

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]2205(第4学舎 2号館 [2階] 2205)

[[F]2205-2am] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：雨夜 徹、長谷川 真士

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2205-2am-01]

アセチレン環化異性化を利用した新規ジナフトアントラセン誘導体の合成と構造

○森田 匠¹、鶴巻 英治¹、豊田 真司¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2205-2am-02]

ヘキサ(9-アザヘリセニル-4-アリール)ベンゼンの合成、および物性

○寺岡 真希¹、酒巻 大輔¹、津留崎 陽大¹、藤原 秀紀¹、神川 憲¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2205-2am-03]

ニッケル触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるキラルジベンゾ[2.2]シクロファンの不斉合成

○河合 勇弥¹、田中 健¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2205-2am-04]

ドナーアクセプター型軸不斉ピナフチルの合成と性質

○溝江 美来¹、野島 裕騎¹、田内 大喜¹、長谷川 真士¹ (1. 北里大学)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2205-2am-05]

軸不斉をもつ2,4,6,8-ノナテトラエノエート誘導体の構造とキラル光学特性

○越前 健介¹、秋根 茂久^{2,3}、古山 溪行⁴、西村 達也²、前田 勝浩^{2,3}、谷口 剛史^{2,5} (1. 金沢大院新学術、2. 金沢大院自然、3. 金沢大WPI-NanoLSI、4. 金沢大ナノマテリアル研、5. 産総研触媒RC)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2205-2am-06]

キラルアザピレノファンの合成と刺激応答型円偏光発光

高石 和人¹、○佐藤 嘉洋¹、前田 千尋¹、依馬 正¹ (1. 岡山大院自然)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2205-2am-07]

キラル源を複数持つフェランドレン縮環BODIPYの合成と物性調査

○一柳 累¹、森 重樹²、高瀬 雅祥¹、奥島 鉄雄¹、宇野 英満¹ (1. 愛大院理工、2. ADRES)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2205-2am-08]

溶媒でキラリティーが反転するPDIオリゴマーの合成とキラル光学特性

○谷岡 雄真¹、濱洲 真白¹、橋本 康平¹、畑 翔悟¹、高瀬 雅祥¹、森 重樹²、奥島 鉄雄¹、宇野 英満¹ (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2205-2am-09]

高歪みかご形化合物から生成するSOMO-HOMO逆転ラジカルカチオン

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

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2205-2am-10]

キラルスピロビフルオレンに基づく大環状分子の合成と円偏光発光

○中藺 里菜¹、雨夜 徹¹ (1. 名市大院理)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2205-2am-11]

超酸耐性BODIPYの官能基化

○渡辺 敬太¹、井手 雄紀²、猪熊 泰英^{1,2} (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2205-2am-12]

平面炭素実現を目指したボロール類の設計と計算化学

○杉浦 健一¹、杉村 晴菜²、山下 健一²、椿 一典³、波田 雅彦³ (1. 東京都立大学、2. 大阪大学、3. 京都府立大学)

◆ 英語

11:10 ~ 11:20

[[F]2205-2am-13]

Cyclo[4]pyrrole：構造解析と酸化還元特性

○孫 宇華¹、清水 宗治²、井手 雄紀³、仙北 久典¹、田中 隆行⁴、猪熊 泰英^{1,3} (1. 北大院工、2. 九大院工、3. 北大 WPI-ICReDD、4. 京大院工)

◆ 英語

11:20 ~ 11:30

[[F]2205-2am-14]

C₂対称型アルカロイド骨格を基盤とした自己組織化分子群のナノスケール構造制御

○大木 文¹、本田 丞¹、邨上 俊輔¹、大栗 博毅¹ (1. 東京大学大学院)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2205-2am-15]

8の字型大環状イミン：キラル天然物骨格を基盤とした迅速合成とキロプティカル特性改変

○邨上 俊輔¹、本田 丞¹、大栗 博毅¹ (1. 東京大学大学院)

アセチレン環化異性化を利用した新規ジナフトアントラセン誘導体の合成と構造

(東京科学大理) ○森田 匠・鶴巻 英治・豊田 真司

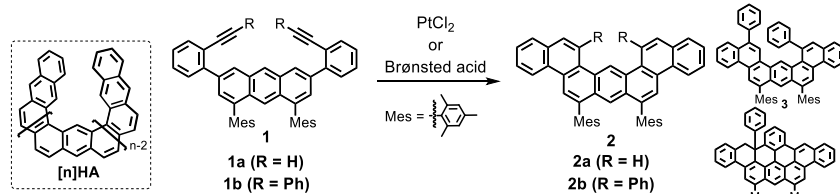
Synthesis and structures of novel dinaphthoanthracene derivatives by acetylene cycloisomerization (*School of Science, Institute of Science Tokyo*)

○Takumi Morita, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

We previously reported that helical aromatic compounds **[n]HA** consisting of multiple fused anthracenes were synthesized by acetylene cycloisomerization. In this study, we synthesized novel dinaphthoanthracene derivatives **2** and investigated their structures and properties. Upon heating precursor **1a** having 2-ethynylphenyl groups with PtCl_2 catalyst, **2** was obtained via 6-*endo* cyclization. For the reaction of phenylethynyl derivative **1b**, not only **2b** but also rearranged product **3** and multi-cyclized product **4** were formed depending on the catalyst. The structure of **2b** was confirmed by single crystal X-ray analysis, and its aromatic framework was helically twisted due to the steric hindrance between the adjacent two phenyl groups. The helical inversion barrier was estimated to be 45.2 kJ mol^{-1} based on DFT calculations. We also synthesized an isomeric dinaphthoanthracene and a dianthraanthracene from the corresponding precursors by the same method. The molecular structures, UV-vis and fluorescence spectra, and DFT calculations of these novel aromatic compounds will be presented.

Keywords: *Dinaphthoanthracene; Cycloisomerization; Rearranged product; X-ray analysis.*

当研究室は、アセチレンの環化異性化を用いて複数のアントラセンが縮合したらせん形芳香族化合物**[n]HA**を報告した^[1]。本研究では、この π 拡張反応を利用して**[n]HA**と異なる向きに芳香環が縮合した新規ジナフトアントラセン誘導体 **2** を合成し構造と性質を調べた。2-エチニル基をもつアントラセン前駆体 **1a** を PtCl_2 触媒の存在下で加熱すると、6-*endo* 型環化が進行して化合物 **2a** が得られた (Scheme 1)。フェニルエチニル体 **1b** の反応では、触媒の種類により **2b** の他にフェニル転位生成物 **3** や多重環化生成物 **4** が得られた。単結晶 X 線解析により構造を確認し、化合物 **2b** は2つのフェニル基間の立体障害により、芳香環骨格がらせん形にねじれていることが分かった (Figure 1)。DFT 計算から見積もった **2b** のらせん反転障壁は 45.2 kJ mol^{-1} であった。また同じ方法を用いて、相当する前駆体から縮合位置の異なるジナフトアントラセンやジアントラアントラセンも合成した。これらの合成した新規芳香族化合物の分子構造、UV-vis および蛍光スペクトル、DFT 計算の結果を報告する。



Scheme 1. Synthesis of **2** and other products **3** and **4**.

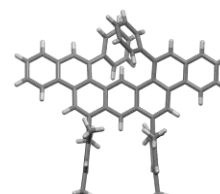


Figure 1.

