

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) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2201(第4学舎 2号館 [2階] 2201)

[[F]2201-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：土戸 良高、八木 亜樹子

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2201-2pm-01]

分子内空間的軌道相互作用を有するテトラアリアル置換型1,4-シクロヘキサジエン誘導体の合成と光学特性

○古山 翔太¹、山野本 健¹、遠藤 恆平¹ (1. 東京理科大学大学院理科学研究科化学専攻)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2201-2pm-02]

カルバゾールユニットを導入した*N,N*-架橋型トリアリアルボランの合成と遅延蛍光特性の評価○坂井田 奈菜¹、北本 雄一¹、服部 徹太郎¹ (1. 東北大学大学院工学研究科)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2201-2pm-03]

対角位置を2つのブタジイン結合で置換したシクロヘキサ-2,7-(4,5-ジアリアル)アントリレンエチニレン誘導体の自己会合に及ぼす側鎖の影響

○海野 功伎¹、米谷 樹¹、河合 信之輔¹、茅原 栄一²、山子 茂²、小林 健二¹ (1. 静岡大理、2. 京大化研)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2201-2pm-04]

2,9位で連結したアントラセン大環状化合物の合成と構造

○嶋原 勇希¹、鶴巻 英治¹、山科 雅裕¹、豊田 真司¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2201-2pm-05]

環状炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体の合成と光物性評価

○木村 輝¹、河野 将也¹、辻 勇人¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2201-2pm-06]

四官能性ジベンゾ[*a,j*]フェナジンを用いたテトラアザケクレンの合成研究○小椋 史也¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2201-2pm-07]

アザケクレン骨格構築に向けたU字型ジベンゾフェナジンの環状二量体の合成

○難波 直大¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[F]2201-2pm-08]

カルバゾールコアを有する含フッ素シクロパラフェニレンの合成

○盛 哲¹、神原 貴樹¹、桑原 純平¹ (1. 筑波大学数理物質)

14:20 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2201-2pm-09]

大環状金錯体を鍵中間体とした三分岐オリゴフェニレンユニットからなる閉じた三次元炭素ナノ分子の合成

○楠見 健士朗¹、土戸 良高¹、河合 英敏¹ (1. 東理大理)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2201-2pm-10]

面不斉を示すドデカアルコキシ[6]シクロパラフェニレンの合成と酸化種の磁気キラル光学特性の評価

○岩崎 郁哉¹、成田 直生¹、松村 虎太郎¹、河合 英敏¹、土戸 良高¹ (1. 東理大理)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2201-2pm-11]

複数のL-グルタミン酸ユニットが秩序的に導入された[9]シクロパラフェニレン誘導体の合成

○松島 梨穂¹、土戸 良高¹、河合 秀敏¹ (1. 東理大理)

◆ 英語

15:00 ~ 15:10

[[F]2201-2pm-12]

Synthesis and Properties of Adamantane-Annulated Oligoparaphenylenes

○Bach Chi Tran¹, Yoshifumi Toyama¹, Kenichiro Itami^{2,3}, Akiko Yagi^{1,2} (1. Department of Chemistry, School of Science, Nagoya University, 2. Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, Furocho, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan, 3. RIKEN, Cluster for Pioneering Research)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2201-2pm-13]

ナノベルトをゲスト分子として用いたホストゲスト錯体の合成

○井本 大貴¹、河野 英也¹、八木 亜樹子¹、伊丹 健一郎² (1. 名古屋大学、2. 理化学研究所 開拓研究本部)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2201-2pm-14]

多重メチル化シクロパラフェニレンの合成と性質

○加藤 智紀¹、八木 亜樹子¹、伊丹 健一郎^{1,2} (1. 名古屋大学、2. 理化学研究所 開拓研究本部)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2201-2pm-15]

[12]イソコラレン誘導体：新奇多重置換ナノベルトの合成と性質

○奥村 翼¹、井本 大貴¹、八木 亜樹子¹、前川 健久²、伊丹 健一郎^{1,3} (1. 名大、2. 中央研究院、3. 理化学研究所 開拓研究本部)

空間的軌道相互作用を有する 1,4-シクロヘキサジエン誘導体の光学特性

(東理大院) ○古山翔太・山野本健・遠藤恆平

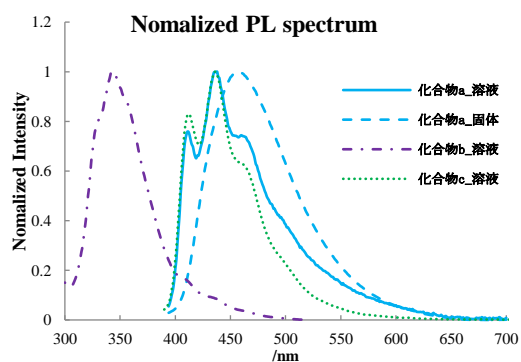
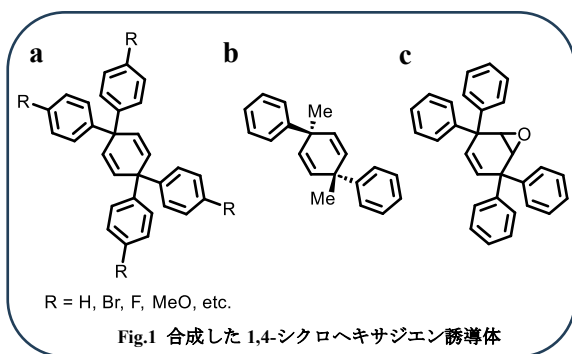
Photophysical Properties of 1,4-Cyclohexadiene Derivatives with Through-Space Interaction
(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Shota Furuyama, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Conjugated molecules exhibit unique properties due to delocalized electrons derived from their extended π -orbitals. While extensive research has focused on through-bond conjugation, as it plays a key role in developing materials with unique properties, the potential of intramolecular through-space conjugation requires further extensive studies. In this study, we report the synthesis of 1,4-cyclohexadiene derivatives¹⁾ (Fig. 1) that exhibit distinct fluorescence in both solid state and dilute solution. (Fig. 2) These properties are attributed to the intramolecular interactions between aromatic substituents through sp^3 carbons bridged over the diene moiety.

Keywords : Fluorescent; Through-Space Interaction; Aggregation-Induced Emission

共役分子は軌道の重なり合いによる電子の非局在化が特徴的な分子である。その性質は、反応開発・材料開発に至る幅広い分野で研究対象となっている。特に、ベンゼン等の芳香環を基盤とした拡張 π 共役系分子骨格に関する研究は数多く報告されている。一方で、分子内の空間的な軌道の重なりにより共役を拡張するホモ共役分子骨格の報告例は少ない。本研究では新たなホモ共役分子として 1,4-シクロヘキサジエン骨格に着目し、特異な蛍光特性を持つ分子の開発を目指し、各種誘導体の合成と光学特性の評価を行った。

実際に、3,6 位に種々の置換基を有する 1,4-シクロヘキサジエン誘導体 (Fig. 1) を合成した。合成した誘導体は 1.0×10^{-5} M クロロホルム溶液中で 300–500 nm の可視光発光が確認された。また、固体状態においても可視光発光が確認され、そのピークは溶液状態とは明らかに異なるものであった。この特性は、1,4-シクロヘキサジエンの sp^3 炭素で架橋された二重結合を介した空間的な軌道相互作用によるものであると考察した。



励起光 : a = 374 nm, b = 270 nm, c = 370 nm

1) Kohei Endo, *et al.*, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 14833–14839.

