

Academic Program [Oral A] | 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:30 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏛️

[F]2301(2301, Bldg. 2, Area 4 [3F])

**[[F]2301-1am] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-**

Chair: Daisuke Kaneno, Asato Mizuno

◆ Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[F]2301-1am-01]

Photoreactions of 1,3-diradicaloid with  $\pi$  single bonding character

○Koyo Murata<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup> (1. Hiroshima University)

◆ Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[F]2301-1am-02]

Effect of a Water Additive on Alcohol Oxidation Using Nitroxyl Radical Catalyst/Hypervalent Iodine Reagent: An Experimental and Machine Learning Study

○Shuhei Akutsu<sup>1</sup>, Yusuke Sasano<sup>1</sup>, Hideya Tanaka<sup>3</sup>, Riki Yamakawa<sup>2</sup>, Haruki Shimabayashi<sup>1</sup>, Shu Saito<sup>2</sup>, Keta Kido<sup>2</sup>, Tsubasa Suzuki<sup>2</sup>, Yuki Tateishi<sup>1</sup>, Shota Nagasawa<sup>1</sup>, Tomoyuki Miyao<sup>3</sup>, Yoshiharu Iwabuchi<sup>1</sup> (1. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 2. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 3. Data Science Center, and Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology)

◆ Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[F]2301-1am-03]

Attempt of observation of triplet indenyl cation

○Yugo Takara<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup> (1. Hiroshima University)

◆ Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[F]2301-1am-04]

Study on trityl radicals with curved cycloparaphenylene skeleton

○Amiri Shibata<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup> (1. The Univ. of Hiroshima)

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[F]2301-1am-05]

Positive Charge Delocalization and Aromaticity of a Carbocation Generated from Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole in Superacid

○Takao Okazaki<sup>1</sup>, Takuto Nomura<sup>1</sup> (1. Mie University)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[F]2301-1am-06]

Regioselectivity and Reaction Mechanism on Tricyanovinylation Reaction of *N*-Substituted Pyrroles

○Ayako Hidaka<sup>1</sup>, Yoshiaki Sasaki<sup>1</sup>, Sora Takahashi<sup>1</sup>, Saori Arisawa<sup>1</sup>, Ryota Tani<sup>1</sup>, Daisuke Kaneno<sup>1</sup> (1. Kochi Univ.)

---

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[[F]2301-1am-07]

An electron-withdrawing substituent effect on imidazopyrazinone chemiluminescence for high performance bioluminescence

○Asuma Hyodo<sup>1</sup>, Kamiya Genta<sup>1</sup>, Shojiro Maki<sup>1</sup>, Takashi Hirano<sup>1</sup> (1. The University of Electro-Communications)

---

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[F]2301-1am-08]

Deciphering carbon-sulfur rotational distribution in a crystalline host for enhanced red persistent organic phosphorescence

○Sakuya Ueda<sup>1</sup>, Kazuki Fujita<sup>1</sup>, Bahadur Sk<sup>1</sup>, Shuzo Hirata<sup>1</sup> (1. The Univ. of Electro-Commun.)

---

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[F]2301-1am-09]

Multistep photochromic reactions in anthraquinone-stilbene conjugates

○Kotaro Nakase<sup>1</sup>, Yuki Nagai<sup>1</sup>, Yoichi Kobayashi<sup>1,2</sup> (1. Ritsumeikan Univ., 2. PRESTO JST)

---

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[F]2301-1am-10]

Circularly Polarized Emission Properties of Optically Active Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives and Their Analogues Based on Excimer Fluorescence

○Mami Naoe<sup>1</sup>, Hiroshi Takashima<sup>1</sup>, Yoshitane Imai<sup>2</sup>, Norimitsu Tohnai<sup>3</sup>, Shoko Yamazaki<sup>4</sup>, Eiji Nakata<sup>5</sup> (1. Nara Women's Univ., 2. Kindai Univ., 3. Osaka Univ., 4. Nara Univ. of Education, 5. Kyoto Univ.)

---

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[F]2301-1am-11]

Solvent dependent CPL behavior of imide-fused [7]helicene derivatives

○Keito Nose<sup>1</sup>, Tadashi Mori<sup>2</sup>, Minoru Yamaji<sup>3</sup>, Fumito Tani<sup>4</sup>, Kenta Goto<sup>4</sup>, Hideki Okamoto<sup>1</sup> (1. Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University, 3. Graduate School of Science and Technology, Gunma University, 4. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyusyu University)

---

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[F]2301-1am-12]

Photophysical properties of polycyclic aromatic amine-substituted acridinium derivatives

○Yuki Itabashi<sup>1</sup>, Kei Ohkubo<sup>1</sup> (1. Osaka Univ.)

---

## π 単結合性一重項 1,3 ジラジカロイドの光反応

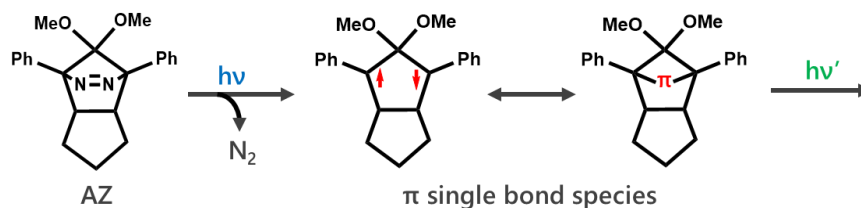
(広島大理工<sup>1</sup>・院先進理工<sup>2</sup>) ○村田 光与<sup>1</sup>・安倍 学<sup>1</sup>

Photoreactions of 1,3-diradicaloid with π single bonding character (<sup>1</sup>Hiroshima University) ○ Koyo Murata,<sup>1</sup> Manabu Abe,<sup>1</sup>

Carbon is an essential element in organic chemistry, and covalent bonds linking carbon atoms are an extremely important concept in building the backbone of organic compounds such as pharmaceuticals and proteins. In our previous studies, we have designed molecules with π single bonds, in which carbon atoms are linked only by π bonds without σ bonds, and have attempted to elucidate the formation of π single bond species and their electronic properties. π single bonds have a small HOMO-LUMO gap and thus have absorption maxima in the visible light region. We have found a high photoreactivity to visible light<sup>[1]</sup>. In this study, we investigated the photoreactivity of π-single bond compounds by irradiating them with visible light having an energy corresponding to the HOMO-LUMO gap and analyzing the products of the photoreaction in detail.

