

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]2203(第4学舎 2号館 [2階] 2203)

[[F]2203-3vn] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：井上 僚、加藤 研一

📌 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2203-3vn-01]

スピロビホスフェニウム π 電子系の合成と特異な軌道相互作用○安藤 慶太¹、村井 征史¹、山口 茂弘^{2,1,3} (1. 名大院理、2. 名大ITbM、3. 名大IRCCS)

📌 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2203-3vn-02]

オレフィン架橋ジアリールポリル基を有する π 電子系のLewis塩基との付加体形成と温度応答性○北村 暁¹、坂井 美佳²、山口 茂弘^{1,2,3,4} (1. 名大院理、2. 名大物国セ、3. 名大IRCCS、4. 名大ITbM)

📌 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2203-3vn-03]

パイ拡張トリアザ[11]ヘリセンの合成とキラル光学特性

槇原 輝¹、○岩永 哲夫¹ (1. 岡山理大理)

📌 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2203-3vn-04]

2,6-ジアザトリプチセンの合成と酸による円偏光発光スイッチング

○青木 敦士¹、井上 僚^{1,2}、森崎 泰弘¹ (1. 関西学院大院理工、2. 兵庫県立大院理)

📌 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2203-3vn-05]

マイクロフローリアクターを活用したペンタピリンの合成

○西村 優輝¹、倉橋 拓也¹ (1. 関西学院大院理工)

📌 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2203-3vn-06]

ビフェニル縮環プロペランの誘導体合成とその特性評価

○梶原 頼¹、岡田 聖奈²、加藤 研一²、大谷 俊介²、生越 友樹^{2,3} (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大 WPI-NanoLSI)

📌 日本語

16:55 ~ 17:05

[[F]2203-3vn-07]

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセン誘導体の合成とその物性解析

○中條 萌絵子¹、廣戸 聡¹ (1. 京大院人環)

📌 日本語

17:05 ~ 17:15

[[F]2203-3vn-08]

ヘテロ型BO縮環ピロロピロールアザBODIPYの合成とキラル光学特性

○深水 柊兵¹、清水 宗治¹ (1. 九大院工)

スピロビホスフェピニウム π 電子系の合成と特異な軌道相互作用

(名大院理¹・名大 ITbM²・名大 IRCCS³) ○安藤 慶太¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2,3}
 Synthesis of Spirobiphosphepinium-Based π -Electron Systems with Characteristic Orbital Interaction (¹*Graduate School of Science*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM)*, ³*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS)*, Nagoya University)
 ○Keita Andoh,¹ Masahito Murai,¹ and Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3}

Spiro compounds, which consist of two π -conjugated units linked in a cruciform arrangement, have attracted attention due to their intriguing photophysical properties resulting from spiroconjugation. This orbital interaction has been studied mainly in spiro compounds with five-membered ring skeletons. In this study, we synthesized spirobiphosphepinium, a cationic phosphonium-centered spiro compound featuring seven-membered cyclotriene skeletons. In this structure, the π^* orbitals derived from the two triene moieties interact to each other in a through-space fashion in the LUMO. This spiroconjugation further involves additional interaction between π^* orbitals of the bent triene moieties and p orbitals of the phosphorus moiety, resulting in the red-shifted absorption and fluorescence, as well as a high electron-accepting ability with a positively shifted reduction potential.

Keywords : Phosphorus; Phosphonium; Seven-Membered Ring; Spir Compound; Orbital Interaction

2つの π 共役骨格が十字に連結された構造からなるスピロ化合物は、その三次元的な立体配座を反映し、特異な光電子特性を示すことから注目されている。このような構造では、2つの π 共役骨格間に、空間を介した軌道相互作用に基づくスピロ共役が働くことが知られている。この軌道相互作用の効果は、これまで、5員環骨格のスピロ化合物を中心に検証されてきた。本研究では、リンを含む7員環共役トリエンにチオフェンが縮環した中心骨格からなるスピロビホスフェピニウム **1** を合成し、7員環骨格に特有なスピロ共役に関する知見を得た。すなわち、**1** の LUMO において、2つのトリエン部位の π^* 軌道同士の空間を介した相互作用が見られた。屈曲した7員環骨格において、リン部位の p 軌道がこのスピロ共役に関わることが特徴である¹。この軌道相互作用により、吸収および蛍光波長の長波長化と、還元電位のアノード側へのシフトを伴う高い電子受容性が発現することが明らかとなった。

