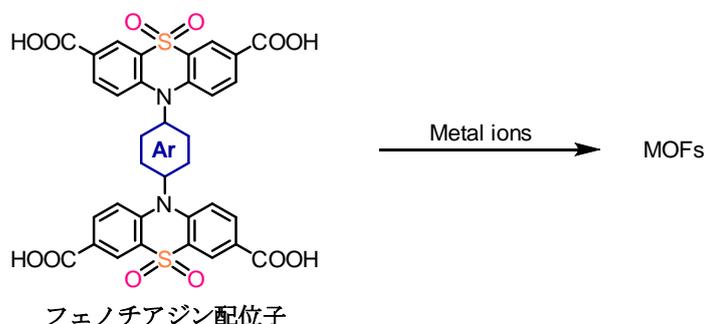
(立教大学¹・日本曹達(株)²) ○古川 璃子¹・菅又 功¹・天野倉 夏樹^{1,2}・
箕浦 真生¹

Synthesis and Gas Adsorption Properties of Metal-organic Frameworks with Phenothiazine Ligands (¹Rikkyo University, ²Nippon Soda Co., Ltd.) ○Riko Furukawa,¹ Koh Sugamata,¹ Natsuki Amanokura,^{1,2} Mao Minoura¹

Metal-organic frameworks (MOFs) are expected in gas storage and separation materials because of their uniform pore and wide surface area. MOFs with diarylamine-based ligands have demonstrated high gas adsorption capacity. Moreover, the incorporation of main group elements, such as nitrogen and sulfur, into organic ligands has been found to effectively enhance the gas adsorption capacity of MOFs.¹ Herein, we report the development of novel MOFs with phenothiazine-based ligands which have sulfur moieties as adsorption sites. The ligand synthesis, structures and gas adsorption properties of the MOFs will be discussed.

Keywords : Metal-organic Frameworks; Gas Adsorption; Phenothiazine; X-ray Structural Analysis

有機配位子と金属イオンからなる金属有機構造体(MOFs)は、ガス吸着・分離材料としての応用が期待されている。中でもジアーリアルアミン配位子を用いた MOFs は、良好なガス吸着性を示すことが報告されている。また、配位子への硫黄などの典型元素導入が吸着サイトとして働くことで、MOFs のガス吸着量向上に効果があると報告されている¹。我々はより高いガス吸着性能を有する新規 MOFs の開発を目的とし、ジアーリアルアミン部位を硫黄原子で架橋したフェノチアジン配位子類を合成した。本発表では、それらフェノチアジン配位子を用いた MOFs を合成し、構造およびガス吸着特性を調査したので報告する。



1) H. Wang, J. Peng, J. Li, *Chem. Rec.* **2016**, 16 (3), 1298–1310.

ジベンゾバレレン-ヘキサトリエン骨格を有する O,S 混合クラウンエーテルの合成と性質

(埼玉大院理工¹⁾) ○梅原 菜々花¹・中田憲男¹・石井昭彦¹

Synthesis and Property of Dibenzobarrelene-hexatriene-based O,S-Mixed Crown Ether

(¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Umehara Nanaka,¹ Norio Nakata,¹ Akihiko Ishii¹

We have succeeded in the synthesis of tetrathiohexatriene derivative **1** fused with a dibenzobarrelene skeleton.¹⁾ Compound **1** does not show fluorescence but does upon cleaving the disulfide bond. In this study, we synthesized O,S-mixed crown ether **2** from **1** and investigated its photophysical properties.

