

アカデミックプログラム [ポスター] | 11. 有機化学—構造有機化学：ポスター

📅 2025年3月26日(水) 13:00 ~ 14:30 📍 ポスター会場B(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-01]

BF₂錯体により活性化されたメチル基のハロゲン化反応○千田 峻也¹、小島 杏介¹、小野 克彦¹ (1. 名古屋工業大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-02]

γ-ハロゲン化β-ジケトネートBF₂錯体の固体物性○川井 浩暉¹、小島 杏介¹、小野 克彦¹ (1. 名古屋工業大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-03]

ビス（ホウ素ケトイミン）誘導体によるAIEとFRETに関する研究

○犬飼 風雅¹、小野 克彦¹ (1. 名古屋工業大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-04]

キナゾリンを構成要素とする酸素架橋型大環状オリゴマー群の合成と物理化学的特性

○竹内 伶旺¹、小林 透威¹、熊谷 直哉^{1,2} (1. 慶大院薬、2. 微化研)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-05]

[2.2]パラシクロファンの置換位置選択的メカノケミカル反応

○清水 翔平¹、相良 剛光¹ (1. 東京科学大物質理工)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-06]

Hantzschチアゾール合成を用いるカリックスピロール類縁体のサイズ選択的合成

○中林 拓誠¹、渡辺 敬太²、柴田 昂太郎²、井手 雄紀³、猪熊 泰英^{2,3} (1. 北大工、2. 北大院工、3. 北大WPI-ICReDD)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-07]

ベンゾチエピン縮環ペリレンジイミドの開発および剛直な曲面構造に発現するキラリティ

○岸上 竣輝¹、藤本 圭佑¹、岩崎 洋斗²、伊澤 誠一郎²、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学、2. 東京科学大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-08]

環状インドール四量体の合成と酸化還元特性及び反芳香族性の評価

○廣瀬 瞭¹、藤本 圭佑¹、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学)

🇯🇵 日本語

[[PB]-1pm-09]

青色UC-OLEDの高効率化を指向したベンゼントリイミドの開発

○山本 拓弥¹、藤本 圭佑¹、岩崎 洋斗²、伊澤 誠一郎²、高橋 雅樹¹ (1. 静岡大学、2. 東京科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-10]

光温熱効果を示す近赤外aza-BODIPY類縁体の合成

○谷ノ口 祐弥¹、田中 佑磨¹、清水 宗治¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-11]

チオアルキル基を有するチエノアザコロネン骨格を含有した非フラーレンアクセプター

○原 稜悟¹、鈴木 航¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-12]

ナフトキノンの縮環した2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

○植田 一正¹、茂泉 圭亮¹、小林 収¹、嵩原 綱吉²、鈴木 健之² (1. 静岡大学、2. 阪大産研)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-13]

高歪みかご形骨格を有する新規SOMO-HOMO逆転ラジカルカチオンの観測

○和田 佳成太¹、中谷 健人²、大垣 拓也^{1,3}、松井 康哲^{1,3}、麻田 俊雄^{3,4}、池田 浩^{1,3} (1. 阪公大院工、2. 阪公大工、3. 阪公大RIMED、4. 阪公大院理)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-14]

トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルへのリセン架橋二量体の電子スピン物性

○村田 剛志¹、高塚 海翔¹、佐治 栄悟¹、堀 魁人¹、森田 靖¹ (1. 愛知工業大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-15]

スルースペース相互作用を有する一重項ジラジカル合成検討

○岸本 昌也¹、西内 智彦^{1,2}、久保 孝史^{1,2,3} (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI、3. 阪大SPIN-OTRI)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-16]

一次元鎖を目指した一重項ジラジカル種の合成検討

○坂井 春樹¹、久保 孝史² (1. 阪大理、2. 阪大院理)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-17]

窒素またはホウ素をスピロ中心とするスピロジラジカル種の合成

○長井 優樹¹、金友 拓哉¹、榎本 真哉¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-18]

超分子積層を志向したお椀型構造を有するC₃対称トリラジカル分子の合成検討○高井 隼人¹、清水 大貴¹、松田 建児^{1,2} (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-19]

含窒素PAHのN-オキシド化と蛍光特性および親水性の調査

○大島 沙名絵¹、高橋 隼人¹、須賀 健介¹、齊藤 尚平¹ (1. 阪大理化)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-20]

超分子グラフェンの構築を志向した環状のNHC-金属錯体の設計と合成

○川畑 壽輝¹、高橋 隼人²、須賀 健介²、齊藤 尚平¹ (1. 大阪大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-21]

新奇環状アントラセン四量体の合成研究

○荒地 祐里¹、井本 大貴¹、八木 亜樹子¹、前川 健久²、伊丹 健一郎³ (1. 名古屋大学、2. 中央研究院、3. 理化学研究所 開拓研究本部)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-22]

ドナー部位を有するカルバゾールアザボリン誘導体の合成と物性

前田 真輝²、○古市 拓也¹、中村 洋介²、山本 浩司¹ (1. 就実大学、2. 群馬大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-23]

フランまたはチオフェンが縮環したカルバゾールアザボリンの合成と物性

○西山 裕貴¹、山本 浩司¹ (1. 就実大)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-24]

光学活性な[3.3](3,9)系カルバゾロファンポリマーの合成と性質

○水山 和香奈¹、宮本 歩乃誇¹、正木 深雪¹、堀 一繁¹、久保埜 公二¹、黄瀬 雄司²、辻井 敬亘²、前野 綾香²、保田 悠花²、梶 弘典²、今井 喜胤³、谷 敬太¹ (1. 阪教育大、2. 京大化研、3. 近大理工)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-25]

アクリルエステル部位を有する[3.*n*]系カルバゾロファンポリマーの合成と性質○竹田 有伽¹、安田 小弥太¹、正木 深雪¹、堀 一繁¹、久保埜 公二¹、黄瀬 雄司²、辻井 敬亘²、前野 綾香²、保田 悠花²、梶 弘典²、今井 喜胤³、谷 敬太¹ (1. 阪教育大、2. 京大化研、3. 近大理工)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-26]

メカノフルオロクロミズム特性を示すカルバゾール連結型ピリジニウム塩

○堀 一繁¹、北埜 真珠¹、谷 敬太¹ (1. 大阪教育大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-27]

イミドを起点とした縮環反応によるウラジン誘導体の合成

○粕谷 紘生¹、小田 晋¹ (1. 東洋大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-28]

ピリジニウム-フェノレート型双性イオン構造を有するアザピレン誘導体の合成と性質

○西畑 雄人¹、舘 祥光¹、小寄 正敏¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-29]

九環性バッキーボウルの液相合成

○池永 拓実¹、吉田 匠完、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学大学院)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-30]

カルド構造をもつジベンゾクリセン誘導体の合成

○岡田 育真¹、由良 柊子¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-31]

テトラアザ型ジベンゾクリセンの合成開発

○植田 友規¹、野田 理温¹、岩澤 哲郎¹ (1. 龍谷大学大学院)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-32]

ビシクロ[3.3.0]オクタン-1,4-ジオンを鍵中間体とするピリジン縮環ペンタレンの合成

○柴谷 拓輝¹、磯貝 涼介¹、深澤 愛子² (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-33]

交差共役型 γ -チオラク톤を電子受容性部位とするADA'DA型 π 電子系の合成と物性

○下ノ原 優斗¹、塩川 拓実¹、深澤 愛子² (1. 京大院工、2. 京大 iCeMS)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-34]

ブタジイン架橋環状ポルフィリン四量体の合成検討

○木本 浩太郎¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-35]

並進運動の観察を指向した魚型分子の合成検討

○三浦 翼¹、古川 俊輔¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-36]

単分子実時間観察を志向した魚型縮環ホスフィンの創製

○狩野 太暉¹、丸山 武行¹、斎藤 雅一¹、古川 俊輔¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-37]

ピレン修飾 α -シクロデキストリンの環境応答性円偏光発光特性と機構解明

○酒谷 朋宏¹、重光 孟¹、高司 健太郎¹、木田 敏之¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-38]

π - π 相互作用を用いた二本鎖分子ワイヤーの合成

○石黒 大輝¹、杉安 和憲¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-39]

縮環芳香族ジオールとジクロロシランとのケイ素酸素結合形成を利用したマクロサイクル合成

○芝間 夏樹¹、前田 晃佑、関口 若那¹、岩本 貴寛、石井 洋一 (1. 中央大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-40]

シリルエーテルとジアリールアセチレンから成るマクロサイクル分子の合成と反応性評価

○風間 勇輝¹、関口 若那¹、芝間 夏樹¹、石井 洋一¹、岩本 貴寛² (1. 中央大学、2. 京都繊維工芸大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-41]

ペルフルオロ芳香族ジオールとシリルエーテル部位を持つマクロサイクルの合成

○関口 若那¹、芝間 夏樹¹、岩本 貴寛²、石井 洋一¹ (1. 中央大学、2. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-42]

多重空間を有する超分子構造体を指向した新奇ナノケージ分子の合成

○小森 陽¹、中村 彰太郎^{1,2}、藤内 謙光^{1,2} (1. 阪大工、2. 阪大院工)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-43]

シクロ[8]ピロールスクアリン酸塩の合成

○村上 晴哉¹、松本 宏樹²、森 重樹³、宇野 英満²、高瀬 雅祥²、奥島 鉄雄² (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-44]

BCOD骨格を有するピンセット型分子の合成とフラレンとの包摂挙動の調査

○團 泰山¹、森 重樹²、竹花 諒介¹、奥島 鉄雄³、高瀬 雅祥³、宇野 英満³ (1. 愛媛大理、2. 愛媛大ADRES、3. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-45]

巨大カーゴの細胞膜透過を志向した花型ホウ素クラスターの合成

○岩下 颯太¹、飯塚 恒太¹、木村 睦^{1,2}、北沢 裕² (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-46]

親水性スパーサで連結したホストゲストコンジュゲートの合成と超分子会合体の形成

○河内 悠仁¹、宮崎 隆聡¹、林田 修¹ (1. 福岡大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-47]

テトラアザ[2.2.1.2.2.1]パラシクロファンを用いた水溶性シクロファン5量体の合成と分子認識

○猿渡 勇人¹、宮崎 隆聡¹、林田 修¹ (1. 福岡大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-48]

オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル第一級アミン類の絶対配置の決定

○熊谷 春希¹、木村 亮介¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、白井 智彦¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-49]

m-クォーターフェニル誘導体のキラリティー反転における連結アミンの影響

○後藤 優歌¹、金子 祥乃¹、武内 悠花¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、白井 智彦¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-50]

アミン類の絶対配置決定を目指したテトラフェニルエチレン誘導体の合成

○古家 詩音¹、町田 隼也¹、荒木 雄大¹、池田 茉莉²、幅田 揚一¹、白井 智彦¹、桑原 俊介¹ (1. 東邦大学、2. 千葉工大)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-51]

ナフタレンイミドで置換されたアントラセンおよびピレンの合成と光学特性

○望月 昭宏¹、池田 俊明¹ (1. 東海大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-52]

強アクセプター性ナフタレンジボロン酸エステルとその固体二重発光の解析

○山崎 晴琉¹、松尾 匠¹、林 正太郎¹ (1. 高知工科大学)

◆ 日本語

[[PB]-1pm-53]

スピロ環構造を有するキラル二核ホウ素錯体の合成と円偏光発光特性

○池下 雅広¹、一ノ瀬 未来、小野 純護²、鈴木 大哉²、今井 喜胤²、津野 孝¹ (1. 日大生産工、2. 近大院総理工)

BF₂ 錯体により活性化されたメチル基のハロゲン化反応

(名工大院工) ○千田 峻也・小島 杏介・小野 克彦

Halogenation of Methyl Groups Activated by BF₂ Complexes

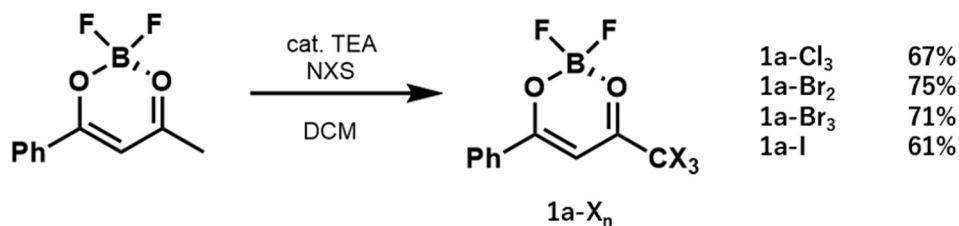
(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Shunya Senda, Kyosuke Kojima, Katsuhiko Ono

The methyl group adjacent to the β-diketonate BF₂ complex exhibits high reactivity. In this study, the halogenation reaction of the methyl group using *N*-halosuccinimides (NXS) was investigated. The reaction was conducted in dichloromethane solution with NXS and a catalytic amount of triethylamine. As a result, various halogenated compounds, including mono-, di-, and trihalogenated products, were obtained depending on the reactivity of NXS and the structure of the BF₂ complex.

Keywords : Regioselective Halogenation; *N*-Halosuccinimide; Amine Catalyst; β-Diketone; BF₂ Complex

β-ジケトンには、優れた配位子として知られるだけでなく、天然物のビルディングブロックとしても注目され、多様な分野で重要な役割を果たす化合物群である。その反応性は広く研究されているものの、α炭素への反応が優先する性質により、γ炭素を標的とした反応の実現は困難を伴う。これまでの位置選択的なハロゲン化反応も主にα-メチレン基を対象としており、γ-メチル基への反応例は限られている。また、既存の手法には、厳しい反応条件や危険な試薬の使用、さらには基質範囲が限定されるといった課題が存在している。このため、γ-メチル基を標的とする新たなハロゲン化反応の開発が求められている。

本研究では、β-ジケトネート BF₂錯体に隣接するメチル基が高い反応性を示す特性に着目し、*N*-ハロスクシンイミド (NXS) を用いたハロゲン化反応を検討した。この結果、触媒量のトリエチルアミンを添加したジクロロメタン溶液中で反応が進行することが明らかになった。また、NXS の反応性と BF₂錯体の構造に基づき、モノ、ジ、トリハロゲン化物を含む複数の生成物を効率的に得ることができた。さらに、従来法では第2級、第3級のγ炭素へのハロゲン原子の導入は困難とされてきたが、本反応ではそれが達成された。本手法は、γ炭素の位置選択的ハロゲン化における有望なアプローチであり、今後の有機合成化学において重要な可能性を示すものである。



γ -ハロゲン化 β -ジケトネート BF_2 錯体の固体物性に関する研究

(名工大院工) ○川井 浩暉・小島 杏介・小野 克彦

Solid-State Properties of γ -Halogenated β -Diketonate BF_2 Complexes

(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Hiroki Kawai, Kojima Kyosuke, Katsuhiko Ono

We have investigated the halogenation reaction at the terminal methyl group activated by a β -diketonate complex. The physical properties of the products showed that the solid-state color of the naphthalene derivatives changed from red to yellow upon mechanical stimulation. X-ray crystallography showed that this color change was due to the interaction between the halogen atom and the naphthalene ring. In some cases, the change was from crystalline to amorphous, and in others, it was a phase transition between crystals. **Keywords** : *Mechanochromism, Halogenation Reaction, Halogen Bond, Phase Transition, Molecular Aggregate*

当研究室では、 β -ジケトネート錯体の末端メチル基に選択的にハロゲンを導入する反応を開発した。その中で、ナフタレン誘導体の2種類のハロゲン化合物が機械的刺激により固体色を変化させる現象を発見した。このような機械的刺激による色変化では、結晶中の分子間相互作用が変化すると考えられるが、そのメカニズムは依然として不明であり、非常に興味深い。

色変化を示すナフタレン誘導体 **1** と **2** の構造と機械的刺激による色変化を Figure 1a に示す。両化合物とも赤色から黄色への変化を示したが、化合物 **1** では僅かに赤みを帯びた色が維持された。このような色変化はこれら2種の化合物に特有であり、他のナフタレン誘導体では観測されていない。化合物 **2** の単結晶 X 線構造解析により、ヨウ素基とナフタレン環の間に $\text{I} \cdots \pi$ 相互作用が観測され、これが固体色に影響を与えていると考えられる (Figure 1b)。さらに、化合物 **2** では赤色固体と黄色固体の間でメカノクロミズムが観測され、XRD 測定により、これは結晶とアモルファスの相転移に起因することが明らかになった。一方、化合物 **1** では結晶間の相転移が生じ、可逆性は見られなかった。これらの詳細について発表する。

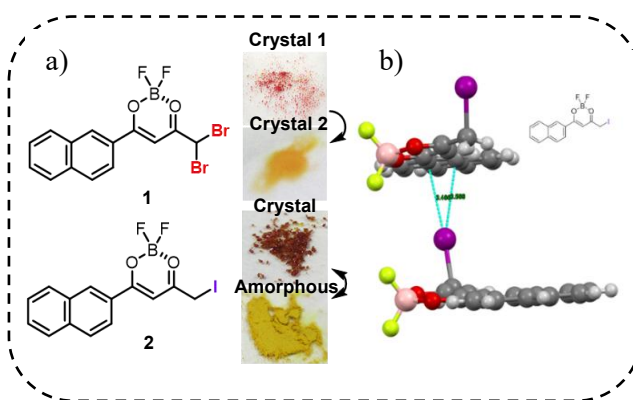


Figure 1. a) Solid color changes of **1** and **2**,
b) $\text{I} \cdots \pi$ interactions in the crystal of **2**.

ビス(ホウ素ケトイミン)誘導体による AIE と FRET に関する研究

(名工大院工) ○犬飼 風雅・小野 克彦

Research on AIE and FRET Using Bis(boron ketoiminate) Derivatives (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Fuga Inukai, Katsuhiko Ono

Boron ketoimine complexes are known to have aggregation-induced emission (AIE) properties, in which fluorescence is exhibited in an aggregated state. In this study, we synthesized bis(boron ketoimine) compounds in which a boron ketoimine rings were introduced at the para position of a benzene ring. The influence of the terminal groups on the aggregation state was investigated, and the relationship between its molecular structure and changes in fluorescence was examined. In addition, changes in fluorescence wavelength were studied using fluorescence resonance energy transfer (FRET). *Keywords* : *Organoboron Compound; Molecular Interaction; Aggregation-Induced Emission; Fluorescence Resonance Energy Transfer; Sensor Applications*

有機蛍光体は比重が小さいことにより媒体への分散性が良いなどの利点から、色素レーザーなど幅広い分野で利用されている。しかし、多くの有機蛍光体は希薄な溶液中でしか発光せず、応用には限界がある。そのため、凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) を示す有機蛍光体の探索が活発に行われてきた。ホウ素ケトイミン錯体は凝集状態で発光を示す AIE 特性をもつことが知られている。本研究では、ベンゼン環のパラ位にホウ素ケトイミン環を導入したビス(ホウ素ケトイミン)化合物 **1-3** のスペクトル特性を調査した (図 1)。

化合物 **1-3** の THF 溶液に水を添加した際の発光特性の変化を観察し、側鎖が凝集状態に及ぼす影響を調査した。末端にアルキル鎖を有する化合物 **1** と **2** では、水の割合が 80%に達すると発光強度が増大し、AIE が観測された (図 2)。一方、芳香族環を有する化合物 **3** では AIE は発現しなかった。これより、AIE はアルキル側鎖によって引き起こされていることが分かった。化合物 **1** と **2** の発光色は青色であるが、これにフルオレセインを添加すると発光色が緑色に変化した。これは蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) による変化と考えられる。本発表では AIE 特性および FRET による発光波長変化について発表する。

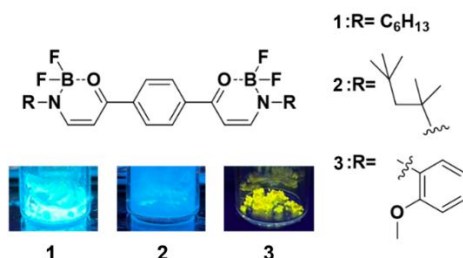


図 1. 化合物 **1-3** の構造と固体発光

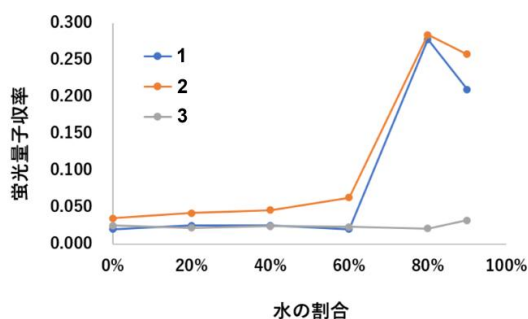


図 2. THF-水混合溶液中の蛍光量子収率

キナゾリンを構成要素とする酸素架橋型大環状オリゴマー群の合成と物理化学的特性

(慶大薬院¹・微化研²) ○竹内 伶旺¹・小林 透威¹・熊谷 直哉^{1,2}

Design, Synthesis, and Physicochemical Properties of Macrocyclic Oxygen Embedded Quinazoline Oligomers (¹Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry)

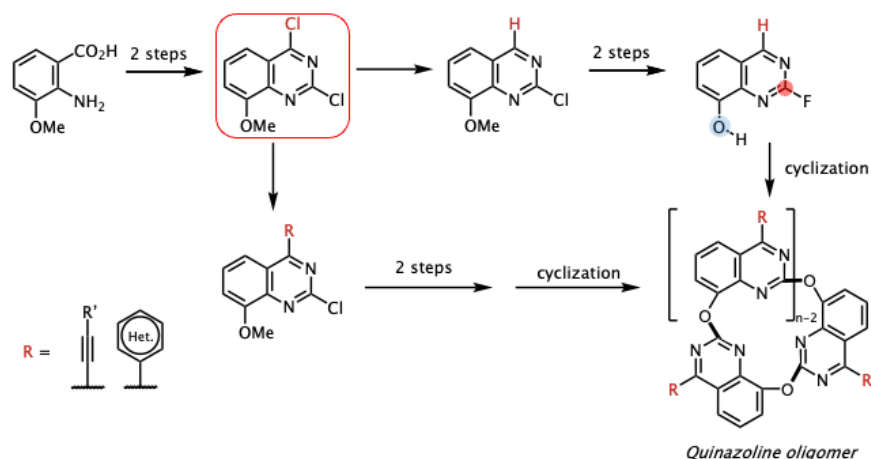
○Reo Takeuchi,¹ Toi Kobayashi,¹ Naoya Kumagai^{1,2}

Our group previously developed a non-flat, semi-rigid macrocyclic quinoline trimer, whose units are concatenated by oxygen atoms. This tripodal ligand exhibits versatile physicochemical properties upon complexation with Cu(I) cations and can be easily functionalized *via* electrophilic aromatic substitution and following cross-coupling reactions.^[1,2] In this study, we adopted more electrophilic quinazoline as the key unit, enabling the development of electron-deficient macrocyclic system *via* milder nucleophilic aromatic substitution. Additionally, we synthesized a diverse array of derivatives by substituting the chlorine atom on the 4-position of the quinazoline intermediate. The detailed synthesis methods, metal complexation behaviors, as well as photophysical properties of these novel macrocycles will be discussed.