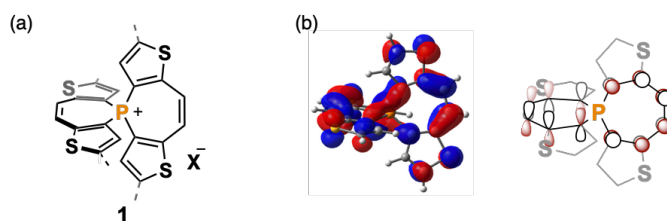


Figure 1. (a) Chemical structure of **1** and (b) its LUMO with a schematic drawing of the orbital-phase matching.

[1] K. Andoh, M. Murai, S. Yamaguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202410204.

オレフィン架橋ジアリールボリル基を有する π 電子系の Lewis 塩基との付加体形成と温度応答性

(名大院理¹・名大物国セ²・名大 IRCCS³・名大 ITbM⁴) ○北村 暁¹・坂井 美佳²・山口 茂弘^{1,2,3,4}

π -Electron Systems with Olefin-Strapped Diarylboryl Groups: Complexation with Lewis Bases and Temperature-Responsiveness (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²RCMS, Nagoya University, ³IRCCS, Nagoya University, ⁴WPI-ITbM, Nagoya University) ○Satoru Kitamura,¹ Mika Sakai,² Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3,4}

Diarylboryl groups where two aryl groups connected with an olefinic linker, can undergo addition reactions with bulky and neutral Lewis bases despite steric protection around the boron center. In this study, we incorporated a newly designed olefin-strapped diarylboryl group into electron-accepting π -conjugated skeletons. 4,7-Dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole derivative **1** featuring olefin-strapped boryl groups at both termini exhibited significantly red-shifted absorption and fluorescence maxima upon coordination of tricyclohexylphosphine (PCy₃). This fact suggests that the resulting tetra-coordinated boryl group acts as a strong electron-donating group. Furthermore, reversible spectral changes were observed during repeated cycles of heating and cooling of the solution of the adduct, demonstrating the temperature-responsive and reversible nature of the dissociation and association processes of the adduct.

Keywords : Boron; π -Electron systems; Photophysical properties; Lewis base; Temperature responsiveness

ホウ素上の2つのアリール基をオレフィン鎖で繋いだジアリールボリル基は、ホウ素中心が立体的に保護されながらも、かさ高い中性 Lewis 塩基との Frustrated Lewis Pair 型の付加反応性を示す。¹ 本研究では、このボリル基を電子受容性の π 骨格に導入した一連の化合物を合成し、トリシクロヘキシルホスフィン (PCy₃) の添加に伴う光学特性変化を評価した。4,7-ジチエニル-2,1,3-ベンゾチアジアゾールの両端に、オレフィン架橋ジアリールボリル基

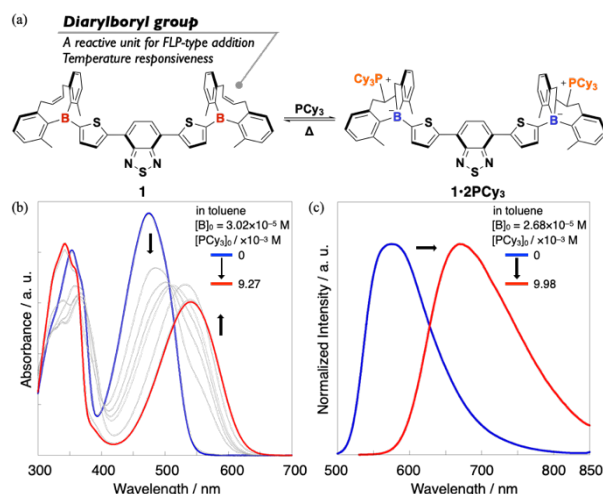


Figure 1. (a) Addition reaction of PCy₃ to **1** and the corresponding spectral changes in (b) the UV-vis absorption and (c) the fluorescence spectra in toluene at 298 K.

