

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

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:40 📍 [F]2201(第4学舎 2号館 [2階] 2201)

## [[F]2201-2am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：村井 征史、島尻 拓哉

## 📍 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2201-2am-01]

ヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネンをもつ $\pi$ 拡張型サレンおよびその金属錯体の構造と動的特性○松田 七星<sup>1</sup>、河野 慎一郎<sup>1</sup>、岩崎 雄也<sup>1</sup>、佐々木 阿子<sup>1</sup>、田中 健太郎<sup>1</sup> (1. 名古屋大学)

## 📍 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2201-2am-02]

二段階付加環化反応による分子ナノカーボンの誘導化

○棚瀬 陸王<sup>1</sup>、Javier Besteiro<sup>2</sup>、Pradhan Sajan<sup>3</sup>、Bouffard Jean<sup>3</sup>、天池 一真<sup>4</sup>、伊丹 健一郎<sup>4</sup> (1. 名古屋大学大学院、2. サンティアゴ・デ・コンポステーラ大学、3. 梨花女子大学、4. 理化学研究所)

## 📍 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2201-2am-03]

フラレンの部分構造を繰り返し単位とする一次元共役ポリマーの合成と物性

○中村 伊吹<sup>1</sup>、高木 周<sup>1</sup>、深澤 愛子<sup>2</sup> (1. 京大院工、2. 京大WPI-iCeMS)

## 📍 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2201-2am-04]

S-ペックマン色素二量体の末端 $\pi$ 拡張による結合交替の顕著な狭小化○塩川 拓実<sup>1</sup>、王 哲<sup>2</sup>、深澤 愛子<sup>2</sup> (1. 京大院工、2. 京大iCeMS)

## 📍 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2201-2am-05]

ペックマン色素の系統的合成と置換基効果

眞船 龍生<sup>1,2</sup>、青柳 圭哉<sup>1</sup>、○山縣 拓也<sup>1</sup> (1. 相模中研、2. 北里大)

## 📍 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2201-2am-06]

一電子酸化に伴う長波長吸収を志向したピレン縮環Blatterラジカル二量体の合成と物性

○角村 仁<sup>1</sup>、藤本 雄大<sup>1</sup>、清水 大貴<sup>1</sup>、松田 建児<sup>1,2</sup> (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

## 📍 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2201-2am-07]

基底三重項状態を示す*o*-フェニレン型ジラジカルを配位子として有する銅錯体の合成と錯形成がスピン間相互作用に与える影響の調査○大久保 博将<sup>1</sup>、清水 大貴<sup>1</sup>、松田 建児<sup>1,2</sup> (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

## 📍 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2201-2am-08]

フルオレン縮環Blatter型ジラジカルとその交差共役型二量体の合成と物性

○塩見 綜環<sup>1</sup>、清水 大貴<sup>1</sup>、松田 建児<sup>1,2</sup> (1. 京大院工、2. 福井謙一記念研究センター)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2201-2am-09]

フェノチアジン置換トリオキシトリフェニルアミンおよびその酸化体の合成と電子構造

○遠山 丈瑠<sup>1</sup>、SHU Ruifeng<sup>1</sup>、直田 健<sup>1</sup>、塩見 大輔<sup>2</sup>、鈴木 修一<sup>1</sup> (1. 大阪大学、2. 大阪公立大学)

10:30 ~ 10:40

休憩

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2201-2am-10]

ビスペリアズレンの7員環同士で連結させた二量体の合成検討

小西 彬仁<sup>1</sup>、○福田 凌大<sup>1</sup>、安田 誠<sup>1</sup> (1. 阪大院工)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2201-2am-11]

窒素原子を導入したインデノ[2,1-a]フルオレンビスイミドの合成と物性

○山田 篤司<sup>1</sup>、福井 識人<sup>1,2</sup>、忍久保 洋<sup>1</sup> (1. 名古屋大学、2. JST さきがけ)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2201-2am-12]

アズレンのペリ位にキノキサリンを縮環した $\pi$ 共役化合物の合成と物小田 智大<sup>1</sup>、○大西 結衣菜<sup>1</sup>、小西 彬仁<sup>1</sup>、安田 誠<sup>1</sup> (1. 阪大院工)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2201-2am-13]

ジアズレノトロピリウムの合成と一電子還元○高橋 聡史<sup>1</sup>、村井 征史<sup>1</sup>、珠玖 良昭<sup>1</sup>、阿波賀 邦夫<sup>1</sup>、山口 茂弘<sup>1,2,3</sup> (1. 名大院理、2. 名大ITbM、3. 名大IRCCS)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2201-2am-14]

酸化還元による可視近赤外吸収スイッチングを示すジベンゾペリレン誘導体の構築

○田所 朋樹<sup>1</sup>、鈴木 孝紀<sup>2</sup>、石垣 侑祐<sup>2</sup> (1. 北大院総化、2. 北大院理)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2201-2am-15]

ジアリールメチレン基を有するキナクリドン誘導体の動的挙動と酸化還元特性

○上田 空<sup>1</sup>、石崎 千晴<sup>1</sup>、斎藤 元輝<sup>2</sup>、芥川 智行<sup>2</sup>、武田 貴志<sup>1</sup> (1. 信大、2. 東北大)

## ヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネンをもつ $\pi$ 拡張型サレンおよびその金属錯体の構造と動的特性

(名大理<sup>1</sup>・名大院理<sup>2</sup>) ○松田 七星<sup>1</sup>・河野 慎一郎<sup>2</sup>・岩崎 雄也<sup>1</sup>・佐々木 阿子<sup>2</sup>・田中 健太郎<sup>2</sup>

Structural and dynamic properties of  $\pi$ -extended salens with hexa-*peri*-hexabenzocoronene and their metal complexes (*Department of Chemistry, Nagoya University*) ○Nanase Matsuda, Shin-ichiro Kawano, Yuya Iwasaki, Ako Sasaki, Kentaro Tanaka

In this study, we report the synthesis and characterization of  $\pi$ -extended salens **1-H<sub>2</sub>** and their nickel complexes **1-Ni** prepared from salicylaldehyde-type hexa-*peri*-hexabenzocoronene (hereafter HBC, Figure). Due to the inversion barrier caused by the overlap between HBCs in their close proximity within the molecule, the complexes exhibit the conformational isomers. The dynamic exchange behavior between the isomers was evaluated by VT-<sup>1</sup>H NMR spectroscopy and the splitting and fusion of NMR peaks based on the conversion of these isomers were observed. The coexistence of both in the crystal structure was also revealed by X-ray crystallography. The detailed structural investigation is given.

**Keywords** : Salen; Hexa-*peri*-hexabenzocoronene; Metal Complex; Conformational Isomer; VT-NMR

本研究では、サリチルアルデヒド型のヘキサ-*peri*-ヘキサベンゾコロネン(以下HBC)を用いて、 $\pi$ 拡張型サレン **1-H<sub>2</sub>** とそのニッケル錯体 **1-Ni** を合成した (Figure)。これらのサレン金属錯体では、分子内で近接した HBC 間の重なりによる反転障害に基づき配座異性体が生じた。温度可変 <sup>1</sup>H NMR 分光法により、 $\pi$ 拡張型サレン錯体の両配座異性体間の動的交換挙動を評価したところ、これら配座異性体の異性化速度に基づく NMR シグナルの分裂・融合を観測した。また、得られた錯体について X 線構造解析を用いて詳細な分子構造評価を行ったところ、結晶構造中において 2 種の配座異性体が 1:1 で共存していることが明らかとなった。