X-ray structure of **2b**.

[1] K. Fujise and S. Toyota *et al.*, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.

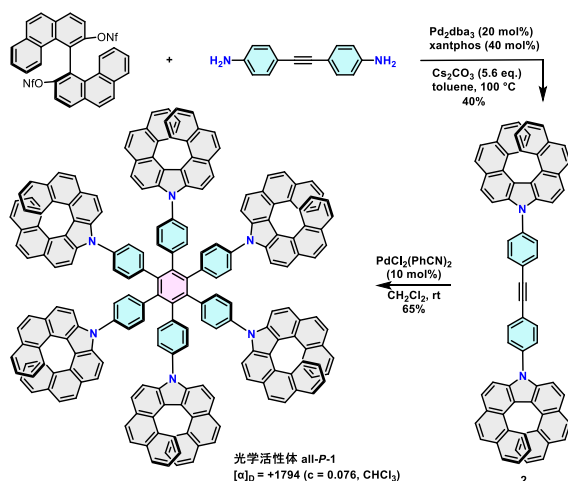
ヘキサ(9-アザヘリセニル-4-アリール)ベンゼンの合成、および物性

(阪公大院理) ○寺岡 真希・酒巻 大輔・藤原 秀紀・津留崎 陽大・神川 憲
 Synthesis and Physical Properties of Hexa(9-azahelicenyl-4-aryl)benzene (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Maki Teraoka, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

Hexaarylbenzene derivatives are an intriguing class of compounds that exhibit unique properties based on their cyclic interactions, characterized by a propeller-like structure where six peripheral aromatic rings are tilted relative to the central benzene ring. In this study, we successfully synthesized hexa(9-azahelicenyl-4-aryl)benzenes with [7]azahelicene units at the para positions of the aryl substituents on the hexaarylbenzene core, using a Pd-catalyzed [2+2+2] cyclotrimerization reaction. Furthermore, we investigated the properties of the compound.

Keywords : azahelicene; hexaarylbenzene

ヘキサアリールベンゼン誘導体は、周辺の6つの芳香環が中央ベンゼン環に対し、傾いたプロペラ状の特徴的な構造を有するとともに、6つの芳香環同士の空間を介した相互作用に基づく物性を示す興味深い化合物群である。我々はヘキサアリールベンゼンのアリール置換基のp位にアザ[7]ヘリセンを導入したヘキサ(9-アザヘリセニル-4-アリール)ベンゼン **1** を合成した。**1** では、ヘリセンの螺旋不斉に基づく6つのアリール基の配向によるプロペラ状不斉が誘起される可能性に加えて、ヘリセン同士の空間を介した電子共役による光学、および電気化学特性について興味を持たれる。



実際に、ダブル Buchwald-Hartwig アリールアミノ化反応¹⁾を行い、**2** を 40% 収率で得た。さらに、得られた **2** を Pd 触媒 [2+2+2] 環化三量化反応²⁾に付すことにより、目的とする **1** を 65%収率で合成した。また、光学活性な **2** を用い、同様に環化三量化反応の条件に付すことにより、アザヘリセンの立体化学が全て揃った **1** の合成にも成功した。**1** の物性についても検討を行ったので合わせて報告する。

- 1) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136–7138.
- 2) T. Hirose, Y. Miyazaki, M. Watabe, S. Akimoto, T. Tachikawa, K. Kodama, M. Yasutake, *Tetrahedron*. **2015**, *71*, 4714-4721.

ニッケル触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるキラルジベンゾ[2.2]シクロファンの不斉合成

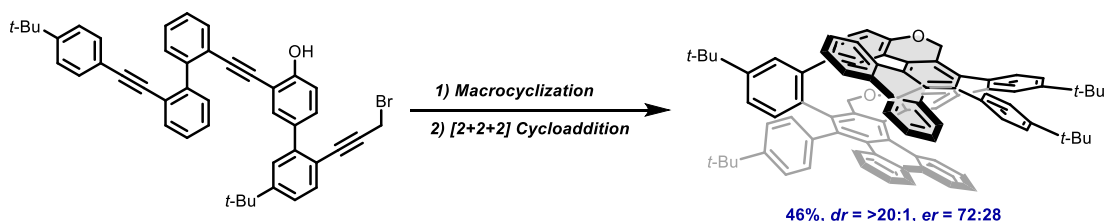
(東京科学大物質理工¹⁾) ○河合 勇弥¹・田中 健¹

Asymmetric Synthesis of Chiral Dibenzo[2.2]cyclophanes via Ni-catalyzed [2+2+2] cycloaddition (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○ Yuya Kawai,¹ Ken Tanaka¹

Cyclophanes with two aromatic rings forcibly stacked like [2.2]paracyclophanes are expected to have high intermolecular electron transfer capability. In addition, depending on the molecular design, planar chirality may occur, and chiral interactions may also be expected. Cyclophanes with high electron transfer ability are those with 1) small interplanar distances and 2) pi-extended parent skeleton. We have previously succeeded in the asymmetric synthesis of cyclophanes satisfying 1) and 2) by selective dimerization of triyne followed by [2+2+2] cycloaddition. On the other hand, the interplanar distance of the synthesized cyclophanes was larger than expected due to the oxymethylene bridging. In this study, we have achieved the asymmetric synthesis of cyclophanes with more rigid benzene bridges by modifying the triyne skeleton.

Keywords : Cyclophane; [2+2+2]Cycloaddition; Enantioselective Synthesis; Nickel catalyst

[2.2]パラシクロファンのように強制的に 2 つの芳香環を積層させたシクロファンは、分子間での高い電子伝達能力が期待されている。加えて、分子設計によっては面不斉が生じ、キラル相互作用も期待できる。高い電子伝達能力が期待されるシクロファンとは、1) 面間距離が小さく、2) パイ拡張した母骨格を有しているシクロファンである。我々は以前、トリインの選択的二量化反応と続く[2+2+2]付加環化反応により、1) と 2) を満たすシクロファンの不斉合成に成功した¹⁾。一方で、合成を達成したシクロファンはオキシメチレン架橋であるために、面間距離は想定よりも大きい値となっていた。今回、我々はトリイン骨格を変更することで、より剛直なベンゼン架橋を有するシクロファンの不斉合成を達成した。



1) Y. Kawai, J. Nogami, Y. Nagashima, K. Tanaka, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 3963.

ドナーアクセプター型軸不斉ビナフチルの合成と性質

(北里大院理¹) ○溝江 美来¹・野島 裕騎¹・田内 大喜¹・長谷川 真士¹
 Synthesis and properties of donor-acceptor type chiral binaphthyls (¹*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Miku Mizoe,¹ Yuki Nojima,¹ Daiki Tauchi,¹ Masashi Hasegawa¹

The axially Chiral binaphthyl with donor and acceptor units may be observed circularly polarized luminescence (CPL) properties based on intramolecular charge transfer (ICT) emission. By using such circularly polarized luminescent materials as a light source, an organic light emitting diode (OLED) that directly emits circularly polarized light can be achieved, raising expectations for optical materials involving circular polarization. However, the correlation between molecular structure and chiral optical properties remains unclear and has not yet been elucidated. Therefore, in this study, with the development of superior chiral luminescent materials in mind, we aim to elucidate the correlation between the electronic properties and chiral optical properties of the axially chiral compound, binaphthyl. Axially chiral binaphthyl having dihydromethylacridine and cyano groups were synthesized (Fig. 1), and their structural and optical properties were investigated. The target compounds were synthesized in five steps from chiral 7,7'-dibromobinaphthyl derivatives. Fluorescence and circularly polarized luminescence spectra were measured, showing different emission spectra depending on the polarity of the solvent due to the ICT effect. The dissymmetry factor (*g*-value) in CPL showed a value of 6×10^{-3} .

