

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 ~ 15:30 🏢 [F]2203(第4学舎 2号館 [2階] 2203)

[[F]2203-2pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：石田 真敏、高野 秀明

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2203-2pm-01]

スケールアップを指向した5,15-ジオキサポルフィリンの効率的合成法の開発

○堤 大洋¹、清水 宗治¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2203-2pm-02]

Half-ピロロピロールアザBODIPYを用いた π 拡張分子の合成と物性○三好 佑奈¹、唐崎 秀朗¹、清水 宗治¹ (1. 九大院工)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2203-2pm-03]

硫黄置換オクタフィリンの配座解析

○大山 央登¹、川添 洋祐¹、齊藤 尚平¹、山下 健一^{1,2} (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2203-2pm-04]

希土類ポルフィリンダブルデッカー錯体の酸化型カチオン体における反芳香族性と分子構造の
相関研究○今中 航¹、遠山 啓史¹、齊藤 尚平¹、山下 健一^{1,2} (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2203-2pm-05]

 β -テトラシアノポルフィリン—ランタンダブルデッカー錯体の合成○杉村 晴菜¹、山下 健一^{1,2} (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2203-2pm-06]

金属錯形成によるN-混乱ビラトリエン類縁体の骨格転位と近赤外光吸収の発現

○岡 駿介¹、石田 真敏¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2203-2pm-07]

ノルコロール及びテトラピリン錯体の触媒的合成とその応用

○加藤 賢¹、高野 秀明^{1,2}、忍久保 洋¹ (1. 名大院工、2. 名大高等研究院)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[F]2203-2pm-08]

テトラアリアルエテン誘導体の選択的合成と分光学的特性に置換基が与える影響

○鈴木 みあ¹、渡邊 駿²、安田 琢磨³、西原 康師⁴ (1. 岡山大環境生命自然、2. 九大院工、3. 九大高等研、4. 岡山大基礎研)

14:20 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2203-2pm-09]

逐次的ホウ素化による非対称型青色発光MR-TADF材料の開発

○木村 啓亮¹、早川 雅大¹、畠山 琢次¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2203-2pm-10]

オリゴフランの特性解析

○中村 大地¹、別府 俊亮²、橘 熊野^{2,3}、粕谷 健一^{2,3} (1. 群馬大理工、2. 群馬大学院理工、3. 群大食セ)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2203-2pm-11]

フェノキサジン電子ドナー、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、チアントレンを π -リンカーとするD- π -A- π -D分子の合成と物性

○芋谷 悠大¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2203-2pm-12]

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンをリンカーとするD- π -A- π -D分子を活用した発光性ポリウレタンの合成と力学応答性の調査

○松村 啓史¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2203-2pm-13]

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナーとするスルースペース電荷移動型分子のTADF特性

○青田 奈恵¹、武田 洋平¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 英語

15:20 ~ 15:30

[[F]2203-2pm-14]

動的構造揺らぎの最小化による深赤色発光銅(I)錯体の創出

○福岡 翔太¹、Jiarui Fu¹、中室 貴幸¹、Rui Shang¹、中村 栄一¹ (1. 東京大学)

スケールアップを指向した 5,15-ジオキサポルフィリンの効率的合成法の開発

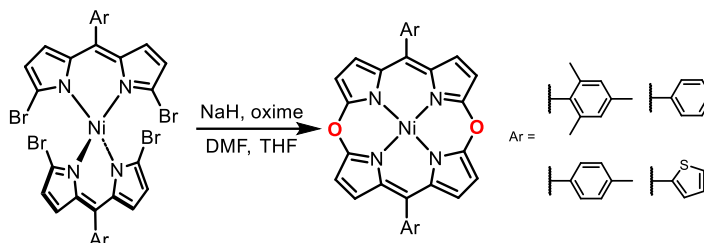
(九大院工) ○堤 大洋・清水 宗治

Development of Efficient and Scalable Synthesis of 5,15-Dioxaporphyrin (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Taiyou Tsutsumi, Soji Shimizu

In porphyrin chemistry, the heteroatom-substitution of carbon atoms at *meso*-positions has attracted much attention because of the creation of novel properties that differ significantly from those of regular porphyrin analogues. 5,15-Dioxaporphyrin (DOP), a 20π -electron antiaromatic compound developed in our laboratory, is an important class of compounds not only for heteroporphyrin chemistry but also for the chemistry of antiaromatic compounds.¹⁾ However, our previous synthetic method has problems with low-yielding and small reaction scales, limiting further research toward practical applications. In this study, we have developed an efficient, scalable synthesis of DOP. Specifically, using the mesityl-substituted precursor, we succeeded in improving the yield from the previous 20% range to 50% and achieving synthesis at a 0.1 g scale by conducting the synthesis under high dilution conditions to suppress intermolecular reactions. In this presentation, we will report on the optimization of synthetic conditions, the established synthetic method, and its application to the synthesis of DOPs bearing different kinds of *meso*-substituents.

Keywords : 5,15-Dioxaporphyrin; Porphyrinoids; Dipyrin; high dilution; heterocycles

ポルフィリン化学において、メゾ位炭素のヘテロ元素置換は、ヘテロ元素の有する非共有電子対や空の p 軌道の π 共役系への導入により、通常のポルフィリン類縁体とは大きく異なる物性発現が可能になることから注目を集めている。当研究室で合成した 5,15-ジオキサポルフィリン (DOP) は、 20π 反芳香性を有する安定な化合物として、ヘテロ置換ポルフィリン類縁体の化学の発展に加えて、反芳香族性の基礎研究の進展においても重要である¹⁾。しかしながら、従来法では収率や反応スケールに課題があり、さらなる研究展開の制約となっていた。本研究では、DOP の効率的かつスケールアップが可能な合成法の開発に取り組んだ。具体的には、mesityl 置換を有するジピリンのニッケル錯体を用いて、分子間反応の抑制を指向し、高希釈条件下で反応を行うことで、従来 20%程度であった収率を 50%にまで改善することに成功した。また、本反応条件では 0.1 g スケールでも収率の低下は見られなかった。本発表では合成条件の最適化と確立した合成条件および、種々のメゾ置換基を有する DOP 合成への本法の適用について報告する。