を導入した化合物 **1** は、PCy₃ との付加体形成により、その溶液の吸収、蛍光極大波長が顕著に長波長化した (Figure 1)。これは、生成した四配位ホウ素部位が電子供与性基として機能するためといえる。加えて、**1·2PCy₃** 付加体の溶液は、加熱による Lewis 塩基の解離と、冷却による付加体形成による可逆なスペクトル変化を示した。

[1] R. Oshimizu, N. Ando and S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202209364.

パイ拡張トリアザ[11]ヘリセンの合成とキラル光学特性

(岡山理大理¹) 槇原 輝¹・○岩永 哲夫¹

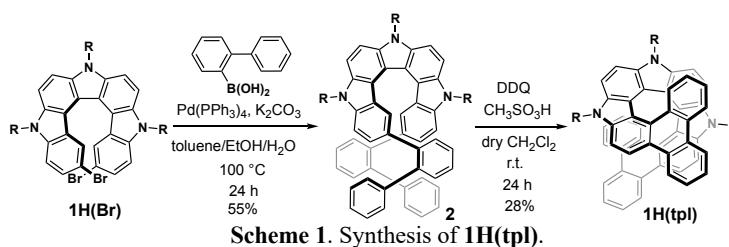
Synthesis and chiroptical properties of π -extended triaza[11]helicene derivative

(¹Faculty of Science, Okayama University of Science) Akira Makihara,¹ ○Tetsuo Iwanaga¹

In this study, a π -extended triaza[11]helicene derivative **1H(tpl)** was synthesized from a terminal bromo-substituted triaza[7]helicene derivative, and the chiroptical properties of its enantiomer are reported. Precursor **2** was synthesized by Suzuki—Miyaura coupling of dibromotriaza[7]helicene derivative with the corresponding boronic acid. The Scholl reaction using DDQ/H⁺ afforded the target compound **1H(tpl)** in moderate yield. The enantiomers of **1H(tpl)** were successfully separated by chiral HPLC and these enantiomers exhibit mirror-image Cotton effects in CD spectra. X-Ray crystal structure analysis of **1H(tpl)** revealed that the space group $P2_12_12_1$ is spontaneously resolved. These chiroptical properties are discussed based on CD spectra and computational chemistry.

Keywords : Azahelicene; Carbazole; Chiroptical Property; Enantiomer

炭化水素のみで構成されたカルボヘリセン類はらせん構造を有しており、そのキラル構造に基づいて機能性材料への展開が検討されている。しかし、蛍光量



子収率が低い問題点から、現在、それらを改善する取り組みが精力的に進められており、その一つとして、窒素などを組み込むと量子収率が向上することが報告されている¹。本研究では、複数の窒素を組み込んだパイ拡張トリアザ[11]ヘリセン誘導体 **1H(tpl)** の合成を行い、それらのキラル光学特性を明らかにしたので、以下に報告する。

ジブロモ体 **1H(Br)** から鈴木—宮浦カップリングと続く Scholl 反応により、目的化合物 **1H(tpl)** を合成した (Scheme 1)。

このラセミ体 **1H(tpl)** をキラル HPLC によりエナンチマー分割し、得られた分画をそれぞれ CD スペクトル測定したところ、鏡像関係になった (Figure 1)。*P* 体の構造を用いた TD-DFT 計算により CD スペクトルをシミュレーションしたところ、Fr 1 の Cotton 効果と傾向が一致したため、Fr 1 を *P* 体、Fr 2 を *M* 体と絶対立体化学を決定した。また再結晶により得られた結晶を X 線構造解析した結果、空間群が $P2_12_12_1$ となり自然分掌していることがわかった。

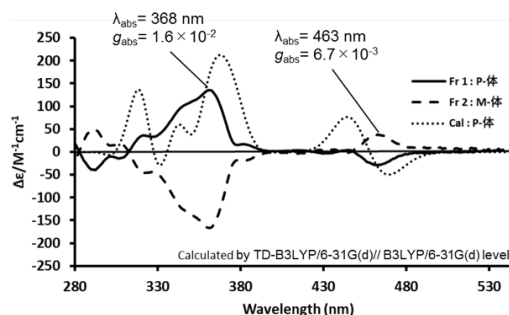


Figure 1. CD spectra of **1H(tpl)** in benzene.