Keywords : Quinazoline; Macrocycles; Photoluminescence; Coordination chemistry

以前当研究室では、酸素原子によりキノリンユニットを逐次環状連結した非平面型半剛直 3 量体 α -TQ を合成し、トリポダル型 α -TQ/Cu (I) 錯体の触媒機能ならびに発光特性・超分子形成や、芳香族求電子置換反応による辺縁部修飾が可能であることを明らかにした^[1,2]。

本研究では、より求電子性の高いキナゾリンをユニットとし、より温和な芳香族求核置換条件による大環状キナゾリンオリゴマー群の合成を目指した。加えて、合成中間体の 4 位塩素原子を誘導化ハンドルとすることで辺縁部修飾された誘導体が導出できることを見出し、物理化学的特性のファインチューニングも期待される。これらの化合物の合成法の詳細、金属錯体形成能、光物性について報告する。



[1] T. Kobayashi, N. Kumagai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202307896.

[2] T. Kobayashi, T. Sakurai, N. Kumagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 1139–1143.

[2.2]パラシクロファンの置換位置選択的メカノケミカル反応

(東京科学大物質理工¹⁾) ○清水翔平¹・相良剛光¹

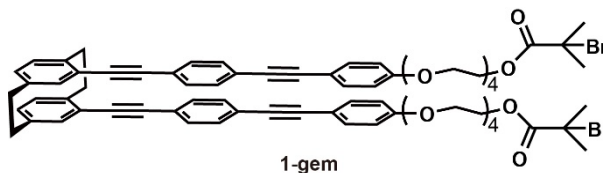
Mechanochemical Reactions of [2.2]paracyclophane: Substitution-Dependent Structural Changes (¹*Department of Materials Science and Engineering, Institute of Science Tokyo*)

○Shohei Shimizu,¹ Yoshimitsu Sagara¹

Ultrasonication has been utilized to apply force near the center of polymer chains, enabling investigations on the mechanochemical responses of various molecular structures.¹⁻³ In this study, we report the mechanochemical reactivity of [2.2]paracyclophane consisting of two benzene rings bridged by two ethylene linkers. To investigate the regioselectivity, the mechanochemical responses were examined for [2.2]paracyclophane derivatives substituted at *pseudo*-meta, ortho, para, and gem positions upon ultrasonication. The sonication experiments were conducted after covalently incorporating the [2.2]paracyclophane derivatives into poly(methyl acrylate)s as initiators. The UV-vis absorption, photoluminescence, and ¹H NMR spectra were measured for the polymer solution before and after the sonication treatments. It was revealed that only the polymer covalently containing the *pseudo*-gem substituted [2.2]paracyclophane derivative **1-gem** gradually changes the spectra. These results mean that **1-gem** shows structural changes involving scission of covalent bonds in response to mechanical force. DFT calculations were performed to examine the reactivities depending on the substituted positions.

Keywords : Mechanochemistry; [2.2]paracyclophane; Ultrasonication

ポリマー溶液を超音波処理するとポリマー鎖の中心付近に大きな力が加わることを利用し、これまでに多くの分子骨格に対して力による構造変化が調べられてきた¹⁻³⁾。本研究では、歪んだ構造を持つ[2.2]パラシクロファン骨格のメカノケミカル反応を精査した。置換位置による応答性の差を明らかにするため、[2.2]パラシクロファン骨格の疑似メタ、疑似オルト、疑似パラ、疑似ジェム位に置換基を導入し、超音波処理後の構造変化を比較した。超音波処理前後のポリマー溶液が示す紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、¹H NMR スペクトルを比較・精査すると、疑似ジェム位置換体 **1-gem** 骨格を含むポリマー溶液のスペクトルのみが超音波の照射時間が長くなるにつれて変化した。これは **1-gem** 骨格が機械的刺激を受けて共有結合の切断を伴う構造変化を示すことを意味する。また、置換位置選択性を DFT 計算によって精査した。



1) M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5755.

2) N. Willis-Fox, E. Rognin, T. A. Aljohani, R. Daly, *Chem* **2018**, 4, 2499.

3) G. De Bo, *Macromolecules*, **2020**, 53, 7615.

Hantzsch チアゾール合成を用いるカリックスピロール類縁体のサイズ選択的合成

(北大工¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○中林拓誠¹・渡辺敬太²・柴田昂太郎²・井手雄紀³・猪熊泰英^{2,3}

Size-selective Synthesis of Calixpyrrole Analogues Using Hantzsch Thiazole Synthesis
(¹Fac. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad.Sch.Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)
○Takuma Nakabayashi,¹ Keita Watanabe,² Kotaro Shibata,² Yuki Ide,³ Yasuhide Inokuma^{2,3}

Thiazole-containing calix[3*n*]pyrrole analogues bearing *meso*-methylene bridges were newly designed and synthesized in a size selective fashion using Hantzsch thiazole synthesis.¹⁾ Condensation reaction of furan precursors **1** and **2** at various substrate concentrations resulted in the change of product size (*n*) selectivity. At 1.0 mM concentration, calix[1]furan[2]thiazole (**3**) was formed as a major product in 48% yield. In contrast, calix[2]furan[4]thiazole (**4**) became the main product (25% yield) at 25 mM concentration.

Keywords : Calixpyrrole; Size-selectivity; Hantzsch thiazole synthesis; Cyclization reaction

Calix[*n*]pyrrole 及びその類縁体はアニオン包接や金属錯化といった機能を示すホスト大環状化合物として注目されてきたが、異なるヘテロ芳香環の導入や環拡張類縁体のサイズ選択的合成は依然として課題がある。最近、当研究室ではフラン前駆体 **1** を用いる Hantzsch 合成によりチアゾールとフランを含む calix[3*n*]pyrrole 類縁体の合成を報告している¹⁾。本研究では、2つのチアゾール環をメチレン架橋した新規 calix[3*n*]pyrrole 類縁体を設計し、基質濃度によるサイズ選択的な合成を試みた。

α-ブロモケトン **1** とビスチオアミド **2** を基質として 0.50 mM から 100 mM までの濃度範囲で反応を行い、環サイズの選択性を評価した。NMR 収率による解析の結果、1.0 mM の条件下で calix[1]furan[2]thiazole (**3**) の生成が最大の 48% となり、0.5 mM では化合物 **3** の選択性は向上する一方で収率は減少した。反応濃度の上昇に伴い、**3** の二量環化体である calix[2]furan[4]thiazole (**4**) の収率は増加し、25 mM で 25% と最も多く生成した。さらに高濃度の 100 mM では、多量化反応が進行し、**4** の収率は 17% に留まった。各々の最適条件下で、**3** は 30%、**4** は 17% の単離収率で得られ、いずれも 100 mg スケールでの大量合成も達成した。

表 1. 化合物 **3**, **4** の NMR 収率

concentration (mM)	NMR yield (%)	
	3	4
0.50	42	1
1.0	48	7
2.5	40	12
25	8	25
100	2	17

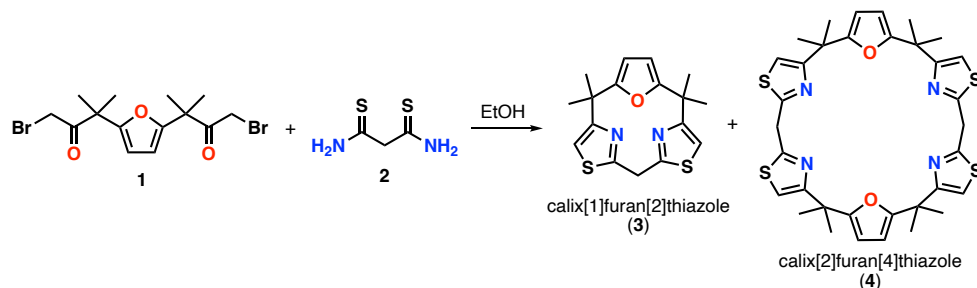


図 1. 化合物 **3**, **4** の合成経路

- 1) K. Watanabe, K. Shibata, T. Ichino, Y. Ide, T. Yoneda, S. Maeda, Y. Inokuma, *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 3548–3554.

ベンゾチエピン縮環ペリレンジイミドの開発および剛直な曲面構造に発現するキラリティ

(静岡大工¹・東京科学大フロンティア研²) ○岸上 竣輝¹・藤本 圭佑¹・岩崎 洋斗²・伊澤 誠一郎²・高橋 雅樹¹

Development of Benzothiepine-Fused Perylene Diimide and its Chirality Induced by the Rigid Curvature (¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, ²*Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo*) ○Shunki Kishigami,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Hiroto Iwasaki,² Seiichiro Izawa,² Masaki Takahashi¹

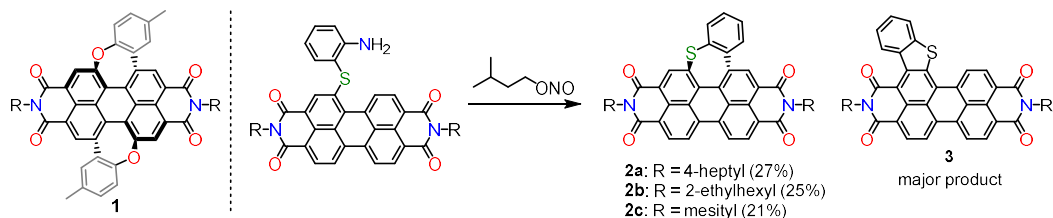
Introducing a seven-membered ring into the bay region of perylene diimide (PDI) effectively enhances its solubility. Previous study developed PDI derivative **1** with oxepin-fused structures, which not only improved solubility but also enhanced intermolecular interactions and photoelectric conversion efficiency. These findings underscore the utility of incorporating curved structures to enhance the functionalities of PDI-based materials.

In this study, we developed benzothiepine-fused PDIs **2a–2c** via a ring-closing reaction involving diazonium salts derived from amine precursors. These derivatives exhibited sufficient solubility and chirality induced by the rigid curvature. At the presentation, we will also report on the photophysical properties and photoelectric conversion characteristics.

Keywords : Perylene Diimides; Solubility; Curved Structure; Sulfur-Substitution; Cyclization Reaction

周辺への七員環構造の導入による分子の湾曲化は、ペリレンジイミド (PDI) の溶解性の向上に有効である。先行研究においてオキセピン縮環構造を有する PDI 誘導体 **1** を開発したところ、溶解性の向上に加えて分子間相互作用や光電変換効率の向上が確認された。この成果は湾曲構造の導入が PDI 誘導体の性能向上に与える有用性を示すものである。

本研究では、この誘導体 **1** を基盤とし、さらに分子曲面の湾曲を増大させる目的で酸素原子を硫黄原子で置換したベンゾチエピン縮環構造を有する PDI 誘導体 **2a–2c** を新たに開発した。**2a–2c** の合成にはアミン前駆体から対応するジアゾニウム塩を経由した環形成反応を採用し、速度論的に有利な五員環体 **3** が競合して副生するなか、反応条件の最適化により **2a–2c** を収率 21–27% で得ることに成功した。また、温度可変 NMR およびキラル HPLC 分析の結果から、**2a–2c** は室温においてキラル反転が抑制され、剛直な湾曲構造に由来するキラリティを有することが明らかとなった。当日は **2a–2c** の光物理的特性および光電変換特性についても併せて報告する。



1) K. Fujimoto, S. Izawa, A. Takahashi, T. Inuzuka, K. Sanada, M. Sakamoto, Y. Nakayama, M. Hiramoto, M. Takahashi, *Chem. Asian J.*, **2021**, 16, 690–695.

環状インドール四量体の合成と酸化還元特性及び反芳香族性の評価

(静岡大工¹⁾) ○廣瀬 瞭¹・藤本 圭佑¹・高橋 雅樹¹

Synthesis of Cyclic Tetraindole and Evaluation of Its Redox Activity and Antiaromaticity
(¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) ○Ryo Hirose,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Masaki Takahashi¹

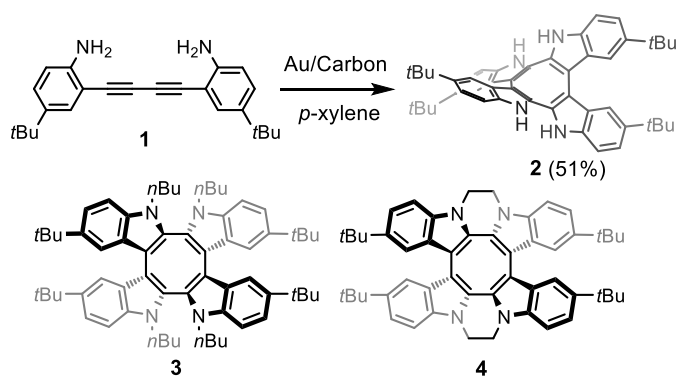
Cyclooctatetraene (COT), a representative $4n\pi$ electronic system, exhibits weak antiaromaticity due to boat-like distortion. However, its antiaromaticity increases as the planarity of the COT ring improves. Therefore, structural control of COT derivatives is useful for developing functional materials with unique properties derived from antiaromaticity.

In this study, we developed a cyclic tetraindole **2** containing a central COT ring through the multiple cyclization of alkynylaniline derivative **1**. Furthermore, *N*-alkylation successfully led to the synthesis of derivative **3** with a more extent of distortion, and derivative **4** with an enhanced planarity. These compounds exhibited significantly different degrees of planarity, with the dihedral angles between adjacent indole units ranging from 36° to 62°. Furthermore, spectroscopic and electrochemical analyses revealed that properties arising from antiaromaticity became more pronounced with improved planarity.

Keywords : Indole; Cyclooctatetraene; Redox Activity; Antiaromaticity; Cyclization

代表的な $4n\pi$ 電子系であるシクロオクタテトラエン(COT)は舟形ひずみに起因した弱い反芳香族性を示す一方で、平面性の向上とともに COT 環の反芳香族性は増大する¹⁾。そのため、COT 誘導体の構造制御は反芳香族性に由来する特異的な電子的特性および酸化還元特性を有する機能性材料の開発に有用である。

本研究では、金/活性炭触媒を用いたアルキニルアニリン誘導体 **1** の多重環化反応により、中央に COT 環を有するインドール四量体 **2** を開発した。また、*N*-アルキル化反応により、立体障害によりひずみが増大した誘導体 **3** および構造固定により平面性が向上した誘導体 **4** の合成に成功した。これらの化合物の平面性を隣り合うインドール間の二面角で評価したところ、36-62° の範囲で大きく変化することがわかった。さらに、各種分光測定および電気化学測定の結果、平面性の向上とともに反芳香族性に由来する性質が強く現れることが明らかとなった。



1) T. Nishinaga, et al., *Symmetry*, **2010**, 2, 76-97.

青色 UC-OLED の高効率化を指向したベンゼントリイミドの開発

(静岡大工¹・東京科学大フロンティア研²) ○山本 拓弥¹・藤本 圭佑¹・岩崎 洋斗²・伊澤 誠一郎²・高橋 雅樹¹

Development of Benzene Triimides Aimed at Enhancing the Efficiency of Blue Upconversion Organic Light-Emitting Diodes (¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*, ²*Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo*) ○Takuya Yamamoto,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Hiroto Iwasaki,² Seiichiro Izawa,² Masaki Takahashi¹

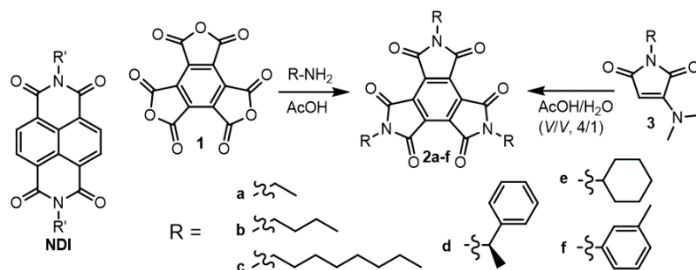
The upconversion organic light-emitting diode (UC-OLED) is a promising next-generation OLED that operates at ultra-low voltages, offering energy efficiency and durability. Previous studies using naphthalene diimide (NDI) as an acceptor showed efficient blue emission, but further improvement in acceptor materials is needed for practical use.

This study developed benzene triimide (BTI) derivatives **2a-2f** as imide-based acceptors with electron-accepting properties comparable to NDI but differing in molecular symmetry and excitation energy. Compounds **2a-2e** with alkyl groups were synthesized via the imidization of mellitic trianhydride **1**, and compound **2f** with aryl groups via the trimerization of maleimide **3**. These BTI derivatives exhibited diverse intermolecular interactions and controlled LUMO levels between -3.65 and -3.85 eV. The OLED device with **2a**, **2b**, and **2d** showed the blue UC emission at low voltages.

Keywords : Organic Light-Emitting Diode; Upconversion; Charge Transfer State; Electron-Accepting Materials; Imide Groups

アップコンバージョン有機 EL (UC-OLED) は超低電圧で駆動する省エネルギーかつ高耐久な次世代の有機 EL として期待される。先行研究において、ナフタレンジイミド (NDI) をアクセプターに用いた素子が高効率な青色発光を示した一方で、実用化に向けたさらなる高効率化を目指したアクセプター材料の開発が望まれる¹⁾。

本研究では、NDI と同等の電子受容性を有しかつ、分子対称性や励起エネルギー準位の異なるイミド系アクセプターとしてベンゼントリイミド (BTI) 誘導体 **2a-2f** の開発を行った。アルキル基を有する **2a-2e** は無水メリト酸 **1** のイミド化反応により得られ、アリール基を有する **2f** はマレイミド **3** の三量化反応により得ることができた。これら一連の BTI は置換基の形状によって様々な分子間相互作用を示すことに加え、 -3.65 から -3.85 eV の範囲で LUMO 準位が制御されることが明らかとなった。これらの化合物のデバイス評価を行ったところ、**2a**, **2b**, **2d** を用いた素子において低電圧からの発光が観測された。



1) S. Izawa, et al., *Nature Communications*, **2023**, *14*, 5494.

光温熱効果を示す近赤外 aza-BODIPY 類縁体の合成

(九大院工¹・都立大院理²) ○谷ノ口 祐弥¹・田中 佑磨¹・石田 真敏²・清水 宗治¹
 Synthesis of NIR aza-BODIPY analogues exhibiting photothermal effects (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Yuya Taninokuchi,¹ Yuma Tanaka,¹ Masatoshi Ishida,² Soji Shimizu¹

To realize theranostics, which enables cancer diagnosis and therapy, photoacoustic imaging and photothermal therapy have been intensively investigated. Recently, we have used lactam dyes as a basic skeleton to create novel near-infrared (NIR) chromophores and reported the synthesis of a series of aza-borondipyrromethene (aza-BODIPY) analogues by a Schiff base forming reaction.¹ In this study, we attempted the synthesis of novel aza-BODIPY analogues based on our synthetic method using N-Pechmann dye and other π -extended lactams. Among novel aza-BODIPY derivatives, NPAB55 shows NIR absorption at 870 nm. Owing to the nonradiative decay enhanced by the cross-conjugated system, the PEG-PLGA nanoparticles of NPAB55 exhibit prominent photothermal effects. In this presentation, we will present the synthesis and properties of the NIR aza-BODIPY analogues.

Keywords : aza-BODIPY; Photoacoustic Imaging; Photothermal Therapy; Nanoparticle

近年、癌診断と治療を両立するセラノスティクスの実現を指向して、光音響イメージングと光温熱療法が精力的に研究されている。我々は可視領域に強い吸収を示すラクタム色素分子が新規近赤外色素分子創出の母骨格となり得ることを期待して、種々のラクタムとアザアリールアミンとの四塩化チタンを用いた Schiff 塩基形成反応により、一連の aza-BODIPY 類縁体を合成している¹⁾。本研究では、N-Pechmann 色素などの拡張した π 共役系を有するラクタムに用いた aza-BODIPY 類縁体の合成を行った。合成した新規分子のうち、NPAB55 は 870 nm 付近に強い近赤外吸収を示した。また、交差共役系に起因する非輻射失活の影響で、NPAB55 の PEG-PLGA ナノ粒子は高い光温熱効果を示した。本発表では、近赤外 aza-BODIPY 類縁体の合成と物性について発表する。

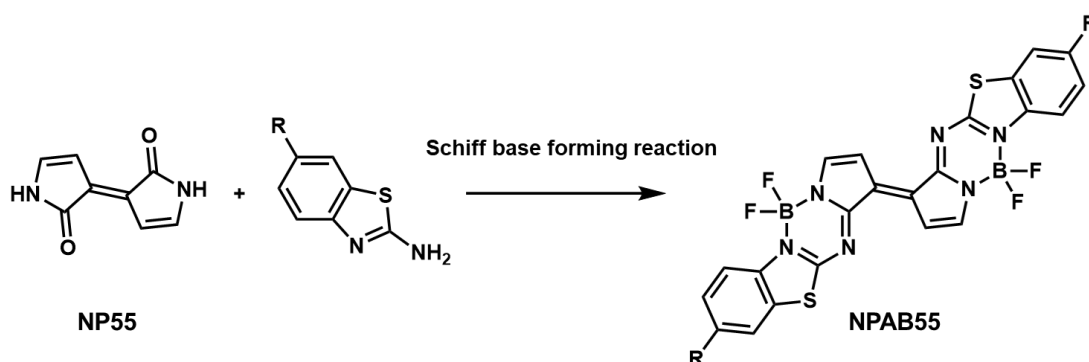


Fig. Synthesis of NPAB55.

1) S. Shimizu, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 8722.

チオアルキル基を有するチエノアザコロネン骨格を含有した非フラーレンアクセプター

(兵庫県大工¹・兵庫県大院工²) ○原 稜悟¹・鈴木 航²・梅山有和²

Non-Fullerene Acceptors Containing Thienoazacoronene Unit with Thioalkyl Side Chains
(¹School of Engineering, University of Hyogo, ²Graduate School of Engineering, University of Hyogo) ○Ryogo Hara¹, Wataru Suzuki², Tomokazu Umeyama²

Recently, we developed an acceptor-donor-acceptor (A-D-A) type non-fullerene acceptor (NFA), TACIC-OR, which contains thienoazacoronene (TAC) unit with alkoxy chains as D core. Intriguingly, singlet exciton lifetime of TACIC-OR film (1.59 ns) was found to be significantly longer than that in solution (220 ps). In this study, we synthesized a novel TAC-based NFA, TACIC-SR, which incorporates thioalkyl groups as the side chains instead of the alkoxy chains in TACIC-OR, to investigate the effect of side chain modification on the photophysical and photovoltaic properties of TACICs. The absorption and fluorescence maxima of the TACIC-SR film were observed at 707 and 780 nm, respectively, showing slight blue shifts compared to those of the TACIC-OR film (718 and 782 nm, respectively). Furthermore, the optical bandgaps estimated from the intersections of the absorption and photoluminescence spectra were 1.70 eV for the TACIC-SR film and 1.66 eV for the TACIC-OR film.

