

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]2205(第4学舎 2号館 [2階] 2205)

[[F]2205-3vn] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：楢野 哲、福原 学

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2205-3vn-01]

有機金属ユニットを基盤とする共役系分子の合成と物性

○金井 萌々香¹、田中 優成²、安田 琢磨^{1,2,3} (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大高等研)

◆ 英語

16:05 ~ 16:15

[[F]2205-3vn-02]

フォトンアップコンバージョンを指向した固体青色発光材料の開発

○渡邊 駿¹、安田 琢磨^{1,2} (1. 九大院工、2. 九大高等研)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2205-3vn-03]

鈴木-宮浦カップリングを用いた触媒的不斉非対称化反応によるキラルBODIPY誘導体の合成

近藤 亜衣子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)

◆ 英語

16:25 ~ 16:35

[[F]2205-3vn-04]

亜鉛を用いたアニオン性スピロ環化によるスピロ共役分子の迅速合成

○安藏 美樹子¹、福間 翔太¹、Rui Shang¹、中村 栄一¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2205-3vn-05]

圧力制御可能な発色団修飾ソフトマテリアル：衝撃波イメージング、細胞導入および光線力学療法への展開

○樋口 真央¹、堀 裕美子¹、堀内 純²、中川 桂一²、福原 学¹ (1. 東京科学大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[[F]2205-3vn-06]

動的足場を用いた圧力制御可能なドラッグデリバリーシステム

○青木 颯汰¹、木下 智和¹、福原 学¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[[F]2205-3vn-07]

水溶性分子クレードルの合成研究

○塚本 颯¹、楢野 哲¹、後藤 敬¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

17:05 ~ 17:15

[[F]2205-3vn-08]

周縁立体保護を活用した安定なトリアリールメチルラジカルの合成

○星野 琴和¹、鋤野 哲¹、後藤 敬¹ (1. 東京科学大学)

有機金属ユニットを基盤とする共役系分子の合成と物性

(九大工¹・九大院工²・九大高等研³) ○金井 萌々香¹・田中 優成²・安田 琢磨^{1,2,3}
 Synthesis and Properties of Conjugated Molecules Based on Organometallic Units (¹*School of Engineering, Kyushu University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, ³*Institute for Advanced Study, Kyushu University*) ○Momoka Kanai,¹ Yusei Tanaka,² Takuma Yasuda^{1,2,3}

Metal dithiolene complexes exhibit multiple redox properties due to the strong electronic couplings between the ligand and metal center. Because of their unique photochemical and electronic properties, they are promising for the application as functional materials.

In this study, we have designed and synthesized an organometallic conjugated compound **1** combining the benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety and a nickel dithiolene unit (Fig. 1). Theoretical calculations and electrochemical measurements revealed that the strong electronic interactions between the dithiolene ligand and metal center leads to multiple redox properties and a narrow HOMO-LUMO energy gap. Organic single-crystal transistors based on **1** showed ambipolar charge transport characteristics under ambient conditions. The introduction of the organometallic unit is effective strategy to develop ambipolar semiconductor materials.

Keywords : Organic Semiconductor; Metal Dithiolene Complex; Field-effect Transistor; π -Conjugated System; Self-assembly

金属ジチオレン錯体は、配位子と中心金属が電子的に強くカップリングすることで、多段階の酸化還元特性や狭ギャップ化など、特異な光・電子特性を発現することから、機能材料としての応用が期待されている。

本研究では、代表的な有機半導体材料であるベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 骨格に対してニッケルジチオレンユニットを融合することで、 π 共役拡張と分子間相互作用を強化した有機金属共役系分子 **1** を設計・合成した (Fig. 1)。量子化学計算と電気化学測定の結果から、ジチオレン配位子とニッケルの電子軌道が強く相互作用することで、多段階の酸化還元特性を示し、狭小な HOMO-LUMO ギャップを有することが明らかとなった。分子 **1** を用いた単結晶トランジスタは、大気中において p 型および n 型駆動可能な両極性の電荷輸送特性を示した。以上から、両極性半導体材料の開発において、有機金属ユニットの導入が効果的であることを示した。

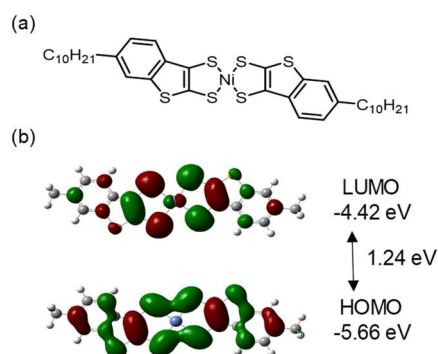


Fig. 1 (a) Molecular structure, (b) frontier molecular orbitals of **1** (B3LYP/LanL2DZ level).