Keywords : 1,1'-Binaphthyl; Axial Chirality; Chiroptical Properties; Circularly Polarized Luminescence; Circularly Dichroism

ドナー及びアクセプターユニットを持つ軸不斉ビナフチルは分子内電荷移動(ICT)発光に基づく円偏光発光(CPL)特性を示す可能性がある。このような円偏光発光材料を光源とすることで直接円偏光を示す有機発光ダイオード(OLED)となるため円偏光が関与する光学材料に期待がもたれる。しかし、分子構造とキラル光学特性の相関は不明瞭な点が多く、未だ解明されていない。そこで、本研究ではより優れたキラル発光材料の開発を念頭に、キラル化合物である軸不斉ビナフチルの電子的特性とキラル光学特性の相関の解明を目指す。ジヒドロジメチルアクリジンとシアノ基を持つ軸不斉ビナフチル(Fig. 1)を合成し、その構造と光学特性を調査した。キラルな 7,7'-ジブロモビナフチル誘導体を原料に 5 段階で目的化合物を合成した。蛍光及び円偏光発光を測定したところ、溶媒の極性によって長波長シフトが見られ、分子内電荷移動由来の成分が観測された。CPL における非対称性因子(*g* 値)は 6×10^{-3} 程度の値を示した。本発表では詳細を報告する。

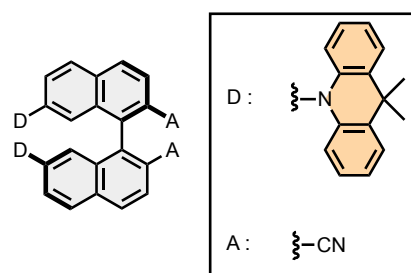


Fig. 1 Compounds **1** (*S* 体のみ記載)

軸不斉をもつ 2,4,6,8-ノナテトラエノエート誘導体の構造とキラル光学特性

(金沢大院新学術¹・金沢大院自然²・金沢大 WPI-NanoLSI³・金沢大ナノマテリアル研⁴・産総研触媒 RC⁵) ○越前 健介¹・秋根 茂久^{2,3}・古山 溪行⁴・西村 達也²・前田 勝浩^{2,3}・谷口 剛史^{2,5}

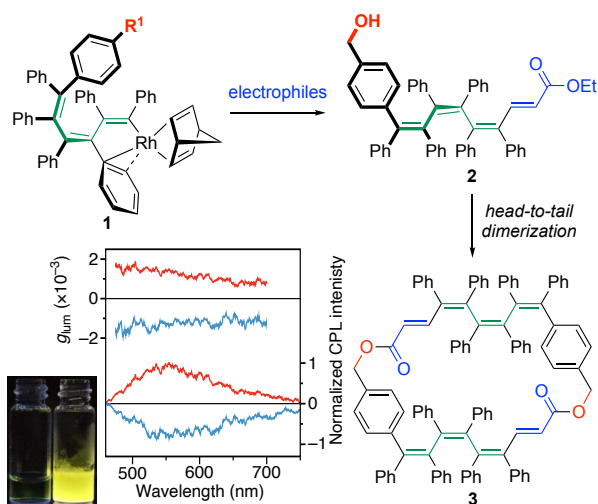
Structures and chiroptical properties of axially chiral nona-2,4,6,8-tetraenoate derivatives (¹Grad. Sch. of Frontier Sci. Initiative, Kanazawa Univ., ²Grad. Sch. of Nat. Sci. and Tech., Kanazawa Univ., ³WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ., ⁴Nanomaterials Research Institute, Kanazawa Univ., ⁵IRC3, AIST) ○Kensuke Echizen,¹ Shigehisa Akine,^{2,3} Taniyuki Furuyama,⁴ Tatsuya Nishimura,² Katsuhiro Maeda,^{2,3} Tsuyoshi Taniguchi^{2,5}

We recently reported the facile synthesis of rhodium(I) complexes **1** having a hexa-1,3,5-trienyl ligand. Moreover, we found that complexes **1** had axial chirality based on their twisted hexa-1,3,5-triene moiety and that the optical resolution of **1** was possible.¹⁾ In this study, we synthesized nona-2,4,6,8-tetraenoate derivatives such as compound **2** by reactions between **1** and appropriate electrophiles, and their detailed structures and properties were investigated. The axial chirality of derivative **2** was unstable, but intermolecular transesterification of **2** provided the cyclic dimer **3** that has persistent axial chirality due to its rigid cyclic structure, and no racemization of an isolated enantiomer was observed even at high temperature. These derivatives showed aggregation-induced emission properties, and the optically active cyclic dimer **3** was applicable as a solid-state circularly polarized luminescence material.

Keywords : Oligoene Compounds; Axial Chirality; Dimerization; Aggregation-Induced Emission; Solid-state Circularly Polarized Luminescence

最近、我々は、1,3,5-ヘキサトリエンル配位子を有するロジウム錯体 **1** を簡便に合成する方法を開発した¹⁾。また、**1** がねじれたトリエン骨格に由来する軸不斉を有することを見出し、その光学分割にも成功した。本研究では、**1** と種々の求電子剤との反応により、**2** のような 2,4,6,8-ノナテトラエノエート誘導体を合成し、それらの構造および物性を詳細に調査した。**2** の軸不斉は不安定であったが、**2** の分子間エステル交換反応により得られた環状二量体 **3** では、環状構造によってコンフォメーションが固定化されたために軸不斉が安定化され、分離したエナンチオマーは加熱下においても全くラセミ化しなかった。一方、これらの誘導体は凝集誘起発光特性を示したことから、**3** を固体円偏光発光材料へと応用することができた。

1) S. Sakamoto et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 22201–22206.



キラルアザピレノファンの合成と刺激応答型円偏光発光

(岡山大学院自然) 高石 和人・○佐藤 嘉洋・前田 千尋・依馬 正

Synthesis and Stimuli-responsive Circularly Polarized Luminescence of Chiral Azapyrenophanes (Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) Kazuto Takaishi, ○Yoshihiro Sato, Chihiro Maeda, Tadashi Ema

We previously reported that macrocycles consisting of chiral binaphthyl and pyrene moieties (pyrenophanes) with ether or thioether linkers showed different circularly polarized luminescence (CPL) properties. In this study, we synthesized an amino analog to investigate effects of the linkers. This pyrenophane formed a right-handed twisting excimer and exhibited intense CPL. The intensity was dependent on the solvents and temperature, and the g_{lum} value reached $+8.4 \times 10^{-2}$. The CPL disappeared by addition of TFA.