**Keywords :** π single bond; singlet diradical; new bonding style; photophysical property; photoreaction

有機化学において炭素は必須元素であり、炭素原子間を繋ぐ共有結合は、医薬品やタンパク質のような有機化合物の骨格を構築する極めて重要な概念である。当研究室では、σ 結合を伴わず π 結合のみで炭素原子を連結する π 単結合をもつ分子を設計し、π 単結合種の生成とその電子的性質の解明を試みてきた。σ 結合を伴わない π 結合「π 単結合」は、有機化学の従来の結合様式とは異なる結合であり、我々は、これまでに、小さな HOMO-LUMO ギャップを有する π 単結合が、可視光領域に吸収極大を有し、高い光応答性を示すことを報告してきた<sup>[1]</sup>。本研究では、その π 単結合性化合物に HOMO-LUMO ギャップに相当するエネルギーを有する可視光を照射し、光反応の生成物分析を詳細に行うことで、π 単結合性化合物の光反応性に関する研究を行った。



[1] Qian Liu, Keita Onishi, Yuki Miyazawa, Zhe Wang, Sayaka Hatano, and Manabu Abe  
*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 27089–27094

## ニトロキシラジカル触媒/超原子価ヨウ素を用いたアルコール酸化反応における水の添加効果の解析

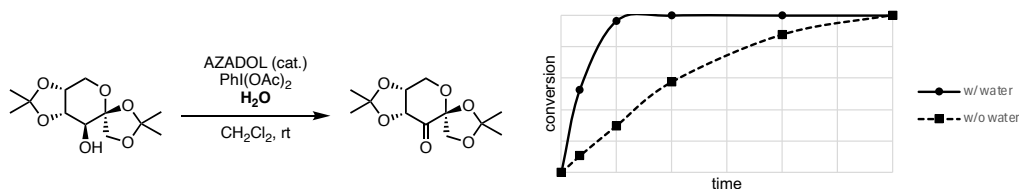
(東北大院薬<sup>1</sup>・東北大薬<sup>2</sup>・奈良先端大 DSC/先端科学技術<sup>3</sup>) ○阿久津 周平<sup>1</sup>, 笹野 裕介<sup>1</sup>, 田中 英也<sup>3</sup>, 山川 力輝<sup>2</sup>, 嶋林 春樹<sup>1</sup>, 齋藤 周<sup>2</sup>, 木戸 啓太<sup>2</sup>, 鈴木 翼<sup>2</sup>, 建石 悠貴<sup>1</sup>, 長澤 翔太<sup>1</sup>, 宮尾 知幸<sup>3</sup>, 岩渕 好治<sup>1</sup>

Effect of a Water Additive on Alcohol Oxidation Using Nitroxyl Radical Catalyst/Hypervalent Iodine Reagent: An Experimental and Machine Learning Study (<sup>1</sup>Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, <sup>2</sup>Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, <sup>3</sup>Data Science Center, and Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology) ○Shuhei Akutsu,<sup>1</sup> Yusuke Sasano,<sup>1</sup> Hideya Tanaka,<sup>3</sup> Riki Yamakawa,<sup>2</sup> Haruki Shimabayashi,<sup>1</sup> Shu Saito,<sup>2</sup> Keita Kido,<sup>2</sup> Tsubasa Suzuki,<sup>2</sup> Yuki Tateishi,<sup>1</sup> Shota Nagasawa,<sup>1</sup> Tomoyuki Miyao,<sup>3</sup> Yoshiharu Iwabuchi<sup>1</sup>

The oxidation of alcohols using nitroxyl radical catalysts and hypervalent iodine reagents is a useful method for synthesizing carbonyl compounds, which are important intermediates in the production of fine chemicals. Previous studies have reported that the addition of a small amount of water significantly accelerates this reaction. However, the generality of this acceleration effect and its underlying mechanism remain poorly understood. In this study, we explored the generality of the water-induced acceleration effect under AZADOL/PhI(OAc)<sub>2</sub> conditions and investigated its mechanism through experimental approaches and machine learning analysis.

**Keywords :** Organocatalyst; Machine Learning; Kinetic Isotope Effect

アルコールの酸化反応は、有機化学における最も基本的な反応の一つである。ニトロキシラジカル触媒と超原子価ヨウ素化合物を用いた手法は汎用されるアルコール酸化反応手法の一つであるが、その効率性に課題を残している。これを改善する方法として、微量の水の添加が有効であることが報告されているものの<sup>1)</sup>、その効果の基質一般性や加速機構は未だ解明されていない。今回我々は、2-azaadmantan-2-ol (AZADOL)/PhI(OAc)<sub>2</sub> 条件を用いて水の添加効果の基質一般性を検証し、多様なアルコールにおいて水の加速効果が観測されることを実証した。また、機械学習と速度論的同位体効果実験による加速機構の解析を行い、水はアルコールが本反応の活性種であるオキソアンモニウム種へ付加する段階を促進していることが示唆された。



1) Stuart J. Mickel, et. al. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, 8, 1, 113-121

## インデニルトリプレットカチオンの観測の試み

(広島大理化<sup>1</sup>, 広島大院先進理工<sup>2</sup>) ○高良 優吾<sup>1</sup>・高野 真綾<sup>2</sup>・安倍 学<sup>2</sup>

