

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

📅 Thu. Mar 27, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Thu. Mar 27, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[F]2203(2203, Bldg. 2, Area 4 [2F])

[[F]2203-2am] 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry-

Chair: Soichi Yokoyama, Tomoya Ishizuka

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2203-2am-01]

Synthesis, Physical Properties and Semiconducting Characteristics of All-fused-ring π -Conjugated Molecule Incorporating Indacenodipyrrole Unit○Yukiya nagata¹, Soichi Yokoyama^{1,2}, Yutaka Ie^{1,2} (1. SANKEN, Osaka University, 2. ICS-OTRI, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[F]2203-2am-02]

Synthesis, Physical Properties, and Photodetector Characteristics of NIR-II Absorbing Indacenodipyrrole-based π -Conjugated Molecule○Haruki Nishimura¹, Soichi Yokoyama^{1,2}, Yutaka Ie^{1,2} (1. SANKEN, Osaka Univ., 2. ICS-OTRI, Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[F]2203-2am-03]

Chalcogen-effects on mixed-orbital charge transport in Zigzag-shaped π -electron molecules○Hiroshi Kajiwarai¹, Masato Mitani¹, Shohei Kumagai¹, Toshihiro Okamoto¹ (1. Institute of Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2203-2am-04]

Electronic structures and photovoltaic properties of non-fullerene acceptors terminated with 3-dicyanomethylenebenzochalcogenophene structures

○Kensuke Shibahashi¹, Masato Nakamura^{1,2}, Kohsuke Kawabata^{1,2}, Kazuo Takimiya^{1,2} (1. Tohoku University, 2. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2203-2am-05]

Synthesis and properties of soluble organic semiconductor oligomers having quinoidal naphthodipyrrolidone

○Shunnosuke Kurita¹, Kohsuke Kawabata^{1,2}, Kazuo Takimiya^{1,2} (1. Tohoku university, 2. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2203-2am-06]

Synthesis and optical properties of doubly diarylmaimide composed of thiophene derivatives and pyridine

○Honoka Yamaguchi¹, Ryuta Ishikawa¹, Osamu Hayashida¹, Takaaki Miyazaki¹ (1. Fukuoka University)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-07]

Synthesis and Photophysical Properties of Vinylene-bridged Benzothiadiazole Dimers

○Soya Yamasaki¹, Ryoko Oyama¹, Naoki Aratani¹ (1. Nara Institute of Science and Technology)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-08]

Synthesis and redox properties of new quinoneazine derivative

○Mayuri Kimura¹, Kazuyuki Takahashi¹ (1. Graduate School of Science, Kobe University)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-09]

Construction of bifuran moiety by homocoupling reaction and its structure

○Sota Watanabe¹, Tatsuya Wasano², Toyokazu Tsutsuba², Yuya Tachibana^{2,3}, Kenichi Kasuya^{2,3} (1. Gunma University, 2. Facult. Sci. tech., Gunma Univ, 3. GUCFW)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-10]

Synthesis and properties of 5-, 6-, 7-membered rings-fused π -extended BODIPYs on the zig-zag edge

○Keita Suzuki¹, Hideaki Takano^{1,2}, Hiroshi Shinokubo¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Institute for Advanced Research, Nagoya University)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-11]

Synthesis and physical properties of cobalt complexes of 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrin

○Momo Kaneko¹, Yoshihiro Matano¹ (1. Faculty of Science, Niigata Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-12]

Synthesis and physical properties of new dibenzo- 5,10,15-triazaporphyrin derivatives

○Kaori Kuwabara¹, Yoshihiro Matano¹ (1. Faculty of Science, Niigata Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-13]

Synthesis and physical properties of new silicon complexes of 5,15-diazaporphyrin

○Kanta Sasaki¹, Yui Murata², Yoshihiro Matano¹ (1. Faculty of Science, Niigata Univ., 2. Graduate School of Science and Technology, Niigata Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2203-2am-14]

Synthesis and photophysical properties of new diphenylanthracene–porphyrin dyads

○Yuji Karasawa¹, Yoshihiro Matano¹ (1. Faculty of science, Niigata univ.)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[F]2203-2am-15]

Proton-coupled electron-transfer properties of a quadruply-fused porphyrin complex with incorporated imino-nitrogens at the periphery

○YUMA OBATA¹, Risa Nishida, Tomoya Ishizuka¹, Takahiko Kojima¹ (1. The Univ. of Tsukuba)

インダセノジピロール骨格を組み込んだ完全縮環型 π 共役分子の合成と物性、ならびに半導体特性評価

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○長田 有輝也¹・横山 創一^{1,2}・家 裕隆^{1,2}
 Synthesis, Physical Properties and Semiconducting Characteristics of All-fused-ring π -Conjugated Molecule Incorporating Indacenodipyrrole Unit (¹*SANKEN, Osaka University*,
²*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Yukiya Nagata,¹ Soichi Yokoyama,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

Organic semiconducting materials that respond to shortwave infrared (SWIR, 1400-3000 nm) are expected to play a crucial role in the development of SWIR-responsive electronic devices. However, development of the π -conjugated molecules with sufficient narrow band gaps to reach SWIR is still behind. Construction of B-N linkages between donor (D) and acceptor (A) units is one of the effective approaches to achieve narrow band gaps. In this study, we synthesized and investigated physical properties of indacenodipyrrole-based **IDP-FBTz-B** and **(IDP-FNTz-B)_n** with B-N linkages between the D and A units. These molecules showed absorption maximum wavelength at 923 and 1505 nm in chloroform solutions.

Keywords : Organic Electronics; NIR-Absorbing Dyes; Narrow Band Gap; All Fused Ring Structure; Organic Semiconductor

1400-3000 nm にあたる短波赤外線 (SWIR) に応答を示す有機半導体材料は、その高い物質透過性から、暗視や物体のクラック情報の可視化といった応用展開が期待されている。このような非常に狭いバンドギャップを示す分子の設計戦略として、ドナー(D)-アクセプター(A)構造、キノイド型構造や半芳香族構造の導入が有効である。当研究室では、これまで D-A 型構造にホウ素架橋を組み込むことで狭バンドギャップ化を達成し、810 nm の光に対して応答を示す近赤外応答材料の開発に成功している¹。本研究では、さらなる狭バンドギャップ化を目指し、強力なドナーユニットであるインダセノジピロール(IDP)と強力なアクセプターユニットであるフッ素化アセノチアジアゾールを組み合わせた D-A 構造を構築後、ホウ素架橋を施すことで、完全縮環構造であるモノマー**IDP-FBTz-B** とポリマー**(IDP-FNTz-B)_n** を合成した (Figure 1a)。**IDP-FBTz-B** と**(IDP-FNTz-B)_n** の極大吸収波長は、それぞれ 923 と 1505 nm に示した (Figure 1b)。特にポリマー体**(IDP-FNTz-B)_n**の光学的バンドギャップは、0.65 eV (1903 nm に相当) となった。また、これらを用いた有機電界効果トランジスタでは、p 型半導体特性を示した。

1) S. Yokoyama, S. Utsunomiya, T. Seo, A. Sacki, Y. Ie, *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2405656.

