

Academic Program [Oral A] | 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[[F]2205(2205, Bldg. 2, Area 4 [2F])

[[F]2205-1vn] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Chair: Yohei Haketa, Taniyuki Furuyama

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[F]2205-1vn-01]

Cross-Conjugated π -Electronic Anions with Tunable Electronic Properties via Ion-Pair Formation○Hirotō Kobayashi¹, Hiromitsu Maeda¹ (1. Ritsumeikan University)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2205-1vn-02]

Ion-Pairing Assembly of *Meso*- π -Extended Porphyrin Au^{III} Complexes○Kohei Kawami¹, Hiromitsu Maeda¹ (1. Ritsumeikan University)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[F]2205-1vn-03]

Exploring the Limits of π -Expansion in π -Electronic Ion Pairs○Shintaro Miyama¹, Yohei Haketa¹, Hiromitsu Maeda¹ (1. Ritsumeikan University)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2205-1vn-04]

Solvatochromic dyes with full-color emission based on rigid planar stilbene derivatives

○Wakana Kanazaki¹, Ryutaro Ishikawa¹, Hayato Tsuji¹ (1. Kanagawa University)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[F]2205-1vn-05]

One step synthesis of NIR dye *seco*-porphyrazine skeletons○Nina Kudou¹, Taniyuki Furuyama² (1. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech. Kanazawa Univ., 2. Nanomat. Res. Inst. Kanazawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2205-1vn-06]

Development of novel pincer complexes and investigation of their physical properties

○Akito Nishida¹, Taniyuki Furuyama² (1. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech. Kanazawa Univ., 2. Nanomat. Res. Inst. Kanazawa Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[F]2205-1vn-07]

Isomer separation and characterization of chiral subphthalocyanines

○Hana Takekawa¹, Taniyuki Furuyama² (1. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech. Kanazawa Univ., 2. Nanomat. Res. Inst. Kanazawa Univ.)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2205-1vn-08]

Development of the novel red-light reaction using iodine-phosphorus interaction

○Ryo Nishida¹, Taniyuki Furuyama² (1. Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech. Kanazawa Univ. , 2. Nanomat. Res. Inst. Kanazawa Univ.)

イオンペア形成によって電子特性が変調可能な交差共役架橋 π 電子系アニオンの創製

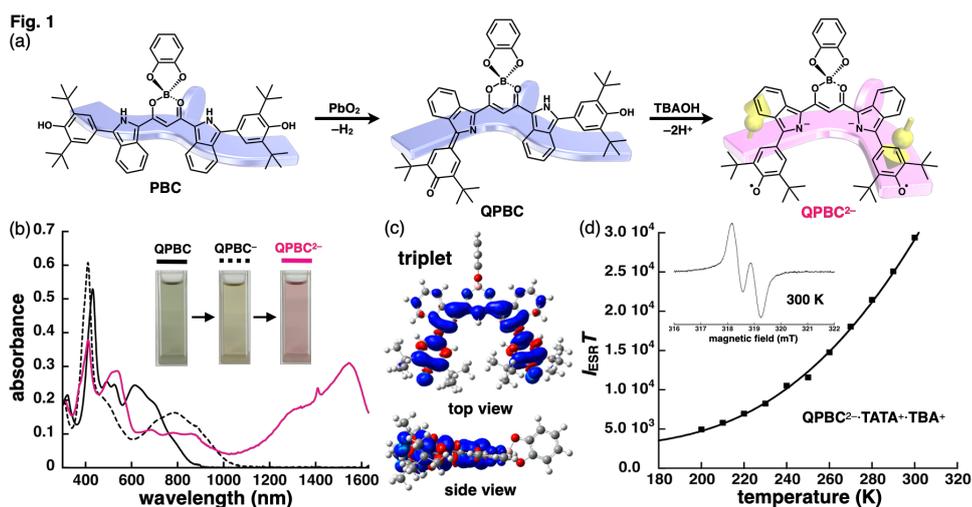
(立命館大生命科学) ○小林 大斗・前田 大光

Cross-Conjugated π -Electronic Anions with Tunable Electronic Properties via Ion-Pair Formation (College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Hiroto Kobayashi, Hiromitsu Maeda

π -Extended quinoid molecules exhibit near-infrared absorption and diradical properties. In this study, boron-modified dipyrrolyldiketone catecholate complex was synthesized to modulate the diradical properties. The complex showed a closed-shell structure with near-infrared absorption due to intramolecular charge transfer. The dianionic species, prepared by deprotonation of the complex, exhibited diradical behaviors, showing the conversion from the ground singlet state to the thermally excited triplet state.