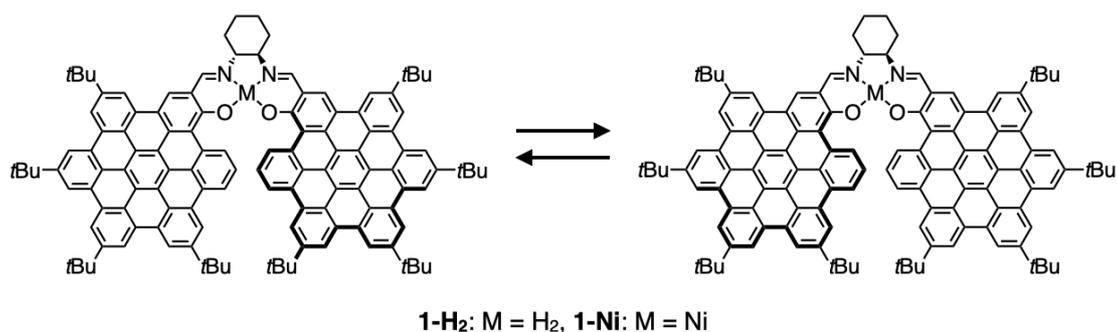


Figure.  $\pi$ 拡張型サレンの分子構造および異性化平衡

## 二段階付加環化反応による分子ナノカーボンの誘導化

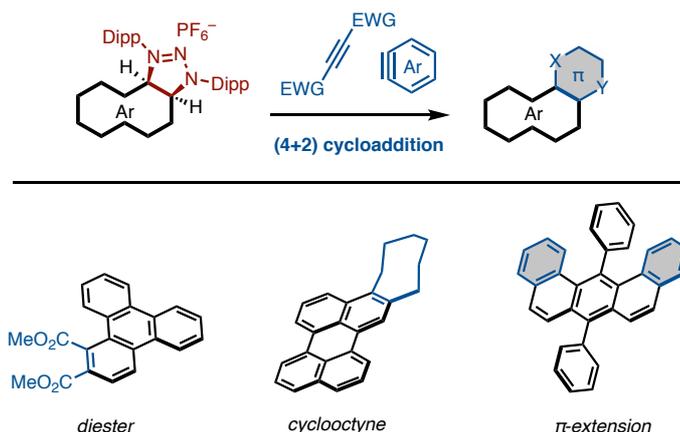
(名大院理<sup>1</sup>・梨花女子大<sup>2</sup>・理研<sup>3</sup>・名大 WPI-ITbM<sup>4</sup>) ○棚瀬 陸王<sup>1</sup>・Javier Besteiro<sup>1</sup>・Pradhan Sajan<sup>2</sup>・Bouffard Jean<sup>2</sup>・天池 一真<sup>3</sup>・伊丹 健一郎<sup>3,4</sup>

Derivatization of molecular nanocarbons by two-step cycloaddition reaction (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Ewha Womans University, <sup>3</sup>RIKEN, <sup>4</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University) ○Rikuo Tanase,<sup>1</sup> Besteiro Javier,<sup>1</sup> Sajan Pradhan,<sup>2</sup> Jean Bouffard<sup>2</sup>, Kazuma Amaike,<sup>3</sup> Kenichiro Itami<sup>3,4</sup>

Molecular nanocarbons are a group of compounds with potential applications not only in materials chemistry but also in biology. However, challenges remain in the derivatization processes for these applications including multi-step synthesis and inherent difficulties in their chemical transformations. To address these issues, we focused on the [3+2] cycloaddition reaction between diazaanoniaallene (DAAA) cations and benzene derivatives, followed by the [4+2] cycloaddition reaction with alkynes or benzynes, as reported by the Bouffard group in 2023.<sup>1</sup> We assumed that these reactions could be applied to the molecular nanocarbons to enable efficient derivatizations. We have demonstrated that [3+2] cycloaddition reaction proceeds for various molecular nanocarbons.<sup>2</sup> In this presentation, we report the subsequent [4+2] cycloaddition reaction with electron-deficient alkynes and aryne.

**Keywords** : Molecular nanocarbon; [3+2]cycloaddition; [4+2]cycloaddition; Dearomatization, Click chemistry

分子ナノカーボンは材料化学分野だけでなく、最近では生物分野への応用が期待されている化合物群である。しかし応用を指向した誘導化には合成が多段階になることや合成の困難さが依然として課題である。そこで2023年に Bouffard グループらが報告した diazaanoniaallene (DAAA)カチオンとベンゼン誘導体との[3+2]付加環化反応と続くアルキンやベンザインとの[4+2]付加環化反応を分子ナノカーボンに適用することで、短段階で誘導化が可能になると考えた<sup>1</sup>。これまでに種々の分子ナノカーボンに対する[3+2]付加環化反応が進行することを報告しており<sup>2</sup>、本発表では二段階目の電子不足アルキンやアラインとの[4+2]付加環化反応について報告する。



1. Pradhan, S.; Mohammadi, F.; Bouffard, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 22, 12214–12223.

2. Pradhan, S.; Mohammadi, F.; Tanase, R.; Amaike, K.; Itami, K.; Bouffard, J. *ChemRxiv* **2023**.

## フラーレンの部分構造を繰り返し単位とする一次元共役ポリマーの合成と物性

(京大院工<sup>1</sup>・京大 WPI-iCeMS<sup>2</sup>) ○中村 伊吹<sup>1</sup>・高木 周<sup>1</sup>・深澤 愛子<sup>2</sup>

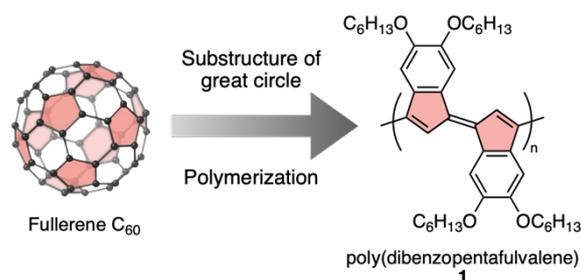
Synthesis and properties of one-dimensional conjugated polymers bearing a fullerene fragment as the repeating unit (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Ibuki Nakamura,<sup>1</sup> Shu I. Takagi,<sup>1</sup> Aiko Fukazawa<sup>2</sup>

One-dimensional (1D) conjugated polymers with pentafulvalene as the repeating unit feature a backbone that corresponds to an extended 1D fragment of fullerenes. These polymers have been theoretically predicted to exhibit high electron affinity and an exceptionally narrow band gap.<sup>1</sup> In addition to their potential applications in organic optoelectronic materials, they are compelling target compounds from a fundamental scientific perspective, as they challenge the limits of 1D  $\pi$ -conjugated systems. We recently established a synthetic method for conjugated oligomers with dibenzopentafulvalene as the repeating unit.<sup>2</sup> Based on these insights, we pursued the synthesis of a high polymer, poly(dibenzopentafulvalene) (**1**). Polymer **1** was successfully synthesized via polycondensation using a dibromopentafulvalene intermediate bearing long-chain alkoxy groups. UV/Vis/NIR spectroscopy revealed that **1** exhibits a markedly narrow optical bandgap of 1.31 eV. These results provide the fundamental insights into the potential applications of conjugated polymers based on the fullerene substructure.

*Keywords* : Pentafulvalene;  $\pi$ -Conjugated Polymer; Narrow Bandgap; Cross-Conjugation; Near-Infrared Absorption

ペンタフルバレンを繰り返し単位とする共役ポリマーは、フラーレンの一次元部分構造を展開した構造を主鎖にもつ。このポリ(ペンタフルバレン)は高い電子受容性や極めて狭いバンドギャップを有することが理論的に予測されており<sup>1</sup>、有機光・電子機能性材料への応用の可能性が期待される。また、一次元  $\pi$  共役系の限界への挑戦という基礎科学の観点からも魅力的な標的化合物であるが、未だにその合成は報告されていない。一方、我々はごく最近、ジベンゾペンタフルバレンを構成単位とする共役オリゴマーの合成法の確立に成功した<sup>2</sup>。この知見を基に、本研究ではさらに高分子量のポリ(ジベンゾペンタフルバレン)**1**の合成に取り組んだ。

側鎖に長鎖アルコキシ基をもつジブロモペンタフルバレンを鍵中間体とする重縮合により、**1**の合成に成功した。薄膜の紫外可視近赤外吸収分光により、**1**は1.31 eVと極めて狭い光学バンドギャップをもつことがわかった。この結果は、フラーレンの部分構造を基盤とする共役ポリマーの有機電子材料への応用の可能性を拓く基盤的な知見といえる。



[1] S. Y. Hong, K. W. Lee, *Chem Mater.* **2000**, *12*, 155. [2] (a) A. Fukazawa *et al.*, *Nat Commun.* **2023**, *14*, 2741. (b) S. I. Takagi, A. Fukazawa *et al.*, The 104th CSJ Annual Meeting, E1122-3am-09 (2024).