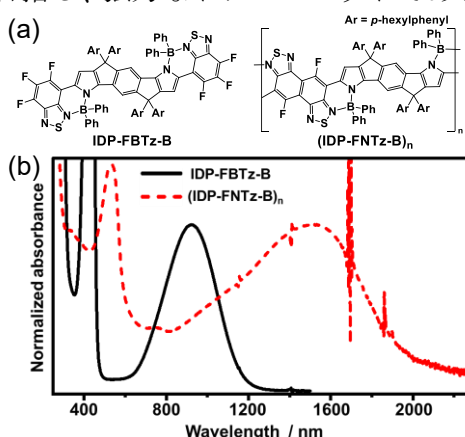


Figure 1. (a) Molecular structures of **IDP-FBTz-B** and **(IDP-FNTz-B)_n**. (b) UV-vis-NIR absorption spectra of **IDP-FBTz-B** and **(IDP-FNTz-B)_n** in CHCl_3 .

NIR-II 吸収特性を示すインダセノジピロール誘導体の合成と物性、ならびにフォトディテクタ特性評価

(阪大産研¹・阪大 ICS-OTRI²) ○西村 元希¹・横山 創一^{1,2}・家 裕隆^{1,2}

Synthesis, Physical Properties, and Photodetector Characteristics of NIR-II Absorbing Indacenodipyrrole-based π -Conjugated Molecule (¹*SANKEN, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Haruki Nishimura,¹ Soichi Yokoyama,^{1,2} Yutaka Ie^{1,2}

The detection of the second near-infrared (NIR-II) window is expected to be applied for biological imaging or night vision. Incorporating boron-bridges between donor (D) -acceptor (A) structure is an effective approach to obtain narrow HOMO-LUMO gap. In this study, we designed and synthesized an indacenodipyrrole-based molecule **IDP-BR-B** with boron-bridges between D and A units and investigated its physical properties and semiconducting characteristics. This molecule showed a maximum absorption wavelength at 1193 nm in film. The photodetector devices based on **IDP-BR-B** showed typical response to NIR-II light up to 1300 nm.

Keywords : NIR-Absorbing Dyes; Organic Electronics; π -Conjugated Molecule; Organic Semiconductor; Photodetector

波長領域が 1000-1700 nm にあたる第二近赤外光 (NIR-II) に応答可能なフォトディテクタは、その高い透過性からイメージング、ナイトビジョンなど多分野での応用が期待されている。NIR-II 領域まで吸収波長を伸ばすための分子設計戦略として、ドナー (D) とアクセプター (A) を組み合わせた D-A 構造による狭 HOMO-LUMO ギャップ化が有効である。さらに近年では D-A 構造の利用に加えて、D-A 間にホウ素架橋を組み込む戦略が有効である。当研究室では、この戦略を用いることで、900 nm に極大吸収波長を示す近赤外応答型有機半導体材料の開発に成功している。¹⁾

本研究では、更なる吸収波長の長波長化を目指し、強力なドナーユニットであるインダセノジピロール (IDP) を中心骨格として、アクセプターユニットであるベンゾチアジアゾールおよびエチルロダニンを連結した π 共役分子 **IDP-BR** を設計した。さらに、これらの D-A 間にホウ素架橋を施した誘導体 **IDP-BR-B** の合成を行い、デバイス特性評価を行った (Figure 1a)。**IDP-BR-B** の極大吸収波長は、クロロホルム溶液中で 1098 nm に示した。薄膜状態においては、吸収極大は 1193 nm に長波長シフトし、NIR-II 領域に幅広い吸収を示した (Figure 1b)。さらに、**IDP-BR-B** を活性層に用いた有機フォトディテクタは、1000-1300 nm までの NIR-II 領域において良好な光応答特性を示した。

1) S. Yokoyama, S. Utsunomiya, T. Seo, A. Saeki, Y. Ie, *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2405656.

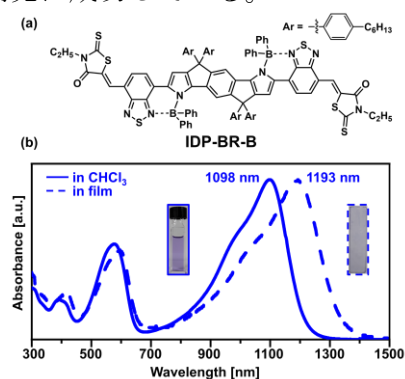


Figure 1. (a) Molecular structure of **IDP-BR-B**. (b) UV-vis-NIR absorption spectra of **IDP-BR-B**.

ジグザグ型 π 電子系分子群における多軌道混成キャリア伝導のカルコゲン効果

(東京科学大学物質理工) ○梶原 啓志・三谷 真人・熊谷 翔平・岡本 敏宏

Chalcogen-effects on mixed-orbital charge transport in Zigzag-shaped π -electron molecules (School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo) ○Hiroshi Kajiwara, Masato Mitani, Shohei Kumagai, Toshihiro Okamoto

In view of versatile application and practical use of organic semiconductors, improvement of charge-carrier mobility is required. Recently, we have proposed the novel molecular design strategy utilizing mixed-orbital charge transport for high charge-carrier mobility.¹⁾ It has been reported that the mixed-orbital effect depends on transfer integrals and energy gaps between HOMO and molecular orbitals of interests such as second HOMO (SHOMO) and third HOMO (THOMO).²⁾ In this context, we have newly found that mixed-orbital charge transport is involved in the high mobility material **C₁₀-Th-ChDT**.³⁾ Therefore, in this study, we focus on chalcogen substitution of **C₁₀-Th-ChDT** as a novel approach for controlling mixed-orbital effects through the tuning of both transfer integrals and energy gaps. New molecules possessing oxygen or selenium atoms instead of sulfur in **C₁₀-Th-ChDT** were designed and synthesized, and the selenium-containing analogue (**C₁₀-Th-ChDS**) showed the most pronounced mixed-orbital charge transport capabilities (Fig.1). The details will be discussed in the presentation.

Keywords : Organic Semiconductors; Single Crystals; Field-Effect Transistors; Chalcogen Effects

有機半導体材料の応用・実用化に向けて更なる移動度の向上が求められる中、当研究室では新たに、多軌道混成キャリア伝導に基づく高移動度化分子設計を提案している¹⁾。多軌道混成キャリア伝導とは、p型有機半導体において HOMO だけでなく、続く第二・三準位の軌道 (SHOMO・THOMO) などもキャリア輸送を担うとする伝導方式である²⁾。当研究室で開発された **C₁₀-Th-ChDT**³⁾ においても、多軌道混成キャリア伝導がその高移動度化に寄与していることを今回新たに見出した。そこで、本研究ではこの分子系に対し、軌道混成に重要となる異なる分子軌道間のトランスファー積分・エネルギーギャップを変調し得るカルコゲン置換に注目し、その効果を調査した。 π 電子骨格の硫黄を酸素、セレンで置換した分子を新規に設計・合成したところ (Fig. 1a)、セレン置換体 (**C₁₀-Th-ChDS**) が効率的な HOMO-THOMO カップリングを有し、最も大きな多軌道混成キャリア伝導性を示すことがわかった (Fig. 1b)。

1) T. Okamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11159. 2) H. Ishii *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, *58*, SIIB27. 3) T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700317.