カルバゾールユニットを導入した *N,N*-架橋型トリアリールボランの合成と遅延蛍光特性の評価

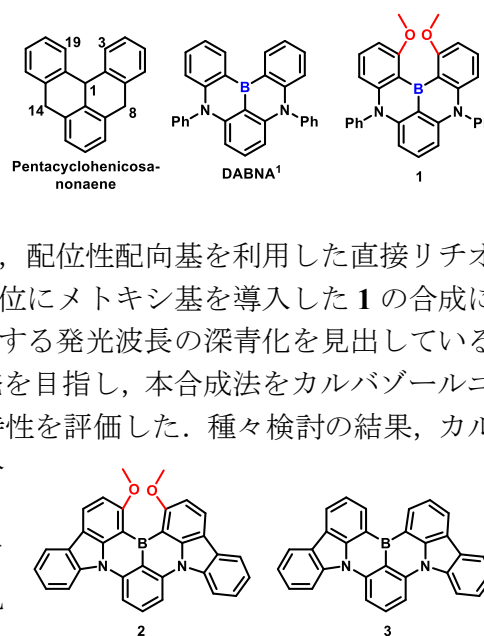
(東北大院工¹⁾) ○坂井田 奈菜・北本 雄一・服部 徹太郎

Synthesis of *N,N*-bridge-type triarylboranes having carbazolyl unit and evaluation of its delayed fluorescence properties (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Nana Sakaida, Yuichi Kitamoto, Tetsutaro Hattori

N,N-bridge-type triphenylboranes, which have a boron atom at 1-position and two phenylimino groups at 8- and 14-positions of a pentacyclohenicosanene (PN) skeleton, are attracting growing attention for high-definition displays due to their thermally activated delayed fluorescence (TADF) with narrowband emission. We have successfully synthesized **1** bearing methoxy groups at the 3- and 19-positions of the PN via directed tri-*ortho*-lithiation followed by borylation. The compound exhibited a deep-blue color due to a large HOMO and LUMO energy gap based on the electron-donating effect of the methoxy groups. In this study, we extended this synthetic strategy to synthesis of a *N,N*-bridge-type analog bearing carbazole units and evaluated their photoluminescence properties. After optimization studies of reaction conditions, we successfully synthesized **2** where carbazole units are embedded as bridging moieties. The fluorescence spectrum of **2** showed a deep-blue TADF ($\lambda_{\text{em-2}} = 463 \text{ nm}$), which is hypsochromically shifted as compared with compound **3** ($\lambda_{\text{em-3}} - \lambda_{\text{em-2}} = 21 \text{ nm}$) bearing hydrogen groups instead of the methoxy groups for **2**.

Keywords : Triphenylborane; Boron; π -conjugated compound; Delayed fluorescence; Organic light-emitting diodes

ペンタシクロヘニコサノナエン (PN) 骨格の 1 位にホウ素原子, 8,14 位にフェニルイミノ基を置換した *N,N*-架橋型トリフェニルボラン類は, 狭帯域な熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すことから, 高精細有機 EL ディスプレイの発光材料として注目されている¹. 我々は, 配位性配向基を利用した直接リチオ化と続くホウ素化反応により, PN 骨格の 3,19 位にメトキシ基を導入した **1** の合成に成功しており, メトキシ基の電子供与性に由来する発光波長の深青色を見出している. 本研究では, 狭帯域な深青色 TADF 材料の開発を目指し, 本合成法をカルバゾールユニットを有する類縁体へと展開し, その光学特性を評価した. 種々検討の結果, カルバゾールユニットを架橋基に組み込んだ **2** の合成に成功した. 各種分光測定を行ったところ, **2** はメトキシ基をもたない既報の **3** と比較して発光ピークトップが 21 nm 短波化した深青色 TADF ($\lambda_{\text{em}} = 463 \text{ nm}$) を示すことが分かった.



- 1) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777.

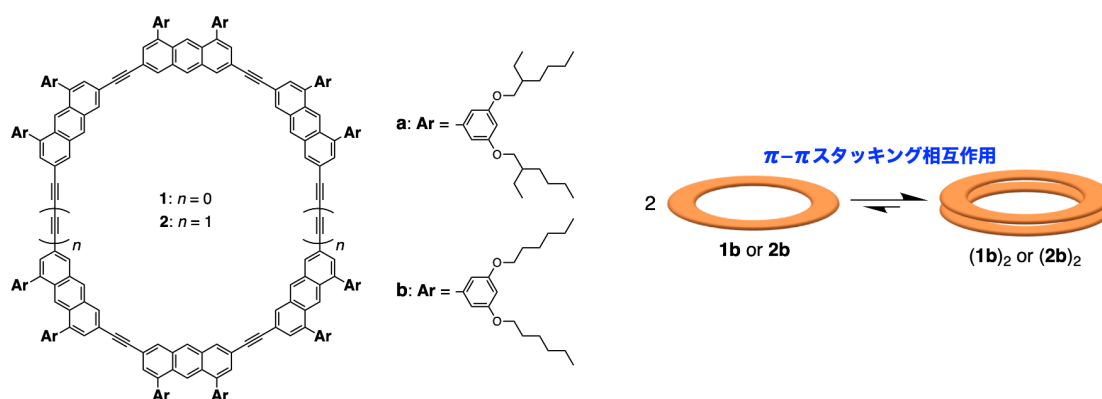
対角位置を2つのブタジイン結合で置換したシクロヘキサ-2,7-(4,5-ジアリール)アントリレンエチニレン誘導体の自己会合に及ぼす側鎖の影響

(静岡大理¹・京大化研²) ○海野 功伎¹・米谷 樹¹・河合 信之輔¹・茅原 栄一²・山子茂²・小林 健二¹ Effect of Side Chains on the Self-Association of Cyclohexa-2,7-(4,5-diaryl)anthrylene Ethynylene Derivatives with Two Butadiyne Bonds Substituted at the Diagonal Position (¹Faculty of Science, Shizuoka University, ²Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Isaki Unno,¹ Tatsuki Maitani,¹ Shinnosuke Kawai,¹ Eiichi Kayahara,² Shigeru Yamago,² Kenji Kobayashi¹

Recently, we reported the syntheses of cyclohexa-2,7-(4,5-diaryl)anthrylene ethynylenes **1a** and **1b** with 3,5-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl group **a** or 3,5-dihexyloxyphenyl group **b**, respectively, and **2a** with two butadiyne bonds substituted in the diagonal position among six triple bonds of **1a**. We also reported the size-selective inclusion of [9]CPP and [10]CPP in the inner cavity of **1a** and **2a**, respectively, by edge-to-face CH- π interactions and the behavior of **1b** as π stacked dimer. Here, we report the synthesis of macrocycle **2b** and the effect based on the bulkiness of side chains on the self-association behaviors of **2**.

