

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

📅 2025年3月29日(土) 9:30 ~ 11:20 🏢 [F]2303(第4学舎 2号館 [3階] 2303)

**[[F]2303-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物**

座長：加藤 俊介、山野井 慶徳

## ◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2303-4am-01]

イリド可視光レドックス触媒による $\alpha$ -ブロモカルボニル化合物とアルケン類の反応○大野 江陽<sup>1</sup>、戸田 泰徳<sup>1</sup>、菅 博幸<sup>1</sup> (1. 信州大学)

## ◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2303-4am-02]

トリアルキルホスフィンを用いたジケトピペラジン類の位置選択的アシル化

○今 利真<sup>1</sup>、山本 尚<sup>1</sup> (1. 中部大学ペプチド研究センター)

## ◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2303-4am-03]

キラル銀錯体を用いるアリルアミン、グリオキシル酸メチル、およびフェニルマレイミドの三成分環化付加反応

○片桐 美月<sup>1</sup>、福澤 信一<sup>1</sup> (1. 中大院理工)

## ◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2303-4am-04]

連続的Knoevenagel縮合/ヘテロDiels-Alder反応などを通るアリールアルキン修飾ベンズアルデヒドとメルドラム酸との反応によるピラノクロメン環合成

○賛川 智哉<sup>1</sup>、山崎 祥子<sup>1</sup>、森本 積<sup>2</sup> (1. 奈良教育大学、2. 奈良先端大)

## ◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2303-4am-05]

様々なアジドイミダゾリウム塩の合成と反応

○浅野 宏成<sup>1</sup>、和田 麻友子<sup>1</sup>、下岡 弘和<sup>1</sup>、岡内 辰夫<sup>1</sup>、北村 充<sup>1</sup> (1. 九州工業大学)

10:20 ~ 10:30

休憩

## ◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2303-4am-06]

10-アリール-9-アミノアントラセンの合成、構造および光学的性質

寺川 元<sup>1</sup>、舟田 侑之助<sup>1</sup>、上田 寛治<sup>1</sup>、山浦 貴久<sup>1</sup>、○内山 洋介<sup>1</sup>、松沢 英世<sup>1</sup> (1. 北里大学)

## ◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2303-4am-07]

## アザイリド形成による応答性蛍光プローブの開発

○濱田 真代<sup>1</sup>、吉田 優 (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2303-4am-08]

アニリンとフェノールを置換基として有するシクロトリホスファゼンの合成

○黒星 学<sup>1</sup> (1. 岡山大学)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2303-4am-09]

ホウ素含有オリゴアセン誘導体のコンホメーション挙動に起因する二重蛍光特性

○横内 豪<sup>1,2</sup>、酒井 隼人<sup>4</sup>、羽曾部 卓<sup>4</sup>、福島 孝典<sup>1,2,3</sup>、庄子 良晃<sup>1,2,3</sup> (1. 科学大物質理工、2. 科学大化生研、3. 科学大ASMat、4. 慶應理工)

◆ 英語

11:10 ~ 11:20

[[F]2303-4am-10]

シラン架橋ピロールの光物性における保護基効果

○金子 友哉<sup>1</sup>、山野井 慶徳<sup>1</sup>、山田 鉄兵<sup>1</sup> (1. 東京大学)

## イリド可視光レドックス触媒による $\alpha$ -ブロモカルボニル化合物とアルケン類の反応

(信州大工) ○大野 江陽・戸田 泰徳・菅 博幸

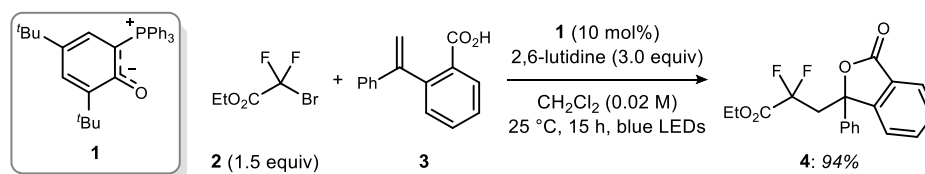
Ylide organophotoredox-catalyzed visible-light-driven functionalization of alkenes with  $\alpha$ -carbonyl alkyl bromides (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Koyo Ono, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