Development of Solid-State Blue Luminescent Materials for Photon Upconversion

(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Institute for Advanced Study, Kyushu University) ○Shun Watanabe,¹ Takuma Yasuda^{1,2}

Keywords: Fluorescence; Solid state; Concentration quenching; Photoluminescence quantum yield; Photon upconversion

Triplet–triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC) process can convert lower-energy photons into higher-energy photons. This versatile photophysical process attracts immense research interest motivated by its advantages over other photon upconversion processes, including low excitation intensity requirement, high UC quantum yield, and tunable UC emission wavelength. In particular, solid-state TTA-UC systems are expected to use a larger area application than in solution TTA-UC systems; however, most studies on TTA-UC to date have focused on solution systems. We previously demonstrated pure organic visible-to-UV solid-state TTA-UC systems based on glassy UV emitters in combination with multi-resonance thermally activated delayed fluorescence (MR-TADF) sensitizer.¹ This concept can further increase the energy gain by tuning UC emission wavelength.

Herein, we report a pure organic red-to-blue solid-state TTA-UC system based on glass-forming diphenylanthracene-based emitters in combination with a red MR-TADF sensitizer. This glassy emitter exhibited a high photoluminescence quantum yield in the condensed solid states by suppressing aggregation-caused quenching. Owing to its ideal properties, highly transparent glassy upconversion films can be fabricated. Upon irradiation with a 635 nm laser, the film exhibited a distinct blue UC emission peaking at 446 nm, and the triplet-mediated UC emissions decayed in milliseconds (Fig.1).

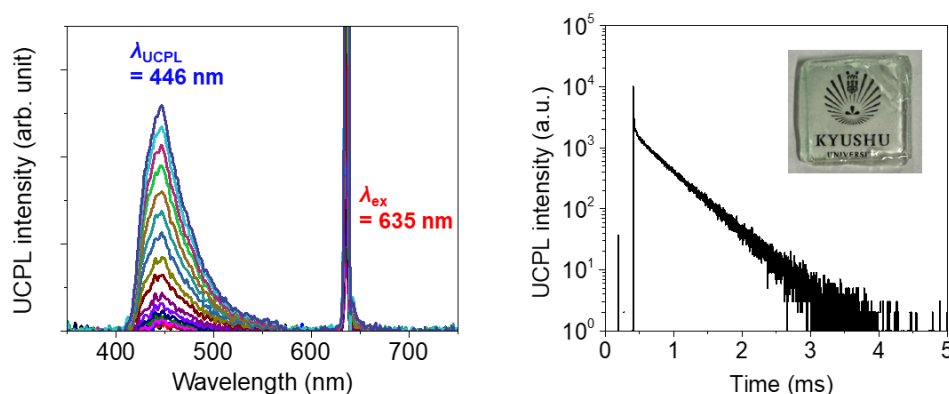


Fig.1 UC emission spectra, UC emission decay curve, and photo of the glassy UC film.

1) S. Watanabe, K. Mizukami, N. Kimizuka, T. Yasuda, *J. Mater. Chem. C* **2024**, 12, 10874.

