

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

🏠 Thu. Mar 27, 2025 1:00 PM - 2:30 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 4:00 AM - 5:30 AM UTC 🏠 Poster Site A(4001, Bldg. 4, Area 4 [B1F])

[[PA]-2pm] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-01]

Structural changes of cyclohexane-1,3-dione dioxime occurred with metal ions

○Yosuke Hosoya¹, Natsumi Shato¹, Kosuke Sugawa¹, Joe Otsuki¹ (1. College of Science and Technology, Nihon University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-02]

Photocatalytic Hydroalkylation via Halogen Atom-Transfer by Boryl Radicals

○Seiy Naito¹, Koki Obata¹, Shuichi Nakamura¹, Naoki Yasukawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-03]

Electrochemical modification of organic molecules using acetic acid

○Shoya Banzawa¹, Yutaka SAGA¹, Tetsuya KAMBE¹, Shigeyuki MASAOKA¹ (1. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-04]

Photocatalytic decyanation of mononitriles using boryl radicals

○Waka Okada¹, Koki Obata¹, Shuichi Nakamura¹, Naoki Yasukawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-05]

Development of Eco-Friendly Sulfide Synthesis Using Thioamide Derivatives

○Koki Obata¹, Urara Masamoto¹, Yusuke Yoshinaga¹, Atsushi Yamamoto¹, Daisuke Kaneno¹ (1. Kochi Univ.)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-06]

Asymmetric photo reactions using a novel halogen bond donor catalyst

○Soshi Tsurusaki¹, Masamichi Yasui¹, Takayoshi Arai¹ (1. Faculty of Science, Chiba University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-07]

Circularly polarized luminescence and magnetic field-induced circularly polarized luminescence from chlorophylls and its analogues

○Haruka Nakajima¹, Daiya Suzuki¹, Hodaka Tsujii¹, Yoshitaka Saga¹, Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University)

🇯🇵 Japanese

[[PA]-2pm-08]

Magnetic circularly polarized luminescence and electroluminescence from Ir complexes with 2-phenylpyridine derivatives as ligands

○Keisuke Yoshida¹, Kazuki Terakubo¹, Hiroshi Iwasaki¹, Keima Yoneda², Shigeyuki Yagi², Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-09]

Synthesis and luminescence properties of iridium(III) complexes with 2,2'-biquinoline ligands

○Ayaka Hashimoto¹, Hiroshi Takashima², Shoko Yamazaki³, Tohnai Norimitsu⁴, Eiji Nakata⁵ (1. Graduate School of Human and Science, Nara Women's University, 2. Faculty of Science, Nara Women's University, 3. Nara University of Education, 4. Osaka University, 5. Kyoto University)

◆ English

[[PA]-2pm-10]

Photochromic Properties of a Novel Terarylene for Functionalization into Supramolecular Self-Assemblies

○Saeko Kitamine¹, Chigusa Goto¹, Tsumoru Morimoto¹, Marine Louis^{1,2}, Rémi Métivier³, Shiki Yagai⁴, Keitaro Nakatani⁵, Tsuyoshi Kawai¹ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology, 3. Centre national de la recherche scientifique, France, 4. IAAR, Chiba University, 5. École normale supérieure Paris-Saclay, France)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-11]

Magnetic circularly polarized luminescence and electroluminescence from Ir complexes with fluorine-substituted 2-phenylpyridine ligands

○Ryo Fujita¹, Kazuki Terakubo¹, Keima Yoneda², Shigeyuki Yagi², Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-12]

Synthesis and Photophysical Properties of Hydrophilic Dendrimer Unit-Substituted Acene Derivatives

Hayato Sakai¹, Yoshimitsu Sagara², ○Taku Hasobe¹ (1. Keio University, 2. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-13]

Photochromism of diarylethene dimer with *S,S*-dioxided aryl moieties

○Yui Sakamoto¹, Kenji Higashiguchi¹, Kenji Matsuda^{1,2} (1. Kyoto Univ., 2. FIFC, Kyoto Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-14]

pH-Responsive Changes in Supramolecular Assemblies of Amphiphilic Diarylethene with a Carboxyl Group

○Fumiya Murasaki¹, Kenji Higashiguchi¹, Kenji Matsuda^{1,2} (1. Kyoto University, 2. FIFC, Kyoto Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-15]

Synthesis of Chiral Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives With 1,1'-Spirodihydroindane Skeleton

○Chihiro Takeda¹, Hiroshi Takashima¹, Shoko Yamazaki², Norimitsu Tohnai³, Eiji Nakata⁴ (1. Nara Women's University, 2. Nara University of Education, 3. Osaka University, 4. Kyoto

University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-16]

Acyl Radical Generation from Carboxylic Acids Using Visible Light two-molecule photoredox system

○Nodoka Maruyama¹, Yuki Kawabata¹, Neo Kinoshita¹, Mugen Yamawaki¹ (1. National Institute of Technology, Fukui College)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-17]

The Annulated Isomer of Diarylethene with Janus-type Structure

○Ryota Nakamura¹, Kenji Higashiguchi¹, Kenji Matsuda^{1,2} (1. Kyoto University, 2. FIFC, Kyoro Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-18]

Development and application of solid-supported photocatalysts

○Shoma Shiino¹, Hayato Eguchi, Kurahashi Takuya¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-19]

Magnetic field-induced circularly polarized luminescence from platinum (Pt) complex

○Issei Nakano¹, Jungo Ono¹, Motohiro Shizuma³, Saki Ukita², Shigeyuki Yagi², Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. Osaka Metropolitan University, 3. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-20]

Synthesis of a novel terarylene for the photoelimination of perfluorophenolate anion

○Kaho Irie¹, Taichi Muto¹, Chigusa Goto¹, Kei Maruyama¹, Mihoko Yamada¹, Tsumoru Morimoto¹, Tsuyoshi Kawai¹ (1. Nara Institute of Science and Technology)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-21]

Development of a novel photocatalytic system for the insertion of CO₂ into organic molecules

○Tomoha Kagawa¹, Taito Watanabe¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kanbe¹, Shigeyuki Masaoka¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-22]

Preparation and photochemical characterization of water-soluble nanoparticles with a diphenylanthracene core

○Maika Okuda¹, Shiori Sugano¹, Mitsunobu Nakamura¹, Tadao Takada¹ (1. University of Hyogo)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-23]

Synthesis of imidazopyridine—carbazole dyads exhibiting dual-state emission

○Itsuki Ogawa¹, Wataru Kadota¹, Tetsuro Katayama², Akihiro Furube², Keiji Minagawa¹, Fumitoshi Yagishita^{1,2} (1. Dept. of Applied Chemistry, Tokushima Univ., 2. Inst. pLED, Tokushima Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-24]

Unique fluorescence properties of ESIPT dye derivatives with two benzoazole rings

○Yuma Hirose¹, Haruto Yamakawa¹, Ken-ichi Sakai¹, Tomoyuki Akutagawa² (1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. IMRAM, Tohoku Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-25]

Stepwise Two-Photon Excitation Using Self-Assembled Phthalocyanine Dimers

○YUERONG JIANG¹, Hirohisa Yanagikawa¹, Kazuyuki Ishii¹ (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-26]

Photon Upconversion Using Energy Acceptor Dyads with Suppressed Bond Rotation

○Ryoichi Miyachi¹, Yasunori Matsui^{1,2}, Takuya Ogaki^{1,2}, Hiroshi Ikeda^{1,2} (1. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-27]

Synthesis of Titanium Oxide Modified with Chlorophyll Derivatives and Evaluation of Its Catalytic Activity for Hydrogen Evolution

○Nozomi Tasaki¹, Yuki Namba³, Mayu Yuasa³, Chika Ishida², Yu Hoshino³, Hisashi Shimakoshi³ (1. Oita Hofu High School, 2. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 3. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-28]

Synthesis of Chlorophyll Derivative-Modified Titanium Oxide and Its Application to Visible Light-Driven Organic Synthetic Reactions

○Haruko Omura¹, Mayu Yuasa², Chika Ishida³, Yuki Namba², Yu Hoshino², Hisashi Shimakoshi² (1. Meizen High School, 2. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ., 3. Sch. of Eng., Kyushu Univ.)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-29]

Electrochemical disproportionation of palladium catecholato complexes having diimine ancillary ligands

○hiroto kanmaru¹, keisirou tahara¹ (1. kagawa university)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-30]

Development of the electrochemical nitrogen atom insertion reaction into phthalic anhydride

○Fumiya Kokudai¹, Minami Fukuhara¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kambe¹, Mio Kondo², Shigeyuki Masaoka¹ (1. Osaka University, 2. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-31]

Visible-Light-Induced Organophotocatalytic Desulfurative Coupling of Alkyl Benzothiazolyl Sulfides with Electron-Deficient Alkenes/Alkynes

○Haruto Hijikata¹, Koki Matsune¹, Takuma Shimotori¹, Nagisa Kikuchi¹, Shun Nishioka¹, Tetsuya Sengoku¹ (1. Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-32]

Identification and reactivity of degradation product of cyanoarene-based photocatalyst in desulfurative coupling of alkyl benzothiazolyl sulfides with electron-deficient alkenes

○Reo Takahashi¹, Matsune Koki², Sengoku Tetsuya^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Shizuoka University, 2. Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-33]

Development of reductive carbon radical generation from alkyl benzothiazolyl sulfoxide under blue light irradiation

○Kahono Shibata¹, Nachi Noda², Tetsuya Sengoku^{1,2} (1. Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, 2. Faculty of Engineering, Shizuoka University)

◆ Japanese

[[PA]-2pm-34]

Synthesis and Fluorescence Behavior of 1,8-Naphthalimide with Octyloxy Group on *N*-Phenyl Group

○Takeki Kato¹, Satoshi Nakajima¹ (1. National Institute of Technology, Gunma College)

金属塩との混和により起こるシクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムの構造変化

(日大理工¹) ○細谷 遥佑¹・社藤 夏海¹・須川 晃資¹・大月 穰¹

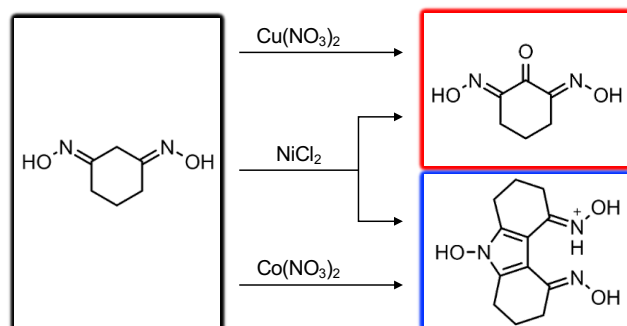
Structural changes of cyclohexane-1,3-dione dioxime occurred with metal ions

(¹College of Science and Technology, Nihon University) ○Yosuke Hosoya,¹ Natsumi Shato,¹ Kosuke Sugawa,¹ Joe Otsuki¹

Predesigned complexes are commonly used as catalysts for the structural transformation of organic molecules. However, if metal salts can serve as catalysts, these reactions could be carried out more conveniently. Previously, we discovered that cyclohexane-1,3-dione dioxime (dioxime) undergoes a structural transformation into trione dioxime in the presence of copper(II) nitrate in methanol.¹⁾ Recently, we observed the formation of trione dioxime and hydrocarbazole, which were found to coexist in a 1:1 ratio within a single crystal obtained from a methanol solution of dioxime containing nickel(II) chloride, as revealed by single-crystal X-ray structural analysis. When cobalt(II) nitrate was used as the metal salt, the structural transformation of dioxime into hydrocarbazole was inferred from single-crystal X-ray structural analysis; however, trione dioxime was not detected in the resulting single crystal.

Keywords : 3d transition metal ion; metal salt; cyclohexane-1,3-dione dioxime; mild conditions

有機分子の構造変換には、触媒として設計された錯体が多く用いられるが、それらの代替として金属塩を用いることができれば、より簡便に反応を行うことが可能である。当研究室では、シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシム（ジオキシム）が硝酸銅(II)を含むメタノール溶液中で、トリオンジオキシムに構造変化することを見出した¹⁾。最近、塩化ニッケル(II)を含むジオキシムのメタノール溶液中では、トリオンジオキシムに加え、ヒドロカルバゾールも形成し、これらが単結晶中に1:1の割合で含まれていることを単結晶X線構造解析により確認した。また、硝酸コバルト(II)を金属塩とした場合は、ジオキシムからヒドロカルバゾールへの構造変換を単結晶X線構造解析により推定したが、この単結晶中には、トリオンジオキシムは確認されなかった。



1) Y. Hosoya, S. Kobori, Y. Kojima, K. Sugawa, J. Otsuki, *J. Indian Chem. Soc.*, **2021**, 98, 100110.

ホウ素ラジカルによるハロゲン原子移動を介した光触媒的ヒドロアルキル化反応

(名工大院工¹) ○内藤 聖也¹・小幡 航希¹・中村 修一¹・安川 直樹¹

Photocatalytic Hydroalkylation via Halogen-Atom Transfer by Boryl Radicals

(¹Nagoya Institute of Technology) ○Seiya Naito,¹ Koki Obata,¹ Shuichi Nakamura,¹ Naoki Yasukawa¹

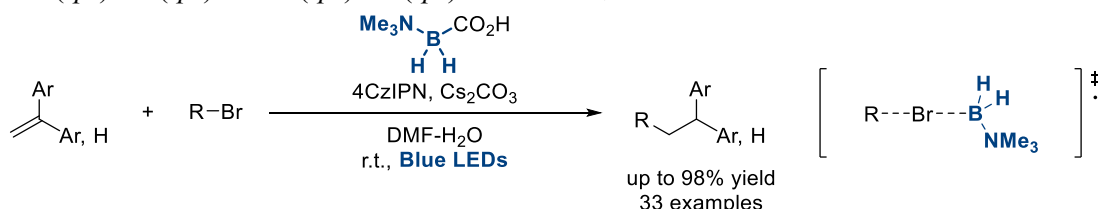
Halogen-atom transfer (XAT) is a useful method for generating carbon-centered radicals from organohalides. Considering bond dissociation energy of C-halogen bond, alkyl iodide would be more reactive than alkyl bromides for XAT process but is not readily available. Therefore, it is important to explore radical species that allow efficient XAT events with alkyl bromides. Recently, we and Leonori demonstrated that boracarboxylic acid can act as a boryl radical precursor under photoredox catalyst. Amine-ligated boryl radicals are expected to be excellent XAT mediators because their high nucleophilicity allows stabilization of the polarized transition state.

In this study, we have developed hydroalkylation of styrenes with organobromides, through amine-ligated boryl radical-mediated XAT. This protocol can be applied to alkyl or aryl bromides, resulting in the formation of a new C(sp³)–C(sp³) or C(sp²) bond, respectively.

Keywords : Halogen-atom transfer, Photocatalyst, Boryl radical, Hydroalkylation

ハロゲン原子移動 (XAT) は、ハロゲン原子の開殻ラジカル種への移動を伴いながら、炭素ラジカルを発生させる手法である。XAT の重要なパラメーターの一つである炭素–ハロゲン結合の結合解離エネルギーを考慮すると、ヨウ化アルkanは臭化アルkanより活性であるが (BDE; <56 kcal/mol vs <70 kcal/mol)、その入手容易性は臭化アルkanに劣る。従って、臭化アルkanに対して効率的な XAT を実現できる開殻ラジカル種の探索が重要である。最近、我々は、ホウ素原子上にカルボン酸を有するアミンホウ素錯体が光触媒条件下でホウ素ラジカル前駆体として機能することを報告した¹⁾。アミンホウ素ラジカルは求核的なラジカル種であり、極性効果による遷移状態の安定化が予想されるため、優れた XAT 剤として期待される。

今回、同様に発生させたホウ素ラジカルを用いると、不活性な臭化アルkanの XAT が効率良く進行した。さらに、スチレン類のヒドロアルキル化反応へと展開することで、C(sp³)–C(sp³)及びC(sp³)–C(sp²) 結合の構築に成功した²⁾。



1) N. Yasukawa, D. Leonori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 24042–24052.