## S-ペックマン色素二量体の末端 $\pi$ 拡張による結合交替の顕著な狭小化

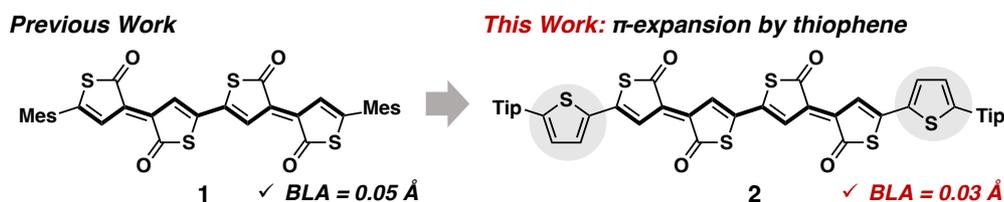
(京大院工<sup>1</sup>・京大 iCeMS<sup>2</sup>) ○塩川 拓実<sup>1</sup>・王 哲<sup>2</sup>・深澤 愛子<sup>2</sup>

Significant reduction of bond alternation by the terminal  $\pi$ -expansion of S-Pechmann dye dimer (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>WPI-iCeMS, Kyoto University)  
○Takumi Shiokawa,<sup>1</sup> Zhe Wang,<sup>2</sup> Aiko Fukazawa<sup>2</sup>

In one-dimensional conjugated systems, Peierls transition, which manifests as bond alternation, is a critical phenomenon characterizing their electronic structure and serves as a fundamental reason for the absence of conductivity in the undoped state. Minimizing bond alternation in charge-neutral one-dimensional conjugated systems remains one of the biggest challenges in the science of  $\pi$ -electron systems. In this context, we have explored the methodology to control bond alternation through molecular design using polyenes, the simplest one-dimensional conjugated systems. We recently demonstrated that **1** in which two S-Pechmann dye scaffolds are directly connected, exhibits open-shell character, leading to reduced bond alternation. In this study, aiming for further reduction of bond alternation, we designed and synthesized thiophene-extended analogue **2**. X-ray crystallographic analysis revealed that the bond alternation in the polyene segment of **2** is 0.03 Å, which is significantly smaller than 0.05 Å observed in **1**.

**Keywords** : polyene, Peierls transition, bond length alternation, thioester, cross-conjugation

一次元共役系において、結合交替の顕在化を伴うパイエルス転移は電子構造を特徴づける重要な現象であり、非ドーブ状態で導電性が発現しない根本的な原因である。電荷中性の一次元共役系の結合交替の狭小化は、 $\pi$  電子系の科学における根源的な未解決課題の一つであるといえる。このような認識のもと我々は、最も単純な一次元共役系であるポリエンを題材に、分子設計により結合交替を制御する方法論の確立に取り組んだ結果、最近 S-ペックマン色素<sup>[1]</sup> を直接連結した二量体 **1** がポリエン鎖に沿った開殻性を示し、それに起因してポリエン鎖の結合交替が小さくなることを見出した<sup>[2]</sup>。今回我々はさらなる結合交替の狭小化を目指し、**1** の両末端にチオフエンが置換した化合物 **2** を新たに設計し、合成した。得られた化合物の X 線単結晶構造解析の結果、**2** のポリエン部位の結合交替は 0.03 Å であり、**1** の結合交替 0.05 Å と比べて有意に狭小化することを見出した。



[1] (a) A. Fukazawa *et al.* *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7117. (b) A. Fukazawa, I. Osaka *et al.* *Chem. Mater.* **2021**, 33, 8183. [2] 塩川, 王, 深澤, 第 34 回基礎有機化学討論会 2P153 (2025).

## ペックマン色素の系統的合成と置換基効果

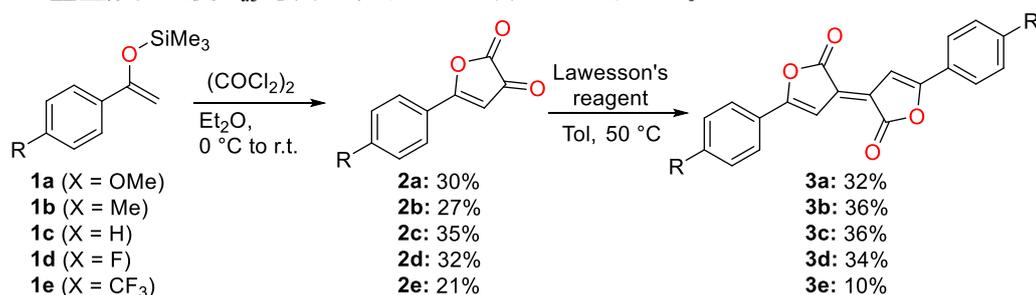
(相模中研<sup>1</sup>・北里大<sup>2</sup>) 眞船龍生<sup>1,2</sup>, 青柳圭哉<sup>1</sup>, 〇山縣拓也<sup>1</sup>

A Systematic Synthesis of Pechmann Dyes and an Investigation of Substituent Effects. (<sup>1</sup>SCRI, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Kitasato University) Tatsumi Mafune,<sup>1,2</sup> Keiya Aoyagi,<sup>1</sup> 〇 Takuya Yamagata<sup>1</sup>

Pechman dyes exhibit long-wavelength absorption properties due to their planar conjugated structure and strong electron-accepting properties due to their lactone moiety. Consequently, research is being conducted on their potential applications as organic electronics materials in organic field-effect transistors and organic solar cells. In addition to their excellent optical properties, materials applied in this way often require high thermal properties, such as high heat resistance. Accordingly, the present study involved the synthesis of derivatives with diverse substituents, with an aim to investigate the effects of these substituents on their properties. The findings of this study demonstrated that the incorporation of a methoxy group at the fourth position of the phenyl group resulted in a longer wavelength shift in absorption compared to the unsubstituted phenyl derivatives, as well as an increase in the 5% weight reduction temperature ( $T_{d5}$ ).

**Keywords:** Pechmann dyes; Substituent effects; Absorption spectra; Functional dyes; Organic electronic materials

ペックマン色素は、平面共役構造に起因した長波長吸収特性やラクトン骨格に由来する高い電子受容性が注目され、有機電界効果トランジスタ<sup>1</sup>や有機太陽電池等<sup>2</sup>の有機エレクトロニクス材料として研究が進められている。これらの材料へ応用化する際には、優れた光学特性等に加え、高い熱安定性などの耐熱性を要求されることも多い。しかし Pechmann 色素の骨格や置換基を変更することで吸収波長などの光学特性が変化することは明らかにされているが、熱安定性についてはほとんど報告されていなかった。そこで本研究では様々な置換基を導入した誘導体の系統的な合成と光学的特性および熱安定性の評価を行った。フェニル基の4位に電子供与基であるメトキシ基を導入した **3a** は無置換のフェニル体 **3c** と比べて吸収波長が長波長シフトし、5%重量減少温度  $T_{d5}$  も向上することが明らかになった。



- 1) Efrem, A.; Courté, M.; Wang, K.; Fichou, D.; Wang, M., *Dyes and Pigments.*, **2016**, *134*, 171-177.
- 2) (b) Dessì, A.; Sinicropi, A.; Mohammadpourasl, S.; Basosi, R.; Taddei, M.; Biani, F. F. D.; Calamante, M.; Zani, L.; Mordini, A.; Bracq, P.; Franchi, D.; Reginato, G., *ACS Omega.*, **2019**, *4*, 7614-7627.