Keywords: circularly polarized luminescence; excimer; binaphthyl; pyrene

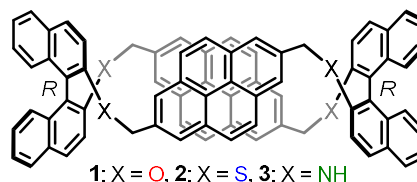
以前に我々は、軸性キラルビナフチルとピレンがエーテル結合を介して連結した環状体 (ピレノファン) (*R,R*)-**1** が、分子内ピレンエキシマーに由来する強い円偏光発光 (CPL) を示すことを見出した ($|g_{\text{lum}}| = 5.3 \times 10^{-2}$)。¹ 一方、チオエーテルアナログ (*R,R*)-**2** は、温度による CPL の符号反転を示した。² 本研究では、リンカーによる CPL 特性の違いをさらに調査するため、アミノアナログ (*R,R*)-**3** を合成し評価した。

まず、(*R*)-BINAM とジホルミルピレンを用いた還元的アミノ化により、(*R,R*)-**3** を収率 24% で合成した。X 線結晶構造解析の結果、およそ D_2 対称の構造を有しており、2 つのピレン環は右回りの位置関係にあった (Fig. 1)。

(*R,R*)-**3** は右回りの分子内ピレンエキシマーに由来した正の CPL を示し、溶媒によって g_{lum} 値が異なっていた (Fig. 2)。20 °C における最大値はアセトン溶液の $+6.7 \times 10^{-2}$ であり、-10 °C では $+8.4 \times 10^{-2}$ に増大した。一方、TFA を添加すると蛍光強度が低下し、CPL を発現しなくなった。これは、NH 部分がプロトン化されることによる構造変化に起因していると考えられる。また、この溶液にトリエチルアミンを添加すると蛍光強度が回復したことから、変化が可逆的であることが示唆された。

1) Takaishi, K.; Murakami, S.; Yoshinami, F.; Ema, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204609.

2) Takaishi, K.; Yoshinami, F.; Sato, Y.; Ema, T. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400866.



1: X = O, 2: X = S, 3: X = NH

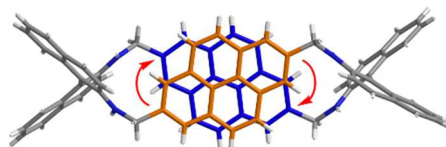


Figure 1. X-ray crystal structure of (*R,R*)-**3**.

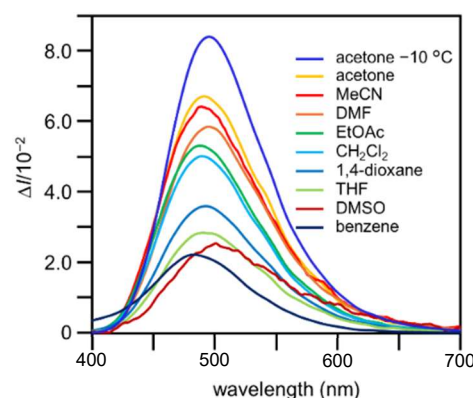


Figure 2. CPL spectra of (*R,R*)-**3** at 20 °C.

キラル源を複数持つフェランドレン縮環 BODIPY の合成と物性調査

(愛大院理工¹・ADRES²) ○一柳 累¹・森 重樹²・高瀬 雅祥¹・奥島 鉄雄¹・宇野 英満¹

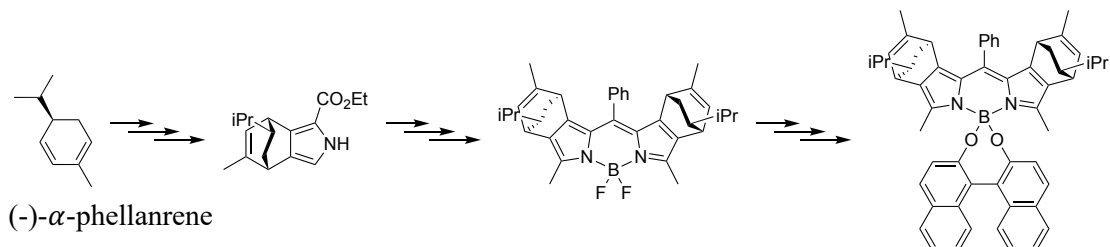
Synthesis and properties of phellandrene-fused BODIPYs with multiple chiral groups (¹ Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ² Advanced Research Support Center) ○Rui Ichiryu,¹ Shigeki Mori,² Masayoshi Takase,¹ Tetsuo Okujima,¹ Hidemitsu Uno¹

Chiral molecules are expected to be applied in various fields such as asymmetric catalysis based on structural differences, optical materials based on circular dichroism (CD) and circularly polarized light emission (CPL), and so on. Among them, the synthesis and characterization of chiral molecules used BODIPY, which exhibits high quantum yield and excellent robustness, are important for the realization of optical devices. Several chiral BODIPYs have been synthesized and studied. However, little progress has been made due to the laborious and multi-step synthesis of pyrrole, the building block of BODIPY. In this study, we aimed to synthesize BODIPYs with multiple chiral sources using chiral pyrrole developed in our laboratory and to examine the chiral properties.

Keywords : BODIPY; chirality; pyrrole

キラル分子は、構造的な差を利用した不斉触媒をはじめ、円二色性 (CD) や円偏光発光 (CPL) を利用した光学材料など様々な分野で応用が期待されている。なかでも高い量子収率や優れた堅牢性を示す BODIPY を用いたキラル分子の合成・物性調査は、光学デバイスの実現に向けて重要である。これまでにいくつかのキラルな BODIPY が合成され、その光学特性が調査されてきた⁽¹⁾。しかし、構成要素であるピロールの合成難易度が高いため、研究の発展が妨げられている現状である。

本研究では、当研究室で開発されたキラルなピロールを使用し、複数のキラル源を持つ BODIPY の合成及びキラル特性を調査することを目的とした。目的化合物は天然有機化合物である(-)- α -phellandrene を出発としたピロールから BODIPY を構築し、その後 BINOL を配位させることで合成した。本発表では光学特性などの物性情報を報告する。



- 1) E. M. Sánchez-Carnerero, F. Moreno, B. L. Maroto, A. R. Agarrabeitia, M. J. Ortiz, B. G. Vo, G. Muller, S. D. La Moya, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 3346.

溶媒でキラリティーが反転する PDI オリゴマーの合成とキラル光学特性

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²) ○谷岡雄真¹・濱洲真白¹・橋本康平¹・畑 翔悟¹・高瀬雅祥¹・森 重樹²・奥島鉄雄¹・宇野英満¹

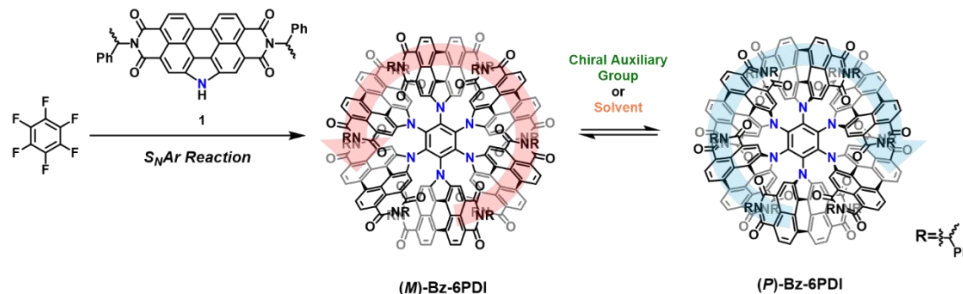
Synthesis and Chiroptical Properties of PDI Oligomers with Solvent-Induced Inversion (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University.) ○Yuma Tanioka¹, Mashiro Hamasu¹, Kohei Hashimoto¹, Shogo Hata¹, Masayoshi Takase¹, Shigeki Mori², Tetsuo Okujima¹, Hidemitsu Uno¹

We designed and synthesized circularly accumulated PDI hexamers consisting of six perylenediimides (PDIs) with chiral auxiliary groups in each. The PDI hexamers (**Bz-6PDI**) were synthesized *via* nucleophilic aromatic substitution and identified by single crystal X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy. The CD and CPL spectra of (*M*)- and (*P*)-**Bz-6PDI**s were in a mirror-image relationship depending on the chirality introduced. Also, **Bz-6PDI**s clearly exhibited positive and negative inverted CD and CPL spectra depending on the solvent. It showed high B_{CPL} values in various solvents as a small organic molecule.