2) S. Nakamura, N. Yasukawa *et al.*, *Synthesis* **2024**, 10.1055/a-2427-9313.

酢酸を用いた有機分子の電気化学的修飾

(大阪大学¹) ○ 鳩澤 翔也¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・正岡 重行¹

Electrochemical modification of organic molecules using acetic acid

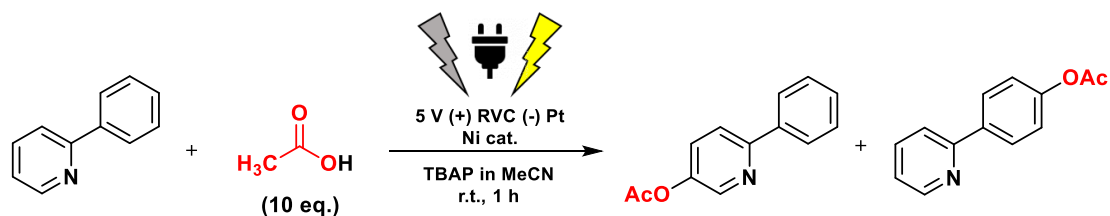
(¹Osaka University) ○ Shoya Banzawa,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Shigeyuki Masaoka¹

The development of a new organic transformation using the electrochemical method has attracted considerable attention. In this study, we achieved a new electrochemical acetoxylation reaction of 2-phenyl pyridine using acetic acid, as the acetoxy source, under mild conditions. Moreover, we found that the acetoxylation proceeds in a site-selective fashion. Detailed studies on the reaction development as well as the other chemical transformation using the methyl radical as the active species will be given in the presentation.

Keywords: *electrochemical synthesis, acetoxylation, methyl radical*

再生可能エネルギーから容易に入手可能である電気を駆動力とし、穏和条件における反応が可能である有機電解合成反応が近年注目を集めている。当研究室でも本反応に着目し、安価な酢酸を水素原子移動(HAT)試薬として利用した、ベンジル位 C(sp³)-H 結合の電気化学的メトキシ化反応を最近達成した¹。我々は、本系で酢酸から電気化学的に生成するメチルラジカルを HAT 剤としてだけでなく、メチル化剤として利用することで、穏和条件における電気化学的メチル化反応が実現できるのではないかと考え、研究に着手した。

電解質、電極、印加電位、添加金属試薬等について種々検討を行った結果、目的のメチル化反応の進行は確認出来なかったものの、安価かつ汎用的な酢酸をアセトキシ源とした、穏和条件下における、2-フェニルピリジンの電気化学的アセトキシ化反応が進行していることを見出した。遷移金属触媒を用いた従来型の芳香族 C(sp²)-H 結合アセトキシ化反応においては、配向基(ピリジン等)のオルト位で反応が進行することが一般的である。しかしながら、我々の系では従来系では得ることが難しい位置選択性で、生成物が得られていることを見出した。本発表では C(sp²)-H 結合アセトキシ化反応開発の詳細、及び反応系中で生成されるメチルラジカルを活性種として活用した他の化学変換に関しても報告する予定である。



1) Y. Morii, T. Watanabe, Y. Saga, T. Kambe, M. Kondo, S. Masaoka, *ChemElectroChem*, **2024**, *11*, e202400061.

ホウ素ラジカルを用いたモノニトリル類の光触媒的脱シアノ化反応

(名工大院工¹⁾) ○岡田 和佳¹・小幡 航希¹・中村 修一¹・安川 直樹¹

Photocatalytic decyanation of mononitriles using boryl radicals (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○ Waka Okada,¹ Koki Obata,¹ Shuichi Nakamura,¹ Naoki Yasukawa¹

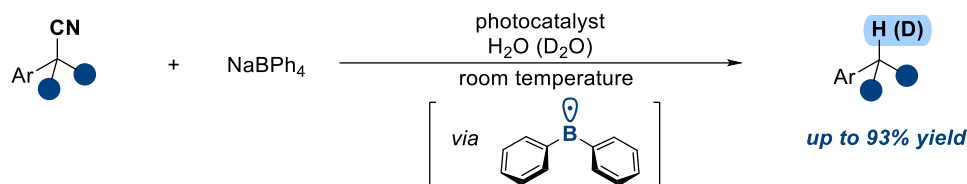
Cyano group is an important functional group to construct the carbon scaffold through the α -functionalization. Although decyanation reaction after α -functionalization would be an important strategy towards the synthesis of complex hydrocarbons, harsh reaction conditions are generally required to cleave robust carbon-carbon (C-CN) bonds. Recently, a radical approach for decyanative reaction based on an addition of heteroatom radicals was demonstrated. Most previous methods can be applied to active substrates such as malononitrile and α -hetero acetonitrile derivatives. However, there are limitations in decyanation reactions using non-activated substrates.

Herein, we developed the photocatalytic and non-thermal decyanation of phenylacetonitrile derivatives using tetraphenylborate as a boryl radical precursor. This reaction in the presence of deuterium oxide (D₂O) allows decyanative deuteration. Furthermore, benzylic carbon-nitrogen (C-NC) and carbon-sulphur (C-S) bonds can also be cleaved under the standard conditions.

Keywords : Decyanation; Boryl radical; Photocatalyst

シアノ基は α 炭素を容易に官能基化できるため、炭素骨格の構築に向けた重要な官能基である。従って、官能基化後の脱シアノ化反応は複雑な炭化水素類の合成に向けた重要な合成戦略となり得るが、強固な炭素-炭素 (C-CN) 結合の開裂には、過酷な反応条件が必要となる。近年、ヘテロ原子ラジカルのシアノ基への付加を起点とする脱シアノ化反応が報告された¹⁾。しかし多くの先行例では、モノニトリルや α 炭素にヘテロ原子を有する活性型基質への適用であり、不活性なシアノ基の脱シアノ化反応の報告は、高温条件下でホウ素ラジカルを用いる手法に限定される²⁾。

今回我々は、フェニルアセトニトリル誘導体の光触媒的かつ非熱的脱シアノ化反応を検討したところ、ホウ素ラジカル前駆体としてテトラフェニルホウ酸塩を用いることで反応が効率良く進行することを見出した。本戦略を使用すれば、系内に重水(D₂O)を添加することで、シアノ基を重水素原子に置換することも可能である。更に、炭素-炭素 (C-CN) のみならず、ベンジル位の炭素-窒素 (C-NC)、炭素-硫黄 (C-S) 結合の還元的開裂にも適用できる。



1) N. Yasukawa *et al.*, *ChemRxiv*, **2024**, 10.26434/chemrxiv-2024-gnsfn; A. Turlik, A. W. Schuppe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202405779; T. Kawamoto *et al.*, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 573.

2) T. Kawamoto *et al.*, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 6137.

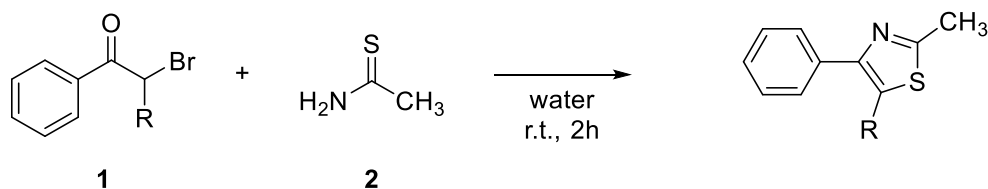
チオアミド誘導体を用いた環境調和型スルフィド合成法の開発

(高知大院総合) ○小幡 亘生・昌本 麗・吉永 有佑・山本 淳史・金野 大助
Development of Eco-Friendly Sulfide Synthesis Using Thioamide Derivatives (*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Koki Obata, Urara Masamoto, Yusuke Yoshinaga, Atsushi Yamamoto, Daisuke Kaneno

Sulfides are recognized as important structures in natural biologically active substances and pharmaceuticals, and are also useful building blocks in organic synthesis. Since the commonly used sulfide synthesis methods use highly volatile thiols, organic solvents with unpleasant odors, and expensive metal catalysts, it is desirable to develop more environmentally friendly and cost-effective synthetic methods. We are developing a new method for sulfide synthesis using non-volatile and odorless thioamide derivatives instead of thiols. The Hantzsch thiazole reaction of α -halogenated ketones with thioacetamides in water proceeded under room temperature without any catalyst and the corresponding thiazoles were obtained in good yields. The reaction mechanism of this type of reaction was also investigated.

Keywords : *Eco-Friendly Synthesis; Sulfide Synthesis; Thioamide; MO calclation*

スルフィドは様々な生理活性物質や医薬品の部分骨格として存在することから、その合成法の研究が盛んに行われている。一般的によく用いられているスルフィド合成法では、不快臭を有し揮発性の高いチオールを基質とし、高価な金属触媒などを用いることから、環境面やコスト面において、より配慮した合成法の開発が望まれている。近年、チオールに換えて無臭の固体であるチオ尿素を硫黄源としたスルフィド合成法の報告があるが¹⁾、チオ尿素は α -ハロケトンと容易に Hantzsch 反応を起こすことにより、環状スルフィドの一種であるアミノチアゾールを生成することも知られている²⁾。本研究では、 α -ハロゲン化フェナシル誘導体 **1** を基質として、チオ尿素に換えてチオアセトアミド **2** を反応させることによるチアゾール合成を試みた。また、反応溶媒として水を用いることで、より環境調和型となる条件下での合成検討を行った。実験の結果、水溶媒中室温条件下でも触媒を用いることなく目的のアリールチアゾールが高収率で得られることが分かった。また、本反応について分子軌道計算による反応機構解析を行った。



1) H. Firouzbabi, N. Iranpoor, M. Abbasi, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 5293.

2) J. R. Byers, J. B. Dickey, *Org. Synth.*, **1939**, 19, 10.

新規ハロゲン結合ドナー触媒を用いた不斉光反応の検討

(千葉大院理¹) ○鶴崎 創士¹・安井 将満¹・荒井 孝義¹

Asymmetric Photo Reactions Using a Novel Halogen Bond Donor Catalyst (¹*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Soshi Tsurusaki,¹ Masamichi Yasui,¹ Takayoshi Arai¹

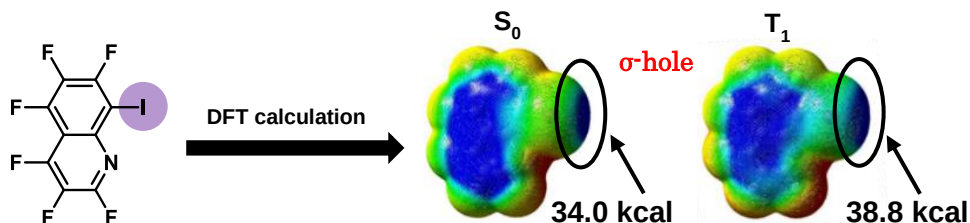
Halogen bond is a noncovalent interaction between an electron-deficient region named σ -hole on the outer side of the halogen X in a molecule R–X and a negative site such as a lone pair of a Lewis base or π -electrons of unsaturated compounds. Highly directional halogen bonding interaction has been applied to supramolecular chemistry and catalytic organic synthesis. Especially, catalysts involving iodine atoms are anticipated to exhibit strong halogen bond donor ability.

When the electron density near the σ -hole of iodine-containing organic compounds is decreased by a photoexcitation, the Lewis acidity of the catalyst is expected to be enhanced. The effective generation of triplet excited states (T_1) is also expected due to the heavy-atom effect of iodine atoms. Based on DFT calculations, in this study, we developed a ligand with an iodine atom as a halogen bond donor site and investigated asymmetric photoreactions using the metal complexes.

Keywords : Halogen bond; σ -hole; Photoexcitation; Metal complex; Iodine

ハロゲン原子は σ -hole と呼ばれる電子不足な領域を有し、この領域は Lewis 塩基と、ハロゲン結合という静電的な相互作用を形成する。ハロゲン結合は明確な方向性を持ち、超分子化学や触媒的有機合成の分野へ応用が進められている。当研究室では、ヨウ素原子をハロゲン結合ドナー部位として導入した有機分子触媒を開発し、熱的な Lewis 酸触媒反応に応用している¹⁾。一方で、含ハロゲン有機化合物を光励起した際、 σ -hole 付近の電子密度が低下すれば、触媒が有する Lewis 酸性の向上が期待される。特にヨウ素原子を有する触媒では、強いハロゲン結合ドナー能にくわえ、重原子効果による効率的な三重項励起状態の発生が期待できる。このような考えに基づき、本研究では光駆動型ハロゲン結合ドナー触媒の創成を目的とし、不斉光反応を検討した。

分子を設計するにあたり、DFT 計算により、種々の含ヨウ素化合物の電子状態を解析したところ、以下に示すパーフルオロキノリンは、三重項励起状態で、基底状態よりも σ -hole が拡大し、ポテンシャルエネルギーも増大した。このように、DFT 計算を活用し設計した、ハロゲン結合ドナー部位を有する新規金属不斉触媒を合成した。本触媒を Lewis 酸触媒反応に適用し、光照射の効果について検討した。



1) S. Kuwano, T. Suzuki, M. Yamanaka, R. Tsutsumi, T. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10220.

クロロフィルおよび類縁体からの円偏光発光および 磁場誘起円偏光発光

(近畿大理工) ○中嶋 晴香, 鈴木 太哉, 辻井 穂高, 佐賀 佳央, 今井 喜胤

Circularly polarized luminescence and magnetic field-induced circularly polarized luminescence from chlorophylls and its analogues (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*)○Haruka Nakajima, Daiya Suzuki, Hodaka Tsujii, Yoshitaka Saga, Yoshitane Imai

In this study, we investigated the chiroptical properties of chlorophyll and its analogues in solution. In MeOH solution at 1.0×10^{-5} M, chlorophyll *a*, chlorophyll *b*, and zinc methyl pyropheophorbide *a* exhibited maximum MCPL wavelengths (λ_{MCPL}) at 680, 669, and 666 nm, respectively. And their magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) with anisotropy factor ($|g_{\text{MCPL}}|$) was 2.2×10^{-3} , 2.7×10^{-3} , and 1.9×10^{-3} , respectively. However, methyl pyropheophorbide *a* didn't emit meaningful MCPL.