鈴木–宮浦カップリングを用いた触媒的不斉非対称化反応によるキラル BODIPY 誘導体の合成

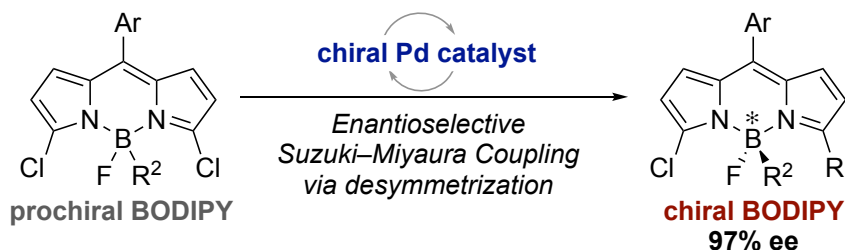
(名大院工¹・名大高等研究院²) 近藤 亜衣子¹・○高野 秀明^{1,2}・忍久保 洋²

Catalytic and enantioselective synthesis of a chiral BODIPY through Suzuki–Miyaura coupling
(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute for Advanced Research, Nagoya University) Aiko Kondo,¹ ○Hideaki Takano,^{1,2} Hiroshi Shinokubo²

Tricoordinate boron compounds possess three substituents to form planer structures with a vertical vacant p orbital. The reaction of a Lewis base with the vacant p orbital results in the formation of tetracoordinate boron compounds with sp^3 hybridization to form a tetrahedral geometry. In addition, the tetracoordinate boron center becomes chiral when the boron center has four different substituents. Among tetracoordinate boron compounds, BODIPYs have attracted much attention due to their distinguished photophysical properties. While the synthesis of chiral BODIPYs by resolution and diastereoselective synthesis have been reported, catalytic and enantioselective synthesis is still elusive. Herein, we disclose a Pd-catalyzed enantioselective Suzuki–Miyaura coupling of a prochiral BODIPY via desymmetrization to afford a chiral BODIPY with a boron-stereogenic center in excellent enantioselectivity.

Keywords : Boron compounds; BODIPY; Chirality; Suzuki–Miyaura coupling; Pd catalyst

ホウ素化合物は sp^2 混成をとり、平面三配位構造とその鉛直方向に空の p 軌道をもつ。ホウ素中心は、その空の p 軌道に対してルイス塩基が作用することで sp^3 混成へと変化し、四面体型四配位構造となる。この時、ホウ素上の 4 つの置換基が全て異なる場合、ホウ素はキラル中心となる。四配位ホウ素化合物の中でも、BODIPY はその優れた光学特性から様々な応用がなされている分子であり、キラルユニットを導入した BODIPY も円偏光発光材料などへの展開がなされている。しかし、現在のキラル BODIPY の合成法はキラルカラムを用いた光学分割やジアステレオ選択的な合成が主であり、触媒的かつエナンチオ選択的な合成法の開発が求められている。本研究では、プロキラルなホウ素をもつ BODIPY に対して、キラルパラジウム触媒存在下鈴木–宮浦カップリングによる不斉非対称化を行うことで、ホウ素不斉中心をもつキラル BODIPY 誘導体を高いエナンチオ選択性で得ることに成功した¹⁾。



1) A. Kondo, H. Takano, H. Shinokubo. *Chem. Lett.* Accepted Manuscript, Doi: 10.1093/chemle/upae218

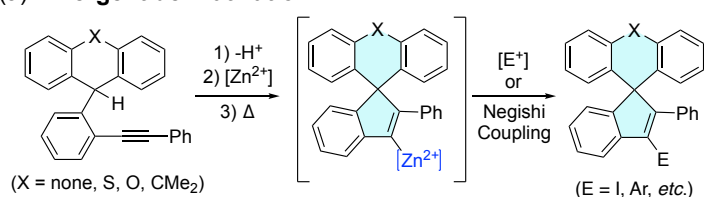
Zinc-Mediated Anionic Spiro Annulation for Expedient Synthesis of Spiro Conjugated Molecules

(School of Science, The University of Tokyo,) ○Mikiko Anzo, Shota Fukuma, Rui Shang, Eiichi Nakamura

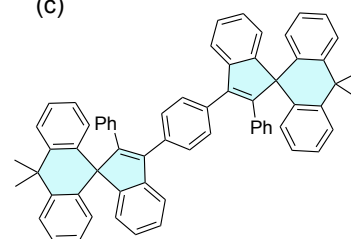
Keywords: spiro conjugation, organic electronics, cyclization reaction