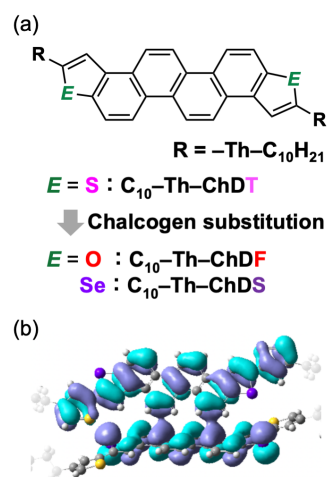


Fig. 1 (a) Molecular structures. (b) An orbital image calculated by addition of HOMO and THOMO of **C₁₀-Th-ChDS** in the crystal structure.

3-ジシアノメチレンベンゾカルコゲノフェン構造で終端した非フラーレンアクセプターの電子構造と太陽電池特性

(東北大院理¹・理研²・東北大 AIMR³) ○柴橋 健亮¹・中村 真人^{1,2}・川畑 公輔^{1,2}・瀧宮 和男^{1,2,3}

Electronic structures and photovoltaic properties of non-fullerene acceptors terminated with 3-dicyanomethylenebenzochalcogenophene structures (¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Riken Center of Emergent Matters; ³Advanced Institute for Material Research, Tohoku University) ○Kensuke Shibahashi,¹ Masato Nakamura,^{1,2} Kohsuke Kawabata,^{1,2} Kazuo Takimiya^{1,2,3}

In the design of A-D-A type non-fullerene acceptors (NFAs), the electron-accepting terminal groups play an important role in controlling the electronic structures, especially the LUMO. The widely used IC terminal group (Fig. 1a) can induce large intramolecular charge transfer (ICT) due to the electron-withdrawing carbonyl and dicyanomethylene groups, resulting in a narrow bandgap. In this study, we synthesized and evaluated NFAs having terminal groups, BF and BT, newly designed by replacing the carbonyl group in IC with a chalcogen atom (Fig. 1a), where the aromaticity on the five-membered ring stabilizes the resonance structure B (Fig. 1b) with ICT. While the electrochemically estimated LUMO levels of BTP-BF and BTP-BT were similar to that of BTP-IC, their HOMO levels were higher by more than 0.1 eV, resulting in a narrower bandgap. As a result, the maximum absorption wavelengths of the NIR absorption band of BTP-BF (751 nm) and BTP-BT (773 nm) were longer than that of BTP-IC (720 nm). The device properties of photovoltaics using BTP-BF will also be reported.

Keywords : Non-Fullerene Acceptors; Organic Photovoltaics; Near-Infrared Absorption

A-D-A 型の非フラーレンアクセプター (NFA) において、電子受容性終端基は分子の電子構造、特に LUMO の制御に重要な役割を果たす。現在広く用いられている終端基 IC (図 1a) はジシアノメチレン基とカルボニル基の電子求引性により、大きな分子内電荷移動を誘起することで狭いバンドギャップを与える。本研究では、効果的に分子内電荷移動を誘起する新規終端基として、IC のカルボニル基をカルコゲン原子に置換した BF と BT 終端基を有する新規 NFA を設計した (図 1a)。すなわち図 1b に示すように、これらの NFA は終端基の五員環部の芳香族安定化により、分子内電荷移動構造 B の寄与が増大すると期待した。合成した新規 NFA について、電気化学的に見積もった LUMO 準位は BTP-IC と同程度であった一方、HOMO 準位は 0.1 eV 以上浅く、より狭いバンドギャップを持っていた。その結果、近赤外領域における極大吸収波長は BTP-BF (751 nm) と BTP-BT (773 nm) が BTP-IC (720 nm) に比べて長波長であった。当日は BTP-BF を用いた太陽電池の素子特性についても報告する。

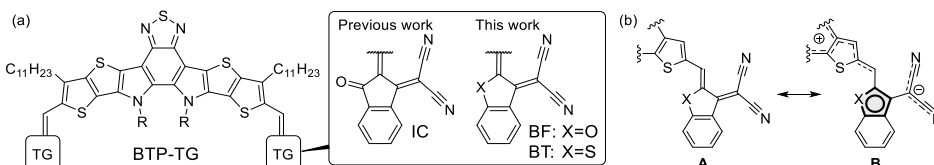


図 1. 本研究における非フラーレンアクセプター (a) と終端基の共鳴構造 (b)

キノイド型ナフトジピロリドン骨格を有する可溶性有機半導体オリゴマーの合成と物性

(東北大理¹・東北大院理²・理研 CEMS³・東北大 AIMR⁴) ○栗田 駿之介¹・川畑 公輔^{2,3}・瀧宮 和男^{2,3,4}

Synthesis and properties of soluble organic semiconductor oligomers having quinoidal naphthodipyrrolidone (¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University*, ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University*, ³*RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)*, ⁴*Advanced Institute for Material Research (AIMR), Tohoku University*) ○Shunnosuke Kurita,¹ Kohsuke Kawabata,^{2,3} Kazuo Takimiya^{2,3,4}

π -Conjugated oligomers based on quinoidal electron-acceptor (A) flanked with electron-donor (D) are common designs for organic optoelectronic materials showing near-infrared (NIR) absorption. We recently reported that a D-A-D oligomer based on a quinoidal naphthodifurandione skeleton flanked with oligothiophenes (O4T) exhibited good NIR absorption and carrier transport properties, but its low solubility was an issue in solution processes.^[1] In this study, we designed an isoelectronic D-A-D oligomer (N4T) based on a quinoidal naphthodipyrrolidone (NDPD) having soluble substituents at the N-positions. Thanks to the hexyl group on the NDPD core, N4T has 25 times higher solubility than O4T. N4T shows a similar NIR absorption to that of O4T but with slightly higher HOMO and LUMO level due to the electron donating of nitrogen atoms, which resulted in p-type carrier transport properties. These results indicate that the NDPD skeleton is a suitable unit for soluble hole-transporting organic semiconductors.