Keywords : *chiral, chlorophyll, circularly polarized luminescence (CPL), magnetic circular polarized luminescence (MCPL)*

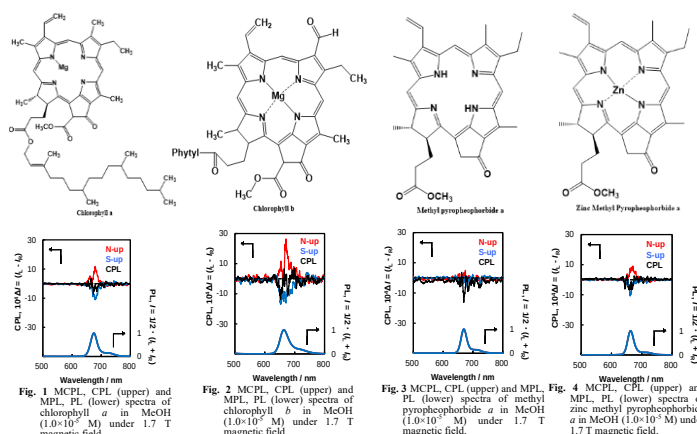
当研究室ではこれまでに、アキラルな白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) に、外部磁場を印加下、光励起させることにより、またデバイスの発光層に組み込むことにより、磁場誘起円偏光発光 (MCPL) および磁場誘起円偏光電界発光 (MCPEL) の取り出しに成功している。¹⁾ 円偏光発光 (CPL) は、植物や生物への有効利用も考えられている。

クロロフィルは、植物の光合成における主要な光捕集分子であり、その独特なポルフィリン環構造によって光エネルギーの吸収と変換を担っている。

そこで、本研究では、クロロフィルとその類縁体 (chlorophyll *a*, chlorophyll *b*, methyl pyropheophorbide *a*, zinc methyl pyropheophorbide *a*) について、溶液状態におけるキラルな光学特性について検討を行った。

1.0×10^{-5} M の MeOH 溶液中、これら化合物に 1.7 T の外部磁場 (室温) を印加下、光励起させた。その結果、chlorophyll *a*、chlorophyll *b*、zinc methyl pyropheophorbide *a* は、それぞれ極大 MCPL 波長 (λ_{MCPL}) 680, 669, 666 nm、磁気異方性因子 ($|g_{\text{MCPL}}|$) 2.2×10^{-3} , 2.7×10^{-3} , 1.9×10^{-3} で MCPL の取り出しに成功した。一方、methyl pyropheophorbide *a* からは、明確な MCPL を観察することができなかった。 1.0×10^{-5} M の MeOH 溶液中、これら化合物の CPL 測定を行ったが、chlorophyll *a*、chlorophyll *b*、zinc methyl pyropheophorbide *a* は、磁場印加下の MCPL 強度の方が強かった。

1) *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*, 3430-3436. *Org Electron.*, **2023**, *122*, 106893.



2-フェニルピリジン誘導体を配位子とする Ir 錯体からの 磁場誘起円偏光発光および円偏光電界発光

(¹近畿大・²大阪公立大) ○吉田 圭佑¹・寺久保 和希¹・岩崎 寛¹・米田 啓馬²・
八木 繁幸²・今井 喜胤¹

Magnetic circularly polarized luminescence and electroluminescence from Ir complexes with
2-phenylpyridine derivatives as ligands (¹Kindai University, ²Osaka Metropolitan University)
○Keisuke Yoshida,¹ Kazuki Terakubo,¹ Hiroshi Iwasaki,¹ Keima Yoneda,² Shigeyuki Yagi,²
Yoshitane Imai¹

In this study, we prepared MCP-OLEDs using Ir complexes with 2-phenylpyridine
derivatives as ligands and investigated their magnetic circularly polarized
electroluminescence (MCPEL) properties under an external magnetic field.

Keyword : circularly polarized electroluminescence (CPEL); circularly polarized luminescence
(CPL); CP-OLED; iridium (Ir); 2-phenylpyridine

当研究室では、これまでに光学不活性なリン光性イリジウム発光体を用いた Ir(ppy)₂(acac)-OLED に、外部磁場を印加することにより、磁気円偏光電界発光(MCPEL)を取り出すことに成功している。

本研究では、2-フェニルピリジン誘導体を配位子とする Ir 錯体 Ir(dfppy)₂(hfac)、Ir(dfppy)₂(acac)、Ir(dfppy)₂(bpy)、および Ir(dfppy)₂(dtbbpy) 発光体を用い、溶液からの MCPL の取り出し、および MCP-OLED からの MCPEL の取り出しを試みた(Fig. 1)。

1.7 T 磁場印加下、CH₂Cl₂ 溶液中、MCPL 測定を行ったところ、*rac*-

Ir(dfppy)₂(hfac) (1.0 × 10⁻⁴ M) からは MCPL を確認することはできなかったが、*rac*-Ir(dfppy)₂(acac) (1.0 × 10⁻³ M) からは、λ_{MCPL} = 478 nm、|g_{MCPL}| = 1.4 × 10⁻³ の青色の MCPL を得た (Fig. 2)。*rac*-Ir(dfppy)₂(bpy) (1.0 ×

10⁻³ M) からは、λ_{MCPL} = 519 nm、|g_{MCPL}| = 1.4 × 10⁻³ の黄緑色の MCPL を取り出すことができたが (Fig. 3)、*rac*-Ir(dfppy)₂(dtbbpy) (5.0 × 10⁻³ M) は緑色に発光したが、明確な MCPL を得ることはできなかった (Fig. 4)。

作成した MCP-OLED から MCPEL の取り出しを試みたところ、*rac*-Ir(dfppy)₂(acac)-Device および *rac*-Ir(dfppy)₂(dtbbpy)-Device から MCPEL の取り出しに成功した。

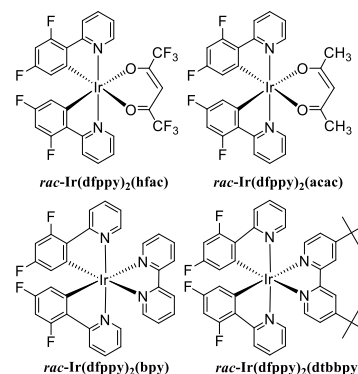


Fig. 1 Ir-luminophore

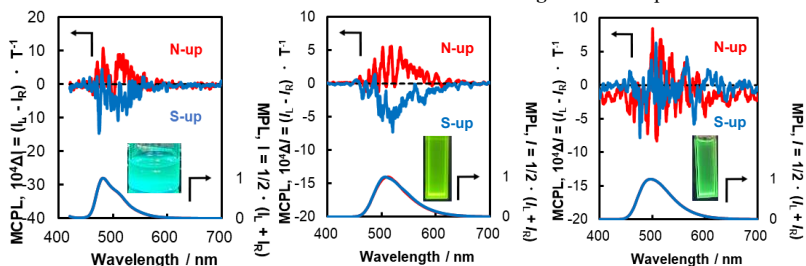


Fig. 2 MCPL and MPL spectra of *rac*-Ir(dfppy)₂(acac) in CH₂Cl₂ (1.0 × 10⁻³ M)

Fig. 3 MCPL and MPL spectra of *rac*-Ir(dfppy)₂(bpy) in CH₂Cl₂ (1.0 × 10⁻³ M)

Fig. 4 MCPL and MPL spectra of *rac*-Ir(dfppy)₂(dtbbpy) in CH₂Cl₂ (5.0 × 10⁻³ M)

2,2'-ビキノリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の合成とその発光特性

(奈良女大院化学¹・奈良女大理²・奈良教育大³・阪大院工⁴・京大エネ研⁵) ○橋本彩花¹・高島 弘²・山崎 祥子³・藤内 謙光⁴・中田 栄司⁵

Synthesis and luminescence properties of iridium(III) complexes with 2,2'-biquinoline ligands (¹*Graduate School of Human and Science, Nara Women's University*, ²*Faculty of Science, Nara Women's University*, ³*Nara University of Education*, ⁴*Graduate School of Engineering Osaka University*, ⁵*Institute of Advanced Energy, Kyoto University*)

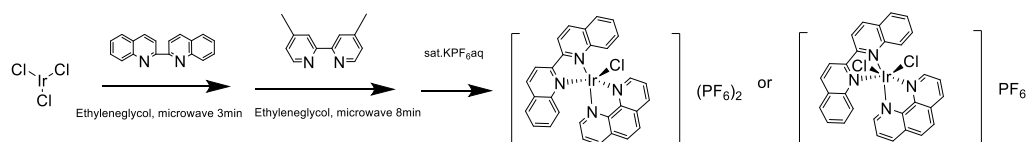
○Ayaka Hashimoto¹ Hiroshi Takashima², Shoko Yamazaki³, Tohnai Norimitsu⁴, Eiji Nakata⁵

We designed and synthesized five-coordinated and six-coordinated iridium(III) complexes using 2,2'-biquinoline (bqn) and 1,10-phenanthroline (phen) as π electron ligands (Scheme 1). X-ray structural analysis revealed that the five-coordinated complex $[\text{IrCl}(\text{bqn})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ is an orthorhombic cis-type Pbc_a, and the six-coordinated complex $[\text{IrCl}_2(\text{bqn})(\text{phen})]\text{PF}_6$ is a triclinic p-1.

In addition, we measured the photochemical properties in solution, and the UV-vis spectra showed absorption bands due to MLCT, and the emission spectra showed phosphorescence around 620 nm. Comparing the five-coordinated complex and the six-coordinated complex, the emission wavelength of the more stable six-coordinated complexes was shifted to the longer wavelength side and the Stokes shift was larger than that of the five-coordinated complexes. This is thought to be because the six-coordinated complex has a higher structural symmetry, which stabilizes the energy and reduces the energy difference between the HOMO and LUMO.
Keywords : 2,2'-biquinoline, Luminescence properties, Iridium, DFT Calculation

π 電子系配位子として 2,2'-biquinoline (bqn) および 1,10-phenanthroline (phen)を用いた、五配位および六配位のイリジウム(III)錯体の設計・合成を行った (Scheme 1)。X線構造解析により、五配位錯体 $[\text{IrCl}(\text{bqn})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ は直方晶系のシス型 Pbc_a、六配位錯体 $[\text{IrCl}_2(\text{bqn})(\text{phen})]\text{PF}_6$ は三斜晶系の p-1 でそれぞれ構造を明らかにした。

さらに、溶媒中での光化学的性質の測定を行い、UV-vis スペクトル測定では MLCT 由来の吸収が見られ、発光スペクトルでは 620 nm 付近にりん光を示した。五配位錯体と六配位錯体を比較すると、六配位錯体の蛍光波長は五配位錯体よりも長波長側にシフトし、ストークスシフトも安定性の高い六配位錯体が低い値を示した。これは、六配位錯体のほうが構造の対称性が高く、エネルギーが安定化して HOMO-LUMO 間のエネルギー差が小さくなったためと考えられる。



Scheme 1 Synthesis procedure of $[\text{IrCl}(\text{bqn})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{IrCl}_2(\text{bqn})(\text{phen})]\text{PF}_6$

Photochromic Properties of a Novel Terarylene for Functionalization into Supramolecular Self-Assemblies

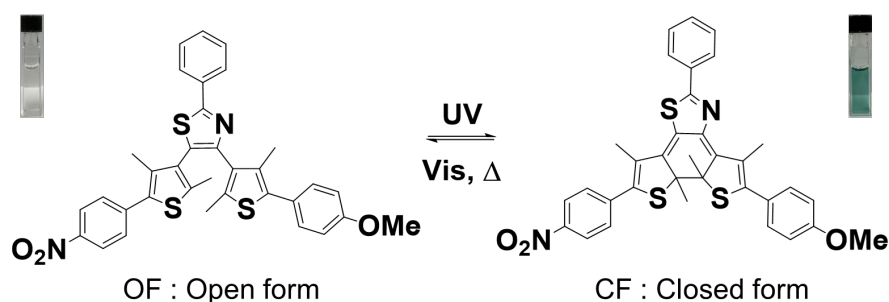
(¹Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, Japan, ²Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan, ³Centre national de la recherche scientifique (CNRS), France, ⁴Institute for Advanced Academic Research (IAAR), Chiba University, Japan, ⁵Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, France.) O Saeko Kitamine¹, Chigusa Goto¹, Tsumoru Morimoto¹, Marine Louis^{1,2}, Rémi Métivier³, Shiki Yagai⁴, Keitaro Nakatani⁵, Tsuyoshi Kawai¹.

Keywords: Photochromism, Terarylene, Supramolecular self-assembly.

Photochromism is a phenomenon in which a molecule undergoes a reversible color change due to photoisomerization. Diarylethene is a well-known photochromic compound, characterized by its fatigue resistance and the excellent stability of both isomers.¹ Some terarylenes, a diarylethene derivative, have been reported to exhibit cascade radical-controlled cycloreversion under external stimuli such as chemical oxidants and strong ultraviolet radiation via one-electron oxidation.² Our research aims to enhance the photochromism of cascade-active terarylenes in supramolecular self-assemblies.

A new terarylene, which was designed for its functionalization, was synthesized. It changes its structure from the colorless open form to the turquoise blue closed form under ultraviolet irradiation. It has moderate quantum yields (Φ (from Open Form to Closed Form) = 0.30, Φ (from Closed Form to Open Form) = 0.01). It further displayed a high conversion rate of 92%, from the open form to the closed form in the photostationary state under UV light irradiation, as measured by ¹H NMR measurements.

We also present the photophysical properties of the terarylene, the results of computational chemistry calculations based on Density Functional Theory, the synthesis of a supramolecular monomer, and the expected behavior of the self-assemblies.



フッ素置換 2-フェニルピリジン配位子を有する Ir 錯体からの磁場誘起円偏光発光および円偏光電界発光応

(¹近畿大・²大阪公立大) ○藤田 凌¹・寺久保 和希¹・米田 啓馬²・八木 繁幸²・今井 喜胤¹

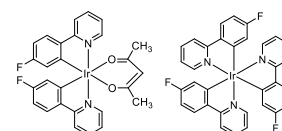
Magnetic circularly polarized luminescence and electroluminescence from Ir complexes with fluorine-substituted 2-phenylpyridine ligands (¹Graduate School of Science and Engineering, Kindai University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University)

○Ryo Fujita¹, Kazuki Terakubo¹, Keima Yoneda², Yagi Shigeyuki², Yoshitane Imai¹

A fluorine-incorporated Ir luminescent material emitted magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) by the application of an external magnetic field. We also developed a new circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED) using these luminophores and produced magnetic circularly polarized electroluminescence (MCPEL) from the CP-OLED by applying an external magnetic field and voltage.

Keywords : circularly polarized electroluminescence (CPEL); circularly polarized luminescence (CPL); circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED); Iridium (Ir); magnetic circularly polarized luminescence (MCPL)

当研究室では、光学不活性なリン光性イリジウム錯体に、外部磁場を印加することにより磁気円偏光発光(MCPL)の取り出しに成功しており、磁気円偏光電界発光(MCPEL)を取り出すことのできる磁気円偏光有機発光ダイオード(MCP-OLED)の開発も行っている。



Ir(p-fppy)₂(acac) **Ir(p-fppy)₃**

本研究ではリン光性発光体 Ir(fppy)₂(acac)及び Ir(fppy)₃ にフッ素原子を導入した Ir 発光体を合成し、外部磁場を印加することで MCPL の発現、また、これら発光体を用いた新たな円偏光有機発光ダイオード(CP-OLED)を開発し、外部磁場と電圧を印加することによる MCPEL の取り出しを検討した。

Ir(p-fppy)₂(acac)と Ir(p-fppy)₃に CH₂Cl₂ 中、1.7T の外部磁場を印加したところ、極大 MCPL 波長 (λ_{MCPL}) 500 nm、488 nm、異方性因子 (|g_{MCPL}|) 1.1×10⁻⁴、6.5×10⁻⁴で、緑色の MCPL の取り出しに成功した。さらに、Ir(p-fppy)₃を用いてデバイスを作成したところ、OLED の作成に成功し、λ_{MCPEL} = 487 nm、|g_{MCPEL}| = 8.7 × 10⁻⁴で青緑色の MCPEL の取り出しに成功した。

以上、Ir(p-fppy)₂(acac) および Ir(p-fppy)₃ からの MCPL、Ir(p-fppy)₃からの MCPEL の取り出しに成功した。

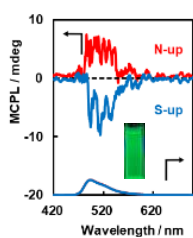


Fig. 1 MCPL (upper) and MPL (lower) spectra of *rac*-Ir(p-fppy)₂(acac) under 1.7 T S-up (blue) and N-up (red) magnetic field in CH₂Cl₂ (1.0×10⁻³ M).

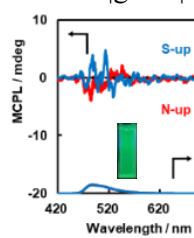


Fig. 2 MCPL (upper) and MPL (lower) spectra of *rac*-Ir(p-fppy)₃ under 1.7 T S-up (blue) and N-up (red) magnetic field in CH₂Cl₂ (1.0×10⁻³ M).