Keywords: Anthracene; Macrocycle; π -Conjugation; π -Stacking; Cycloparaphenylene

我々は側鎖に 3,5-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基 **a** または 3,5-ジヘキシルオキシフェニル基 **b** を有する環状ヘキサ-2,7-(4,5-ジアリール)アントリレンエチニレン **1a**, **1b**、および、**1a** の6つの三重結合のうち対角位置の2箇所をブタジイン結合で置換した **2a** を合成し、edge-to-face CH- π 相互作用によって環内孔に **1a** は[9]CPP を、**2a** は[10]CPP を選択的に包接することを見出している。また、環状体 **1b** は π - π スタッキング相互作用により自己会合二量体(**1b**)₂を形成することを見出している。今回、3,5-ジヘキシルオキシフェニル基を有する **2b** を合成し、側鎖の嵩高さの違いによる環状体 **2** の会合挙動について精査したので報告する。



2,9 位で連結したアントラセン大環状化合物の合成と構造

(東京科学大理) ○嶋原 勇希・鶴巻 英治・山科 雅裕・豊田 真司

Synthesis and Structures of 2,9-Anthrylene Macrocylic Compounds (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Yuki Shigihara, Eiji Tsurumaki, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

Macrocylic 2,9-anthrylene oligomers were synthesized as new macrocylic compounds, and their structures and properties were investigated. Precursor **1** was prepared by Hartwig-Miyaura borylation. The Suzuki-Miyaura coupling of **1** gave an oligomer mixture, which was separated by recycling GPC to give cyclic trimer [**3**]CA and tetramer [**4**]CA in 8.4% and 7.2% yields, respectively. The structures of [**3**]CA and [**4**]CA were confirmed by X-ray diffraction analysis. Trimer [**3**]CA takes a distorted propeller-like structure with unusually close contacts between the inner hydrogen atoms at ca. 1.7 Å, whereas tetramer [**4**]CA takes a saddle-shaped rigid structure. In the UV-vis and fluorescence spectra, absorption and emission bands of [**3**]CA showed red-shift compared to those of [**4**]CA. This difference is attributable to the small dihedral angles between the anthracene units in the trimer. The structures of properties of these compound will be discussed on the basis of DFT calculations.

Keywords : Macrocylic compounds, Anthracene, Suzuki-Miyaura cross coupling, Strain structure, Single crystal X-ray structural analysis

アントラセンを基本ユニットとする新規大環状化合物として、アントラセンの 2,9-位で連結した環状オリゴマーを合成し、その構造および性質を調べた。オリゴマーの合成に必要な非対称置換前駆体として、化合物 **1** を Hartwig-Miyaura 直接ボウ素化を用いて調製した。次に、**1** の鈴木-宮浦カップリングを行うと、多数のカップリング生成物が得られ、この混合物をリサイクル GPC で分離すると、環状三量体[**3**]CA と四量体[**4**]CA がそれぞれ収率 8.4%、7.2%で得られた(Fig. 1)。X 線構造解析によると、[**3**]CA はプロペラ形に近いひずんだ構造をもち、環内の水素間距離は約 1.7 Å で非常に接近していた。一方、[**4**]CA は剛直なサドル形の構造をとっていた。UV-vis と蛍光スペクトルでは、[**3**]CA の吸収および発光バンドは[**4**]CA よりも長波長シフトしていた。これは[**3**]CA のほうがアントラセン同士の二面角が小さく、共役が増大しているためと考えられる。DFT 計算も行い、これらの化合物の構造と性質を詳しく考察する。

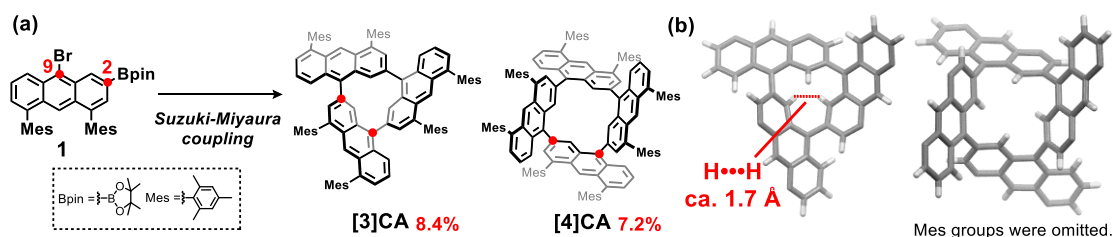


Fig. 1. (a) Synthesis and (b) X-ray structures of [3]CA and [4]CA.

環状炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)の合成と物性評価

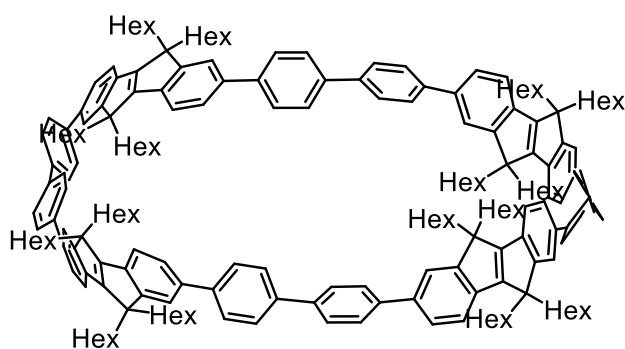
(神奈川大院理¹⁾ ○木村 輝¹・河野 将也¹・辻 勇人¹

Synthesis and photophysical properties of a cyclic carbon-bridged oligo(phenylenevinylene) derivative (¹*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Hikaru Kimura,¹ Masaya Kouno,¹ Hyato Tsuji¹

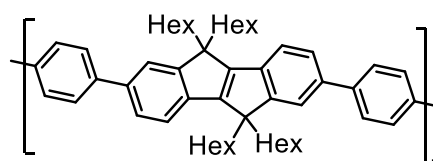
Cyclic π -conjugated molecules, such as those found in cycloparaphenylene (CPP), have garnered significant attention due to their unique properties, which are not observed in their corresponding linear molecules.¹ In this study, we synthesized cyclic molecules composed of alternating oligomers of carbon-bridged oligo(phenylenevinylene) (COPV) and biphenylene groups, which are rigid and highly luminescent dyes originally developed in our laboratory. We also evaluated their basic physical properties.² The synthesis of these molecules was carried out using a platinum catalyst, following a method developed by Yamago, where the final product was obtained in a two-step procedure with a 7% yield.³ Compared to the corresponding linear polymer, the absorption wavelength was shifted by approximately 10 nm, and the emission wavelength was shifted by about 20 nm.

Keywords : *phenylenevinylene, photophysical properties, cyclic π -conjugated molecules*

シクロパラフェニレン(CPP)にみられる環状 π 共役分子は、対応する直鎖分子にはみられない特有な性質から注目を集めている¹⁾。そこで本研究では、当研究室で独自開発した高発光色素である剛直分子の炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)とビフェニレン基の交互オリゴマーの環状分子の合成と基礎物性の評価を行った²⁾。この分子を合成する際、山子らが発案した白金触媒を経由する手法で合成を行い、2ステップで最終生成物を収率 7%得た³⁾。この分子では対応する鎖状のポリマーと比較して、吸収波長が 10 nm 程短波長シフトし、発光波長は 20 nm 程長波長シフトした。



c-[COPV1(Hex)-biph]₄



poly-[COPV1(Hex)-biph]₄

- 1) M. Ball, Y. Zhong, B. Fowler, B. Zhang, P. Li, G. Etkin, D. W. Paley, J. Decatur, A. K. Dalsania, H. Li, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12861.
- 2) H. Tsuji, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2939.
- 3) S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 757.

