

アカデミックプログラム [A講演] | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

📅 2025年3月26日(水) 9:00 ~ 11:30 🏢 [F]2205(第4学舎 2号館 [2階] 2205)

[[F]2205-1am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：山田 重之、中村 智也

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2205-1am-01]

X線吸収分光法を用いたヘキサフルオロジハロキュバンの液中構造解析

○植竹 裕太^{1,2}、杵山 真史³、宮城 望⁴、吉田 真明⁴、野崎 京子³、秋山 みどり⁵ (1. 阪大院工、2. 阪大ICS-OTRI、3. 東大院工、4. 山口大院、5. 京大院工)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2205-1am-02]

ビオロゲン骨格を用いたカチオン性単分子電子回収材料

○三宅 悠季¹、平 翔太¹、中村 智也¹、Minh Anh Truong¹、Richard Murdey¹、若宮 淳志¹ (1. 京都大学化学研究所)

◆ 英語

9:20 ~ 9:30

[[F]2205-1am-03]

イソトリアザトルキセン誘導体を用いた正孔回収単分子膜材料の開発

○ノリエガ パブロ¹、足立 裕太¹、中村 智也¹、マーデイー リチャード¹、チョン ミンアン¹、若宮 淳志¹ (1. 京都大学化学研究所)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2205-1am-04]

ピリジニウムカチオン部位を電子受容基とする分子内電荷移動型蛍光体の高効率発光

○西口 直輝¹、鈴木 聡²、清水 正毅¹、櫻井 庸明¹ (1. 京工繊大、2. 九大)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2205-1am-05]

o-カルボラン含有環状共役オリゴマーの合成と物性評価

○嶽盛 蒼太¹、油原 和公¹、柳原 拓海¹、田中 一生¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2205-1am-06]

π共役系分子を置換した開口型カルボランの光学特性調査

○松本 晃成¹、柳原 拓海¹、田中 一生¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2205-1am-07]

3,6-Di(*tert*-butyl)naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide)における共有結合性と熱励起ビラジカル

○飯田 大智¹、高野 莉奈¹、上杉 莉加¹、石田 尚行¹ (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2205-1am-08]

スズをスピロ中心に持つジラジカル化合物の合成と磁性評価

○金友 拓哉¹、小野 紗也華¹、榎本 真哉¹ (1. 東京理科大学)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2205-1am-09]

酸素架橋テトラフェニル-*p*-フェニレンジアミンラジカルカチオン塩の合成と近赤外光吸収特性

○片岡 和己¹、川守田 創一郎¹、鈴木 修一¹ (1. 大阪大学)

◆ 英語

10:40 ~ 10:50

[[F]2205-1am-10]

Ionic Liquid Consisting of a Tetracyanquinodimethane Radical Anion with Paramagnetic-to-Diamagnetic Switching Behavior

○Ruifeng Shu¹, Takeshi Naota¹, Masatoshi Kozaki², Daisuke Shiomi², Shuichi Suzuki¹ (1. Osaka University, 2. Osaka Metropolitan University)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2205-1am-11]

アルコキシアゾベンゼンートリフェニレンエーテル誘導体のアルキル同族体における液晶熱相転移

○岡 明澄¹、真田 ひかる¹、太田 昇³、河合 壮²、内田 欣吾¹、清水 洋² (1. 龍谷大学、2. 奈良先端科学技術大学院大学、3. JASRI)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2205-1am-12]

ヘキサフルオロシクロペンテン骨格で連結した新規なダイマー液晶分子の合成と液晶挙動評価

山田 重之¹、○中野 瑛偉¹、安井 基博¹、今野 勉¹ (1. 京工繊大工芸)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2205-1am-13]

1,4-ジケト-3,6-ビス(4-アルコキシフェニル)ピロロ[3,4-*c*]ピロール誘導体の合成と光学特性評価

山田 重之¹、○左 嘉琪¹、安井 基博¹、今野 勉¹ (1. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2205-1am-14]

オルト連結オリゴフェニレンを封止したロタキサンの合成とその光物性

○羽馬 真樹¹、大石 雄基¹、千葉 順哉¹、井上 将彦¹ (1. 富山大院薬)

X線吸収分光法を用いたヘキサフルオロジハロキューバンの液中構造解析

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・東大院工³・山口大院⁴・京大院工⁵) ○植竹 裕太^{1,2}・
 杵山 真史³・宮城 望⁴・吉田 真明⁴・野崎 京子³・秋山 みどり⁵

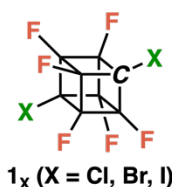
Solution-state structural analysis of hexafluorodihalocubanes using X-ray absorption spectroscopy (¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³Graduate School of Engineering, The Univ. of Tokyo, ⁴Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ., ⁵Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.)
 ○Yuta Uetake,^{1,2} Masafumi Sugiyama,³ Nozomu Miyagi,⁴ Masaaki Yoshida,⁴ Kyoko Nozaki,³ Midori Akiyama⁵

X-ray absorption spectroscopy (XAS) was employed to investigate the C(sp³)-X bond lengths of hexafluorodihalocubanes (**1_X**) in solution. A complementary approach, combining extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis with single-crystal X-ray diffraction (scXRD), enabled the quantitative assessment of both intermolecular packing forces in the crystalline state and solvent effects in solution. For **1_{Cl}** and **1_{Br}**, no significant differences in bond lengths were observed between the crystalline and solution states. In contrast, the C(sp³)-I bond of **1_I** exhibited an elongation of 0.022 Å in solution, which is attributed to the formation of a halogen bond with THF.