Keywords : Organic semiconductor; Near-infrared absorption; Quinoid; Electronic structure

キノイド骨格を持つ高電子受容性 (A) ユニットを基盤とし、電子供与性 (D) ユニットを連結させた π 共役オリゴマーは、近赤外吸収能を持つ有機光電子材料の分子設計に広く用いられている。最近我々は、キノイド型ナフトジフランジオン骨格とオリゴチオフェンからなる D-A-D 型オリゴマー O4T が、良好な近赤外吸収能とキャリア輸送特性を示すことを報告したが、低い溶解性が溶液プロセスにおいて問題となった。^[1] 本研究では N 位に可溶性置換基の導入が容易な等電子構造体であるキノイド型ナフトジピロリドン骨格に着目し、本骨格を基盤とした D-A-D 型オリゴマー N4T を合成した。N 位に導入したヘキシル基により N4T は O4T の 25 倍の溶解性を持ちながら O4T に類似した近赤外吸収能を示した。また、窒素原子からの電子供与によって O4T よりも高い HOMO-LUMO 準位を持ち、p 性のキャリア輸送特性を示した。以上から本骨格が可溶性有機半導体の有望なユニットであることがわかった。

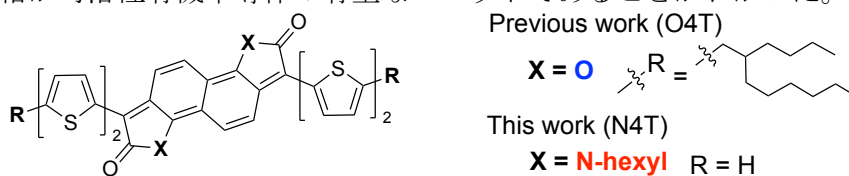


Figure 1. 本研究における含キノイド D-A-D 型オリゴマー

[1] K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 7628-7642.

チオフエン誘導体とピリジンからなるジアリールマレイミド二重連結体の合成と物性

(福岡大院理¹) ○山口 穂香¹・石川 立太¹・林田 修¹・宮崎 隆聡¹

Synthesis and optical properties of doubly diarylmaleimide composed of thiophene derivatives and pyridine (¹*Graduate School of Science, Fukuoka University*) ○Honoka Yamaguchi,¹ Ryuta Ishikawa,¹ Osamu Hayashida,¹ Takaaki Miyazaki¹

Diarylmaleimides are promising organic dyes, and their electronic structures can be tuned by the introduced aryl groups. Herein, we designed doubly diarylmaleimides **1-3** containing thiophene derivatives with a pyridine core (Fig. 1). **1-3** have the multimerized diarylmaleimide structure with the thiophene and pyridine units functioning as an electron donor and an external stimulus-responsive unit, respectively. The study aims to reveal the optical properties and proton responsiveness of **1-3**. From 2-bromothiophene as a starting material, **1** was prepared in 4 steps, and **2** and **3** were synthesized in 5 steps. To investigate their optical properties, UV-vis. absorption and fluorescence spectra were measured. Both absorption and fluorescence bands showed a red shift as the number of thiophenes increased. The results can be attributed to the extension of the π -conjugated system and the increased electron donation. When methanesulfonic acid was added dropwise to **1-3**, the absorption and fluorescence spectra changed, indicating proton responsiveness due to the pyridine ring.

Keywords : *diarylmaleimide; organic dye*

ジアリールマレイミドはアリール基の種類によって容易に電子状態を変化させることができる有機色素である。ジアリールマレイミドを多量化するとともに、電子ドナー性アリール基と外部刺激応答部位を導入した新たな機能性有機色素を開発することを考えた。そこで、外部刺激応答部位としてのピリジン環をコアとした、電子ドナー性アリール基であるチオフエン誘導体を持つジアリールマレイミド二重連結体 **1-3** を分子設計した (Fig. 1)。本研究では、ジアリールマレイミド二重連結体の合成とその光物性、およびプロトン応答性を明らかにすることを目的とする。2-ブロモチオフエンを出発物質として、**1** は4段階で、**2** と **3** は5段階で合成することができた。**1-3** の光物性を明らかにするために、紫外・可視吸収スペクトル並びに蛍光スペクトルを測定した。吸収と蛍光ともに、チオフエン数の増加にしたがい、極大波長が長波長シフトした。これは、 π 共役系の伸長及び、チオフエン数増加に伴う電子ドナー性向上が要因と考えられる。また、**1-3** にメタンスルホン酸を滴下したところ、吸収、蛍光スペクトルが変化し、ピリジン環によるプロトン応答性を示すことが明らかとなった。

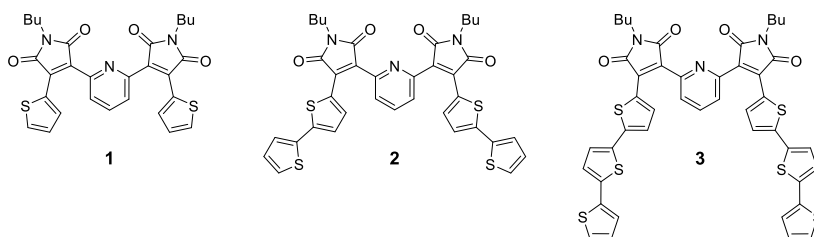


Fig. 1. Structures of **1-3**.

ビニレン架橋ベンゾチアジアゾール二量体の合成と光物性

(奈良先端大先端科技¹⁾) ○山崎 創矢¹・大山 諒子¹・荒谷 直樹¹

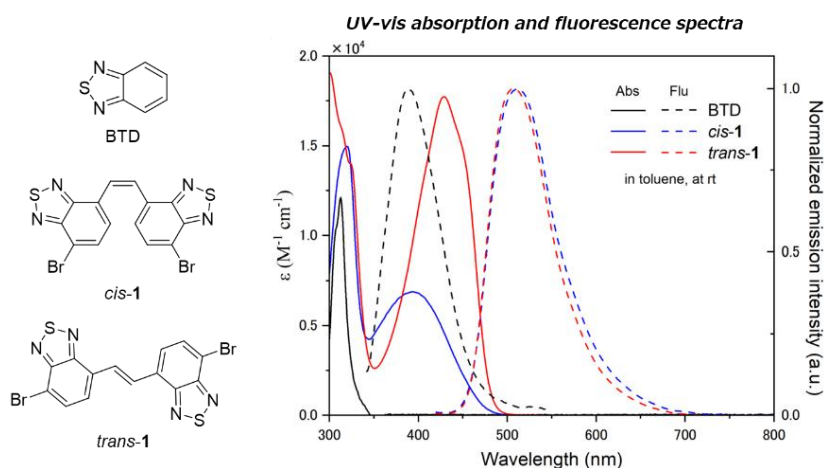
Synthesis and Photophysical Properties of Vinylene-bridged Benzothiadiazole Dimers
(¹Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology)

○Soya Yamasaki,¹ Ryoko Oyama,¹ Naoki Aratani¹

A benzothiadiazole (BTD) unit is widely utilized as an acceptor in donor-acceptor-type organic materials for devices and optical applications. Additionally, BTD derivatives containing heavy atoms exhibit phosphorescence at room temperature.^{1,2} In this study, we explored the novel functional properties of vinylene-bridged BTD dimers by selective synthesis of *cis*- and *trans*-isomers (*cis*-**1** and *trans*-**1**, respectively). These structures and crystal packing were confirmed using single-crystal X-ray diffraction analysis. The optical properties of both isomers were investigated, showing red-shifts in their absorption and emission spectra due to extended π -conjugation, as well as *cis-trans* photoisomerization under ambient light. In this presentation, we will discuss in particular their phosphorescent properties in comparison with the corresponding monomers.