四官能性ジベンゾ[*a,j*]フェナジンをを用いたテトラアザケクレンの合成研究

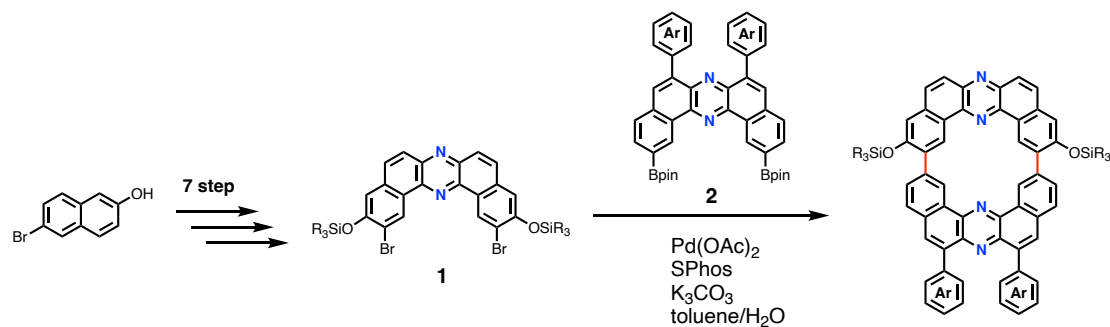
(阪大院工) ○小椋 史也・武田 洋平・南方 聖司

Synthetic Study of Tetraazakekulene Using Tetra-functionalized Dibenzo[*a,j*]phenazine (Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Fumiya Ogura, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

Azakekulenes, in which some sp^2 -carbon atoms in kekulene are replaced with sp^2 -nitrogen atoms, are expected to exhibit enhanced electron-accepting properties, due to the high electronegativity of nitrogen atoms. This makes them promising candidates for applications such as n-type semiconductors. We focused on the U-shaped framework of dibenzophenazine (DBPHZ) and have been exploring synthetic routes to azakekulenes utilizing DBPHZ as a building block. In this study, to improve synthetic efficiency, we developed a dibenzophenazine **1** with four functional groups as a novel building block. Two sets of bromo groups for cyclization through dimerization and siloxy groups for π -extension were introduced as functional groups. Through Suzuki-Miyaura cross-coupling of **1** with another dibenzophenazine derivative **2**, a heterodimeric precursor for azakekulene has been successfully synthesized.

Keywords: Kekulene; Macrocycle; Heteroaromatic Compound; Phenazine

ケクレンを構成する sp^2 炭素原子の一部を sp^2 窒素原子で置き換えたアザケクレンは、電気陰性度の高い窒素原子の存在により電子受容性の向上が期待され、n 型半導体への応用などが期待される。我々はジベンゾフェナジン (DBPHZ) が U 字型の骨格を持つことに着目し、これを合成ブロックとして用いたアザケクレンの合成ルート開発に取り組んできた。今回、効率的なアザケクレンの合成を目指し、新規な合成ブロックとして、四つの官能基を有するジベンゾフェナジン **1** を開発した。官能基として、二量化による環形成のためのブロモ基と π 拡張の足がかりとなるシロキシ基を導入した。この四官能性 DBPHZ とジアリール基を導入したジベンゾフェナジン誘導体 **2** を鈴木・宮浦クロスカップリングさせることで、アザケクレン前駆体としてヘテロ二量体の合成に成功した。



アザケクレン骨格構築に向けた U 字型ジベンゾフェナジンの環状二量体の合成

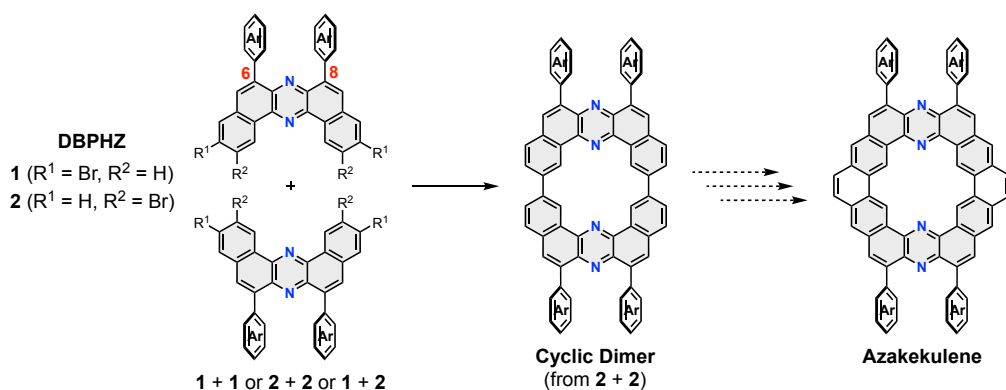
(阪大院工) ○難波 直大・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis of Cyclic Dimer of U-shaped Dibenzophenazine for the Construction of Azakekulene Skeleton (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Naohiro Namba, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

Azakekulenes, in which sp^2 nitrogen atoms are embedded in the kekulene skeleton, are expected to exhibit unique optical and electronic properties. However, the synthesis of these compounds is extremely challenging due to the limited number of building blocks suitable for the construction of the skeleton and their poor solubility in organic solvents caused by highly planar molecular structure. We have explored the synthetic routes to novel azakekulenes by utilizing U-shaped dibenzophenazines as building blocks.¹ As a result, we have succeeded in improving the solubility of dibromo compounds and their derivatives in organic solvents by introducing bulky aryl groups at the 6,8-positions of dibenzophenazine. We were able to synthesize a cyclic dimer with good solubility as a precursor for azakekulene by utilizing these building blocks.

Keywords : Kekulene; Macrocycle; Nanographene; Heteroaromatic Compounds; Dibenzophenazine

ケクレン骨格に sp^2 窒素原子を導入したアザケクレンは、特異な光・電子物性の発現が期待されるが、骨格構築に適した合成ブロックに限られる上、平面性の高い分子構造に起因した有機溶媒への難溶解性から、その合成は非常に挑戦的である。我々は、独自に開発した含窒素 π 共役分子である U 字型ジベンゾフェナジンを合成ブロックに用いて新奇アザケクレンの合成に取り組んできた¹⁾。その結果、ジベンゾフェナジン (DBPHZ) の 6,8 位に嵩高いアリール基を導入することでジブロモ化合物 (**1**, **2**) およびその誘導体の有機溶媒への溶解性を向上させることに成功した。それらを足掛かりにアザケクレン前駆体として良好な溶解性を有するジベンゾフェナジンの環状二量体の合成に成功した。



1) 難波直大, 武田洋平, 南方聖司, 日本化学会第 103 春季年会, K604-1vn-06 (2023)