π -Conjugated molecules with spiro structures have attracted attention as organic optoelectronic materials due to their excellent processability and charge-optical properties.¹ However, conventional synthesis methods based on cationic cyclization encounter limitations in design flexibility and ease of derivatization.^{2,3} We herein report the efficient synthesis of novel spiro- π molecules and one-pot derivatization initiated by a Zn-mediated anionic 5-*endo-dig* spiro cyclization, that simultaneously generates spiro- π centers and organozinc species. This reaction is applicable to a variety of spiro units and allows one-pot derivatization using electrophile trapping or Negishi coupling. The combination of this cyclization with Cu(I)-catalyzed oxidative C-C bond formation afforded a double-cyclized compound. These reactions enable expedient access to a variety of functional materials, including the candidates of circularly polarized luminescence.

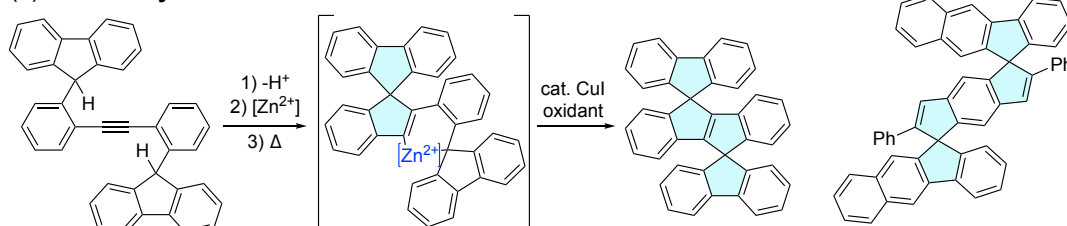
(a) Divergent derivatization



(c)



(b) Tandem cyclization



Figures. Zn-mediated anionic spiro cyclization for functional materials. (a) One-pot divergent derivatization. (b) Tandem cyclization with Zn-Cu system. (c) Example of compounds synthesized through the new methodology.

1) Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011–1055. 2) Li, Wang, *et.al.*, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1100–1109. 3) Chan, Wang, *et.al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24782–24792.

圧力制御可能な発色団修飾ソフトマテリアル：衝撃波イメージング、細胞導入および光線力学療法への展開

(東京科学大理¹・東大工²・東大院工³) ○樋口 真央¹・堀 裕美子¹・堀内 純²・中川 桂一^{2,3}・福原 学¹

Pressure-Controllable Chromophore-Modified Soft Materials: Shock Wave Imaging, Cellular Uptake, and Application to Photodynamic Therapy (¹*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*, ²*Department of Precision Engineering, The University of Tokyo*, ³*Department of Bioengineering, The University of Tokyo*) ○Mao Higuchi,¹ Yumiko Hori,¹ Jun Horiuchi,² Keiichi Nakagawa,^{2,3} Gaku Fukuhara¹

Mechanical properties in living systems become an attractive alternative to conventional biomarkers. In the present study, we synthesized pressure-controllable chromophore-modified soft materials for applying to cancer diagnosis and therapy. Pyrene/rhodamine and polystyrene/polylysine were employed as chromophores and polymer backbones for shock wave imaging. In the presentation, we report the optical properties under hydrostatic pressures, shock wave imaging, and cellular uptake. Also, a new photosensitizing soft material designed for a pressure-controllable photodynamic therapy will be discussed.

Keywords : Polylysine; Hydrostatic Pressure; Photodynamic Therapy

がん細胞と正常細胞の弾性率の差から、細胞の力学的性質の計測は診断分野において重要な意義をもつ¹。また細胞死などの生体機能に音響波が及ぼす影響も明らかになり、音響医療分野では圧力を含む力学的性質の応用が注目されている²。当研究室では、静水圧(溶液中の等方的な圧力)下のコンフォメーション変化や発色団の分子間相互作用の変化に基づき、感圧化学センサーの開発や光化学過程の制御を行ってきた³。本研究では、生命力学に基づくがん診断・治療⁴を見据え、圧力制御可能な発色団修飾ソフトマテリアルを合成した。蛍光共鳴エネルギー移動による生体内がんイメージングを目的に、発色団にピレンとローダミン、主鎖にポリスチレンとポリリシンを選択した(Fig. 1a, b)。本発表では、合成したソフトマテリアル類の静水圧応答・衝撃波イメージング・細胞染色に関する報告、ならびに光線力学療法の圧力制御を目的に設計した新たな光増感剤(Fig. 1c)について報告する。