Half-ピロロピロール aza-BODIPY を用いた π 拡張分子の合成と物性

(九大院工¹・愛媛大 ADRES²) ○三好 佑奈¹・唐崎 秀朗¹・森 重樹²・清水 宗治¹
 Synthesis and properties of π -expanded molecules using half-pyrrolopyrrole aza-BODIPY
 (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Research Support Center, Ehime University) ○Yuna Miyoshi,¹ Hideaki Karasaki,¹ Shigeki Mori,² Soji Shimizu¹

Pyrrolopyrrole aza-BODIPYs (PPABs) exhibit intense absorption and emission in the visible and near-infrared regions. PPABs are synthesized by activating the carbonyl group of diketopyrrolopyrrole using titanium tetrachloride, followed by a reaction with heteroaromatic amines and boron complexation.¹ By controlling the amounts of heteroaromatic amines, the so-called half-PPAB with one remaining carbonyl group as a reaction site can also be synthesized.²

In this study, we have synthesized hetero-type PPABs bearing different heteroaromatic rings by a stepwise reaction using half-PPAB. Compared with the corresponding homo-type PPABs, the hetero-PPABs exhibit redshifts of the fluorescence spectra due to the intramolecular charge transfer interactions. In addition to the synthesis of hetero-PPABs, to enhance the reactivity of half-PPAB, we have also synthesized *S*-half-PPAB, by converting the carbonyl group into a thioketone group. In this presentation, we will report the synthesis and properties of a series of hetero-type PPABs and *S*-half-PPAB.

Keywords : near-infrared dye, diketopyrrolopyrrole, aza-BODIPY

近年、我々は可視近赤外領域に強い吸収および発光を示すピロロピロール aza-BODIPY (PPAB) の合成に成功している。PPAB は、ジケトピロロピロール (DPP) のカルボニル基の四塩化チタンによる活性化と、続くヘテロ芳香族アミンとの反応およびホウ素錯化により簡便に合成できる¹⁾。また、PPAB の合成において、ヘテロ芳香族アミンの当量を制御することで、DPP の一方のラクタム部位のみを aza-BODIPY 骨格に変換した half-PPAB の合成も可能である²⁾。

本研究では、未反応のカルボニル基を有する half-PPAB に対して、異なるヘテロ芳香族アミンを反応させることで、非対称な構造を有するヘテロ型 PPAB を合成した。ヘテロ型 PPAB は分子内電荷移動効果により、同じ構成ユニットからなるホモ型の PPAB よりも長波長シフトした蛍光スペクトルを示した。また本研究では、half-PPAB の反応性の向上を目的として、カルボニル部位をチオケトンに変換した *S*-half-PPAB も合成した。本発表では、これらの合成と物性について報告する。

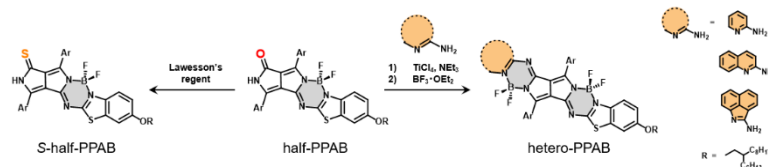


Fig. Synthesis of hetero-PPAB and *S*-half-PPAB.

- 1) S. Shimizu, T. Iino, Y. Araki, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1621.
- 2) T. Ishizaki, H. Karasaki, Y. Kage, M. Kamioka, Y. Wang, S. Mori, N. Ishikawa, T. Fukuda, H. Furuta, S. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 12686.

硫黄置換オクタフィリンの配座解析

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○大山 央登¹・川添 洋祐¹・齊藤尚平¹・山下 健一^{1,2}
 Conformation Analysis of Sulfur-Substituted Octaphyrins (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Oto Ooyama,¹Yosuke Kawazoe,¹Shohei Saito,¹ Ken-ichi Yamashita^{1,2}

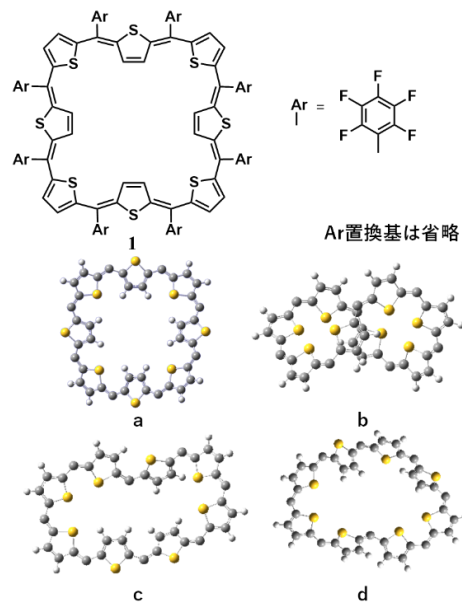
Expanded porphyrins are porphyrin analogues that contains five or more aromatic rings such as pyrrole and thiophene. These compounds are known for the skeletal flexibility, allowing various conformations in the ground state. Expanded porphyrins composed of pyrroles, where the heteroatom is nitrogen, are known to adopt planar and figure-eight conformations through hydrogen bonding.

In this study, conformations of a sulfur-substituted octaphyrin, consisting of eight thiophene units, were investigated. Conformational search using Global Optimizer Algorithm (GOAT) was conducted to predict possible conformations, and then DFT calculation was performed for each conformation to determine the Gibbs free energy in the ground state. Relative Gibbs free energy, with the planar structure as a reference, suggested that multiple conformations are accessible at room temperature (Top of figure). We will focus on both computational and experimental perspectives.

Keywords : Expanded Porphyrins, Sulfur-Substituted Porphyrinoid, Conformational Switching, Quantum Chemical Calculation

拡張ポルフィリンは5員環を5つ以上もつポルフィリン化合物のことで、柔軟な骨格をもち、基底状態で様々な配座をとることが知られている¹。例えば、硫黄置換オクタフィリン **1** は、平面構造(図 a)と 8 の字型構造(図 b)の 2 つの配座が提案されている²。しかし、NMR 測定からでは、早い構造変換のため配座に関する情報を得るのが困難であった。本研究では硫黄置換オクタフィリンの室温で取りうる配座について詳細に調査した(図上段)。ORCA6.0.1 に搭載された GOAT 配座探索(xtb1/acetone)を行い、得られた各配座に対して DFT 計算(cam-B3LYP/def2-SVP/CPCM (acetone))で構造最適化とエネルギーの算出を行った。その結果、報告されている配座以外にも複数の配座の存在が示唆された(図 c, d)。当日は計算・実験の両面から議論を行う予定である。

1. B. Szyszko et al, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2839–2909.
2. G. Anand et al, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6628–6632.