Keywords : Benzothiadiazole; Crystal structure; Photoisomerization; Phosphorescence

アクセプター性をもつベンゾチアジアゾール (BTD) 骨格は、ドナー・アクセプター型有機分子デバイス素材や光学材料の分野で広く利用されている。また、重原子を含む BTD は室温で赤色のりん光を示すことが報告されている^{1,2}。本研究では、BTD の機能拡張・開拓を目的に、シスおよびトランスビニレン架橋 BTD 二量体を合成し、その光学特性を調べた。得られた二量体 (*cis*-**1** 及び *trans*-**1**) の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。紫外吸収のみもつ BTD 単量体に対し、二量体の両異性体の吸収・発光スペクトルはともに、共役拡張により可視光領域にまで長波長にシフトした。さらに、室内灯下でシス体からトランス体へと光異性化することを確認した。本講演では特にそのりん光特性について単量体との比較を議論する。



1) Swager, T. M. et al. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4789–4796.

2) Ishi-i, T. et al. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 3003–3009.

新規キノンアジン誘導体の合成と酸化還元特性

(神戸大院理¹⁾ ○木村 真佑里¹・高橋 一志¹

Synthesis and redox properties of new quinoneazine derivative

(¹Graduate School of Science, Kobe University) ○Mayuri Kimura¹, Kazuyuki Takahashi¹

Although quinoneazine has been known for a long time, the molecular structure and redox properties of isolated quinoneazine derivatives have never been reported. In order to investigate the molecular structure and redox property of an isolated quinoneazine derivative, we synthesized quinoneazine derivative **1** with *t*-butyl substituents and studied its crystal structure and electrochemical properties. The NMR and IR spectra and single-crystal X-ray analysis revealed that quinoneazine **1** is stable and has a quinoid structure. The cyclic voltammetry showed two quasi-reversible redox waves. Comparison with other quinone derivatives revealed that the quinoneazine skeleton provides excellent electron-accepting properties.

Keywords : quinoneazine, electron acceptor

キノンアジンは古くから知られているが、最近、銅表面上での部分電荷移動状態の単分子構造¹⁾や理論計算から電池の活物質として有用性²⁾が報告されており、注目を集めている。しかし、これまで単離されたキノンアジンの分子構造や電子受容能については明らかにされていない。本研究では、キノンアジンを単離し、分子構造と電子受容能を調べるために、*t*-ブチル基を導入して分子を安定化させた誘導体 **1** (Fig. 1)の合成を行い、結晶構造や電気化学特性の評価を行った。

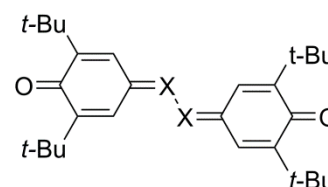


Fig. 1. **1** (X = N), **2** (X = CH), **3** (X = none)の分子構造

2,6-di-*tert*-butylphenol を原料とし、5段階の反応で前駆体のジヒドロキシアゾベンゼン誘導体を合成し、DDQ で酸化することで **1** を合成した。¹H NMR スペクトルでラジカルによるブロード化が観測されないこと、カルボニルに帰属される吸収が 1624 cm⁻¹ で観測されたこと、単結晶 X 線構造解析で結合交替がみられたことから、**1** は Fig. 1 に示すキノイド構造をとることがわかった。サイクリ

ックボルタンメトリーでは準可逆な二つの酸化還元波が見られ (Table 1)、スチルベンキノン **2** やジフェノキノン **3** と比較して **1** の第一還元電位が高く、アクセプター性が向上していた。また、 ΔE は、**2** より大きいが、**3** よりも大幅に小さく、オンサイトクーロン反発も軽減されていた。このように、キノンアジン骨格は優れた電子受容性をもたらすことが明らかになった。

Table 1. 酸化還元電位

	(E / V vs. Fc/Fc ⁺)		
	¹ E _{1/2}	² E _{1/2}	ΔE
1	-1.05	-1.26	0.21
2	-1.17	-1.31	0.14
3	-1.13	-1.50	0.37

$$\Delta E = {}^1E_{1/2} - {}^2E_{1/2}$$

1) N. Ruiz del Árbol et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8582.

2) D. Tomerini et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 8604.

ホモカップリングによるビフラン骨格の構築とその構造

(群馬理工¹・群大院理工²・群大食セ³)

○渡邊 聡太¹・和佐野 達也²・筒場 豊一²・橘 熊野^{2,3}・粕谷 健一^{2,3}

Construction of bifuran moiety by homocoupling reaction and its structure

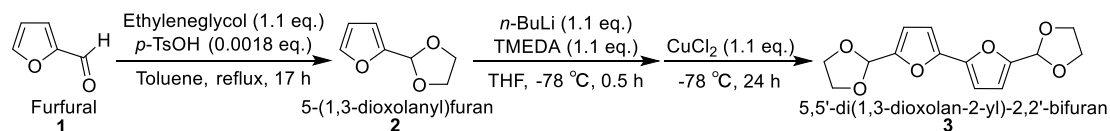
(Gunma University¹・Facult. Sci. tech., Gunma Univ²・GUCFW³)

○Sota Watanabe¹・Tatsuya Wasano²・Toyokazu Tsutsuba²・Yuya Tachibana^{2,3}・Kenichi Kasuya^{2,3}

A bifuran moiety, which is converted from inedible biomass, has perfectly planar and rigid structure due to the dihedral angle between furan rings (180°). As a result, the bifuran moiety can be a building block for polymers to enhance thermal and mechanical properties and endow optical and electronic properties. We developed a synthetic method to construct the bifuran moiety via the Ullmann homocoupling with *n*-BuLi and CuCl₂. In this study, we optimized the synthetic method and carefully examined the byproduct. The optimized condition for the synthesis of **3** is 0.25 M concentration of **2** using 2.65 M *n*-BuLi at -78°C for 24 h. The deuteration reaction of lithionated **2** suggested the generation of isomers as byproducts. Furthermore, we report the synthesis of other bifuran derivatives and their single crystal X-ray analysis.

Keywords : biomass; bifuran moiety; Ullman coupling; furfural

非食用バイオマスから構築可能であるビフラン骨格は、フラン環間の二面角の最安定構造が 180° であるため、完全平面性と剛直性を有している¹。そのため、高分子への熱的・力学的特性の付与や光・電子的特性の発現が可能なビルディングブロックとして期待されている。ビフラン骨格構築法として我々は、*n*-BuLi と CuCl₂ によるウルマン型のホモカップリングに着目し、効率的な構築手法を開発した。本発表では、ビフラン骨格含有化合物の合成条件の最適化を行い、副反応によって生じる化合物の詳細についても評価した。



3 の合成条件検討の結果、2.65 M の *n*-BuLi を用いて、 -78°C 、24 h、**2** の濃度 0.25 M の条件が最適であった。また、リチオ化された **2** の重水素化反応から、副生成物として位置異性体が生成されていると示唆された。発表では、他のビフラン誘導体のカップリングと共に、結晶構造解析の結果についても報告する。

1) Y. Tachibana, K. Kasuya; Bio-based polymers synthesized from furan derivatives, In Biopolymers, Eds.; V. Sessini, et al., Elsevier, 2023.