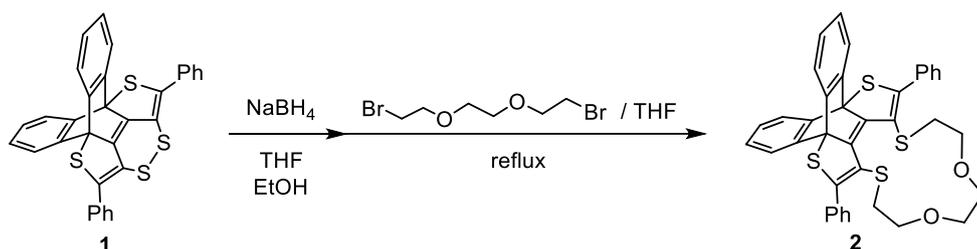
The disulfide bond in **1** was reduced with sodium borohydride, followed by treatment with 1,8-dibromo-3,6-dioxaoctane to yield the desired product **2**.

Keywords : sulfur; crown ether; dibenzobarrelene; hexatriene; fluorescence

クラウンエーテルはアルカリ・アルカリ土類金属のイオンを取り込んで錯体を作るためこれまで盛んに研究・活用されている。酸素原子の一部、または全部を異なるヘテロ原子に置き換えたクラウンエーテルも環の構造や大きさの変化がおこることから分子認識の分野においても盛んに研究されている。クラウンエーテルの酸素原子が硫黄に置き換わったチオクラウンエーテルでは、硫黄がソフトな原子であるため、ソフトな重金属イオンを取り込みやすいことが知られている。

当研究室ではジベンゾバレレン骨格を有するヘキサトリエン誘導体の合成と光物性について研究しており、その中で、硫黄誘導体 **1** の合成に成功している¹⁾。化合物 **1** は蛍光を示さないが、ジスルフィド結合の切断により蛍光を示すことが分かっている。本研究ではジスルフィド切断部にエーテル鎖を組み込むことにより O,S 混合クラウンエーテル **2** を合成した。**2** は蛍光を発するため、その光物性についても報告する。

化合物 **1** のジスルフィド結合を水素化ホウ素ナトリウムで還元し、そこに 1,8-ジブロモ-3,6-ジオキサオクタンを加えて加熱還流することにより目的物である **2** が得られた。



- 1) S. Kumada, M. Shoji, N. Nakata, A. Ishii, The 48th Symposium on Main Group Element Chemistry (2021), OB-26.

3¹ 位にチエニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

(立命館大生命科学) 民秋 均・○西川 尊

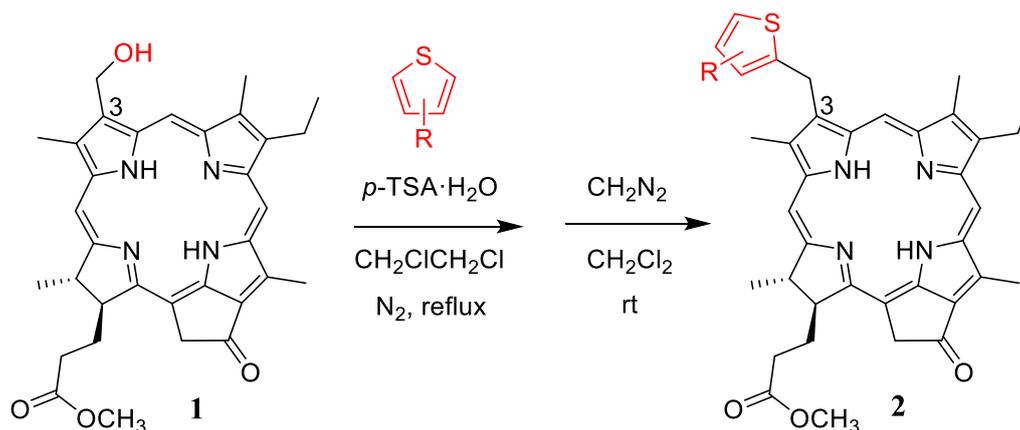
Synthesis and physical properties of 3¹-thienylated chlorophyll derivatives (*Faculty of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Takeru Nishikawa

It was previously reported that Friedel–Crafts alkylation reactions of 3-(hydroxymethyl)chlorin with electron-rich arenes in the presence of *p*-toluenesulfonic acid in refluxing 1,2-dichloroethane afforded the corresponding 3-(arylmethyl)chlorins. In this study, 3-(thienylmethyl)chlorophyll-*a* derivatives were prepared by a similar acidic intermolecular dehydration reaction using various thiophenes instead of arenes. Their physical properties in a solution will be discussed.