オクチル基を有するカルバゾールを含む含フッ素シクロパラフェニレンの合成及び性質解明

(筑波大院数理物質¹⁾)○盛 哲¹、神原 貴樹¹、桑原 純平¹

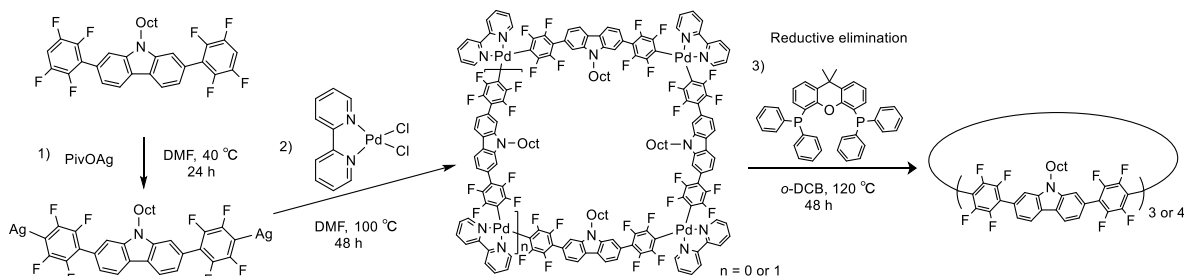
Synthesis and Property of Fluorine-Containing Cycloparaphenylenes with Octyl-Substituted Carbazole Units

(¹University of Tsukuba) ○Sheng Zhe¹, Takaki Kanbara¹, Junpei Kuwabara¹

Cycloparaphenylenes (CPPs) are π -conjugated molecules in which multiple benzene rings are cyclically linked in a para-position, exhibiting fascinating properties derived from their curved π -conjugated systems. Previously, a fluorine-containing CPP with fluorene units (Flu-F-CPP) was synthesized via a cyclic Pd complex intermediate¹⁾. In this study, for comparison, the synthesis of a fluorine-containing CPP with carbazole units (Oct-Cbz-F-CPP) was targeted (Scheme 1). A cyclic Pd complex was synthesized via Ag-mediated C-H bond cleavage and subsequent transmetalation to Pd. By adding Xantphos and conducting the reaction under high temperature, reductive elimination was achieved, yielding a cyclic trimer ([3]-Oct-Cbz-F-CPP) and a cyclic tetramer ([4]-Oct-Cbz-F-CPP). The compounds were identified using NMR, mass spectrometry, and single-crystal X-ray structure analysis. The presentation will highlight the comparison of properties between Oct-Cbz-F-CPP and Flu-F-CPP.

Keywords : π -conjugated molecules, cycloparaphenylene, carbazole

シクロパラフェニレン(CPP)は複数のベンゼン環がパラ位で環状に連結した π 共役分子であり、湾曲した π 共役系に由来する興味深い性質が発現する。これまでに、環状 Pd 錯体を経由したフルオレンユニットを有する含フッ素 CPP(Flu-F-CPP)を合成した¹⁾。本研究では比較のため、カルバゾールユニットを有する含フッ素 CPP(Oct-Cbz-F-CPP)の合成を目的とした(Scheme 1)。Ag による C-H 結合の切断と Pd へのトランスメタル化を経て環状 Pd 錯体を合成した。ここに Xantphos を加えて高温下で反応することで還元的脱離を行ったところ、環化三量体([3]-Oct-Cbz-F-CPP)と環化四量体([4]-Oct-Cbz-F-CPP)が得られた。化合物の同定は NMR およびマスマスペクトル、単結晶 X 線構造解析で行った。発表では、Oct-Cbz-F-CPP と Flu-F-CPP の性質の比較を紹介する。



Scheme 1. Oct-Cbz-F-CPP の合成ルート

1. 盛哲 五十嵐大也 神原貴樹 桑原純平 日本化学会第 104 春季年会 E1122-2pm-15

大環状金錯体を鍵中間体とした三分岐オリゴフェニレンユニットからなる閉じた三次元炭素ナノ分子の合成

(東理大理) ○楠見 健士朗・河合 英敏・土戸 良高

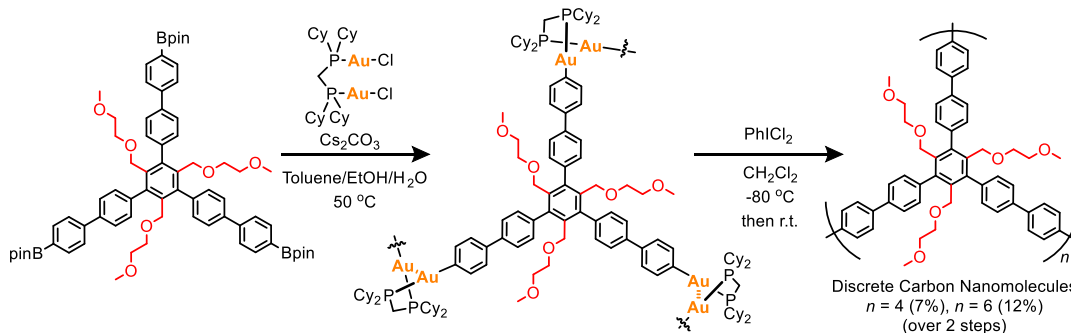
Synthesis of Discrete Carbon Nanomolecules Composed of Trifurcated Oligophenylene Units via Macrocyclic Gold Complexes (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)
○Kenshiro Kusumi, Hidetoshi Kawai, Yoshitaka Tsuchido

We developed multi-macrocyclic compounds using a CPP synthetic method via macrocyclic gold complexes. A 1,3,5-tris(4-biphenyl)benzene derivative with boronic acid groups at the 4-positions of terminal benzene rings was reacted with $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)]$ to form macrocyclic gold complexes. Subsequent reductive elimination with PhICl_2 yielded macrocyclic products comprising four or six 1,3,5-tris(4-biphenyl)benzene units, which were isolated by using a preparative GPC.

Keywords : Gold (I) Complex, Macrocyclic Compound, Self-Assembly

本研究では、我々が開発してきた大環状金錯体を経由した CPP 合成法^[1]を三分岐構造に応用し、複雑なトポロジー構造をもつ三次元炭素ナノ分子の合成を目指した。上述の合成法の鍵中間体である大環状金錯体では、金原子を介した2つの *ipso*-炭素原子の二面角が約 50° となることから、平面四配位の金属中心を利用した他の合成例^[2]の結合角とは大きく異なる。この特徴的な結合角に起因し、新しい三次元構造を有する大環状金錯体の生成が期待される。

出発化合物である三分岐トリボロン酸エステルとして、1,3,5-トリス(4-ビフェニル)ベンゼンを主骨格とし、溶解性向上のために中心コア部のベンゼンの2,4,6位に(2-メトキシエトキシ)メチル鎖を導入した化合物を設計・合成した。これと金塩化物錯体との反応により大環状金錯体を形成した後、 PhICl_2 を作用させた。NMR および質量分析によって、得られた反応混合物の主成分は4つおよび6つの三分岐ユニットからなる閉じた環状構造体であることが明らかとなった。これらの成分を分取 GPC によって単離した後、その一部について単結晶 X 線構造解析を行い、詳細な構造決定にも成功した。発表では、生成した環状体の詳細な構造解析の結果などを議論する。



[1] Y. Tsuchido, K. Osakada *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22928. [2] S. Yamago *et al.* *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2694.