Keywords : quinones; diradical properties; cross-conjugated systems; π -electronic anions; ion pairs

拡張 π 電子系キノン誘導体は近赤外吸収・発光を示し、ジラジカル特性を発現する。これまで、双性イオン型共鳴構造の寄与を有する交差共役ユニットで架橋したジピロリルジケトン BF_2 錯体に着目し、ジラジカル特性が共存する対カチオンとのイオンペア形成によって変調できることを報告した。¹⁾ 本研究では、ホウ素部位をカテコールで修飾した **QPBC** の脱プロトン化で得られるジアニオン体 **QPBC²⁻** のジラジカル性を検証した (Fig. 1a)。実際に、TBAOH 添加による **QPBC²⁻** 形成に起因して近赤外領域の吸収が増大した (Fig. 1b)。さらに、**QPBC²⁻** の直交配置したカテコール部位にスピン分布はなく (Fig. 1c)、共存する対カチオンに依存した ESR スペクトルを確認し、Bleaney-Bowers 式に従った基底一重項ジラジカルからの熱励起が観察された (Fig. 1d)。



1) Sugiura, S.; Kubo, T.; Haketa, Y.; Hori, Y.; Shigeta, Y.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8122.

メゾπ拡張型ポルフィリン Au^{III}錯体のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○川見 倅平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of *Meso*-π-Extended Porphyrin Au^{III} Complexes (College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Kohei Kawami, Hiromitsu Maeda

Charged π-Electronic systems can form a variety of assemblies through $i\pi-i\pi$ interactions based on electrostatic and dispersion forces. In this study, *meso*-π-extended porphyrin Au^{III} complex bearing ethynyl groups at the *meso*-positions was synthesized to prepare various ion pairs with counteranions. The ion pairs of *meso*-TIPS-ethynyl-substituted porphyrin Au^{III} complex exhibited modulated electronic properties due to the π-extension. The PCCp⁻ ion pair formed a charge-by-charge assembly in the crystal state. Energy decomposition analysis of the crystal structure revealed that electrostatic and dispersion forces mainly contributed to the stacking structure, suggesting that the assembly was formed by $i\pi-i\pi$ interactions.

Keywords : ion-pairing assemblies; charged π-electronic systems; π-electronic cations; porphyrin Au^{III} complexes; π-expansion

荷電π電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用によって、さまざまなイオンペア集合体を形成する。

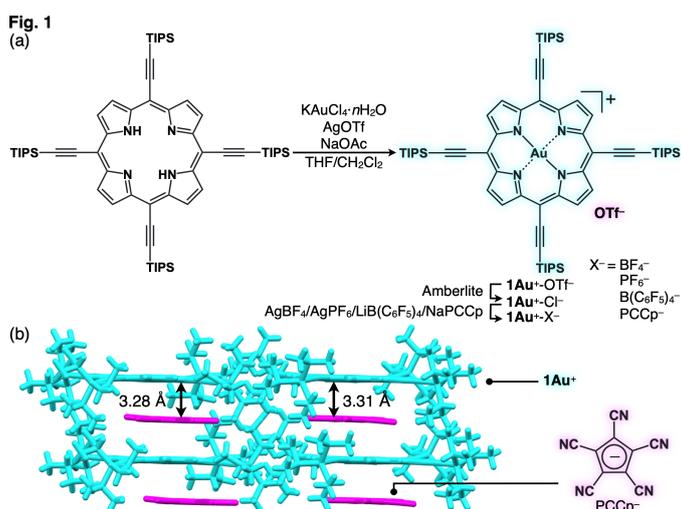
1) 最近ではピロールβ位をπ拡張したベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体は効果的な分散力によって電荷種分離配置型集合体を形成し、電気伝導性の発現が示唆されている。²⁾ 本研究では、エチニル基をメゾ位に導入したメゾπ拡張型ポルフィリン

