

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28日(金) 15:55 ~ 17:15 ■ [F]2201(第4学舎 2号館 [2階] 2201)

[[F]2201-3vn] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：伊藤 峻一郎、津留崎 陽大

◆ 英語

15:55 ~ 16:05

[[F]2201-3vn-01]

 π 拡張型9-ヒドロキシフェナレノン配位子を用いたホウ素錯体に基づく発光材料の創出○樽見 勇我¹、青山 侑冬¹、伊藤 峻一郎¹、田中 一生¹ (1. 京都大学大学院)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2201-3vn-02]

含ホウ素 π 共役化合物を基盤とした環状金属錯体の合成とその応用○杉野 匡輝¹、高野 秀明^{1,2}、土戸 良高³、忍久保 洋¹ (1. 名大院工、2. 名大高等研究院、3. 東理大理)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2201-3vn-03]

ナフタレンをプラットホームとした σ 非局在ジラジカルの室温強磁性○田中 泰地¹、谷口 弘三¹、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2201-3vn-04]

アントラセンをプラットホームとした σ 非局在電子系の拡張○高橋 櫻¹、小林 大晃¹、古川 俊輔¹、箕浦 真生²、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工、2. 立教大理)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2201-3vn-05]

金(I)触媒による分子内ヒドロアリール化反応を活用したトリベンゾホスファヘプタレン誘導体の合成

○小村 明寛¹、津留崎 陽大¹、神川 憲¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2201-3vn-06]

2,7-ジアザピレン配位ホウ素錯体の光物性および光化学反応

○水上 佳彦¹、岩永 修¹、三宅 由寛¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[[F]2201-3vn-07]

B/Nを含むヘテロ π 電子系スタックの励起状態挙動○中野 湧登¹、森 達哉⁴、山口 茂弘^{3,4,2} (1. 名大理化、2. 名大院理、3. 名大ITbM、4. 名大IRCCS)

◆ 日本語

17:05 ~ 17:15

[[F]2201-3vn-08]

ホウ素を組み込んだ π 拡張アザヘリセンの合成

○前田 千尋¹、道下 紗也加¹、安友 一聡¹、高石 和人¹、依馬 正¹ (1. 岡山大院自然)

Development of Luminescent Materials Based on Boron Complexes with π -Extended 9-Hydroxyphenalenone Ligand

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Yuga TARUMI, Yuto AOYAMA, Shunichiro ITO, Kazuo TANAKA

Keywords: Group 13 Complex; Emission; Boron; Intermolecular Interactions; π -Conjugated Molecules

Four-coordinate boron complexes with π -conjugated ligands are known to exhibit excellent optical and electronic properties with high chemical stability, such as highly efficient luminescence, electron-accepting ability, and stimuli-responsive emission. On the other hand, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) exhibit strong intermolecular interactions owing to their high planarity. It has been demonstrated that controlling these interactions is essential for developing molecules and polymers with advanced optoelectronic functions. Therefore, boron complexes with PAH ligands are expected to show highly environment-responsive photophysical and electronic properties. However, there are still much room for developing these classes of complexes.

In this research, 9-hydroxyphenalenone (HP) has been investigated as one of the promising PAH ligands. It can be assumed that the boron HP complexes could show excellent environment-responsive luminescence stemming from the extended π -plane and extremely high electron acceptability. However, the photophysical properties have not been reported in detail. Herein, we synthesized two HP boron complexes with different substituents on the boron atom (**HPBF** and **HPBC₆F₅**, Figure 1a), and evaluated their photophysical properties in dilute solution and solid state. Importantly, **HPBF** exhibited exciplex luminescence in solutions originating from the interactions with aromatic solvent molecules. It was confirmed that the luminescence band shifted to the longer wavelength region as the electron-donating ability of the solvent molecules increased (Figure 1b). Furthermore, in the solid state, **HPBF** exhibited broad luminescence in the significantly longer wavelength region (Figure 1c). In contrast, **HPBC₆F₅** hardly showed such dramatic environment-dependent luminescence. Thus, it was demonstrated that the intermolecular interactions which are responsible for the responsiveness can be controlled by modifying the substituents on the boron atom.