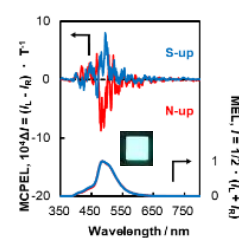


Fig. 3 MCPEL (upper) and MEL (lower) spectra of *rac*-Ir(p-fppy)₃-device under 1.7 T S-up (blue) and N-up (red) magnetic field in 8.7V.

親水性デンドリマー置換アセン誘導体の合成と光物性評価

(慶大理工¹・東京科学大物質理工²) ○酒井 隼人¹・相良 剛光²・羽曾部 卓¹
 Synthesis and Photophysical Properties of Hydrophilic Dendrimer Unit-Substituted Acene Derivatives (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*, ²*Department of Materials Science and Engineering, Institute of Science Tokyo*) ○Hayato Sakai,¹ Yoshimitsu Sagara,² Taku Hasobe¹

We have successfully developed mechanochromic luminescent materials composed of amphiphiles containing a hydrophobic chromophore and hydrophilic dendrimer substituents. On the other hand, acene derivatives such as tetracene and pentacene are typical molecules for occurrence of singlet fission (SF), where two triplet excitons are generated from one-photon absorption. If we can synthesize acene derivatives with the above-mentioned hydrophilic dendrimer units, it is expected to control mechanochromic fluorescence mediated by SF. In this study, we newly synthesize amphiphilic acene derivatives substituted with hydrophilic dendrimer units and evaluate their photophysical properties.

Keywords : Acene; Amphiphilic Molecule; Dendrimer; Photophysical Property

メカノクロミック発光とは、こする、すりつぶすといった外部からの機械的刺激に応答して、励起光照射下で発光色が変化する現象である。一般に、メカノクロミック発光材料は脂溶性の高い化合物で構成されるが、我々は最近、疎水性の色素に親水性デンドリマーを導入した両親媒性分子が、メカノクロミック蛍光特性を示すミセルや超分子ファイバーを形成することを見出している^{1,2)}。

一方、一重項分裂 (SF) は一光子吸収から二つの三重項励起子を生成する光物理過程である。テトラセンやペンタセンといったアセン分子は SF を発現する代表的な分子である。これらアセン分子に親水性デンドリマーを導入することができれば、SF が関与するメカノクロミック発光特性を発現する分子集合体の構築が期待できる。本研究では親水性デンドリマーをパラ位あるいはメタ位にそれぞれ導入した新規アセン誘導体を設計した (Fig. 1)。本発表では標的化合物である一連の親水性デンドリマー置換アセン誘導体の合成検討および光物性に関して議論する予定である。

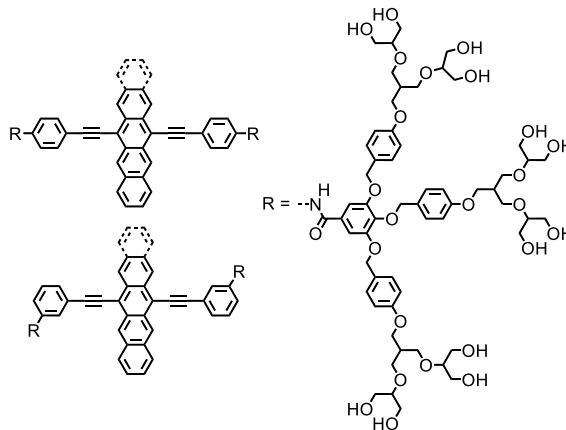


Fig. 1. Chemical structures of hydrophilic dendrimers-substituted acene derivatives.

- 1) Y. Sagara et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4273–4280.
- 2) Q. Liu, et al. *Small* **2024**, *20*, 2400063.

S,S-ジオキシド化されたジアリールエテン二量体のフォトクロミズム

(京大院工¹・京大福井セ²) ○坂元 結衣¹・東口 顕士¹・松田 建児^{1,2}

Photochromism of diarylethene dimer with *S,S*-dioxided aryl moieties

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²FIFC, Kyoto Univ.) ○Yui Sakamoto,¹ Kenji Higashiguchi,¹ Kenji Matsuda^{1,2}

Diarylethene dimers generally do not form the double closed-ring isomer, where both units are the closed-ring unit, due to the energy transfer to the closed-ring unit. However, if the direction of energy transfer is reversed to the opposite one, that is the open-ring unit, then the desired second cyclization is expected to occur. This study aims to obtain a dimer capable of forming the double closed-ring isomer. Dimers with two *S,S*-dioxides were predicted to enable the second cyclization based on energy transfer by quantum calculation.

The open-ring isomer of the *S,S*-dioxided dimer **1ox4** developed different color in various solvent. In usual solvents, the color of the initial solution was pale yellow, and the solution turned orange upon irradiation with UV light. In contrast, the DMF solution had 580 nm-band at the initial state originating from intramolecular CT-transition in **1ox4-co**. The band disappeared upon irradiation with UV light (440 nm) and the color turned from yellowish green to orange. The spectral change is considered to indicate the isomerization to **-oo** or **-cc**.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; dimer; *S,S*-dioxide; energy transfer

ジアリールエテン二量体は一般に、閉環ユニットへのエネルギー移動が原因で両ユニットが閉環した二閉環体は形成されない。しかし、エネルギー移動の向きが逆、つまり開環ユニットへ方向になると二閉環体を形成することが期待される。本研究では、二閉環体を形成する二量体を得ることを目的とした。*S,S*-ジオキシド化された二量体はFörsterおよびDexterエネルギー移動の観点から二閉環体の形成が予測された。

S,S-ジオキシド化された二量体 **1ox4** の開環体は溶媒によって異なる色調を示した。通常の溶媒において初期状態は薄い黄色であり、紫外光を照射するとオレンジ色へと変化した (Figure 1c, top)。一方、DMF 中では黄緑色から黄色へと変化した (Figure 1c, bottom)。DMF 中でのスペクトル変化は**-co** を含む初期状態から**-oo** または**-cc** への異性化を示していると考えられる (Figure 1b)。

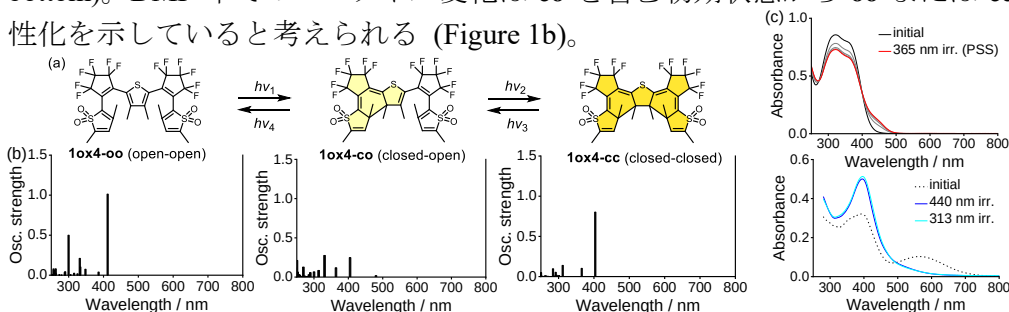


Figure 1. (a) Expected photoisomerization of **1ox4**. (b) Calculated electronic transitions of **1ox4-oo**, **-co**, and **-cc** isomers, respectively. (c) Changes in absorption spectra of **1ox4** in (top) DCM and (bottom) DMF upon irradiation with UV light.

カルボキシ基を有する両親媒性ジアリールエテン超分子構造体の pH 応答

(京大院工¹・京大福井セ²) ○村崎 史弥¹・東口 顕士¹・松田 建児^{1,2}

pH-Responsive Changes in Supramolecular Assemblies of Amphiphilic Diarylethene with a Carboxyl Group (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²FIFC, Kyoto Univ.)

○Fumiya Murasaki,¹ Kenji Higashiguchi,¹ Kenji Matsuda^{1,2}

The photoresponsive amphiphilic diarylethene forms supramolecular assemblies in water through hydrophobic interactions. In this study, diarylethene with a carboxyl group was employed to prepare the supramolecular architecture under various pH conditions. The obtained spherical assembly underwent crystallization in NaOH aq. keeping at near freezing point. The result means different head-to-head intermolecular interactions in pure water and NaOH aq..

Keywords : Diarylethene; Supramolecular assembly; pH; Photochromism; Carboxylic acid

光応答性を有する両親媒性ジアリールエテンは水中で疎水性相互作用により超分子構造体を形成する。そのナノ構造は分子間相互作用の影響を受け、例えば先行研究では疎水鎖のリンカーとしてエステルあるいはアミドを導入した場合スタッキング方向の分子間相互作用の違いにより異なるナノ構造をとることが報告されている¹⁾。本研究では疎水部にカルボキシ基を導入することで head-to-head 型の分子間相互作用を与え、pH に応じた解離状態の差異を用いることで超分子構造体の形態変化を目指した。

純水 (pH 7) および水酸化ナトリウム水溶液 (pH 10) により調製した **DAE1o** の懸濁液について光学顕微鏡観察したところ、調製直後のサンプルではいずれもスフィア状の超分子構造体が確認された (Figure 1a, b)。これに対して数日経過後には塩基性サンプルでは棒状結晶の多結晶体が形成された (Figure 1c)。この過程は吸収スペクトルにおいて結晶形成と沈殿に伴う O.D.の低下として現れた (Figure 2)。したがって水酸化ナトリウム水溶液中では純水中と異なる分子間相互作用を示すことが示唆された。

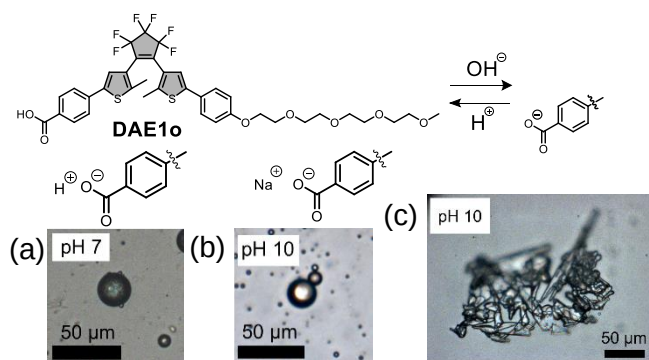


Figure 1. Optical images of **DAE1o** at (a) pH 7 (b) pH 10 (c) pH 10 after 10 days.

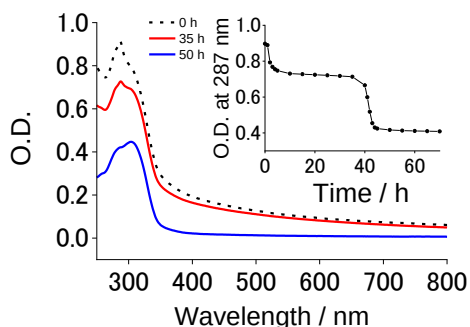


Figure 2. Time course of O.D. for **DAE1o** at pH 11. Inset shows the change in O.D. at 287 nm.

1) H. Yotsuji, K. Matsuda *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 15059.

1,1'-スピロジヒドロインダン骨格を持つキラルビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の合成

(奈良女大理¹・奈良教育大²・阪大院工³・京大エネ研⁴) ○武田 知大¹・高島 弘¹・山崎 祥子²・藤内 謙光³・中田 栄司⁴

Synthesis of Chiral Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives With 1,1'-Spirodihydroindane Skeleton (¹Nara Women's University, ²Nara University of Education, ³Osaka University, ⁴Kyoto University) ○Chihiro Takeda¹, Hiroshi Takashima¹, Shoko Yamazaki², Norimitsu Tohnai³, Eiji Nakata⁴

Organic chiral fluorescent dye molecules emitting circularly polarized light (CPL) have potential applications in advanced optical information processing. In our laboratory, we have synthesized ***D,L*-LybNI (Chart 1)** using a lysine with a chiral center as a spacer between two 1,8-naphthalimide molecules and succeeded in extracting CPL derived from intramolecular excimer fluorescence¹⁾.

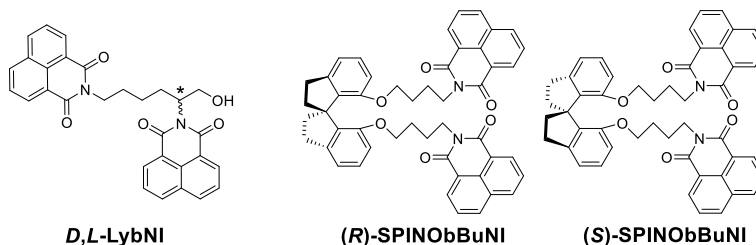
In this study, (*R*)- or (*S*)-SPINOL, more rigid and sterically chirality-controlled axially chiral compounds, were used as spacers between two 1,8-naphthalimide molecules to synthesize (***R***)-**SPINObBuNI** and (***S***)-**SPINObBuNI (Chart 1)**. Compounds were identified by ¹H NMR, ¹³C NMR, ESI-MS, elemental analysis, X-ray crystallography and FT-IR.

Keywords: Optical Properties; Fluorescence; Naphthalimide; Circularly Polarized Luminesce; Excimer

円偏光発光 (CPL) を発する有機キラル蛍光色素分子は、高度な光情報プロセッシングへの応用が期待されている。当研究室では、1,8-ナフタルイミド 2 分子間のスペーサーに、不斉中心を有するリシンを用いた ***D,L*-LybNI (Chart 1)** を合成し、分子内エキシマー蛍光由来の CPL を取り出すことに成功してきた¹⁾。

本研究では、1,8-ナフタルイミド 2 分子間のスペーサーに、より剛直で立体的にキラリティーの制御された軸不斉化合物である (*R*)-または (*S*)-SPINOL を用い、(***R***)-**SPINObBuNI** および (***S***)-**SPINObBuNI (Chart 1)** の合成を行った。化合物の同定は、¹H NMR、¹³C NMR、ESI-MS、FT-IR、元素分析、および X 線結晶構造解析によって行った。

Chart 1. Structures of *D,L*-LybNI, (*R*)-SPINObBuNI and (*S*)-SPINObBuNI



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

可視光 2 分子型有機光触媒を使用したカルボン酸からのアシルラジカル生成反応の開発

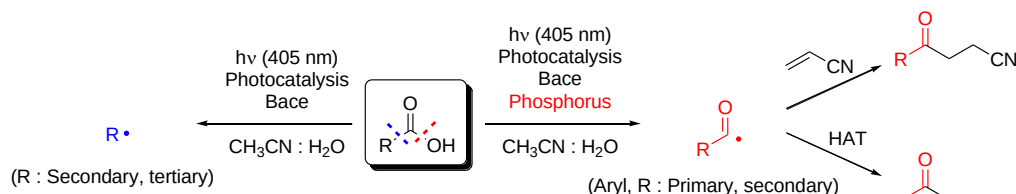
(福井高専) ○丸山 和香・川端 優生・木下 峰男・高澤 優花・山脇 夢彦
 Acyl Radical Generation from Carboxylic Acids Using Visible Light two-molecule photoredox system (NIT, Fukui) ○MARUYAMA, Nodoka; KAWABATA, Yuki; KINOSITA, Neo; TAKAZAWA, Yuka; YAMAWAKI, Mugen

A selective deoxygenation reaction from carboxylic acids to generate acyl radicals were achieved by using visible light-induced two-molecule photoredox systems. This innovative reaction is able to control the generation of acyl radicals and alkyl radicals depending on the combination of electron donor and electron acceptor. Acyl radical generation reactions have been achieved with a one-molecule photoredox catalyst, however these photocatalysis are difficult to tune the redox potential and require the use of metals and high costs. Our two-molecule photoredox systems are characterized by inexpensive and stable compounds. Photoreactions with various alkenes and carboxylic acids were carried out and the corresponding compounds were obtained. Furthermore, aldehydes were successfully synthesized by hydrogen abstraction of acyl radicals from HAT.