Au^{III} 錯体 **1Au⁺**を合成し、種々のアニオンとイオンペア形成を行った (Fig. 1a)。CV測定から **1Au⁺**はメゾ位芳香環置換ポルフィリン Au^{III}錯体³⁾より高い還元電位を示し、エチニル基導入による電子物性の変調が観察された。**1Au⁺**とπ電子系アニオンである PCCp⁻とのイオンペアは結晶状態において電荷積層型集合体を形成した (Fig. 1b)。**1Au⁺**と PCCp⁻の積層距離はおよそ 3.3 Å であり、エネルギー分割解析から静電力と分散力が安定化に寄与した $i\pi-i\pi$ 相互作用によるイオンペア集合化を確認した。

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Haketa, Y.; Nakajima, R.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Seki, S.; Sato, S.; Baba, H.; Ishii, Y.; Watanabe, G.; Bulgarevich, K.; Takimiya, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Hashi, K.; Nakanishi, T.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Ohta, K.; Maeda, H. in revision.

3) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710.



π 電子系イオンペアにおける π 拡張の限界の探索

(立命館大生命科学) ○三山 慎太郎・羽毛田 洋平・前田 大光

Exploring the Limits of π-Expansion in π-Electronic Ion Pairs (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shintaro Miyama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Electronic ion pairs form a variety of assembly structures based on the shapes and electronic states of constituent charged π-electronic systems. Benzoporphyrin Au^{III} complex, as a π-expanded cation, can form charge-segregated ion-pairing assemblies with B(C₆F₅)₄⁻, exhibiting both single crystals and less-crystalline states as pseudo-polymorphs. In this study, peripheral modifications of the π-expanded cation were examined for preparing π-electronic ion pairs and assemblies of further π-expanded naphthoporphyrin Au^{III} complex.

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

相反する電荷を有する π 電子系は静電力および分散力がおもに寄与する $\pi-\pi$ 相互作用によってイオンペア集合体を形成する。¹⁾ +1 価の π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体を π 拡張したベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体は、分散力の増大に起因した電荷種分離配置型集合体を形成する。²⁾ 本研究では、π 電子系をさらに拡張したナフトポルフィリン Au^{III} 錯体の合成とイオンペア集合化を検証した。ビスクロポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、続くイオンペアメタセシスによって NP'Au⁺-B(C₆F₅)₄⁻ を調製した。その後、減圧下 280 °C で加熱することでナフト縮環体 NPAu⁺-B(C₆F₅)₄⁻ を得た (Figure 1)。難溶性のナフトポルフィリンとは対照的に NPAu⁺-B(C₆F₅)₄⁻ は *N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解し、20% DMA/DMSO-*d*₆ 溶液の ¹H NMR においてメゾ位 CH は 11.74 ppm、縮環部位 CH は 7.60, 7.02, 6.49 ppm にシグナルが観測された。UV/vis 吸収スペクトル (DMA) では 404, 712 nm にそれぞれ Soret 帯と Q 帯を示し、Q 帯は NP'Au⁺-B(C₆F₅)₄⁻ と比較して約 100 nm の長波長シフトが見られた。さらに放射光 XRD から NPAu⁺-FABA⁻ は 260 °C においてヘキサゴナルカラムナー (Col_h) 構造からなる集合体を形成することが示唆された (Figure 2)。

Figure 1

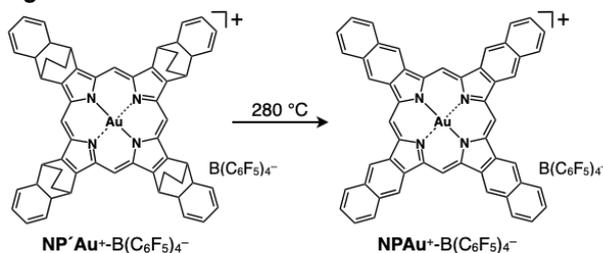
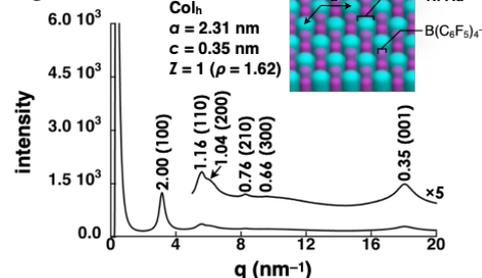


Figure 2



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Haketa, Y.; Nakajima, R.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Seki, S.; Sato, S.; Baba, H.; Ishii, Y.; Watanabe, G.; Bulgarevich, K.; Takimiya, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Hashi, K.; Nakanishi, T.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Ohta, K.; Maeda, H. in revision.