硫黄置換オクタフィリンの構造と計算から示唆された安定配座

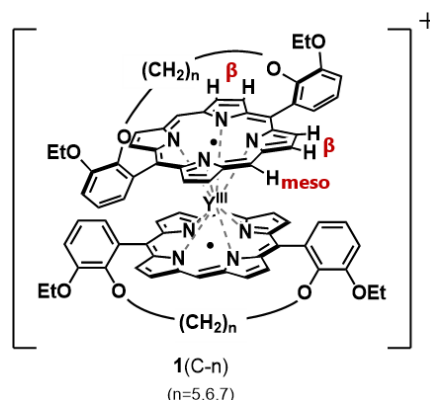
希土類ポルフィリンダブルデッカー錯体の酸化型カチオン体における反芳香族性と分子構造の相関研究

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○今中 航¹・遠山 啓史¹・齊藤 尚平¹・山下 健一^{1,2}
 Relationship between Antiaromaticity and Molecular Structure in Oxidized Cation Forms of Rare-Earth Double-Decker Porphyrin Complexes (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Wataru Imanaka¹, Satoshi Toyama¹, Shohei Saito¹, Ken-ichi Yamashita^{1,2}

Stacked-ring aromaticity (SRA) refers to the exhibition of aromaticity in stacked dimers of $4n\pi$ conjugated rings. In this study, we attempted to develop a stacked system that exhibits antiaromaticity. Based on the π -electron counting rules for classical aromatic and antiaromatic systems, the antiaromaticity in stacked dimers of $(4n\pm1)\pi$ cyclic conjugated radicals has been predicted. Here we report on the cation forms of rare-earth porphyrin double-decker complexes, and the relationship between structure and antiaromaticity of the complexes is discussed.

Keywords : Porphyrin; Antiaromaticity; Radical; Stacked Dimer; Double-Decker Complex

Stacked-Ring Aromaticity (SRA)は、 $4n\pi$ 環状共役系をもつ反芳香族ユニットが積層して発現する芳香族性を指す。本研究では、この概念を拡張し、全体として反芳香族性を示す積層系、すなわち Stacked-Ring Antiaromaticity (SRAA)の実現を試みた。古典的な芳香族と反芳香族の π 電子数の関係から、 $(4n\pm1)\pi$ 環状共役ラジカルの積層二量体が SRAA を発現すると予想し、希土類ポルフィリンダブルデッカー錯体の酸化型カチオン体に着目した。



た。¹H NMR による反芳香族性由来の常磁性環電流の寄与を詳細に評価するため、環上部にアルキレン鎖をもつ **1(C-n)**を設計・合成した。 $n=5, 6, 7$ の **1(C-n)**の ¹H NMR 解析より、既報の反芳香族ポルフィリノイドと比較して常磁性環電流の寄与は小さいことが示唆された。一方で、アルキレン鎖の伸長に伴い、常磁性環電流の寄与の増大を示唆する系統的なピークシフトが観測された(**Table 1**)。この現象は、アルキレン鎖の伸長によるポルフィリン環の平面性向上に起因すると考えられる。量子化学計算および他の誘導体の解析結果も併せて議論する。

Table 1. ¹H NMR Chemical Shifts and ^a)MPD in Each Complex.

	¹ H NMR Chemical Shift / ppm					MPD / Å X-ray
	meso	β_1	β_2	β_3	β_4	
1(C-5)	6.46	6.72	6.46	6.03	5.75	(no data)
1(C-6)	6.30	6.63	6.30	5.98	5.75	0.21, 0.19
1(C-7)	6.17	6.54	6.17	5.98	5.81	0.18, 0.16

a) Mean plane deviation of each porphyrin ligand defined by 24 core atoms

β-テトラシアノポルフィリン–ランタンダブルデッカー錯体の合成

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○杉村 晴菜¹・山下健一^{1,2}

Synthesis of a β-Tetracyanoporphyrin–Lanthanum Double-Decker Complex (¹*Graduate School of Science, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*.) ○Haruna Sugimura,¹ Ken-ichi Yamashita^{1,2}

β-Tetracyanoporphyrins (CNTPP) have a high reduction potential due to the four cyano groups. Previously, we achieved the synthesis of 20π antiaromatic isophlorins through two-electron reduction of CNTPP and their metal complexes.^{1,2} In this study, we synthesized a double-decker complex with the aim of the synthesis of cofacial stacked isophlorins (**Figure 1**). The target complex was successfully isolated as an anionic form [La(CNTPP)₂][−], and the structure was determined by NMR analyses and X-ray crystallography (**Figure 2**). The redox properties of the double-decker complex will be discussed.

Keywords : Antiaromatic, Isophlorin, Porphyrin, Double-decker complex, Redox properties

β-テトラシアノポルフィリン(CNTPP)は、4 個のシアノ基に起因する高い電子受容性を特徴とする化合物である。我々はこれまでに CNTPP およびそのスズ錯体を 2 電子還元することで、20π 電子系の反芳香族イソフロリンの合成に成功した^{1,2}。イソフロリン対面型積層体の構築を最終目標として、本研究では CNTPP のランタン架橋ダブルデッカー錯体 (**Figure 1**) の合成を行った。錯形成反応により、目的の錯体をアニオン体[La(CNTPP)₂][−]として単離することに成功し、その構造を NMR 及び X 線結晶構造解析 (**Figure 2**) から決定した。本発表では、得られたダブルデッカー錯体の吸収・酸化還元特性についても詳細に議論する。

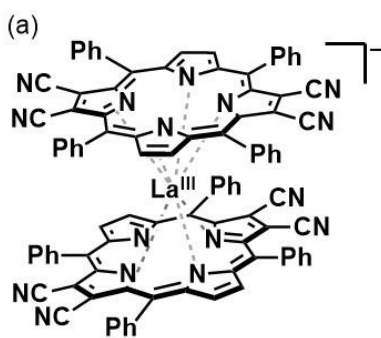


Figure 1. The structure of [La(CNTPP)₂][−] double decker complex.