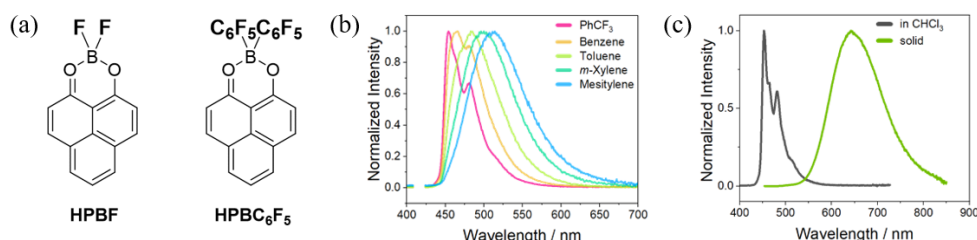


Figure 1. (a) Structures of HP complexes. (b) Normalized emission spectra of **HPBF** in each solvent/CHCl₃ (99:1 v/v, 1.0×10^{-5} M). (c) Normalized emission spectra of **HPBF** in the solid state.

含ホウ素 π 共役化合物を基盤とした環状金属錯体の合成とその応用

(名大院工¹・名大高等研究院²・東理大理³) ○杉野 匡輝¹、高野 秀明^{1,2}、土戸 良高³、忍久保 洋¹

Synthesis of cyclic metal complexes with boron-containing π -conjugated compounds (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ²*Institute for Advanced Research, Nagoya University*, ³*Tokyo University of Science*) ○Masaki Sugino¹, Hideaki Takano^{1,2}, Yoshitaka Tsuchido³, Hiroshi Shinokubo¹

Boron-containing π -conjugated compounds exhibit unique photophysical and electrochemical properties derived from the electron-deficient nature of boron, which is widely utilized in various research fields such as bioimaging probes and organic semiconductors. π -Extended boron-containing π -conjugated compounds are expected to display near-infrared light absorption and emission properties. In this study, we investigated the combination of boron-containing π -conjugated compounds and transition metal complexes, targeting to induce characteristic physical properties through the interaction between the d-orbitals of transition metals and the π -electrons of boron-containing π -conjugated compounds. We successfully synthesized cyclic metal complexes from boron-containing π -conjugated compounds with transition metal complexes. In this presentation, we will discuss the detailed synthetic methods of the cyclic metal complexes, their physical properties, and their applications.

Keywords: Boron-containing π -conjugated compounds, Fluorescent dyes, Metal complexes, Cyclic compounds

含ホウ素 π 共役化合物は、ホウ素の電子欠損性に由来した特徴的な光学特性や電気化学特性をもつため、バイオイメーjing用プローブや有機半導体など様々な研究分野で広く利用されている。特に共役系が拡張された含ホウ素 π 共役化合物は、近赤外光吸収・発光特性の発現が期待できる。今回我々は含ホウ素 π 共役化合物と遷移金属錯体を組み合わせることにより、遷移金属の d 軌道と含ホウ素 π 共役化合物の π 電子の相互作用に由来する物性を発現させることを期待して研究を行なった。その結果、含ホウ素 π 共役化合物と遷移金属錯体との反応により、環状構造をもつ金属錯体の合成に成功した。本発表では、環状金属錯体の詳細な合成法、得られた金属錯体の物性およびその応用展開について発表する。

ナフタレンをプラットホームとした σ 非局在ジラジカルの室温強磁性

(埼玉大院理工¹⁾ ○田中 泰地¹・谷口 弘三¹・斎藤 雅一¹

Room-temperature Ferromagnetism of a Naphthalene-based σ -Delocalized Diradical

(¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

○Taichi Tanaka,¹ Hiromi Taniguchi,¹ Masaichi Saito¹

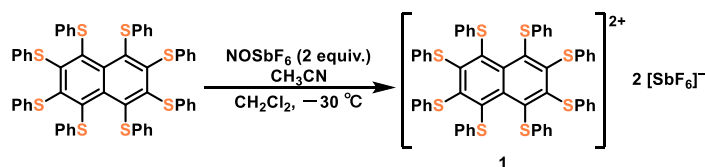
Organic ferromagnets have long been intensively investigated, and their Curie temperatures have generally been less than several tens of kelvins. Very recently, organic molecules exhibiting room-temperature ferromagnetism have been reported; however, compounds of this type are limited to radical polymers and highly planar π -conjugated molecules.