Keywords : X-ray absorption spectroscopy; Structural analysis; Perfluorocubane

分子の結合長を調べる手法として単結晶 X 線回折法 (scXRD) が広く用いられているが、一般に測定対象が結晶状態の試料に限定されることに加え、パッキングによる分子間相互作用の影響を不可避免的に受けることが解釈の上で問題となる。本研究では、scXRD に加えて溶液状態での結合長解析が可能な X 線吸収分光法 (XAS) を相補的に用いることで、結晶状態と溶液状態の結合長の実験的な比較を行うとともに、極めて短い炭素-ハロゲン結合をもつヘキサフルオロジハロキューバン (**1_X**) をモデル分子として、パッキングや溶媒効果が結合長に与える影響を評価した¹⁾。

1_X の THF 溶液の XAS 測定を行い、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析から C(sp³)-X 結合距離を見積った。その結果、**1_{Cl}** と **1_{Br}** に



	XAS (Å)	scXRD (Å)	DFT (Å)
1_{Cl}	1.722(17)	1.717(2)	1.719
1_{Br}	1.876(4)	1.878(3)	1.877
1_I	2.101(8)	2.079(3)	2.079

関しては結晶状態と溶液状態で結合距離に有意な差は見られず、結合距離に対するパッキングや溶媒効果は小さいことがわかった。一方で、**1_I** の C(sp³)-I 結合は THF の酸素とハロゲン結合を形成するため 0.022 Å 伸長することがわかった。また、**1_{Cl}** と **1_{Br}** の結合距離の短さは C(sp³)-X 結合の s 性と超共役由来するのに対し、**1_I** は炭素-ヨウ素間のクーロン相互作用が支配的であることが DFT 計算から示唆された。

1) M. Sugiyama, Y. Uetake, N. Miyagi, M. Yoshida, K. Nozaki, T. Okazoe, M. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30686.

ビオロゲン骨格を用いたカチオン性単分子電子回収材料

(京大化研) ○三宅 悠季・平 翔太・中村 智也・Minh Anh Truong・Richard Murdey・若宮 淳志

Viologen-based cationic electron-collecting monolayer materials (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Yuki Miyake, Shota Hira, Tomoya Nakamura, Minh Anh Truong, Richard Murdey, Atsushi Wakamiya

Charge-collecting materials that selectively extract charges (holes and electrons) are a critical component of high-performance perovskite solar cells. While hole-collecting monolayers are widely used, electron-collecting monolayers (ECMs) are still under development. For example, we have recently reported ECMs based on thiazolidinone skeletons, resulting in power conversion efficiencies (PCEs) of around 13%.¹ In the current work, we demonstrate how cationic π -conjugated molecules can extract electrons more efficiently than conventional neutral molecules. A bipodal viologen derivative, **Bis-PA**, bearing two alkylphosphonic acid anchoring groups to the transparent electrodes was designed and synthesized as a cationic ECM. The PCE of the solar cell devices using **Bis-PA** reached 17.3%. In this presentation, the characteristics of viologen derivatives as ECMs will be discussed and compared with the reference compounds (monopodal: **Et-PA** and **Mono-PA**), noting the key influence of the anchor group.

Keywords; Perovskite Solar Cells; Monolayers; Electron-Collecting Materials; *n*-Type Organic Semiconductor; Viologen Derivatives

ペロブスカイト太陽電池の高性能化のためには、光吸収によって生じた電荷（正孔と電子）を選択的に取り出す電荷回収材料の開発が重要である。数多くの優れた正孔回収単分子材料が報告されている一方で、電子回収単分子材料の開発は遅れている。最近我々は、チアゾリジノン骨格を用いた独自の電子回収単分子材料¹を開発したが、本材料を用いた太陽電池の光電変換効率は13%程度にとどまっていた。本研究では、カチオン性の π 共役分子を用いれば、従来の中性分子よりも効率よく電子を取り出すことができると考えた。カチオン性のビオロゲン骨格に透明電極への吸着基（アルキルホスホン酸基）を二つ導入した単分子電子回収材料 **Bis-PA** を開発し、17.3%の光電変換効率を得ることができた。発表では、アンカー基の効果についても、単脚型材料（**Mono-PA**・**Et-PA**）との比較により議論する。

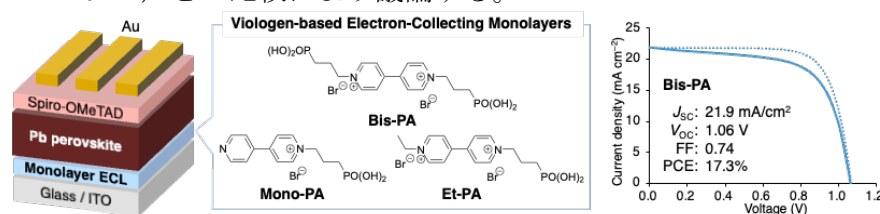


Figure 1. Device structure of perovskite solar cells, viologen-based electron-collecting monolayers, and *J*-*V* curves of **Bis-PA**-based PSCs.

(1) Y. Miyake, T. Nakamura, A. Wakamiya *et al.*, *Chem. Asian. J.* in press.

イソトリアザトルキセン誘導体を用いた正孔回収単分子膜材料の開発

(京大化研¹) ○ノリエガ パブロ¹・足立 裕太¹・中村 智也¹・マーデュー リチャード¹・チョン ミンアン¹・若宮 淳志¹

Development of Isotriazatruxene Derivatives as Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Pablo Noriega,¹ Yuta Adachi,¹ Tomoya Nakamura,¹ Richard Murdey,¹ Minh Anh Truong,¹ Atsushi Wakamiya¹

The development of efficient charge-collecting materials is important to further improve the performance of perovskite solar cells (PSCs). Recently, we have developed a series of triazatruxene derivatives as hole-collecting monolayer materials in PSC devices.^{1,2} The corresponding devices exhibit superior efficiency and stability.

In this study, a series of halogen-substituted isotriazatruxene derivatives bearing three phosphonic anchoring groups (**iso-PATAT-X**, Figure 1) was designed as hole-collecting monolayer materials. By using commercially available indole derivatives as starting materials, target molecules were successfully synthesized via three steps, including Cu-catalyzed cyclization, nucleophilic substitution, and deprotection reactions. In this presentation, molecular design and characterization as well as device fabrication and evaluation will be discussed in detail.