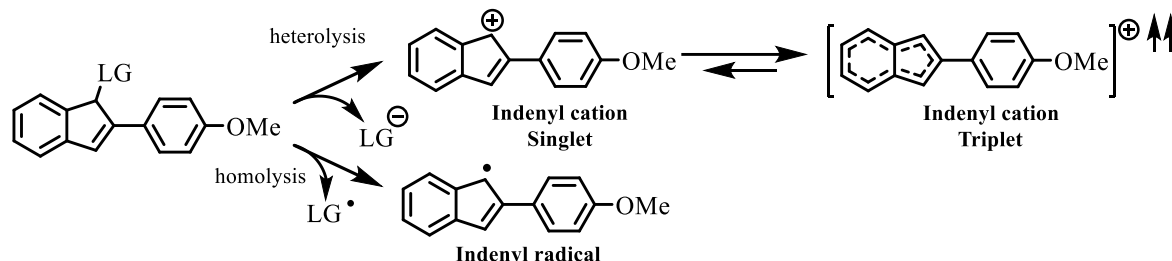
Attempt of observation of triplet indenyl cation (<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Hiroshima University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Advanced Science of Engineering, Hiroshima University*)  
Yugo Takara,<sup>1</sup> Ma-aya Takano,<sup>2</sup> Manabu Abe,<sup>2</sup>

In general, carbocations possess closed-shell singlet ground states. However, cyclopentadienyl cation (**CPD**<sup>+</sup>) has been experimentally revealed to have a ground triplet state<sup>1)</sup>. This is because **CPD**<sup>+</sup> has Hückel's anti-aromaticity in the closed singlet state, whereas the triplet state has the Baird's aromaticity stabilization<sup>2)</sup>. In our laboratory, we have been interested in indenenes, which are derivatives of cyclopentadiene. Indenyl cation (**Ind**<sup>+</sup>) has the closed singlet ground state, in contrast to **CPD**<sup>+</sup>. This is due to the stabilization of closed-shell singlet state by delocalization of the positive charge into the benzene ring. In our previous study, we have disclosed that the ground state can be switched to triplet using electron-donating group substituents.<sup>4)</sup> Based on these results, we synthesized the **Ind**<sup>+</sup> precursor and investigated the photoreaction to generate the triplet cation species. We will present the transient absorption spectroscopy and low-temperature EPR measurements of the photoreactions.

**Keywords** : Baird's aromaticity, Transient absorption spectroscopy, EPR measurement

通常、カルボカチオンは、閉殻一重項を基底状態とするが、シクロペンタジエニルカチオン(**CPD**<sup>+</sup>)は、基底三重項であることが実験的に示されている<sup>1)</sup>。これは **CPD**<sup>+</sup> が閉殻一重項の場合ヒュッケルの反芳香族性を有するのに対し、三重項状態はベアードの芳香族性を有し、三重項状態が閉殻一重項状態に比べ安定であるためである。

当研究室ではシクロペンタジエンの誘導体であるインデンに注目し、そのカチオンの基底状態に関する調査を行ってきた。インデニルカチオン(**Ind**<sup>+</sup>)は **CPD**<sup>+</sup>と同様にベアードの芳香属性を有するが、正電荷がベンゼン環内に非局在化することによる安定化を受け閉殻一重項が基底状態となる<sup>2)</sup>。先行研究においてインデンに適切な位置に適切な置換基を導入することで、最安定スピン状態を三重項に変換することができることを量子化学計算により見出している<sup>3)</sup>。この結果を踏まえ、本研究では基底三重項になる **Ind**<sup>+</sup>前駆体を合成し、その光反応などを用いて、基底三重項カルボカチオンの発生に挑戦した。発表では、その過渡吸収スペクトルおよび、低温 EPR 測定を用いて **Ind**<sup>+</sup>の電子配置の調査を行った結果について報告する。



1) *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 9, 3017–3018, 2) *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (30), 7075–7083.

3) *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202301226.

## 湾曲したシクロパラフェニレン骨格を有するトリチルラジカルに関する研究

(広島大理化<sup>1</sup>, 広島大院先進理工<sup>2</sup>) ○柴田 あみり<sup>1</sup>・安倍 学<sup>2</sup>

Study on trityl radicals with curved cycloparaphenylene skeleton (<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Amiri Shibata,<sup>1</sup> Manabu Abe<sup>2</sup>

The HOMO energy level of cycloparaphenylene derivatives becomes higher as the size of its ring becomes smaller. This is attributed to the increase of the characteristics of quinoid when the benzene rings become bent<sup>1)</sup>. With this characteristic, the long wavelength absorption, and the SOMO-HOMO conversion phenomenon, in which the energy level of SOMO becomes lower than that of HOMO, is expected in the trityl radicals. Trityl radicals are rather stable due to the spin delocalization and kinetic stabilization. Furthermore, some of trityl radicals show luminescent characteristics depending on the substituents. In this study, a new chemistry of trityl radical within the cycloparaphenylene skeleton will be discussed. Additionally, the photophysical properties of cycloparaphenylene ketone that is precursor of CPP trityl radical will be presented.

**Keywords :** Cycloparaphenylene; Triphenylmethyl radical; Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO); SOMO-HOMO conversion (SHC)

シクロパラフェニレン骨格では、環サイズが小さくなるにつれて HOMO のエネルギー準位が高くなるという特徴をもつ。これは、ベンゼン環の湾曲に伴い、キノイド性が増すことに由来している<sup>1)</sup>。このような高い HOMO エネルギーにより、長波長吸収や HOMO のエネルギー準位が SOMO のエネルギー準位よりも高くなる SOMO-HOMO 逆転現象が期待される。トリチルラジカルは安定性の高いラジカルとして知られており、置換基によっては発光を示すものもある。そこで、SOMO-HOMO 逆転現象、長波長吸収、さらには、発光が期待されるシクロパラフェニレン骨格に組み込まれたトリチルラジカルについて着目し、その新たな物性について精査した。加えて、特異的な特徴をもつシクロパラフェニレン骨格をもち、CPP トリチルラジカルの前駆体である CPP ケトンについての物性調査を行った。