Keywords : Hexaarylbenzene; Chiral Auxiliary Group; Propeller Chirality; Chiroptical Property; Perylenediimide

近年、高い異方性因子 (g_{lum}) と量子収率を両立した有機分子の開発は重要な課題のひとつである。その中でも、円偏光発光輝度 (B_{CPL}) に着目した研究がなされている^[1]。特に、溶媒などの外部刺激によって制御可能な CPL 材料は、スイッチングなどへの応用が期待されている^[2]。

イミド上のアルキル基に不斉炭素を含むペリレンジイミド (PDI) をブレードとするプロペラ状分子 (**Bz-6PDI**) を設計・合成した。**Bz-6PDI** は $S_N\text{Ar}$ 反応を用いて合成し、NMR および単結晶 X 線構造解析によりその構造を確認した。CD・CPL 測定の結果、キラル補助基の点不斉に応じたプロペラキラリティーの反転が観測された。さらに、溶媒に依存してプロペラキラリティーが反転することが分かった。また、有機小分子として非常に高い B_{CPL} を有していた。



[1] L. Arrico *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 2920.

[2] (a) K. Takaishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 4, 1774. (b) S. T. Bao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 18772. (c) I. Shioukhi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202319318.

高歪みかご形化合物から生成する SOMO–HOMO 逆転ラジカルカチオン

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

A SOMO–HOMO Inversion Radical Cation Generated from the Highly Strained Cage Compound (¹*Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*, ³*RIMED, Osaka Metro. Univ.*, ⁴*Grad. Sch. of Sci., Osaka Metro. Univ.*) ○Kento Nakaya,¹ Kanata Wada,² Takuya Ogaki,^{2,3} Yasunori Matsui,^{2,3} Toshio Asada,^{3,4} Hiroshi Ikeda^{2,3}

In general, organic radicals form the SOMO with an α -spin electron and the SUMO without even a β -spin electron, which have energy levels higher than the HOMO. However, it is known that some radicals exhibit SOMO–HOMO inversion (SHI), where the SOMO level is lower than the HOMO level. Judging from previous reports, there is a limitation that electron-donating groups or extended π -conjugation are required to raise the HOMO and HOMO–1 levels. The rise of the HOMOs level of a molecule can also be achieved by adoption of a strained framework. In this study, we focused on the radical cation **C-1⁺**, which can be generated by one-electron oxidation of the highly strained cage compound **C-1**. DFT calculations suggested that the SOMO level of **C-1⁺** is lower than the HOMO and HOMO–1 levels, and **C-1⁺** was classified as a SHI radical. In the presentation, we will also give details of the results of time-resolved transient absorption and EPR studies of **C-1⁺** generated under photoinduced electron-transfer conditions.

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

一般に有機ラジカル種では、 α スピン電子が存在する SOMO と β スピン電子すら存在しない SUMO が形成され、これらのエネルギー準位は HOMO のそれよりも高い (Fig. 1a). しかし、逆のエネルギー関係、すなわち SOMO–HOMO 逆転 (SHI) を示すラジカル種も知られている (Fig. 1b). 既知の例¹では HOMO 準位の上昇のために、電子供与基や拡張 π 共役系が必要とされるなどの制約があり、研究例は数少ない。

本研究では HOMO などの準位の上昇は高歪み骨格の採用でも達成できると考え²、高歪みかご形化合物 **C-1** の一電子酸化反応により発生するラジカルカチオン **C-1⁺** に注目した。密度汎関数理論計算の結果、**C-1⁺** の SOMO 準位は HOMO や HOMO–1 のそれらよりも低く、**C-1⁺** は SHI ラジカルカチオンであることが示唆された (Fig. 2). 発表では、光誘起電子移動条件下で発生した **C-1⁺** の時間分解過渡吸収および過渡 EPR の測定結果を述べる³。

1) Favereau, L. *et al. Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9833–9847.

2) Fuchs, B. *et al. Tetrahedron* **1980**, *36*, 3443–3452.

3) 日本化学会第 105 春季年会(2025), ポスター発表, 和田・中谷・大垣・松井・麻田・池田.

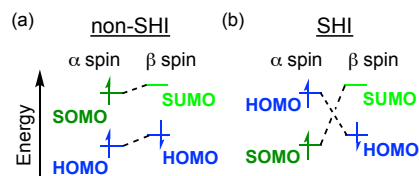


Fig. 1. The electronic configuration of (a) non-SHI and (b) SHI organic radicals.

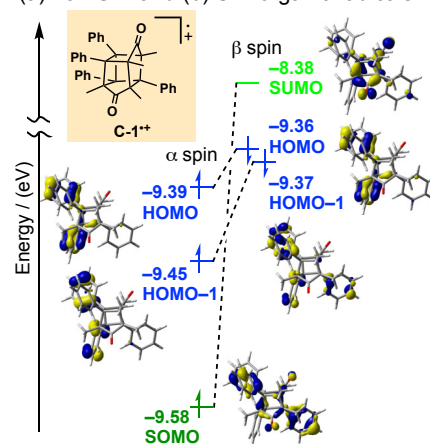


Fig. 2. Molecular orbital diagram of **C-1⁺**. Energy levels are calculated at the UB3LYP/6-31G(d).

キラルスピロビフルオレンに基づく大環状分子の合成と円偏光発光

(名古屋市立大学) ○中園里菜・雨夜 徹

Synthesis and circularly polarized luminescence of macrocyclic molecules based on chiral spirobifluorenes (¹Graduate School of Science, Nagoya City University) ○Rina Nakazono, Toru Amaya

Chiral π -conjugated molecules with circularly polarized luminescence (CPL) are promising for next-generation optical devices. Their performance is evaluated by the dissymmetry factor (g_{lum}) and brightness ($B_{\text{CPL}} = \epsilon \times \Phi_f \times |g_{\text{lum}}| / 2$). The g_{lum} value can be predicted by DFT calculations and is expressed by the equation shown in Figure a. D_n -symmetric molecules show enhanced g_{lum} due to the parallel or antiparallel alignment of μ and m .