In this study, we have found that σ -delocalized diradical based on an octasulfanylnaphthalene framework exhibits room-temperature ferromagnetism, providing a new mechanism for ferromagnetism by σ -delocalized electrons.

Keywords : σ -delocalized diradical; room-temperature ferromagnetism; naphthalene; sulfur

ラジカルは反応性に富んだ不安定な中間体として古くから知られ、今日ではスピンを活かした物性科学への展開のため、スピンの非局在化して安定化されたラジカルの合成が盛んに研究されている¹⁾。特に有機強磁性体への展開は古くから試みられているが、そのキュリー温度は数十 K 程度と低いものに限られていた。近年、室温で強磁性を示す有機分子が報告されたが、それらはラジカルポリマーや平面性の高い π 共役分子に限られており、室温で強磁性を示す新しい分子系を創出することは重要な研究課題である²⁾。

これまで当研究室は、ナフタレン周縁部に硫黄原子の孤立電子対からなる σ 非局在電子系を有する化合物を合成し、その二電子酸化反応を試みたところ、得られたジカチオン **1** が σ 対称性軌道に二つのスピンの非局在化したジラジカルであることを明らかにしている (**Scheme. 1**)。今回、ジカチオン **1** が示す物性を明らかにすべく磁化率の磁場依存性を測定したところ、5 K から 300 K に至るまでヒステリシスを観測した (**Figure. 1**)。このことは、ジカチオン **1** が室温で強磁性を示すことを意味する。すなわちジカチオン **1** の強磁性はこれまでとは全く異なる機構によって生じる、と考えられる。



Scheme. 1 Preparation of diradical dication **1**.

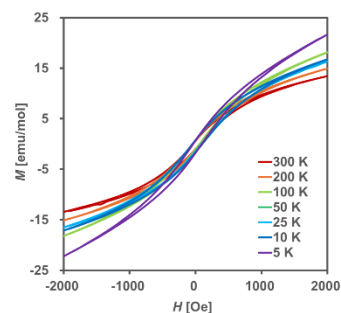


Figure. 1 Field-dependent magnetization of dication **1**.

Reference

- 1) X.; Li, Y.; Huang, F. et al. *Chem* **2021**, 7, 288.
- 2) (a) Yoo, J.-W.; Baek, J.-B. et al. *Chem* **2018**, 4, 2357. (b) Phan, H.; Wu, J. et al. *Chem* **2019**, 5, 1223. (c) Zhang, J.; Yao, Y.; Hu, D.; Ma, Y. et al. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2108103.

アントラセンをプラットフォームとした σ 非局在電子系の拡張

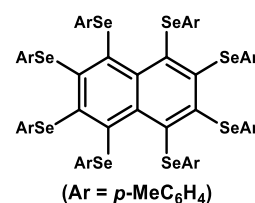
(埼玉大院理工¹・立教大理²)○高橋 櫻¹、小林 大晃¹、古川 俊輔¹、箕浦 真生²、斎藤 雅一¹

Extension of σ -delocalized Systems Using Anthracene Platforms (¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University; ²Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University)○Sakura Takahashi,¹ Hiroaki Kobayashi,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Mao Minoura,² Masaichi Saito¹

Delocalization of electrons is one of the essential phenomena to regulate characteristics of molecules. It is generally known that HOMO energy levels increase, as π -delocalization is extended. We have recently found that the HOMO energy levels composed of a sigma-delocalized orbital arising from lone-pair interactions of selenium atoms increase, as the number of adjacent selenium atoms increases, when using a benzene platform.¹⁾ We herein report on the relationship between the extension of sigma-delocalization and properties of molecules.