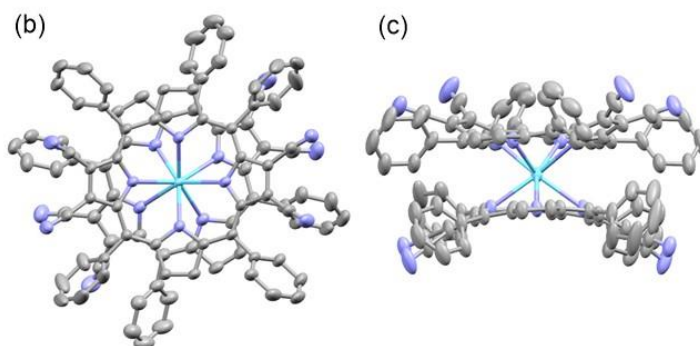


Figure 2. Crystal structure of [La(CNTPP)₂][−] double decker complex. (a) top view and (b) side view. Counter cations and solvated molecules are omitted for clarity.

1) H. Sugimura, K. Nakajima, K. Yamashita and T. Ogawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200747. 2) H. Sugimura, K. Nakajima and K. Yamashita, *Asian J. Org. Chem.*, **2024**, 13, e202400550.

金属錯形成による N-混乱ビラトリエン類縁体の骨格転位と近赤外光吸収の発現

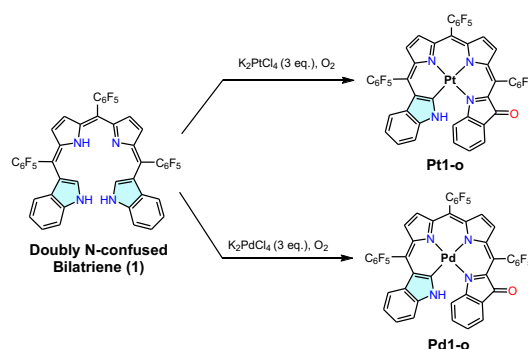
(東京都立大学¹) ○岡 駿介¹・石田 真敏¹

Metalation-Induced Skeletal Rearrangement of N-Confused Bilatriene Analogue Exhibiting Intense Near-Infrared Absorption (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Shunsuke Oka,¹ Masatoshi Ishida¹

Open-chain tetrapyrrole compounds such as biliverdin and bilirubin exhibit unique properties by binding with various metal ions, enabling them to absorb light across the visible to near-infrared regions. These characteristics have garnered attention, positioning them as important frameworks for applications in photofunctional materials.¹⁾ In this study, we discovered that novel bilatrienone metal complexes (**Pd1-o/Pt1-o**) were obtained through the oxidative skeletal rearrangement reactions of a key bilatriene ligand (**1**) with palladium(II) and platinum(II) ions.²⁾ The resulting palladium(II) and platinum(II) complexes possess helical π -conjugated structures and exhibit highly intense absorption bands specifically in the near-infrared region. Furthermore, these complexes were found to demonstrate relatively high photothermal conversion efficiency.

Keywords : Porphyrin; Coordination Chemistry; NIR- I light; Photothermal Conversion

ビリベルジンやビリルビンのような開環テトラピロール化合物は、様々な金属イオンと結合することで可視から近赤外領域まで光吸収する特異な物性を示し、光機能性材料応用において重要骨格の一つとして注目されつつある。¹⁾ 本研究では、カギとなるビラトリエン配位子(**1**)とパラジウム (II) 及び白金 (II) イオンによる酸化的骨格転位反応を通じて、新規ビラトリエノン類縁金属錯体 (**Pd1-o/Pt1-o**) が得られることを見出した。²⁾ 得られたパラジウム (II) および白金 (II) 錯体は、らせん状にねじれ π 共役構造を持ち、近赤外領域に特異的に高強度吸収帯を示す。さらに比較的高効率な光熱変換能を有することを見出した。



1) B. Basumatary, H. Tsuruda, D. W. Szczepanik, J. Lee, J. Ryu, S. Mori, K. Yamagata, T. Tanaka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, M. Ishida, H. Furuta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202405059.

2) S. Oka, A. Ghosh, S. Mori, B. Basumatary, H. Furuta, M. Ishida, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2025**, accepted.

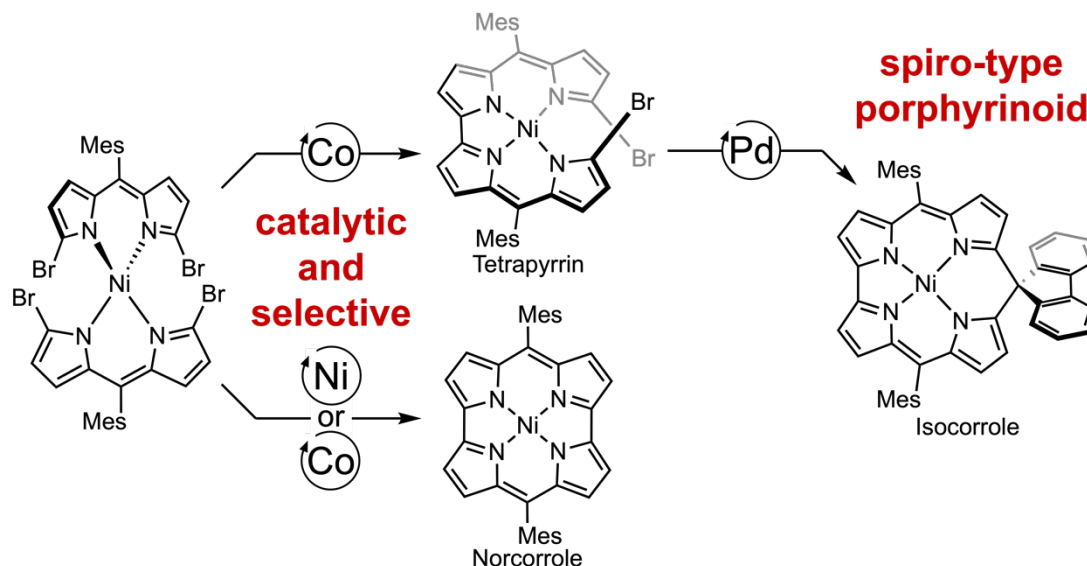
ノルコロールおよびテトラピリン錯体の触媒的合成とその応用

(名大院工¹・名大高等研究院²) ○加藤 賢¹・高野 秀明^{1,2}・忍久保 洋¹Catalytic Synthesis of Norcorroles and Tetrapyrins and Its Application (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute for Advanced Research, Nagoya University) ○ Satoshi Kato¹, Hideaki Takano^{1,2}, Hiroshi Shinokubo¹

Porphyrin derivatives are well-known as pigments and have attracted significant attention due to their characteristic properties, such as photophysical properties and aromaticity. Norcorrole, a ring-contracted porphyrin, has gained particular interest in recent years because of its distinct antiaromaticity. However, conventional norcorrole synthesis has limitations due to the use of an over-stoichiometric amount of low-valent nickel complexes. In this study, we have developed a catalytic and selective synthesis of the dibromotetrapyrins and norcorroles. Furthermore, we have successfully transformed dibromotetrapyrins into isocorroles and other related porphyrin analogues.