Keywords : Perovskite Solar Cells; Monolayer; Hole-Collecting Materials; Isotriazatruxene; Chemisorption

ペロブスカイト太陽電池の高性能化には、光吸収により生成する電荷を効率的に回収する半導体材料の開発は重要となっている。最近、当研究室では、トリアザトルキセン誘導体の単分子膜を正孔回収層に用いることで、高い光電変換効率と優れた安定性を示すペロブスカイト太陽電池が得られている^{1,2}。

本研究では、新たな正孔回収単分子膜材料の基本骨格として、二つのインドール部位が向き合うイソトリアザトルキセン骨格に着目した。具体的には、ハロゲンを置換したイソトリアザトルキセン骨格に金属酸化物表面への吸着力を有するホスホン酸基を三つ導入した一連の化合物 (**iso-PATAT-X**, 図1) の設計をした。入手容易なハロゲンを置換したインドール誘導体から、銅触媒による環化反応、求核置換反応および脱保護反応を用いて標的分子群を合成した。本発表では、これらの分子設計と基礎特性、また、これらの単分子膜を正孔回収層に用いたペロブスカイト太陽電池の作製と特性評価について詳細に報告する。

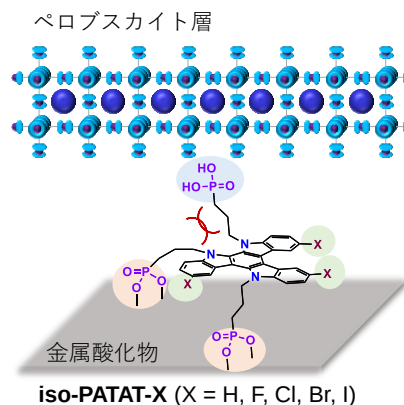


図1. **iso-PATAT** 誘導体の構造

1) M. A. Truong, A. Wakamiya et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.

2) M. A. Truong, A. Wakamiya et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, ASAP (DOI: 10.1021/jacs.4c15857).

ピリジニウムカチオン部位を電子受容基とする分子内電荷移動型 蛍光体の高効率発光

(京工繊大¹・九大²) ○西口 直輝¹・鈴木 聡²・清水 正毅¹・櫻井 庸明¹

Development of highly efficient intramolecular charge-transfer type fluorophores with pyridinium moiety as an electron acceptor (¹*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*, ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University*) ○Naoki Nishiguchi,¹ Satoshi Suzuki,² Masaki Shimizu,¹ Tsuneaki Sakurai¹

In this work, we have developed intramolecular charge-transfer type organic fluorophores containing a methyl pyridinium moiety as an electron acceptor and a benzoxazole moiety as an electron donor. A representative derivative containing a hexafluorophosphate as a counter anion fluoresces with remarkably high photoluminescence quantum yields in various solvents including dichloromethane (1.00) and water (0.91) as well as in the solid state (0.63). The radiative and nonradiative decay constants were $3.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, respectively. Quantum chemical calculations suggest that the molecule forms a planar quinoid structure in the excited state with a large transition dipole moment, which contributes to the large radiative rate constant. The extremely small value of the non-radiative rate constant is possibly explained by the suppression of the bond rotations in the quinoid structure. The derivative shows dual emissions resulting in white emission in the solid state upon mechanical grinding.
Keywords: Fluorescence; Intramolecular charge-transfer; Water-soluble; Pyridinium; Quinoid structure

分子内に電子供与基および電子受容基を有する蛍光体は、分子内電荷移動(ICT)により生成する励起状態が構造緩和するので、ストークスシフトが大きく、自己吸収の少ない蛍光を示す傾向がある。本研究では、メチルピリジニウム部位を強い電子受容基とし、ベンゾオキサゾール部位を弱い電子供与基とする新規蛍光体を設計し、その光物性を調査した。その結果、例えばヘキサフルオロリン酸イオンを対アニオンとして有する誘導体は、ジクロロメタン中において発光極大波長 485 nm、蛍光量子収率 1.00 で発光し、ストークスシフトは 7470 cm^{-1} と大きな値を示した。蛍光速度定数 k_f は $3.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、無輻射失活速度定数 k_{nr} は $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と求められた。量子化学計算の結果、蛍光体の主骨格は励起状態で ICT に伴い平面キノイド構造を形成し、極めて大きな振動子強度($f=1.74$)を示すことがわかった。この計算結果は、実験で k_f が大きな値を示したことに合致する。また、 k_{nr} が極めて小さいのは、平面キノイド構造が励起状態における結合の回転を強く抑制しているためと考えている。さらにこの誘導体は、固体状態においてすり潰し刺激により白色発光を示すメカノフルオロクロミズムを発現することがわかった。

o-カルボラン含有環状共役オリゴマーの合成と物性評価

(京大院工) ○嶽盛 蒼太・油原 和公・柳原 拓海・田中 一生

Synthesis and Physical Properties of the Cyclic Conjugated Oligomer Containing *o*-Carborane
(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Sota Takemori, Kazuhiro Yuhara,
Takumi Yanagihara, Kazuo Tanaka

o-Carborane (CB) is an icosahedral carbon and boron cluster compound (Figure 1). CB derivatives with π -conjugated systems show unique optical properties such as intramolecular charge transfer emission. It has been reported that the carbon–carbon bond in CB elongates upon photoexcitation or electrochemical reduction, which has crucial role on the optical properties. The elongation of the carbon–carbon bond in CB could be utilized as an indicator of microscopic environmental changes surrounding CB derivatives. In this work, we synthesized a novel triangular conjugated oligomer containing three CB units (Figure 2), and investigated the influence of introducing CBs into cyclic π -conjugated systems on physical properties.

Keywords : Carborane; Optical property; Cyclic oligomer

o-カルボラン(CB, Figure 1)は炭素 2 原子とホウ素 10 原子からなる二十面体型クラスター化合物である。 π 共役系と連結した CB は分子内電荷移動性(ICT)発光などの特異な光学特性を示すことが知られている。また、CB の炭素同士の結合は、光励起や還元によって伸長し、ICT 発光特性に影響を及ぼすことが報告されている^{1,2,3}。さらに、同結合の伸長過程を用いたホストゲスト相互作用の制御例⁴もあり、物理的な構造変化への影響についても注目されている。

本研究では、3 つの CB が π 共役系で繋がった環状分子 **1** (Figure 2)を合成した。環状共役系への CB の導入とその物性への影響について報告する。

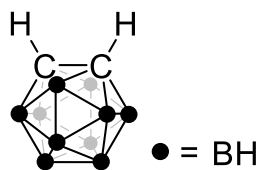


Figure 1. Chemical structure of CB.

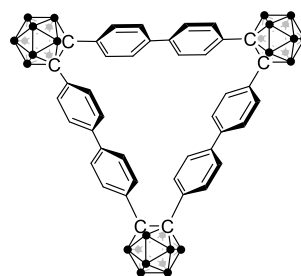


Figure 2. Chemical structure of **1**.