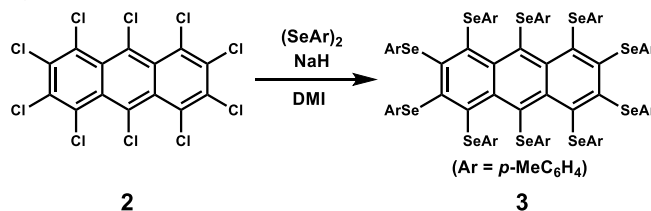
Keywords : σ -delocalized system; benzene; naphthalene; anthracene; selenium

電子の非局在化は化合物の物性を支配する重要な要素の一つであり、 π 非局在電子系が拡張されると HOMO の準位が上昇することは広く知られている。一方、当研究室ではベンゼン環周縁部に配置されたセレン原子の数が増えるごとに HOMO のエネルギーが上昇することを見いだしている¹⁾。プラットフォームをナフタレンに拡張すると σ 非局在電子系が拡張され、その第一酸化電位は低電位にシフトするが、量子化学計算によると HOMO は下降する (Figure 1)。これは化合物 **1** の酸化の前後で大きな構造変化があることを示唆している。本研究では、プラットフォームをアントラセンへとさらに拡張させ、 σ 非局在電子系の拡張と物性の関係を調べた。



1
Figure 1. Octakis-(arylselenyl)-naphthalene

デカクロロアントラセン **2** にセレノラートを作用させ、アントラセンの全ての炭素上にセレン原子官能基を有する化合物 **3** を合成した (**Scheme 1**)。化合物 **3** のサイクリックボルタンメトリーで不可逆な酸化波が観測されたことから、酸化後に大きな構造変化が起こっていることが示唆された。微分パルスボルタンメトリーを測定したところ、第一酸化電位は化合物 **1** のそれと比較して低電位シフトした。現在、化合物 **3** の化学酸化反応を検討中である。



Scheme 1. Synthesis of Decakis(arylselenyl)anthracene.

1) Saito, M.; Suzuki, T.; Takahashi, K.; Seko, S.; Furukawa, S.; Ishimura, K. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 97.

金(I)触媒による分子内ヒドロアリール化反応を活用したトリベンゾホスファヘプタレン誘導体の合成

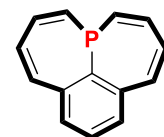
(阪公大院理¹⁾) ○小村 明寛¹・津留崎 陽大¹・神川 憲¹

Synthesis of Tribenzophosphaheptalene Derivatives via Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation (¹*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Akihiro Komura,¹ Akihiro Tsurusaki,¹ Ken Kamikawa¹

We have recently investigated the synthesis and properties of phosphorus-containing π -conjugated compounds with a three-dimensional structure such as phosphindolizine derivatives.¹⁾ 7a-phosphabenz[*ef*]heptalene is a tricyclic compound composed of one benzene and two phosphepines, and its derivatives have not been elucidated so far. We report herein the synthesis of tribenzophosphaheptalenes **1** by utilizing the synthetic method for phosphepine derivatives via gold(I)-catalyzed intramolecular hydroarylation.²⁾ The target compounds **1a–c** were obtained in 40–85% yield (Scheme 1). The UV-vis absorption spectrum of **1a** in dichloromethane solution showed a broad absorption with an absorption maximum at 313 nm. The synthesis and properties of other phosphabenzheptalenes will also be described.