Keywords : Norcorrole; Reduced Porphyrin; Antiaromatic Compound; Reductive Coupling; Cobalt Catalyst

ポルフィリン類縁体は色素として数多く知られているほか、光学特性や芳香族性などの特徴的な性質にも注目が集まり、多くの関連研究が行われている化合物群である。なかでも、環縮小ポルフィリンであるノルコロールはその顕著な反芳香族性から近年広く研究が行われている。しかし、従来のノルコロール合成法は当量以上の低原子価ニッケル錯体を要する点で改善の余地があった¹⁾。今回我々は、ジピリン金属錯体の触媒的ホモカップリング反応に取り組み、ノルコロールおよびジブromotetrapyrin錯体の選択的合成法を開発した。また、ジブromotetrapyrin錯体から新規スピロ型イソコロールなどのポルフィリノイドへの誘導にも成功した。



1) Kobayashi, N.; Shinokubo, H., *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542–8545.

テトラアリアルエテン誘導体の選択的合成と分光学的特性に置換基が与える影響

(岡山大院環境生命自然¹・九大院工²・九大高等研³・岡山大基礎研⁴)

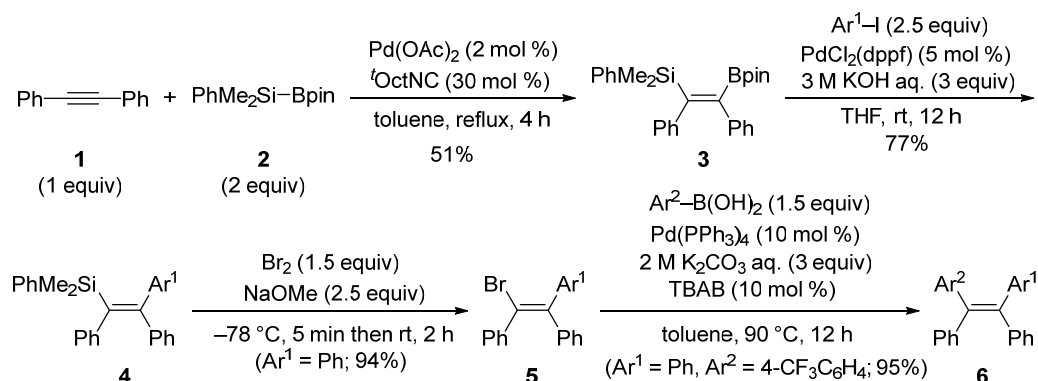
○鈴木みあ¹・渡邊 駿²・安田琢磨³・西原康師⁴

Selective Synthesis of Tetraarylethene Derivatives and Substituent Effects on Their Spectroscopic Properties (¹*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ³*Institute for Advanced Study, Kyushu University*, ⁴*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*) ○Mia Suzuki,¹ Shun Watanabe,² Takuma Yasuda,³ Yasushi Nishihara⁴

Tetraarylethenes are well-known for their aggregation-induced emission (AIE) properties. Specifically, tetraphenylethene exhibits AIE behavior in the aggregated state due to the twisting of its phenyl groups and the formation of intermolecular C–H- π hydrogen bonds between the hydrogen atoms of one phenyl group and the adjacent phenyl group.¹⁾ Previously, our laboratory reported the regio- and stereoselective synthesis of multisubstituted olefins via silylborylation.²⁾ In the present study, we successfully synthesized a series of tetraarylethene derivatives bearing various substituents and systematically investigated their AIE properties. Furthermore, the influence of substituents on the aryl groups on the spectroscopic properties of these compounds was examined and is discussed herein.

Keywords : Tetraarylethenes; Spectroscopic Properties; π -Conjugated Molecules; Suzuki–Miyaura Coupling; Aggregation-Induced Emission (AIE) Properties

テトラアリアルエテンは、凝集誘起発光 (AIE) 特性を持っていることが知られている。フェニル基がアルケン面からねじれており、なおかつ分子間にフェニル基の水素原子と隣接するフェニル基との C–H- π 水素結合を形成することにより凝集状態で発光する¹⁾。当研究室では、シリルボリル化による多置換オレフィンの位置および立体選択的な合成法を報告している²⁾。そこで本研究では、以下の合成経路により、様々な置換基を有するテトラアリアルエテン誘導体を合成し、アリアル基上の置換基が AIE 特性に与える影響について調査した。



1) Z. Zhao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 23726.

2) J. Jiao, K. Nakajima, Y. Nishihara, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3294.

逐次的ホウ素化による非対称型青色発光 MR-TADF 材料の開発

(京大理¹・京大院理²) ○木村 啓亮¹・早川 雅大²・畠山 琢次²

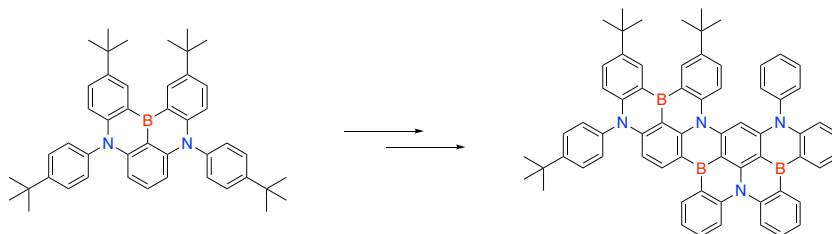
Development of Asymmetric MR-TADF Blue Material by Sequential Borylation (*Faculty of Science, Kyoto University¹, Graduate School of Science, Kyoto University²*) ○Keisuke Kimura,¹ Masahiro Hayakawa,² Takuji Hatakeyama²

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, which theoretically offer 100% internal quantum efficiency, are attracting attention for application in organic light-emitting diodes (OLED). Recently, we have developed various MR-TADF materials with high color purity, such as **DABNA-1**¹ and **v-DABNA**,² utilizing the multiple resonance (MR) effects of boron and nitrogen. We have also reported on the development of new synthetic methodologies, including one-pot borylation,³ one-shot borylation,⁴ and sequential multiple borylation.⁵ Herein, we developed a blue MR-TADF material with an asymmetric molecular skeleton by combining cross-coupling reaction between MR-TADF scaffolds and sequential borylation. The synthetic details and photophysical properties of obtained compounds will be discussed.