1) Fox, M. A. *et al. Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8347–8357. 2) Fox, M. A. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3702–3705. 3) Tanaka, K. *et al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1025–1033. 4) Ménard, G. *et al. Nature*, **2020**, *577*, 652–655.

π 共役系分子を置換した開口型カルボランの光学特性調査

(京大院工) ○松本 晃成・柳原 拓海・田中 一生

Investigation of Optical Properties of Unclosed Carborane Substituted with π-Conjugated Molecules (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kousei Matsumoto, Takumi Yanagihara, Kazuo Tanaka

Carboranes (CBs) are cluster compounds consisting of hydrogen, boron, and carbon atoms. In particular, π-conjugated molecules connected with an icosahedral cluster ($C_2B_{10}H_{12}$; **10CB**) exhibit unique luminescent properties.¹ While research on the diversification of π-conjugated systems has progressed, there are few studies on the diversification of the CB skeletons. In this research, we newly focused on an unclosed CB ($C_2B_8H_{12}$; **8CB**). As a result, we revealed that pyrene-modified **8CB** exhibit different optical properties compared with that of **10CB**.

Keywords : Boron Cluster; Luminescence; Conjugated System; Electron Acceptor

水素・ホウ素・炭素原子から構成されるクラスター化合物をカルボラン (CB) と総称する。CB の一種である、閉じた 12 頂点クラスター骨格 ($C_2B_{10}H_{12}$; **10CB**) π 共役系を連結させた分子は、興味深い発光特性を発現することが多数報告されている¹。しかし、π 共役系の多様化に基づく研究が進んできた一方で、発光の足場骨格である CB 骨格の多様化に基づく研究はあまり報告がない。そのため本研究では、従来の **10CB** から二つのホウ素原子を引き抜いた、開いた骨格を有する CB 骨格 ($C_2B_8H_{12}$; **8CB**) に注目した (Figure 1a)。その結果、ピレン (PY) を導入した **8CB** では、**10CB** とは異なる特異な光学特性を示すことが明らかになったので詳述する (Figure 1b)。

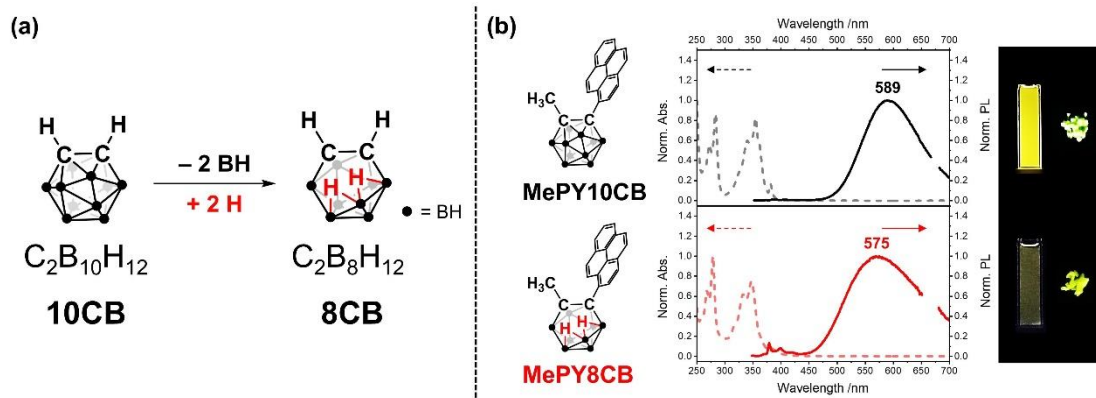


Figure 1. (a) Chemical structures of **10CB** and **8CB**. (b) UV-Vis absorption & PL spectra of **MePY10CB** and **MePY8CB** in 1.0×10^{-5} M chloroform solution.

1) Ochi, J.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9841–9855.

3,6-Di(*tert*-butyl)naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide)における共有結合性と熱励起ビラジカル

(電気通信大学情報理工) ○飯田 大智、高野 莉奈、上杉 莉加、石田 尚行

N···O Covalent Character and Thermally Accessible Biradical in 3,6-Di(*tert*-butyl)naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide). (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Daichi Iida, Rina Takano, Rika Uesugi, Takayuki Ishida

The title compound was synthesized and characterized. The interatomic O···N distances in (N–O)₂ are 79–81% of the sum of the van der Waals radii, consistent with the diamagnetic properties observed in the magnetic studies. The residual electron density map from the crystallographic data and the QTAIM analysis indicate a four-center two-electron σ -bond nature in (N–O)₂. ESR measurements revealed a zero-field splitting pattern characteristic of a triplet state, and the signal intensity increased upon heating. The generation of triplet species is reversible below 430 K. Mechanistic investigation is also presented.

Keywords : switching, biradical

本研究では、分子内で常磁性と反磁性を可逆的にスイッチングできる新規分子を目指した。先行研究において **NBN** (図 1 左) は、低温で反磁性を示し 450 K から常磁性へ転移することが報告されている¹⁾。しかし、反磁性から常磁性への転移は不可逆的であった。そこで、**NBN** の安定性を図るため *t*-Bu 基を 3 位および 6 位に導入した **tBuNBN** (図 1 左) を合成した。**tBuNBN** は結晶構造により、**NBN** と同様に分子内で四員環型の官能基 (N–O···N–O) を形成していることが確認できた。ESR より 200 – 430 K において熱励起に伴いゼロ磁場分裂が確認でき、3 重項状態の生成は可逆的であった(図 1 右)。それ以上の温度では不可逆に常磁性化した。本発表では、O···N の弱い化学結合の特徴と三重項を与える機構を考察する²⁾。

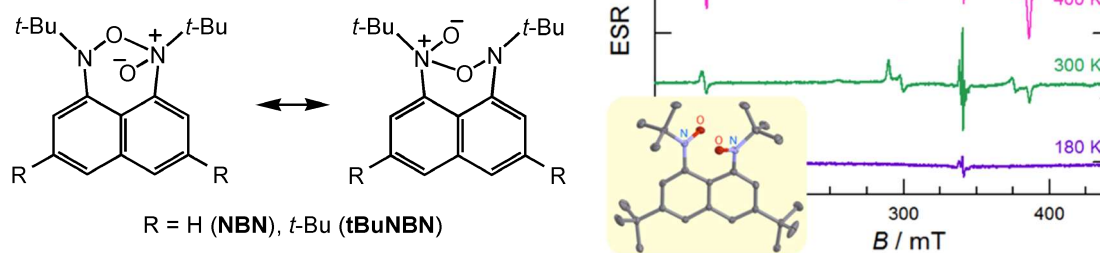


Fig. 1. (left) Structural formula of **NBN** and **tBuNBN**, depicting a “half” bond character in O···N. (right) VT ESR for solid **tBuNBN**. Inset: Ortep drawing of **tBuNBN**.