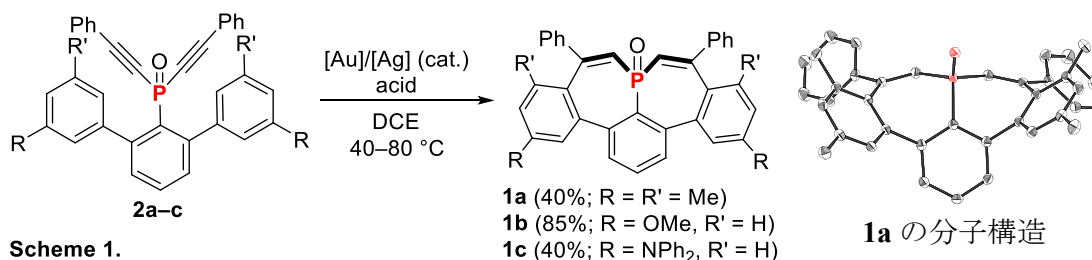
Keywords : Phosphabenzheptalene, Hydroarylation Reaction, Gold(I) Catalyst, Alkyne

当研究室では、ホスフィンドリジン誘導体¹⁾などの含リン三次元 π 共役化合物の合成と物性解明に関する研究を行っている。「7a-ホスファベンゾ[*ef*]ヘプタレン」は、ベンゼンと二つのホスフェピン環が縮環した未開拓のリン化合物である。今回、金(I)触媒の分子内ヒドロアリール化反応によるホスフェピン合成法²⁾を活用することにより、トリベンゾホスファヘプタレン **1** の合成を検討した。



7a-ホスファベンゾ
[*ef*]ヘプタレン

テルアリール誘導体 **2** に対する分子内ヒドロアリール化反応により、化合物 **1a–c** を 40–85%の収率で得た(Scheme 1)。ジクロロメタン中で、**1a** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、313 nm (ϵ , 7900)に吸収極大、338 nm (4800)に肩を有する幅広い吸収が観測された。本発表では、他の類縁体の合成および物性についても報告する。



1) a) A. Tsurusaki, H. Matsumoto, K. Kamikawa, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4909-4912.

b) A. Tsurusaki, S. Tahara, M. Nakamura, H. Matsumoto, K. Kamikawa, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203321.

2) 小村明寛, 岸本真理衣, 津留崎陽大, 神川憲, 第 70 回有機金属化学討論会, PA-35, (2024)

2,7-ジアザピレン配位ホウ素錯体の光物性および光化学反応

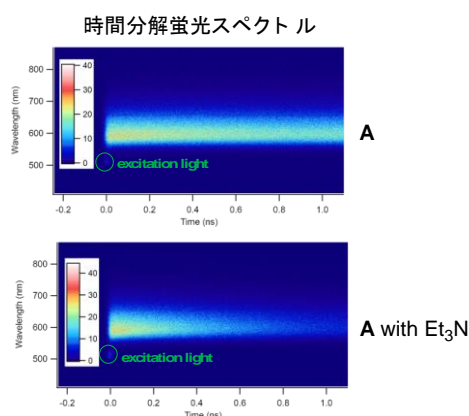
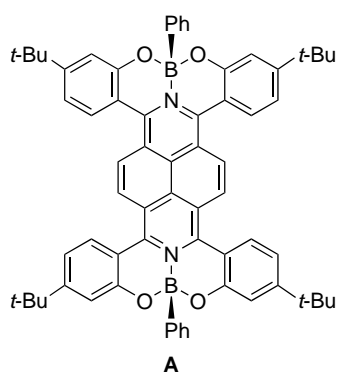
(兵庫県立大院理) ○水上 佳彦・岩永 修・三宅 由寛

Photochemical Properties and Reactivities of 2,7-Diazapyrene Boron Complexes (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Yoshihiko Mizukami, Osamu Iwanaga, Yoshihiro Miyake

Recently, we have synthesized 2,7-diazapyrene possessing a multidentate coordination site, which can form boron complexes, and have reported their fundamental properties. However, due to their low solubility, their photophysical properties and photochemical reactivities have remained unexplored. Here, we have designed a novel boron complex by introducing *t*-butyl groups to the peripheral aryl groups. Introduced *t*-butyl groups improve solubility and prevent self-aggregation in solution. Furthermore, based on the photochemical and electrochemical properties in solution, the redox characteristics of the 2,7-diazapyrene boron complex in both the ground and excited states were estimated. Additionally, we confirmed that a photoreaction proceeds between the singlet excited state of the boron complex and amines.