Keywords : *Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF); multiple resonance effect; Sequential Borylation*

熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料は、理論上 100% の内部量子収率を示すことから有機 EL 素子への応用が期待されている。当研究室では、ホウ素と窒素による多重共鳴 (MR) 効果を利用した分子設計により、高い色純度を誇る MR-TADF 材料である **DABNA-1**¹ や **v-DABNA**² の合成に成功し、その新規合成法の開発においても、one-pot ホウ素化³ や one-shot ホウ素化⁴、逐次的多重ホウ素化反応⁵ を報告している。

今回我々は、DABNA 骨格同士のクロスカップリング反応と逐次的なホウ素化反応を組み合わせることで、非対称型の分子骨格をもつ青色 MR-TADF 材料を合成した。また、得られた化合物は、狭い半値全幅と **DABNA-1** や **v-DABNA** に比べ長波長シフトした発光を示すことがわかったので、合成法の詳細と併せて報告する。



1) Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. 2) Tanaka, H.; Oda, S.; Ricci, G.; Gotoh, H.; Tabata, K.; Kawasumi, R.; Beljonne, D.; Oliver, Y.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, [17910](#). 3) Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13581. 4) Matsui, K.; Oda, S.; Yoshiura, K.; Nakajima, K.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, [1195](#). 5) Uemura, S.; Oda, S.; Hayakawa, M.; Kawasumi, R.; Ikeda, N.; Lee, Y.; Chan, C.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 1505.

オリゴフランの特性解析

(群馬大学理工¹・群馬大学院理工²・食健康センター³) ○中村大地¹・別府俊亮²・橘熊野^{2,3}・粕谷健一^{2,3}

Characterization of Oligofuran (¹Gunma University, ²Facult. Sci. Tech., Gunma Univ., ³GUCFW) ○Daichi Nakamura,¹ Syunsuke Beppu,² Yuya Tachibana,^{2,3} Kenichi Kasuya^{2,3}

For the molecular design of organic electronic material, π -conjugation is extended by linking multiple aromatic rings. Although the aromatic rings in oligophenylene and oligothiophene are twisted, those in oligofuran perfectly coplanar. As a result, oligofuran exhibits unique photochemical properties due to the effective extension of π -conjugation. In this presentation, we synthesized oligofurans consisting of 1, 2, and 4 furan rings and evaluated the photochemical properties. Especially, the crystal of disilylquarterfuran (DSQF) was exhibited not only excellent fluorescent properties but also metallic luster.

Keywords : biomass, oligofuran, metal luster, fluorescence emission

有機電子材の分子設計では芳香環の連結による π 共役の拡張が基本である。オリゴフラン骨格はオリゴベンゼンやオリゴチオフエンとは異なり、連結をしても全ての平面が同一平面を取るという特徴を有する。その結果、 π 共役の効率的な拡張に伴う特異な光化学的特性の発現が期待される。本研究室では非可食バイオマスから合成可能なフラン環を用いたオリゴフランの合成方法を開発してきた¹。本発表では1, 2, 4個のフラン環を連結したオリゴフラン合成し (Figure 1a), その光化学的特性解明を行なった結果を報告する。また、フランを4つ連結したクォーターフランの両末端にジメチルヒドロシリル基を導入したジシリルクォーターフランにおいては優れた蛍光特性だけでなく結晶が金属光沢を示した (Figure 1b)。

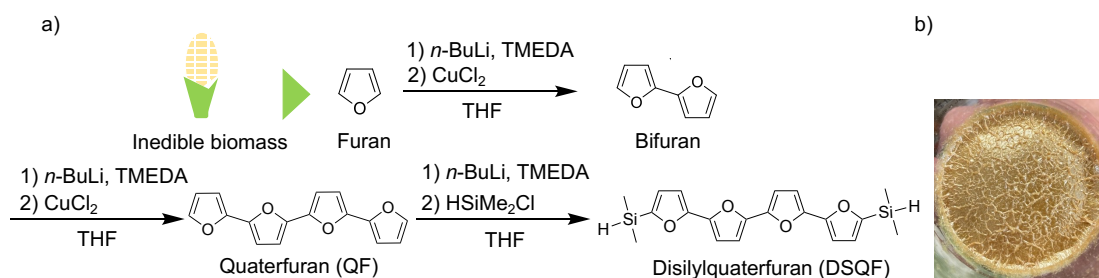


Figure 1. a) Synthetic route of quarterfuran (QF) and disilylquarterfuran (DSQF). b) Metallic luster crystal of DSQF

1. 特許第 7168161 号, ヘテロール多量体の製造方法, 橘 熊野, 和佐野 達也, 粕谷 健一, 群馬大学

フェノキサジン電子ドナー、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、チアントレンを π -リンカーとする D- π -A- π -D 分子の合成と物性

(阪大院工) ○ 芋谷 悠大・武田 洋平・南方 聖司

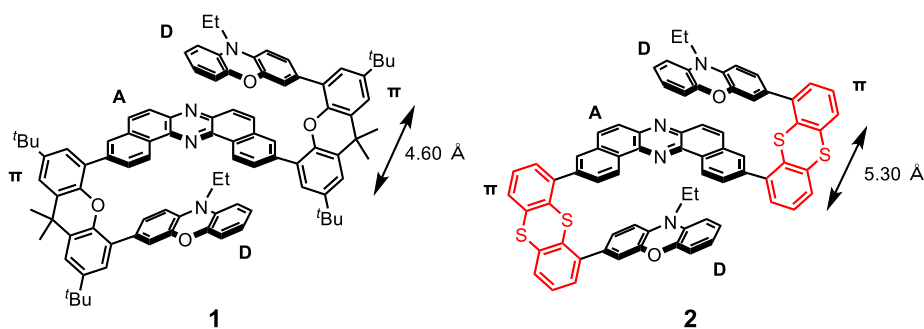
Synthesis and Physicochemical Properties of D- π -A- π -D Compound Having Phenoxazine as the Electron Donors, Dibenzophenazine as the Acceptor, and Thianthrene as the π -Linkers