- 1) (a) T. Otani, T. Sasayama, C. Iwashimizu, K. S. Kanyiva, H. Kawai, T. Shibata, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4484. (b) C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 7813.

2,6-ジアザトリプチセンの合成と酸による円偏光発光スイッチング

(関西学院大院理工¹・兵庫県立大院理²) ○青木 敦士¹・井上 僚^{1,2}・森崎 泰弘¹
 2,6-Diazatriptycene: Synthesis and Acid-driven Circularly Polarized Luminescence Switching Property (¹*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Atsushi Aoki,¹ Ryo Inoue,^{1,2} Yasuhiro Morisaki¹

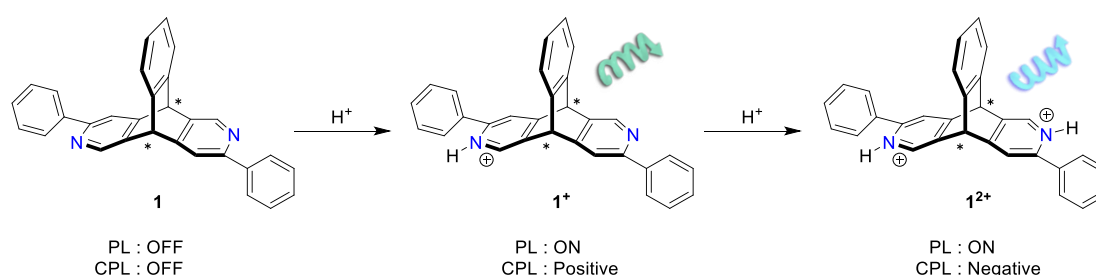
Heterotriptycenes, aromatic rings in triptycenes are replaced to heteroarenes, are novel class of compounds expected to new functional materials by modulating the electronic structures and coordinating to the metal ions. In the previous study, we have achieved synthesis of optically active 2-azatriptycene using tetrakis(chloromethyl)benzobicyclo[2.2.2]octane (TCBO) as a starting material.

In this study, we successfully synthesized optically active 2,6-diazatriptycene **1** from TCBO. Although the obtained optically pure (9*R*,10*R*)-**1** does not exhibit fluorescence, monocation (9*R*,10*R*)-**1**⁺ and dication (9*R*,10*R*)-**1**²⁺ exhibit positive and negative circularly polarized luminescence(CPL), respectively, indicating the on/off and sign control of CPL was achieved by using acid.

Keywords : Triptycene, Pyridine, Circularly Polarized Luminescence

トリプチセンの3つ芳香環のうち一つ以上がヘテロ環に置き換わったヘテロトリプチセンは電子構造の精密制御や金属イオンへの配位などが可能であり、新たな機能性材料の鍵骨格として期待できる。当研究室ではテトラキス(クロロメチル)ベンゾビスクロ[2.2.2]オクタン(TCBO)を原料とした光学活性な 2-アザトリプチセンの合成と機能化に成功している¹⁾。

本研究では、TCBO をもとにトリプチセンの2位と6位が窒素原子へと置き換えられた光学活性な 2,6-ジアザトリプチセン **1** の合成を達成した。**1** と酸によって形成されるモノカチオン体 **1**⁺ とジカチオン体 **1**²⁺ の結晶構造及びキロプティカル特性を調査した結果、酸の当量変化による結晶構造の制御が、さらに円偏光発光(CPL)の符号スイッチングが可能であることを発見した。



- 1) R. Inoue, K. Furumoto, Y. Morisaki, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 5571–5574.