剛直平面スチルベン誘導体を用いたフルカラー発光を示すソルバトクロミズム色素の合成と光物性評価

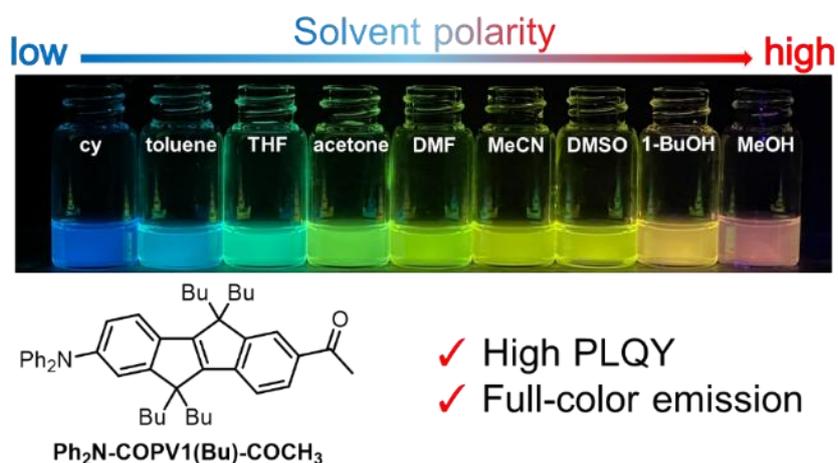
(神奈川県大学¹) ○金崎 和奏¹・石川 龍太郎¹・辻 勇人¹

Solvatochromic dyes with full-color emission based on rigid planar stilbene derivatives (¹Kanagawa University) ○Wakana Kanezaki,¹ Ryutarō Ishikawa,¹ Hayato Tsuji¹

Solvatochromism is a color change phenomenon driven by solvent polarity.¹⁾ In this study, we synthesized a D-A-type molecule **Ph₂N-COPV1(Bu)-COCH₃** and a D-A-D-type molecule **[Ph₂N-COPV1(Bu)]₂CO** based on COPV, a rigid planar stilbene derivative. Both molecules exhibited significant solvatochromism, with energy differences of 0.74 eV and 0.59 eV, respectively. **Ph₂N-COPV1(Bu)-COCH₃** showed high luminescence efficiency (90-93%) in aprotic solvents, while **[Ph₂N-COPV1(Bu)]₂CO** displayed characteristic changes in luminescence properties in water-THF mixed solvents.

Keywords : Solvatochromism; Photophysical Property; Phenylenevinylene

ソルバトクロミズムは ICT や ESIPT など溶媒の極性によって、溶媒分子と溶質分子との間の相互作用から生じる色の変化のことである。¹⁾本研究では剛直平面分子構造をもつスチルベン誘導体である COPV1 を用いて D-A 型分子 **Ph₂N-COPV1(Bu)-COCH₃** と D-A-D 型分子 **[Ph₂N-COPV1(Bu)]₂CO** を合成し、光物性測定を行った。これらの分子の発光は顕著なソルバトクロミズムを示し、低極性溶媒からプロトン性溶媒までの極大発光波長のエネルギー差は **Ph₂N-COPV1(Bu)-COCH₃** で 0.74 eV、**[Ph₂N-COPV1(Bu)]₂CO** で 0.59 eV であり、非常に広範囲なソルバトクロミズムを示した。また、**Ph₂N-COPV1(Bu)-COCH₃** のでは非プロトン性溶媒で 90-93% と非常に高い発光効率を示しており、**[Ph₂N-COPV1(Bu)]₂CO** では水 - THF 混合溶媒系における水含有率に対する発光効率と発光波長の特徴的な変化も見られたので併せて報告する。



¹⁾ A. S. Klymchenko, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 366–375.

近赤外色素セコポルフィラジンの一段階合成

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²) ○工藤 にな¹・古山 溪行²
 One step synthesis of NIR dye *seco*-porphyrazine skeletons (¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University)
 ○Nina Kudou,¹Taniyuki Furuyama²

Synthesis of near-infrared (NIR) dyes is generally a multi-step modification from visible light materials, and a simple synthetic method is desired. We hypothesized that a bottom-up synthesis of *seco*-porphyrazines would be possible if 1,3-diiminoisoindoline and benzonitrile derivatives could be condensed in a 3:2 ratio using an appropriate metal as a template. In fact, the desired *seco*-porphyrazine derivatives were obtained using palladium salt as a template. Strong absorption peaks appeared around 800 nm, confirming that this skeleton is a novel NIR dye. Electrochemical measurements and theoretical calculations revealed that the selective destabilization of the HOMO contributes to the NIR absorption band.