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○ Yudai Imotani, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

At the last CSJ annual meeting, we reported the synthesis of through-space charge transfer type donor- π -acceptor- π -donor (D- π -A- π -D) compound **1** that is composed of two phenoxazines as the Ds, one dibenzophenazine as the A, and two xanthenes as the π -linkers.¹⁾ Compound **1** displayed delayed fluorescence in host polymer matrices. In order to investigate the influence of the π -linker in D- π -A- π -D compounds on their luminescent properties, herein, we designed and synthesized a new D- π -A- π -D derivative **2** containing thianthrene π -linker that has a longer distance between D- and A- connecting position than that of xanthene. A heavy atom effect was also expected. Investigation of the photophysical properties revealed that compound **2** showed dual emission in solution.

Keywords : Thermally Activated Delayed Fluorescence; Through-Space Charge Transfer; Thianthrene; Donor-Acceptor

我々は昨年の春季年会において、フェノキサジン電子ドナー (D)、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター (A) として、これらをキサンテン (π -リンカー) を介して連結したスルースペース電荷移動型 D- π -A- π -D 分子 **1** を合成し、ポリマーマトリックス中で遅延蛍光を示すことを報告した¹⁾。今回、D- π -A- π -D 分子における π -リンカーが発光特性に与える影響について調査するため、結合位置の距離がキサンテンよりも長く、重原子効果も期待できるチアントレンを新規 π -リンカーとして選択した D- π -A- π -D 分子 **2** を設計・合成した。当該分子の光物性を調べたところ、溶液中で二重発光を示すことを見出した。



- 1) 青田奈恵, 武田洋平, 南方聖司, 日本化学会第 104 春季年会, E1113-2pm-08 (2024)

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを電子ドナー、キサンテンをリンカーとする D- π -A- π -D 分子を活用した発光性ポリウレタンの合成と力学応答性の調査

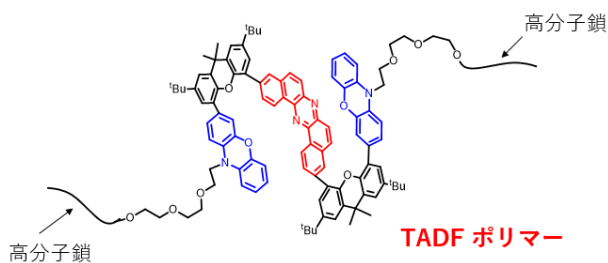
(阪大院工) ○松村 啓史・武田 洋平・南方 聖司

Synthesis and Mechano-Responsive Investigation of Luminescent Polyurethanes Utilizing D- π -A- π -D Molecule Composed of Dibenzophenazine as Acceptor, Phenoxazine as Donors and xanthene as Linkers (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Keishi Matsumura, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

Mechanochromic polymers containing molecular skeletons which change their optical properties in response to mechanical stimuli have been intensively studied. Given a mechanochromic polymer that can exhibit thermally activated delayed fluorescence (TADF) is developed, a highly sensitive detection of mechanical stress based on the change in emission wavelength and emission lifetime. We have previously synthesized D- π -A- π -D molecules utilizing dibenzophenazine as the electron acceptor (A), phenoxazine as the electron donors (D), and xanthene as the π -linkers¹⁾. In this study, we designed and synthesized novel TADF polyurethanes incorporating a D- π -A- π -D molecule with a triethylene glycol chain on the donor nitrogen atom into the main chain, expecting the emergence of mechanochromism based on the conformational flexibility of the D- π -A- π -D molecule. The mechanical response of the photophysical properties at the polymers was also investigated.

Keywords : Charge Transfer; Donor-Acceptor; Mechanophore; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Mechanical Stimulation

機械的刺激に応答して光特性が変化する分子骨格を高分子鎖に組み込んだメカノクロミックポリマーが盛んに研究されている。熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence: TADF) を示すメカノクロミックポリマー材料を開発できれば、発光波長と発光寿命変化の両方に基づく高感度な応力検出が期待できる。我々は、独自に開発した電子アクセプター (A) としてジベンゾフェナジン、電子ドナー (D) としてフェノキサジン、 π リンカーとしてキサンテンを用いた D- π -A- π -D 分子を合成し、これがドナー・アクセプター間のスルースペース電荷移動に基づき、橙色 (λ_{em} : 590 nm) の遅延蛍光を示すことを報告している¹⁾。本研究では、この D- π -A- π -D 分子の配座柔軟性に基づくメカノクロミズムの発現を期待して、ドナーの窒素原子上にトリエチレングリコール鎖を導入した D- π -A- π -D 分子を主鎖に組み込んだ新規 TADF ポリウレタンを設計・合成した。また、光物性の力学応答性について調査した。



- 1) 青田 奈恵, 武田 洋平, 南方 聖司, 日本化学会第 104 春季年会, E1113-2pm-11 (2024)

ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、フェノキサジンを経電子ドナーとするスルースペース電荷移動型分子の TADF 特性

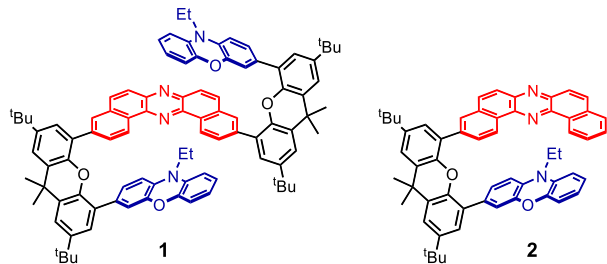
(阪大院工) ○青田 奈恵・武田 洋平・南方 聖司

Thermally Activated Delayed Fluorescence of Through-Space Charge Transfer Type Compounds Comprising Dibenzophenazine as the Electron Acceptor and Phenoxazine as the Donors (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Nae Aota, Youhei Takeda, Satoshi Minakata