マイクロフローリアクターを活用したペントピリンの合成

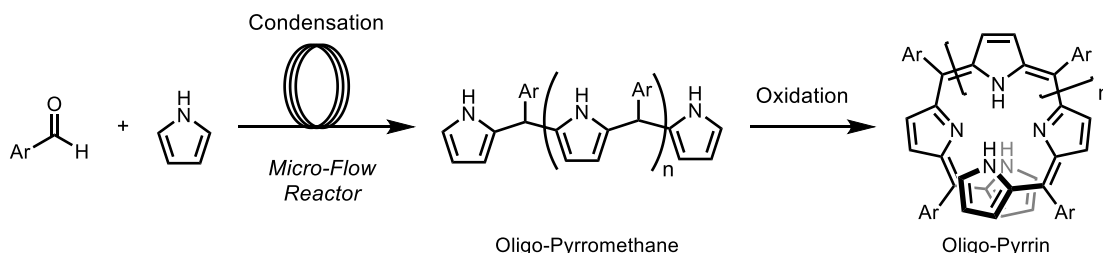
(関西学院大院理工) ○西村 優輝・倉橋 拓也

Efficient Synthesis of Pentapyrrins via Micro-Flow Reactor (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○Yuki Nishimura, Takuya Kurahashi

meso-Substituted oligopyrromethane obtained by the condensation reaction of aldehydes with pyrroles. These substances are important precursors for the synthesis of porphyrins, and their oxidized forms are known as oligopyrrin. In this work, the use of micro-flow reactor enabled the efficient synthesis of oligopyrromethane under controlled reaction conditions. Furthermore, pentapyrrin was synthesized from pentapyrromethane and its optical properties were evaluated. The details of the synthesis method and the characterization of pentapyrrin will be discussed in this presentation.

Keywords : helical structure; micro flow synthesis; pyrrole; oligomer; multimer

アルデヒドとピロールの縮合反応により得られる *meso*-置換オリゴピロメタンは、置換基の変換や異性化ポルフィリンを合成するための重要な前駆体である。また、オリゴピロメタンを酸化することで得られる化合物は、オリゴピリンとして知られている。特に二量体、三量体、四量体に関しては BODIPY やコロールなどとして活発に研究が行われている¹⁾。一方、単一オリゴピリンとしての最小らせん構造体である、ペントピリンについての効率的な合成例は限られている²⁾。従来のオリゴピロメタンおよびオリゴピリンの合成法では、低収率、置換基適用範囲が限定的であるほか、大量の溶媒を必要とするなどの課題がある。そこで本研究では、オリゴピロメタンの効率的な合成法を確立し、より高機能なオリゴピリンを合成することを目的に検討を行った。その結果、アルデヒドとピロールの縮合反応においてマイクロフロー合成を用いることで、オリゴピロメタンの効率的な合成が可能であることを明らかにした。また、バッチ合成と比較して収率が向上し、反応条件を調整することで縮合反応における重合度を制御できることを見出した。発表では、効率的合成法の詳細と得られたオリゴピリンについての構造および各種物性評価について報告する。



1) a) Y. Fukuda, Y. Akamatsu, M. Umetani, K. Kise, K. Kato, A. Osuka, T. Tanaka, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*, 1158–1162. b) K. Ueta, M. Umetani, A. Osuka, G. Dan Pantos, T. Tanaka *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 2617–2620.

2) a) Z. Gross, N. Galili, L. Simkhovich, I. Saltsman, M. Botoshansky, D. Bläser, R. Boese, I. Goldberg., *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 599–602. b) W. Shan, N. Desbois, V. Blondeau-Patissier, M. L. Naitana, V. Quesneau, Y. Rousselin, C. P. Gros, Z. Ou, K. M. Kadish *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12833–12844.