Keywords : Chlorophyll; Thiophene; Friedel–Crafts reaction; Dehydration; Ultraviolet–visible absorption spectroscopy

周辺部に様々な官能基を置換したクロロフィル(Chl)類は、光エネルギーの吸収・移動・変換、光線学的医療、バイオイメージング、分子認識(センシング)、触媒反応などの多くのプロセスにおいて有用である¹⁾。これまで3位にアリールメチル基を導入したChl誘導体の簡便な合成法を報告してきたが²⁾、今回新たにチエニルメチル基の導入に成功したので、その合成と物性について報告する。

天然産のChl-*a*を改変した3-ヒドロキシメチルクロリン**1**とチオフェンを、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-TSA)存在下に1,2-ジクロロエタン中で還流すると、Friedel-Craftsアルキル化反応により、3-(2-チエニル)メチルクロリン**2a**(R=H)が主として得られた。同様の反応で、3-[(3,4-ジメチル-2-チエニル)メチル]クロリン**2b**(R=3,4-(OCH₃)₂)や3-[(3,4-ジヘキシル-2-チエニル)メチル]クロリン**2c**(R=3,4-[(CH₂)₆H]₂)も合成した。これらの溶液中での物性についても報告する。



- 1) H. Tamiaki, Chlorophylls, in *Fundamentals of Porphyrin Chemistry: A 21st Century Approach*, Chapter 17, 743–776 (2022). Doi: 10.1002/9781119129301.ch17
- 2) K. Sakaguchi, H. Tamiaki, *Tetrahedron*, **2022**, *123*, 132981.

材料応用を志向した親水性イオン液体の精製法および生体親和性

(大分大院工¹・近畿大院工²・近畿大工³・大分大理工⁴) ○一色由貴乃¹・賀屋辰哉²・北岡 賢³・信岡 かおる⁴

Purification of Hydrophilic Ionic Liquids for Materials Application and Biocompatibility (¹Oita University Graduated School of Engineering, ²Kindai University Graduated School of Engineering, ³Kindai University Faculty of Engineering, ⁴Oita University Faculty of Science and Technology)○Yukino Isshiki¹・Tatsuya Kaya²・Satoshi Kitaoka³・Kaoru Nobuoka⁴

The purity is a significant issues in their application. We focused on the hydrophilic ionic liquids, which are difficult to purify, and investigated their synthesis and purification. The ionic liquids examined in this study were two types: imidazolium ionic liquids with low melting point and low viscosity for optical materials applications and ammonium ionic liquids for biomaterials applications. Purity was confirmed by optical and NMR spectra, and purified ionic liquids were evaluated for their biocompatibility using HeLa cells.

Keywords : Ionic liquids

イオン液体の純度向上は、光学材料や生体材料への応用において重要な課題である。我々は、精製が困難な親水性イオン液体に着目し、低融点・低粘度の光学材料への応用を視野にイミダゾリウムイオン液体 (図 1a) を、生体応用を視野にアンモニウムイオン液体 (図 1b) を対象にその合成

及び精製について検討した。合成は加熱攪拌、ソニーケーションを用いた。精製は、活性炭処理、および溶出溶媒にクロロホルムとクロロホルム-メタノールの混合溶媒を用いた中性フラッシュシリカゲル・酸性フラッシュシリカゲル・アルミナを使用したカラムクロマトグラフィーで検討した。精製度は光学スペクトルや ¹H NMR スペクトルなどの各種スペクトルで確認した。図 2 に [C₄C₁im][N(CN)₂] の精製前後の蛍光スペクトルを示す。未精製 (黒) では、350~450 nm 付近にかけて不純物由来と思われる幅広いピークが見られるが、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液:クロロホルム) による精製後 (青) では、このピークが消失し、精製されたことが分かる。発表では [N₁₁₂₃][N(CN)₂] の精製、さらに、これらのイオン液体の生体親和性を細胞実験で評価したので合わせて報告する。