- 1) R. Uesugi, R. Takano, T. Ishida, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 17400–17407.
- 2) R. Takano, R. Uesugi, D. Iida, T. Ishida, *Asian J. Org. Chem.* submitted.

スズをスピロ中心に持つジラジカル化合物の合成と磁性評価

(東理大理) ○金友拓哉・小野紗也華・榎本真哉

Synthesis and Magnetic properties for a Sn(IV)-centered spirodiradical (*Tokyo University of Science*) ○Takuya Kanetomo, Sayaka Ono, Masaya Enomoto

Spirobiacridine-based diradicals (**1-C**, Fig. 1) exhibit a triplet ground state due to molecular symmetry (D_{2d}). We have synthesized the spirodiradical derivatives with the change of spiro centers from carbon to silicon and germanium (**1-X**, Fig. 1). These derivatives exhibit a triplet ground state, while the magnitude of interaction is of the order of $C > Ge > Si$. This result indicates that super-conjugation through $\sigma^*(Si-C)$ reduces intramolecular interaction. In this study, we synthesized a novel Sn-centered spirodiradical (**1-Sn**, Fig. 1). To obtain **1-Sn**, the diamine precursor was oxidized using *m*-CPBA. The resulting compound was characterized using electron spin resonance (ESR) and high-resolution mass spectrometry, which confirmed the successful synthesis of **1-Sn**. Interestingly, the X-C bond between the spiro center and the adjacent carbon atom is more easily cleaved in Sn-centered spiro compounds compared to previously reported **1-X** compounds ($X = Si$ and Ge). We will discuss the relationship between molecular structure and the intramolecular coupling.

Keywords : Molecular magnetism, Spiro compounds, Organic radicals

スピロビアカリジン骨格のジラジカル (**1-C**、図 1) はその分子対称性より、基底 3 重項状態を示す^[1]。これまでスピロ中心を炭素からケイ素、ゲルマニウムと高周期 14 族元素に置換した化合物を報告してきた (**1-X**、図 1)^[2]。これらはすべて基底 3 重項状態を示す一方、相互作用の大きさは $C > Ge > Si$ と特異的な傾向が見られた。この結果は、Si 体において $\sigma^*(Si-C)$ 軌道を介した超共役がスピン間相互作用の低下を招いたことを示唆する。本研究では、更なる高周期 14 族元素としてスズをスピロ中心に据えたスピロジラジカル (**1-Sn**、図 1) の合成を行った。**1-Sn** の前駆体であるジアミン体の結晶構造から、**1-Si** および **1-Ge** 同様、環構造の歪みが見られるものの、2 つの環状部位が直交した構造が確認できる。この前駆体に対して、*m*-CPBA 酸化より、目的物 **1-Sn** の合成を試みた。得られた物質に対して、ESR 測定および高感度質量分析測定を行った。それらの結果は目的物の合成に成功したことを示唆する。目的物 **1-Sn** の合成過程より、これまでのスピロビアカリジン **1-X** の合成に比べて、スピロ中心と隣接炭素間の Sn-C 結合が開裂しやすい傾向が見られた。本発表では目的物 **1-Sn** の合成および結晶構造と磁性の相関について報告する。

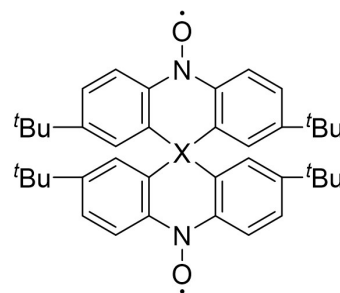


Fig. 1. Molecular structure of **1-X** ($X = C, Si, Ge,$ and Sn).

1) T. Kanetomo et al. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3909. 2) S. Ogawa et al. *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 3004.

酸素架橋テトラフェニル-*p*-フェニレンジアミンラジカルカチオン塩の合成と近赤外光吸収特性

(阪大院基礎工) ○片岡 和己・川守田創一郎・鈴木 修一

Synthesis of Oxygen-bridged Tetraphenyl-*p*-phenylenediamine Radical Cation and its Absorption Properties in Near-IR Region (Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kazuki Kataoka, Soichiro Kawamorita, and Shuichi Suzuki

An oxygen-bridged tetraphenyl-*p*-phenylenediamine radical cation salt, $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ was synthesized. The optical properties of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ were found to change in response to grinding. **Keywords :** Tetraphenylphenylenediamine, Radical Cation, Near-IR Absorption, Flexibility

我々の研究グループでは刺激や環境に対して物性や機能が変化する開殻分子の設計、合成をおこなっている¹。これまで酸素架橋したテトラフェニル-*m*-フェニレンジアミンラジカルカチオン塩が近赤外光吸収を有し、さらにその固体状態を擦ることで短波長側に変化することを見出した²。このような機能をもつπ電子系に関するさらなる知見を得ることを目的に、異性体である化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ を設計、合成し、その光学特性を調査した (Figure 1a)。その結果、固体状態の化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ を擦ることで近赤外光吸収特性が長波長側に変化することを見出した。

結晶構造解析から化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ は非平面π電子骨格を有していた。刺激前の化合物 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ は固体状態において 1130 nm を極大吸収波長とするバンドが観測された (Figure 1b)。この固体を擦ると極大吸収波長が 1360 nm にシフトすることがわかった。さらに、この吸収バンドは加熱または溶媒蒸気を暴露することで擦る前の吸収に戻るということが明らかになった。これはラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ の構造平面性の変化に起因していると考えられる。