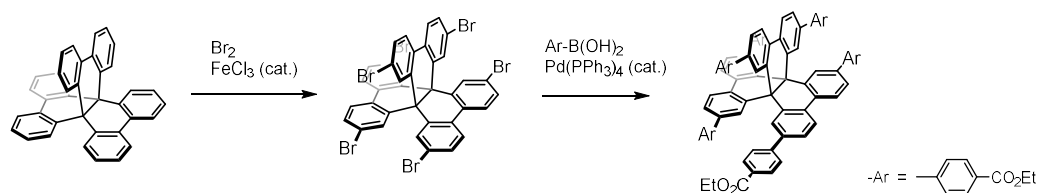
ビフェニル縮環プロペランの誘導体合成とその特性評価

(京大工¹・京大院工²・金沢大 WPI-NanoLSI³) ○梶原 頼¹・岡田 聖奈²・加藤 研一²・大谷 俊介²・生越 友樹^{2,3}

Synthesis and Properties of Biphenyl-fused Propellane Derivatives (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Yori Kajiwara,¹ Seina Okada,² Shunsuke Ohtani,² Kenichi Kato,² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Hexabenzo[4.4.4]propellane, which has three fused biphenyl segments, shows both high symmetry and stable chirality, whereas chiral organic molecules generally have low symmetry. The [4.4.4]propellane is promising as a building block for chiral organic porous frameworks because it has a rigid three-dimensional skeleton. In this work, we developed [4.4.4]propellane derivatives by symmetric functionalization. We introduced ester groups at the six biphenyl termini by Suzuki-Miyaura coupling of a brominated compound (**Scheme 1**). The ester derivative showed good luminescent properties, unlike the nonfunctionalized [4.4.4]propellane. *Keywords* : propellane, chirality, twist

キラルな有機分子は一般に対称性が低いものが多いが、三つのビフェニルが縮環した[4.4.4]プロペランは安定した不斉を持ちながら高い対称性を保っている稀有な分子である。この分子は剛直な三次元骨格を持っているためキラルな有機多孔性構造体の構成要素としての有用性が見込まれる。そこで本研究では、対称性を保って周辺を機能化した[4.4.4]プロペランの開発に取り組んだ。六箇所のビフェニル末端において臭素化後に鈴木-宮浦カップリング反応によりエステル化した誘導体を合成した(**Scheme 1**)。得られたエステル体は明確な発光を示したため、その光学特性についても報告する。



Scheme 1. Synthetic route of esterified [4.4.4]propellane (the molecule is drawn as non-twisted structures to show chemical bonds clearly.)

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセン誘導体の合成とその物性解析

(京大院人環¹) ○中條 萌絵子¹・廣戸 聡¹

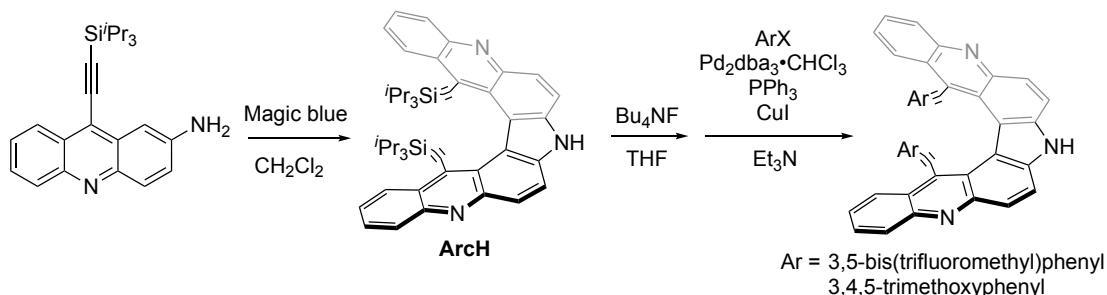
Synthesis and properties of novel aza[5]helicene with acridine backbone and its derivative
(¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University) ○Moeko Chujo,¹
Satoru Hiroto¹

Helicenes are widely investigated π -conjugated molecules that have helical structures. Previously, we found a simple method for synthesizing π -extended azahelicenes with oligoacene backbone that exhibit excellent luminescence and chiroptical properties.

In this study, we synthesized novel helicene with pyridine-type nitrogen (**AcrH**) for the purpose of exhibiting water solubility. **AcrH** was successfully synthesized via oxidation of aminoacridine with Magic blue. We also synthesized derivatives of **AcrH** by changing substituents. Interestingly, all **AcrH** and its derivatives showed photo-induced protonation in methylene chloride. This time, we report the effect of the substituents of **AcrH** on these optical properties.