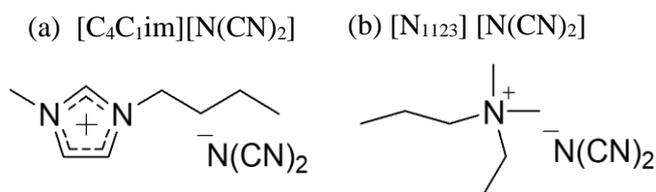


図 1. 本研究で用いたイオン液体

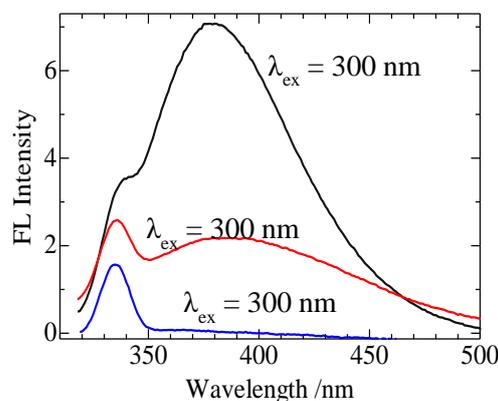


図 2. [C₄C₁im][N(CN)₂] 未精製 (黒), 活性炭精製 (赤), 中性フラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) 精製 (青) の蛍光スペクトル (1 mM in water, 25 °C, 光路長 1 cm)

2H-インダゾール骨格を有するドナー・アクセプター型発光体の開発

(茨大工¹・茨大院理工²・兵庫県大院理³・静岡県大薬⁴) ○小室 知広¹・宮崎 優²・吾郷 友宏³・福元 博基²・近藤 健⁴

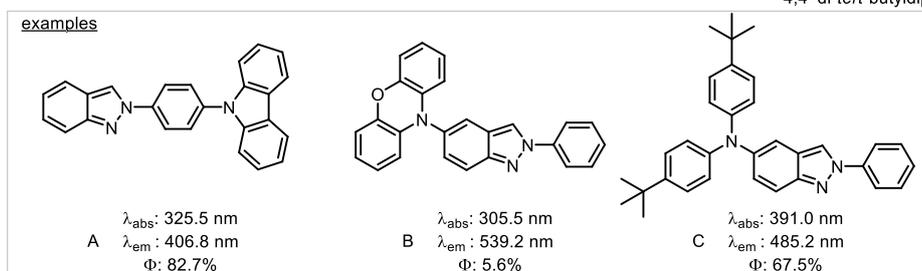
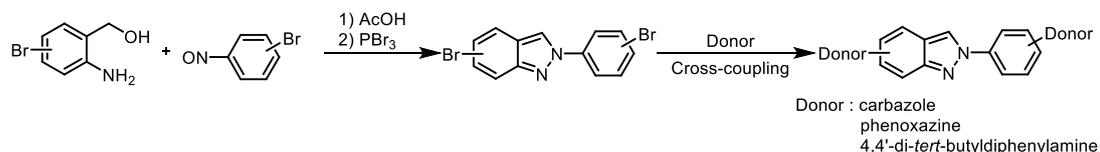
Development of donor-acceptor fluorophores with 2H-indazole skeleton (¹College of Engineering, Ibaraki University, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³Graduate School of Science, University of Hyogo, ⁴School of Pharmaceutical Science, University of Shizuoka) ○Tomohiro Komuro¹, Yu Miyazaki², Tomohiro Agou³, Hiroki Fukumoto², Masaru Kondo⁴.