Keywords : *Acyl Radical; two-molecule photoredox system, HAT*

可視光による 2 分子型有機光触媒を使用して、カルボン酸からの選択的な脱酸素反応によるアシルラジカル生成を開発した。この反応はエレクトロドナーとエレクトロンアクセプター分子の組み合わせでアシルラジカルおよびアルキルラジカルの生成を制御でき、その後のアルケンへの付加やアルデヒドの合成を可能にするイノベティブな反応系である。

従来のアシルラジカル生成反応は 1 分子型光触媒によっても可能であるが、効率的に機能する触媒である一方で金属の使用や高価かつ酸化還元電位の調整が難しい。我々の 2 分子型有機光触媒は、安価かつ安定な化合物であり、2 分子の組み合わせを変えるだけで酸化還元電位を調整することができる¹⁾。この反応を利用して様々なアルケンや多様な基質への適応やアルデヒドの合成を達成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Serective photodeoxygenation and decarboxylation using a two-molecule photoredox system

- 1) M. Yamawaki, R. Hashimoto, Y. Kawabata, M. Ichihashi, Y. Nachi, R. Inari, C. Sakamoto, T. Morita, Y. Yoshimi. *European Journal of Organic Chemistry*, **2022**, e202201225.

ヤヌス型構造を有するジアリールエテン縮環異性体

(京大院工¹・京大福井セ²) ○中村 僚汰¹・東口 顕士¹・松田 建児^{1,2}

The Annulated Isomer of Diarylethene with Janus-type Structure (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²FIFC, Kyoto Univ.) ○ Ryota Nakamura,¹ Kenji Higashiguchi,¹ Kenji Matsuda^{1,2}

The annulated isomer of diarylethene has a conjugated structure similar to that of the closed-ring isomer, with two substituents on opposite sides of the molecular plane. When the substituents (R_1 and R_2) differ, the annulated isomer exhibits Janus-type characteristics. Notably, the annulated isomer has two constitutional isomers (Figure 1), depending on whether R_1 is at the α - or β -position of the dithia structure, each with distinct properties. This study aimed to selectively produce these isomers by designing a molecule with substituents having different inductive effects and evaluating its photochemical behavior.

As a precursor to the annulated isomer, an open-ring isomer **1o** with $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ substituents was synthesized. When diarylethene **1** was irradiated with UV light and then with visible light, an absorption band with $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm remained, suggesting the formation of the annulated isomer **1a**. To investigate the ratio of the constitutional isomers, compound **1** was reacted using a photoreactor. As a result, ¹H NMR measurements revealed that the two isomers were obtained in a non-1:1 ratio.

Keywords : diarylethene; annulated isomer; Janus-type

ジアリールエテンの縮環異性体は、閉環体と類似した共役構造を有し、さらに分子平面の表裏に突き出した二つの置換基を有している。そのため、これらの置換基を別もの (R_1, R_2) とした場合、縮環体はヤヌス型分子としての性質を有する。ただし、二種類の構造異性体が存在し (Figure 1)、 R_1 がジチア構造に対して α 位および β 位にある場合で、それぞれ性質が異なる。本研究ではそれらの選択的生成を目指し、誘起効果の異なる二つの置換基を有するものを設計し、その光化学反応について評価した。

縮環体の前駆体として、 $-\text{CH}_3$ および $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ を有する開環体 **1o** を合成した。このジアリールエテン **1** のジクロロメタン溶液に紫外光照射を行ったところ、閉環体 **1c** 由来のピークが現れた後、吸光度が減少した。続けてその溶液に可視光照射をすると $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm の吸収バンドが残ったことから、縮環体 **1a** の生成が示唆された (Figure 1b)。光フローリアクタを用いて **1** を光反応させたところ、**1a** の構造異性体が異なる比率で得られたことが ¹H NMR 測定により明らかになった。

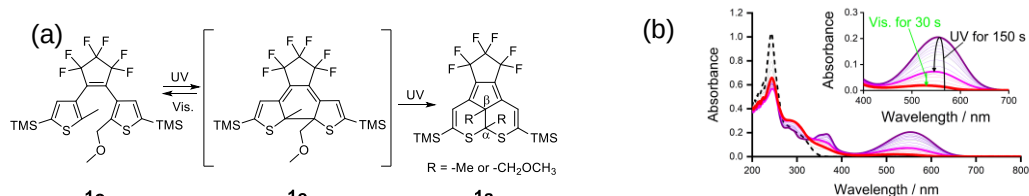


Figure 1. (a) Photoisomerization of diarylethene. (b) Absorption spectra of the open-ring isomer in CH₂Cl₂ after irradiation of UV (265 nm) and visible (520 nm) lights.

固相担持型光触媒の開発と応用

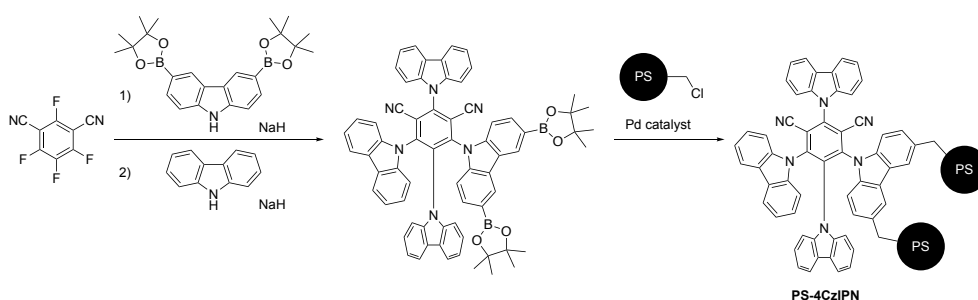
(関西学院大院理工)・○椎野 翔馬・江口 勇人・倉橋 拓也

Development and application of solid-supported photocatalysts (Kwansei Gakuin University Graduate School of Science and Engineering) ○Shoma Shiino, Eguchi Hayato, Kurahashi Takuya

4CzIPN, which exhibits thermally activated delayed fluorescence (TADF), shows a high photoluminescence quantum yield due to its small energy gap between the singlet and triplet states, enabling efficient reverse intersystem crossing. Because of this property, it has been widely applied in photocatalytic reactions. In this study, we synthesized a solid-phase catalyst by immobilizing 4CzIPN on polystyrene and aimed to apply it to photocatalytic reactions. By solidifying the catalyst, we attempted to construct a novel catalytic reaction system that allows the combination of different photocatalysts. The solid-phase immobilized photocatalyst (PS-4CzIPN) was synthesized through the borylation reaction of carbazole and Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using benzyl group-containing polystyrene. In this presentation, we will report the details of the synthesis and its application to catalytic reactions.

Keywords : Photocatalyst, solid phase formation, reuse, solid-liquid two-layer system

熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す 4CzIPN は、一重項状態と三重項状態のエネルギー差が小さいため、逆系間交差により高い発光量子収率を示す。この特性から、光触媒反応にも広く利用されている。本研究では、4CzIPN をポリスチレンに担持して固相化した触媒を合成し、これを触媒反応に応用することを目的とした。固相化することにより、異なる複数の光触媒を組み合わせて利用する新しい触媒反応系の構築を試みた。固相担持型光触媒 (PS-4CzIPN) は、カルバゾールのホウ素化反応およびベンジル基含有ポリスチレンを用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応により合成した。本発表では、合成法の詳細と触媒反応への応用について報告する。



白金錯体からの磁場誘起円偏光発光

(¹近畿大学・²大阪公立大学・³大阪産業技術研究所) ○中野 一星¹・小野 純護¹・
 静間 基博³・浮田 紗希²・八木 繁幸²・今井 喜胤¹

Magnetic field-induced circularly polarized luminescence from platinum complexes (¹ Kindai University, ² Osaka Metropolitan University, ³ Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Issei Nakano,¹ Jungo Ono,¹ Motohiro Shizuma,³ Saki Ukita,² Shigeyuki Yagi,² Yoshitane Imai¹

In this study, we synthesized F₂-ppyPt(acac) and ppyPt(acac) in which the fluorine atom of F₂-ppyPt(acac) was replaced by a hydrogen atom and investigated their emission and mechanochromic properties. Mechanochromic properties were examined by grinding the sample using a mortar and applying mechanical stimuli.

Keywords : circularly polarized electroluminescence (CPEL); circularly polarized luminescence (CPL); magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); Mechanochromism; Platinum

当研究室では光学活性な発光体からの円偏光発光 (CPL)、光学不活性な発光体に外部磁場を印加することによる磁気円偏光発光 (MCPL) システムの開発に成功している。たとえばアキラルな白金(Pt)錯体である F₂-ppyPt(acac)に外部磁場を印加し、光励起させたところ、MCPL 特性の発現に成功している。¹⁾

本研究では、F₂-ppyPt(acac)および F₂-ppyPt(acac)のフッ素原子を水素原子に置換した ppyPt(acac)を合成し、その発光特性および、メカノクロミック特性について検討した。メカノクロミック特性は、乳鉢を用いて試料をすり潰し力学的刺激を与えることで検討した。

F₂-ppyPt(acac)および ppyPt(acac)について 1.0×10⁻³ M のジクロロメタン溶液で MCPL 測定を行った。その結果、ppyPt(acac)において λ_{MCPL}486 nm、|g_{MCPL}|=2.0×10⁻³ の MCPL 特性を観測した(Fig 1)。続いて、乳鉢ですり潰したところ F₂-ppyPt(acac)、ppyPt(acac)ともに黄色から橙色へと変化した。その前後で MCPL 測定を行ったが、明確な磁気異方性因子(|g_{MCPL}|)は観測されなかった。続いて、すり潰し前後の F₂-ppyPt(acac)、ppyPt(acac)を KBr と混合してそれぞれ MCPL 測定を行った(Fig 2, 3)。その結果、すり潰す前は明確な磁気異方性因子(|g_{MCPL}|)は観測されなかったが、すり潰した後は F₂-ppyPt(acac)において λ_{MCPL}602 nm、|g_{MCPL}|=8.2×10⁻⁴ の MCPL 特性、ppyPt(acac)において λ_{MCPL}580 nm、|g_{MCPL}|=7.7×10⁻⁴ の MCPL 特性を観測した。

1) Chem.Asian.J., **2021**, 16, 926-930. Chem.Lett., **2021**, 50, 1131-1141.

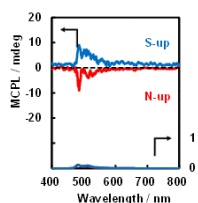
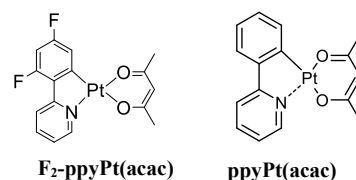


Fig 1 MCPL and MPL spectra of ppyPt(acac) in CH₂Cl₂ (Conc. = 1.0×10⁻³ M)

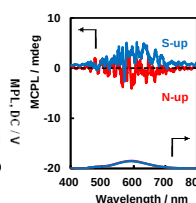


Fig 2 After grinding powder state MCPL and MPL spectra of F₂-ppyPt(acac) in KBr

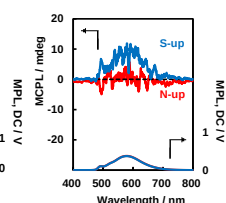


Fig 3 After grinding powder state MCPL and MPL spectra of ppyPt(acac) in KBr

パーフルオロフェノレートアニオンの光脱離に向けた新規ターアリーレンの合成

(奈良先端大物質) ○入江佳穂・武藤太一・後藤千草・丸山 慧・山田美穂子・森本 積・河合 壯

Synthesis of a Novel Terarylene for the Photoelimination of Perfluorophenolate Anion
(Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○Kaho Irie, Taichi Muto, Chigusa Goto, Kei Maruyama, Mihoko Yamada, Tsumoru Morimoto, Tsuyoshi Kawai

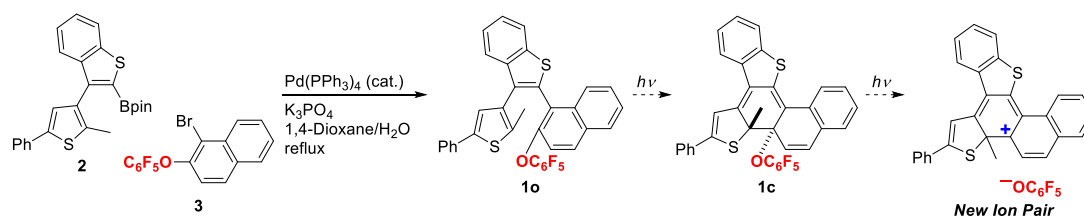
We describe here a new photo-Lewis acid generator (PLAG) that generates a carbocation species under light irradiation. The new PLAG (**1o**) consists of two thiophene rings and one naphthalene ring with a C₆F₅O- group at the terminal of the 6π-conjugate system. **1o** was synthesized by two-step Suzuki-Miyaura coupling reactions of three subunits. UV-vis spectrum analysis of **1o** revealed the progression of new absorption bands specific for the condensed carbocation by photo illumination of **1o**.

Keywords : Photochromism; Terarylene; Photoelimination

3つの芳香族環から構成されるターアリーレンは、光可逆な 6π-電子環状反応を示すフォトクロミック分子として注目されている。我々のグループではこれまでに、6π-共役末端に脱離能の高い置換基を導入したターアリーレンへの光照射により光閉環反応に続く脱離基の放出が進行し、イオンペアが発生することを報告している¹⁾。本研究では、脱離基の脱離能の違いによって 6π-共役部の炭素陽イオンの化学反応性を調整できると期待し、新たにパーフルオロフェノキシ基(C₆F₅O-)を 6π-共役末端に導入したターアリーレンを合成し、その光反応性を検討した。

まず鈴木-宮浦カップリング反応により合成、ホウ素化した **2** を、別途合成したペンタフルオロフェノキシ導入プロモナフタレン **3** とカップリングし、ターアリーレン化合物 **1o** を合成した。**1o** の構造は NMR 解析および質量分析により同定した。

化合物 **1o** の光反応性を紫外可視吸収スペクトルにより検討した。その結果、照射を継続するにつれて、500 nm と 675 nm 付近に **1o** にはない吸収帯が新たに観測された。これは、以前のイオンペア発生時の陽イオンの吸収と同様であり¹⁾、**1o** が光 6π-電子環状反応により **1c** へ異性化を経て発生した陽イオンに由来するものと考えている。



1) T. Kawai, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 20043.

有機分子への CO₂ 挿入を可能とする新規光触媒系の創出

(阪大院工) ○香川 知葉・渡部 太登・嵯峨 裕・神戸 徹也・正岡 重行

Development of a novel photocatalytic system for the insertion of CO₂ into organic molecules (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Tomoha Kagawa, Taito Watanabe, Yutaka Saga, Tetsuya Kambe, Shigeyuki Masaoka

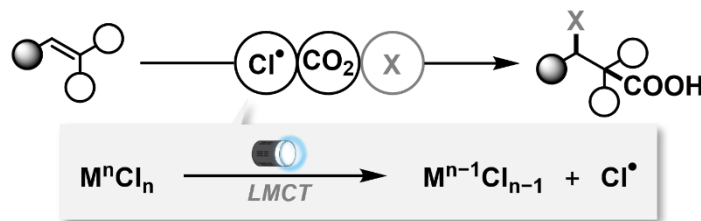
In synthetic organic chemistry, carbon dioxide (CO₂) is attracting attention as an abundant and inexpensive C1 carbon source that can introduce carboxylic groups into organic molecules.¹ Therefore, there is a demand to develop reaction systems to synthesize useful carboxylic acid molecules using CO₂. In particular, photocatalytic systems driven by light, a sustainable energy source, are very attractive in terms of the environmental friendliness.