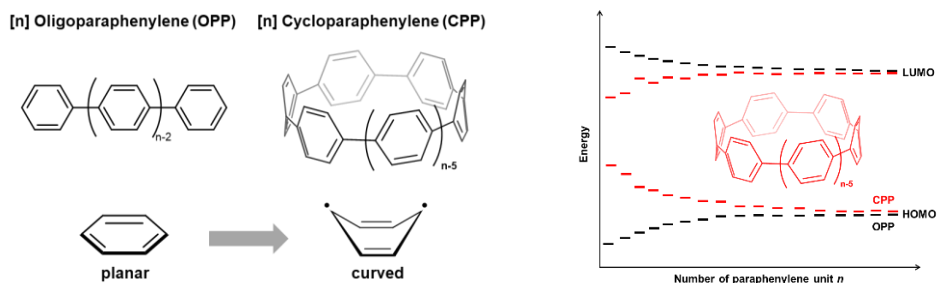


Figure. The HOMO and LUMO energy of CPP and OPP

1) Iwamoto, T.; Yamago, S. *et al.* J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 8354–8361.

## 超強酸中でインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾールから発生するカチオンの直接 NMR 観測による陽電子分布と芳香族性

(三重大院工<sup>1</sup>) ○岡崎 隆男<sup>1</sup>・野村 汰玖人<sup>1</sup>

Positive Charge Delocalization and Aromaticity of a Carbocation Generated from Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole in Superacid (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Takao Okazaki,<sup>1</sup> Takuto Nomura<sup>1</sup>

Polycyclic arenium ions have attracted much interest due to their aromaticity and charge delocalization mode. Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole (**1**) is a polycyclic aromatic compound that contains a nitrogen atom at an internal position of the  $\pi$ -system (Figure 1). We examined a reaction of **1** in superacid by direct NMR observation and DFT calculations and elucidated positive charge delocalization and aromaticity of the generated cation.

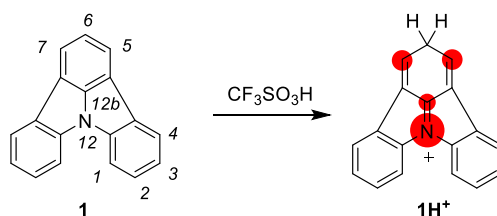
Direct NMR observation indicated that **1** was protonated at the C-6 position in CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. The most deshielded <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N signals were observed at 159.0 ppm for C-12b, 153.6 ppm for C-5 and C-7, and 180 ppm for N atom. The positive charge of the generated cation (**1H**<sup>+</sup>) was found to be delocalized into mainly C-5, C-7, C-12b, and N atoms according to changes in chemical shifts from those of **1**. The observed cation was found to the most stable protonation cation by the DFT calculations. NICS(1)<sub>zz</sub> values calculated by GIAO-B3LYP/6-311+G(2d,p) suggested that its 5-membered rings are non-aromatic.

**Keywords:** Carbocation, Indolo[3,2,1-*jk*]carbazole, Superacid, DFT calculations, NMR

アレーニウムイオンは芳香族化合物の反応中間体として、電子構造や芳香族性に興味をもたれている。本研究では、窒素原子を含む非交互多環芳香族化合物であるインドロ[3,2,1-*jk*]カルバゾール(**1**)を合成し、超強酸中の反応を直接 NMR 観測と DFT 計算によって調べた(Figure 1)。さらに、電子構造と芳香族性について解明した。

**1** を超強酸である CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H と反応させたところ、暗黄色溶液を得た。直接 NMR 観測したところ、6 位がプロトン化したカチオン **1H**<sup>+</sup>が生成したことがわかった。<sup>13</sup>C NMR において、最も低磁場側には、159.0 ppm (C-12b)、153.6 ppm (C-5, C-7)のピークが観測された。<sup>15</sup>N NMR は、180 ppm に観測された。**1** とのケミカルシフト差から、陽電荷は、主に C-5 と C-7 と N 原子に非局在化していた。DFT 計算により、**1H**<sup>+</sup>は、最も安定なカチオンであり、NICS(1)<sub>zz</sub>により 5 員環は非芳香族であると示唆された。

以上の結果により、**1** を超強酸と反応させたところ、6 位にプロトン化してカチオン **1H**<sup>+</sup>が生成した。カチオン **1H**<sup>+</sup>は最も安定であることがわかった。



**Figure 1.** A reaction of **1** in CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H and positive charge delocalization of **1H**<sup>+</sup>. Red circles are roughly proportional to changes in <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N data ( $\Delta\delta^{13}\text{C}$  and  $\Delta\delta^{15}\text{N}$ ) from those of **1** (threshold is 10 ppm).

## N-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における位置選択性

(高知大院総合<sup>1</sup>・高知大理<sup>2</sup>) ○飛鷹 絢子<sup>1</sup>・佐々木 義章<sup>1</sup>・高橋 大空<sup>2</sup>・有澤 佐織<sup>2</sup>・谷 涼太<sup>2</sup>・金野 大助<sup>1</sup>

Regioselectivity and Reaction Mechanism on Tricyanovinylolation Reaction of *N*-Substituted Pyrroles (<sup>1</sup>*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*, <sup>2</sup>*Faculty of Science, Kochi University*) ○Ayako Hidaka,<sup>1</sup> Yoshiaki Sasaki,<sup>1</sup> Sora Takahashi,<sup>2</sup> Saori Arisawa,<sup>2</sup> Ryota Tani,<sup>2</sup> Daisuke Kaneno<sup>1</sup>

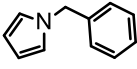
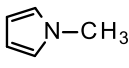
We have investigated tricyanovinylolation reaction of simple pyrrole and its derivatives experimentally and theoretically. Our experimental results showed that reactivities and selectivities of this reaction were significantly affected by substituents on the nitrogen atom and solvent species.