2H-indazoles are unique quinonoid compounds with the fused ring of benzene and pyrazole. They are crucial structural motifs of various biologically active compounds. In contrast, organic fluorophores bearing the 2H-indazole motif have rarely been investigated. Here, we developed donor-acceptor fluorophores bearing 2H-indazole as an acceptor unit. In addition, the photochemical properties of these compounds are evaluated. We synthesized various donor-acceptor-type 2H-indazole fluorophores from 2-aminobenzyl alcohols and nitrosobenzenes. Evaluation of the luminescent properties of these compounds disclosed that compound A showed the high fluorescence quantum yield.

Keywords: Organic Fluorophore; Carbazole; N-Heterocycles

2H-インダゾールは、ベンゼン環とピラゾール環が縮環したキノノイド化合物であり、様々な生物活性物質の母核に含まれる。一方、その特異的な構造に着目した有機発光体への応用研究は未開拓である。本研究では、2H-インダゾールのアクセプター性に着目し、適切な位置にドナーを導入することで、ドナー・アクセプター型発光体を合成し、それらの光学特性を評価した。

2-アミノベンジルアルコール類とニトロソベンゼン類からブロモ基を有する 2H-インダゾールを合成し¹⁾、カルバゾールなどのドナーユニットとカップリングさせることで、様々なドナー・アクセプター型発光体を合成した。合成した発光体の発光特性を評価したところ、分子 A が高い蛍光量子収率を示した。



1) M. Kondo, S. Takizawa, Y. Jiang, H. Sasai. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9866.

大環状[36]トリチアノナフィリンの錯形成反応

(埼玉大理工¹・埼玉大科学分析支援センター²) ○長津 太己¹・藤原 隆司²・石丸 雄大¹

Metal complex reaction of [36]trithianonaphyrin (¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University) ○Taiki Nagatsu¹, Takashi Fujihara², Yoshihiro Ishimaru¹

Expanded porphyrins, renowned for their large, flexible π -conjugated systems and metal coordination capabilities, have garnered significant interest due to their distinctive structural and physical properties. Research in our laboratory has demonstrated that bispyrrolylthiophenes, incorporating thiophene skeletons, can react with aldehydes to yield [2+2], [3+3], and [4+4] cycloadducts. Given that the antiaromatic compound [36]trithianonaphyrin comprises three dipyrromethene skeletons, we have been investigating the coordination properties of these skeletons. The incorporation of zinc into the compound was executed using zinc chloride, with the reaction proceeding overnight at room temperature. This process was facilitated by the presence of K_2CO_3 in a $CHCl_3/MeOH$ mixed solvent. The successful introduction of zinc was inferred from the disappearance of the intra-ring NH signal on the low-field side in the actual 1H NMR spectrum. In this presentation, we will discuss the physical properties and structural characteristics of the resultant compounds.

Keywords : porphyrinoid; Antiaromaticity; steric hindrance

環拡張ポルフィリンは、大きく柔軟な π 共役系を持ち、金属配位能を有し、その構造や物性の変化に興味を持たれている。我々の研究室では、チオフェン骨格を組み込んだビスピロリルチオフェンとアルデヒドとの反応を行い、[2+2]、[3+3]、[4+4]環化付加体を与えることを明らかにしてきた。反芳香族化合物である[3+3]環化付加体([36]トリチアノナフィリン)は、ジピロメテン骨格を3つ持つことから、ジピロメテン骨格への二フッ化ホウ素部位の導入を試み、段階的に異なる配位構造ができることを明らかにした。本研究では、更なる配位部位の構築を行った。

フリーのジピロメテン骨格が1つ存在する化合物 **4** は、対応する[3+3]環化付加体を BF_3 と反応させ、分離することで得た。次に亜鉛の導入は、塩化亜鉛を用いて、 K_2CO_3 存在下、 $CHCl_3/MeOH$ 中で一晩室温で反応することにより行った。実際の 1H NMR から低磁場側の環内 NH シグナルの消失により、亜鉛が導入されたと考えた。講演では、得られた化合物の物性と構造についてその詳細を報告する。