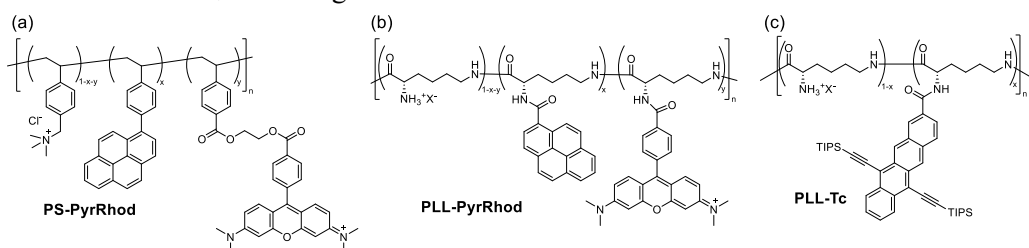


Figure 1. Chemical structures of (a) pyrene/rhodamine-polystyrene (**PS-PyrRhod**), (b) pyrene/rhodamine-polylysine (**PLL-PyrRhod**), and (c) tetracene-polylysine (**PLL-Tc**) conjugates, respectively.

- 1) Cross, S. E.; Jin, Y. S.; Rao, J.; Gimzewski, J. K. *Nat. Nanotech.* **2007**, 2, 780–783.
- 2) Tachibana, K.; Uchida, T.; Ogawa, K.; Yamashita, N.; Tamura, K. *Lancet* **1999**, 353, 1409.
- 3) Mizuno, H.; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 1748–1762.
- 4) Matsumoto, K.; Nakagawa, K.; Asanuma, D.; Fukuhara, G. *Front. Chem.* **2024**, 12, 1478034.

動的足場を用いた圧力制御可能なドラッグデリバリーシステム

(東京科学大学理¹) ○青木 颯汰¹・木下 智和¹・福原 学¹

Dynamic Scaffolded Drug Delivery System Controlled by Hydrostatic Pressure Stimulus
(¹*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*) ○Sota Aoki,¹ Tomokazu Kinoshita,¹
Gaku Fukuhara¹

In this study, we want to propose a novel drug delivery system (DDS) that can control the retention and release of drug molecules in a receptor, driven by hydrostatic pressure stimulus. Thus, we designed the capsule host molecules in which chromophores are immobilized by dynamic scaffolds. When hydrostatic pressure was applied, the conformational changes of the dynamic-scaffolded capsules are likely to be caused to release drugs in an appropriate manner. In the presentation, we will discuss the design, synthesis, and application to DDS.

Keywords : Drug Delivery System; Hydrostatic Pressure; Dynamic Scaffold

ドラッグデリバリーシステム (DDS) は、薬剤を損失なく患部へと送達し、適切な時間作用させることを目指している。これを達成するための戦略の一つは、外部刺激によって薬剤を捕捉しているカプセル分子の薬剤放出を誘起することである^{1,2}。

本研究では、外部刺激として圧力に着目し、圧力変化に応じてコンフォメーション変化を起こす³カプセル分子(図 1)を用いて薬剤となる分子の保持、放出を制御することを目的とした。設計したカプセル分子は、動的な足場に発色団となるアーム⁴を連結させた構造となっている。静水圧(等方的に力がかかっている圧力のこと)を印加することによって足場のコンフォメーションが変化し、薬剤との相互作用が変化することで薬剤の放出を達成している。

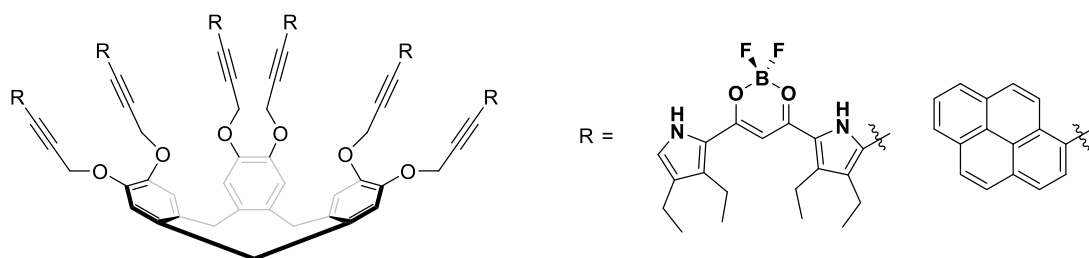


Figure 1. Chemical structures of cyclotrimeratrylene-scaffolded capsules.