In this study, we attempted to develop a new photochemical carbofunctionalization of alkenes with CO₂ using the chlorine radical, which has recently attracted attention as a powerful hydrogen atom abstractor². The key to our strategy is the generation of the chlorine radical by the ligand-metal charge transfer of photoexcited metal chlorides. We expect that this promotes the simultaneous insertion of two different functional groups including CO₂ and halogen- or alkyl group into alkene. The details of our reaction design and the results of the investigations will be given in the presentation.

Keywords : Photocatalyst; CO₂; Carboxylic acid

有機合成化学において二酸化炭素 (CO₂) は、豊富で安価な C1 炭素資源として注目されており、CO₂ を利用して分子骨格に直接カルボキシル基を導入し有用なカルボン酸分子を合成する反応系の開発が望まれている。特に、再生可能エネルギーから入手可能な光を駆動力とする触媒系は、環境調和性の観点から非常に魅力的である。

本研究では、強い水素原子引き抜き剤として近年注目を集めている塩素ラジカルを駆使したアルケンの光化学的カルボ官能基化に挑戦した。具体的には金属塩化物を光で励起し、配位子-金属電荷移動 (LMCT) により生成した塩素ラジカルを反応の起点として、アルケンに CO₂ およびハロゲンやアルキル基など、2 つの異なる官能基を同時に挿入する反応系の開発を試みた。当日は我々のより詳細な反応設計戦略や反応条件の検討結果について発表する予定である。



1) J.-H. Ye, T. Ju, H. Huang, L.-L. Liao, D.-G. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2518. 2) Y. Zhang, D. Fu, Z. Chen, R. Cui, W. He, H. Wang, J. Chen, Y. Chen, S.-J. Li, Y. Lan, C. Duan, Y. Jin, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 8619.

ジフェニルアントラセンをコアとする水溶性ナノ粒子の作製と光化学的特性評価

(兵庫県立大院工) ○奥田舞香・菅野詩織・中村光伸・高田忠雄

Preparation and photochemical characterization of water-soluble nanoparticles with a diphenylanthracene core (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Maika Okuda, Shiori Sugano, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

Nanoparticles with a diphenylanthracene (DPA) core were developed as photofunctional materials capable of exhibiting photon upconversion in aqueous solutions. These nanoparticles were synthesized through a reaction between a polymer containing active ester groups and DPA, as well as polyethylene glycol (PEG) molecules functionalized with amino groups. The luminescence properties of the DPA core were investigated, and the photon upconversion behavior was analyzed in the presence of triplet sensitizing molecules. The influence of these sensitizers on the luminescence characteristics of DPA was examined, demonstrating the potential for efficient photon upconversion in the designed nanoparticles.

Keywords : Photon Upconversion; Water-soluble Nanoparticles; Diphenylanthracene, Reactive Oxygen Species

水溶液中でフォトンアップコンバージョンを示す光機能性材料は、透過性の高い近赤外光を利用できるため、生体内での効率的かつ選択的な光反応制御が可能になる。この技術は、光線力学療法や生体イメージング、光制御型薬物放出など、医療や診断分野で応用が期待されている。本研究では、ポリエチレングリコール (PEG) 側鎖とジフェニルアントラセン (DPA) を組み合わせた水溶性高分子を合成し、DPA の疎水性を利用した会合により高分子鎖をフォールディングさせた。この方法で、単一鎖からなる DPA をコアとする水溶性ナノ粒子を構築し、その光機能性について検討した(Fig. 1)。

RAFT 重合を用いて polyPFPA を合成し、アミノ基を有する分子と反応させることで、目的とする DPA と、水溶性側鎖 (PEG) を任意の比率で導入したポリマーを合成した(Fig.1)。構築したナノ粒子は水に容易に溶解し、300~400 nm の範囲で DPA に由来する特徴的な吸収スペクトルを示した。また、合成された DPA 含有ナノ粒子は高い水溶性を有することが確認され、設計通りの特性を持つことが明らかとなった。

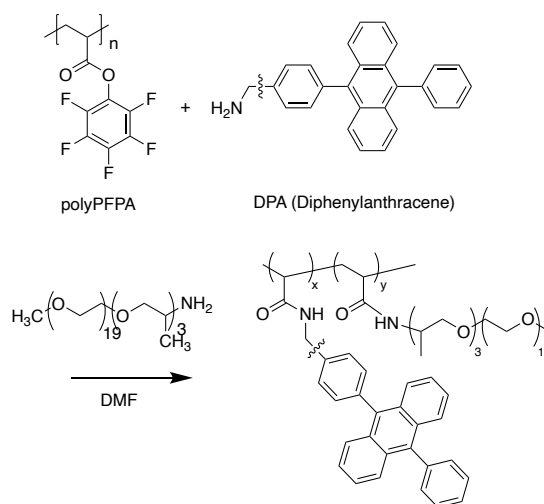


Fig. 1 Preparation of water-soluble polymers containing diphenylanthracenes (DPA) using polyPFPA.

溶液および固体状態で発光性を示すイミダゾピリジン–カルバゾール複合体の合成

(徳島大院理工¹・徳島大 pLED²) ○小川 樹¹・門田 和航¹・片山 哲郎²・古部 昭広²・南川 慶二¹・八木下 史敏^{1,2}

Synthesis of imidazopyridine–carbazole dyads exhibiting dual-state emission (¹*Dept. of Applied Chemistry, Tokushima University*, ²*Inst. pLED, Tokushima University*) ○ Itsuki Ogawa,¹ Wataru Kadota,¹ Tetsuro Katayama,² Akihiro Furube,² Keiji Minagawa,¹ Fumitoshi Yagishita^{1,2}

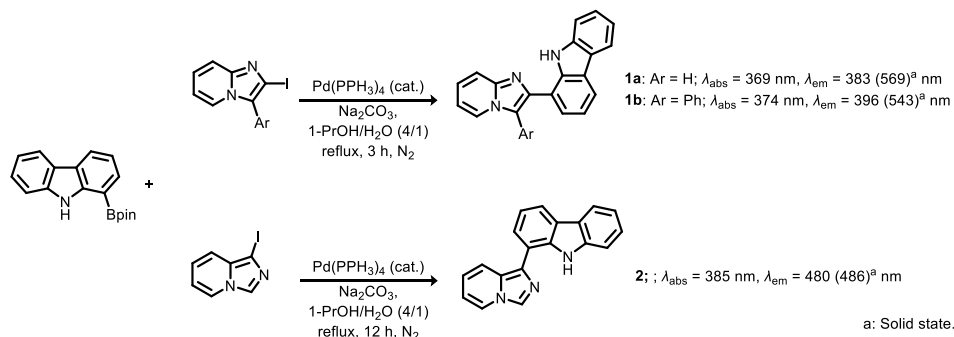
Imidazopyridines are known as important 10 π -electron nitrogen-containing heteroaromatic compound that exhibit blue luminescence, and various derivatives have been developed to explore their photofunctionalities. Imidazo[1,2-*a*]pyridine having *o*-hydroxyphenyl group at the 2-position are known to exhibit dual fluorescence owing to excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT). In this study, we designed and synthesized imidazo[1,2-*a*]pyridine or imidazo[1,5-*a*]pyridine complexes having carbazole moieties as a secondary amine proton donor and evaluated their luminescent properties. These compounds exhibited fluorescence emission in both the solution and solid state. Interestingly, some derivatives exhibited dual fluorescence emission at around 420 nm and 550 nm in the solid state, suggesting intramolecular proton transfer (ESIPT) in the excited state.

Keywords : Imidazopyridines; ESIPT; Fluorescence; Solid state emission

イミダゾピリジン類は青色発光を示す 10 π 電子系複素芳香環化合物として知られており、その発光特性を活かした光機能性を有する様々な誘導体が開発されている。イミダゾ[1,2-*a*]ピリジンの 2 位にヒドロキシフェニルを導入した誘導体は、励起状態で分子内プロトン移動 (ESIPT) を起こし、二重蛍光を示すことが知られている。^[1]

本研究ではイミダゾ[1,2-*a*]ピリジンまたはイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンにカルバゾール骨格をプロトンドナーとして導入した複合体をデザインし、その合成と発光特性評価を行った。

いずれの誘導体 **1** および **2** も溶液状態と固体状態の両方の状態で発光が観測された。また、**1** については固体状態では 420 nm 前後と 550 nm 前後の二重蛍光が観測され、励起状態における分子内プロトン移動 (ESIPT) が示唆された。



[1] T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, K. Araki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9522-9524.

2つのベンゾアゾール環を有する ESIPT 色素誘導体の特異な蛍光特性

(千歳科技大¹・東北大多元研²) ○廣瀬夕真¹・山川遥斗¹・坂井賢一¹・芥川智行²
 Unique fluorescence properties of ESIPT dye derivatives with two benzoazole rings (¹*Chitose Insititute of Science and Technology*, ²*IMRAM, Tohoku Univ.*) ○Yuma Hirose,¹ Haruto Yamakawa,¹ Ken-ichi Sakai,¹ Tomoyuki Akutagawa²

2,4-bis(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol shows enol-keto tautomerism (ESIPT) in the excited state and emits strong yellow fluorescence with a large Stokes shift. We have synthesized a derivative of (SS), in which the hydroxyl group constituting the ESIPT moiety is alkoxyated, and observed fluorescence similar to ESIPT fluorescence even though the ESIPT moiety is not present. In this study, in order to investigate the effect of the benzothiazole (BT) ring on the unique fluorescence properties, we synthesized derivatives in which one or both sides of the two BT rings were changed to benzoxazole (BO) rings, and examined whether the SS-like fluorescence properties appeared.

Keywords : fluorescence; Excited State Intramolecular Proton Transfer

2,4-bis(1,3-benzothiazol-2-yl)phenol (5BT-HBT)は、励起状態で *enol-keto* 互変異性 (ESIPT)を示し、大きな Stokes シフトを伴った *keto* 型からの強い黄色蛍光を発する。その誘導体として、**Fig.1** に示す ESIPT 部位を構成する水酸基を敢えてアルコキシ化した分子(**SS**)を合成したところ、ESIPT 部位が存在しないにも関わらず ESIPT 蛍光に類似した蛍光が観測された。本研究ではこのような特異な蛍光特性に与えるベンゾチアゾール(BT)環の影響を調べるため、2つのBT環の片側あるいは両側をベンゾオキサゾール(BO)環に変更した誘導体(**SO**, **OS**, **OO**)を合成し、**SS** 体のような蛍光特性が現れるのかを検証した。

アルコキシ化前の ESIPT による蛍光 (**Fig. 2** 赤)と類似した蛍光 (*pseudo-keto* 型からの蛍光)は、どの誘導体からも確認された (**Fig. 2** 青)。一方、Stokes シフトの小さな *pseudo-enol* 型からの蛍光は **OO** 体では殆ど現れないのに対し、**SO** 体や **OS** 体では比較的強く現れたため、粉末の蛍光は白色に見えた。また溶液中の測定結果にも違いが見られ、当日はその詳細や現時点での蛍光発光メカニズムについての考察結果も報告する。

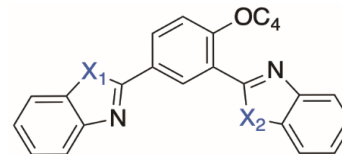


Fig. 1 本研究で対象とするアルコキシ化(-OC₄)ESIPT 色素の化学構造式
SS: X₁, X₂ = S, **OS**: X₁ = O, X₂ = S,
SO: X₁ = S, X₂ = O, **OO**: X₁, X₂ = O

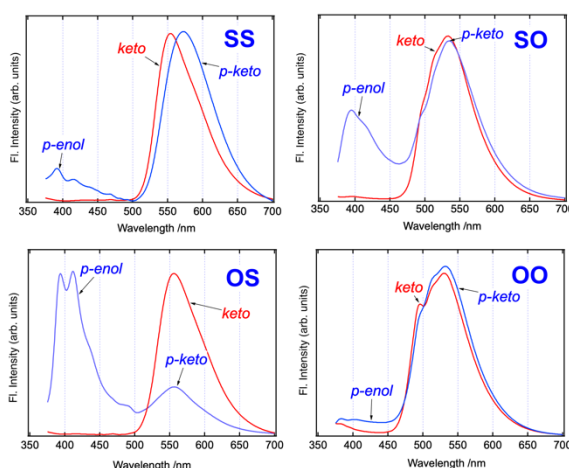


Fig. 2 SS 及び今回合成した誘導体(**SO**, **OS**, **OO**)粉末(青)とアルコキシ化前の ESIPT 色素(赤)の蛍光スペクトル比較。λ_{ex} = 365 nm

自己集合型フタロシアニン二量体を用いた段階的2光子励起

(東大生研) ○江 悦コウ・楊川 博久・石井 和之

Stepwise Two-Photon Excitation Using Self-Assembled Phthalocyanine Dimers. (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○YUERONG JIANG, Hirohisa Yanagikawa, Kazuyuki Ishii

In recent decade, the energy upconversion based on triplet-triplet annihilation has gained significant attention. Our laboratory has investigated the excited triplet state of a self-assembled dimer of pyridine-containing phthalocyaninatozinc ((ZnPcPy)₂) and found unique absorption bands attributed to the (S₀-T₁) → (S₁-T₁) transition at 600–700 nm in the transient absorption spectrum (the excited-state Q-band).¹⁾ In this study, we attempted energy upconversion by selective excitation of the excited-state Q-band of the dimer to form (T₁-T₁) state. Zinc porphyrin (ZnTPP) was employed as the energy acceptor to evaluate the upconversion process. Using a 659 nm nanosecond pulse laser to excite a mixed solution of (ZnPcPy)₂ and ZnTPP, we observed emission around 590 nm, which is considered to originate from ZnTPP. Detailed experimental results will be presented in the poster.

Keywords: Two-Photon Excitation; Photon Upconversion; Phthalocyanine; Fluorescence; Self-assembly

近年、三重項-三重項消滅を利用したエネルギーアップコンバージョンが注目されている。当研究室では、ピリジン環含有フタロシアニン亜鉛錯体の自己集合型二量体((ZnPcPy)₂)の励起三重項状態を調べ、その過渡吸収スペクトルにおいて、600~700nmに(S₀-T₁)→(S₁-T₁)由来の特殊な吸収帯(励起状態Q帯)を見出した¹⁾。

本研究では、この二量体の励起状態Q帯を選択的に励起して(T₁-T₁)を形成することで、エネルギーアップコンバージョンを試みた。エネルギー受容体として亜鉛ポルフィリン ZnTPP を用いて、エネルギーアップコンバージョンを検証した。659 nm のナノ秒パルスレーザーを用いて、(ZnPcPy)₂ と ZnTPP の混合溶液を励起したところ、ZnTPP 由来と考えられる発光を 590 nm 付近に確認できた。ポスターでは、詳細な実験結果を報告する。

1) K. Ishii, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 436, 94.

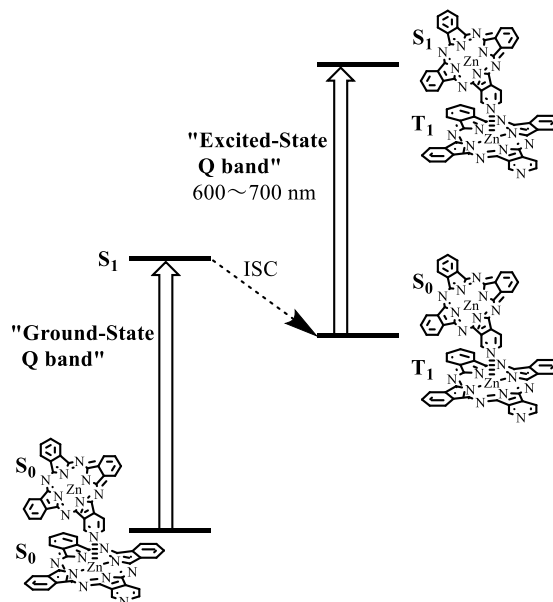


Fig. 1 Excited-state Q band of (ZnPcPy)₂.