5、6、7員環が縮環した zig-zag 型エッジπ拡張 BODIPY の合成とその物性

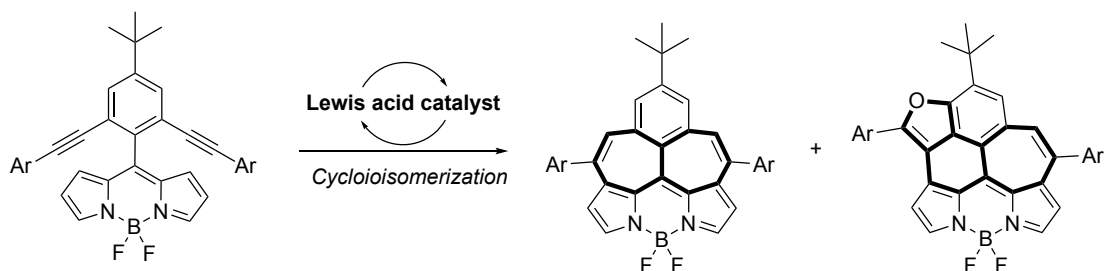
(名大院工¹・名大高等研究院²) ○鈴木 恵太¹・高野 秀明^{1,2}・忍久保 洋¹

Synthesis and properties of 5-, 6-, 7-membered rings-fused π -extended BODIPYs on the zig-zag edge (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute for Advanced Research, Nagoya University) ○Keita Suzuki,¹ Hideaki Takano,^{1,2} Hiroshi Shinokubo¹

BODIPYs have attracted significant attention for their characteristic photophysical properties such as high fluorescence quantum yields. In addition, the BODIPY core can be easily modified to allow fine-tuning of their properties. In recent years, considerable effort has been devoted to controlling the properties of BODIPYs by π -extension. However, there are relatively few reports of π -extended BODIPYs on the zig-zag edge including the *meso* position. In this study, we have performed a zig-zag edge π -extension of BODIPYs by Lewis acid-catalyzed intramolecular cycloisomerization. We have succeeded in synthesizing a fused BODIPY with two consecutive 7-membered rings. We have also achieved the synthesis of a fused BODIPY with 5-, 6-, and 7-membered rings on the zig-zag edge. In this presentation, we present the synthetic method, single crystal X-ray structures, and photophysical properties of these fused BODIPYs.

Keywords : BODIPY, π extension, cycloisomerization reaction, Lewis acid catalyst

BODIPY は高い蛍光量子収率などの特徴的な光物性をもつ。さらに、 π 骨格の修飾によりその物性が容易に制御可能であるため、多岐にわたる分野への応用が期待されている。近年、BODIPY 骨格の π 拡張が盛んに研究されているが、*meso* 位を含む zig-zag エッジでの π 拡張 BODIPY の報告例は比較的少ない¹⁾。本研究では、Lewis 酸触媒を用いた分子内環化異性化反応による BODIPY の zig-zag エッジでの π 拡張を試みた。その結果、連続する 2 つの 7 員環構造をもつ BODIPY 誘導体の合成に成功した。また、5、6、7 員環が連続して縮環した BODIPY 誘導体を合成することにも成功した。本発表では、得られた縮環 BODIPY の合成法、単結晶 X 線構造解析、光学特性について報告する。



1) F. Ohashi, H. Takano, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 12892–12895.

5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリンコバルト錯体の合成と物性

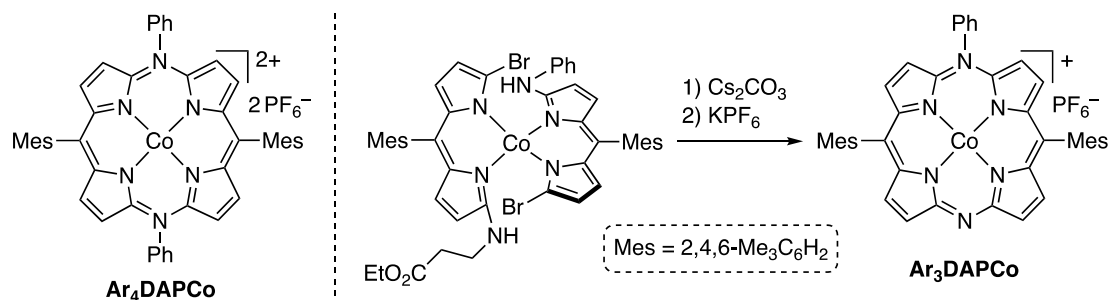
(新潟大理) ○金子 桃・俣野 善博

Synthesis and physical properties of cobalt complexes of 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrin (Faculty of Science, Niigata University) ○Momo Kaneko, Yoshihiro Matano

We previously reported the synthesis, structure-property relationship, and reactivities of cobalt complexes of 5,10,15,20-tetraaryl-5,15-diazaporphyrin (Ar_4DAPCo). In this study, we established a new method for the synthesis of cobalt complexes of 5,10,20-triaryl-5,15-diazaporphyrin (Ar_3DAPCo) via the metal-templated cyclization of the corresponding cobalt-bis(dipyrrin)s followed by *N*-dealkylation. Redox potentials of Ar_3DAPCo were largely shifted to the negative side compared to the corresponding values of Ar_4DAPCo . It was found that axial ligands and peripheral substituents also affected the electrochemical behavior of the Co complexes. The optical properties of the Ar_3DAPCo were revealed using various spectroscopic techniques. Furthermore, the catalytic activities of Ar_3DAPCo in the Co-catalyzed intramolecular C–C bond-forming reaction of diazoalkanes were also investigated.

Keywords: diazaporphyrin, redox property, cobalt complex

当研究室では、以前に 5,10,15,20-テトラアリール-5,15-ジアザポルフィリンのコバルト錯体 (Ar_4DAPCo) を合成し、その物性と反応性を報告した¹⁾。本研究では、DAP 環の電荷がコバルト錯体の物性や反応性に与える影響を明らかにする目的で、5,10,20-トリアリール-5,15-ジアザポルフィリン²⁾のコバルト錯体 (Ar_3DAPCo) を研究対象とした。まず、非対称型コバルト-ビス(ジピリン)錯体の鋳型環化と脱アルキル化を利用して Ar_3DAPCo を合成する方法を確立した。次いで、サイクリックボルタンメトリーを用いて得られたコバルト錯体の電気化学特性を調べた結果、 Ar_3DAPCo の酸化還元電位は Ar_4DAPCo の該当値と比べて大きく負側にシフトすること、および、軸配位子の有無によりコバルト中心の酸化還元挙動が大きな影響を受けることが明らかとなった。さらに、 Ar_3DAPCo の吸収特性や、ジアゾアルカンを基質とする分子内 C–C 結合形成反応における Ar_3DAPCo の触媒活性を調べたので、それらの結果を併せて報告する。



- 1) Y. Satoh, Y. Kudoh, K. Furukawa, Y. Matano, *Org. Lett.* **2022**, 24, 3839–3843
- 2) K. Sudoh, T. Hatakeyama, K. Furukawa, H. Nakano, Y. Matano, *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **2018**, 22, 542.