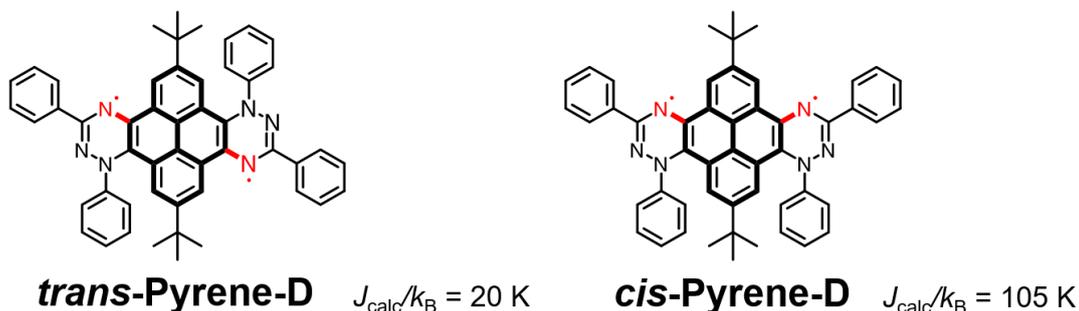
## 一電子酸化に伴う長波長吸収を志向したピレン縮環 Blatter ラジカル二量体の合成と物性

(<sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大福井セ) ○角村 仁<sup>1</sup>・藤本 雄大<sup>1</sup>・清水 大貴<sup>1</sup>・松田 建児<sup>1,2</sup>  
 Synthesis and electrochromic properties of pyrene-fused Blatter radical dimers (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>FIFC, Kyoto University)  
 Jin Kadomura,<sup>1</sup> Yuta Fujimoto,<sup>1</sup> Daiki Shimizu,<sup>1</sup> Kenji Matsuda<sup>1,2</sup>

$\pi$ -Extension has been a common molecular design strategy for NIR absorption dyes. However, highly  $\pi$ -extended large molecules often cause difficulty in synthesis and handling. As a new molecular design strategy with smaller chromophores, we reported the “oxidation of diradical” strategy to yield a narrow optical band gap. We found a linear correlation between the exchange interactions in the neutral state and the optical band gap of the 1e-oxidized state.<sup>[1]</sup> In this study, we designed pyrene-based diradicals *trans*-Pyrene-D and *cis*-Pyrene-D. DFT calculations estimated small exchange interactions of  $J_{\text{calc}}/k_{\text{B}} = +20$  K (*trans*-Pyrene-D) and  $J_{\text{calc}}/k_{\text{B}} = +105$  K (*cis*-Pyrene-D) and mid-IR absorption at 5971 nm (*trans*-Pyrene-D) and 16275 nm (*cis*-Pyrene-D) in the corresponding radical cation state (Figure 1). We will discuss the synthesis and properties of these two structural isomers in detail.

**Keywords:** electrochromism, diradical, stable radical, ESR, NIR absorption

$\pi$  拡張による HOMO-LUMO ギャップの縮小は赤外吸収色素の設計指針として最も一般的に用いられているが、高度に  $\pi$  拡張された巨大な分子は合成や取り扱いが困難であることが問題となる。当研究室では最近、ジラジカルの一電子酸化が近赤外領域に強い吸収帯を示すことを報告した。この光学バンドギャップは中性状態でのラジカル間交換相互作用と線形関係にあり、ジラジカルの交換相互作用を制御することで酸化体の光学バンドギャップを近赤外領域で精密に制御できることを示唆している。<sup>[1]</sup>本研究ではさらに交換相互作用が小さいジラジカルとして、ピレンに Blatter ラジカルを二つ縮環させたジラジカル *trans*-Pyrene-D および *cis*-Pyrene-D を設計した。DFT 計算によって *trans*-Pyrene-D/*cis*-Pyrene-D の交換相互作用はそれぞれ  $J_{\text{calc}}/k_{\text{B}} = 20$  K/105 K と見積もられ、一電子酸化体では中赤外領域の電子遷移が示唆された (Figure 1)。本発表ではこれらの合成と物性について報告する。



**Figure 1.** Calculated singlet-triplet energy gaps in the neutral state and optical band gap in the radical cation state of *trans*-Pyrene-D and *cis*-Pyrene-D.

[1] T. Yamada, D. Shimizu, K. Matsuda. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 9175–9182.

## 基底三重項状態を示す *o*-フェニレン型ジラジカルを配位子として有する銅錯体の合成と錯形成がスピン間相互作用に与える影響の調査

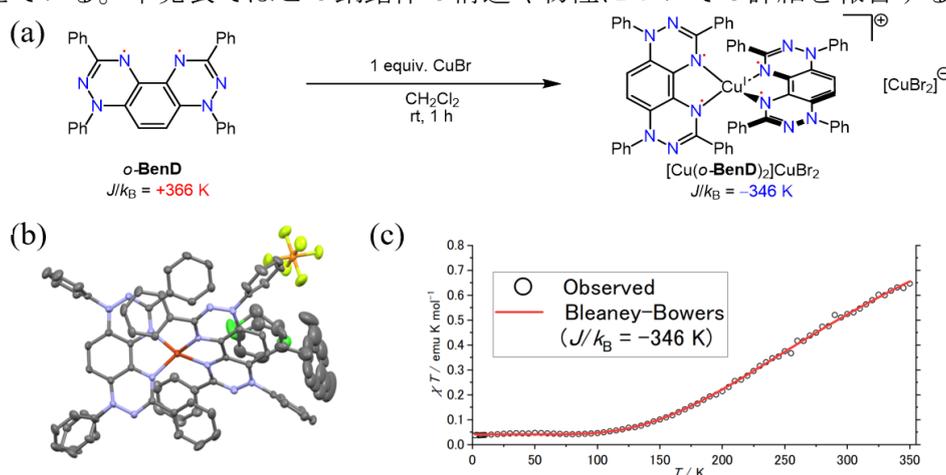
(<sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大福井セ) ○大久保 博将<sup>1</sup>・清水 大貴<sup>1</sup>・松田 建児<sup>1,2</sup>

Synthesis and properties of copper complexes of *o*-phenylene bridged diradical with a triplet ground state (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>FIFC, Kyoto University)  
Hiromasa Okubo,<sup>1</sup> Daiki Shimizu,<sup>1</sup> Kenji Matsuda<sup>1,2</sup>

Recently, we found that a hexaazaphenanthrene derivative with a Kekulé-type *ortho*-quinodiiimine structure (*o*-BenD) adopts an anti-Ovchinnikov triplet ground state. Since the diradical has a phenanthroline-like structure, it is expected to act as a chelating ligand for various metal ions. In this study, we synthesized an *o*-BenD-coordinated copper(I) complex, [Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. SQUID magnetometry indicated that the ground state of [Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> is singlet, which has been interpreted as the intramolecular exchange interaction of the diradical ligand changed from ferromagnetic to antiferromagnetic. In this presentation, we will report the structure and physical properties of the copper complex in detail.

*Keywords:* Ferromagnetic interaction, diradical, stable radical, ESR, Metal complex

Kekulé 型ジラジカロイドは一般に一重項基底状態を取ることが知られているが、最近我々はベンゼン環に2つのトリアジラジカルをオルト位で縮環させた *o*-BenD が Anti-Ovchinnikov 型の基底三重項状態をとることを見出した。この分子はフェナントロリン様の構造を有するため、キレート配位子としてはたらくことが期待される。そこで本研究では *o*-BenD の Cu(I)錯体[Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を合成した(Figure 1)。磁化率測定の結果、[Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の基底状態は一重項であることが分かった。これは Cu(I)への配位によって *o*-BenD の分子内交換相互作用が反強磁性的へと変化したことによると考えている。本発表ではこの銅錯体の構造や物性についての詳細を報告する。



**Figure 1.** (a) Synthesis of [Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> CuBr<sub>2</sub>, (b) X-ray structure of [Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, and (c) observed (circles) and fitted (line)  $\chi T$ - $T$  curves of [Cu(*o*-BenD)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> CuBr<sub>2</sub>.