**Keywords :** Pyrrole; Regioselectivity; Reaction Mechanism; Solvent Effect; Electrophilic Aromatic Substitution

芳香族ヘテロ環化合物であるピロールはテトラシアノエチレン(TCNE)によって容易に求電子置換反応を起こし、2位または3位がトリシアノビニル化され、その生成比は窒素上の置換基や反応に用いた溶媒種によって大きく変化する<sup>1</sup>。本研究では様々な *N*-置換ピロールのトリシアノビニル化における反応速度の変化や配向性を実験により検証し、量子化学計算を用いて反応機構を明らかにすることを目的とした。

実験の結果、かさ高い置換基が導入されると、3位置換体が優位に生成した。また、本反応では、H<sub>2</sub>Oが反応に関与していることが実験と理論計算によって明らかになった。反応が進行しなかった条件下について、反応系にH<sub>2</sub>Oを添加すると反応の進行が促進された。さらに、基質に*N*-メチルピロールを用いた場合、H<sub>2</sub>O添加によって配向性が逆転した。

### N-置換ピロールのTCNEによるトリシアノビニル化<sup>a</sup>

substrate	time	temp.	addition	Ratio <sup>b</sup>		
				substrate	2 位置換体	3 位置換体
	24 h	reflux	-	100	0	0
	24 h	reflux	H <sub>2</sub> O (7%)	0	0	100
	6 h	r.t.	-	0	74	26
	6 h	r.t.	H <sub>2</sub> O (0.2%)	4	20	76

<sup>a</sup> Chloroform was used as the solvent. <sup>b</sup> Determined by integration ratio of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

[1] Vladislav N. Drichkov, Lyubov' N. Sobenina, Tamara I. Vakul' skaya, Igor' A, Ushacov, Al'bina I. Mikhaleva, Boris A. Trofimov, *Synthesis*, **2008**, 16, 2631-2635



## 生物発光の高性能化を志向したイミダゾピラジノン化学発光系の電子求引基導入効果の評価

(電通大院情報理工<sup>1</sup>) ○兵藤 遊馬<sup>1</sup>・神谷 弦汰<sup>1</sup>・牧 昌次朗<sup>1</sup>・平野 誉<sup>1</sup>

An electron-withdrawing substituent effect on imidazopyrazinone chemiluminescence for high performance bioluminescence (<sup>1</sup>Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications) ○Asuma Hyodo,<sup>1</sup> Genta Kamiya,<sup>1</sup> Shojiro Maki,<sup>1</sup> Takashi Hirano<sup>1</sup>

Imidazopyrazinone derivatives including a bioluminescence substrate coelenterazine have chemiluminescence (CL) and bioluminescence (BL) reactivities. To develop a high-performance CL and BL imaging substrate, we investigated a substituent effect of electron withdrawing groups (EWG) at C6 and C8 of the imidazopyrazinone ring on the CL properties. Results indicate that the introductions of EWG groups induce slowing of the reaction rate, red-shifted emissions, and increase of luminescence efficiency. We will talk about the mechanisms of these substituent effects.

**Keywords :** *Imidazopyrazinone; Coelenterazine; Chemiluminescence; Substituent Effect; Electron-withdrawing Group*

海洋発光生物の多くはセレンテラジンなどイミダゾピラジノン(IP)骨格を持つルシフェリンを使って生物発光を示す。IP誘導体は塩基を含む有機溶媒中で化学発光を示し、反応機構は生物発光と共通であると考えられている。生物・化学発光は非侵襲的かつ高感度な生体イメージング技術などに利用され、発光基質の高性能化に向けた研究が数多く進められている<sup>1</sup>。我々はIP発光系の系統的な置換基効果を検討してきた<sup>2</sup>。その結果から、電子求引基導入が波長制御や発光効率制御に有効なことが示唆された。本研究では、IP骨格の6,8位に電子求引性の強さの異なる置換フェニル基を持つ誘導体**1**を用い、化学発光特性に及ぼす置換基効果を検討した。

電子求引基としてCl, CF<sub>3</sub>, CN基をもつ誘導体**1b-d**を合成し、ジフェニル体**1a**と比較しながら化学発光特性を調査した。塩基存在下のDMSO中の化学発光について反応速度、発光波長、化学発光量子収率を評価した結果、電子求引性の増強に伴う速度の低下、発光の長波長化、量子収率向上を見出した。対応する発光体の蛍光性も評価し、量子収率の構成因子の解析も加えて電子求引基導入による発光特性変化の要因を議論する。



1) A. Shakhmin, M. P. Hall, T. Machleidt, J. R. Walker, K. V. Wood, T. A. Kirkland, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 8559.

2) (a) R. Saito, T. Hirano, H. Niwa, M. Ohashi, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 95; (b) Y. Takahashi, H. Kondo, S. Maki, H. Niwa, H. Ikeda, T. Hirano, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6057. (c) R. Saito, T. Hirano, S. Maki, H. Niwa, *J Photoch Photobio A*, **2014**, 293, 12.

## 結晶ホスト中における赤色りん光分子の炭素-硫黄結合の回転分布

(電通大院情報理工<sup>1)</sup>) ○上田 朔也<sup>1</sup>・藤田 和樹<sup>1</sup>・Sk Bahadur<sup>1</sup>・平田 修造<sup>1</sup>  
 Deciphering Carbon-Sulfur Rotational Distribution in a Crystalline Host for Enhanced Eed Persistent Organic Phosphorescence (<sup>1</sup>*Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications*) ○Sakuya Ueda,<sup>1</sup> Kazuki Fujita,<sup>1</sup> Bahadur Sk,<sup>1</sup> Shuzo Hirata<sup>1</sup>

Persistent room-temperature phosphorescence (*p*RTP) is promising technology for bioimaging without detecting autofluorescence. However, the quantum yield of *p*RTP ( $\Phi_p$ ) is still poor for red and/or near infrared wavelength that pass through living organisms well. Here we report polycyclic aromatic hydrocarbon substituted by phenylthio groups exhibit red *p*RTP with a  $\Phi_p$  of 28.8% in a benzophenone crystalline host. The carbon (C) - sulfur (S) bond, one of the elements of the dye, is expected to rotate easily at room temperature because it is a weak bond. However, cooperative analysis of optical measurement and quantum chemical calculations considering the phosphorescence rate constant ( $k_p$ ) and the non-radiative rate constant from the lowest triplet excited state ( $k_{nr}$ ) revealed that the distribution of the C-S rotation could be confined in a crystalline host.