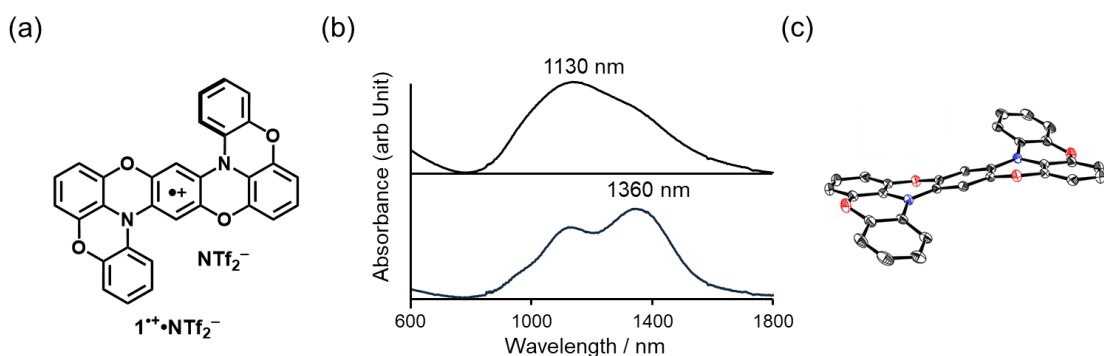


Figure 1. (a) Chemical structure of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$, (b) UV-vis-NIR absorption spectra of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ before and after grinding in the solid state, and (c) ORTEP view of $1^{+\bullet}$.

1) Suzuki, S. et al. *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202400132.

2) Asano, S. M.S. Thesis. Osaka University, 2023.

Ionic Liquid Consisting of a Tetracyanquinodimethane Radical Anion with Paramagnetic-to-Diamagnetic Switching Behavior

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Ruifeng Shu,¹ Takeshi Naota,¹ Masatoshi Kozaki,² Daisuke Shiomi,² Shuichi Suzuki¹

Keywords: Tetracyanquinodimethane; Ionic Liquid; Magnetic Properties; Phase Transition

Ionic liquids (ILs) have been used for components of functional applications. Among these intriguing materials, certain ionic liquids exhibit sensitivity to external magnetic fields due to the presence of unpaired electrons in their constituent ions. Conventional molecular designs for open-shell ionic liquids include incorporation of paramagnetic metal atoms, and the recent emergence of metal-free ionic liquids employing nitroxide radical derivatives.^{1,2} Our group aims to design unprecedented stimulus-responsive open-shell ionic liquids with significant magnetic switching and/or optical transparency modulation, to meet the next step in advancing related chemistry. Open-shell ionic species capable of reversible dimerization upon external stimuli, are considered suitable candidates for this purpose.³ Herein, we report a newly designed open-shell ionic liquid, $1^+\bullet\text{TCNQ}^-$, which undergoes a transformation from paramagnetic liquid to a diamagnetic solid near room temperature (Figure 1).

The green liquid of $1^+\bullet\text{TCNQ}^-$, prepared by heating the initial solid over 329 K, exhibited magnetic susceptibility to magnetic fields with χ_p around $5 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$. Upon cooling, the liquid remained in the paramagnetic properties until the temperature was lower than 300 K. The formed solid from liquid state exhibited magnetic susceptibility near to zero. Notably, a thermal hysteresis loop with magnetic bistability was observed over the temperature range from 300 to 329 K. Crystal structure, electron spin resonance, and electronic spectra indicated that the drastic change in magnetic properties is attributed to the reversible π -dimerization of TCNQ^- radical species during phase transitions. The association/dissociation behavior of TCNQ^- anions also induce remarkable changes in photophysical properties, suggesting the potential application of ionic liquid $1^+\bullet\text{TCNQ}^-$ as bifunctional material.

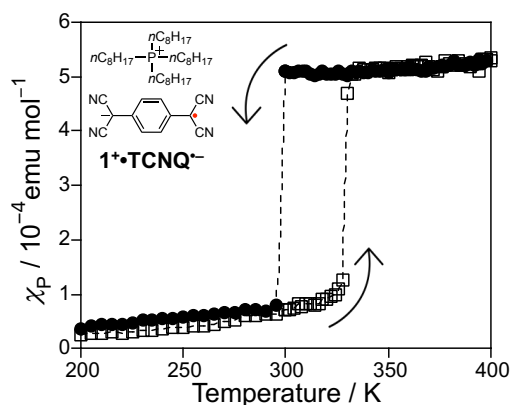


Figure 1. Temperature dependence of magnetic susceptibilities (χ_p) of $1^+\bullet\text{TCNQ}^-$. The open squares and closed circles denote the χ_p values on heating and cooling processes, respectively.

1) Hamaguchi, H.-o. et al. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1590. 2) Fedin, M. V. et al. *J. Mol. Liq.* **2023**, 381, 121830. 3) Suzuki, S. et al. *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202400132.

アルコキシアゾベンゼントリフェニレンエーテル誘導体のアルキル同族体における液晶熱相転移

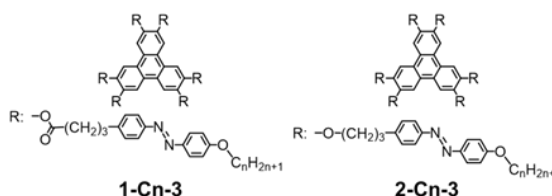
(龍谷大¹・JASRI²・奈良先端大³) ○岡 明澄¹・真田 ひかる¹・太田 昇¹・河合 壯²・内田 欣吾²・清水 洋³

Mesomorphic thermal phase transitions of alkyl homologue of the ether-linked alkoxyazobenzene-triphenylene derivatives (¹Ryukoku University, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), ³Nara Institute of Science and Technology) ○Asumi Oka¹, Hikaru Sanada¹, Noboru Ohta², Tsuyoshi Kawai³, Kingo Uchida¹, Yo Shimizu³

It was found that triphenylene derivative which has six alkoxyazobenzene units connected via propylene-ester linkages (**1-Cn-3**, n: carbon number of alkyl chains) are bimesomorphic compounds that exhibit calamitic and discotic liquid crystal phases¹⁾. The alkyl homologues have also been investigated to give the similar manner in phase transition sequences. In this work, the mesomorphic thermal phase transition was studied for some alkyl homologues of the corresponding ether linkage to **1-Cn-3** (**2-Cn-3**, n=12, 13, 14, 15) in terms of calamitic-discotic bimesomorphic properties by optical texture observations using polarized optical microscope (POM), DSC and synchrotron radiation X-ray scattering measurements. It was found that **2-Cn-3** tends to exhibit rich diversity in mesomorphism in comparison to that of **1-Cn-3**. This indicates that the flexibility of the linkage group significantly affects the variation in molecular conformation for the kinked triphenylene core and alkoxyazobenzene unit.