We synthesized D_n -symmetric cyclic oligomers **C-[n]** with chiral spirobifluorene units and their silicon-substituted derivative **Si-[3]**, clarifying their chiroptical properties. To improve B_{CPL} , we designed expanded macrocycles **1-[n]** by inserting biphenyl spacers. This presentation covers the synthesis and properties of **1-[n]**.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Spirobifluorene; Macrocyclic molecules; chiral compound; π -conjugated molecules

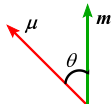
円偏光発光を示すキラル π 共役系分子は、次世代光学デバイスへの応用が期待されており、その評価指標として非対称性因子 g_{lum} や輝度 $B_{\text{CPL}} (= \epsilon \times \Phi_f \times |g_{\text{lum}}| / 2)$ が用いられる。特に、 g_{lum} 値は、DFT 計算により予測することが可能であり、下図 a の式によって表される。これまでに、 D_n 対称の分子では μ と m が平行または反平行となり、 g_{lum} 値が高くなることが明らかにされている。

当研究室では、キラルなスピロビフルオレンを直接連結した、 D_n 対称の **C-[n]** および **Si-[3]** を合成し、そのキロプティカル特性を明らかにした^{1,2,3} (下図 b)。本研究では、スピロビフルオレン間にビフェニルスペーサーを挿入することで、モル吸光係数 ϵ および B_{CPL} を向上させることができると考え、**C-[n]** を環拡大した **1-[n]** を設計した (下図 c)。本発表では、**1-[n]** の合成と特性について述べる。

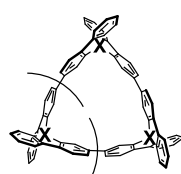
(a) 非対称性因子 g_{lum}

$$g_{\text{lum}} = \frac{2(I_L - I_R)}{I_L + I_R} \approx \frac{4|m|\cos\theta}{|\mu|}$$

I_L : 左円偏光 I_R : 右円偏光
 μ : 遷移電気双極子モーメント
 m : 遷移磁気双極子モーメント

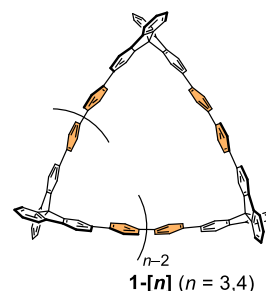


(b) Previous work



Ring expansion

(c) This work



1) Zhu, K.; Kamochi, K.; Kodama, T.; Tobisu, M.; Amaya, T. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9604.

2) Kobayashi, S.; Nakazono, R.; Okada, R.; Schramm, M. P.; Amaya, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*, uoae098.

3) Nakazono, R.; Hu, W.; Hirose, T.; Amaya, T. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401343.

超酸耐性 BODIPY の官能基化

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○渡辺 敬太¹・井手 雄紀²・猪熊 泰英^{1,2}
 Synthetic Derivatization of Superacid-resistant BODIPYs (¹*Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.*
²*WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○Keita Watanabe,¹ Yuki Ide,² Yasuhide Inokuma^{1,2}

Boron dipyrromethenes (BODIPYs) are fluorescent dyes with a wide range of applications. However, BODIPY has a serious drawback in that it undergoes deboronization under acidic conditions. Recently, we developed a superacid-resistant cyclic BODIPY based on a tripyrrolic macrocycle skeleton. In this study, we functionalized the cyclic BODIPY by axial ligand exchange reaction and coupling reaction to change its solubility, fluorescence wavelengths.

By dissolving BODIPY and a carboxylic acid in chloroform gave the axial ligand exchanged one. The solubility of new BODIPY exhibited solubility to fluoruous solvent. The bromination reaction was attempted as a precursor for the coupling reaction. The hexabromo form was obtained in 98% yield by reacting 30 equivalents of bromine.

Keywords : BODIPY; Fluorescent material; Fluorescent switching; Coupling reaction

Boron Dipyrromethene (BODIPY)は非常に広範な用途を持つ蛍光色素であり、環周辺部位の官能基化によりその応用範囲を広げてきた。しかし、BODIPYは強酸性条件下において脱ホウ素化を起こし、蛍光が消失するという欠点があった。最近、我々は超酸中で脱ホウ素化が進行しない超酸耐性 BODIPY (**1**)の合成に成功したが(図 1a)、その応用検討は不十分であった。本研究では、ホウ素上の軸配位子交換反応やカップリング反応によって BODIPY の官能基化を試み、機能化に向けて取り組んだ。

化合物 **1** の TFA 存在化で定量的に軸配位子の交換反応を起こす性質を利用し、フルオロアルキル基を持つカルボン酸 (**2**)が置換された BODIPY (**3**)は定量的に得られた。軸配位子が異なる **1** と **3** のフルオラス溶媒への溶解性を比較したところ、**1** はほとんど溶けていなかったが、**3** は十分な溶解性を有することが確認された (図 1b)。さらに、カップリング反応の前駆体としてブロモ化反応を試みた。**1** との軸配位子交換反応によって得られた BODIPY (**4**)に対して、30 等量の臭素を反応させることでヘキサブロモ体 (**5**)が 98%収率にて得られた (図 1c)。

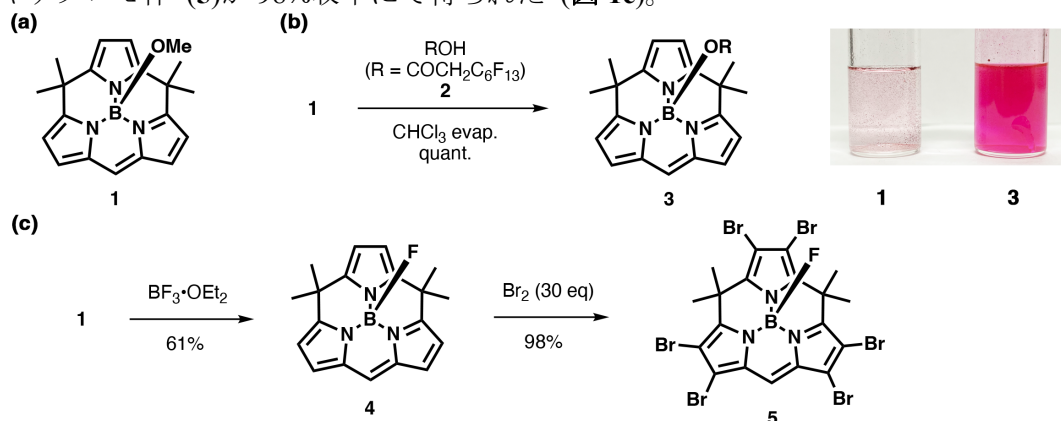


図 1. (a)超酸耐性 BODIPY **1**, (b) カルボン酸軸交換反応と溶解性の比較 (溶媒: C₆F₁₄), (c)フッ素への軸交換反応とブロモ化反応

平面炭素実現を目指したボロール類の設計と計算化学

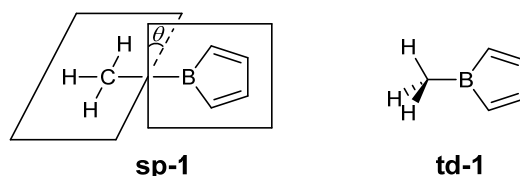
(都立大院理¹・阪大院理²・京府大院生環³) ○杉浦 健一¹・杉村 晴菜²・山下 健一²・椿 一典³・波田 雅彦³

Computational Studies on Boroles Aimed at Planar Carbon (¹Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University) ○ Ken-ichi Sugiura,¹ Haruna Sugimura,² Ken-ichi Yamashita,² Kazunori Tsubaki,³ and Masahiko Hada³

The chemistry of planar carbon (PC) is essential and has attracted significant attention from the perspective of basic chemistry over the past century. However, this chemical species has not yet been isolated, and little information is available due to its instability. This instability is attributed to the higher energy level of the lone pair orbital on carbon, which is generated during the structural change from tetrahedral to planar. The authors propose that this orbital could be stabilized through interaction with the vacant orbital of borole; specifically, the introduction of borole-1-yl could stabilize planar carbon. We estimated **sp-1** as a model in our computational chemistry. This model is less stable than **td-1** by 74 kcal mol⁻¹. Since planar carbon is less stable than tetrahedral carbon by 151 kcal mol⁻¹, it can be concluded that borole stabilizes planar carbon by 77 kcal mol⁻¹. As borole is a 4π-antiaromatic compound, the perturbation from the lone pair electrons of planar carbon should induce aromaticity in borole. In the presentation, the details of our computational chemistry will be introduced.