D- π -A compounds with a through-space charge transfer (TSCT) nature that are composed of a donor (D) and an acceptor (A) units linked through a π -linker can emit thermally activated delayed fluorescence (TADF), due to the spatial separation of the HOMO and LUMO. In addition, rigid D/A stacked conformations of D- π -A compounds would suppress nonradiative decays, and therefore, high emission efficiencies would be expected. At the last CSJ annual meeting, we reported the synthesis and photophysical properties of D- π -A- π -D compound **1** that is composed of two phenoxazine as the Ds, one dibenzophenazine as the A, and two xanthenes as the π -linkers.¹⁾ Compound **1** exhibited delayed fluorescence at 590 nm in host matrices. Herein, we revealed that the emission of **1** is assigned to thermally activated delayed fluorescence (TADF) based on temperature-dependent time-resolved spectroscopy. The OLED device fabricated with **1** as the emitter shows excellent performance with an external quantum efficiency (EQE) of 11%. Furthermore, D- π -A compound **2** was synthesized as a reference, and its photophysical properties were compared with that of **1**.

Keywords : *Through Space; Charge Transfer; Intersystem Crossing; Donor-Acceptor; Thermally Activated Delayed Fluorescence*

電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) が π -リンカーを介して連結したスルースペース電荷移動型 D- π -A 分子は HOMO と LUMO の空間的な分離により熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すことに加え、D と A が重なった配座で固定されて熱失活が抑制されるため、高い発光量子収率を示すことが期待される。我々は昨年の春季年会において、フェノキサジンを電子ドナー (D)、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター (A) とし、これらをキサンテンで連結したスルースペース電荷移動型 D- π -A- π -D 分子 **1** がマトリックス中で発光波長 590 nm の遅延蛍光を示すことを報告した¹⁾。今回、当該分子の温度可変時間分解分光測定を行ったところ、遅延発光は TADF であることが分かった。これを発光材料として有機 EL デバイスを作製したところ、外部量子収率は 11% と良好な値を示すことを明らかにした。また、比較分子としてドナーを 1 つしかもたない D- π -A 分子 **2** を合成し、その光物性を **1** と比較した。



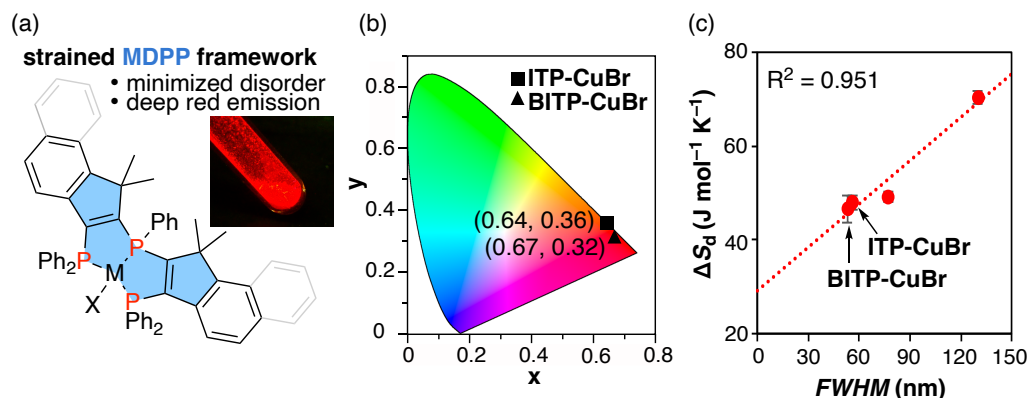
- 1) 青田奈恵, 武田洋平, 南方聖司, 日本化学会第 104 春季年会, E1113-2pm-11 (2024)

Deep-red Emitting Copper(I) Complexes with Minimized Skeletal Vibrations and Configurational Disorder

(¹Department of Chemistry, The University of Tokyo) ○Shota Fukuma¹, Jiauri Fu¹, Takayuki Nakamuro¹, Rui Shang¹, Eiichi Nakamura¹

Keywords: Luminescence, Cu(I) Complex, Color Purity, Rigidity, Entropy

Luminescent copper(I) complexes have garnered significant attention for their potential applications in optoelectronics due to their excellent emission properties.¹ However, their intrinsic structural flexibility often results in broad emission with low color purity, limiting the achievement of deep-red emission². To address this challenge, we incorporated a strained³ and rigid⁴ metalaphosphadicyclopenta[a,f]pentalene (**MDPP**) motif into Cu(I) complexes by utilizing trisphosphine ligands with a 1H-indene-2,3-diyl backbone (**ITP**, **BITP**).⁵ Herein, we present the synthesis, structural characterization, and emission properties of (**B**)**ITP**-CuX and related congeners, which exhibit genuinely deep-red emission with narrow full-width-at-half-maximum (FWHM) values as small as 53 nm. Unlike the broader emissions observed in prior studies, these materials demonstrate color coordinates that are remarkably close to pure red on the CIE diagram. Furthermore, entropy of disorder measurements for the emissive crystals, conducted using a recently developed statistical mechanical method, revealed a quantitative positive correlation between FWHM values and the number of microstates (degrees of freedom) within the crystals. This finding not only validates our design strategy but is also expected to provide a general design principle for achieving sharply emissive metal complexes.



Figures. Brief summary of this project. (a) Design of **MDPP** framework with strained coordination geometry. (b) Deep-red emission from **MDPP**-based Cu(I) complexes. (c) Experimentally determined entropy of disorder (ΔS_d) of Cu(I) complexes.

1) Mahoro, G. U.; Fernandez-Cestau, J.; Renaud, J.-L.; Coto, P. B.; Costa, R. D.; Gaillard, S. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 8, 2000260. 2) Gernert, M.; Balles-Wolf, L.; Kerner, F.; Müller, U.; Schmiedel, A.; Holzapfel, M.; Marian, C. M.; Pflaum, J.; Lambert, C.; Steffen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 8897–8909. 3) Tsuji, H.; Nakamura, E. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2939–2949. 4) Zhang, J.; Duan, C.; Han, C.; Yang, H.; Wei, Y.; Xu, H. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 5975–5979. 5) Fukuma, S.; Fu, J.; Nakamuro, T.; Shang, R.; Nakamura, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202416583.