Keywords : *seco*-porphyrazine; near-infrared dye; bottom-up method; palladium complex; theoretical calculation

一般に、近赤外色素の合成は可視光材料の多段階修飾により行われており、より簡便な合成法の開発が求められている。本発表では過去に当研究室で開発した新規近赤外色素ボール型金属錯体¹の合成法に着目した新規近赤外色素の合成を報告する。すなわち、適切な金属を鋳型とし、1,3-ジイミノイソインドリンとベンゾニトリル誘導体を3対2で縮合できれば、フタロシアニンと同様の18π共役系をもつセコポルフィラジン²の1段階合成が可能と考えた。実際に、パラジウム塩を鋳型とすることでセコポルフィラジン誘導体を一段階で得ることができた(**Figure 1a**)。クロロホルム溶液中における吸収スペクトルを測定したところ、近赤外領域である800 nm付近に2つの強い吸収ピークが観測され、本骨格が新しい近赤外色素となることを確認した(**Figure 1b**)。また、電気化学測定と理論計算を併用したところ、ベンゾニトリル由来の部位に電子密度の寄与があるHOMOの選択的な不安定化が吸収帯の長波長化の要因であることを明らかとした。

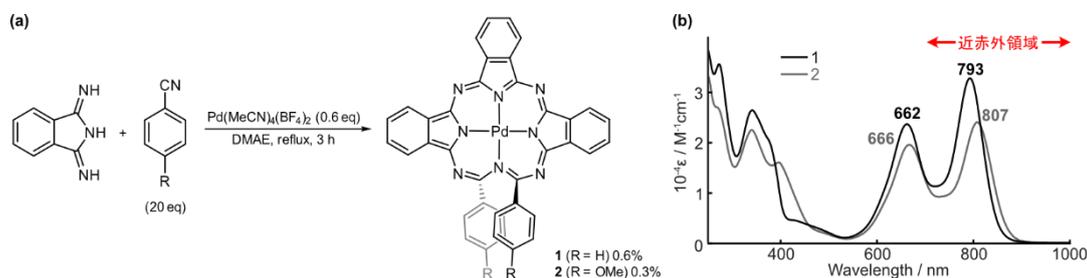


Figure 1. セコポルフィラジンの(a)合成及び(b)吸収スペクトル

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

2) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 344-535.

新規ピンサー型錯体の合成と物性

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²) ○西田 乗斗¹・古山 溪行²

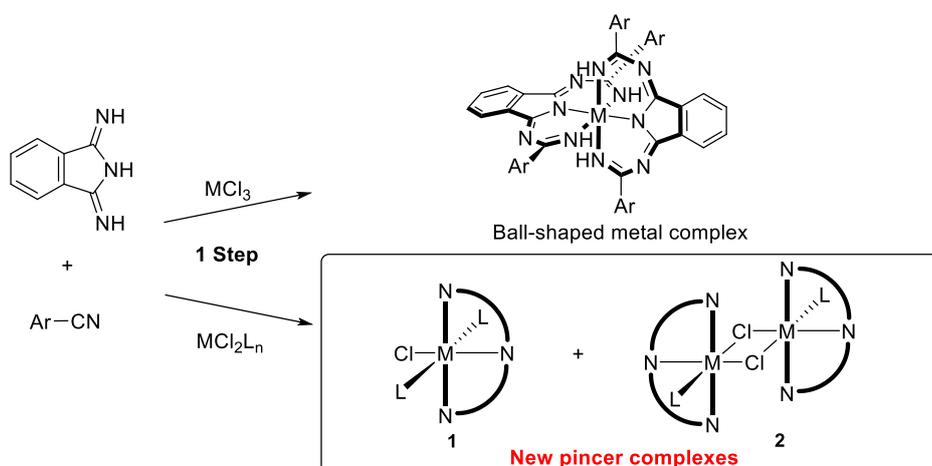
Development of novel pincer complexes and investigation of their physical properties

(¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University) ○Akito Nishida,¹ Taniyuki Furuyama²

The ball-shaped metal complex developed in our laboratory features a structure in which two novel pincer type ligands are orthogonally arranged, exhibiting various unique properties. A metal complex with one pincer type ligand is expected to show distinct optical properties and catalytic activity. In this study, we attempted to synthesize a novel pincer type complex by adding a new ligand to the synthetic conditions of the ball-shaped metal complex and controlling the coordination environment around the metal.