Keywords : Planar Carbon; Computational Chemistry; Borole; Aromaticity-Antiaromaticity

平面炭素は、基礎化学の観点から 100 年以上にわたり興味を持たれ続けている。この化学種は著しく不安定であると考えられており、現在に至っても単離がなされていない。その主要因は、炭素が四面体構造から平面構造に変化する際、C-H 結合に関与していた p_z 軌道が非共有電子対へと変化し、この軌道のエネルギーが著しく高くなることにある。もしこの軌道を安定化させることが出来れば、平面炭素実現の可能性が高まる。本研究では、ボロールの空軌道と摂動させることを計画し、具体的には平面炭素が結合したメチルボロール **sp-1** に対して計算化学による評価を行った。メチル基が四面体の **td-1** と比べ、**sp-1** は 74 kcal mol⁻¹ 不安定であった。平面メタンが四面体メタンに比べて 151 kcal mol⁻¹ 不安定であることを考慮すると、平面炭素はボロールによって 77 kcal mol⁻¹ 安定化されたと言えることが出来る。この安定化が、平面炭素の非共有電子対とボロールの空軌道との摂動によるものかどうかを評価するために、メチル基とボロールとの二面角 θ を変化させエネルギーを求めたところ、 $\theta = 0^\circ$ のときエネルギーが最小となり、当初の仮説を支持する。さらに、ボロールが反芳香族性分子であることから、この摂動によってボロールに芳香族性が出現するか否かについての評価も行っており、その詳細は当日に報告する。



Cyclo[4]pyrrole: Structural Analysis and Redox Property

(¹ Grad. Sch. Eng., Hokkaido University, ² Grad. Sch. Eng., Kyushu University, ³WPI-ICReDD, Hokkaido University, ⁴ Grad. Sch. Eng., Kyoto University) ○Yuhua Sun,¹ Soji Shimizu,² Yuki Ide,³ Hisanori Senboku,¹ Takayuki Tanaka,⁴ Yasuhide Inokuma^{1,3}

Keywords: Cyclo[4]pyrrole; Pd-catalyst Reaction; Ring Strain; Electrochemical Oxidation; Radical

Cyclo[*n*]pyrroles are porphyrinoids in which all pyrrole units are connected directly. Several cyclo[*n*]pyrroles congeners have been reported with concern on their optoelectronic properties. While the ring-contraction effect is expected to grant certain special properties to the system, the contracted analogues of cyclo[*n*]pyrrole have been less explored. We successfully synthesized α - β directly linked cyclo[4]pyrrole (**3**) as a novel contracted macrocycle for investigating the effect of structure on the electronic properties.¹⁾

The construction of cyclo[4]pyrrole (**3**) was achieved via terpyrrole precursor **2** which was obtained from tetraacetylene (**1**) with a five-step synthesis (**Figure 1a**). Suzuki-Miyaura cross-coupling between **2** and 2,5-diborylpyrrole furnished target compound **3** in 25% yield. X-ray crystallographic and StrainViz analyses revealed a highly strained structure of **3** with a total strain of 20.8 kcal/mol.

Two reversible oxidation waves were observed for **3** by cyclic voltammetry measurement. We further performed spectroelectrochemical analysis of **3** (**Figure 1b**). Theoretical calculation indicated the spin density of radical cation **3**^{•+} was localized on the 3,2':5',3''-terpyrrole moiety. In contrast, in the triplet diradical dication state **3**²⁺ the spin density was delocalized on the whole four pyrrole units.

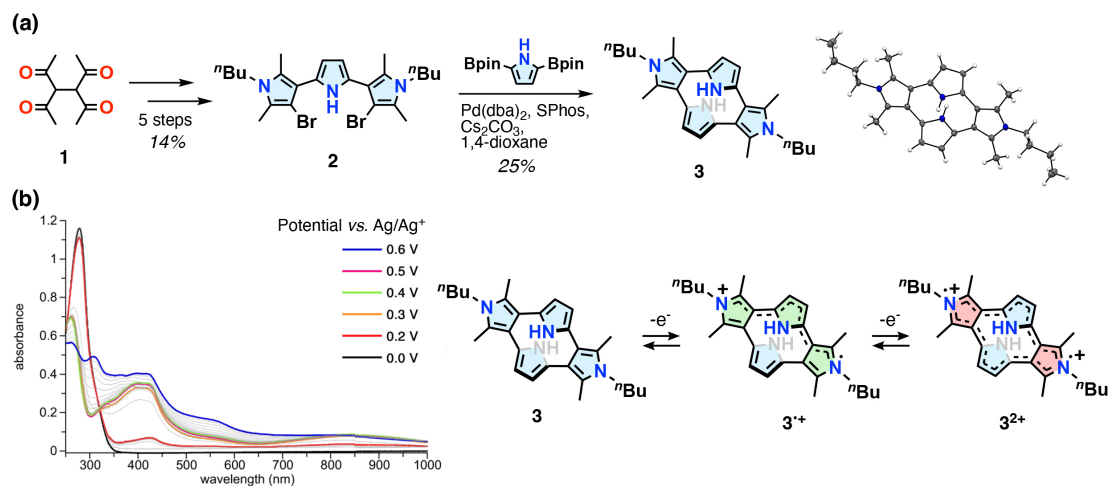


Figure 1. (a) Synthetic route for cyclo[4]pyrrole (**3**) with its X-ray structure in the right. (b) Absorption spectral change during the electrochemical oxidation process of **3** in dichloromethane (left) and possible redox states of **3** (right).

1) Y. Sun, R. Kitahara, T. Ichino, Y. Ide, H. Senboku, S. Shimizu, T. Tanaka, Y. Inokuma, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 19571.