Keywords : Non fullerene Acceptor; Thienoazacoronene; Thioalkyl; Organic Photovoltaics; Side Chain Effect

当研究室ではこれまでに、アルコキシ基を有するチエノアザコロネンを含有した非フラーレンアクセプターTACIC-OR (Fig. 1a) を合成し、その一重項励起子寿命が溶液 (220 ps) よりも薄膜 (1.59 ns) で長くなるという特異な光物性を見出している¹⁾。本研究では、アルコキシ基をチオアルキル基に変換した TACIC-SR (Fig. 1a) の合成を、TACIC-OR と同様な合成経路で行い、TACIC の置換基効果を検討した。TACIC-SR 薄膜の吸収および発光スペクトルを、TACIC-OR のものとあわせて Figure 1b に示す。TACIC-SR の吸収および発光の極大波長は、それぞれ 707 および 780 nm であり、TACIC-OR (718 nm および 782 nm) と比較してわずかに短波長シフトしていた。また、吸収と発光スペクトルの交点から求められる光学ギャップは、TACIC-SR (1.70 eV) が TACIC-OR (1.66 eV) よりもわずかに大きくなっていた。

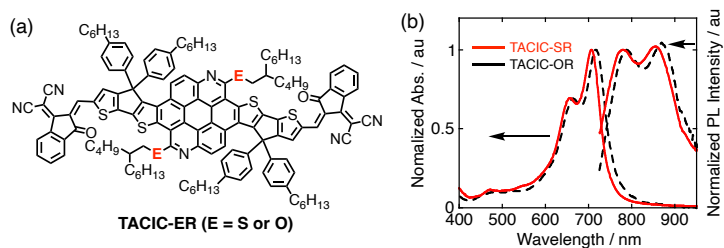


Fig. 1 (a) Structures of TACIC-ER (E = S or O). (b) Normalized absorption and photoluminescence spectra of TACIC-ER films.

1) Umeyama, T et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 3250.

ナフトキノンの縮環した 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の固体中での分子配列とその光物性

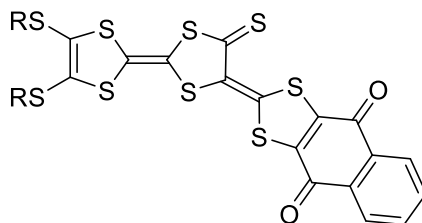
(静岡大工¹・静岡大院総合科学研究科²・阪大産研³) ○植田 一正^{1,2}・茂泉 圭亮¹・小林 収²・嵩原 綱吉³・鈴木 健之³

Solid State Molecular Arrangements and Optical Properties of Naphthoquinone Fused 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives (¹*Faculty of Engineering, ²Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, ³SANKEN Osaka University*) ○Kazumasa Ueda^{1,2}, Keisuke Shigeizumi¹, Shu Kobayashi², Tsunayoshi Takehara³, Takeyuki Suzuki³

Tuning of solid-state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. We have synthesized methyl phthalate and phthalonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives and investigated their optical properties. Recently we succeeded in molecular structure analyses of the naphthoquinone fused derivatives (**1a** – **1c**) and examined their molecular arrangements in solid state and the optical properties. All compounds have a longest maximum absorption wavelength around 1250 nm in solid state. The normalized absorbance of **1b** around 1250 nm is largest among three derivatives. Single crystal X-ray structure analyses of **1a**, **1b** and **1c** reveal that **1b** molecules stack with inversion symmetry but others stack with translational symmetry.

Keywords : Functional Dyes; Molecular Arrangement; Optical Properties

酸化還元能を有する分子の希薄溶液中および固体状態での色調制御法の確立は、機能性色素の光吸収材料への応用の際の重要な要素技術の一つである。これまでに、フタル酸ジメチルやフタルロニトリルの縮環した表題のπ共役骨格の誘導体の末端のアルキル基の長さを変えることによる、固体の光吸収を検討してきた。今回、ナフトキノンの縮環した誘導体 (**1a** – **1c**) の分子配列と光物性の検討を行った。固体の吸収スペクトルでは、1250 nm 付近に最長の極大吸収波長があり、**1b** の吸光度が最も大きいことが明らかとなった。X 線単結晶構造解析より、**1b** は並進対称性を保ちながら積層しているのに対し、**1a** と **1c** は反転対称性を保ちながら積層していることが明らかとなった。



1a: R = CH₃(CH₂)₂, **1b**: R = CH₃(CH₂)₃, **1c**: R = CH₃(CH₂)₄

高歪みかご形骨格を有する新規 SOMO–HOMO 逆転ラジカルカチオンの観測

(阪公大院工¹・阪公大工²・阪公大 RIMED³・阪公大院理⁴) ○和田 佳成太¹・中谷 健人²・大垣 拓也^{1,3}・松井 康哲^{1,3}・麻田 俊雄^{3,4}・池田 浩^{1,3}

Observation of a Novel SOMO–HOMO Inversion Radical Cation with a Highly Strained Cage Framework (¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ²Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ³RIMED, Osaka Metro. Univ., ⁴Grad. Sch. of Sci., Osaka Metro. Univ.) ○Kanata Wada,¹ Kento Nakaya,² Takuya Ogaki,^{1,3} Yasunori Matsui,^{1,3} Toshio Asada,^{3,4} Hiroshi Ikeda^{1,3}

Radicals with the lower SOMO level than the HOMO are called SOMO–HOMO inversion (SHI) radicals. Most of the reported examples involve heteroatoms or extended π -conjugation to raise the HOMO and HOMO–1 levels. Therefore, new molecules are needed to gain further insights into SHI. The rise of the HOMOs level of a molecule can also be achieved by adoption of a strained framework. In this work, we focused on radical cation **C-1**^{•+} that can be generated from a highly strained cage compound **C-1**. DFT calculations suggested that **C-1**^{•+} is one of the SHI radicals. Radical cation **C-1**^{•+} was generated by photoinduced electron-transfer reaction of **C-1** and detected by laser flash photolysis ($\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}} = 518 \text{ nm}$, $\tau_{1/2} = 5.2 \mu\text{s}$). Interestingly, although a constitutional isomer **P-1**^{•+} showed similar $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}}$ and $\tau_{1/2}$ to **C-1**^{•+}, it was not suggested to be a SHI radical. In the presentation, we will also give details of the results of the EPR study and the substituent effects on the properties of **C-1**^{•+}.

Keywords : Density Functional Theory Calculation; Strain Energy; Cage Compound; Laser Flash Photolysis; Photoinduced Electron Transfer

SOMO が HOMO よりも低い準位をもつラジカル種は SOMO–HOMO 逆転 (SHI) ラジカルとして知られる。過去の例¹では HOMO や HOMO–1 準位の上昇のためにヘテロ原子や拡張 π 共役が含まれる系が多く、SHI のさらなる理解には新たな分子による研究が求められている。

本研究では HOMO 準位などの上昇は高歪み骨格の採用でも達成できると考え、高歪みかご形化合物 **C-1** から発生するラジカルカチオン **C-1**^{•+} に注目した²。密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果、**C-1**^{•+} は SHI 型であることが示唆された (図 1)。実際に、**C-1**^{•+} は **C-1** の光誘起電子移動反応条件で発生でき、レーザーフラッシュフォトリスによりその過渡吸収を観測した (図 2。吸収極大: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}} = 518 \text{ nm}$, 半減期: $\tau_{1/2} = 5.2 \mu\text{s}$)。興味深いことに、**C-1**^{•+} の構造異性体である **P-1**^{•+} は DFT 計算から非 SHI 型と示唆されたが、**C-1**^{•+} と類似の $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}}$ や $\tau_{1/2}$ を示した。発表では、**C-1**^{•+} の過渡 EPR による観測や、置換基効果の検討結果についても言及する。

1. Kasemthaveechok, S.; Favereau, L. *et al. Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9833–9847.

2. 日本化学会第 105 春季年会(2025), 口頭発表, 中谷・和田・大垣・松井・麻田・池田。

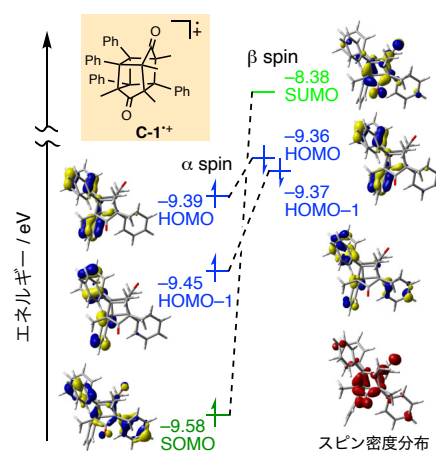


図1. ラジカルカチオン **C-1**^{•+} の分子軌道とスピン密度分布 (UB3LYP-D3/6-31G(d)) .

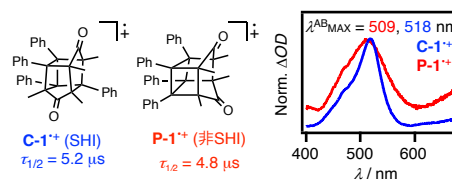


図2. ラジカルカチオン **C-1**^{•+} と **P-1**^{•+} の過渡吸収スペクトル (CH_2Cl_2 中) .

トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルへのリセン架橋二量体の電子スピン物性

(愛工大工) ○村田 剛志・高塚 海翔・佐治 栄悟・堀 魁人・森田 靖

Electronic-spin structure and physical properties of a helicene-linked dimer of trioxotriangulene neutral radical (*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*)

○Tsuyoshi Murata, Kaito Takatsuka, Eigo Saji, Kaito Hori, Yasushi Morita

Trioxotriangulene (**TOT**), a polycyclic organic neutral π -radical, possesses an electronic spin delocalizing around the C_3 symmetric 25π -system, and is highly stable under air even without steric protection.¹⁾ Focusing on multi-stage redox ability and the diversity in the chemical modification, we explored various unconventional physical properties and functions of **TOT** derivatives.²⁾ Furthermore, the **TOT** neutral radical exhibits a strong interaction between delocalized electronic-spins through π -stacking³⁾ and π -bonds⁴⁾. In this study, we have designed and synthesized **TOT** dimers linked through [6]helicene, and the intramolecular spin-spin interaction of the diradical was elucidated by temperature-variable ESR and electronic spectra. **Keywords** : Trioxotriangulene; Neutral radical; Spin-spin Interaction; Helicene

縮合多環構造を持つ有機中性 π ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン(**TOT**)は、三回対称性の π 共役系全体に電子スピンの非局在化し、立体保護がなくても大気下溶液中で高い安定性を示す(図1)¹⁾。当研究グループでは、**TOT**の多段階酸化還元能や分子骨格周辺に様々な置換基を導入できる化学修飾の自由度の高さに着目して様々な特異な物性や機能を明らかにしてきた²⁾。さらに、**TOT**同士を π 積層³⁾あるいは π 結合⁴⁾を介して連結することで、非局在化した電子スピン同士を強く相互作用させることができる。本研究では、らせん構造をもつ π 共役骨格である[6]ヘリセンを介して**TOT**を連結した二量体を設計・合成した(図2)。温度可変 ESR や電子スペクトルから中性ジラジカル種の分子内のスピン間相互作用を明らかにしたので報告する。

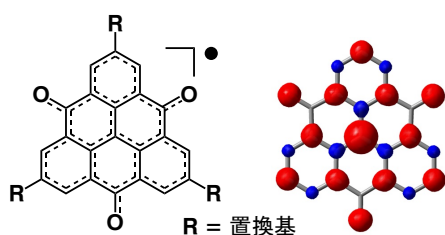


図1. トリオキソトリアンギュレン(**TOT**)の分子構造と電子スピン密度分布
R = 置換基

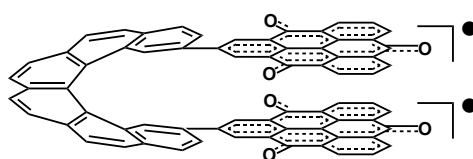


図2. [6]ヘリセン架橋**TOT**二量体の分子構造

- 1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 922
- 2) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 947; T. Murata, K. Furukawa, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, 2, 46; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 95 他
- 3) Y. Ikabata, T. Murata, Y. Morita, H. Nakai, et al. *npj Quantum Mater.* **2017**, 2, 27; T. Murata, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 47.
- 4) T. Murata, Y. Morita, et. al. *ChemPlusChem* **2019**, 84, 680; T. Murata, Y. Morita, et. al. *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae030.

スルースペース相互作用を有する一重項ジラジカル合成検討

(阪大院理) ○岸本昌也・西内智彦・久保孝史

Synthetic study of singlet diradical with through-space interaction

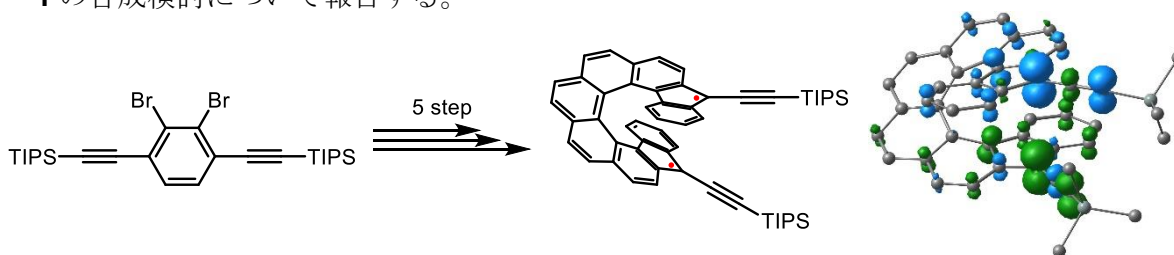
(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,) ○Masaya

Kishimoto, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

Organic singlet diradical species have unique electronic states due to the interaction between two unpaired electrons, and their physical properties have attracted significant interests. In previous studies, singlet diradicals with unpaired electrons interacting through π -bonds have been primarily synthesized, and their physical properties have been clarified. However, singlet diradicals with through-space interaction have been rarely synthesized. In this study, we designed a diradical species **1**, utilizing a helicene skeleton, which the spin centers of the fluorenyl radicals are positioned in a vertical alignment. In this presentation, the synthetic studies of diradical **1** will be reported.

Keywords : singlet diradical, through-space interaction, fluorenyl radical

有機一重項ジラジカル種は2つの不対電子が相互作用するため、特異な電子状態を有しており、その物性に興味を持たれている。これまでの研究において、不対電子が π 結合を介して相互作用する有機一重項ジラジカルが主に合成され、物性が明らかになった一方で、不対電子が空間を介して相互作用するスルースペース型の有機一重項ジラジカルは合成された例が少ない。本研究では、ヘリセン骨格を利用して、フルオレニルラジカルのスピン中心が上下に位置するような一重項ジラジカル種**1**を設計した。発表では**1**の合成検討について報告する。

図1. 合成スキームと設計した一重項ジラジカル**1**図2. **1**のスピン密度

一次元鎖を目指した一重項ジラジカル種の合成検討

(阪大理¹・阪大院理²) 坂井春樹¹・久保孝史²

Synthetic study of singlet diradical species for one-dimensional chain

○Haruki Sakai¹, Takashi Kubo² (¹School of Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka University)

When radical species are aligned in one dimension and equally stacked, they form half-filled bands and can behave like metals. In this study, we tried to synthesize singlet diradical species **1** with two phenalenyl moieties in the molecule and to evaluate their physical properties. We think that compound **1** will form straight one-dimensional chain due to the interaction of two phenalenyl moieties and that of fluorine-hydrogen. The expected properties include electrical conductivity due to the formation of one-dimensional chains and superconductivity due to hole-doping into a stacked spin ladder structure. We report the crystal structure of **2** and the synthetic study of compound **1**.

Keywords : one dimensional chain, singlet diradical, phenalenyl

ラジカル種が一次元かつ、等間隔に並ぶと半充填バンドが形成され、金属と同様にふるまうことができる。本研究では分子内に 2 つのフェナレニルとペンタフルオロフェニル基を持つ一重項ジラジカル種 **1** の合成、並びに物性の評価を目的としている。化合物 **1** はフェナレニルラジカル同士での相互作用、ならびにペンタフルオロフェニル基の F 原子とフェナレニルの H 原子での相互作用により、ズレのない一次元鎖を形成すると予想している。また、期待している物性として、一次元鎖の形成による電気伝導性、また積層してできたスピンのラダー構造へのホールドーピングによる超伝導があげられる。今回、市販のアセナフテンに 4 段階の反応をかけて得られた化合物 **2** の結晶構造、並びに化合物 **1** の合成検討について報告する。

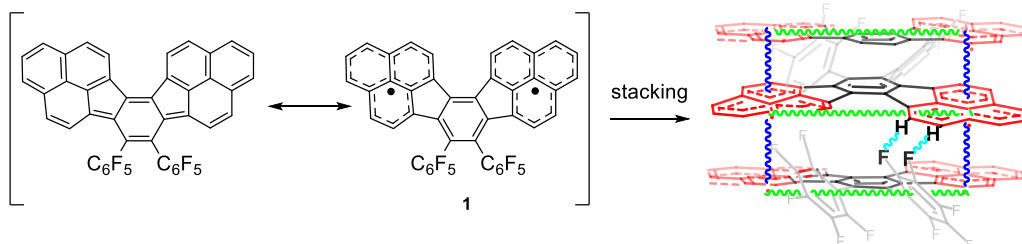


図 1. 化合物 **1** の積層状態と相互作用 (波線)

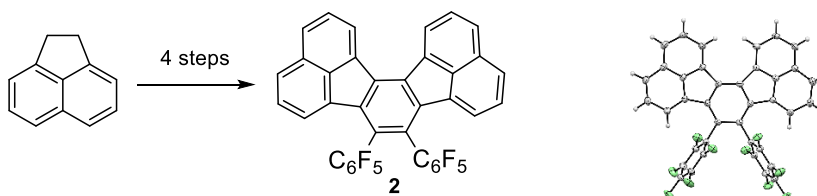


図 2. 化合物 **2** の構造式と ORTEP 図

窒素またはホウ素をスピロ中心とするスピロジラジカル種の合成

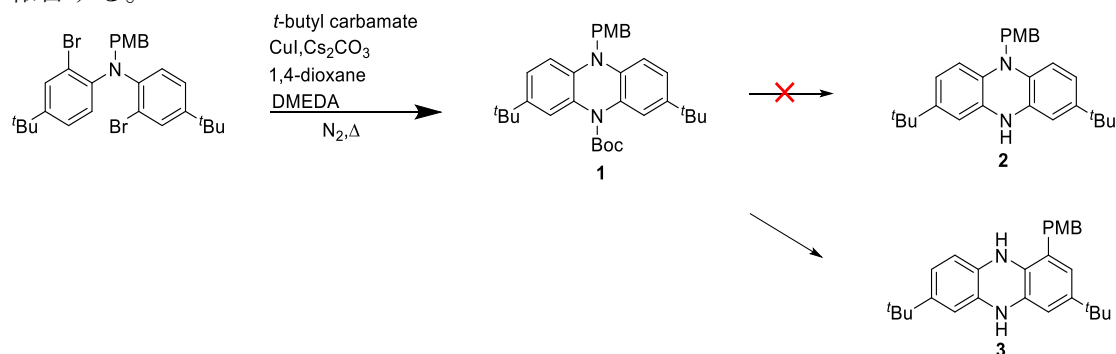
(東理大) ○長井優樹・金友拓哉・榎本真哉

Synthesis of Nitrogen- or Boron-centered Spirobiacridine-based Diradical Species (*Tokyo University of Science*) ○Yuki Nagai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

Spirobiacridine-based diradicals, in which two acridine skeletons are orthogonal to each other, exhibit triplet ground state due to their molecular symmetry. Recently, we reported the C-, Si-, and Ge-centered spirodiradicals.^{1,2} In this study, we focused on novel N- or B-centered spirodiradicals and investigated the relation between the intramolecular spin-spin distance and the exchange coupling influenced by difference in the atomic radii ($N < C < B$). To obtain the N-centered spirodiradical, we have attempted to synthesis through the phenazine-based structure (Scheme 1). The Cu-catalyzed cross-coupling reaction afforded 5,10-dihydrophenazine (**1**) in 22% yield. This compound contains two different protecting groups: *p*-methoxybenzyl (PMB) and *t*-butoxycarbonyl (Boc) groups. Subsequent deprotection with trifluoroacetic acid (TFA) afforded **3**, in which the PMB group was rearranged to the β -position. To suppress this rearrangement, we explored alternative protecting groups, replacing PMB with benzyl (Bn) and other groups. This presentation will discuss the mechanism of the rearrangement reaction and the results of substituting different protecting groups.

Keywords : Organic Radical; Molecular Magnetism

スピロビアカリジンは2つのアカリジン環が1つの原子を介して直交した分子構造を示す。各環に不対電子を有するとき、分子の対称性により、基底3重項ジラジカルとなる。これまでスピロ中心にC、Si、Geと同族の元素を用いて研究を行ってきた。^{1,2} 本研究では、新たにC原子と同周期のNおよびB原子をスピロ中心に持つスピロジラジカル種の合成を検討した。スピロ中心の原子半径の違い ($N < C < B$) がスピン間距離や分子内磁氣的相互作用に与える影響について調査する。N中心体の合成ではフェナジンを介す合成経路を検討した (Scheme 1)。Cu触媒を用いたカップリング反応より、異なる2つの保護基を持つ化合物**1**を合成した (収率22%)。化合物**1**に対して酸処理 (TFA) を行うことで、Boc基のみが外れた脱保護体**2**の合成を目指した。反応よりBoc基は外れる一方、PMB基が β 位に転位した化合物**3**が主生成物として得られた。この転位反応を抑制するため、PMB基からBn基など異なる保護基に変更してScheme 1と同様の合成を試みており、本発表ではそれらの結果について考察と共に報告する。



Scheme 1. Synthetic approach of **2**.

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

超分子積層を志向したお椀型構造を有する C_3 対称トリラジカル分子の合成検討

(¹京大院工,²京大福井セ) ○高井 隼人¹・清水 大貴¹・松田 建児^{1,2}

Synthetic studies of a Blatter-based triradical with C_3 symmetric bowl-shaped structure (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²FIFC, Kyoto University)

Hayato Takai,¹ Daiki Shimizu,¹ Kenji Matsuda^{1,2}

Recently, we discovered that through-space conjugating di- and tri-radicals exhibit spin-state-dependent photophysical properties.^[1,2] In this study, we focus on triquinacene as a through-space linker unit, and designed triradical **1** shown in Figure 1a. Compound **1** is predicted to adopt a C_3 -symmetric chiral bowl-shaped structure (Figure 1b). In addition to the spin-dependent optical properties, we aim to explore the chiroptical properties, supramolecular assembly, and host-guest chemistry of **1**. In this presentation, we will report the synthesis of **1**.
Keywords: *Triquinacene Triradical, stable radical, Supramolecular assembly, Photophysical properties*

最近我々はトリプチセンによる架橋によって空間的に相互作用したジラジカルおよびトリラジカルがスピン状態に大きく依存した吸収スペクトルを示すことを見出した。^[1,2] 本研究では空間的な相互作用ユニットとしておわん型構造を有するトリキナセンに着目し、Figure 1a に示す化合物 **1** を設計した。トリラジカル **1** は C_3 対称のキラルな構造をとることが予測されており (Figure 1 b)、先行研究と同様にスピン状態依存的なスペクトル特性に加えて、キラル光学特性やトリキナセン誘導体に特徴的なカラム状の積層構造の形成、ゲスト分子の包接挙動などについても興味をもたれる。本発表では、この化合物 **1** の合成について報告する。

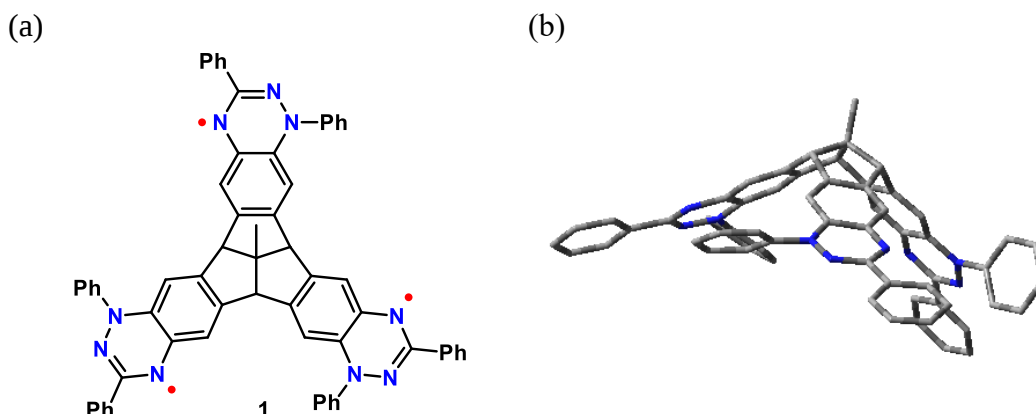


Figure 1. (a) Canonical structure and (b) energy-minimized geometry (UB3LYP/6-311G*) of **1**.