Keywords : Liquid Crystal ; Azobenzene ; Phase Transition

6 個の長鎖アルコキシアゾベンゼンをプロピレンエステル基により結合させたトリフェニレン誘導体 (**1-C14-3**)は単一分子種では最初のカラミティック液晶性とディスコティック液晶性を示す双液晶性化合物であり¹⁾、そのアルキル同族体も同様の相転移を示すことが示唆されている。



本研究では、エステル結合体 **1-Cn-3** のエステル結合部をエーテル結合に置換した誘導体 (**2-Cn-3**)のアルキル同族体 (n=12, 13, 14, 15) を合成し、偏光顕微鏡による光学組織観察、DSC 及び高輝度 X 線散乱測定により液晶性の検討を行った。これまで、エーテル誘導体で 6 つの液晶相を示した n=12 の両者の液晶性比較は行ったが²⁾、本アルキル同族体の結果により **2-Cn-3** では **1-Cn-3** よりも多様な液晶相が発現することがより明確となった。n=14 については 7 つの液晶相を示し、双液晶性が認められた。これらは、トリフェニレンとアルコキシアゾベンゼンユニットを結ぶ結合基の柔軟性が液晶相形成に深く関与していることが示唆される。

1) D. Tanaka, H. Ishiguro, Y. Shimizu, K. Uchida, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 25065-25071.

2) Y. Shimizu, H. Sanada, K. Kitagawa, A. Oka, N. Ohta, T. Kawai, K. Uchida, *Liq. Cryst.*, doi.org/10.1080/0267829

ヘキサフルオロシクロペンテン骨格で連結した新規なダイマー液晶分子の合成と液晶挙動評価

(京工繊大工芸) 山田 重之・○中野 瑛偉・安井 基博・今野 勉

Synthesis and liquid-crystalline behavior evaluation of novel dimer liquid crystals linked by a hexafluorocyclopentene backbone (Kyoto Inst. Tech.) Shigeyuki Yamada, ○Ei Nakano, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno

Liquid-crystalline (LC) materials, which possess both the order of crystals and the fluidity of a liquid, are one of the functional materials used for display devices and other applications. In recent years, ferroelectric and luminescent liquid crystals have been extensively studied, and in the former, molecular designs with bent geometries and dipole moments caused by electron-withdrawing groups have been proposed. In this study, we synthesized novel dimer liquid crystals consisting of cyanobiphenyl structures with hexafluorocyclopentene (HFCP) skeleton as a bent linkage structure and HFCP linked by flexible linkage chains, and evaluated their LC properties. The new dimer LCs developed in this study, linked by a HFCP skeleton, formed a smectic A phase at room temperature region, and the PXRD measurements suggested the formation of bilayer-type molecular aggregates. **Keywords** : Hexafluorocyclopentene; Fluorine; Liquid crystal; Smectic phase; Bent structure

液晶分子は結晶の秩序性と液体の流動性を兼ね備えた機能性分子であり、ディスプレイ素子などの用途として利用されている。近年、強誘電性液晶や発光性液晶など新たな機能性を持った液晶分子が研究され、前者は特に屈曲形状と電子求引性基による双極子モーメントを持つ分子設計が提案されている。本研究では、屈曲連結構造としてヘキサフルオロシクロペンテン (HFCP) 骨格を採用し、室温液晶材料のメソゲンとして知られるシアノビフェニル構造を柔軟な連結鎖を介して HFCP で連結した二量体分子 **1_n** を合成し、その液晶性の評価を行った。

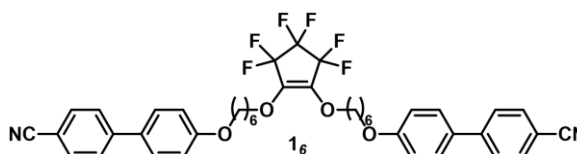


Figure 1. Chemical structure used in this study.

Figure 1 に示す化合物 **16** は降温過程で 67 °C から中間相が現れ、-10 °C でガラス (G) 状態への転移が観察された。POM 観察より、中間相では Figure 2 に示す扇状の光学組織が観察された。また中間相における PXRD 測定から層間距離 (*d*) は、約 38 Å であり、DFT 計算から算出された単分子長 (約 33 Å) と近い値であった。この事実は、化合物 **16** が形成した中間相は二分子層によるスメクチック A (SmA) 相だと予想される。本発表では、他の連結鎖長の誘導体についても報告する。

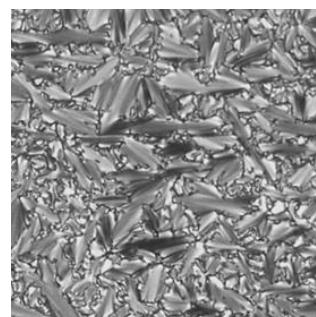


Figure 2. POM texture of **16**.

1) S. Nakasugi *et al.* *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 6585–6595.

1,4-ジケト-3,6-ビス(4-アルコキシフェニル)ピロロ[3,4-*c*]ピロール誘導体の合成と光学特性評価

(京工織大工芸) 山田 重之・○左 嘉琪・安井 基博・今野 勉

Synthesis and photophysical evaluation of 1,4-diketo-3,6-bis(4-alkoxyphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole derivatives (Kyoto Inst. Tech.) Shigeyuki Yamada, ○Jiaqi Zuo, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno

1,4-Diketo-3,6-bis(4-alkoxyphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (DPP) derivatives are widely used not only in inks and paints, but also in OLED and dye-sensitized solar cells. Several 4-alkoxyphenyl-substituted DPPs have been synthesized, but their photophysical properties have not been investigated in detail. Herein, we synthesized 4-alkoxyphenyl-substituted DPP derivatives **1_n** with different chain lengths and investigated their photophysical properties in dilute solution and solid state. The fluorescence was independent of the length of the alkoxy chain and showed blue fluorescence in chloroform, but in the solid state the fluorescence band changed as the length of the alkoxy chain changed. Details are provided in this presentation.