Our group continuously studies the function of phosphonium ylides as organocatalysts. We have reported that a phosphonium ylide could serve as a visible-light organophotoredox catalyst that enables reductive transformations. In our previous work, the first organocatalytic imidative lactonization reactions using *N*-acyloxyphthalimide were demonstrated. In this study, we attempted to use  $\alpha$ -carbonyl alkyl bromides as a carbon-centered radical precursor for alkene functionalization reactions under the photoredox conditions. At the outset of our study, the reaction of ethyl bromodifluoroacetate (**2**) with alkene **3** was carried out in the presence of **1** under visible-light irradiation. As a result, we found that the desired lactone **4** was obtained in high yield. The scope of substrates will be shown in the presentation.

**Keywords** : Ylide; Photoredox catalyst; Organocatalyst; Photoreaction; Radical reaction

当研究室では、ホスホニウムイリドを有機分子触媒として用いる反応の開発を行っている。これまでに独自に開発したイリドが還元的過程を担う可視光レドックス触媒として機能することを報告している<sup>1</sup>。例えば、イリド **1** (-2.38 V vs. SCE) 存在下、*N*-アシロキシフタルイミド (-1.26 V vs. SCE) と分子内にカルボキシ基を有するアルケンを可視光照射下で反応させると、対応するイミドラクトンが得られることを明らかにしている<sup>2</sup>。今回、 $\alpha$ -ブロモカルボニル化合物を炭素ラジカル前駆体として用い、イリド可視光レドックス触媒存在下、アルケン類との反応を検討した。

初期検討としてブロモジフルオロ酢酸エチル (**2**; -1.60 V vs. SCE) とアルケン **3** を触媒 **1** および 2,6-ルチジン存在下、可視光照射下で反応させた。その結果、期待したカルボラクトン化反応が進行し、生成物 **4** が高収率で得られることを見出した。発表では、基質一般性の検討結果についても報告する。



- 1) Toda, Y.; Tanaka, K.; Matsuda, R.; Sakamoto, T.; Katsumi, S.; Shimizu, M.; Ito, F.; Suga, H. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3591–3594.
- 2) Toda, Y.; Kobayashi, T.; Hirai, F.; Yano, T.; Oikawa, M.; Sukegawa, K.; Shimizu, M.; Ito, F.; Suga, H. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 9574–9578.

## トリアルキルホスフィンを用いたジケトピペラジン類の位置選択的アシル化

(中部大ペプチド研究センター) ○今 利真・山本 尚

Trialkylphosphine-Mediated Site-selective Acylation of Diketopiperazines

(Peptide Research Center, Chubu University) ○Kazumasa Kon, Hisashi Yamamoto

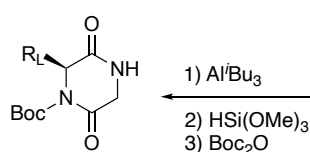
Previously, we reported  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ - and  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ -mediated acylation of diketopiperazines (DKPs). This reaction site-selectively proceeded at a more sterically hindered amido group although DKPs had another sterically less hindered amido group. However, methods site-selectively progressed at sterically less hindered amido groups have not been accomplished. In this work, we developed  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ -mediated acylation of DKPs having complementary site-selectivity to  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ - and  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ -mediated acylation. This  $\text{P}^n\text{Bu}_3$ -mediated acylation proceeded at a sterically less hindered amido group to give acylated DKPs in good yield with good site-selectivity. In this presentation, I will report the investigation of the reaction conditions and substrate scope.