Keywords : Pincer complex, ruthenium, ball-shaped metal complex, one-pot synthesis

当研究室で開発したボール型金属錯体¹は、単純な前駆体から一段階で合成でき、2つの新規ピンサー型配位子が直交する特異な構造を有する。ボール型金属錯体は近赤外光特性や高い安定性を示すことが分かっており、本ピンサー型配位子をもとに構造展開した金属錯体は、ボール型金属錯体とは異なる光特性や触媒活性などさらなる応用が期待できる。本研究では、ボール型金属錯体の合成において用いる鑄型金属の効果に着目し、前駆体の設計をもとに金属周辺の配位環境を制御することで、新規ピンサー型錯体の開発を試みた。ボール型金属錯体の前駆体であるベンゾニトリル、ジイミノイソインドリンに対し、置換活性な配位子を持つ金属塩を鑄型として、加熱縮合した結果、ピンサー型配位子を有する新規単核錯体 **1** 並びに2核錯体 **2** を得ることができた。得られた錯体の構造は、各種スペクトル特性およびX線結晶構造解析により明らかにした。また、得られた錯体の光学特性や熱安定性の評価、理論計算による考察を行い、詳細な物性を明らかにした。



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

キラルなサブフタロシアニンの異性体分離と物性評価

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²) ○竹川 晴菜¹・古山 溪行²
 Isomer separation and characterization of chiral subphthalocyanines (¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²NanoMaterials Research Institute, Kanazawa University)
 ○Hana Takekawa,¹ Taniyuki Furuyama²

Peripheral trisubstituted boron subphthalocyanines have two isomers with C_1 and C_3 symmetry and their enantiomers. In this study, synthesis, separation of regioisomers, and optical resolution of trisubstituted subphthalocyanines were investigated toward applications to chiral materials. We observed a bathochromic shift in their absorption and fluorescence spectra due to the introduction of electron-donating groups. The intensities of the circular dichroism signals were also changed, depending on substituent groups.

Keywords : Subphthalocyanines; Chirality; Optical resolution; Circular dichroism spectrum; Absorption spectrum

サブフタロシアニン (SubPc) は、 14π 共役系を持つ円錐型分子である。特に周辺3置換の SubPc は C_1 、 C_3 対称性を持つ2つの異性体を有し、さらにキラル物性を持つことから、これら異性体はキラル材料への展開が期待できる (Figure 1 左)¹⁾。本研究では、光学活性を持つ機能性 SubPc の開発を目指し、特に π 共役官能基を SubPc の周辺部に直接導入した際の置換基が与える効果に注目し、合成および光学分割法の確立、ならびに各種物性の調査を行った。ヨウ素が3つ導入された SubPc の、 C_1 、 C_3 異性体をシリカゲルクロマトグラフィーで分離し軸修飾を行った後、鈴木宮浦カップリングを行い、様々な π 共役骨格を導入した。各エナンチオマーの分割においてはキラル HPLC を用いることで、各種物性評価に十分な量を得ることができた。それぞれの吸収、蛍光スペクトルにおいて、特に電子供与基の導入における長波長シフトを確認した (Figure 1 右)。また、光学的に純粋なサンプルに対し円二色性スペクトルを測定した結果、Q 帯領域における CD シグナル強度が周辺置換基に依存して大きく変化することがわかり、特に電子供与基を導入した場合においてシグナル強度の増大が得られた。