**Keywords :** Phosphorescence, Quantum Chemical Calculation, Structural Distribution, Sulfur, Triplet State

長寿命室温りん光(*p*RTP)を用いると自家蛍光に依存せずに発光イメージングが可能である<sup>1)</sup>。しかし、生体透過性がある赤色領域の *p*RTP の発光量子収率( $\Phi_p$ )は依然低い。本研究では、フェニルチオ(SPh)基で置換された多環芳香族炭化水素(PAH)が、benzophenone (BP) 結晶ホスト中で $\Phi_p = 28.8\%$ の赤色 *p*RTP を示すことを報告する。色素に含まれる C—S 結合は結合力が弱いため、一般的には室温で容易に回転する(図1)。しかし、りん光速度定数( $k_p$ )と非輻射速度定数( $k_{nr}$ )の量子化学計算値と実験値の比較を行うと(図2)、結晶ホストによって C—S 結合の回転が制限され(図1)、取りうる構造分布が狭くなることが明らかになった<sup>2)</sup>。

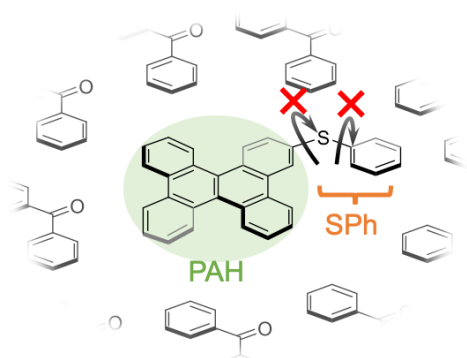


図1 BP 中での色素の C-S 回転分布の制限

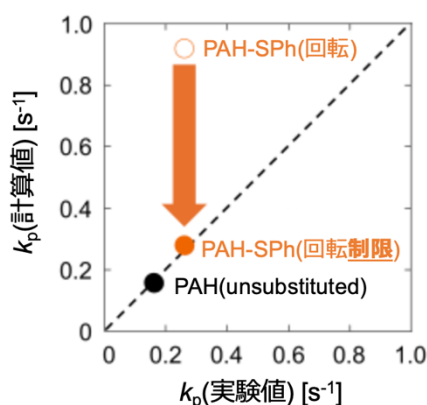


図2  $k_p$  の計算値と実験値の比較

1) F. Xiao, *et al.*, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 186.

2) S. Ueda, K. Fujita, B. Sk, S. Hirata, *J. Mater. Chem. C* doi.org/10.1039/D4TC04829F.

## アントラキノンスチルベン連結体における多段階フォトクロミック反応

(立命館大生命科学<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○中瀬功太郎<sup>1</sup>・永井邑樹<sup>1</sup>・小林洋一<sup>1,2</sup>  
 Multistep photochromic reactions in Anthraquinone-Stilbene Conjugates (<sup>1</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ., <sup>2</sup>PRESTO JST) ○Kotaro Nakase,<sup>1</sup> Yuki Nagai,<sup>1</sup> Yoichi Kobayashi<sup>1,2</sup>

Photochromic reactions reversibly change the color and/or structure of materials by light, acting as a basis of photoresponsive materials. Controlling the reactions between multiple states under light with constant wavelength and intensity leads to advanced photofunctional materials, however, it remains challenging. In this study, we synthesized an anthraquinone-stilbene conjugate (AQ-St, Fig. 1a) to investigate its photochromic properties. We found a stepwise photochromic behavior under 365nm-light irradiation with triethylamine as a reducing agent; Photoreduction in the quinone moiety begins after *trans*-to-*cis* photoisomerization in the stilbene moiety proceeded. Some spectroscopic results also suggested that *cis*-to-*trans* thermal isomerization at the stilbene moiety occurred concomitantly upon the photoreduction.

**Keywords :** Photochromism; Photoisomerization; Photoreduction; Induction period; Aerobic oxidation

フォトクロミック反応は光によって物質の色や構造が可逆的に変化する反応であり、光応答性材料の基盤となる。波長と強度が単一の光を用いて複数の状態間の反応を逐次的に制御できれば高度な光機能性材料につながるが、依然として困難である。本研究では、アントラキノンスチルベン連結体 (AQ-St, 図 1a) を合成し、還元剤存在下での光照射により段階的なフォトクロミック反応を観測した。

トリエチルアミンを還元剤として加えたアセトニトリル中において AQ-St に紫外光 (365 nm) を照射すると、最初にスチルベン部位のトランス→シス光異性化が起こり、70 秒後にキノン部位の光還元が起こった (図 1b)。溶液中に空気を供給すると、キノン部位が酸素によって酸化され、元の AQ-St に戻った。また光還元の際して、スチルベン部位のシス→トランス異性化が熱的に進行している可能性が示唆された。

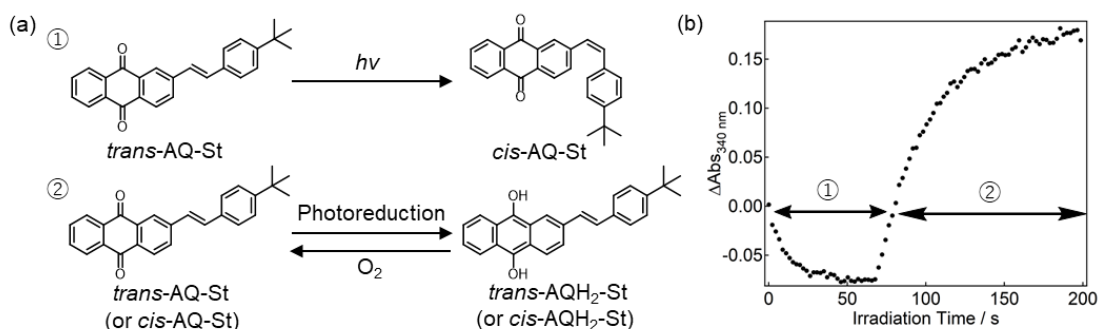


Figure 1 (a) Plausible photochromic reaction scheme of AQ-St: ① *trans*-to-*cis* photoisomerization, ② photoreduction. (b) Absorption changes at 340 nm of 25  $\mu\text{M}$  AQ-St and 2.5 mM triethylamine in acetonitrile under 365-nm light irradiation.