[1] D. Shimizu, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10*, 890.

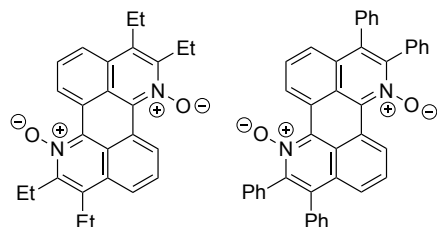
[2] T. Aoki, D. Shimizu, K. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *64*, e202418655.

含窒素 PAH の *N*-オキシド化と蛍光特性および親水性の調査(阪大理化¹・京大理化²)○大島 沙名絵¹・高橋 隼人^{1,2}・須賀 健介^{1,2}・齊藤 尚平¹*N*-Oxidation of N-doped PAHs: Studies on the fluorescence properties and hydrophilicity(¹Osaka University, ²Kyoto University) ○Sanae Oshima,¹ Hayato Takahashi,^{1,2} Kensuke Suga,^{1,2} Shohei Saito¹

Many types of fluorescent molecules soluble in organic solvents have been reported with a variety of molecular skeletons. However, the fluorescence is often quenched in water or the fluorescence band becomes broadened, even when water solubility is gained by introducing hydrophilic substituents to these skeletons. Therefore, the molecular skeletons of practical water-soluble fluorescent probes, such as rhodamine and BODIPY, lack diversity in the primary backbone structure. In this study, we hypothesized that the key to the molecular design of water-soluble fluorescent probes would be the delocalization of charge to π -conjugated skeletons. To verify this hypothesis, we investigated how the charge distribution, molecular orbitals, fluorescence properties and hydrophilicity are altered by *N*-oxidation of fluorescent nitrogen-containing PAHs such as 1,7-diazaperylene.

Keywords: Fluorescence; *N*-oxidation; Hydrophilicity; Charge distribution; *N*-doped PAHs

有機溶媒に可溶な蛍光分子は様々な分子骨格をもつものが数多く報告されているが、それらの骨格に親水性置換基を導入して水溶性を獲得しても、多くの場合は水中で消光したり、蛍光帯がブロード化したりしてしまう。そのため、実用的な水溶性蛍光プローブの分子骨格は、ローダミンや BODIPY など、基礎となる骨格構造の多様性に乏しい。本研究では、水溶性蛍光プローブの分子設計の鍵は、電荷が π 共役部位に非局在化する点にあるのではないかと考え、1,7-diazaperylene^{1),2)}などの発光性含窒素 PAH の *N*-オキシド化を行い、*N*-オキシド化の前後において電荷の分布や分子軌道、蛍光特性、親水性がどのように変化するかを調査した。



1) T. Okamoto, S. Kumagai, *et al*, *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaz0632.

2) Y. Wu, X. Liu, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 15977-15985.

超分子グラフェンの構築を志向した環状の NHC-金属錯体の設計と合成

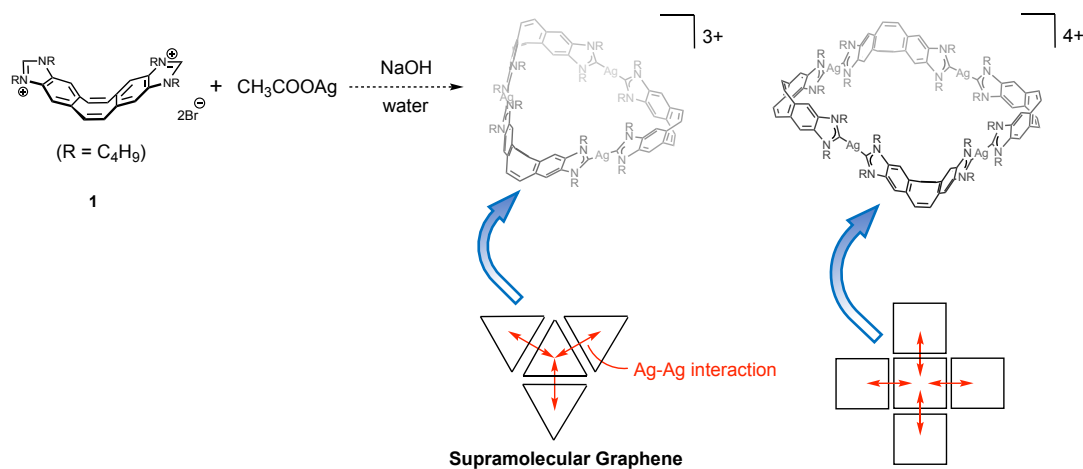
(阪大理化¹・京大理化²) ○川畑 壽輝¹・高橋 隼人^{1,2}・須賀 健介^{1,2}・齊藤 尚平¹
 Design and synthesis of cyclic NHC-metal complex for construction of supramolecular graphene (¹*Osaka University*, ²*Kyoto University*) ○Kazuki Kawahata,¹ Hayato Takahashi,^{1,2} Kensuke Suga,^{1,2} Shohei Saito¹

In recent years, two-dimensional tessellation with macrocyclic molecules has attracted much attention to form supramolecular nanosheets. In particular, the attempts to obtain a specific band structure similar to graphene by 2D molecular assembly have been made, but it has not been achieved. To realize the concept of supramolecular graphene, we designed and attempted the synthesis of a cyclic NHC-metal complex fused with cyclooctatetraene (COT), which would form a 2D nanosheet through metal-metal interaction without steric hindrance.

To obtain NHC-metal complexes, a COT-fused 1,3-dibutylbenzimidazole dimer was treated with a silver salt under aqueous NaOH conditions. Characterization of the products will be discussed.

Keywords : *Macrocyclic molecules; N-Heterocyclic Carbene (NHC); Metal-metal interaction; Two-dimensional tessellation; Nanosheet*

近年、環状分子を集合させてナノシートを形成する研究が注目されている。中でも、平面充填された超分子に強い電子的相互作用をもたせてグラフェンと同様の特異なバンド構造を獲得する試みは従来からあるものの、実現には至っていない。本研究では、環状分子の辺同士が立体障害なく金属間相互作用によってスタッキングする分子として、シクロオクタテトラエン (COT) で縮環した環状の NHC-金属錯体を設計し、合成を試みた。1,3-dibutylbenzimidazole と COT を縮環した水溶性化合物 **1** と銀塩を強塩基性条件で反応させ、ナノシートの構成要素になると期待される大環状 NHC 銀錯体の合成を試みた。



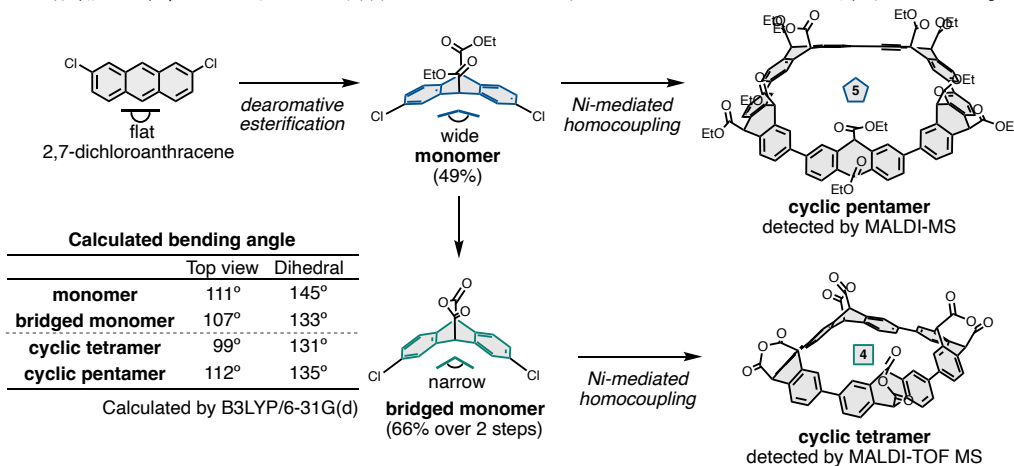
新奇アントラセン環状四量体の合成研究

(名大院理¹・台湾中央研究院²・理研³) ○荒地 祐里¹・井本 大貴¹・八木 亜樹子¹・前川 健久²・伊丹 健一郎³

Synthetic Studies of Novel Cyclic Anthracene Tetramer (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Institute of Chemistry, Academia Sinica*, ³*RIKEN Cluster for Pioneering Research*) ○Yuri Arachi,¹ Daiki Imoto,¹ Akiko Yagi,¹ Takehisa Mackawa,² Kenichiro Itami³

Mackay crystals, first proposed by Mackay and co-workers in 1991, are periodic three-dimensional carbon crystals¹. Due to their porous and distinct architecture with negative Gaussian curvature, these crystals are predicted to exhibit remarkable mechanical strength in addition to unique electronic and magnetic properties. However, the synthesis of Mackay crystals is still elusive, and even the synthesis of their substructures is yet to be achieved. In this study, we aimed to synthesize cyclic anthracene tetramers as the key substructures of Mackay crystals. We found that the desired cyclic tetramer was formed by applying an appropriately designed anthracene derivative to Ni-mediated homocoupling conditions. Moreover, it was revealed that the size of cyclic oligomer was strongly related to the bent angle of monomers. These findings will be significant insights into the synthesis of Mackay crystals.
Keywords : Anthracene; Nanoring; Mackay Crystal

Mackay 結晶は1991年にMackayらが提唱した周期性三次元ナノカーボンである¹。負のガウス曲率をもつ多孔質の特徴的な構造に由来して、優れた機械強度に加え、特異な電子的、磁気的特性を示すことが予測されている。しかしその合成は達成されておらず、未だ部分構造の合成さえも困難である。本研究ではMackay結晶の合成を指向し、その部分構造となる環状アントラセン四量体の合成研究をおこなった。まず、量子化学計算によって適切なアントラセン構造をもつモノマーを設計した。このモノマーにニッケル錯体を作用させたところ、目的の環状四量体が生成することが質量分析により確認された。さらに、使用するモノマーの折れ曲がり角を調節することによって、環状四量体だけでなく五量体も得られることが明らかとなった。この知見はマッカイ結晶の単位ユニットの合成における重要な起点となることが期待される。



1) Mackay, A. L.; Terrones, H. *Nature* **1991**, 352, 762.

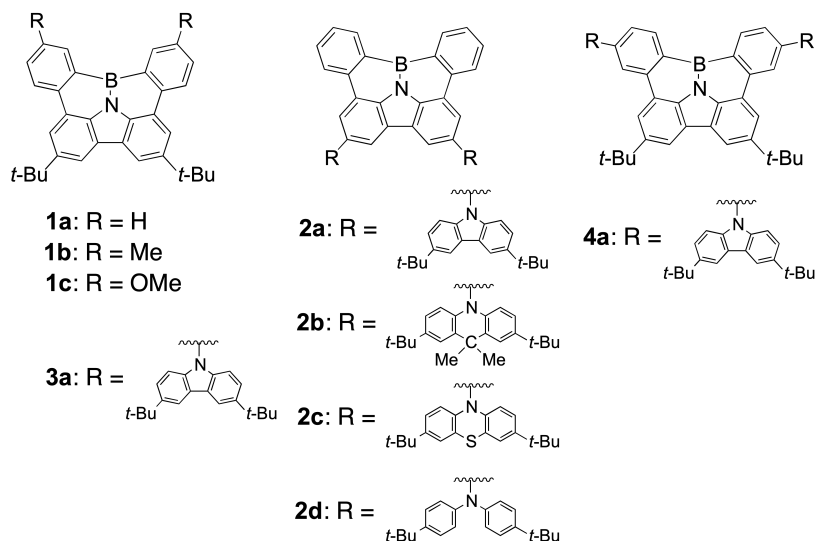
ドナー部位を有するカルバゾールアザボリン誘導体の合成と物性

(群馬大院理工¹・就実大薬²) 前田 真輝¹・○古市 拓也²・中村 洋介¹・山本 浩司²
 Synthesis and Properties of Carbazole-containing Azaborine Derivatives Bearing Donor Moieties (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²Department of Pharmaceutical Sciences, Shujitsu University) Masaki Maeda,¹ ○Takuya Furuichi,² Yosuke Nakamura,¹ Koji Yamamoto²

Recently, we synthesized azaborine derivatives containing carbazole and found that the fluorescence wavelength of the methoxy-substituted one was slightly red-shifted relative to that of the hydrogen-substituted one. In this study, we have synthesized carbazole azaborine derivatives bearing more electron-donating carbazole, dihydroacridine, phenothiazine, and diphenylamine, and the effects of the donor moieties and the substitution position on their properties were clarified.

Keywords : 1,2-Azaborine; Carbazole; Donor Moieties

窒素-ホウ素結合を含む 1,2-ジヒドロ-1,2-アザボリンは, π 共役系分子の新たな構成単位として注目を集めている. このアザボリンを強い蛍光性と高いドナー性を有するカルバゾールと組み合わせることにより, 特異な物性の発現が期待される. 最近, 我々はカルバゾールを含むアザボリン誘導体 **1a–c** を合成し, メトキシ基が置換した **1c** の蛍光波長 λ_{em} は **1a** に比べてやや長波長シフトすることを見出した. 本研究では, **1a** のカルバゾールにカルバゾール, ジヒドロアクリジン, フェノチアジン, ジフェニルアミンが置換した **2a, 2b, 2c, 2d**, さらに, **1a** のベンゼン環にカルバゾールが置換した **3a, 4a** を合成し, ドナーの種類や置換位置が諸物性に及ぼす効果を明らかにした. **2a–4a** の λ_{max} および λ_{em} はいずれも **1a** に比べて長波長シフトし, **2a** で最も大きくシフトした (λ_{max} [nm]; **1a**: 378, **2a**: 399, **3a**: 390, **4a**: 386, λ_{em} [nm]; **1a**: 381, **2a**: 478, **3a**: 448, **4a**: 446). **2a–d** の λ_{max} を比較すると, **2d** が最も長波長側に観測された.



フランまたはチオフェンが縮環したカルバゾールアザボリンの合成と物性

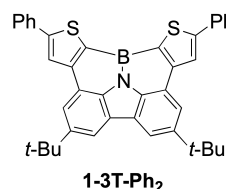
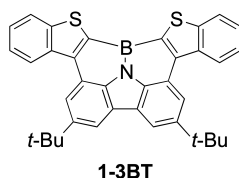
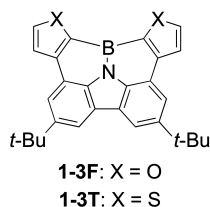
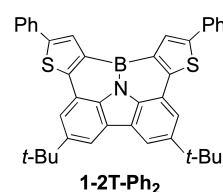
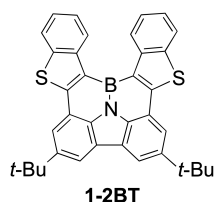
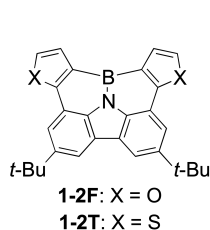
(就実大薬¹) ○西山 裕貴¹・山本 浩司¹

Synthesis and Properties of Furano- and Thieno-Fused Carbazole Azaborine Derivatives
(¹Department of Pharmaceutical Sciences, Shujitsu University) ○Hiroki Nishiyama,¹ Koji Yamamoto¹

Recently, we have successfully synthesized carbazole-containing azaborine derivatives fused with benzene moieties. In this study, a series of carbazole-containing azaborines fused with furans and thiophenes as well as their π -extended derivatives were synthesized to provide a deep understanding of the structural effects of the fused ring moiety, the patterns of the ring fusion, and π -extension, which finely tuned the molecular properties including the solid-state emission.

Keywords : 1,2-Azaborine; Carbazole; Furan; Thiophene

窒素-ホウ素結合を含む 1,2-ジヒドロ-1,2-アザボリンは, π 共役系分子の新たな構成単位として注目を集めている. このアザボリンを強い蛍光性と高いドナー性を有するカルバゾールと組み合わせることにより, 特異な物性の発現が期待される. これまでにカルバゾールを含むアザボリンにベンゼンが縮環した誘導体を合成した. 本研究では, カルバゾールアザボリンにフランまたはチオフェンが縮環した **1-2F**, **1-3F**, **1-2T** および **1-3T** を合成し, 縮環する芳香環およびその縮環様式の違いが諸物性に与える効果を明らかにした. さらに, **1-2T** および **1-3T** のチオフェンにベンゼンが縮環した **1-2BT**, **1-3BT** および置換した **1-2T-Ph₂**, **1-3T-Ph₂** も合成し, 共役系の拡張が諸物性に及ぼす効果も明らかにした.



光学活性な[3.3](3,9)系カルバゾロファンポリマーの合成と性質

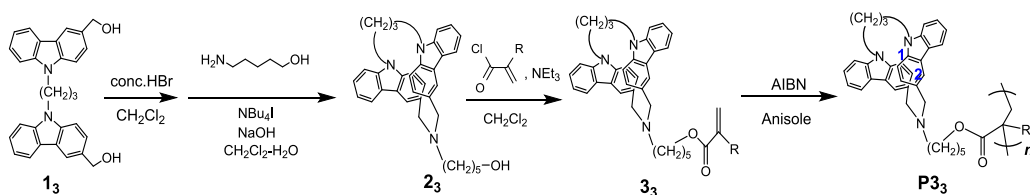
(阪教育大¹・京大化研²・近大理工³) ○水山 和香奈¹・宮本 歩乃誇¹・正木 深雪¹・堀 一繁¹・久保埜 公二¹・黄瀬 雄司²・辻井 敬亘²・前野 綾香²・保田 悠花²・梶 弘典²・今井 喜胤³・谷 敬太¹

Synthesis and Properties of Optically Active [3.3](3,9)Carbazolophane-Based Polymers (¹Osaka-Kyoiku University, ²ICR, Kyoto University, ³Kindai University) ○ Wakana Mizuyama¹, Honoka Miyamoto¹, Miyuki Masaki¹, Kazushige Hori¹, Koji Kubono¹, Yuji Kinose², Yoshinobu Tsujii², Ayaka Maeno², Yuka Yasuda², Hironori Kaji², Yoshitane Imai³, Keita Tani¹

Although poly(*N*-vinylcarbazole) has been known as a photoconductive polymer, hole trapping sites exist in this polymer. We have synthesized carbazolophane-based polymers, which are composed of dimer moiety alone, to develop novel polymers with no trapping site. In this study, we carried out radical polymerization of [3.3](3,9)carbazolophane-acrylate **3₃** (R=H) and obtained **P3₃** (R=H) in good conversion rate. Structure and photophysical properties of **P3₃** (R=H) will be discussed.

Keywords : Radical Polymerization; Carbazole; Cyclophane; Hole Transport; Circularly Polarized Luminescence

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz) はホール輸送材料として利用されてきたが、PVCz 中にはホールのトラップ部位が存在することが指摘されている。当研究室ではこれを改善するために、ホール移動を阻害するトラップサイトが存在しない二量体構造のみから成るカルバゾロファン誘導体のポリマー化を行っている。以前、[3.3]系のメタクリルポリマーである **P3₃** (R=Me) は合成されたものの、環化収率が低いために大量合成は出来ていなかった。最近、[3.3]系より環化収率の高い[3.4]系カルバゾロファンにおいてアクリルエステル体が大量合成に適していることがわかったため、今回、[3.3]系のアクリルエステル体 **3₃** (R=H) のラジカル重合を行った。



[3.4]系における最適ポリマー条件で **3₃** (R=H) のラジカル重合を行ったところ、ポリマー化が進行し、数平均分子量が約 8000 のポリマーが高い転化率(93%)で得られた。精製ポリマーの ¹H NMR において、H1 と H2 が高磁場領域に現れたことから、部分重なり型の構造が保たれていることを確認した。また、**3₃** (R=H) と比べて **P3₃** (R=H) のカルバゾール環水素の化学シフトは約 0.2 ppm 高磁場シフトしていることから側鎖のカルバゾロファン部位がらせん状に積み重なっていることが示唆された。現在、光学活性な **3₃** (R=H) のラジカル重合を検討中であり、この結果についても報告する。

アクリルエステル部位を有する[3.*n*]系カルバゾロファンポリマーの合成と性質

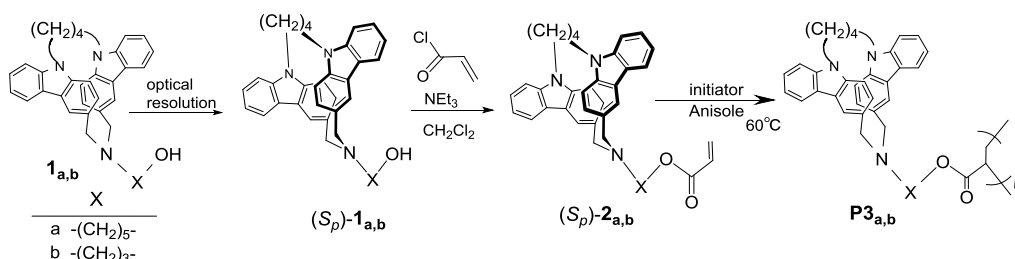
(阪教育大¹・京大化研²・近大理工³) ○竹田 有伽¹・安田 小弥太¹・正木 深雪¹・堀 一繁¹・久保埜 公二¹・黄瀬 雄司²・辻井 敬亘²・前野 綾香²・保田 悠花²・梶 弘典²・今井 喜胤³・谷 敬太¹

Synthesis and Properties of [3.*n*]Carbazolophane Polymers Having Acrylate Group (¹Osaka Kyoiku University, ²Kyoto University, ³Kindai University) ○Yuka Takeda¹, Koyata Yasuda¹, Miyuki Masaki¹, Kazushige Hori¹, Koji Kubono¹, Yuji Kinose², Yoshinobu Tsujii², Ayaka Maeno², Yuka Yasuda², Hironori Kaji², Yoshitane Imai³, Keita Tani¹

Poly(*N*-vinylcarbazole) has been used as a hole transport material, however, dimer site such as excimer formation act as hole trapping site. We have proposed carbazolophane-based polymers, where dimeric structure only exist, are candidate for a novel hole transport material without trapping sites. Although optically active (*S_p*)-**2a** was subjected to radical polymerization at 60°C in anisole, the resulting polymer was racemate **P3a**. In this study, radical polymerization of **2a** at low temperature (50°C, 40°C, 30°C) is examined. It proceeds at 30°C in good conversion rate and radical polymerization of optically active **2a** is under way.