面不斉を示すドデカアルコキシシ[6]シクロパラフェニレンの合成と酸化種の磁気キラル光学特性の評価

(東理大理) ○岩崎 郁哉・成田 直生・松村 虎太郎・河合 英敏・土戸 良高

Synthesis of Dodecaalkoxy[6]cycloparaphenylenes with Planar Chirality and Magneto-Chiroptical Properties of Their Oxidized Species

(Faculty of Science Tokyo University of Science) ○Fumiya Iwasaki, Naoki Narita, Kotaro Matsumura, Hidetoshi Kawai, Yoshitaka Tsuchido

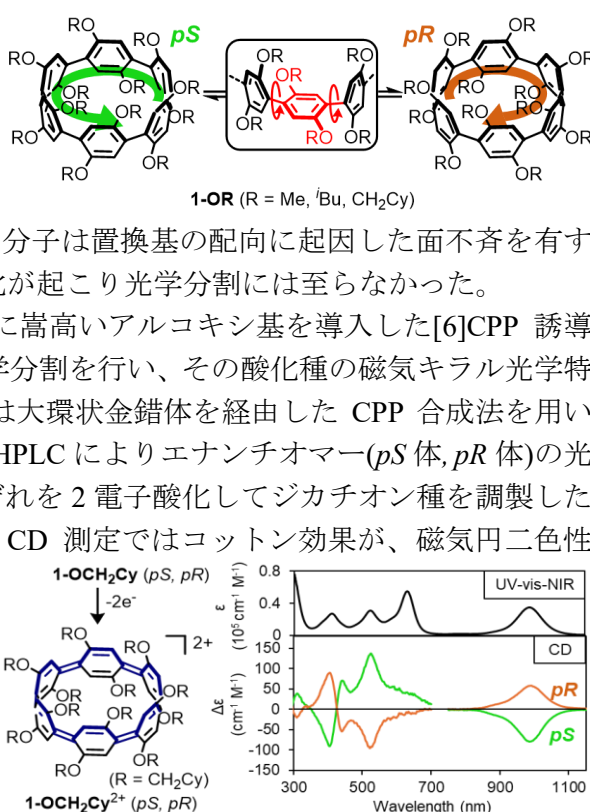
We synthesized [6]CPP derivatives with bulky alkoxy groups at the 2,5-positions in all benzene rings. These compounds have *pS*/*pR* enantiomers attributed the orientation of the substituents. The enantiomers were successfully resolved by using HPLC, which indicates that the bulky substituents prevent racemization via Ar-Ar rotation. The dicationic species produced by chemical oxidations of the chiral [6]CPP derivatives showed a Cotton effect at the near infrared region in the CD spectra and Faraday A term signals originating from the degenerate excited states in the magnetic circular dichroism (MCD) spectra. We will also discuss the observations of magneto-chiral dichroism (MChD) in the dicationic species.

Keywords : Cycloparaphenylene; Planar Chirality; In-Plane Aromaticity; Magnetic Circular Dichroism; Gold (I) Complex

芳香環を主骨格するキラルナノフープは多くの報告例があるが、その酸化種のキラル光学特性を評価した例は我々の知る限りない。我々はこれまでに 12 個のメトキシ基を有する[6]CPP 誘導体

(**1-OMe**)の合成に成功している¹⁾。この分子は置換基の配向に起因した面不斉を有するが、Ar-Ar 結合の回転によるラセミ化が起こり光学分割には至らなかった。

本研究では、ラセミ化を抑えるために嵩高いアルコキシ基を導入した[6]CPP 誘導体(**1-OⁱBu**, **1-OCH₂Cy**)の合成および光学分割を行い、その酸化種の磁気キラル光学特性について調査を行った。目的化合物は大環状金錯体を経由した CPP 合成法を用いることで合成し、**1-OCH₂Cy** はキラル HPLC によりエナンチオマー(*pS* 体, *pR* 体)の光学分割に成功した。*pS* 体、*pR* 体それぞれを 2 電子酸化してジカチオン種を調製したところ 993 nm の近赤外領域において CD 測定ではコットン効果が、磁気円二色性(MCD)測定では縮退した励起状態に由来するファラデー A 項のシグナルが観測された。 $g_{CD} \times g_{MCD}$ は 10^{-5} オーダーであり有機化合物では極めて稀な磁気キラル二色性(MChD)を観測できる可能性を示唆している。



1) N. Narita, Y. Kurita, K. Osakada, T. Ide, H. Kawai, Y. Tsuchido, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 8091.

複数の L-グルタミン酸ユニットが秩序的に導入された[9]シクロパラフェニレン誘導体の合成

(東理大理) ○松島 梨穂・河合 英敏・土戸 良高

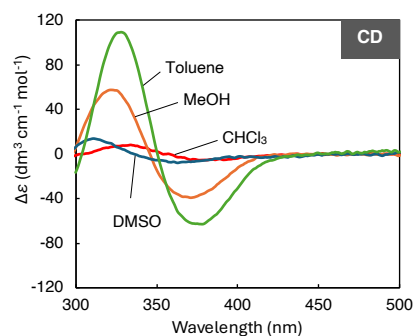
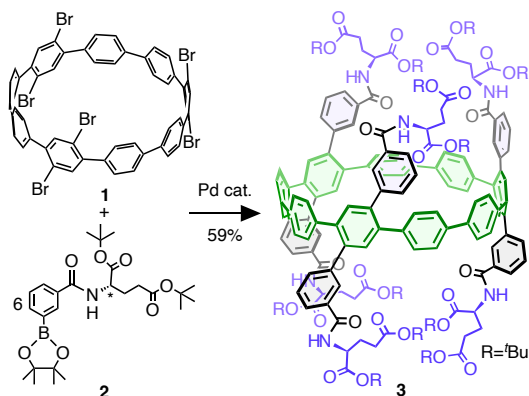
Synthesis of a [9]Cycloparaphenylene Derivative with Orderly Introduced Multiple L-Glutamic Acids (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Riho Matsushima, Hidetoshi Kawai, Yoshitaka Tsuchido

In this study, we synthesized a [9]cycloparaphenylene (CPP) derivative, in which L-glutamic acid units, were orderly introduced at the 2,5-positions of three benzene rings in the [9]CPP framework, separated by two phenylene units. The CD spectra of this compound showed solvent-dependent Cotton effects in the absorption band of the cyclic conjugated system of the CPP due to the chiral carbons of the L-glutamic acids. In the presentation, host-guest chemistry utilizing the amino acid units will also be reported.