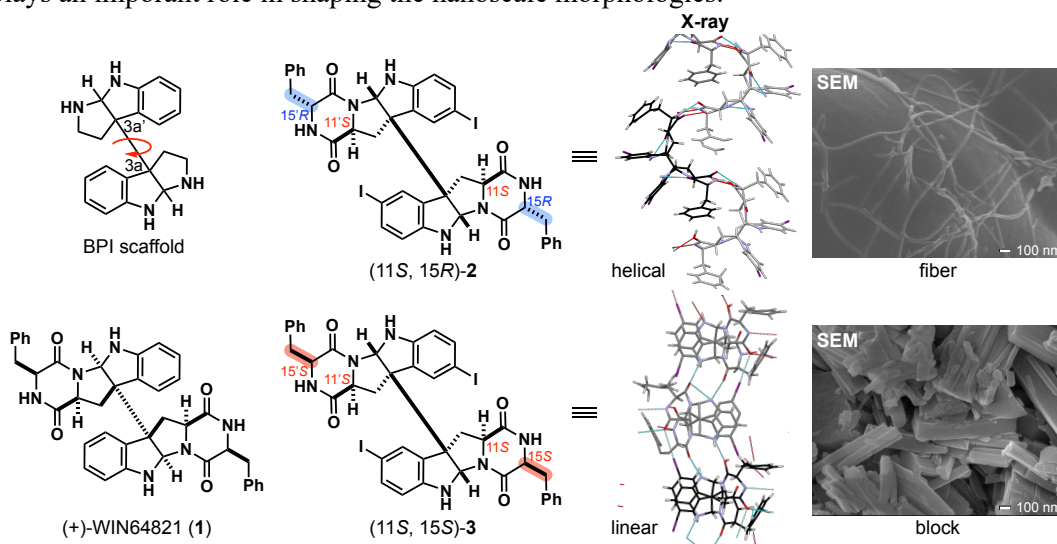
Control of nanoscale morphologies in self-assembling molecules based on C_2 -symmetric alkaloidal scaffolds

(¹Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○ Fumi Oki,¹ Tasuku Honda,¹ Shunsuke Murakami,¹ Hiroki Oguri,¹

Keywords: Bispyrrolidinoindoline; Diketopiperazine; C_2 -symmetric molecules; Scanning electron microscope; X-ray crystallography

Bispyrrolidinoindoline (BPI) alkaloids, represented by (+)-WIN64821 (**1**), are characterized by chiral C_2 -symmetric dimeric structures, which exhibit flexible conformational behavior due to the rotational freedom around the 3a/3a' bond. Leveraging this unique property of BPI scaffold, our research group has focused on developing functional molecules derived from BPI by controlling its conformation through modifications of the stereochemistry and substituents.^{1,2} In this study, we aimed to construct self-assembled nanostructures of the BPI scaffold integrated with diketopiperazine (DKP) rings as hydrogen-bonding units. By systematically modifying the stereochemistry of the DKP moieties and the substituents on the BPI scaffold, we explored the influence of these modifications on nanoscale morphologies.

X-ray crystallographic analysis revealed that the (11*S*, 15*R*)-**2** promotes helical aggregation through single-point intermolecular hydrogen bonding. This relatively flexible interaction led to the formation of fibrous nanostructures, as observed in SEM images. In contrast, the diastereomer (11*S*, 15*S*)-**3** formed linear structures through multiple hydrogen bonding interactions. Reflecting this more rigid assembly, the resulting nanostructures exhibited block-like morphologies. These results suggest that the stereochemistry of DKP rings plays an important role in shaping the nanoscale morphologies.



1) Honda, T.; Ogata, D.; Tsurui, M.; Yoshida, S.; Sato, S.; Muraoka, T.; Kitagawa, Y.; Hasegawa, Y.; Yuasa, J.; Oguri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202318548. 2) Taniguchi, T.; Tsubouchi, A.; Imai, Y.; Yuasa, J.; Oguri, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15284.

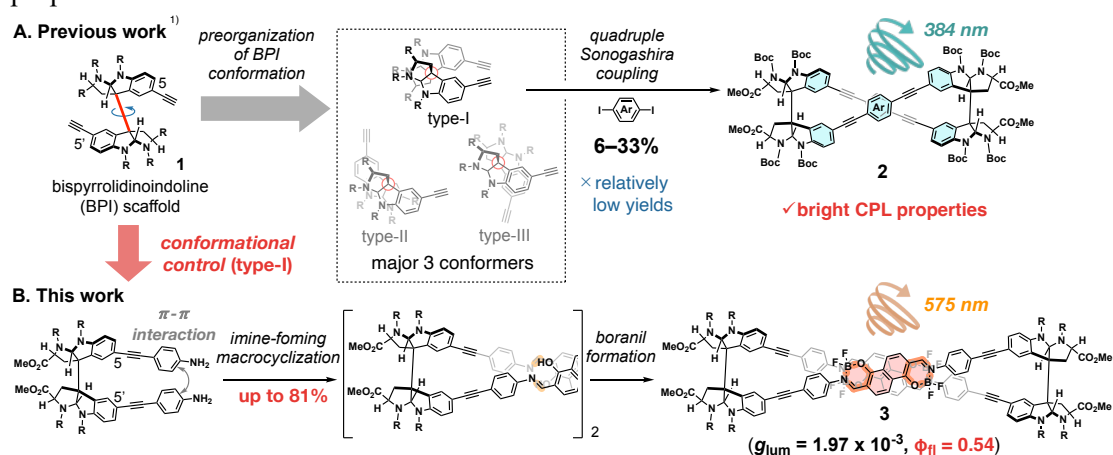
Figure-eight macrocyclic imines: chiral natural product scaffold-based rapid synthesis and chiroptical modulation

(¹Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Shunsuke Murakami,¹ Tasuku Honda,¹ Hiroki Oguri,¹

Keywords: Figure-eight shaped macrocycle; Bispyrrolidinoindoline; Imine Formation; Circular Polarized Luminescence; Boranil-type Fluorescent Dye

Chiral D_2 -symmetric figure-eight macrocycles with intercrossing π -conjugated chromophores are versatile scaffolds for enhancing chiroptical properties. In our previous studies, the chiral C_2 -symmetric bispyrrolidinoindoline (BPI) scaffold **1** was employed to synthesize a figure-eight macrocycle **2** exhibiting remarkable circularly polarized luminescence (CPL) at 384 nm (Figure A).¹ Preorganization of the BPI scaffold into the type-I conformation was achieved by introducing bulky substituents on the nitrogen atoms, enabling macrocyclization via quadruple Sonogashira couplings. However, the macrocyclization yield remained limited to 6–33%, highlighting the need for improved conformational control of the macrocyclization precursors and more efficient methods for macrocycle construction.

This study presents an efficient and flexible synthetic approach for chiral macrocyclic frameworks via thermodynamically controlled imine formation (Figure B). A BPI-based macrocyclization precursor, bearing aryl alkynyl substituents at the C5/5' positions, enabled precise conformational control of the BPI scaffold into the type-I through π - π interactions. This method produced figure-eight macrocyclic imines with high efficiency and yields of up to 81%. Subsequent modifications of the intercrossing chromophores, including imine reduction or boranil formation, allowed for the rational tuning of their optical and chiroptical properties. Notably, macrocyclic boranil **3** exhibited bright CPL properties ($g_{\text{lum}} = 1.97 \times 10^{-3}$) with orange emission while maintaining a high quantum yield ($\phi_{\text{fl}} = 0.54$). This approach provides a versatile synthetic platform for figure-eight macrocycles with customizable chiroptical properties.



1) Honda, T.; Ogata, D.; Tsurui, M.; Yoshida, S.; Sato, S.; Muraoka, T.; Kitagawa, Y.; Hasegawa, Y.; Yuasa, J.; Oguri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202318548.