Keywords : Radical Polymerization; Carbazole; Cyclophane; Hole Transport ; Circularly Polarized Luminescence

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)(PVCz)は光電導性を有するため、ホール輸送材料として利用されている。しかしながら、PVCz 中にはホール輸送を阻害するトラップサイトが存在しているので、当研究室ではトラップサイトの存在しない新規のホール輸送材料としてカルバゾロファンを側鎖に持つポリマーを提案してきた。昨年、光学分割した部分重なり型の[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体(*S_p*)-**2a** のアニソール溶液を 60°Cでラジカル重合を行ったところ、ラセミ化したポリマー**P3a** が生成した。そこで今回、ラセミ化を抑えるために、**2a** のラジカル重合を低温 (50°C, 40°C, 30°C) で検討した。いずれの温度でもラジカル重合は進行したが最も低温の 30°Cで条件の最適化を行ったところ、74%まで転化率が向上した。今後、低温下で光学活性な **2a** のラジカル重合を行うとともに、架橋剤としてカルバゾロファンと重合基の間のスペーサー長を短くした **2_b** のラジカル重合についても報告する。



メカノフルオロクロミズム特性を示すカルバゾール連結型ピリジニウム塩

(大阪教育大学) 堀 一繁・○北埜 真珠・谷 敬太

Carbazole-linked Pyridinium salts Exhibiting Mechanofluorochromic Properties
(Osaka- Kyoiku University) Kazushige Hori, ○Shizuku Kitano, Keita Tani

Most light-emitting electrochemical cells (LECs), which are simple components and more flexible than OLEDs, use a mixture of a light-emitting polymer and ionic liquid in the light-emitting layer. The ionic liquid is often an imidazolium salt due to its stability.

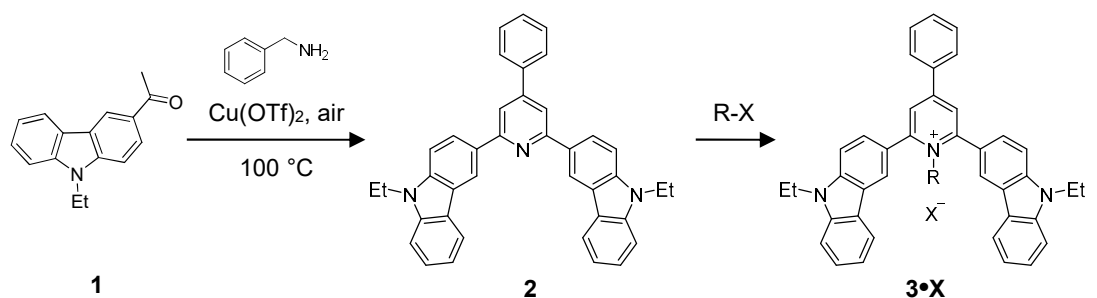
To develop new LEC materials, we synthesized two carbazoles linked imidazolium salt and found that this imidazolium salt exhibits white luminescence.

In this study, we synthesized 2,6-dicarbazoryl pyridinium salts and measured their photophysical properties. The pyridinium salts with PF_6^- exhibit mechanofluorochromic properties, showing yellow-green luminescence in the solid state and red-orange luminescence by grinding.

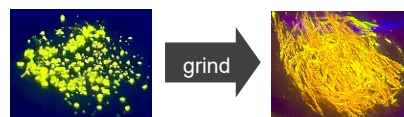
Keywords : Mechanofluorochromism; Pyridinium salts; Carbazole, LEC

有機ELと比べて構造が簡単で柔軟性に富む発光電気化学セル(LEC)の発光層には、発光性高分子と電解質の混合物を使用した例がほとんどで、その電解質に用いられるイオン液体には、安定性の面からイミダゾリウム塩が多く用いられている。

当研究室では、LECを中心とした新たな光機能性材料の開発を目的として、イミダゾリウム塩に2つのカルバゾールが直接連結した分子を合成し、この分子が白色発光を示すことを見出している。



今回我々は、ピリジニウム塩の2,6位にカルバゾールが2つ連結した **3•X** を合成し、光物性の測定を行った。その結果、アニオンに PF_6^- を持つ **3•PF₆** ($\text{R}=\text{Me}$)は固体状態で黄緑色発光、摩砕後に赤橙色発光を示し、MFC 特性を示すことが分かった。



イミドを起点とした縮環反応によるウラジン誘導体の合成

(東洋大理工) ○粕谷 紘生・小田 晋

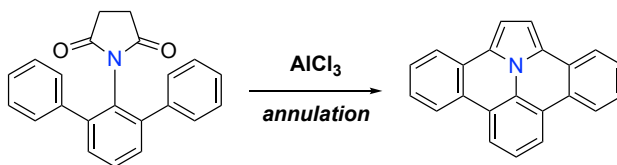
Synthesis of Ullazine Derivatives via Dehydrative Annulation of Imide (*Faculty of Science and Engineering, Toyo University*) ○Koki Kasuya, Susumu Oda

Ullazines are nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds with 16π electrons, which have isoelectronic structure of pyrene. They have attracted significant attention as dye-sensitized solar cells and organic semiconducting materials due to their excellent photophysical properties based on the strong intramolecular charge transfer properties. Recently, synthesis of π -extended ullazine such as dibenzoullazine has been intensively studied, which involved 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylide, photochemical cyclodehydrochlorination and palladium-catalyzed double annulation with benzyne precursor. In this study, we have developed a new synthetic method of π -extended ullazine derivatives through annulation of easily available imide. By using aluminum chloride, imide precursor underwent annulation to provide dibenzoullazine in good yield. The details of optimized reaction conditions and the physical properties of ullazine derivatives will be reported in this presentation.

Keywords : Ullazine; Imide; Annulation

ウラジンは、16 個の π 電子を持ち、ピレンと等電子構造を有する含窒素多環芳香族化合物である。平面 π 共役系でありながら分子内電荷移動特性を持つことから、優れた光学特性を示し、色素増感太陽電池の色素材料や有機半導体材料としての応用が期待されている¹⁾。近年では、ジベンゾウラジンをはじめとする π 拡張ウラジンが注目されている。これらの合成法としては、アゾメチンイリドを用いた 1,3-双極子環化付加反応や脱塩化水素を伴う光環化反応、ベンザイン前駆体を用いた二重環化反応が報告されている²⁾。

本研究では、新たな π 拡張ウラジンの合成法として、容易に調整可能なイミドを起点とした縮環反応を開発した。具体的には、環化前駆体であるイミド化合物に対して、塩化アルミニウムを作用させることで縮環反応を起こし、目的物であるジベンゾウラジンを良好な収率で得ることに成功した。本発表では、反応条件の最適化の詳細および得られたウラジン誘導体の物性について報告する。



1) Cebrián, C. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 11943.

2) (a) Ito, S.; Tokimaru, Y.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 221. (b) Berger, R.; Wagner, M.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 436. (c) Miao, D.; Aumaitre, C.; Morin, J.-F. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 3015. (d) Wang, D.; Liu, Y.; Wang, L.; Cheng, H.; Zhang, Y.; Gao, G. *Chinese Chemical Letters* **2021**, 32, 1407.

双性イオン構造を有するアザピレン誘導体の合成と性質

(阪公大院理) ○西畑 雄人・舘 祥光・小寄 正敏

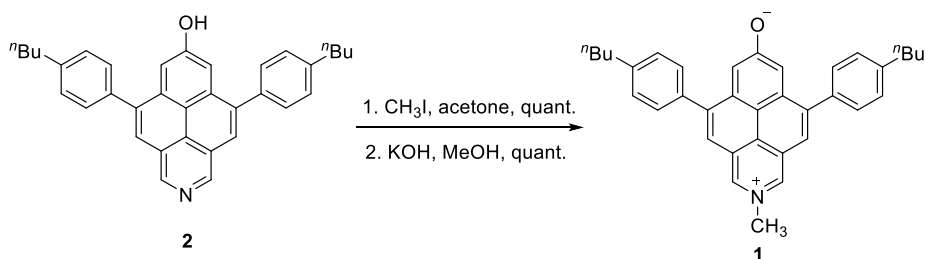
Synthesis and Properties of Azapyrene Derivatives with Pyridinium-Phenolate-Type Zwitterionic Structures (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Yuto Nishihata, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

Pyridinium-Phenolate-Type zwitterions are sensitive to changes in the external environment and undergo dramatic changes in their photophysical properties. Research has focused on derivatives with large dihedral angles between the pyridine and benzene rings. On the other hand, derivatives with a small dihedral angle are expected to exhibit different properties from those of conventional compounds, as the quinoid structure is expected to contribute to the molecular properties. In this study, compound **1** with this zwitterionic structure in the 2-azapyrene skeleton was synthesized and its properties were evaluated. The 7-hydroxy-2-azapyrene derivative **2** was first synthesized by a reported method. After quaternization of the pyridine nitrogen atom of **2**, the resulting compound was quantitatively converted to **1** by treatment with base. Compound **1** showed absorption at a maximum wavelength of 330 nm in MeOH. On the other hand, a CH₂Cl₂ solution of **1** showed absorption at a maximum wavelength of 340 nm, indicating negative solvatochromism. When the MeOH solution of **1** was excited at 300 nm, fluorescence with a maximum wavelength of 420 nm was observed. Fluorescence with a maximum wavelength of 410 nm was observed when a CH₂Cl₂ solution was used for the measurement.

Keywords : azapyrene, zwitterionic compound, solvatochromism, pyridine, fluorescent

ピリジニウム-フェノレート型双性イオン類には外部環境変化に応答して光物理特性が劇的に変化する化合物が知られており、それら化合物の特性は溶媒極性指標などに利用されてきた。これまでピリジン環とベンゼン環の二面角が大きな誘導体を中心に研究が展開されてきた。一方、ピリジン環とベンゼン環の二面角が小さな化合物では、分子特性にキノイド型構造の寄与が期待できるため、従来化合物とは異なった性質が予測される。しかし、そのような誘導体の報告例は少ない。本研究では、この双性イオン構造を 2-アザピレン骨格に導入した化合物 **1** を合成し、その性質を調べた。

Scheme 1



九環性バッキーボウルの新規液相合成

(龍大院理工) 吉田 匠完・○池永 拓実・岩澤 哲郎

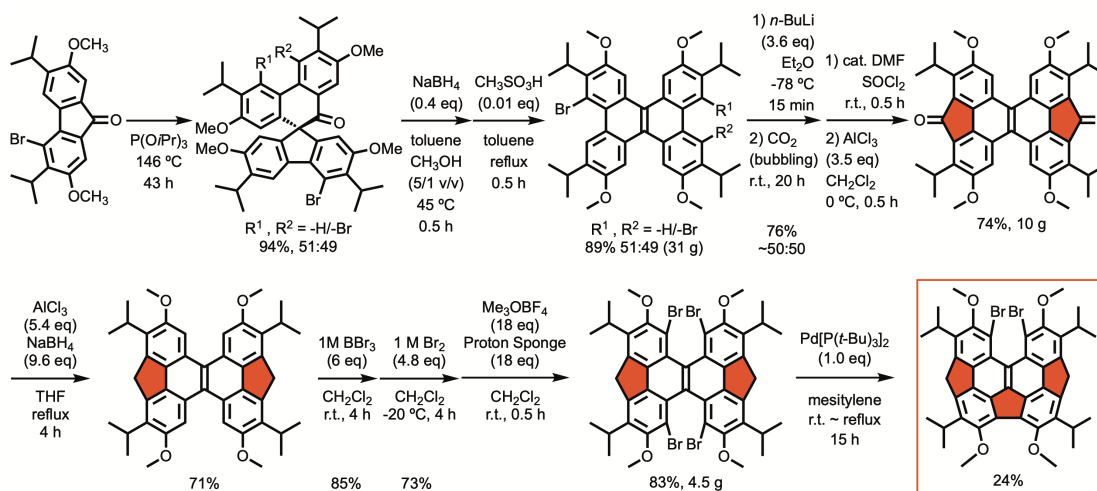
Solution-Compatible Synthesis of a Nona-Cycle Buckybowl (*Department of Materials Chemistry, Graduate School of Ryukoku University*)

Naruhiko Yoshida, ○Takumi Ikenaga, and Tetsuo Iwasawa

C₆₀-fragmentary bowl-shaped molecules, commonly referred to as “buckybowls”, are provocative compounds, and their inviting functions based on the non-planar π -conjugation are expected. Yet, achieving synthesis of some kinds of the curved structure remains challenging. Herein we report skeletal construction of a nona-cyclic buckybowl that is synthetically unachievable heretofore, namely, 3,10-dihydroindeno[7,1,2-*pqr*]-as-indaceno[3,2,1,8,7-*defghi*]chrysene. The key to success was solution-compatible process in which a multiple substituted dibenzo[*g,p*]chrysene is amenable to threefold formation of five-membered rings at its periphery. The resulting scheme here, coupled with the gently curved scaffold, offers a new insight into the solution phase synthesis of curved and twisted polyarenes.

Keywords : Buckybowl; Dibenzo[*g,p*]chrysene; Nona-Cycle; Five-Membered ring

九環性バッキーボウルの新規合成を、ジベンゾクリセン骨格を鍵原料に用いて達成した。第一に液相で取り扱い可能なジベンゾクリセンを用意し、次に2箇所のベイ領域に五員環を形成し、最後にコーブ領域の閉環を試みて九環性構造を構築した。X線解析の結果からお椀構造とねじれ構造が共存している様子が認められ、POAV 値は3.0°と6.0°とスマネンやコランニュレンよりも小さい数値であることが明らかとなった。



1) N. Yoshida, T. Imai, T. Amaya, Y. Yamaoka, T. Iwasawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202400881
 “Construction of Multiple Five-Membered Rings in Dibenzo[*g,p*]chrysene Core for the Synthesis of a Nona-Cycle Buckybowl” Doi: [10.1002/ejoc.202400881](https://doi.org/10.1002/ejoc.202400881).

カルド構造をもつジベンゾクリセン誘導体の合成

(龍大院理工) 由良 柊子・○岡田 育真・岩澤 哲郎

Synthesis of a cardo-typed bisphenol fused with a dibenzo[g,p]chrysene

(Department of Materials Chemistry, Graduate School of Ryukoku University)

Toko Yura, ○Ikuma Okada, and Tetsuo Iwasawa

Described herein is synthesis of a new cardo-typed bis-phenol, in which we expect to develop a significant monomer showing high refractive index. The synthetic pathways to the bis-phenol can be divided into three stages: firstly, a dibenzo[g,p]chrysene core that has one ester group at the bay was prepared through solvent-alone-driven cross-coupling between two different fluorenones. Then, the intramolecular Friedel-Crafts acylation to make a cyclopentanone moiety at the bay region of the dibenzo[g,p]chrysene was carried out, and the hepta-cyclic ketone was formed. Finally, twofold arylation reaction at the resulting ketone was conducted, successfully yielding the dibenzo[g,p]chrysene-linked bis-phenol. Crystallographic analysis revealed that a cardo-typed bisphenol fluorene was definitely fused with a skeletal dibenzo[g,p]chrysene.

Keywords : *Cardo structure; Bisphenol; Dibenzo[g,p]chrysene; Refractive index; Fused rings*

カルド型ビスフェノールフルオレンとジベンゾ[g,p]クリセンを融合した新分子を合成し、高屈素材の開発を狙った。合成経路は大きく分けて三つに分類される (Figure 1)。第一に溶媒駆動型クロスカップリングを鍵反応に用い、ジベンゾ[g,p]クリセンのベイ領域にエステルを一つもつ化合物を合成した¹⁾。続いて、そのエステルを酸塩化物へ変換した後に分子内アシル化による閉環反応を進めて、七環性のモノケトン体へ誘導した。最後に、そのケトンフェノール溶媒下でビアリール化し、生産性高く目的のビスフェノール体を合成した。生成したビスフェノールについて X 線解析を用いて構造決定を行い、確かにカルド型の縮環体であることを確認した。二つのフェノール部位は剛直に大きく広がり、ジベンゾ[g,p]クリセン部位は二面角 32.1° のツイスト構造を取っていた。

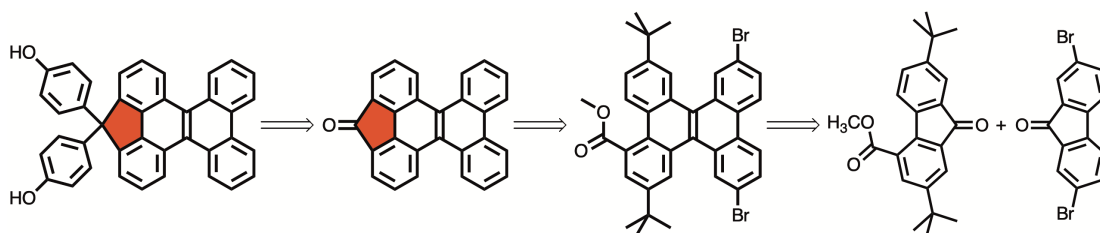


Figure 1. Retrosynthetic analysis of a new cardo-typed bisphenol monomer fused with a dibenzo[g,p]chrysene, namely 4,4'-(4*H*-benzo[*p*]indeno[7,1,2-*ghi*]chrysene-4,4-diyl)diphenol.

1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2023**, 143, 1335449. “Cross-Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[g,p]chrysenes” Doi: 10.1016/j.tet.2023.13

テトラアザ型ジベンゾクリセンの合成開発

(龍大院理工) 野田 理温・○植田 友規・岩澤 哲郎

Synthesis of a cardo-typed bisphenol fused with a dibenzo[*g,p*]chrysene

(Department of Materials Chemistry, Graduate School of Ryukoku University)

Rion Noda, ○Yuki Ueda, and Tetsuo Iwasawa

A three-step synthesis of hexa-cycle fused-ring wherein two phenanthroline frameworks are pseudo-merged, namely [1,10]phenanthrolino[5,6-*f*][1,10]phenanthroline, was investigated. From a retro-synthetic point of view, the commercially available 4,5-diaza-9-fluorenone was used as a starting material: we expected that homo-dimerization of the fluorenone might afford the corresponding spiroketone, and the following reduction and acid-mediated migration could yield the target six-ring fused-heterocycle. In real synthetic approach, unlike prior dimerization of hydrocarbon fluorenones, the labile intermediate of the corresponding penta-oxy-phosphorane was isolated. The phosphorane sparingly underwent the desired rearrangement, yielding the spiroketone.

Keywords : Polyaromatic heterocycles; Dibenzo[*g,p*]chrysene; Fluorenone; Homo-dimerization; Tetradentate nitrogen ligand

ジベンゾクリセンのベイ領域にある四つの炭素原子を全て窒素原子に置き換えた四座型の六環性複素環 ([1,10]フェナンスロリノ[5,6-*f*][1,10]フェナンスロリン) の合成に挑戦した。計画した合成経路は、市販の 4,5-ジアザフルオレノン を二量化してスピロケトンへ誘導し、続く還元反応によるスピロアルコールへの変換とカチオン転位反応による芳香環化を経て、目的縮環体へつながるスキームである (Figure 1)。実際に 4,5-ジアザフルオレノンの二量化反応に取り組んだところ、従前の炭化水素のフルオレノンを用いた場合と同じようには円滑に進行しなかった。一方、合成中間体であるペンタオキシホスホランが単離され、対応するスピロケトン合成がかろうじて達成された。

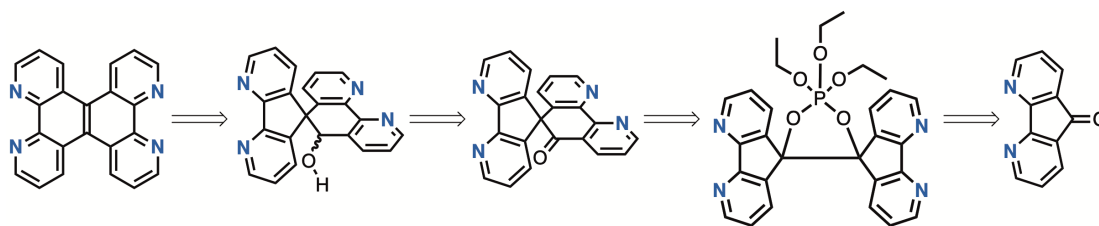


Figure 1. Retrosynthetic approach to an artificial tetradentate nitrogen ligand, namely [1,10]phenanthrolino[5,6-*f*][1,10]phenanthroline, in which commercially available 4,5-diaza-9-fluorenone might work as a significant starting material.

1) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2021**, 95, 132353. “Relevant Analysis to the Productivity in Selective Synthesis of Dibenzo[*g,p*]chrysene Derivatives” Doi: 10.1016/j.tet.2021.132353

ビスクロ[3.3.0]オクタン-1,4-ジオンを鍵中間体とするピリジン縮環ペンタレンの合成

(京大院工¹・京大 iCeMS²) ○柴谷 拓輝¹・磯貝 涼介¹・深澤 愛子²

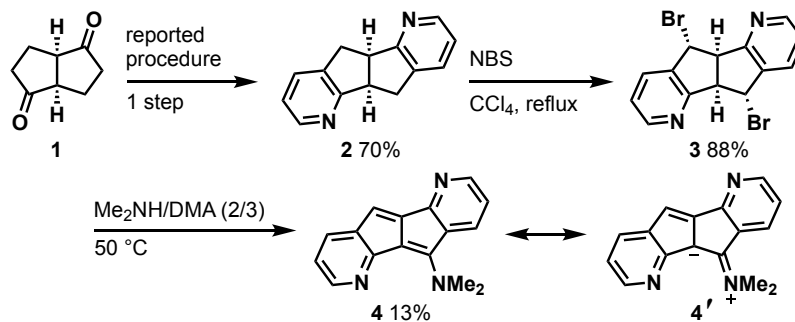
Synthesis of Pyridine-Fused Pentalenes Using Bicyclo[3.3.0]octane-1,4-dione as a Key Intermediate (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Hiroki Shibatani,¹ Ryosuke Isogai,¹ Aiko Fukazawa²

The degree of antiaromaticity of heteroarene-fused pentalenes is significantly affected by the type and position of the fused rings. While the effect of five-membered-ring heteroarenes like thiophene on antiaromatic character of pentalenes have been studied, that of 6-membered heteroarenes remain unexplored due to synthetic challenges. We aimed to synthesize pyridine-fused pentalenes using the corresponding saturated bicyclic compound as a key precursor. Pyridine-containing tetracyclic precursor **3** was synthesized in two steps from **1**. During the investigation of the elimination reaction of **3** to synthesize pyridine-fused pentalene, amino-substituted pentalene derivative **4** was unexpectedly obtained. X-ray crystallography revealed a predominant contribution from a zwitterionic resonance structure **4'**. The effects of the amino group and the fused pyridine rings on the antiaromatic character will also be discussed.