Keywords : Cycloparaphenylene; Macrocyclic Compound; Amino Acid; Chiral Induction; Host-Guest Chemistry

最近我々は、シクロパラフェニレン(CPP)の後期修飾による機能化の起点として、分子内の 3 つのベンゼン環の 2,5 位にブロモ基が導入されたヘキサブロモ[9]CPP (**1**)の合成に成功している。本研究ではブロモ基の後期修飾による CPP の機能化を目指している。具体的には CPP に複数個のアミノ酸ユニットを導入することで、これらが CPP 骨格上で協同的に作用し、種々の反応を触媒できるような人工酵素としての応用を計画している。本発表では、^tBu 基で保護された 6 個の L-グルタミン酸ユニットが秩序的に導入された[9]CPP 誘導体 (**3**)の合成とキラル光学特性について報告する。

目的化合物は、化合物 **1** と L-グルタミン酸部位を有するフェニルボロン酸誘導体 (**2**)との鈴木カップリングによって合成に成功した。得られた化合物の CD スペクトルを測定したところ、CPP の環状共役系に由来する吸収帯にコットン効果が観測された。これは分子内のアミノ酸残基の影響によって Ar-Ar 回転が抑制され、分子の *p*-ターフェニレンユニットの配向に起因した面不斉が誘起されたためであると考えられる。さらに CD 強度の溶媒依存性を評価したところ、CHCl₃(≈DMSO), MeOH, Toluene の順で増加することも明らかとなった。発表では、この溶媒の依存性の要因を評価し、さらに ^tBu 基の脱保護体の合成とゲスト包接についても議論する。



Synthesis and Properties of Adamantane-annulated Oligoparaphenylenes

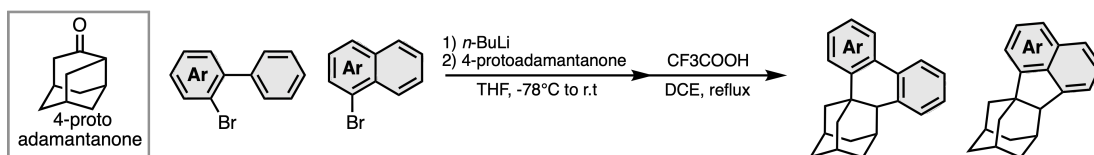
(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative-Biomolecules (WPI-ITbM), Nagoya University, ³RIKEN, Cluster for Pioneering Research) ○Tran Chi Bach¹, Yoshifumi Toyama¹, Kenichiro Itami^{2,3}, Akiko Yagi^{1,2}

Keywords: Adamantane, Diamondoid, Multiple-Annulations

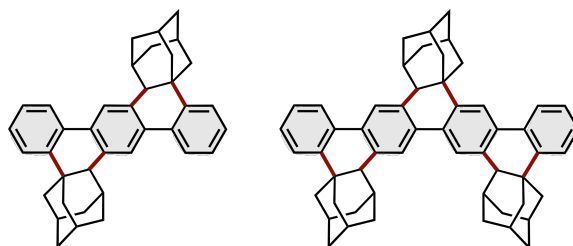
Oligo paraphenylenes (OPPs), comprised of multiple phenylene units linked in the *para* position, are promising organic semiconductors and polymer fibers. However, due to their low solubility and blue-shifted emission, their applications are still limited.¹ In 2023, we developed a new method that has the potential to overcome challenges associated with OPPs named "adamantane annulation". Using this method, starting from lithiated arenes and 4-protoadamantanone, we were able to doubly link the 1,2-position of adamantanes to arenes, creating more than 30 kinds of adamantane-annulated arenes (AAAs) featuring five- and six-membered rings and up to two adamantanes annulated. Moreover, the obtained AAAs show remarkable solubility in organic solvents compared to the corresponding pristine arenes. Moreover, their absorption and fluorescence are red-shifted, and they can be oxidized to form air-stable carbocations².

With these promising results, we have extended this method to synthesize and characterize adamantane-annulated OPPs to overcome the limitations of OPPs and explore the newly synthesized adamantane-annulated OPPs' applications. In this presentation, the details of the synthesis and physical properties of adamantane-annulated OPPs will be reported.

Previous Work: Adamantane-Annulated-Arenes (AAAs)²



This Work: Adamantane-Annulated-Oligoparaphenylenes



Novel oligoparaphenylenes with multiple adamantane annulations

- 1) M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.-J. Räder, W. Köhler, *Macromolecules* **1999**, 32, 1073.
- 2) T. Yoshihara, H. Shudo, A. Yagi, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 11754.

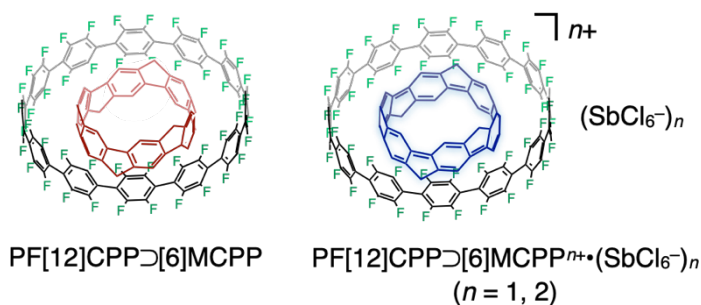
ナノベルトをゲスト分子として用いたホストゲスト錯体の合成

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・理研³) ○井本 大貴¹・河野 英也¹・八木 亜樹子^{1,2}・伊丹 健一郎^{2,3}

Synthesis and properties of host-guest complex using nanobelts as a guest molecule (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, ³RIKEN, Cluster for Pioneering Research) ○Daiki Imoto,¹ Hideya kono,¹ Akiko Yagi,^{1,2} Kenichiro Itami^{2,3}

Carbon nanobelts (CNBs) are rigid tubular molecules with highly fused aromatic rings. Since the synthesis of (6,6)CNB by our group in 2017,^[1] the host-guest complexation behavior of nanobelts has attracted much attention. In 2024, we reported the synthesis of a host-guest complex of (6,6)CNB and perfluoro[12]cycloparaphenylene (PF[12]CPP)^[2,3]. This complex has remarkably high association constants, which originates from orbital interactions between (6,6)CNB and PF[12]CPP. In addition, we successfully constructed a noncovalent double-walled carbon nanotubes in crystal, which indicates the host-guest complexes of nanobelts can lead to the creation of novel architecture. In this study, we synthesized and characterized host-guest complexes of PF[12]CPP and methylene-bridged[6]CPP ([6]MCP)^[4]. In addition to the properties of the electron-neutral host-guest complex, the synthesis of the cationic complex will be also reported.

芳香族ナノベルトは芳香環が高度に縮環した、剛直な筒状構造を有する分子である。2017年に当研究室で(6,6)カーボンナノベルト((6,6)CNB)^[1]の合成が達成されて以降、ベルト構造に由来する特異な包接挙動が注目を集めている。2024年に当研究室は全フッ素化シクロパラフェニレン(PFCPP)^[2]と、(6,6)CNB からなる包接体の合成を報告した^[3]。ホスト-ゲスト間に働く軌道相互作用に由来する高い会合定数を有するほか、包接体の配列を制御することにより、結晶中で超分子二層ナノチューブを構築することがわかった。ナノベルトを用いた包接体の合成により新たな特性をもつ構造体が創製できると期待し本研究では、電子豊富なナノベルトであるメチレン架橋[6]CPP ([6]MCP)^[4]をゲスト分子として用いた包接体(PF[12]CPP⇌[6]MCP)の合成を行った。また、安定なカチオン種を生成できる[6]MCPの性質を活かし、包接体のカチオン種の合成も行った。発表では、それらの性質も合わせて報告する。



[1] Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, 356, 172.

[2] Shudo, H.; Kuwayama, M.; Shimasaki, M.; Nishihara, T.; Takeda, Y.; Mitoma, N.; Kuwabara, T.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. *Nat. Commn.* **2022**, 13, 3713.

[3] Imoto, D.; Shudo, H.; Yagi, A.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, e202413828.

[4] Li, Y.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12850.