Keywords : 2,7-diazapyrene, boron complexes

当研究室では多座配位構造をもつ2,7-ジアザピレンを合成し、対応するホウ素錯体の合成および基礎的性質については既に報告している^[1]。しかし、溶解性の低さからその光化学的反応性については未開拓のままであった。そこで、外周部アリール基に *t*-Bu 基を導入した新規フェニルホウ素錯体 **A** を合成した。**A** は *t*-Bu 基の導入により溶解性が向上したことに加え、溶液中での自己会合を抑制できた。電気化学測定からホウ素の配位により電子受容性が向上したことも明らかにした。また、トリエチルアミン存在下での **A** の時間分解蛍光スペクトルを測定し、**A** の一重項励起状態と電子トリエチルアミンとの間で光反応が進行することを見いだした。本発表では2,7-ジアザピレンホウ素錯体を光酸化還元触媒として用いた反応についてもあわせて報告する。



- [1] Nakazato, T.; Shinokubo, H.; Miyake, Y. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 327.

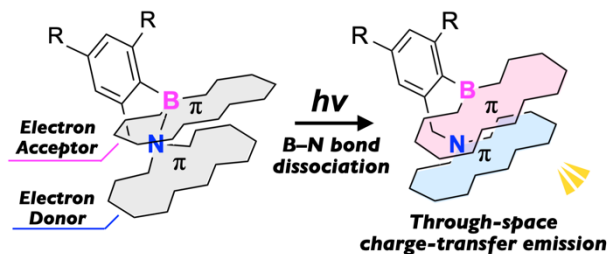
B/N を含むヘテロ π 電子系スタックの励起状態挙動

(名大理化¹・名大 IRCCS²・名大院理³・名大 ITbM⁴) ○中野 湧登¹・森 達哉²・山口 茂弘^{2,3,4}

Excited-State Behavior of Intramolecularly Stacked B/N-Containing Fused π -Electron Systems
(¹Department of Chemistry, School of Science, Nagoya University, ²Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University, ³Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, ⁴Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University) ○Yuto Nakano,¹ Tatsuya Mori², Shigehiro Yamaguchi^{2,3,4}

Boron- and nitrogen-containing π -electron systems exhibit attractive photophysical and electronic properties owing to their electron-accepting and donating characteristics. Beyond the conventional strategy of directly connecting donor and acceptor units, intramolecular face-to-face arrangements have recently emerged as a novel design approach. In this study, to further explore the potential of such intramolecular stacking, we synthesized a series of molecules in which boron and nitrogen-containing fused π -conjugated moieties are connected via flexible, non-conjugated linkers. Despite the rigidity of the π -skeletons, X-ray single-crystal analysis revealed that the boron and nitrogen atoms formed an intramolecular coordination bond in the ground state. Upon photoexcitation, the B–N bond dissociates¹ leading to intramolecular through-space charge-transfer emission. The impact of the fused π -skeletons on the B–N association/dissociation processes and the resulting photophysical properties was investigated.
Keywords : Boron; Fluorescence; Excited state; Donor–Acceptor

ホウ素や窒素を含む縮環 π 共役骨格は、各々電子受容性および電子供与性を有し、それらを連結させた多様なドナー– π –アクセプター型分子がこれまで開発されてきた。近年では、単純にドナーおよびアクセプター骨格を連結させるのではなく、分子内で face-to-face 型に積層させる分子設計が報告されている。本研究では、特異な構造に由来する新規機能開拓を目的に、ホウ素および窒素が組み込まれた π 骨格を適切なリンカーユニットを用いて近接積層させた分子を合成した。得られた分子は、剛直な縮環 π 骨格同士であるにもかかわらず、単結晶中で、ホウ素–窒素間の距離は 1.9 Å 以下であり、ホウ素原子と窒素原子が分子内配位結合を形成していることが明らかとなった。さらに、光励起によりこの配位結合が解離し¹、分子内での空間を介した電荷移動型の相互作用による発光を示すことが確認された。溶媒極性や温度などの周囲環境が B–N 配位結合に与える影響について調査した。さらに、縮環 π 骨格が異なる一連の類縁体を合成し、構造の差異が B–N 配位結合の形成や光解離挙動に及ぼす影響の解明に取り組んだ。