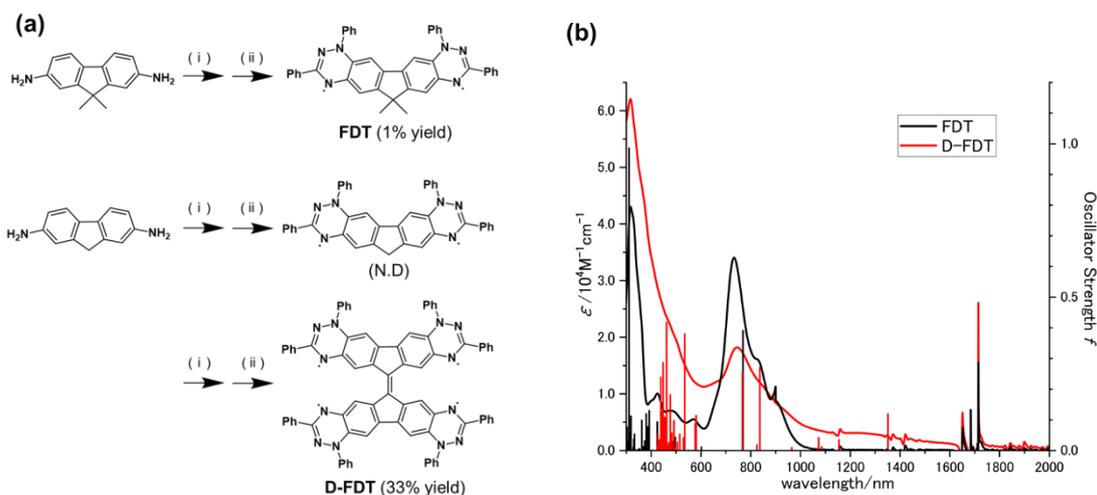
## フルオレン縮環 Blatter 型ジラジカルとその交差共役型二量体の合成と物性

(<sup>1</sup>京大院工,<sup>2</sup>京大福井セ) ○塩見 綜環<sup>1</sup>・清水 大貴<sup>1</sup>・松田 建児<sup>1,2</sup>

Synthesis and properties of fluorene-fused Blatter-type diradical and its cross-conjugated dimer (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>FFIC, Kyoto University)  
Sokan Shiomi,<sup>1</sup> Daiki Shimizu,<sup>1</sup> Kenji Matsuda<sup>1,2</sup>

Recently, we reported a strong correlation between the intramolecular exchange interactions of diradicals and their near-infrared electrochromic properties.<sup>[1]</sup> In this study, we attempted to synthesize **FDT**, an analog of the known<sup>[2]</sup> diradical. While **FDT** was obtained when 9,9-dimethyl-2,7-diaminofluorene was used as a precursor, the corresponding diradical was not obtained from a precursor with an unsubstituted 9-position. Instead, tetradiradical **D-FDT** was obtained, in which two diradicals were joined at the 9-positions. In this presentation, we will report the properties of these compounds in detail. *Keywords: Open-shell Character, Diradical, Stable Radical, Tetradiradical, Exchange Interaction*

最近我々はジラジカルの分子内交換相互作用と近赤外エレクトロクロミズム特性に強い相関があることを見出した。<sup>[1]</sup> この研究の中で、既知のジラジカル<sup>[2]</sup>の類縁体である **FDT** の合成を試みたところ、9,9-ジメチル-2,7-ジアミノフルオレンを出発原料とした場合には **FDT** が得られた一方で、9位が無置換の前駆体を用いたところ2つのジラジカルが9位で結合したテトララジカル **D-FDT** が得られた。本発表では、これらの化合物の詳細な物性を報告する。



**Figure 1.** (a) Synthesis and (b) absorption spectra of **FDT** (black) and **D-FDT** (red) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Black and red bars represent the calculated excitation energies and oscillator strengths (UB3LYP/6-311G\*). Conditions: (i) 2.2 equiv. *N*-phenylbenzohydrazonoyl chloride, THF/NEt<sub>3</sub>, 65 °C, overnight; (ii) 10% Pd/C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DBU, under air, rt, overnight.

[1] T. Yamada, D. Shimizu, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 9175.

[2] Y. Zheng, F. Wud *et al. Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1718–1723.

## フェノチアジン置換トリオキシトリフェニルアミンおよびその酸化体の合成と電子構造

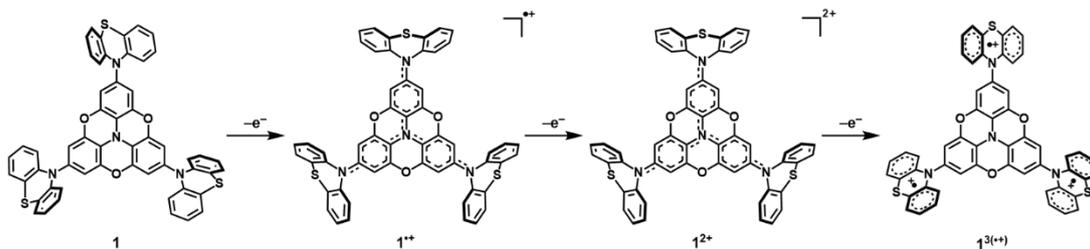
(阪大院基礎工<sup>1</sup>・阪公大院理<sup>2</sup>) ○遠山丈瑠<sup>1</sup>・SHU Ruifeng<sup>1</sup>・直田健<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>2</sup>・鈴木修一<sup>1</sup>  
 Synthesis and Electronic Structures of Phenothiazine-substituted Trioxytriphenylamine and Its Oxidized Species (<sup>1</sup>Osaka University, <sup>2</sup>Osaka Metropolitan University) ○Takeru Toyama,<sup>1</sup> Ruifeng SHU,<sup>1</sup> Takeshi Naota,<sup>1</sup> Daisuke Shiomi,<sup>2</sup> Shuichi Suzuki<sup>1</sup>

We have designed and synthesized phenothiazine-substituted trioxytriphenylamine **1** and successfully prepared its one-, two-, and three-electron oxidized species. Experimental and theoretical analyses revealed that their conformations varied significantly depending on the oxidation state, resulting in marked modulations of their electronic spin structure.

**Keywords** : Trioxytriphenylamine, Phenothiazine, Radical Cation, Redox Behavior

多電子酸化が可能な電子ドナー性  $\pi$  電子系連結体は各酸化状態における電子スピン構造や物性、機能に興味深い特性を示すことから注目されている。中でも含窒素および含硫黄  $\pi$  電子系から構成される連結体は酸化状態に応じて結合長やコンフォメーションが変化することから、その動的挙動による機能にも興味をもたれる<sup>1</sup>。本研究では、新規電子ドナー性  $\pi$  電子系連結体としてトリオキシトリフェニルアミン (TOT) にフェノチアジン (PTZ) を三つ導入した分子 **1** を設計した (Figure 1)。その多電子酸化状態の電子スピン構造を調査した結果、各酸化状態において特異な分子構造や電子スピン構造を有することが確認された。

一般に中性状態の *N*-アリール置換 PTZ においてアリール基と PTZ 基がほぼ直交していることが知られている。中性の化合物 **1** においても PTZ と TOT 平面はほぼ直交していると予測され、理論計算もそれを支持した。化合物 **1** は化学的酸化により三電子酸化体まで安定な化学種として単離可能であった (Figure 1)。一電子酸化体と二電子酸化体では結晶構造解析にも成功し、それらの結果、正電荷が TOT 骨格および PTZ の窒素部にまで非局在化する構造をもつことが明らかとなった。これらは、PTZ 部の窒素の非共有電子対の共鳴寄与により正電荷密度の高い TOT 部を安定化していることを示唆している。さらに、三電子酸化体では三つの PTZ 部に正電荷が局在した電子構造が支配的であることが各種解析の結果で示唆された。このことは分子内における静電反発を最小限に抑えるために構造変化が生じた結果と考えられる。当日は以上の詳細を発表する。



**Figure 1.** Chemical structure of **1** and its oxidized species, **1<sup>•+</sup>**, **1<sup>2+</sup>** and **1<sup>3(•+)</sup>**.