新規ジベンゾ-5,10,15-トリアザポルフィリン誘導体の合成と物性

(新潟大理) ○桑原 華緒璃・俣野 善博

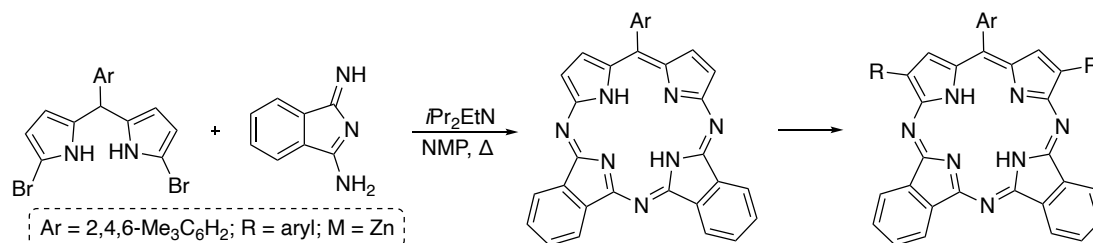
Synthesis and Physical Properties of New Dibenzo-5,10,15-triazaporphyrin Derivatives

(Faculty of Science, Niigata University) ○Kaori Kuwabara, Yoshihiro Matano

Partially *meso*-modified azaporphyrins have received much attention because they have high electron-accepting ability and show red-shifted and intensified Q bands. However, the number of 5,10,15-triazaporphyrins (TriAPs) is quite limited, except for the tetrabenzo-TriAPs. Shimizu et al. succeeded in synthesizing dibenzo-5,10,15-triazaporphyrins (DBTriAPs) and revealed their structures and fundamental properties. In this work, we synthesized new DBTriAP freebases and introduced aryl groups to the pyrrolic- β positions and a zinc metal to the core, to reveal electronic effects of the peripheral substituents and central metal on the optical and electrochemical properties of the DBTriAP π -electron system.

Keywords : triazaporphyrin; optical property; electrochemical property

ポルフィリン環の *meso* 位が部分的に窒素で置換されたアザポルフィリンは、ポルフィリン類縁体と比較して高い電子受容性をもち、長波長側に振動子強度が大きい Q 帯示すことから、機能性色素としての応用が期待されている。しかしながら、5,10,15-トリアザポルフィリンに関しては、テトラベンゾ体を除くと報告例が極めて少ない。清水らは、ジベンゾ-5,10,15-トリアザポルフィリン (DBTriAPs) の合成に初めて成功し、それらの構造と物性を明らかにした¹。本研究では、DBTriAP の外周部の置換基と中心金属が π 電子系の物性に与える影響を明らかにする目的で、清水らの合成法を利用して新規な DBTriAP を合成し、クロスカップリング反応を利用したピロール環 β 位への置換基の導入および亜鉛との錯形成を行った。また、得られた DBTriAP のフリーベース体と亜鉛錯体それぞれについて光学特性と電気化学特性を調べたので、併せて報告する。



1) S. Shimizu, N. Kobayashi, et al. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3851–3853.

新規 5,15-ジアザポルフィリンケイ素錯体の合成と物性

(新潟大理¹・新潟大院自然²) ○佐々木 幹太¹・村田 優衣²・俣野 善博¹

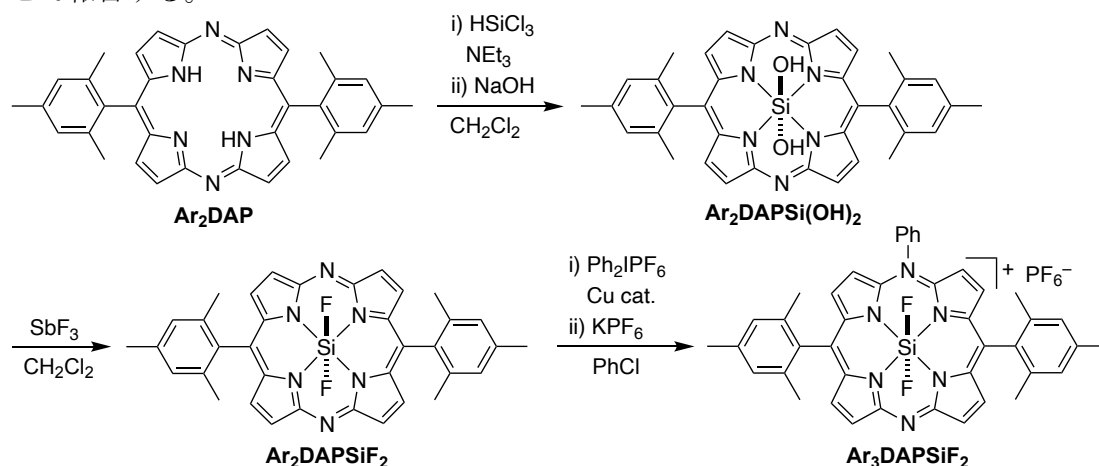
Synthesis and physical properties of new silicon complexes of 5,15-diazaporphyrin

(¹Faculty of Science, Niigata University; ²Graduate School of Science and Technology, Niigata University) ○Kanta Sasaki,¹ Yui Murata,² Yoshihiro Matano¹

Porphyrins are 18 π aromatic macrocycles, and their optical and redox properties have been widely studied. Substitution of the *meso* positions with nitrogen atoms is known as a promising approach to significantly change the physical properties of porphyrin. In this work, we synthesized silicon(IV) complexes of 10,20-diaryl-5,15-diazaporphyrin (Ar₂DAPSiX₂; X = F, OH) from the corresponding freebase and trichlorosilane. We also synthesized silicon(IV) complexes of 5,10,20-triaryl-DAP (Ar₃DAPSiF₂) from Ar₂DAPSiF₂ using a copper-catalyzed *N*-phenylation reaction. The structures, aromatic character, and optical and redox properties of these new silicon(IV) complexes were revealed using X-ray crystallography, spectroscopic techniques, DFT calculations, and cyclic voltammetry.

Keywords: diazaporphyrin; optical property; redox property; silicon complex

ポルフィリンは 18 π 電子系の大環状化合物であり、特徴的な光学特性と酸化還元特性を持つため、様々な領域における研究対象となっている。*meso* 位の窒素原子による置換は、ポルフィリンの物性を大きく変化させる手段の一つとして知られている。本研究では、二つの *meso* 窒素を持つ 5,15-ジアザポルフィリン (DAP) のケイ素錯体を研究対象として、*meso* 窒素上の置換基の有無が DAP 環の物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。まず、10,20-ジアリール-DAP (Ar₂DAP) のフリーベース体¹とトリクロロシランとの反応により 2 種類のケイ素錯体 (Ar₂DAPSiX₂; X = F, OH) を合成した。次いで、銅触媒を用いた Ar₂DAPSiF₂ の *N*-フェニル化反応²により 5,10,20-トリアリール-DAP のケイ素錯体 (Ar₃DAPSiF₂) を合成した。X 線結晶構造解析、各種分光測定、DFT 計算、サイクリックボルタンメトリーを用いて、得られた新規 DAP ケイ素錯体の構造、芳香族性、光学特性および酸化還元特性を明らかにしたので、併せて報告する。



1) Y. Matano, T. Shibano, H. Nakano, Y. Kimura, H. Imahori, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12879.