Keywords : conjugation; nitrogen-containing compound; antiaromaticity; pentalene; pyridine

複素芳香環を縮環部位にもつペンタレンの反芳香族性は、環の種類や縮環位置により著しく影響を受けることが知られている。これまでに、チオフェンなどの5員環複素芳香環をもつ誘導体が盛んに研究されてきたが、その合成法の欠如に起因して、ピリジンなどの6員環複素芳香環の導入がペンタレンの反芳香族性に及ぼす効果は未解明である。このような背景のもと今回我々は、脂環式化合物を鍵中間体に用いたアプローチに注目し、ピリジン縮環ペンタレンの合成法の確立に取り組んだ。

ビスクロ[3.3.0]オクタン-1,4-ジオン **1** から既報にしたがって4環式骨格をもつ **2** を合成したのち、**2** のベンジル位を NBS で臭素化することで **3** を収率 88% で得た。**3** の脱離反応によるピリジン縮環ペンタレンの合成を検討する過程で、アミノ基をもつペンタレン **4** が得られることを予期せず見出した。X線結晶構造解析の結果、**4** は双性イオン型の共鳴構造 **4'** の寄与を強くもつことがわかった。本発表では **4** の物性や電子構造をもとに縮環部位とアミノ基が反芳香族性に及ぼす効果について述べる。



交差共役型 γ -チオラク톤を電子受容性部位とする ADA'DA 型 π 電子系の合成と物性

(京大院工¹・京大 iCeMS²) ○下ノ原 優斗¹・塩川 拓実¹・深澤 愛子²

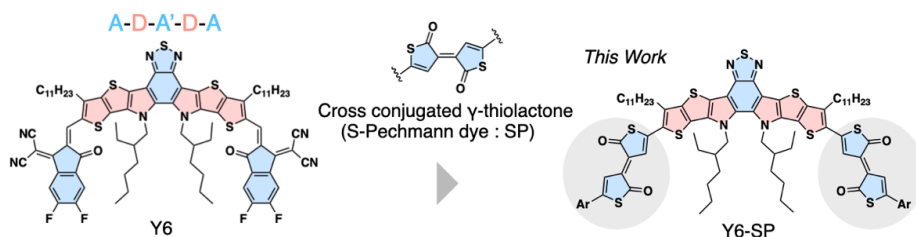
The Synthesis and Properties of an ADA'DA-Type π -Electron System with a Cross-Conjugated γ -Thiolactone as the Electron-Accepting Unit.

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Yuto Shimonohara,¹ Takumi Shiokawa,¹ Aiko Fukazawa²

Non-fullerene acceptors (NFA) are crucial for enhancing the performance of organic photovoltaics. While research on ADA'DA-type π -electron systems with electron acceptors (A) and donors (D) has gained significant attention, current studies are largely limited to Y6 and its terminal acceptor units are limited to an indanone substructure, highlighting the need to explore a broader chemical space for superior NFAs. In this study, we investigated cross-conjugated γ -thiolactone (S-Pechmann dye), which exhibits strong electron-accepting character comparable to the indanone moiety while enabling strong π -stacking interactions. Building on these characteristics, we synthesized a novel ADA'DA-type π -conjugated compound, Y6-SP, featuring cross-conjugated γ -thiolactone at both ends. This presentation will highlight the properties of Y6-SP and its potential as an NFA in organic photovoltaics.

Keywords: organic photovoltaics; non-fullerene acceptor; thiolactone; π -conjugated compound; electron acceptor

非フラーレンアクセプター (NFA) は有機薄膜太陽電池の性能向上の鍵であり、電子受容体 (A) と電子供与体 (D) を組み合わせた ADA'DA 型 π 電子系を用いて構造-物性相関の研究が盛んに行われている。しかしながら、NFA の開発研究の対象は、現在のベンチマーク化合物である Y6^[1] やその誘導体を中心とする一部の分子群に集中しており、分子構造の必然性には依然として不明な点が多い。特に、末端アクセプター部位はインダノン骨格に限定されており、より優れた NFA の探索に向けて物質探索空間の拡大が望まれている。このような背景のもと我々は、独自に開発した交差共役型 γ -チオラク톤 (S-ペックマン色素)^[2] がインダノン骨格に匹敵する電子受容性や強い π スタッキングの形成能をもつことに着目し、本骨格を両端にもつ新規 ADA'DA 型 π 共役化合物 Y6-SP を合成した。本発表では、Y6-SP の基礎物性に加え、有機薄膜太陽電池の NFA としての検討結果も発表する予定である。



[1] Y. Zou *et al.* *Joule* **2019**, 3, 1140. [2] (a) A. Fukazawa *et al.* *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7117. (b) A. Fukazawa, I. Osaka *et al.* *Chem. Mater.* **2021**, 33, 8183.

ブタジイン架橋環状ポルフィリン四量体の合成検討

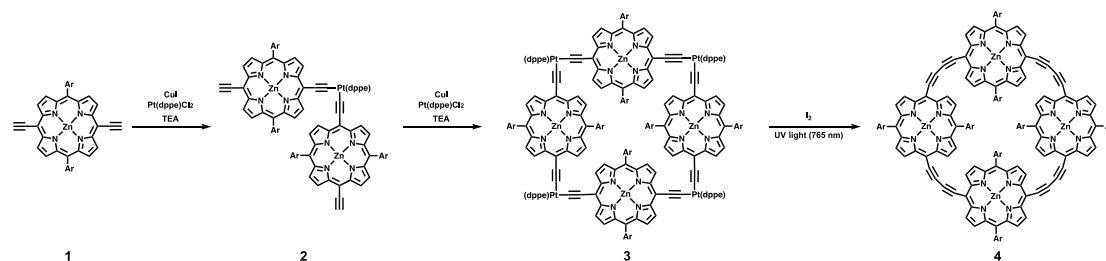
(九大院工) ○木本 浩太郎・清水 宗治

Investigation in the synthesis of a butadiyne-linked cyclic porphyrin tetramer (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Kotaro Kimoto and Soji Shimizu

Cyclic porphyrin oligomers have attracted much attention because of their unique optical properties, extended π conjugations, aromaticity, and molecular recognition behaviors, which can be practically applied to investigating molecular devices and artificial photosynthesis. Recently, butadiyne-linked cyclic pentamer and larger oligomers have been successfully synthesized based on the rationally designed template method.¹ However, the synthetic method for smaller oligomers has not yet been established because of the absence of suitable templates. Very recently, our group successfully synthesized butadiyne-linked cyclic BODIPY tetramer via a platinum complex. In this study, we attempted to synthesize butadiyne-linked cyclic porphyrin tetramer (**4**) by following the same methodology. The cyclic tetramerization of dialkynylporphyrinato zinc (**1**) was carried out as shown in Scheme 1; a stepwise synthesis of platinum complexes (**2** and **3**) and demetallation. In this presentation, we will report on the progress in synthesizing **4**.

Keywords : Porphyrin; Cyclic oligomer; Butadiyne-linkage

ポルフィリンの環状オリゴマーは、特異な吸収特性や、拡張した π 共役系、芳香族性、分子認識能から、分子デバイスや人工光合成などへの応用研究に関心が持たれている。近年、合理的な分子設計に基づくテンプレート合成法により、環状五量体以上のブタジイン架橋オリゴマーが合成されているが、より小さな環状オリゴマーは適切なテンプレートが無いことから、合成報告は無い¹⁾。ごく最近、我々は白金で架橋された四量体を経ることで、ブタジイン架橋環状 BODIPY 四量体を合成することに成功した。本研究ではこの合成戦略に基づき、ブタジイン架橋環状ポルフィリン四量体 (**4**) の合成を試みた。具体的には、Scheme 1 に示すように、ジアルキニルポルフィリン亜鉛錯体 (**1**) が白金で架橋された **2** および **3** を合成した後、脱白金することで **4** を合成する。本発表では、**4** の合成の進捗について報告する。



Scheme 1. Synthetic strategy of cyclic porphyrin tetramer **4**.

- 1) P. Liu, Y. Hisamune, M. D. Peeks, B. Odell, J. Q. Gong, L. M. Herz, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8358.

並進運動の観察を指向した魚型分子の合成検討

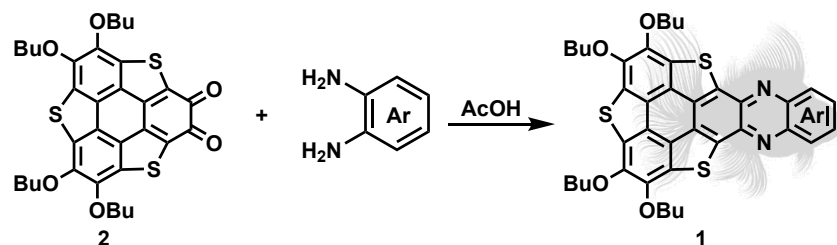
(埼玉大院理工) ○三浦 翼・古川 俊輔

Investigation of Synthesis of Fish-Shaped Molecules for the Observation of Translational Motions (*Graduate School of Science and engineering, Saitama University*) ○Tsubasa Miura, Shunsuke Furukawa

The forward motions in molecular machines have been achieved by precise control of the molecular geometries and their structural changes. The representative examples are molecular nanocars that mimics the structure and function of cars.¹ The movement of these molecules is classified into wheel-type motions, which is driven by the rotational motions of atomic groups corresponding to the wheels and the interactions with a metal substrate. However, artificial molecular machines that mimic various types of motion, such as wave motions, meandering motions and peristaltic motions in nature, have been unexplored. In this study, we designed **1**, that mimics fish swimming (wave motions of the bodies). The tail of **1** is composed of a trithiasumanene skeleton, which is a bowl-shaped π -conjugated unit, the inversion of the π -skeleton would trigger the wave motions of the body, resulting in translational motions. Here we discuss the synthesis of **1** by condensation reactions of orthoquinone derivatives **2** with various aromatic diamines. We will investigate the molecular motions using single molecule fluorescence spectroscopy and discuss the anisotropy of the molecular motions.

Keywords : *Molecular Translational Motions; Bowl-Shaped π -Conjugated Molecules; Biomimetics; Fish-Shaped Molecules; Single-Molecule Fluorescence*

分子機械における前進運動は、分子の幾何学構造とその構造変化を精密に制御することで実現されてきた。代表的な例として、車の構造と機能を模倣した分子ナノカーが挙げられる¹。この分子の移動は、車輪に相当する原子団の回転運動と金属基盤との相互作用によるもので、車輪型の移動形態に大別される。しかし、自然界が選ぶ波動運動型、蛇行運動型、蠕動運動型などのその他様々な移動形態を模した人工分子機械は未知である。本研究では、魚の遊泳（体の波動運動）を模倣した分子**1**を設計した。魚型分子**1**は尾部にボウル型 π 共役ユニットであるトリチアスマネン骨格をもつため、 π 骨格の反転が胴体の波動運動の引き金となることで並進運動すると予測した。魚型分子**1**は、合成法の知られているオルトキノ誘導体**2**を原料とし、種々の芳香族ジアミンを縮環することで合成する。単一分子蛍光 (Single-Molecule Fluorescence) 分光法を用いて分子運動を観察し、運動の異方性を議論する。



- 1) Kudernac, T.; Ruangsupapichat, N.; Parschau, M.; Maciá, B.; Katsonis, N.; Harutyunyan, S. R.; Ernst, K.-H.; Feringa, B. L. *Nature*. **2011**, 479, 208–211.
- 2) Sun, Y.; Li, X.; Sun, C.; Shen, H.; Hou, X.; Lin, D.; Zhang, H.-L.; Di, C.; Zhu, D.; Shao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13470–13474.

単分子実時間観察を志向した魚型縮環ホスフィンの創製

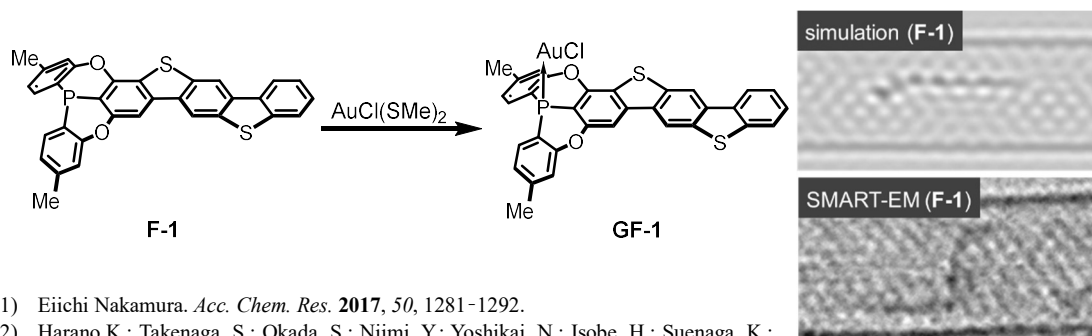
(埼玉大院理工) ○狩野 太暉・丸山 武行・斎藤 雅一・古川 俊輔

Creation of Fish-Shaped Fused Phosphines for Real-time Imaging of Single Molecules
(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Taiki Kano, Takeyuki Maruyama, Masaichi Saito, Shunsuke Furukawa

The atomic-resolution single-molecule real-time electron microscopy (SMART-EM) imaging method features high spatial and temporal resolutions, enabling observation of single-molecule dynamics.¹ Conventional observations of organic molecules with SMART-EM mainly targeted molecules which have a unit with high structural symmetry, such as fullerene derivatives,² however, the structural requirements of molecules to obtain clear molecular images remain unclear. In this study, we designed and synthesized fish-shaped fused phosphine **F-1** possessing an asymmetric and rigid molecular skeleton for identification of molecular arrangement. The SMART-EM observations of **F-1** provided images corresponding to the molecular shape of **F-1**. To identify the obtained molecular image, we synthesized reference compound **GF-1** containing a gold atom as a heavy atom. We will discuss the assignment of the atomic configuration and dynamic behavior of the molecules by the SMART-EM observations.

Keywords: *Single-molecule Dynamics; Transmission Electron Microscope; Carbon Nanotubes; Fused Phosphines; Fish-shaped Molecules*

原子分解能単分子実時間電子顕微鏡 (Single-Molecule Atomic-resolution Real-Time Electron Microscopy; SMART-EM) イメージング法は高い空間分解能および時間分解能をもつ分析法であり、分子の動的挙動の観察を達成する手法の一つである¹。これまで、SMART-EM を用いた有機化合物の観察ではフラーレン誘導体などの対称性が高い構造をもつ分子を対象としたものが多く報告されているが²、明瞭な分子像を得るための分子の構造要件は不明瞭なままである。本研究では、分子配置の識別のしやすさを考慮し、分子骨格の非対称性と剛直性を併せもつ魚型縮環ホスフィン **F-1** を設計し、合成した。分子 **F-1** の SMART-EM 観測を行ったところ、**F-1** の分子形状に対応する像が得られた。得られた分子像の同定を目的とし、重原子として金原子を含む錯体 **GF-1** を参照化合物として合成した。これらの SMART-EM 観察を行うことで、分子の原子配置の帰属と動的挙動の観測を行う。



1) Eiichi Nakamura. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1281-1292.

2) Harano, K.; Takenaga, S.; Okada, S.; Niimi, Y.; Yoshikai, N.; Isobe, H.; Suenaga, K.; Kataura, H.; Koshino, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 466-473.

ピレン修飾 α -シクロデキストリンの環境応答性円偏光発光特性と機構解明

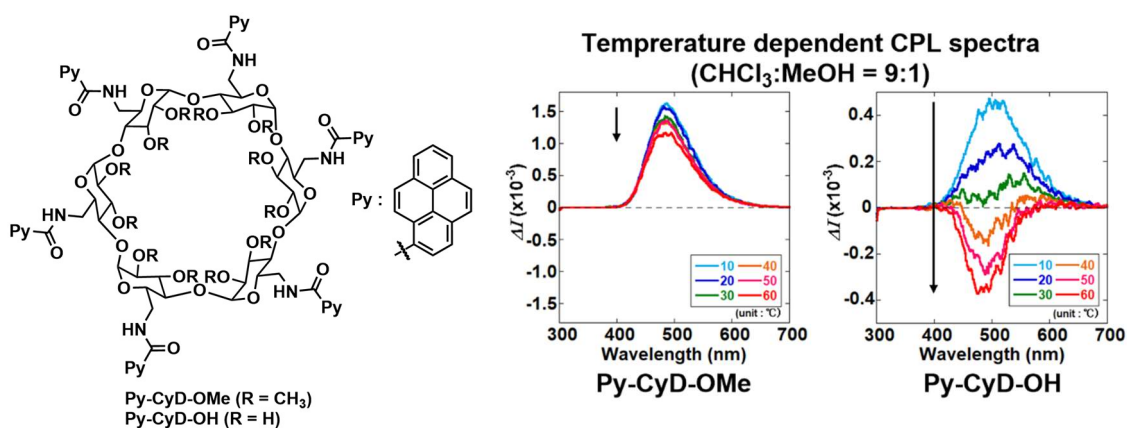
(阪大院工) ○酒谷 朋宏・重光 孟・高司 健太郎・木田 敏之

Environment-responsive circularly polarized luminescence properties of pyrene-modified α -cyclodextrins and the elucidation of the response mechanism (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Tomohiro Sakatani, Hajime Shigemitsu, Kentaro Takaji, Toshiyuki Kida

Circularly polarized luminescence (CPL) is expected to have a wide variety of applications, such as 3D displays and biosensing. CPL materials which are responsive to external environment and stimuli have been actively investigated. However, remarkable CPL changes to external stimuli are still rare. In this study, we found that pyrene-modified α -cyclodextrins (**Py-CyD-OH**) exhibited significant CPL properties in response to environment such as solvent polarity and temperature. The substituent effects on CPL profiles of **CyDs** and the CPL inversion mechanism will be discussed.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Cyclodextrin; Pyrene; Environmental Responsiveness

円偏光発光 (CPL) は、3D ディスプレイやバイオセンシングなどの多岐にわたる応用が期待されており、外部環境に応答する CPL 材料の研究が活発に進められている。しかし、環境や刺激に対して掌性が反転するなど、顕著な応答を示す CPL 分子の報告例は少ない。我々は、2, 3 位メチル化 α -シクロデキストリン(**CyD**)に複数のピレン(**Py**)を修飾した分子(**Py-CyD-OMe**)を合成し、優れた CPL 特性を示すこと (g_{lum} : 1.2×10^{-2} , ϕ : 0.39) を明らかにしてきた。本研究では、**Py-CyD-OMe** の各グルコースユニットの 2, 3 位を脱メチル化した分子(**Py-CyD-OH**)を合成し、その CPL 特性が溶媒極性や温度に応じて劇的に変化することを見出した。本発表では、**CyD** の置換基が与える影響と CPL 反転機構を議論する。



1) H. Shigemitsu, K. Kawakami, Y. Nagata, R. Kajiware, S. Yamada, T. Mori, T. Kida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202114700.

π - π 相互作用を用いた二本鎖分子ワイヤーの合成

(京大院工¹) ○石黒 大輝¹・杉安 和憲¹

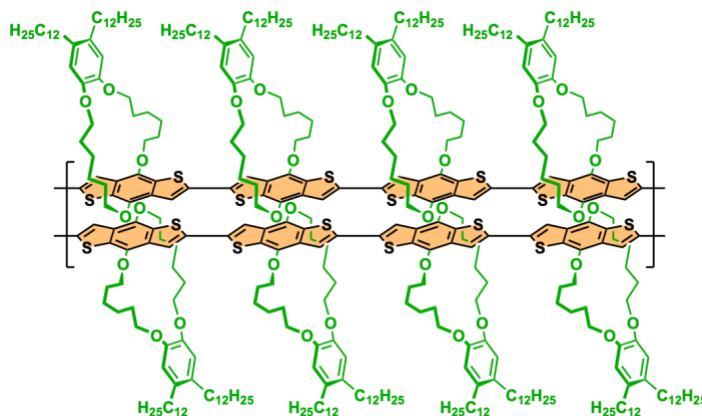
Synthesis of double-stranded molecular wires using π - π interactions (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University)○Hiroki Ishiguro,¹ Kazunori Sugiyasu,¹

Insulated molecular wires have attracted much attention due to their unique structure-property relationships. Previously, our group has reported a self-threading polythiophene whose conjugated molecular wire is sheathed within its own cyclic side chains. Suppression of the hole hopping between the main chains permitted to evaluate the hole mobility along the single isolated polythiophene chain. In this work, we designed polymers in which one of the surfaces of the conjugated backbone is insulated. We envisioned that through the π - π stacking of the polymer forms double-stranded molecular wires. We investigated the formation of double-stranded structure by UV-vis absorption spectroscopic method in mixed solvents of good and poor solvents in different ratios. We also report the difference of properties depending on the topology of the side chain.

Keywords : Conjugated polymer; π - π interactions; Molecular electronics

特殊構造高分子は、その特異な構造物性相関や既存の高分子には見られない機能の観点から注目されている化合物群である。以前に我々のグループは、共役系主鎖が環状の側鎖によって被覆されたポリチオフェンを合成し、ポリチオフェン一本のホール移動度を決定することに成功している¹。本研究では、2本鎖を形成可能な特殊構造高分子を設計・合成し、その物性を評価することを目的とした。

ベンゾジチオフェンを共役系主鎖に有し、その片面だけが被覆された特殊構造高分子を合成した。被覆されていない面における π - π スタッキングによって、この高分子が2本鎖を形成すると期待した。良溶媒と貧溶媒の比率を変えてUV-vis吸収スペクトルを測定した結果、貧溶媒の増加に伴って極大吸収波長が長波長シフトした。片面が被覆されたポリベンゾジチオフェンと、環状側鎖をもたないポリベンゾジチオフェンを比較し、物性の違いを評価した結果も報告する。



1) Sugiyasu, Y. Honsho, R. M. Harrison, A. Sato, T. Yasuda, S. Seki, M. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14754.

縮環芳香族ジオールとジクロロシランとのケイ素酸素結合形成を利用したマクロサイクル合成

(中央理工¹・京工繊大院工芸²) ○芝間 夏樹¹・関口 若那¹・風間 勇輝¹・石井 洋一¹・岩本 貴寛²

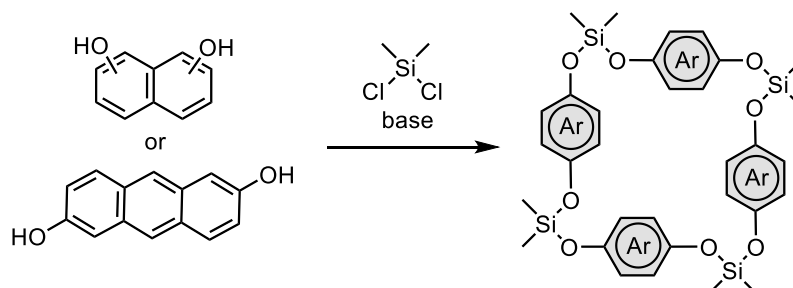
Macrocyclic Synthesis Using Silicon-Oxygen Bond Formation between Fused Aromatic Diols and Dichlorosilanes (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology University*) ○Natsuki Shibama,¹ Wakana Sekiguchi,¹ Yuuki Kazama,¹ Youichi Ishii,¹ Takahiro Iwamoto²

This laboratory has recently developed a highly efficient synthetic method for macrocycles with silyl ether moieties by utilizing multiple Si–O bond formation between diols and dichlorosilanes. This reaction is remarkably rapid and effective even under high concentration, representing features that are unprecedented in the field of macrocyclization chemistry. In order to expand the scope of the macrocyclization reaction, we here examined use of diols with fused aromatic ring structures such as naphthalene and anthracene. As a result, macrocycles consisting of several naphthalenediols and 2,6-anthracenediol as linkers have successfully been synthesized with high efficiency. Furthermore, the macrocycle bearing the anthracene linker was found to undergo [2+4]cycloaddition with TCNE.