結合回転を抑制したエネルギーアクセプター連結体による フォトンアップコンバージョン

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²)

○宮地 龍一¹・松井 康哲^{1,2}・大垣 拓也^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Photon Upconversion Using Energy Acceptor Dyads with Suppressed Bond Rotation

(¹ Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ² RIMED, Osaka Metro. Univ.)

○Ryoichi Miyachi¹, Yasunori Matsui^{1,2}, Takuya Ogaki^{1,2}, Hiroshi Ikeda^{1,2}

Photon upconversion (PUC), especially PUC using triplet-triplet annihilation, has attracted much attention. To date, the PUC properties of various energy acceptor dyads¹ (Fig. 1a) have been reported, but one of the critical issues that remain unsolved is that a rotation of acceptor through a single σ bond between the acceptor and linker units may cause unfavorable nonradiative deactivation of the excitons. In this study, we evaluated the PUC properties of a new energy acceptor dyad (**An-TB-An**, Fig. 1b)², in which an anthracene (**An**) ring and the Tröger's base³ (**TB**)-like linker are connected by two σ bonds to suppress the potential rotation of the acceptor. As expected, PUC of **An-TB-An** was successfully achieved. When platinum octaethylporphyrine (**PtOEP**, energy donor) is selectively excited with a 532-nm light in a degassed CH_2Cl_2 solution containing **PtOEP** and **An-TB-An**, fluorescence from **An-TB-An** was observed at 448 nm (Fig. 2). In the presentation, we will also discuss PUC quantum yield and threshold excitation light intensity.

Keywords: Triplet Lifetime; Triplet-Triplet Annihilation; Tröger's Base; Time-resolved Spectroscopy; Exchange Interaction.

フォトンアップコンバージョン (PUC) とは、低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する技術であり、特に三重項-三重項消滅を利用した PUC が注目を集めている。これまでにさまざまなエネルギーアクセプター (A) 連結体の PUC 特性が報告されてきたが¹, A 部の結合回転に由来する励起子の無輻射失活が重大な問題であった (Fig. 1a)。本研究では、その結合回転を抑制するために Tröger 塩基³ (TB) 骨格を有する多点架橋型アントラセン (An) 連結体 **An-TB-An** (Fig. 1b)² の PUC 特性を評価した。

連結体 **An-TB-An** とエネルギードナーの白金オクタエチルポルフィリン (**PtOEP**) を含む脱気 CH_2Cl_2 溶液に 532 nm 光を照射して **PtOEP** のみを励起すると、448 nm に **An-TB-An** からの蛍光が観測され、PUC が確認された (Fig. 2)。発表では PUC 量子収率やしきい励起光強度についても議論する。

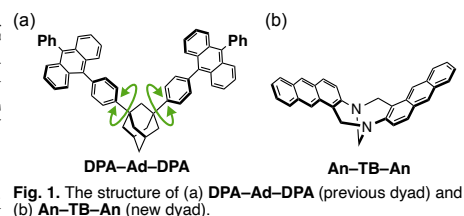


Fig. 1. The structure of (a) DPA-Ad-DPA (previous dyad) and (b) **An-TB-An** (new dyad).

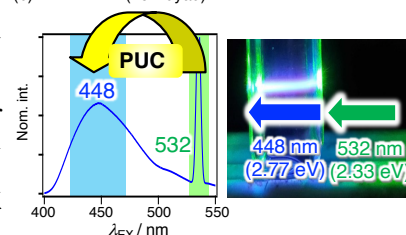


Fig. 2. A PUC spectra of the degassed CH_2Cl_2 solution of **PtOEP** (10 μM) and **An-TB-An** (0.5 mM) ($\lambda_{\text{EX}} = 532 \text{ nm}$).

1. Kanoh, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 4831–4837.
2. Diao, Z.-J.; Sun, L.-B. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301739.
3. Tröger, J. *J. Prakt. Chem.* **1887**, 36, 225–245.

クロロフィル誘導体を修飾した酸化チタンの合成とその水素発生触媒能評価

(大分県立豊府高等学校¹・九大院工²・九大工³) ○田崎 叶望¹・難波 優希²・湯淺 茉由²・石田 千賀³・星野 友²・瀧越 恒²

Synthesis of Titanium Oxide Modified with Chlorophyll Derivatives and Evaluation of Its Catalytic Activity for Hydrogen Evolution

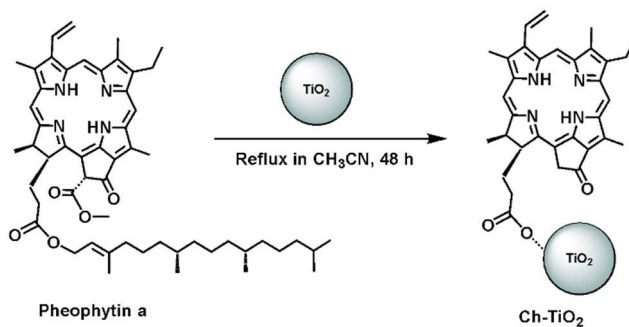
(¹Oita Prefectural Hofu High School, ²Graduate School of Engineering, Kyushu University, ³School of Engineering, Kyushu University) ○Nozomi Tasaki,¹ Yuki Namba,² Mayu Yuasa,² Chika Ishida,³ Yu Hoshino,² Hisashi Shimakoshi²

Recently, the environmental impact of global warming is spreading throughout the world. Carbon dioxide emissions from power generation and industry are particularly serious. In this study, we developed a catalyst to produce hydrogen using sunlight as an energy source. We synthesized a visible light-driven catalyst by modifying titanium oxide with chlorophyll derivatives and investigated its hydrogen evolution activity.

Keywords : Chlorophyll, Visible Light, Hydrogen, Titanium Oxide, Photocatalyst

エネルギー枯渇問題と共に地球温暖化による環境への影響が全世界で広がっている。特に発電や産業での二酸化炭素排出は深刻である。本研究では二酸化炭素を放出しない燃料である水素を太陽光により作り出す触媒を開発した。太陽光に含まれる紫外線は6%程であるのに対し可視光は約50%であり、この領域で作動させるために、酸化チタンにクロロフィル誘導体を修飾し可視光駆動性を付与した触媒を合成し水素発生能を検討した。

スピルリナよりフェオフィチン a を抽出し、カラムクロマトグラフィーで単離した。単離したフェオフィチン a をそのまま用いて酸化チタン（アナターゼ型）への固定化操作を行ったところ、フェオフィチン a の側鎖の脱炭酸及び加水分解が進行し、カルボン酸サイトで酸化チタンに結合した光触媒を合成することができた。同定は MARDI - MS、拡散反射 UV-vis 及び IR スペクトルにより行った。これを用いて LED 光原により可視光照射下での水素発生実験を行った。生成したガスはガスクロマトグラフィーにより定量した。クロロフィル誘導体を修飾することで、可視光に応答する水素発生を確認することができた。



クロロフィル誘導体を修飾した酸化チタンの合成と可視光駆動型有機合成反応への応用

(福岡県立明善高等学校¹・九大院工²・九大工³) ○大村 晏子¹・湯浅 茉由²・石田 千賀³・難波 優希²・星野 友²・鳶越 恒²

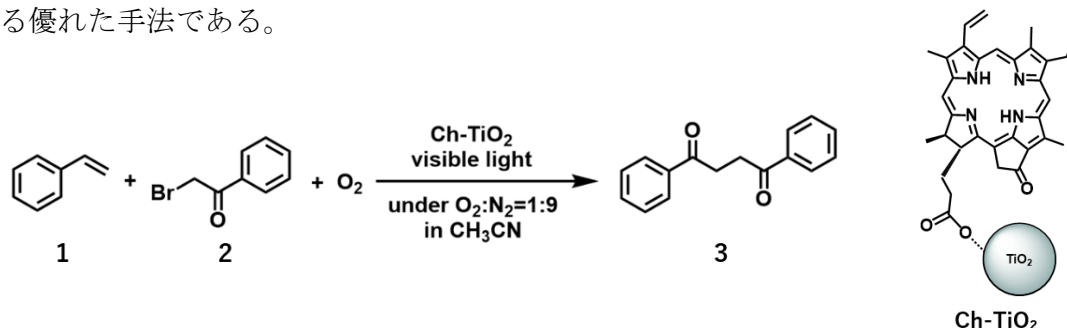
Synthesis of Chlorophyll Derivative-Modified Titanium Oxide and Its Application to Visible Light-Driven Organic Synthetic Reactions (¹*Fukuoka Prefectural Meizen High School*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ³*School of Engineering, Kyushu University*) ○Haruko Omura,¹ Mayu Yuasa,² Chika Ishida,³ Yuki Namba,² Yu Hoshino,² Hisashi Shimakoshi²

Carbonyl compounds are useful materials for pharmaceuticals, agrochemicals, semiconductors, and other applications. However, their conventional synthetic methods of carbonyl compounds have problems with the use of oxidants and environmental impact. In this study, we developed a new system for the synthesis of carbonyl compounds by a simple three-molecular coupling reaction. Chlorophyll derivative-modified titanium oxide was utilized as a catalyst to achieve a visible light-driven reaction. Its catalytic ability for the clean synthesis of carbonyl compounds was investigated in detail.

Keywords : *Chlorophyll, Titanium Oxide, Three-Molecular Coupling Reaction, Carbonyl Compound, Visible Light*

医薬品や農薬、半導体などへ利用され有用なカルボニル化合物は、一般的な合成法では酸化剤の使用や環境への負荷などの問題がある。本研究では簡便な三分子カップリング反応でカルボニル化合物を合成するための光触媒を開発した。太陽光の約50%を占める可視光で駆動させるため、酸化チタンに可視光吸収を持つクロロフィル誘導体を修飾した触媒を合成し、カルボニル化合物合成触媒能を検討した。

クロロフィル誘導体を修飾した触媒は、スピルリナから単離したフェオフィチン a と酸化チタンをアセトニトリル中で48時間加熱還流し合成した。同定は、MALDI-TOF-MS、拡散反射UV-vis およびIR スペクトルにより行った。本触媒を用い可視光照射下 ($\lambda \geq 420$ nm)、スチレン (1)、2-ブロモアセトフェノン (2) を酸素：窒素混合雰囲気下 (10:90, v/v) で反応させたところ、1,4-ジフェニル-1,4-ブタンジオン (3) が得られた (Scheme 1)。本手法は、カルボニル化合物を温和な条件で合成する優れた手法である。



Scheme 1. 三分子カップリング反応による可視光駆動型カルボニル化合物合成

ジイミンを補助配位子に有するパラジウムカテコラト錯体の電気化学的な不均化反応

(香川大創造工) ○金丸寛人・田原圭志朗

Electrochemical Disproportionation of Palladium Catecholato Complexes Having Diimine Ancillary Ligands (*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University*) ○Hiroto Kanamaru, Keishiro Tahara

We report electrochemical disproportionation of a palladium catecholato complex with a diimine auxiliary ligand. The complex exhibited an irreversible wave with large separation of anodic and cathodic peaks in DMF/ Bu_4NPF_6 in cyclic voltammograms. Spectroelectrochemical measurements revealed that the quinone species was generated via disproportionation of the semiquinone species. **Keyword** : *Disproportionation, Catechol, Palladium Catecholato Complex, Electrode Electron Transfer*

カテコールを配位子に持つ金属錯体は、2段階の酸化還元により、カテコラト(Cat)、キノン(Q)、セミキノン(SQ)の3つの状態をとることができる。ジイミンを補助配位子とするパラジウムカテコラト錯体は、パラジウム中心は酸化還元にはほとんど関与しないという特徴がある。Changらは、SQ状態で単離したパラジウム錯体が、ジメチルホルムアミド(DMF)等の極性溶媒中でCat状態とQ状態に不均化する興味深い反応を報告している¹⁾。本研究では、この不均化反応を電気化学的に駆動させ、Cat状態とQ状態をスイッチングできる不揮発性メモリを開発することを目的に、パラジウム錯体**1**の電気化学的挙動を詳細に評価した(図1a)。

錯体**1**の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 中でのサイクリックボルタンメトリー測定で、掃引速度10~1000 mV/sの範囲で、Cat部位の可逆な酸化還元波が観測された(図1b)。一方で、DMF/ Bu_4NPF_6 中では、大きく分離した酸化波と還元波が観測された(図1c)。還元波の電位は、参照化合物の3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-ベンゾキノンの還元波と同等であった。分光電気化学の結果からも、電極酸化で生成したSQ種が不均化を起こし、遊離したQ種が生成したことが示唆された。

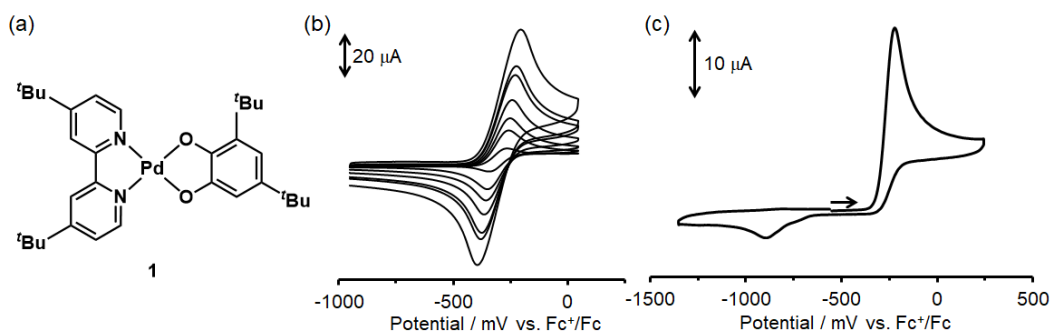


図 1. (a)錯体**1**の化学構造. (b)**1**の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 中のサイクリックボルタモグラム(掃引速度: 10~1000 mV/s). (c) DMF/ Bu_4NPF_6 中のボルタモグラム (掃引速度: 100 mV/s).

1) S. Yamada, T. Matsumoto, H.-C. Chang, *Chem Eur. J.*, 2019, **25**, 8268.

無水フタル酸への電気的窒素原子挿入反応の開発

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○石代 史哉¹・福原 みなみ¹・嵯峨 裕¹・神戸徹也¹・近藤 美欧^{1,2}・正岡 重行¹

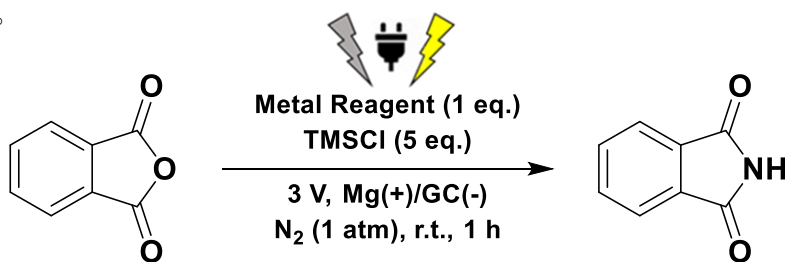
Development of the electrochemical nitrogen atom insertion reaction into phthalic anhydride (¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ.; ²Graduate School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Fumiya Kokudai,¹ Minami Fukuhara,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,^{1,2} Shigeyuki Masaoka¹

Nitrogen gas is a ubiquitous gas that accounts for about 78% of the atmosphere, and its effective utilization for transformations of organic molecules is highly attractive in terms of both energy problem-solving and synthetic organic chemistry. However, there are only a few examples to achieve the direct insertion reaction of nitrogen atom into organic molecules. In this study, we aim to develop a new electrochemical method to directly insert nitrogen atom into organic molecules under mild conditions (at room temperature and atmospheric pressure of nitrogen gas). Details of the reaction development will be given in the presentation.