Keywords : helicene; acridine; photochromism; bathochromic shift

ヘリセンは螺旋構造を持つ π 共役化合物であり、近年様々な類縁体が合成されている。当研究室ではこれまでにオリゴアセンを骨格とした π 拡張アザヘリセンの簡便な合成法を見出し、優れた発光およびキラル発光特性を示すことを報告している¹⁾。今回、四級アンモニウム形成による水溶性の創出を期待し、ピリジン型の窒素原子を導入した新規アザ[5]ヘリセン (**AcrH**) の合成を行った (Scheme 1)。その結果、アミノアクリジンを magic blue で酸化することで目的の化合物 **AcrH** の合成に成功した。さらに、アルキニル基末端のシリル基を様々なアリール基に置換した誘導体の合成にも成功した (Scheme 1)。いずれの化合物も、塩化メチレン中で光照射によってプロトン化するという興味深い特性を示した。今回はアクリジン骨格を持つアザ[5]ヘリセンの置換基変換による効果と合わせてその物性解析について報告する。



Scheme 1. Synthesis of aza[5]helicene with acridine backbone (**AcrH**) and its derivatives.

1) Hiroto, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10333.

ヘテロ型 *BO* 縮環ピロロピロールアザ BODIPY の合成とキラル光学特性

(九大院工) ○深水 柊兵・清水 宗治

Synthesis of hetero-type *B,O*-chelated pyrrolopyrrole aza-BODIPY and its chiroptical properties (Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Shuhei Fukami, Soji Shimizu

Pyrrolopyrrole aza-BODIPY (PPAB)¹⁾ exhibits intense absorption and fluorescence in the visible and near-infrared regions. PPABs are synthesized from diketopyrrolopyrrole by a facile one-pot Schiff base formation reaction with azaarylamine in the presence of triethylamine and titanium tetrachloride followed by boron complexation. Introducing a *B,O*-chelated structure to the PPAB skeleton provided *anti* and *syn* diastereomers. Among them, a *syn* isomer, in which substituents on the boron atoms point in the same direction, is a chiral compound.

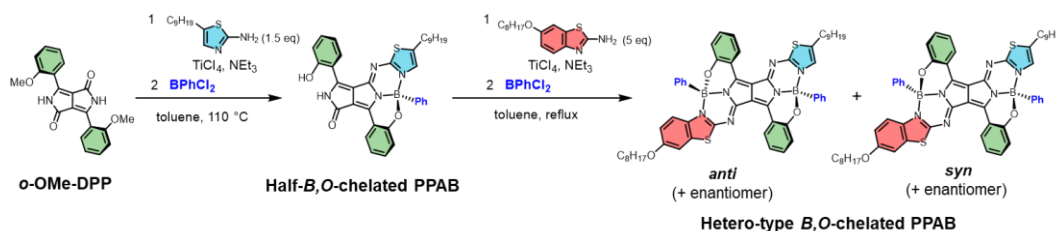
In this study, the asymmetric structure of *B,O*-chelated PPAB was designed to introduce chirality into the structure of *anti* isomer. Consequently, we successfully synthesized hetero-type *B,O*-chelated PPABs by a step-wise synthesis using two kinds of azaarylamines.

In this presentation, the synthesis of hetero-type *B,O*-chelated PPABs and their chiroptical properties will be reported.

Keywords : Diketopyrrolopyrrole; aza-BODIPY, Chiroptical properties

BODIPY 類縁体であるピロロピロールアザ BODIPY (PPAB) は可視近赤外領域に鋭い吸収および蛍光を示す。PPAB はジケトピロロピロールとヘテロ芳香族アミンから、トリエチルアミンと四塩化チタンを用いた Schiff 塩基形成反応と、続く BF_2 錯化により、簡便に合成することができる¹⁾。さらに、ホウ素周りで縮環させることで、軸配位子の向きの違いにより、*anti* と *syn* の2種類のジアステレオマーが得られる²⁾。そのうち *syn* はキラル化合物であり、円二色性吸収および円偏光発光を示す。

本研究では、異なるヘテロ芳香族アミンを用いて左右の BODIPY ユニットの非対称な構造にすることで、*anti* をキラル化合物として合成した。*anti* の蛍光波長は *syn* に比べて長波長シフトしているため、より長波長領域でのキラル光学特性の発現に期待できる。本発表ではヘテロ型 *BO* 縮環 PPAB の合成とキラル光学特性について報告する。



1) S. Shimizu, T. Iino, A. Araki, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1621.

2) S. Fukami, S. Mori, T. Harada, S. Shimizu, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 6170.