1) S. Yamaguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 9944

ホウ素を組み込んだ π 拡張アザヘリセンの合成

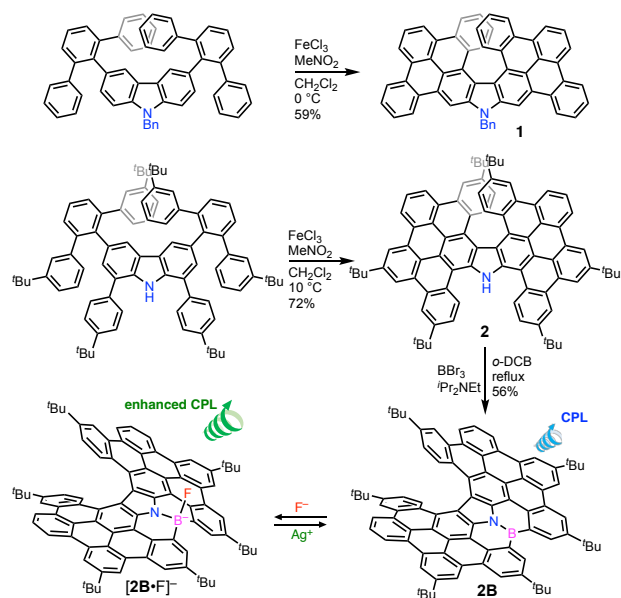
(岡山大院自然) 前田千尋・道下紗也加・安友一聡・高石和人・依馬 正

Synthesis of Boron-Containing π -Extended Azahelicene (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○ Chihiro Maeda, Sayaka Michishita, Issa Yasutomo, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Intramolecular oxidative aromatic coupling of 3,6-bis(*m*-terphenyl-2'-yl)-1,8-diphenylcarbazole afforded a bis(quaterphenyl)-fused carbazole, which was converted into a boron-containing π -extended azahelicene. The three-coordinate boron species binds a fluoride anion via a structural change to the four-coordinate boron species, which was converted back to the parent three-coordinate boron species with Ag^+ . Thus the chiroptical switch between the three-coordinate boron and four-coordinate boron species has been achieved via the ion recognition with the change in the color and g_{lum} values.

Keywords : Carbazole, Helicene, Boron, CPL

我々は 3,6 位にビフェニル基を導入したカルバゾールの酸化的縮環反応によるアザヘリセン合成に成功しており^{1,2)}、最近 *m*-ターフェニルを導入した基質から π 拡張アザヘリセン **1** が得られることを見出した。そこで 3,6 位に *m*-ターフェニル、1,8 位にフェニル基を導入したカルバゾールの酸化的縮環反応を行ったところ、さらに π 拡張した **2** が得られた。続いて **2** に BBr_3 を作用させることで **2B** を得た。本発表ではこれらの合成および **2B** へのアニオン添加によるキラル光学特性の変化、ならびにスイッチング挙動について発表する。



2B へ TBAF を添加して NMR 測定したところ、4 配位ホウ素種 **[2B·F]** の生成が示唆された。UV および FL スペクトルにおいて長波長シフトが確認され、滴定実験により会合定数 K_a は $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と求まった。光学活性な **2B** の g_{lum} 値が 4.7×10^{-4} であったのに対してアニオン添加により 1.7×10^{-3} と 3.6 倍の値を示した。また **[2B·F]** は Ag^+ 添加により元の 3 配位ホウ素種 **2B** に戻ることも分かり、**2B** と **[2B·F]** 間において CPL の波長と g_{lum} 値の変化を伴うスイッチングにも成功した。³⁾

1) C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 7813.

2) C. Maeda, I. Yasutomo, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, 63, e202404149.

3) C. Maeda, S. Michishita, I. Yasutomo, T. Ema, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, e202418546.