Keywords : *Macrocycle; Fused Aromatic Compound; Silyl Ether*

当研究室では、芳香族ジオールとジクロロシランとのケイ素酸素結合形成反応を利用することで、4つのシリルエーテル部位を持つマクロサイクルの超効率的合成に成功している。本反応は定量的かつ迅速に反応が進み、高濃度条件下であっても環化効率が低下しないことがわかっている。

本研究では、本反応の適用範囲の拡張を目指して、縮環芳香族ジオールのマクロサイクル化を検討した。以前の合成法に倣い、塩基存在下でジオールとジクロロシランを反応させたところ、種々のナフタレンジオールおよび 2,6-アントラセンジオールをリンカーとするマクロサイクルの効率的合成に成功した。また、リンカー部位に 2,6-アントラセンジオールを持つマクロサイクルが電子不足ジエノフィルと [2+4]環化付加反応を起こすことを見出した。



シリルエーテルとジアリールアセチレンから成るマクロサイクル分子の合成と反応性評価

(中央理工¹・京工繊大院工芸²) ○風間 勇輝¹・関口 若那¹・芝間 夏樹¹・石井 洋一¹岩本 貴寛²

Synthesis and Reactivity of Macrocycles with Silyl Ethers and Diarylacetylenes Units (¹Faculty of Science and Engineering, Chuo University, ²Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology)○Yuuki Kazama,¹ Wakana Sekiguchi,¹ Natsuki Shibama,¹ Youichi Ishii,¹ Takahiro Iwamoto².

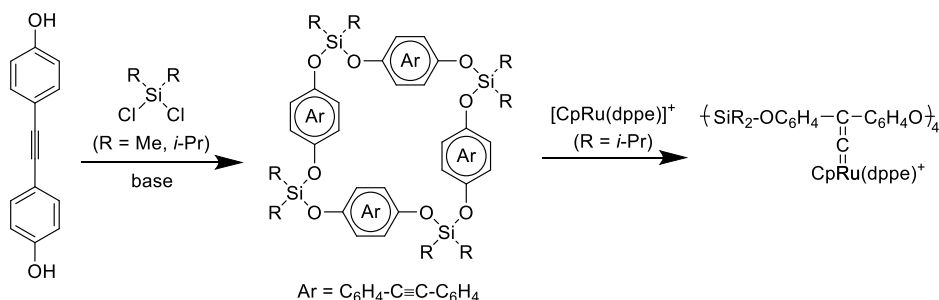
This laboratory has developed a highly efficient macrocyclization by utilizing multiple Si–O bond formation between diols and dichlorosilanes. This method enables exclusive formation of macrocyclic compounds consisting of silyl ether units and aromatic linkers.

To expand the scope of the macrocyclization reaction, we here examined syntheses of macrocyclic compounds with diphenylacetylene linkers. Following the previous synthetic method, we have succeeded in synthesizing the desired products in high efficiency. The reaction of this macrocycle (R = *i*-Pr) with 4 eq of [CpRu(dppe)] (BAR^F₄) gave the tetrakis(vinylidene) complex quantitatively, which was identified by ¹³C{¹H} NMR showing a signal characteristic of the vinylidene C_α atom (δ 352.5, t, ²J_{PC} = 15.1 Hz). Other derivatizations will also be reported.

Keywords : Macrocycle; Silyl Ether; Alkyne; Vinylidene

当研究室では、芳香族ジオールとジクロロシランによるケイ素–酸素結合形成反応を利用することで、4つのシリルエーテル部位を持つマクロサイクル分子の超効率的合成に成功している。本反応のさらなる拡張を目指して、本研究では芳香族部位としてジフェニルアセチレン部位の利用を検討した。

既法に従い、塩基存在下でジ(*p*-ヒドロキシフェニル)アセチレンとジクロロシランを反応させたところ、ジフェニルアセチレンをリンカーとするマクロサイクル分子が高収率で得られることを見出した。よって、本マクロサイクル化は芳香族リンカーの長さによらず高効率で進行することが分かった。また、このマクロサイクル分子(R = *i*-Pr)に系中で発生させた4 eqの [CpRu(dppe)](BAR^F₄)を反応させるとテトラキス(ビニリデン)錯体が定量的に得られ、ビニリデン C_αに特徴的な ¹³C{¹H} NMR のシグナル(δ 352.5, t, ²J_{PC} = 15.1 Hz)により同定した。他の誘導体化についても併せて報告する。



ペルフルオロ芳香族ジオールとシリルエーテル部位を持つマクロサイクルの合成

(中央理工¹・京工繊大院工芸²) ○関口若那¹・芝間夏樹¹・岩本貴寛²・石井洋一¹
 Synthesis of Macrocycles with Silyl Ethers and Diverse Perfluoroaromatic Linkers (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Wakana Sekiguchi,¹ Natsuki Shibama,¹ Takahiro Iwamoto,² Youichi Ishii¹

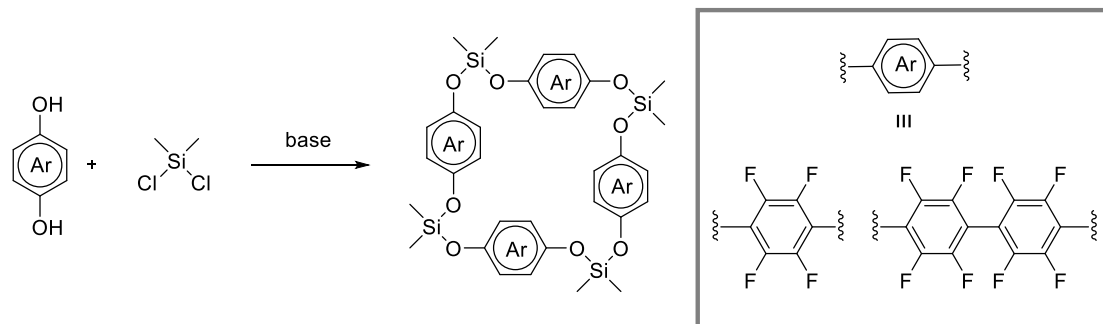
Our group has successfully developed a rapid and nearly quantitative macrocyclization of dichlorosilanes and aromatic diols to give the tetramer by utilizing the multiple Si-O bond formation. The developed reaction is remarkably rapid and effective even under high concentration, representing features that are unprecedented in the field of macrocyclization chemistry.

In this study, we expand the scope of the developed synthetic method to the synthesis of macrocyclic molecules with perfluoroaromatic linkers. Following the previous synthetic method, we have succeeded in synthesizing the desired products in high efficiency.

Keywords : *Macrocycle*

当研究室では、配座多様性に由来した柔軟性を持つマクロサイクル分子として、芳香族リンカーとシリルエーテル部位からなる四角形マクロサイクル分子の超効率的合成に成功している。本反応のさらなる拡張を目指して、本研究では芳香族部位としてペルフルオロ芳香族の利用を検討した。

以前の合成法に従い、イミダゾールなどの塩基存在下でペルフルオロ芳香族ジオールであるテトラフルオロヒドロキノンまたはオクタフルオロ-4,4'-ビフェノールとジクロロシランを反応させたところ、ペルフルオロ部位をもつマクロサイクル分子が高収率で得られることを見出した。よって、本マクロサイクル化により、大きな電荷分布の偏りもつマクロサイクルの合成に展開できることが分かった。



多重空間を有する超分子構造体を指向した新奇ナノケージ分子の合成

(阪大工¹・阪大院工²) ○小森 陽¹・中村 彰太郎^{1,2}・藤内 謙光^{1,2}

Synthesis of a Novel Nanocage aimed at Formation of Supramolecular Structures with Multilayered Spaces (¹*School of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hinata Komori,¹ Shotaro Nakamura,^{1,2} Norimitsu Tohnai^{1,2}

Supramolecular structures are assemblies of small molecules that form spontaneously through interactions. Traditional approaches to designing these structures have focused on single space by self-assembly of readily available molecular components. In this study, we tried to introduce cage molecules as a building block for supramolecular structures and aimed to generate the supramolecular structures, which have multilayered spaces and show sequential multiple functions per one structure.

For the synthesis of nanocages, we adopted the route of building nanocage molecules by introducing a linker into triptycene via coupling reaction for their structural diversity. In the presentation, the detailed investigation for the method of nanocage synthesis will be reported.

Keywords : Cage molecule; Triptycene; Three dimensional molecule

超分子構造体は小分子が相互作用により自発的に形成する集合体であり、個々の分子を「超える」相乗的な性質を示すことから、多岐にわたる材料開発が進められている。従来の構造体設計では、入手容易な小分子を自己組織化させることで単一の空間を構築するアプローチが取られてきた。本研究では、分子内部に空間を有する中分子ナノケージを新たなビルディングブロックとして導入することで、階層的な異なる性質を示す非連続の複合空間の創出を指向し、一つの超分子構造体で連続した複数の機能を持つ構造体の創出を試みた(Figure 1)。

ナノケージ分子合成において本研究では、種々のリンカーを導入可能な合成ルート进行し、構造的多様性の実現を目指した(Figure 2)。発表では、ナノケージ合成に向けた詳細な検討について報告する。

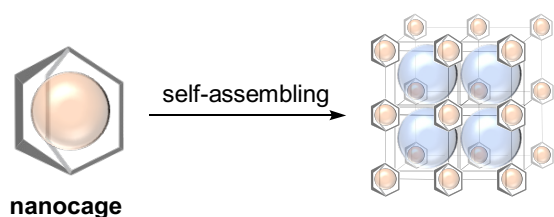


Figure 1. Multilayered spaces

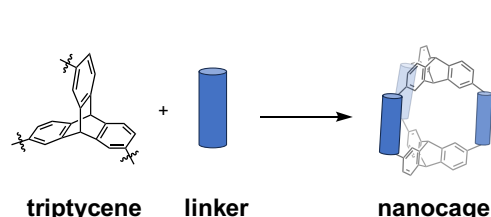


Figure 2. Synthesis of nanocage

シクロ[8]ピロールスクアリン酸塩の合成

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 ADRES³) ○村上晴哉¹・松本宏樹²・森 重樹³・宇野英満²・高瀬雅祥²・奥島鉄雄²

Synthesis of cyclo[8]pyrrole-squarate (¹*Faculty of Science*, ²*Graduate School of Science and Engineering*, ³*Advanced Research Support Center (ADRES)*, Ehime University) ○Haruya Murakami,¹ Hiroki Matsumoto,² Shigeki Mori,³ Hidemitsu Uno,² Masayoshi Takase,² Tetsuo Okujima²

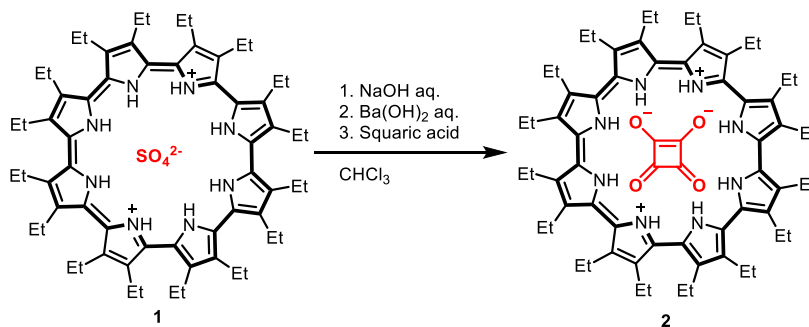
Cyclo[*n*]pyrroles belong to a family of ring-expanded porphyrins (*n* = 4, 6–10). Pyrrole subunits are directly connected through α,α' - or α,β' -positions. Cyclo[8]pyrroles are selectively synthesized in good yields *via* an oxidative coupling of 2,2'-bipyrrole using template dianion SO_4^{2-} .^[1] Recently, we have reported anion exchange of cyclo[8]pyrrole-sulfate.^[2, 3] Herein, we report synthesis of cyclo[8]pyrrole-squarate, and its structural and optical properties.

Cyclo[8]pyrrole-squarate **2** was obtained by anion exchange from cyclo[8]pyrrole-sulfate **1** which was prepared according to a literature procedure. Single crystal X-ray diffraction analysis of **2** revealed that it exhibited an unusual columnar packing.

Keywords : Ring-Expanded Porphyrin; Cyclo[*n*]pyrrole; Squarate; Anion Exchange

環拡張ポルフィリンの一種であるシクロ[*n*]ピロールは、*n* 個のピロールが *meso* 炭素による架橋を介さず直接結合した構造をもつ。なかでもシクロ[8]ピロールは、硫酸イオンを鋳型としたテンプレート合成により、選択的かつ高収率で硫酸塩として得られることが報告されている^[1]。一方、他のアニオン性塩の報告例は少ない^[2, 3]。そこで本研究では、新たにスクアリン酸塩を合成し、その構造と物性を明らかにした。

2,2'-ビピロールの酸化的カップリング反応により硫酸塩 **1** を合成した。硫酸イオンを塩基により抽出し、スクアリン酸イオンに交換することにより **2** を得た (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析の結果、特異なカラム状のパッキングをとることを明らかにした。**2** の合成、結晶構造解析による構造的特徴、および光学特性について報告する。



Scheme 1. Anion exchange of cyclo[8]pyrrole **1**

[1] D. Seidel, V. Lynch, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422-1425.

[2] T. Okujima, H. Matsumoto, S. Mori, T. Nakae, M. Takase, H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3160-3162.

[3] H. Matsumoto, N. Matsumoto, S. Mori, I. Hisaki, T. Nakae, M. Takase, H. Uno, T. Okujima, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 1126-1130.

BCOD 骨格を有するピンセット型分子の合成とフラーレンとの包摂挙動の調査

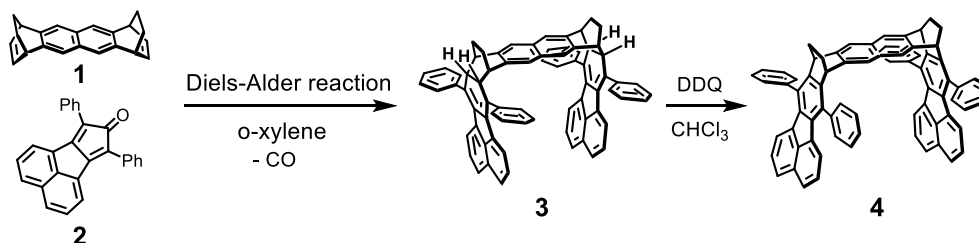
(愛媛大理¹・愛媛大 ADRES²・愛媛大院理工³) ○團 泰山¹・森 重樹²・竹花 諒介¹・奥島 鉄雄³・高瀬 雅祥³・宇野 英満³

Synthesis of Molecular Tweezers with BCOD Skeleton and Investigation of Inclusion Behavior with Fullerenes (¹*Faculty of Science, Ehime University*, ²*Advanced Research Support Center, Ehime University*, ³*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Taizan Dan,¹ Shigeki Mori,² Ryosuke Takehana,¹ Tetsuo Okujima,³ Masayoshi Takase,³ Hidemitsu Uno³

Molecular recognition is a property of recognizing specific molecule(s) through non-covalent interaction(s). The ability of molecular recognition is enhanced by the effective interaction between host and guest molecules. Therefore, it is important to construct a host molecule that matches the shape of the target guest molecule. With the recognition and separation of carbon nanotubes in mind, we are conducting research to develop acyclic tweezers-type host molecules. In our previous study, a tweezers-type molecule with two bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene skeletons was synthesized and evaluated its inclusion ability with fullerenes C₆₀ and C₇₀. To investigate the effect of the difference in the dihedral angles formed by bicyclic skeletons on inclusion behavior, a tweezers-type molecule with two bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (BCOD) skeletons was prepared. In this poster, the synthesis and the inclusion ability of the tweezers with BCOD skeletons will be shown.

Keywords : *Molecular Tweezers; Bicyclic Skeleton; Host-guest Chemistry*

非共有結合的な相互作用によって特定の分子を認識する性質のことを分子認識という。ゲスト分子との効果的な相互作用によって、ホスト分子がゲスト分子を捕捉することが分子認識能の向上につながる。そのため、ゲスト分子の形状に合わせたホスト分子を構築することが重要である。カーボンナノチューブの識別、分離を念頭に置き、非環状のピンセット型ホスト分子の開発を目的として研究を進めている。先行研究としてビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン骨格を組み込んだピンセット型分子を合成し、湾曲したπ共役分子であるフラーレン C₆₀, C₇₀ との包摂能を評価している。二環性骨格の成す平面角による違いが包摂挙動に与える影響を調査するために、ビシクロ[2.2.2]オクタ-2,5-ジエン(BCOD)骨格を有するピンセット型分子を合成した。本発表では、BCOD 骨格を有するピンセット型分子の包摂能について報告する。



Scheme 1 Synthesis of tweezers-type molecule

巨大カーゴの細胞膜透過を志向した花型ホウ素クラスターの合成

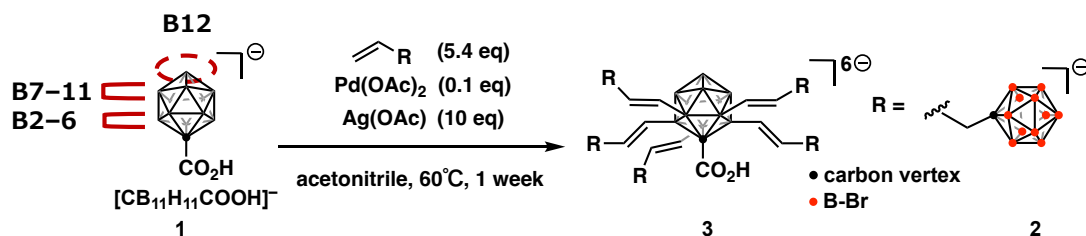
(信大繊維¹・信大 RISM²) ○岩下 颯太¹・木村 睦^{1,2}・北沢 裕²

Investigation of Enhanced Membrane Permeability through the Development of Flower-Shaped Boron Clusters(¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,*
²*Research Initiative for Supra-Materials*) ○Sota Iwashita,¹ Mutsumi Kimura,^{1,2} Yu Kitazawa²

Halogenated dodecaborate $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ is a dianionic boron cluster known for its ability to directly permeate cell membranes with low cellular toxicity while carrying various cargos. However, the size of cargos that a single boron cluster can transport is limited. To address this issue, we designed and synthesized "flower-shaped boron clusters" that connect a central boron cluster to five additional boron clusters, allowing the transport of larger cargos into cells. This study focuses on the synthesis of these clusters and an evaluation of their membrane permeability.

ドデカボレートは二つの負電荷を持つアニオン性ホウ素クラスターであり、堅牢性や化学修飾の容易さから「三次元のベンゼン」と称されている。近年、ハロゲン化ドデカボレート $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$ がカオトロピック性 (分子周囲の水分子の水素結合を乱す性質) を示し、新規細胞膜透過法の輸送担体として応用できることが報告された¹⁾。しかし、現状では透過させることができるカーゴ (細胞膜透過させたい分子) が低分子に限定されている。これはホウ素クラスター分子一個がカーゴに対して付与できるカオトロピック性の強さが限定されていることに由来する。そこで本研究では、より分子量が大きいカーゴも運べる輸送担体として、複数のホウ素クラスターを一つのホウ素クラスターへ花型に結合させる分子設計を着想した。この分子が手のように巨大カーゴを掴んで細胞膜に透過することを狙った。この分子を設計するにあたり、Heck反応を用いて一つのホウ素クラスター(母体)に五つのアルキル基を導入した先行研究を参考に合成した²⁾。

母体 (下図, **1**) の B2-6 位ホウ素に臭素化ホウ素クラスター (**2**) を五つ結合することで花型ホウ素クラスター (**3**) を合成した。また、リンカーの長さや結合させるホウ素クラスターの種類を変えることで、花形ホウ素クラスターの性質が変わるか検討した。母体、カウンターカチオンの変更が本反応に与える影響も調べ、本反応の一般性を検証した。さらに、分子の最安定構造を DFT 計算により解析し今後の分子設計の方針を得た。最後に、合成した花型ホウ素クラスターの膜透過性能も検討したので報告する。



1) Barba-Bon, *et al. Nature* **2022**, 603, 637–642.

2) Shen, Y. *et al. Chem. Sci.* **2019**, 10, 4177–4184.

親水性スパーサで連結したホストゲストコンジュゲートの合成と超分子会合体の形成

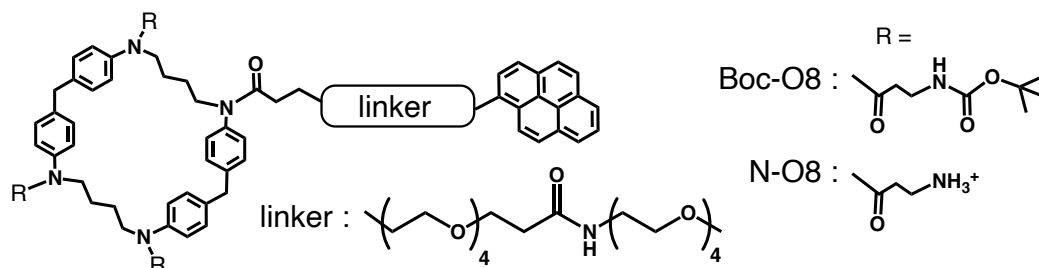
(福岡大院理¹) ○河内 悠仁¹・宮崎 隆聡¹・林田 修¹

Synthesis and Supramolecular Aggregates of Host-guest Conjugates Linked by Hydrophilic Spacers (¹*Graduate School of Engineering, Fukuoka University*) ○Haruto Kawachi,¹ Takaaki Miyazaki,¹ Osamu Hayashida¹

As an amphiphilic host-guest conjugate, we designed and synthesized **Boc-O8** which is constructed with a tetraaza[6.1.6.1]paracyclophane having Boc-β-alanine side chains and a pyrene as a hydrophobic guest linked by a hydrophilic ethyleneoxy chain. Dynamic light scattering (DLS) measurements revealed that **Boc-O8** formed aggregates with particle sizes of several hundred nm in water. In addition, the fluorescence spectrum of the aqueous dispersion of **Boc-O8** showed a characteristic pyrene excimer, suggesting that the pyrene groups are in close proximity to each other in the aggregate. Furthermore, when hydrochloric acid was added to the aqueous dispersion, the fluorescence intensity of the pyrene excimer decreased, and DLS measurements also confirmed the disappearance of the aggregates. These results suggest that the Boc groups of **Boc-O8** were removed by the addition of hydrochloric acid to give water-soluble **N-O8**.