1) Karimata, A.; Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 56144.

## ビスペリアズレンの7員環同士で連結させた二量体の合成検討

(阪大院工) 小西 彬仁・○福田 凌大・安田 誠

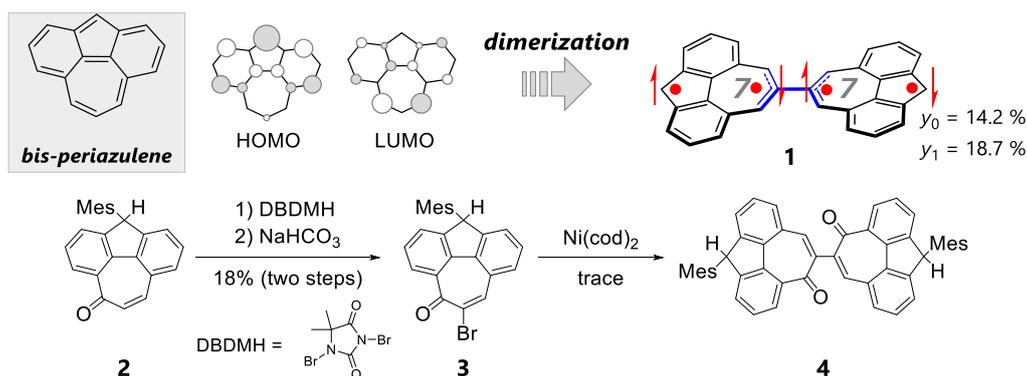
Synthetic Attempts towards Bis-periazulene Dimer Connected by the Heptagons (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Akihito Konishi, ○Ryota Fukuda, Makoto Yasuda

Azulene is classified as a non-alternant hydrocarbon that exhibits unique properties such as intramolecular polarization and low energy absorption. Bis-periazulene, which has two six-membered rings fused to the *peri*-positions of an azulene, has peripheral  $14\pi$  aromaticity, intramolecular charge-separated state, and open-shell characteristics. As with azulene, there is spatial differences of the HOMO and LUMO orbital coefficients, and the electronic state changes significantly depending on the position of the dimer linkage. In this study, we focus on the bis-periazulene 7-7 dimer, in which the carbons on the 7-membered ring with small orbital coefficients are linked to each other; the small interaction between the two units is expected to result in a large open-shell character.

**Keywords** : Aromaticity; Azulene; Open-shell character; Dimer; Non-alternant hydrocarbons

アズレンのペリ位に6員環を2つ縮環したビスペリアズレンは周辺  $14\pi$  芳香族性・分子内の電荷分離状態・開殻性を併せ持つ。ビスペリアズレンはその HOMO と LUMO の軌道係数の空間的分布の違いが大きく、二量体の連結位置によって電子状態が大きく変化することが予想される。本研究では、軌道係数の小さい7員環上の炭素同士で結合したビスペリアズレン 7-7 連結体 **1** に注目した。2つのビスペリアズレン間の相互作用が小さいことから、マルチラジカル性の発現が期待される。

エノン **2** に対して DBDMH (1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン)を用いて7員環上をジブromo化、続く  $\text{NaHCO}_3$  を用いた脱 HBr を経て、ブromoエノン **3** を得た。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$  を用いた **3** のホモカップリングによって二量体 **4** を合成した。また、二量体 **4** からの誘導化も検討を進めている。



- 1) K. Horii, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370.

窒素原子を導入したインデノ[2,1-*a*]フルオレンビスイミドの合成と物性(名大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○山田 篤司<sup>1</sup>・福井 識人<sup>1,2</sup>・忍久保 洋<sup>1</sup>Synthesis and properties of nitrogen-doped indeno[2,1-*a*]fluorene bisimides (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, <sup>2</sup>*JST PRESTO*) ○Atsushi Yamada<sup>1</sup>, Norihito Fukui<sup>1,2</sup>, Hiroshi Shinokubo<sup>1</sup>

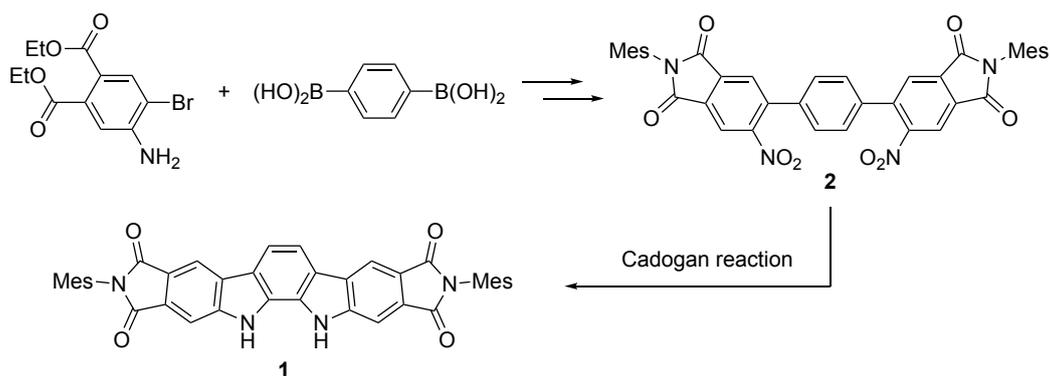
Indeno[2,1-*a*]fluorene represents an antiaromatic non-alternant hydrocarbon. Its nitrogen-doped derivative, dihydroindolo[2,3-*a*]carbazole, adopts two neighboring NH units, forming donor–acceptor complexes with carbonyl-containing acceptors.<sup>1</sup>

Our group has recently demonstrated that the dual incorporation of both nitrogen atoms and electron-withdrawing imide substituents groups into a  $\pi$ -conjugated hydrocarbon is effective for the design of novel functional  $\pi$ -systems.<sup>2</sup> Herein, we applied this design strategy to indeno[2,1-*a*]fluorene. The target compound was synthesized by the Cadogan reaction of 1,4-phenylene-bridged nitrophthalimide dimer. We will report the synthesis and properties of dihydroindolo[2,3-*a*]carbazole bisimides.

*Key words* : Indenofluorene, Nitrogen-doping, Imide

インデノ[2,1-*a*]フルオレンは部分構造である *as*-インダセンに由来した反芳香族性を示す。また、その一部の炭素を窒素原子に置換した類縁体であるジヒドロインドロ[2,3-*a*]カルバゾールは、隣接した NH 部位をもつため、カルボニル基をもつアクセプター分子と水素結合を介した電荷移動錯体を形成する<sup>1)</sup>。

我々は窒素原子と電子求引性のイミド基の両方を  $\pi$  共役炭化水素に導入した分子の創製および機能開拓を行ってきた<sup>2)</sup>。本研究では、この分子設計をインデノ[2,1-*a*]フルオレンに適用し、化合物 **1** を設計した。標的分子 **1** の合成は、ニトロフタルイミドを 1,4-フェニレンで架橋した前駆体 **2** の Cadogan 反応によって達成した。発表では、合成の詳細と生成物の物性について報告する。



- 1) (a) Liu, C.-H.; Niazi, M. R.; Perepichka, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17312. (b) Guo, J.; Zeng, Y.; Zhen, Y.; Geng, H.; Wang, Z.; Yi, Y.; Dong, H.; Hu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202336.  
 2) (a) Tajima, K.; Matsuo, K.; Yamada, H.; Seki, S.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060. (b) Tajima, K.; Matsuo, K.; Yamada, H.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 635. (c) Tajima, K.; Moribe, T.; Matsuo, K.; Yamada, H.; Seki, S.; Yokokura, S.; Shimada, T.; Fukui, N.; Shinokubo, H. *J. Mater. Chem. C* **2025**, *13*, 655.