Keywords : Nitrogen Insertion; Electrochemical Synthesis

窒素ガスは大気中の約 78 %を占める遍在小分子であり、これを窒素源として有機分子変換反応に有効活用することはエネルギー問題の解決、及び有機合成化学の両方の側面から魅力的である。しかしながら、極めて安定な窒素ガスを、有機分子に直接挿入した報告例¹は極めて少ない。またそれら先駆的報告例においても、高温・高圧といった過酷条件や、過剰量の化学還元剤(Li, Mg 等)を必要としており、穏和条件における反応の開発が希求されている。そこで本研究では、室温・常圧かつ化学還元剤フリーの反応を実現しうる電気化学的手法に着目し、窒素原子の有機分子への電気化学的直接挿入反応の開発を検討した。

種々検討の結果、適切な金属試薬を用いることで、無水フタル酸への電気化学的窒素原子挿入反応が進行することを見出した。当日は、反応開発の詳細について発表する予定である。



1) a) M. E. Volpin, V. B. Shur, R. V. Kudryavtsev, L. A. Prodayko. *Chem. Commun.* **1968**, 1038. b) Y. Uozumi, N. Kawasaki, E. Mori, M. Mori, M. Shibasaki. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3275. c) S. F. McWilliams, D. L. J. Broere, C. J. V. Holliday, S. M. Bhutto, B. Q. Mercado, P. L. Holland. *Nature* **2020**, *584*, 221. d) K. Wang, Z.-H. Deng, S.-J. Xie, D.-D. Zhai, H.-Y. Fang, Z.-J. Shi. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 248. e) T. Itabashi, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Sugiyama, S. Suginome, S. Kuriyama, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6161.

有機光レドックス触媒を用いたアルキルベンゾチアゾリルスルフィドと電子不足アルケンおよびアルキン類との還元的カップリング反応の開発

(静岡大院総合科学技術) ○土方 陽登・松根 康樹・霜鳥 拓磨・菊池 渚・西岡 駿・仙石 哲也

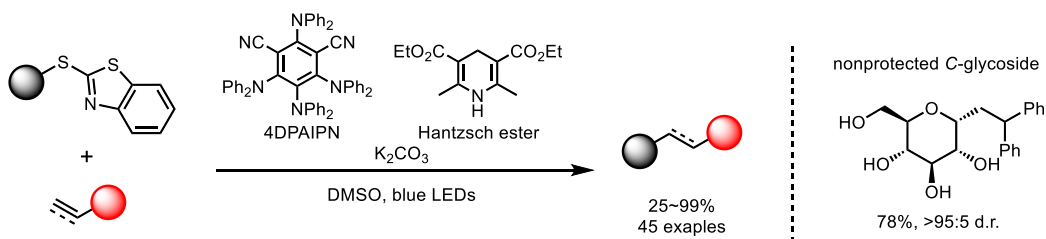
Visible-Light-Induced Organophotocatalytic Desulfurative Coupling of Alkyl Benzothiazolyl Sulfides with Electron-Deficient Alkenes/Alkynes (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○Haruto Hijikata, Koki Matsune, Takuma Shimotori, Nagisa Kikuchi, Shun Nishioka, Tetsuya Sengoku

A reductive coupling of alkyl benzothiazolyl sulfides with electron-deficient alkenes and alkynes has been developed. The desired reaction underwent in the presence of an organophotocatalyst, Hantzsch ester, and potassium carbonate, affording the corresponding adducts in moderate to excellent yields. This protocol was also successfully applied to the radical C-glycosylation of a substrate without protective groups.

Keywords : Sulfide; Organophotocatalyst; Hantzsch ester; Carbon-sulfur bond; Blue LEDs

近年、可視光照射下にてスルホンの炭素-硫黄結合を切断し、それにより発生する炭素ラジカルを炭素-炭素結合形成に利用する手法が複数報告されている¹⁾。当研究室でもアルキルベンゾチアゾリルスルホンの光レドックス触媒を必要としない還元的なカップリング反応に成功²⁾しており、本研究では、スルホンの合成前駆体であるスルフィドに対する同反応を検討した³⁾。

スルホンに対する反応で最適とされた Hantzsch エステルを光還元剤とする手法では、ラジカル捕捉剤となる電子不足アルケンの分解が優先した。そのため、有機光レドックス触媒 (4DPAIPN) を用いて Hantzsch エステルと炭酸カリウム共存下、反応を試みたところ、目的の付加体を与えた。本手法は多様な官能基共存下で進行し、保護基フリーの C-グリコシド合成にも利用可能であった。



1) Paul, B; Paul, H; Chatterjee, I. *Synthesis* **2022**, 54, 5409.

2) (a) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9858; (b) Sengoku, T.; Iwama, H.; Shimotori, T.; Fujimoto, K.; Inuzuka, T.; Matsune, K.; Yoda, H. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 12776.

3) Sengoku, T.; Matsune, K.; Shimotori, T.; Kikuchi, N.; Hijikata, H.; Nishioka, S.; Takahashi, R. *ChemCatChem* e202401427, in press.

アルキルベンゾチアゾリルスルフィドと電子不足アルケンとのカップリング反応におけるシアノアレーン系光レドックス触媒の分解生成物の同定と反応性の調査

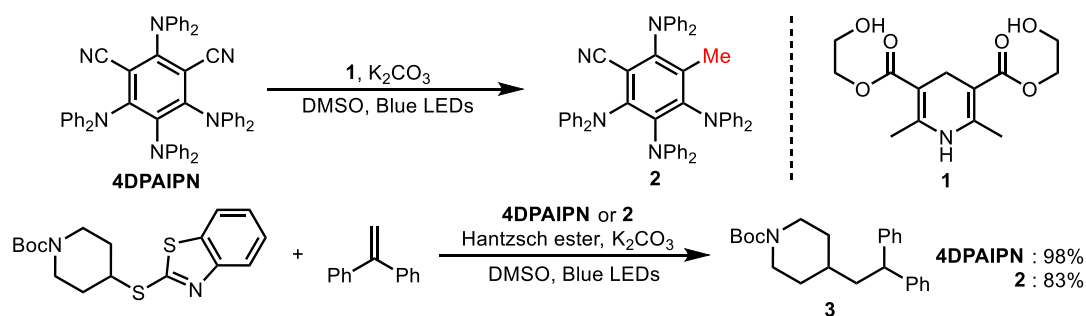
(静岡大工¹・静岡大院総合科学技術²) ○高橋 怜央¹・松根 康樹²・仙石 哲也^{1,2}
 Identification and Reactivity of Degradation Product of Cyanoarene-Based Photocatalyst in Desulfurative Coupling of Alkyl Benzothiazolyl Sulfides with Electron-Deficient Alkenes (¹ Faculty of Engineering, Shizuoka University, ² Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University) ○Reo Takahashi,¹ Koki Matsune,² Tetsuya Sengoku^{1,2}

We developed a desulfurative coupling of alkyl benzothiazolyl sulfides with electron-deficient alkenes using 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrakis(diphenylamino)benzene (4DPAIPN) under blue-light irradiation. During the reaction, a degradation product of 4DPAIPN was detected, prompting us to investigate its structure and catalytic activity. The degradation product was identified as a compound in which one of the cyano groups of 4DPAIPN had been transformed into a methyl group. This compound functioned as a catalyst for the desulfurative coupling.

Keywords : 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrakis(diphenylamino)benzene, alkyl benzothiazolyl sulfide, Blue LEDs, degradation

我々はシアノアレーン系光レドックス触媒の 4DPAIPN が、アルキルベンゾチアゾリルスルフィドと電子不足アルケンの青色光下でのカップリング反応の触媒として機能することを見出している¹⁾。この反応では 4DPAIPN の分解物が確認されたため、その構造と当該反応に与える影響を調査した。

4DPAIPN の DMSO 溶媒に Hantzsch エステル誘導体 **1** と炭酸カリウムを添加し、青色光を照射すると、スルフィドと電子不足アルケンのカップリング反応でみられた触媒分解物と同一の生成物 **2** が得られた。この分解物を ¹H NMR にて同定したところ、4DPAIPN の一方のシアノ基がメチル基に変換された構造を有していることが判明した。また、**2** をカップリング反応の触媒に適用したところ、24 時間の反応にて収率 83% で **3** を与えることが明らかとなった (4DPAIPN では収率 98%)。



1) (a) Sengoku, T.; Matsune, K.; Shimotori, T.; Kikuchi, N.; Hijikata, H.; Nishioka, S.; Takahashi, R. *ChemCatChem*, **2024**, e202401427. (b) 土方陽登, 松根康樹, 霜鳥拓磨, 菊池渚, 西岡駿, 仙石哲也, 日本化学会第 105 春季年会講演要旨集.

青色光照射下でのアルキルベンゾチアゾリルスルホキシドからの還元的な炭素ラジカル発生法の開発

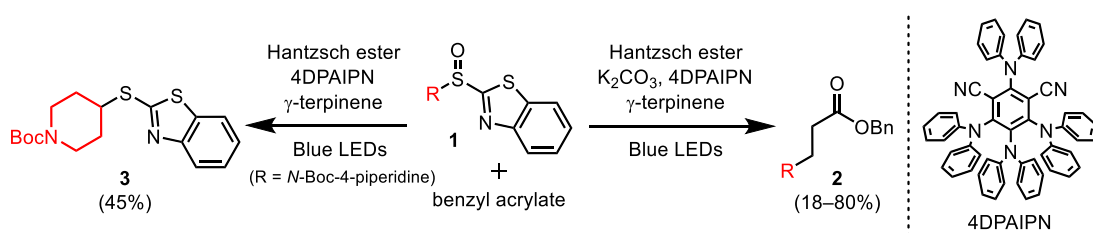
(静岡大院総合科学技術¹・静岡大工²) ○柴田 佳帆乃¹・野田 渚智²・仙石 哲也^{1,2}
 Development of Reductive Carbon Radical Generation from Alkyl Benzothiazolyl Sulfoxide under Blue Light Irradiation (¹ Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, ² Faculty of Engineering, Shizuoka University) ○Kahono Shibata,¹ Nachi Noda,² Tetsuya Sengoku^{1,2}

We previously reported the generation of carbon radicals from alkyl benzothiazolyl sulfones and relevant sulfides under blue-light irradiation. In this study, we extended this methodology to alkyl benzothiazolyl sulfoxides. When alkyl benzothiazolyl sulfoxides were reacted with benzyl acrylate under blue-light irradiation in the presence of an organophotoredox catalyst, Hantzsch ester, γ -terpinene, and K_2CO_3 , the corresponding adducts were obtained in 18–80% yields. Conversely, in the absence of K_2CO_3 , the reaction predominantly yielded the corresponding sulfide.

Keywords : Sulfoxide; Hantzsch ester; Carbon-sulfur bond; Blue LEDs

我々は青色光照射下でのアルキルベンゾチアゾリルスルホン¹⁾や類縁スルフィド²⁾からの還元的な炭素-硫黄結合切断を伴う炭素ラジカル発生法を見出している。本研究では、類似の条件下でのスルホキシドの反応について検討した。

アルキルベンゾチアゾリルスルホキシド **1** に対して、4DPAIPN、 γ -テルピネン、Hantzsch エステル、および炭酸カリウム共存下、青色 LED 光を照射すると炭素-硫黄結合が切断され、生じた中間体がアクリル酸ベンジルへと付加した生成物 **2** が得られた(収率 18~80%)。一方、この反応条件から炭酸カリウムを除去したところ、炭素-硫黄結合の切断は抑制され、スルフィド **3** への還元が優先した。



1) (a) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 9858; (b) Sengoku, T.; Iwama, H.; Shimotori, T.; Fujimoto, K.; Inuzuka, T.; Matsune, K.; Yoda, H. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 12776.

2) Sengoku, T.; Matsune, K.; Shimotori, T.; Kikuchi, N.; Hijikata, H.; Nishioka, S.; Takahashi, R. *ChemCatChem* e202401427, in press.

N-フェニル基上にオクチルオキシ基を導入した 1,8-ナフタルイミドの合成と蛍光挙動の検討

(群馬工業高等専門学校) ○加藤 丈暉・中島 敏

Synthesis and Fluorescence Behavior of 1,8-Naphthalimide with Octyloxy Group on *N*-Phenyl Group (National Institute of Technology, Gunma College) ○Takeki Kato, Satoshi Nakajima

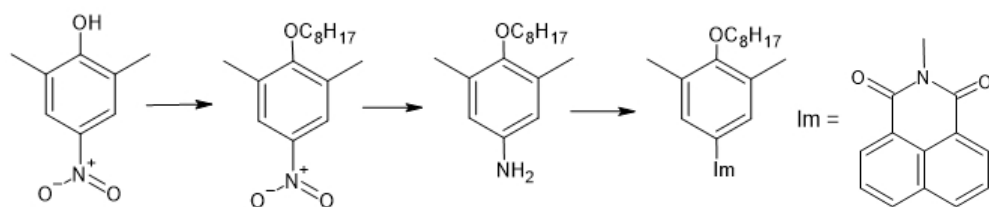
N-aryl-naphthalimides are known to emit fluorescence at longer wavelengths due to structural relaxation caused by rotation of the *N*-aryl group from the Frank Condon excited state that occurs after excitation. In this study, we will investigate 3,5-dimethyl and 4-octyloxy groups on the *N*-aryl group of 1,8-naphthalimide and compare its fluorescence behavior with that of *N*-(3,5-dimethyl-4-methoxyphenyl)-1,8-naphthalimide. When measuring in solution, neither the 3,5-dimethyl group nor the 4-alkoxy group is considered to affect the structural relaxation due to the rotation of the *N*-aryl group, since they are in positions that do not exert a steric hindrance. However, when the fluorescence behavior of the 3,5-dimethyl form was compared with that of *N*-(4-methoxyphenyl)-1,8-naphthalimide with an unsubstituted 3,5-position, the relative intensity ratio of long-wavelength fluorescence increased when loaded at low concentration on alumina particulates. If this is due to an increase in van der Waals interactions with the solid surface by the 3,5-dimethyl group, then a similar effect should be observed by extending the methoxy group to an octyloxy group.

The synthesis was performed according to the scheme shown in the figure, using 2,6-dimethyl-4-nitrophenol as the starting material, and we believe that we have now purified it to a sufficient level of purity. We will present the details of the fluorescence behavior in solution and on the surface of alumina particles.

Keywords : *Naphthalimide; fluorescence; excited state with extended conjugation*

ナフタルイミドの *N*-フェニル置換体はナフタルイミド骨格とフェニル基が共平面をとると、励起エネルギーの安定化した新たな励起状態を形成し長波長側に蛍光を発するようになる¹⁾。4-メトキシフェニル基をもつ化合物、更にフェニル基の 3,5-位上にメチル基を導入した化合物がすでに合成され、その蛍光挙動が測定されている。これらの挙動からナフタルイミドのアリール基上にアルキル基を導入することにより、固体表面に担持したとき共平面をとりやすくなっている可能性が考えられる。本研究では、固体表面に担持した場合の、立体配座の影響を調べるために、フェニル基上の 3,5-位上にメチル基、1-位上にオクチルオキシ基をもつ化合物の合成を目指した。

出発物質として 2,6-ジメチル-4-ニトロフェノールを用い、オクチル化、アミノ化を経て目的化合物を合成したので、蛍光挙動の報告を行う予定である。



1) Jean Kossanyi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3, pp.946-953 (1992).