Keywords : Diketopyrrolopyrrole; Electron-density distribution; Functional dyes; Fluorescence

2つの芳香族置換基を有するビラクタム構造である1,4-ジケト-3,6-ビス(4-アルコキシフェニル)ピロロ[3,4-*c*]ピロール (DPP) 誘導体は、インクや塗料だけでなく、有機発光ダイオードや色素増感太陽電池など、幅広い分野で利用されている。これまでにメトキシ置換をはじめ、いくつかの4-アルコキシフェニル置換DPPが合成されているが、その光学特性については詳細に検討されていなかった。本研究では、種々の鎖長のアルコキシ基を導入した4-アルコキシフェニル置換DPP誘導体 **1_n** を合成し (Figure 1), それらの希薄溶液ならびに固体状態の光学特性を精査した。クロロホルム中、約300 nmと約450 nmに極大発光波長 (λ_{PL}) をもつ青色の蛍光を示した (Figure 2)。量子化学計算より、この短波長側のピークはLE性発光で、長波長側のピークはCT性発光だと推察できる。また、これらは固体状態でも蛍光を示し、約460 nmあるいは500 nmに λ_{PL} をもつ単一の蛍光バンドを与える薄青色あるいは緑青色蛍光を示した。**1₆** を代表として、蛍光量子収率 (Φ_{PL}) はクロロホルム溶液では0.56であり、固体状態では0.23となった。

本発表では、それらの詳細とともに、N上をアルキル基で保護した誘導体の光学特性についても発表する。

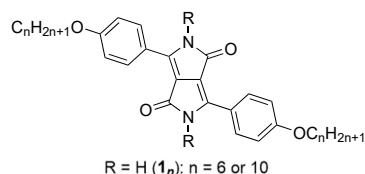


Figure 1. Chemical structure used in this study.

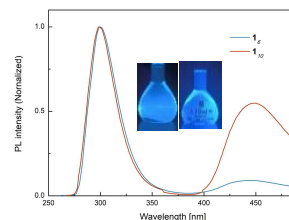


Figure 2. PL spectra of **1₆** and **1₁₀** in CHCl₃ solution ($\lambda_{ex} = 379$ nm).

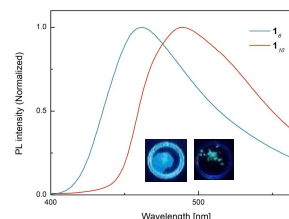


Figure 3. PL spectra of **1₆** and **1₁₀** in solid states ($\lambda_{ex} = 370$ nm).

オルト連結オリゴフェニレンを封止したロタキサンの合成とその光物性

(富山大・院薬) ○羽馬 真樹・大石 雄基・千葉 順哉・井上 将彦

Syntheses and photophysical properties of rotaxanes encapsulating *ortho*-linked oligophenylenes (Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama)

○Masaki Haba, Yuki Ohishi, Junya Chiba, Masahiko Inouye

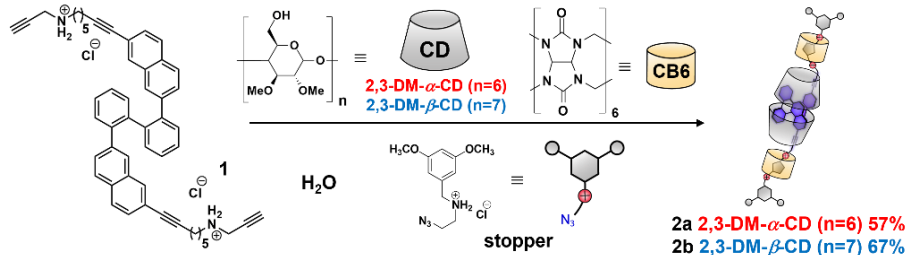
Although *ortho*-phenylenes have the interesting property of spontaneously forming helical structures, the control of their helical chiralities is time-consuming.¹⁾ In this study, we developed rotaxanes encapsulating achiral *ortho*-phenylenes with cyclodextrin (CD) derivatives as a chiral recognition site for inducing the helical chiralities of the inner *ortho*-phenylenes.

Cucurbit[6]uril (CB6)-assisted rotaxane formation was performed using naphthalene-linked *ortho*-phenylenes **1** as an axis molecule and CD derivatives with different pore sizes.²⁾ The desired [5]rotaxanes were isolated in both cases for 2,3-dimethyl- α -CD (2,3-DM- α -CD) and 2,3-dimethyl- β -CD (2,3-DM- β -CD). The rotaxanes showed characteristic circular dichroism bands indicating the helical chiralities of achiral *ortho*-phenylenes being induced. In addition, the rotaxanes exhibited high emission efficiencies because the inclusion of CD derivatives suppressed the non-radiative deactivation of the axial fluorescent molecules.

Keywords : rotaxane; cucurbit[6]uril; cyclodextrin; *ortho*-phenylene; helical chirality

オルトフェニレン類は自発的にらせん構造を形成する興味深い特性を有しているが、そのらせん不斉の制御は簡単ではない¹⁾。今回我々は、アキラルなオルトフェニレン類のらせん不斉を一方向に誘起することを目指し、キラルな認識場を有するシクロデキストリン誘導体に封止したロタキサンの開発を行った。

利用したナフタレン連結オルトフェニレン類 **1** を軸分子に使い、cucurbit[6]uril (CB6) を利用したロタキサン合成を検討した²⁾。空孔の大きさが異なる 2 種類の CD 誘導体 (2,3-DM- α -CD と 2,3-DM- β -CD) を用いてロタキサン化を行ったところ、どちらの場合においても目的の [5]ロタキサンを単離できた。合成したロタキサンは特徴的な円二色性バンドを示し、アキラルなオルトフェニレンのらせん不斉が誘起されていることがわかった。また、CD 誘導体が包接することで軸分子の無輻射失活が抑制され、ロタキサンは高い発光効率を示した。



1) Hartley, C. S. et al. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8260; *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 788; *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 1331.

2) Ohishi, Y. Inouye, M. et al. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, 12, 2301457.