## アズレンのペリ位にキノキサリンを縮環した $\pi$ 共役化合物の合成と物性

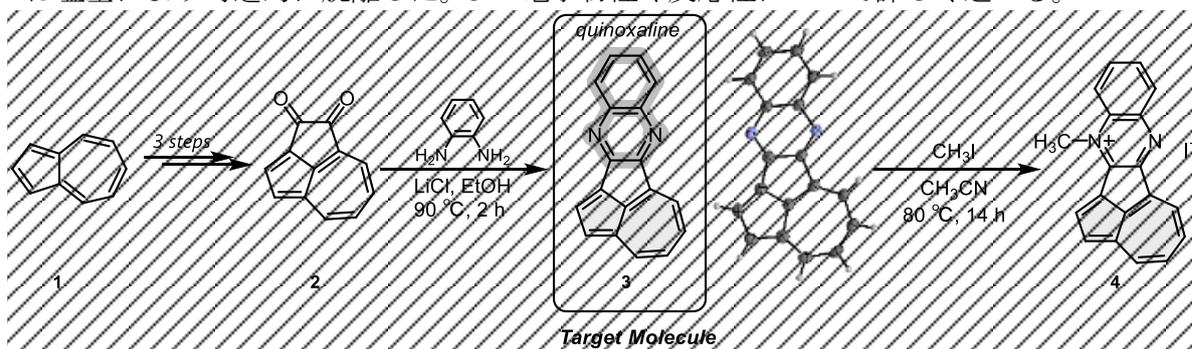
(阪大院工) 小田 智大・○大西 結衣菜・小西 彬仁・安田 誠

Synthesis and properties of azulene with quinoxaline fusion at the *peri*-position (*Graduate School of Engineering, Osaka University*), Tomohiro Oda, ○Yuina Onishi, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

$\pi$ -Extension of azulene at its *peri*-positions will give the dramatic change of its optoelectronic properties. However, there are only few examples of their syntheses and their detailed properties remain unexplored. In this study, we focus on azulene-based  $\pi$ -conjugated system with a five-membered ring fusion at the *peri*-position. We synthesized an indeno-fused azulene with a quinoxaline moiety **3** from diketone **2** as a stable green solid. Although its bond lengths and aromaticity are not much different from those of azulene itself, the longest absorption wavelength changes shifted to lower-energy region than that of azulene. The compound **3** reacted with  $\text{CH}_3\text{I}$  to produce methyl pyridinium species **4** regioselectively.

**Keywords** : Azulene, Quinoxaline,  $\pi$ -Extension, Non-alternant Hydrocarbon, Indeno-annulation

アズレンに対する  $\pi$  拡張体は古くから関心がもたれ、広く研究されている<sup>1</sup>。特に、ペリ位における縮環はアズレンそのものの性質を大きく変化させると予想されるにも関わらず、報告例は限られる<sup>2</sup>。本研究ではアズレンのペリ位に五員環を縮環した系に着目し、その性質と構造の相関の解明を目的に **3** を設計した。**3** はアズレンから 4 段階で合成し、安定な緑色の固体として単離できた。X 線結晶構造解析から、**3** の構造はアズレンとキノキサリンの組み合わせで表現されることが判明した。しかし、**3** の最長吸収波長は 810 nm 付近であり、アズレンそのものと比較して大きく長波長シフトしたことから、ペリ位での  $\pi$  拡張の効果が見られた。また **3** は  $\text{CH}_3\text{I}$  と反応し、位置選択的に窒素上がメチル化されたカチオン種 **4** が生成した。**3** は酸を滴下することで、**4** と類似した吸収スペクトルを示すモノプロトン化体が生成し、このプロトンは塩基により可逆的に脱離した。**3** の電子物性や反応性について詳しく述べる。



- 1) a) A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2021**, 51, 195.  
b) A. Konishi, K. Horii, M. Yasuda, *J. Phys. Org. Chem.* **2023**, 36, e4495.
- 2) K. Hafner, K. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 204.

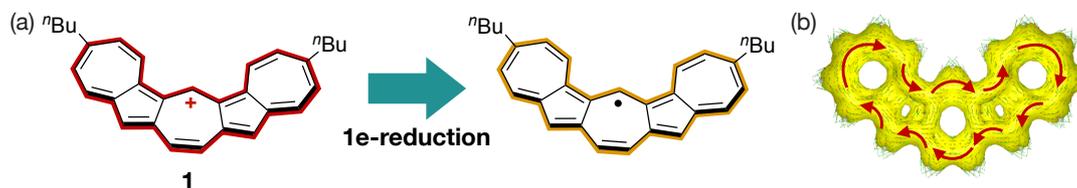
## ジアズレノトロピリウムの合成と一電子還元

(名大院理<sup>1</sup>・名大 ITbM<sup>2</sup>・名大 IRCCS<sup>3</sup>) ○高橋 聡史<sup>1</sup>・村井 征史<sup>1</sup>・珠玖 良昭<sup>1</sup>・阿波賀 邦夫<sup>1</sup>・山口 茂弘<sup>1,2,3</sup>

Diazulenotropylium ion: Synthesis and its one-electron reduction (<sup>1</sup>Graduate School of Science, <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), and <sup>3</sup>Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University) ○Satoshi Takahashi,<sup>1</sup> Masahito Murai,<sup>1</sup> Yoshiaki Shuku,<sup>1</sup> Kunio Awaga,<sup>1</sup> Shigehiro Yamaguchi<sup>1,2,3</sup>

Ionic  $\pi$ -conjugated skeletons are useful as components for various functional molecules applicable to ion-conducting materials, electrolytes, and liquid crystals. We have developed a series of main group element-containing cationic  $\pi$ -electron systems stabilized by a polarizable hydrocarbon, azulene.<sup>1,2</sup> In this study, we synthesized a stable cationic polycyclic aromatic hydrocarbon, diazulenotropylium, in which two azulene rings are fused to a tropylium ion, and evaluated the effect of introducing a nonbenzenoid skeleton and imparting cationic character on the electronic structure and physical properties. The resulting **1** showed high stability even under basic conditions, despite the absence of any heteroatoms in the  $\pi$ -conjugated skeleton. Theoretical calculations suggested that the fusion of azulene induces global aromaticity through the entire  $\pi$ -conjugated skeleton along with the delocalization of a positive charge. One-electron reduction resulted in the appearance of an EPR signal with a complexed hyperfine structure suggesting the formation of the radical species with a delocalized unpaired electron. **Keywords** : Azulene; Nonbenzenoid; Carbocation; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Radical

電荷をもつ  $\pi$  共役化合物は、導電性材料や液晶、電解質をはじめ、様々な用途への応用が可能である。我々はイオン性  $\pi$  電子系を安定化できる構成素子として、分極しうる炭化水素であるアズレンに着目し、典型元素を含む様々なカチオン性  $\pi$  電子系を開発してきた<sup>1,2</sup>。本研究では、トロピリウムイオンにアズレン環を2つ縮環させたカチオン性多環芳香族炭化水素 **1** を合成し、非ベンゼノイド骨格の導入とカチオン性の付与が、分子の電子状態や物性に与える影響を評価した(Figure 1a)。 **1** は、ヘテロ原子を  $\pi$  共役骨格に一切含まないにもかかわらず、pH 9.2 の塩基性条件下でも高い安定性を示した。量子化学計算の結果、非ベンゼノイド芳香族であるアズレンの縮環により、正電荷の非局在化を伴い、骨格全体でグローバル芳香族性が発現することが示唆された(Figure 1b)。また、一電子還元を行ったところ、複雑な超微細構造を有する EPR シグナルが観測され、生じた不対電子が非局在化されることが示唆された。



**Figure 1.** (a) Structure and one-electron reduction of diazulenotropylium **1**. (b) Anisotropy of the induced current density plot of the parent  $\pi$ -skeleton of **1** calculated at the M06/6-311+G(d,p) level of theory.