Keywords : Host-guest Conjugate; Cyclophane; Molecular Aggregate; DLS

シクロファンと疎水性ゲストの間をリンカーで連結したホストゲストコンジュゲート (HGCs) は、濃度に応じて自己包接体や超分子会合体を形成する。本研究では、両親媒性の HGC として、Boc-β-アラニン側鎖を有するテトラアザ [6.1.6.1] パラシクロファンと疎水性ゲストとしてのピレンを親水性のエチレンオキシ鎖で連結した **Boc-O8** を分子設計し、合成した。動的光散乱測定 (DLS) より、水中において **Boc-O8** は粒径が約 200 nm の会合 (凝集) 体を形成することがわかった。また、**Boc-O8** の懸濁液の蛍光スペクトル測定では、特徴的なピレンエキシマーを示したことから、会合体中では **Boc-O8** のピレン基どうしが近接していることが示唆された。さらに、**Boc-O8** の懸濁液に 1N 塩酸を添加したところ、ピレンエキシマーの蛍光強度が減少し、DLS 測定からも大きな会合体の消失が確認された。塩酸添加に伴って **Boc-O8** の Boc 基が除去されて水溶性の **N-O8** が生じたものと考えられる。さらに、親水性のエチレンオキシ鎖長の異なる HGCs の合成、およびそれらの会合挙動や酸添加に伴う会合体の解消挙動に及ぼすリンカーの影響についても報告する。



テトラアザ [2.2.1.2.2.1] パラシクロファンを用いた水溶性シクロファン 5 量体の合成と分子認識

(福岡大院理¹) ○猿渡 勇人¹・宮崎 隆聡¹・林田 修¹

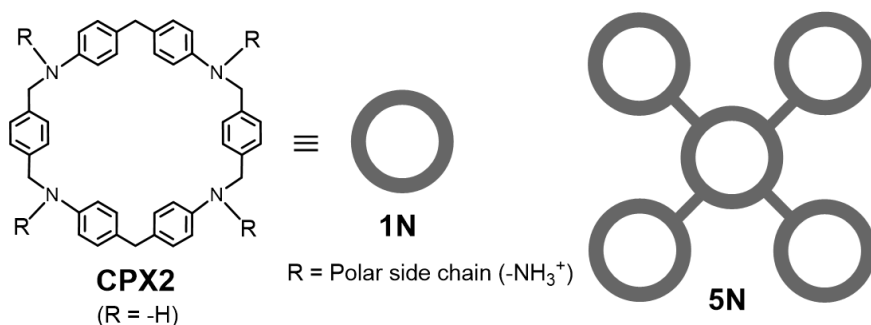
Synthesis and Molecular Recognition of Water-soluble Cyclophane Pentamers Based on Tetraaza[2.2.1.2.2.1]paracyclophane (¹*Graduate School of Science, Fukuoka University*)

○Hayato Saruwatari,¹ Takaaki Miyazaki,¹ Osamu Hayashida¹

Water-soluble cyclophane based on tetraaza[2.2.1.2.2.1]paracyclophane (CPX2) is a host molecule that can bind a hydrophobic guest molecule in its intramolecular cavity. Herein, we developed a cyclophane pentamer in which multiple CPX2 skeletons are linked in a divergent manner, in order to enhance the guest-binding and molecular recognition ability. Specifically, we synthesized a cationic cyclophane pentamer (5N) by introducing hydrophilic side chains with an ammonium group on the macrocyclic skeleton. We investigated the guest binding behavior and molecular recognition abilities of 5N for guest molecules such as indocyanine green and perylene-3,9-dicarboxylic acid, which have relatively large molecular sizes. We performed fluorescence and absorption titration experiments to evaluate the host-guest binding constants. The results revealed that 5N bound these guest molecules more strongly than 1N.

Keywords : Water-soluble Host; Cyclophane; Molecular Recognition; Fluorescent Property

テトラアザ[2.2.1.2.2.1]パラシクロファン (CPX2) は剛直で比較的に大きな分子内空洞を提供できる。また、CPX2 を分子基盤としたカチオン性側鎖を有する水溶性シクロファン (1N) は、その分子内空洞に適した疎水性ゲスト分子を捕捉できるホスト分子である。本研究では、ゲスト捕捉能や分子認識能の更なる向上を目指して、複数の CPX2 を発散型で連結したシクロファン 5 量体を開発した。具体的には、末端にアンモニウム基を有する親水性側鎖を導入したカチオン性シクロファン 5 量体 (5N) を合成した。分子サイズが比較的大きなインドシアニングリーン (ICG) やペリレンジカルボン酸 (PeDA) などのゲスト分子に対する 5N のゲスト捕捉能や分子認識能を検討した。実際には、HEPES 緩衝液 (pH 7.4) 中、蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルを用いた滴定実験を行い、ホストゲスト複合体の結合定数 (K/M^{-1}) を評価した。その結果、5N は 1N と比較して、これらゲスト分子をより強く捕捉することが明らかとなった。5N のこれらゲスト分子に対する分子認識能についても報告する。



オキシインドール型磁気異方性試薬によるキラル第一級アミン類の絶対配置の決定

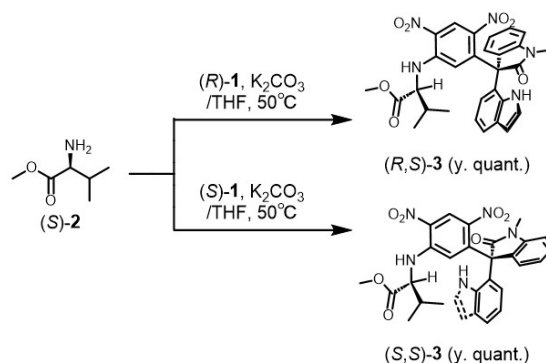
(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○熊谷 春希¹・木村 亮介¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・白井 智彦¹・桑原 俊介^{1,2}

Determination of the Absolute Configurations of Chiral Primary Amines by Oxyindole-Type Chiral Derivatizing Agents (¹*Department of Chemistry and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Haruki Kumagai,¹ Ryosuke Kimura,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Shirai Tomohiko,¹ Shunsuke Kuwahara^{1,2}

A convenient method for determining the absolute configuration of chiral amines is to use a chiral derivatizing agent (CDA)¹⁾. Recently we reported the synthesis of new oxyindole derivatives (*R*)-, (*S*)-**1** and the determination of the absolute configuration of aliphatic chiral primary amines. In this study, (*R*)-, (*S*)-**1** was applied to chiral primary amines, amino alcohols, and amino acid esters. Chiral primary amines and amino alcohols reacted with (*R*)- and (*S*)-**1** in THF in the presence of potassium carbonate in 1 hour at room temperature. On the other hand, the amino acid ester (*S*)-**2** reacted slowly with (*R*)- and (*S*)-**1** at room temperature, but when the temperature was raised to 50°C, the reaction was completed in about 3 hours, and the conjugates (*R,S*)-**3** and (*S,S*)-**3** were quantitatively obtained. We also report the determination of the absolute configurations of (*S*)-**2** by the differences in the chemical shifts ($\Delta\delta^{RS}$) of (*R,S*)-**3** and (*S,S*)-**3** in ¹H NMR spectra.

Keywords : *Chiral derivatizing agent; Determination of the absolute configuration; Chiral primary amine; Oxindole*

キラルアミンの簡便な絶対配置の決定法として、磁気異方性試薬を用いる方法がある¹⁾。近年我々は、新規オキシインドール誘導体(*R*)-, (*S*)-**1**を合成し、脂肪族キラルアミンの絶対配置を決定したことを報告した。今回(*R*)-, (*S*)-**1**とキラルアミノアルコール、アミノ酸エステル類を炭酸カリウム存在下 THF 中で混合し、種々の連結体を得た。脂肪族アミンおよびアミノアルコールは(*R*)-, (*S*)-**1**と室温下1時間程度で反応した。一方、アミノ酸エステル(*S*)-**2**は(*R*)-, (*S*)-**1**と室温下では反応が遅かったが、50°Cに昇温したところ3時間程度で反応が完結し、連結体(*R,S*)-**3**, (*S,S*)-**3**を定量的に得た。¹H NMRにおける(*R,S*)-**3**, (*S,S*)-**3**の化学シフト差 ($\Delta\delta^{RS}$)による絶対配置決定についても報告する。



1) Kriegelstein, M.; Profous, D.; Lyčka, A.; Trávníček, Z.; Příbylka, A.; Volná, T.; Benická, S.; Cankař, P. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11911–11921.

m-クォーターフェニル誘導体のキラリティー反転における連結アミンの影響

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○後藤 優歌¹・金子 祥乃¹・武内 悠花¹・池田 茉莉³・幅田 揚一^{1,2}・白井 智彦¹・桑原 俊介^{1,2}

Effect of the linked amines on the chirality inversion of *m*-quaterphenyl derivatives (¹Department of Chemistry and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology) ○Yuuka Gotoh,¹ Yoshino Kaneko,¹ Yuka Takeuchi,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Tomohiko Shirai,¹ Shunsuke Kuwahara^{1,2}

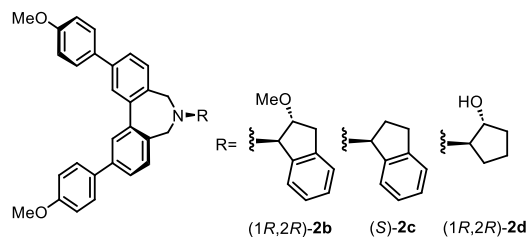
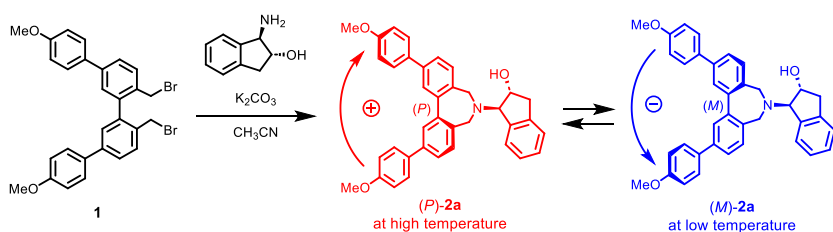
Recently, research on controlling the chirality of molecules using external stimuli, such as light and heat, has attracted attention. We have previously reported a quaterphenyl derivative (**1**) to determine the absolute configurations of acyclic primary amines^[1]. We also reported that (1*R*,2*R*)-**2a**, a linkage of **1** and (1*R*,2*R*)-1-amino-2-indanol, shows *P* twist at 323 K and *M* twist at 263 K in a mixed solvent of 1,1,1,3-tetrachloropropane and 1-propanol, and that the torsional inversion between biphenyl chromophores is controlled by temperature. To clarify the mechanism of the chirality inversion, we synthesized the derivatives (**2b–2d**) with different substituents of amines. By VT-CD spectra of **2b–2d**, the chirality inversion was not observed even when the temperature was changed. The details of the mechanism of the chirality inversion will be reported.

Keywords : chirality inversion; chiral amine; CD spectrum; *m*-quaterphenyl derivative

近年、光や熱などの外部刺激により分子のキラリティーを制御する研究が盛んに行われている。我々はこれま

でキララル 1 級アミンの絶対配置決定に有効な *m*-クォーターフェニル誘導体 **1** を報告した^[1]。また、**1** と (1*R*,2*R*)-1-アミノ-2-インダノールを反応させた連結体 (1*R*,2*R*)-**2a** は、1,1,1,3-テトラクロロプロパンと 1-プロパノールの混合溶媒において、323K 下で *P* 体、263K 下で *M* 体を示し、ビフェニル発色団間のねじれの反転を温度により制御できることを報告した。このキラリティー反転のメカニズムを明らかにするため、連結アミンの置換基などを変えた誘導体 (**2b–2d**) を合成し、VT-CD スペクトルを比較したが、上記のようなキラリティー反転は起こらなかった。このねじれの反転挙動の機構について報告する予定である。

1) Kuwahara, S.; Nakamura, M.; Yamaguchi, A.; Ikeda, M.; Habata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5738–5741.



アミン類の絶対配置決定を目指したテトラフェニルエチレン誘導体の合成

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○古家詩音¹・町田隼也¹・荒木雄大¹・池田茉莉³・幅田揚一^{1,2}・白井智彦¹・桑原俊介^{1,2}

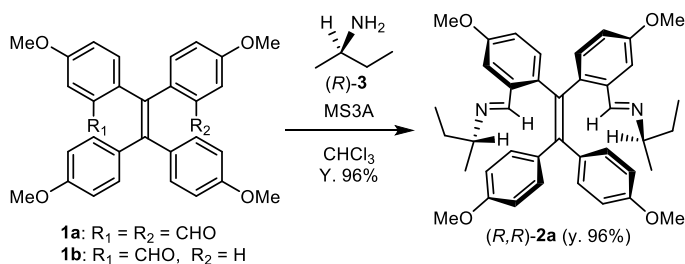
Synthesis of Tetraphenylethylene Derivatives for Determining the Absolute Configurations of Chiral Amines (¹*Department of Chemistry and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Shinon Furuya,¹ Shunya Machida,¹ Yudai Araki,¹ Mari Ikeda,³ Yoichi Habata,^{1,2} Tomohiko Shirai,¹ Shunsuke Kuwahara^{1,2}

Chiral amines are important in the fields of pharmaceuticals, foods, fragrances, and functional materials, and accurate, rapid, and simple methods for determining their absolute configuration and optical purity are desired. Recently, we have reported a tetraphenylethylene (TPE) derivative (**1a**). The linkage (**2a**) formed by reacting the two formyl groups of **1a** with a chiral amine exhibits a characteristic CD spectrum, and the absolute configuration of the amine can be determined. However, the enantiomeric excess (%ee) of the amines was difficult to determine because of the different reactivities of *S*- and *R*-amines towards 1:1 adduct of **1a** and amines.

Here, we will report a synthesis of TPE derivative (**1b**) with one formyl group. **1b** was synthesized by sequential haloallylation/Suzuki-Miyaura cross-coupling using 2-formyl-4-methoxyphenylboronic acid, 4-iodoanisole, and bis(4-methoxyphenyl)acetylene. We will also report the coupling reaction of **1b** with chiral amines.

Keywords : Determination of the absolute configuration, Chiral Amine, Tetraphenylethylene, CD Spectrum

キラルアミン類は医薬品、食品、香料、機能性材料の分野で重要であり、その絶対配置や光学純度を正確、迅速、簡便に決定できる方法が望まれている。近年我々は、テトラフェニルエチレン(TPE)誘導体(**1a**)を合



成した。**1a**の2つのホルミル基とキラルアミンを反応させた連結体は特徴的なCDスペクトルを示し、アミンの絶対配置を決定できることを報告した。しかし2当量以上のアミンが必要なこと、連結反応の中間体である**1a**とアミンの1:1付加体に対する*S*-アミンと*R*-アミンの反応性が異なるため、エナンチオマー過剰率(%ee)の決定ができないことに課題があった。

今回1つのホルミル基をもつTPE誘導体(**1b**)を設計した。**1b**は2-ホルミル-4-メトキシフェニル硼酸、4-ヨードアニソール、ビス(4-メトキシフェニル)アセチレンを用いた連続的ハロアリル化/鈴木-宮浦クロスカップリングによって合成することに成功した。**1b**とキラルアミンとの連結反応についても報告する予定である。

ナフタレンイミドで置換されたアントラセン、ピレンの合成と光学特性

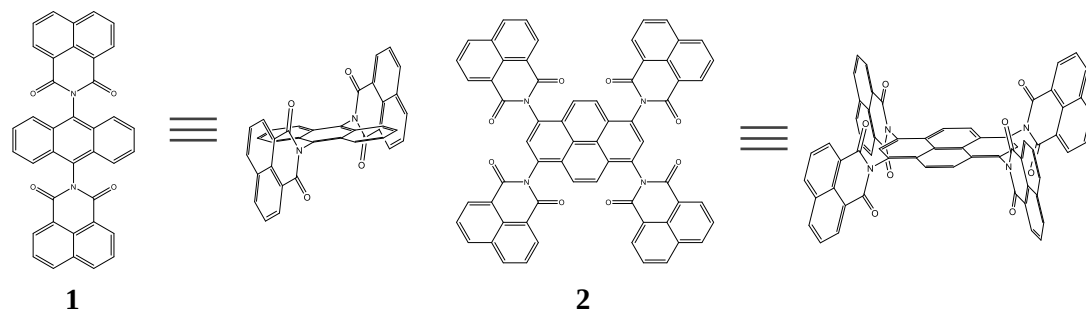
(東海大院理) ○望月 昭宏・池田 俊明

Synthesis and optical property of anthracene and pyrene substituted with naphthaleneimides
(Graduate School of Science, Tokai University) ○Akihiro Mochizuki, Toshiaki Ikeda

The luminescence of organic dyes is frequently quenched due to their stacked structure in the condensed phase, which is called as aggregation caused quenching (ACQ). Thus, non-planar dyes that cannot form stacked structure can avoid ACQ. In this study, molecules **1** and **2** equipping naphthaleneimide moieties were synthesized and their aggregation behavior and optical properties were investigated. In these molecules, naphthaleneimide moieties are expected to be twisted to the central anthracene or pyrene due to steric repulsion.

The aggregation of **1** and **2** in THF-water solution resulted in the enhancement of fluorescence, indicating the aggregation caused emission enhancement (AIEE).

Keywords: *Naphthaleneimide; Non-planar Molecule; Optical Property; Aggregation Caused Emission Enhancement*



π 共役系色素の多くは、凝集状態において発光性が低下する凝集起因消光 (ACQ) を示す。これは、凝集状態において積層構造を形成しているためであり、積層構造を形成できない色素であれば ACQ を避けることができると考えられる。¹そこで本研究では、立体的に積層構造を形成できないと考えられる分子 **1, 2** を合成した。これらの分子では、立体反発によりナフタレンイミドが中心のアントラセン、ピレンに対してねじれた構造をとると考えられる。

UV-vis および蛍光スペクトルを用いて、**1, 2** の光学特性について検討した。THF と水の混合溶媒において水の比率が増加すると、**1, 2** ともに発光が増強することが確認された。これは凝集誘起発光増強 (AIEE) と呼ばれる現象であり、**1, 2** が凝集状態において優れた発光性を有することが示唆された。

1)T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, H. Adachi, T. Haino, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 36-39.

強アクセプター性ナフタレンジボロン酸エステルとその固体二重発光の解析

(高知工科大学¹⁾) ○山崎 晴琉¹・松尾 匠¹・林 正太郎¹

Strong-Electron Accepting Naphthalene Diboronate and Its Solid-state Dual Emission (¹*Kochi University of Technology*) ○Haru Yamasaki,¹ Takumi Matsuo,¹ Shotaro Hayashi¹

Strong electron-accepting molecules have garnered attention for their potential role as n-type semiconductors. We recently reported on various molecular crystals based on rigid electron-accepting naphthalene molecules having diazole moieties, resulting in unique intermolecular interactions¹⁾. Although highly efficient luminescent properties with multiple emissions in the solid states are very difficult, we discovered herein the molecule **PB2NOz** which shows multiple emissions in the solid states. To investigate the origin of such a phenomenon, we performed to prepare various crystals for optical measurements and X-ray diffraction analysis. The obtained crystals showed the same crystal structure observed by single-crystal X-ray analysis, but; the spectroscopic features were different. Fluorescence decay measurements for the two emission sites in the crystal revealed that their fluorescence lifetimes were on the order of nanoseconds, indicating that both emissions originate from fluorescence.

Keywords : *Dual-emission, Crystals, Electron-Acceptor*

強アクセプター性分子は n 型半導体としての機能が期待されるため注目されている。最近我々はナフタレン骨格にジアゾールを有する剛直かつ強アクセプター性の分子により様々な分子結晶を開拓し、その分子間相互作用について検証した¹⁾。高い発光性のみならず、固体状態特に結晶状態で多重発光を得ることは非常に困難であるが、図 1. (a)に示す分子 **PB2NOz** が固体で多重発光をしていることを発見した。この起源を追求するため様々な結晶作成を試み、吸収・蛍光スペクトル測定、蛍光量子収率の算出、発光減衰測定、X 線回折測定を行った。結晶の作成方法に関わらず同じ結晶構造であることが分かったが、それぞれのスペクトルが異なっていた。2 種類の発光サイトの発光減衰測定を行ったところ蛍光寿命は数ナノ秒であり、いずれも蛍光に由来していることが分かった。

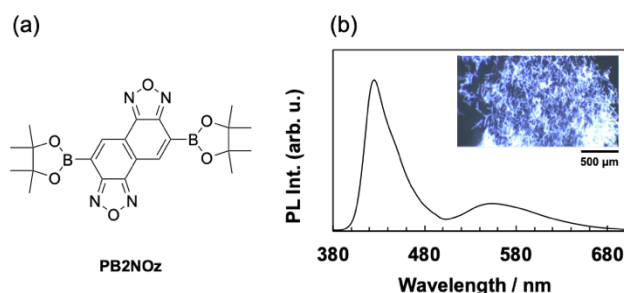


図 1. (a) **PB2NOz** の化学構造。(b)結晶の蛍光スペクトルと蛍光顕微鏡像。

1) S. Tanaka, T. Matsuo, S. Hayashi, *Cryst. Res. Technol.* **2025**, 60, 2400204.

スピロ環構造を有するキラル二核ホウ素錯体の合成と円偏光発光特性

(日大生産工¹・近大院総理工²) ○池下 雅広¹・一ノ瀬 未来¹・小野 純護²・鈴木 大哉²・今井 喜胤²・津野 孝¹

Synthesis and Circularly Polarized Luminescence Properties of Chiral Bisboron Complexes with Spirocyclic Structures (¹College of Industrial Technology, Nihon University, ²Graduate School of Science and Engineering, Kindai University) ○Masahiro Ikeshita,¹ Miku Ichinose,¹ Jungo Ono,² Daiya Suzuki,² Yoshitane Imai,² Takashi Tsuno¹

In this study, we developed chiral bisboron complexes with spirocyclic structures. These complexes exhibited blue to orange circularly polarized luminescence in CH₂Cl₂.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Boron Complexes; Fluorescence; Circular Dichroism; Organic dye

有機ホウ素化合物は、高い蛍光発光能を示すことから、ディスプレイ材料や蛍光イメージング材料など幅広い分野への応用が期待されている。特に、キラルな有機ホウ素化合物は円偏光発光 (CPL : Circularly Polarized Luminescence) 材料として期待が高まっている¹⁾。我々の研究グループでは、キラルシッフ塩基配位子を有するホウ素錯体を合成し、配位子の π 共役系拡張に応じたマルチカラーCPLを達成している²⁾。本研究では新たなCPL材料の開発を目的として、スピロ環構造を有する新規ホウ素錯体**1a-e**の合成を行い、光学特性の調査を行った。

錯体**1a-e**は窒素上の置換基に依存して発光色が変わり、紫外線照射下において、ジクロロメタン溶液中では青から黄色の蛍光発光を示した。発光スペクトルを測定したところ、極大発光波長は**1a** (435nm) < **1b** (456nm) < **1c** (466nm) < **1d** (511nm) < **1e** (558nm) の順にシフトし

ていた。続いて溶液状態におけるCPLスペクトルを測定したところ、いずれの錯体においても(R)-体では正、(S)-体では負のシグナルが観測され、CPLの性能を指し示す異方性因子 (g_{lum}) は最大で 2.9×10^{-3} と算出された。

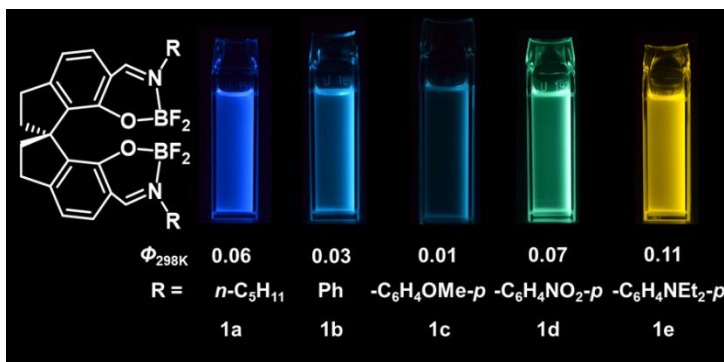


図 1. 錯体 **1a-e** のジクロロメタン溶液中における紫外線照射下での発光挙動

1) E. M. Sánchez-Carnerero *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3346.

2) M. Ikeshita *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15502.