- 1) Zhang, Y.; Yu, J.; Bomba, H. N.; Zhu, Y.; Gu, Z. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12536–12563.
- 2) Matsumoto, K.; Nakagawa, K.; Asanuma, D.; Fukuhara, G. *Front. Chem.* **2024**, *12*, 1478034.
- 3) Mizuno, H.; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.
- 4) Kinoshita, T.; Haketa, Y.; Maeda, H.; Fukuhara, G. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6691–6698.

水溶性分子クレードルの合成研究

(Science Tokyo 理) ○塚本 颯・鋤野 哲・後藤 敬

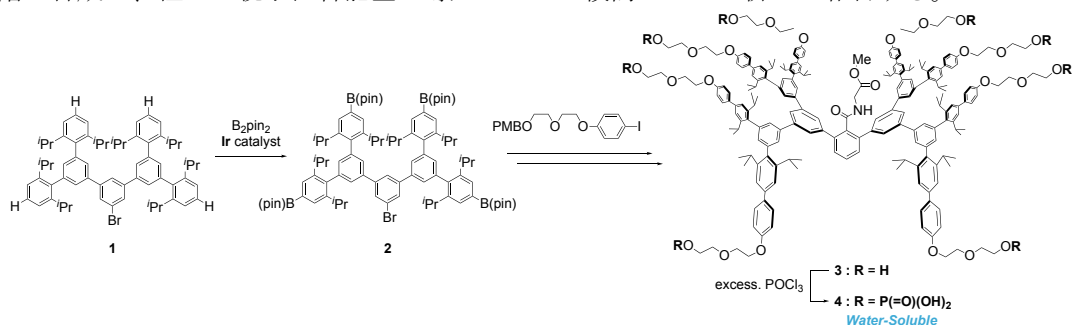
Synthetic Study of Water-Soluble Molecular Cradles Accommodating Amino Acids (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○So Tsukamoto, Satoru Kuwano, Kei Goto

In the course of our model studies of biologically relevant reactions using nanosized molecular cradles capable of accommodating amino acids, their poor water solubility has posed a challenge, preventing the examination of reactions in aqueous media. Here, we report the synthetic development of water-soluble molecular cradles, achieved by introducing hydrophilic functional groups via the late-stage functionalization of a phenylenedendrimer, as previously reported by our group, using C-H borylation as a key reaction. Aryl groups bearing diethylene glycol chains were installed at the peripheral positions of **2** through Suzuki-Miyaura coupling, followed by subsequent transformations to yield the corresponding molecular cradle. While **3**, with terminal alcohol units, did not exhibit water solubility, high water solubility was achieved with its phosphorylated derivative **4**. The incorporation of various hydrophilic functional groups via a phenolic intermediate derived from **2** will also be delineated.

Keywords : Molecular Cradles, Water-Soluble Nanosized Molecules, Models for Biological Reactions

我々はこれまで、アミノ酸を内包可能なナノサイズ分子クレードルを用いて、生体内反応に関するモデル研究を展開してきた¹⁾。しかし、その難水溶性により、水溶媒中での反応を行えない課題があった。今回、我々が以前に開発した C-H ホウ素化を足がかりとするフェニレンデンドリマーの後期修飾法²⁾を用い、分子周縁部に親水性官能基を導入することで、分子クレードルの水溶性化を検討した。

共通骨格である **1** の C-H ホウ素化により、**2** を合成した。周縁部にジエチレングリコール鎖を有するアリール基を導入し、カップリング反応による炭素骨格構築と種々の変換を経て、対応する分子クレードルを合成した。ジエチレングリコールの末端アルコール体 **3** (R = H) では水溶性の発現が見られなかったが、続く末端アルコールのリン酸化により **4** (R = P(=O)(OH)₂) に誘導することで、高い水溶性を発現することを見出した。また、官能基導入がより容易で、合成コストの小さいフェノール性中間体を **2** の Bpin ユニットの酸化により 1 段階で合成し、種々の親水性官能基の導入について検討したので併せて報告する。



- 1) (a) T. Sano, R. Masuda, S. Sase, K. Goto, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2479-2482. (b) R. Masuda, R. Kimura, T. Karasaki, S. Sase, K. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 6345-6350.
- 2) R. Masuda, S. Kuwano, K. Goto, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 14433-14443.