1) M. Murai, M. Abe, S. Ogi, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 20385. 2) S. Takahashi, M. Murai, Y. Hattori, S. Seki, T. Yanai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 22642.

## 酸化還元による可視近赤外吸収スイッチングを示すジベンゾペリレン誘導体の構築

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) ○田所朋樹<sup>1</sup>・鈴木孝紀<sup>2</sup>・石垣侑祐<sup>2</sup>

Construction of Dibenzoperylene Derivatives with Redox-driven Vis/NIR Absorption Switching (<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ., <sup>2</sup>Faculty of Science, Hokkaido Univ.) Tomoki Tadokoro<sup>1</sup>, Takanori Suzuki<sup>2</sup>, Yusuke Ishigaki<sup>2</sup>

Extended  $\pi$ -electron systems are expected to be used in stimuli-responsive materials due to their unique optical properties. On the other hand, there are a few reports on the isolation of the corresponding redox states in terms of potential instability and/or low solubility. In this study, we designed and synthesized dibenzoperylene derivatives with a non-planar structure to overcome these issues. While the neutral donor **1** exhibits strong absorptions in the visible region, the corresponding cationic species **1**<sup>+</sup>, which is isolable, shows long-wavelength absorptions extending to the near-infrared (NIR) region. Thus, dibenzoperylene derivatives can be used as redox-driven Vis/NIR-switching materials.

**Keywords** : chromic response; redox systems;  $\pi$ -electron systems; NIR absorption

拡張型  $\pi$  電子系は、特異な光学的特性を示すことから、応答性分子としての応用が期待されている。一方で、拡張に伴う安定性や溶解性の低下が課題となり、複数の酸化還元状態を安定に単離した例は限られている<sup>1)</sup>。本研究では、非平面型構造をもつジベンゾペリレン誘導体 **1** を設計・合成した。4-メトキシフェニル基を導入した誘導体 **1a** (R = OMe) では、中性体で可視域に強い吸収帯を示すことに加え、1000 nm を超える近赤外 (NIR) 領域に吸収帯を示すカチオン種が単離可能であることを見出した。また、化学的な酸化還元相互変換が高収率で進行することを明らかにした(図1)。

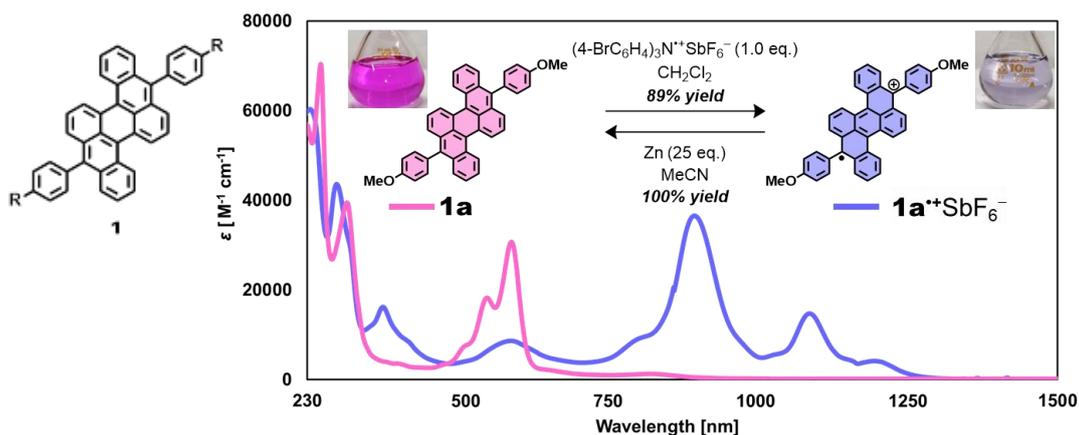


Figure 1. UV/Vis/NIR spectra of **1a** (pink) and **1a**<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> (blue) measured at 293 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

1) A. Matsumoto, M. Suzuki, H. Hayashi, D. Kuzuhara, J. Yuasa, T. Kawai, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14462.

## ジアリールメチレン基を有するキナクリドン誘導体の動的挙動と酸化還元特性

(信大理<sup>1</sup>・東北大院工<sup>2</sup>・東北大多元研<sup>3</sup>) ○上田空<sup>1</sup>・石崎千晴<sup>1</sup>・斎藤元輝<sup>2</sup>・芥川智行<sup>2,3</sup>・武田 貴志<sup>1</sup>

Dynamic behavior and redox properties of quinacridone derivatives with diarylmethylene-groups (<sup>1</sup> Faculty of Science, Shinshu University, <sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, <sup>3</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Sora Ueda,<sup>1</sup> Chiharu Ishizaki,<sup>1</sup> Genki Saito,<sup>2</sup> Tomoyuki Akutagawa,<sup>2,3</sup> Takashi Takeda<sup>1</sup>

Electron-donating quinacridone derivatives with diarylmethylene units (**1a,b**) and corresponding acridone derivatives (**2a,b**) for comparison were prepared and their dynamic behavior, molecular structure and redox properties were investigated. Temperature-dependent change in proton signals of **1a,b** were observed in VT-NMR measurements. DFT calculation as well as single crystal structure analyses revealed that this temperature-dependence was due to dynamic equilibrium between curved butterfly and chair structure. **1b** showed reversible three-stage four-electron oxidation process in cyclic voltammogram.

**Keywords** : Quinacridone, Dynamic Behavior, Redox, Molecular Structure

芳香族五環系ジアミノジケトンであるキナクリドンは優れた光物理的、電子的性質を有する。一方、酸化還元の際に構造が可逆的に変化する動的酸化還元系は、化合物へ電気化学的安定性を付与することが可能である。我々はキナクリドンを基盤とした動的酸化還元系分子の検討を行ってきた<sup>1</sup>。本研究では種々のジアリールメチレン基を導入したキナクリドン誘導体 **1a,b** と、その部分構造を持つアクリドン誘導体 **2a,b** を合成し、その分子構造、動的挙動、酸化還元特性を調査した。

**1a,b** の温度可変 <sup>1</sup>H NMR 測定において、芳香族プロトンに対応するシグナルのシフトおよび低温でのブロードニング化が観測された。DFT 計算および単結晶 X 線構造解析の結果から、**1a,b** はバタフライ型及びアームチェア型構造をとることが示され、<sup>1</sup>H NMR における温度依存性はこれらの構造間の平衡によるものと考えられる。**1b** の CV 測定において、 $E_{ox} = 0.27, 0.38, 0.78$  V に異なる強度を示す三つの可逆な酸化波が観測された。**2b** との比較より、段階的にテトラカチオンへ酸化されていると考えられる。

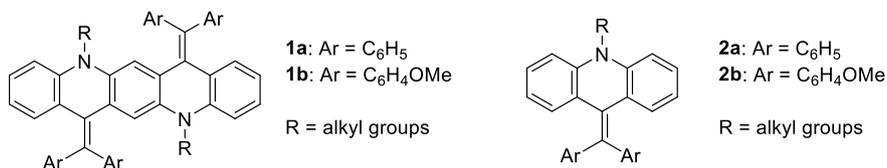


Figure 1. Chemical structure of **1** and **2**.

1. T. Takeda *et. al.* *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9669.