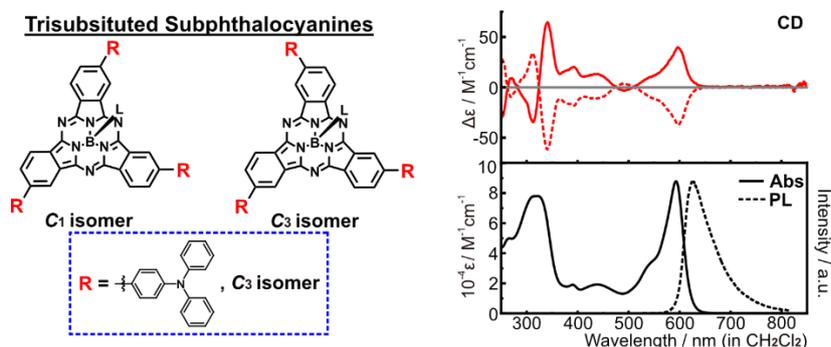


Figure 1. 周辺3置換 SubPc (左)、CD (右上) および吸収・蛍光スペクトル (右下)
 1) T. Torres, *et al. Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9482.

ヨウ素-リン相互作用に着目した新規赤色光反応の開発

(金沢大院自然科学¹・金沢大ナノマテリアル研²) ○西多 令¹・古山 溪行²

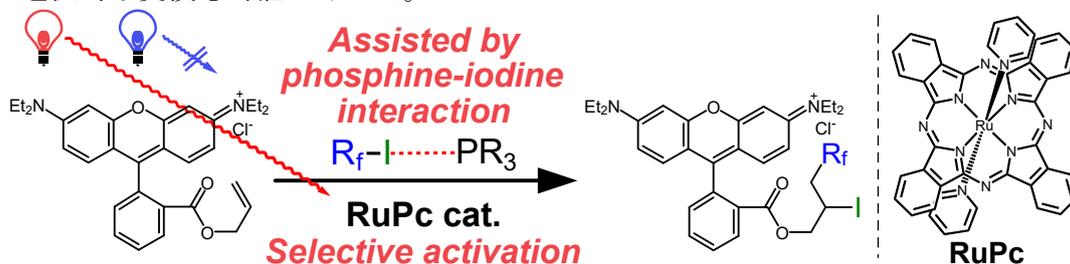
Development of the novel red-light reaction using iodine-phosphorus interaction (¹Graduate School of Natural Science and Technology, ²Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University) ○Ryo Nishida,¹ Taniyuki Furuyama²

The straightforward approach to address the selective photoreaction involves the use of a catalyst that is activated by highly transmittable red light. We have recently reported that the phthalocyanine ruthenium complex was a useful red-light-activatable catalyst. In this presentation, we show the red light-driven iodo-perfluoroalkylation of alkenes using perfluoroalkyl iodides. While it is difficult to activate perfluoroalkyl iodides using photocatalysis, we expected that perfluoroalkyl iodides are activated by phosphorus reagents. The combination of photocatalyst and phosphine catalyst achieved the conversion of visible light absorbing materials, which is not possible under blue light irradiation conditions.

Keywords : Photoreaction; Red-light; Phthalocyanine; Perfluoroalkylation; Electron transfer

可視光を駆動力とする光反応は従来の熱を駆動力とする反応では利用できない化学種を利用できるため注目を集めている。しかし、可視光の透過性が低いために本質的に選択的な反応は困難である。この問題を解決する方法の一つに透過性の高い赤色光により活性化される触媒を用いる手法が提案できる。我々はこの観点からルテニウムフタロシアニン(**RuPc**)を赤色光触媒として用いた電子移動機構に基づくアルケンのクロロトリフルオロメチル化や二官能基化反応¹の開発を行ってきた。

本発表では赤色光を駆動力とするパーフルオロアルキルヨードを用いたアルケンのヨードパーフルオロアルキル化を報告する。一般に光を用いたパーフルオロアルキルヨードの直接活性化は困難とされている。一方で、パーフルオロアルキルヨードとリン試薬のヨウ素-リン相互作用により還元電位が変化し、青色光による活性化が可能になることが報告されている²。そこで、リン試薬を共触媒として用いることで赤色光を用いた反応が実現できると考え、各種検討を行った。結果、リン試薬として分子内にリン原子を二つ持つ **dppb**、溶媒として CH_2Cl_2 を用いると青色光条件と遜色ない反応性が確認できた。さらに、青色光照射条件では不可能な可視光吸収材料の選択的な変換も可能であった。



1) Kai, U.; Katsurayama, Y.; Nishida, R.; Kameyama, T.; Torimoto, T.; Furuyama, T. *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 8178-8184.

2) Helmecke, L.; Spittler, M.; Baumgarten, K.; Czekelius, C. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7823-7827.