周縁立体保護基を活用したトリアリールメチルラジカル合成

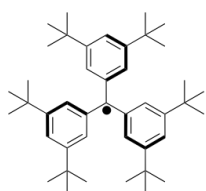
(Science Tokyo 理) ○星野 琴和・鍬野 哲・後藤 敬

Synthesis of Stable Triarylmethyl Radicals Using Peripheral Steric Protection (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Kotowa Hoshino, Satoru Kuwano, Kei Goto

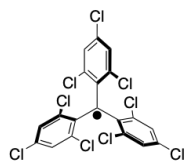
Triarylmethyl radical **1**, in which bulky alkyl groups are introduced at the meta positions of trityl radical ($\text{Ph}_3\text{C}\cdot$), has been reported to retain the structure of the parent trityl radical, in contrast to ortho-substituted radicals such as TTM (**2**). However, radical **1** is known to undergo head-to-head dimerization at low temperatures in solution. In this study, we developed the triarylmethyl radical **3**, where the peripheral steric protection by mesityl groups at the meta positions stabilizes the radical center, while the para-substituents enable the introduction of various electronic perturbations. Radical **3a** ($\text{X} = \text{H}$) was shown to exist solely as a monomer, both in the crystalline state and under conditions in which radical **1** undergoes dimerization in solution. The properties of radicals **3b** ($\text{X} = \text{OMe}$) and **3c** ($\text{X} = \text{Cl}$) will also be delineated.

Keywords : Triarylmethyl Radicals; Trityl Radical; Stable Radicals; Peripheral Steric Protection

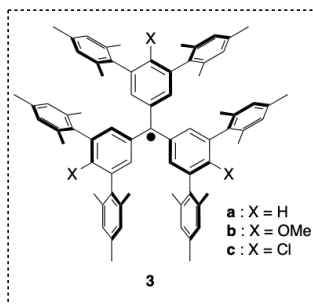
トリチルラジカル ($\text{Ph}_3\text{C}\cdot$) のメタ位に嵩高いアルキル基を導入したトリアリールラジカル **1**¹⁾では、TTM (**2**)²⁾ などのオルト置換型ラジカルとは異なり母体のトリチルラジカルの構造が保持されるが、嵩高い置換基間の分散力のために、溶液中では **head-to-head** の二量化が進行することが知られている。本研究では、メタ位へのメシチル基導入によりラジカル中心を周縁立体保護するとともに、パラ位の置換基効果により様々な電子的摂動を付与することを目的として、トリアリールメチルラジカル **3** を開発した。**3a** ($\text{X} = \text{H}$) は、単結晶 X 線構造解析によりトリチルラジカルの構造を保持していることが明らかになり、また、溶液中で **1** の二量化が進行する条件でも単量体としてのみ存在することが確認された。パラ位に置換基をもつ **3b** ($\text{X} = \text{OMe}$) および **3c** ($\text{X} = \text{Cl}$) は、対応するメタ位無置換体³⁾に比べて、溶液中室内散光下での安定性が著しく向上することが明らかになった。



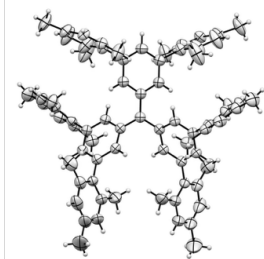
1



TTM (**2**)



3
a : X = H
b : X = OMe
c : X = Cl



3a ($\text{X} = \text{H}$) の結晶構造

1) M. Dobres, P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5731. 2) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castaner, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608. 3) A. M. Heuer, S. C. Coste, G. Singh, B. Q. Mercado, J. M. Mayer, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 9893.