## 光学活性なビス-1,8-ナフタリイミド誘導体およびその類縁体のエキシマー蛍光に基づく円偏光発光特性

(奈良女大院化学<sup>1</sup>・近畿大理工<sup>2</sup>・阪大院工<sup>3</sup>・奈良教育大<sup>4</sup>・京大エネ研<sup>5</sup>) ○直江麻美<sup>1</sup>・高島弘<sup>1</sup>・今井喜胤<sup>2</sup>・藤内謙光<sup>3</sup>・山崎祥子<sup>4</sup>・中田栄司<sup>5</sup>

Circularly Polarized Emission Properties of Optically Active Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives and Their Analogues Based on Excimer Fluorescence (<sup>1</sup>*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, <sup>2</sup>*Kindai University*, <sup>3</sup>*Osaka University*, <sup>4</sup>*Nara University of Education*, <sup>5</sup>*Kyoto University*) ○Mami Naoe,<sup>1</sup> Hiroshi Takashima,<sup>1</sup> Yoshitane Imai,<sup>2</sup> Norimitsu Tohnai,<sup>3</sup> Shoko Yamazaki,<sup>4</sup> Eiji Nakata<sup>5</sup>

Organic light-emitting dyes emitting circularly polarized light have been actively studied due to their photophysical behavior. We have compared the luminescence properties of optically active bis-1,8-naphthalimide derivatives (*D,L*-LybNI and *D,L*-LyMebNI) as shown in Fig. 1 (a) and (b) in several solvents: in MeCN for *D,L*-LyMebNI the  $|g_{lum}|$  values were  $1.9 \times 10^{-3}(D)$  and  $1.6 \times 10^{-3}(L)$ , and CPL derived from intramolecular excimer formation was successfully observed<sup>1)</sup>. In addition, with the aim of observing intramolecular excimer in various solvents and CPLs exhibiting higher  $|g_{lum}|$  and  $B_{CPL}$  values ( $B_{CPL} = \epsilon\Phi|g_{lum}|/2$ ,  $\epsilon$  is the molar absorption coefficient and  $\Phi$  is the fluorescence quantum yield), we further extended the  $\pi$ -electron plane and synthesized analogues with controlled chirality (Fig. 1 (c), (d)) and investigated their photophysical properties, which showed excimer emission in MeCN.

**Keywords :** Optical Properties; Fluorescence; Naphthalimide; Circularly Polarized Luminescence, Excimer

円偏光発光 (CPL) を発する有機発光色素は、その光物理的挙動により活発に研究されている。これまでに、Fig.1 (a), (b)に示すような光学活性ビス-1,8-ナフタリイミド誘導体(*D,L*-LybNI, *D,L*-LyMebNI)の発光特性について、いくつかの溶媒中での比較検討を行った。*D,L*-LyMebNIにおける MeCN 中での $|g_{lum}|$ 値は $1.9 \times 10^{-3}(D)$ ,  $1.6 \times 10^{-3}(L)$ であり、分子内エキシマー形成由来の CPL の観測に成功した<sup>1)</sup>。また、様々な溶媒での分子内エキシマー形成と、より高い $|g_{lum}|$ 値および $B_{CPL}$  値 ( $B_{CPL} = \epsilon\Phi|g_{lum}|/2$ ,  $\epsilon$ はモル吸光係数、 $\Phi$ は蛍光量子収率) を示すCPL を観測することを目的として、 $\pi$ 電子平面をさらに拡張し、キラリティーの制御された類縁体 (Fig.1 (c), (d)) の合成を行い、その光物性を調べたところ MeCN 中でエキシマー発光を示した。

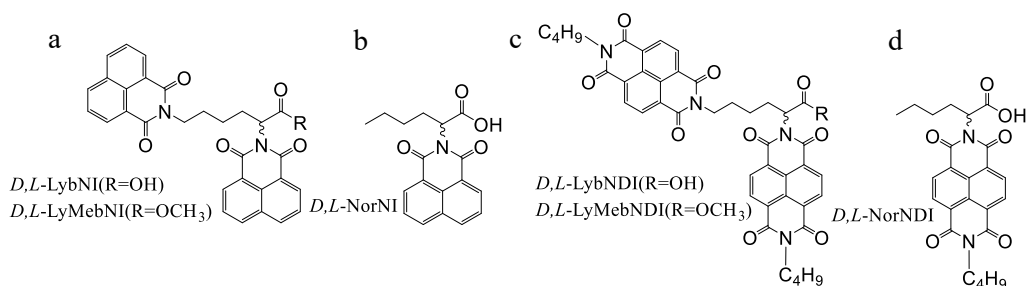


Fig.1. Bis-1,8-naphthalimide derivatives and their analogues.

- 1) S. Eguchi, M. Naoe, A. Kageyama, Y. Imai, N. Tohnai, S. Yamazaki, E. Nakata, H. Takashima, *Org. Biomol. Chem.*, 2024, **22**, 4318-4325.