多重メチル化シクロパラフェニレンの合成と性質

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・理研³) ○加藤 智紀¹・八木 亜樹子^{1,2}・伊丹 健一郎^{2,3}

Synthesis and properties of multiply methylated cycloparaphenylene (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*WPI-ITbM, Nagoya University* ³*Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Tomoki Kato,¹ Akiko Yagi,^{1,2} Kenichiro Itami^{2,3}

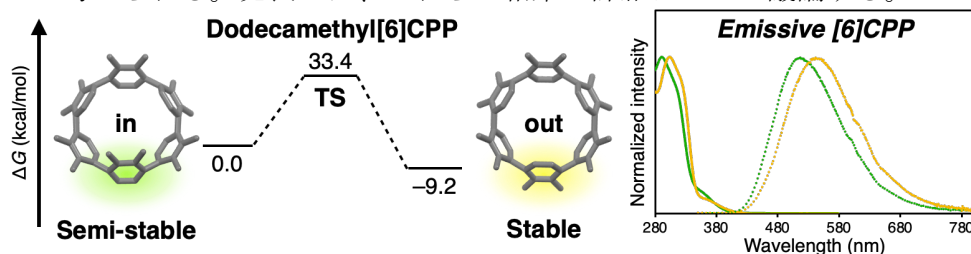
Cycloparaphenylene (CPP) has unique properties and a wide range of potential applications due to its strained cyclic conjugated system. In the past few decades, the chemistry of CPPs has made significant progress, and a variety of CPP derivatives have been synthesized and many functionalizations have been attempted. Recently, multifunctionalization of CPPs has attracted attention.^[1] These multifunctionalized CPPs have diverse properties depending on the substituents, whose specific reactivity can serve as a platform for new nanorings and nanobelts.

In this study, we synthesized dodecamethyl[6]CPP, a CPP composed of *ortho*-xylene units which was produced with all methyl groups facing outward (“out”) and one *o*-xylene unit with two methyl groups facing inward (“in”). While [6]CPP is nonfluorescent, both isomers of dodecamethyl[6]CPP are fluorescent. Experiments and quantum chemical calculations revealed that these properties are attributed to the suppression of the rotation of the phenylene unit by multiple methylation.

Keywords : Cycloparaphenylene, Methyl group.

シクロパラフェニレン(CPP)は歪んだ環状共役系に由来するユニークな性質と幅広い応用可能性をもつ分子である。CPP の化学はこの十数年の間に大きく進展し、様々な CPP 誘導体が合成され多くの機能化が行われてきた。そのような中、最近では CPP に対する多重官能基化が注目されている^[1]。これらの多重官能基化 CPP は置換基の立体電子的要因によって性質を変えられる他、特有の反応性を活かして新たなナノリングやナノベルトのプラットフォームとなり得る分子群である。

そこで本研究では、オルトキシレンユニットのみで構成された CPP である dodecamethyl[6]CPP を合成した。Dodecamethyl[6]CPP は、全てのメチル基が環の外側を向いた構造(“out”)と一つのオルトキシレンユニットの二つのメチル基が環の内側に向いた構造(“in”)の二つの異性体として得られた。また、[6]CPP は非蛍光性である一方、dodecamethyl[6]CPP では両方の異性体において蛍光を有することがわかった。多重メチル化によってフェニレンユニットの回転が抑制された結果、これらの性質を示したと考えられる。発表では、これらの結果の詳細について議論する。



- (1) (a) Golling, F. E. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1525; (b) Cui, S. *et al.* *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 1885; (c) Shudo, H. *et al.*, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 3713; (d) Shudo, H. *et al.*, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 13494; (e) Narita, N. *et al.* *Nat. Commun.* **2023**, 14, 8091; (f) Imoto, D. *et al.* *Chem. Commun.* **2024**, 60, 12585. (g) Shudo, H. *et al.* *ChemRxiv*, **2024**, DOI 10.26434/chemrxiv-2024-zllzl.

[12]イソコラレン誘導体：新奇多重置換ナノベルトの合成と性質

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・台湾中央研究院³・理研⁴) ○奥村 翼¹・井本 大貴¹・八木 亜樹子^{1,2}・前川 健久³・伊丹 健一郎^{2,3,4}

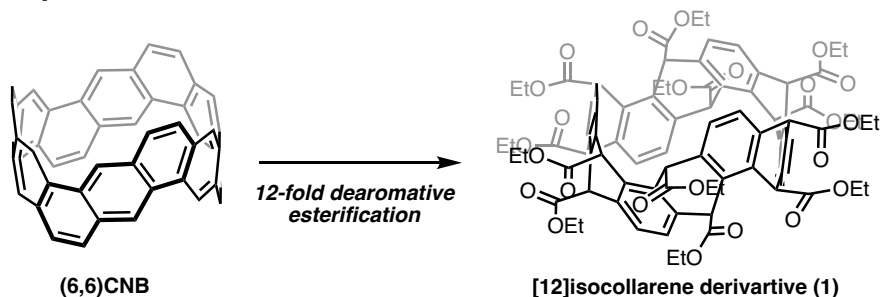
A [12]isocollarene derivative: synthesis and properties of multiply substituted carbon nanobelt
(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, ³Institute of Chemistry, Academia Sinica, ⁴RIKEN, Cluster for Pioneering Research) ○Tsubasa Okumura,¹ Daiki Imoto,¹ Akiko Yagi,^{1,2} Takehisa Maekawa,³ Kenichiro Itami^{2,3,4}

Nanobelt is an intriguing class of tubular molecules consisting of aromatic rings linked by more than two bonds. Since our group first synthesized the (6,6)carbon nanobelt ((6,6)CNB) in 2017,^[1] various nanobelts have been synthesized and studied to date. For further advancement in nanobelt chemistry, syntheses of their derivatives by late-stage functionalization are critically important. Although we reported the synthesis of cycloptycenes by multi-fold Diels–Alder reaction of (6,6)CNB,^[2] the late-stage functionalization of nanobelt is yet challenging and only a few examples were reported. Herein, we report the synthesis and properties of an [12]isocollarene derivative, which is afforded by 12-fold dearomative esterification of (6,6)CNB.

Keywords : nanobelt, dearomatization, esterification, late-stage functionalization, host–guest

ナノベルトは芳香環が 2 本以上の結合によって縮環した筒状構造を有する分子群であり、1950 年代から様々な理論研究や合成研究がなされてきた。2017 年に(6,6)カーボンナノベルト((6,6)CNB)が初めて合成^[1]されて以降、多様なナノベルトの合成が盛んに行われている。この分子群の応用研究を加速させるためには、後期段階修飾によるナノベルト誘導体の合成が不可欠である。これまで、当研究室では(6,6)CNB に対する Diels–Alder 反応を用いたシクロイプチセンの合成^[2]などを報告してきた。しかし、後期段階修飾を用いた誘導体合成は未だ数例のみにとどまっている。

今回我々は、(6,6)CNB に対して脱芳香族的エステル化反応を行うことで、多重置換 [12]isocollarene (**1**)の合成に成功した。本反応は(6,6)CNB の高いひずみエネルギーの解消を駆動力とすることで、温和な条件で 12 箇所のエステル化反応が進行することが明らかとなった。発表では合成した[12]イソコラレン誘導体の詳細な性質についても報告する。



[1] Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, 356, 172.

[2] Shudo, H.; Kuwayama, M.; Segawa, Y.; Itami, K. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 6775.