2) Y. Murata, K. Sudoh, K. Furukawa, H. Nakano, Y. Matano, *Chem Asian J.* **2024**, e202401370.

新規ジフェニルアントラセン-ポルフィリン連結分子の合成と光物性

(新潟大理) ○唐沢 優志・俣野 善博

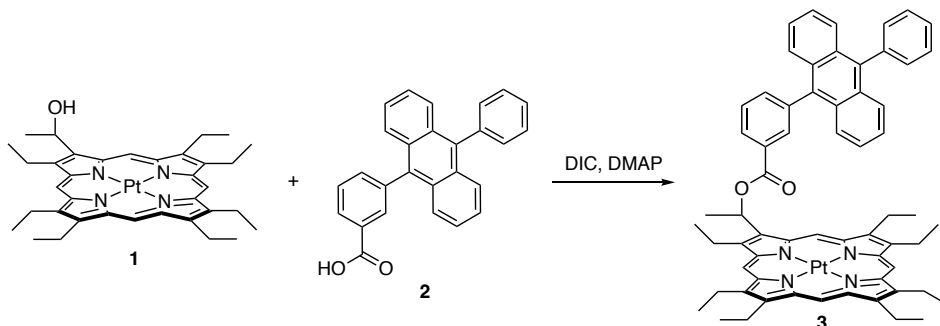
Synthesis and photophysical properties of new diphenylanthracene-porphyrin dyads

(Faculty of Science, Niigata University) ○Yuji Karasawa, Yoshihiro Matano

Triplet-triplet annihilation up-conversion (TTA-UC) is the phenomenon of converting low-energy light into high-energy light and has been considered to improve the efficiency of various devices, such as solar cells and artificial photosynthesis. 9,10-Diphenylanthracene (DPA) is known as an efficient annihilator in the porphyrin-sensitized TTA-UC system. However, little is known about the effects of distance and orientation between the porphyrin and DPA moieties on the TTA properties and excited state dynamics. To reveal these effects, we designed a new dyad consisting of the DPA and OEP-type porphyrin chromophores. The new dyad **3** was successfully prepared by dehydrative condensation between platinum(II) complex of OEP-type porphyrin **1** bearing a hydroxy group and DPA-carboxylic acid **2**. The UV-vis absorption and luminescence properties of **3** and its reference dyes will also be reported.

Keywords : porphyrin; anthracene; luminescence

三重項-三重項消滅アップコンバージョン (TTA-UC) は、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換する現象であり、太陽電池や人工光合成の効率を向上させる手段の一つとして期待されている。9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) は、ポルフィリンを光増感剤とする三重項-三重項融合 (TTA) 材料のアクセプター兼発光体として知られている。しかしながら、ポルフィリンと DPA の距離や相対的な配向が TTA 現象や励起状態ダイナミクスに与える影響については未解明な点が多い。我々は DPA と TPP 型ポルフィリンが連結された分子を既に報告しているが¹、本研究では、その研究で観測された事象について理解を深めるために、OEP 型のポルフィリンと DPA が共有結合で連結された 2 元系分子 (dyad) を新たに設計し、その合成を検討した。具体的には、ヒドロキシ基を持つ OEP 型ポルフィリン白金錯体 **1** と DPA 骨格をもつカルボン酸 **2** を脱水縮合により連結し、目的とする dyad **3** を合成した。得られた **3** と参照系化合物の可視紫外吸収・発光スペクトルを測定し、光学特性を調べたので、併せて報告する。



1. A. Umemiya, H. Nakano, N. Iwaya, T. Ikoma, Y. Matano, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, 27, 1242.

外周部にイミン窒素を有する四重縮環ポルフィリンのプロトン共役電子移動特性

(筑波大) ○小幡 勇淳・西田 梨沙・石塚 智也・小島 隆彦

Proton-coupled electron-transfer properties of a quadruply-fused porphyrin complex with coordinating imino-nitrogens at the periphery (*Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yuma Obata, Risa Nishida, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima

Incorporation of heteroatoms, such as nitrogen, into π -conjugated systems of polycyclic aromatic hydrocarbons has been actively investigated to create new functionality.¹ We have reported the synthesis of quadruply fused porphyrins (QFPs),² which are characterized by a reduced HOMO-LUMO gap and high electron acceptability and are expected to be applied to organic electronics and catalysis. Herein, we synthesized a QFP derivative with four coordinating imine nitrogens at the periphery and investigated protonation behavior at the imine nitrogens to observe stepwise positive shifts of the reduction potentials under acidic conditions. We also elucidated further protonation of the reduced species bearing increased basicity. The proton-coupled electron-transfer processes were examined in detail by electrochemical studies, UV-vis and electron-spin-resonance spectroscopies. The findings will be discussed in detail.

Keywords: Porphyrin; Ring-fused structure; Heteroatom insertion; Protonation; Redox potential

拡張 π 共役系分子の外周部に、窒素などのヘテロ原子を導入した化合物の酸化還元特性や光化学的特性に関する研究が注目されている¹。当研究室では、外周部に縮環構造を導入することにより、ポルフィリンよりもさらに π 共役系が拡張された四重縮環ポルフィリン(QFP; 図 1; **1**)の合成に成功している²。QFP では、 π 共役系の拡張により HOMO-LUMO ギャップが非常に小さくなり、通常のポルフィリンに比べ電子受容性が高く

なる²。そのため、QFP の有機電子材料や酸化還元触媒の開発への応用が期待される。

本研究では、外周部にイミン窒素を有する QFP 誘導体(図 1;ピリド QFP, **2**)を合成した。**2** の DMF 中での酸滴定実験では、異なる等吸収点を伴う 2 段階の吸収スペクトル変化が確認でき、 π 共役系に含まれる 4 つの窒素のうち 2 つが逐次的にプロトン化されたと考えられる。さらに、塩基の添加によるプロトン化過程の可逆性も確認した。電気化学測定では、酸性条件下での段階的な還元電位の正側へのシフトも観測された。また、プロトン化された **2** の還元種におけるイミン窒素部位へのさらなるプロトン化など、そのプロトン共役電子移動過程について、電気化学測定、UV-vis スペクトル測定、ESR スペクトル測定により検討したので詳細を報告する。

1) Q. Tan, *et al. Chem. Commun.* **2016**, 52, 537.

2) Y. Saegusa, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 15001.

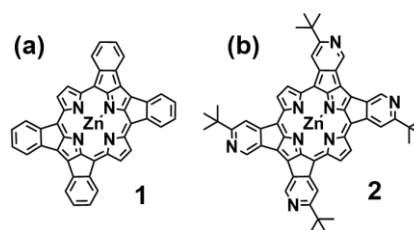


図 1. 四重縮環ポルフィリン(QFP, **1**) (a)² と周辺部に 'Bu 基を導入したピリド QFP, **2** (b)³ の構造.