## イミド縮環[7]ヘリセンのソルバトロミック CPL 特性

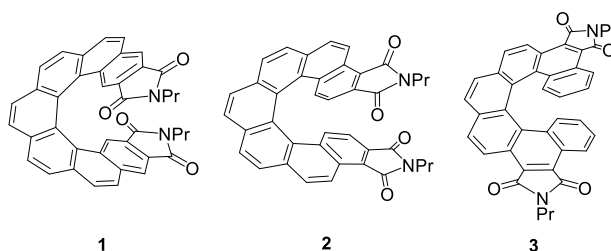
(岡山大院環境生命自然科学<sup>1</sup>・大阪大院工<sup>2</sup>・群馬大院理工<sup>3</sup>・九州大先端研<sup>4</sup>) ○野勢 勁斗<sup>1</sup>・森 直<sup>2</sup>・山路 稔<sup>3</sup>・谷 文都<sup>4</sup>・五島 健太<sup>4</sup>・岡本 秀毅<sup>1</sup>

Solvent dependent CPL behavior of imide-fused [7]helicene derivatives (<sup>1</sup>*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka University*, <sup>3</sup>*Graduated School of Science and Technology, Gunma University*, <sup>4</sup>*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Keito Nose,<sup>1</sup> Tadashi Mori,<sup>2</sup> Minoru Yamaji,<sup>3</sup> Fumito Tani,<sup>4</sup> Kenta Goto,<sup>4</sup> Hideki Okamoto<sup>1</sup>

Helicenes show unique photophysical and chiroptical properties due to their helical  $\pi$ -system. Recently, we demonstrated that the photophysical properties of PAHs are controlled by utilizing the PAH  $\pi$ -system as an electron donor and imide moiety as an acceptor, A-D $\pi$ -A architecture. According to the strategy, we synthesized a series of imide incorporating [7]helicenes to develop new chiral fluorophores. The spectroscopic as well as chiroptical behavior of the [7]helicenes were investigated after optical resolution. The fluorescence spectra of compound **1** were little affected by the solvent polarity. In contrast, those of compounds **2** and **3** showed appreciable positive solvatofluorochromism. Accordingly, red shift of the peak of CPL spectra was observed depending on the solvent polarity. The present results demonstrate that the imide-fused [7]helicenes served as multicolor CPL emitters.

**Keywords** : *Helicene, Chiroptical property, CPL, Solvatofluorochromism*

ヘリセンは三次元に広がるらせん状の分子構造と $\pi$ 共役から、スペクトル特性やキロオプティカル挙動など、様々な興味の対象となっている。最近我々は、分子の $\pi$ 電子系を電子ドナー、イミドをア



クセプターとした分子設計によって、PAH の電子特性を能動的に操作できることを明らかにした<sup>[1,2]</sup>。そこで本研究では、ヘリセンの $\pi$ 電子系を電子ドナー、イミドをアクセプターとした新規機能性蛍光分子を創成することを目的として、イミドの縮環位置の異なる[7]ヘリセン誘導体 **1-3** を合成し、種々の溶媒中で蛍光スペクトルを測定した。さらに *P* 体と *M* 体を HPLC によって分割し、CPL 挙動を観測した。化合物 **1** の蛍光スペクトルに対して溶媒の効果は観測されなかったが、化合物 **2** および **3** では溶媒極性の増加に伴い顕著な正の蛍光ソルバトロミズムが観測された。それに伴い、CPL スペクトルのピークも溶媒極性に応じて長波長シフトすることを明らかにした。この結果は、イミド縮環ヘリセンがマルチカラーCPL 材料として展開できる可能性を示唆する。

[1] K. Nose *et. al.*, *RSC adv.*, **2023**, 13, 4096.

[2] K. Nose *et. al.*, *J. Photochem Photobiol. A: Chem.*, **2024**, 452, 115613.

## 多環式芳香族アミン置換アクリジニウム誘導体の光物理化学特性

(阪大先導的学際研<sup>1)</sup>) ○板橋 勇輝<sup>1</sup>・大久保 敬<sup>1</sup>

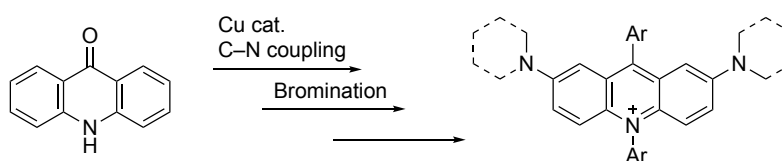
Photophysical and Chemical Properties of Polycyclic Aromatic Amine-Substituted Acridinium Derivatives (<sup>1</sup>*Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University*)

○Yuki Itabashi,<sup>1</sup> Kei Ohkubo,<sup>1</sup>

The acridinium skeleton has attracted considerable attention as an organic photoredox catalyst due to its unique photophysical properties, exemplified by 9-mesityl-10-methylacridinium, which has been applied to a variety of redox reactions. In this study, we aimed to further expand the photochemical properties of acridinium by synthesizing novel derivatives via copper-catalyzed C–N coupling and bromination of acridone, introducing polycyclic aromatic amines at the 2- and 7-positions. We evaluated the absorption, emission, and electrochemical properties of the synthesized compounds to investigate how intramolecular steric and electronic interactions influence their photophysical characteristics. Our findings demonstrated how incorporating polycyclic aromatic amines can enhance the functionality of the acridinium framework and provided new insights for designing organic photoredox catalysts.

**Keywords :** Acridinium; Copper catalyst; Acridone; photochemical property; Photoredox catalyst

アクリジニウム骨格は、その特異な光物性から有機フォトレドックス触媒として高い注目を集めており、特に 9-Mesityl-10-methylacridinium<sup>1)</sup>は光を利用した多様な酸化還元反応に応用されている<sup>2)</sup>。本研究では、このようなアクリジニウムの光物性をさらに拡張すべく、アクリドンを出発物質として銅触媒によるC-Nカップリングおよび臭素化を用い、2,7位に多環式芳香族アミンを導入した新規誘導体を合成した。合成した化合物群については、吸収・発光特性や電気化学的特性の評価を行い、分子内の立体・電子的相互作用が光物理化学特性に及ぼす影響を検討した。これらの結果より、多環式芳香族アミンの導入がアクリジニウム骨格の機能をいかに変化させることができるかについて知見を得ることができた。



1) Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Ohkubo, K.; Ogo, S.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600.

2) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.