**Keywords :** Acylation; Diketopiperazines; Phosphines; Cyclic peptide; Site-selectivity

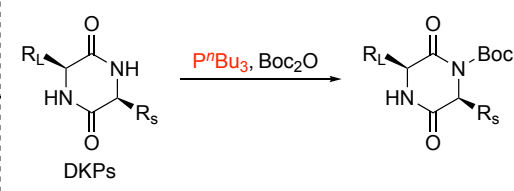
最小の環状ペプチドであるジケトピペラジン類(DKPs)は、種々の生物活性化合物に見られるだけでなく合成中間体としても利用される重要な化合物群である。特に、片方のアミド基のみがアシル化された DKPs は、アミド交換反応によるペプチド伸長や環拡大反応による中員環ペプチド合成に利用されている<sup>1)</sup>。その為、DKPs の位置選択的なアシル化反応が求められているが、その報告例は限られている。当研究室では、 $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  及び  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  を用いる DKPs 中のより嵩高いアミド基での位置選択的アシル化を既に達成している<sup>2)</sup>。一方で、より立体障害の少ないアミド基での位置選択的アシル化は報告されていない。

今回、 $\text{PBu}_3$  を求核試薬として用いると DKPs 中のより立体障害の少ないアミド基で位置選択的に

Previous work<sup>2)</sup>



This work



アシル化が進行することを見出した。すなわち、 $\text{PBu}_3$  を用いた本反応は前法と相補的な位置選択性を示した。また、本反応は幅広い基質適用範囲を示し、種々のアルキル基のみならずエーテル、チオエーテル、エステル、アミド、及び保護したアミノ基を側鎖に有する DKPs に対しても良好な位置選択性を示した。

1) (a) Kon, K.; Yamamoto, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, e202401319. (b) Muramatsu, W.; Yamamoto, H. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 6309-6315. (c) Tantillo, D. J.; Yudin A. K. *et al. Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 13319-13322.

2) Ramakrishna, I.; Hattori, T.; Ishiguro, T.; Yamamoto, H. *Synlett* **2023**, 35, 1113-1120.

## キラル銀錯体を用いるアリルアミン，グリオキシル酸メチル，およびフェニルマレイミドの三成分環化付加反応

(中大院理工<sup>1)</sup>) ○片桐 美月<sup>1</sup>・福澤 信一<sup>1</sup>

Chiral silver complexes three-component cycloaddition of allylamine, methyl glyoxylate, and phenylmaleimide (<sup>1</sup>*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*) ○Mizuki Katagiri<sup>1</sup>, Shin-ichi Fukuzawa<sup>1</sup>

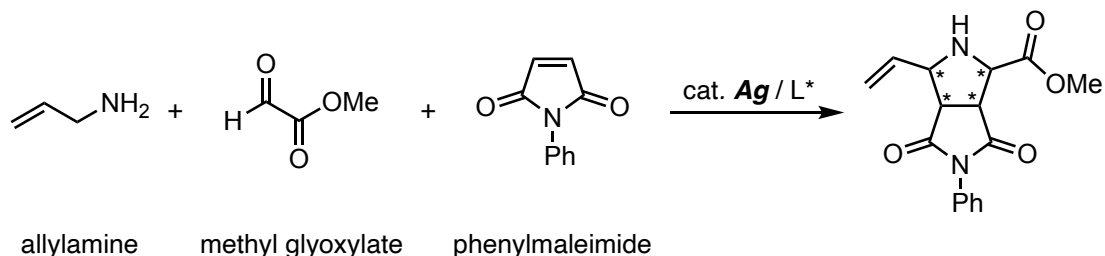
The 5-alkenylproline skeleton, a pyrrolidine ring with a vinyl group, is useful as a precursor for biologically active substances such as neuraminidase inhibitors and immunomodulators. The stereoselective synthesis of pyrrolidine is achieved by 1,3-dipolar cycloaddition of active alkenes with azomethine ylides. However, enantioselective synthesis of pyrrolidine rings by 1,3-dipolar cycloaddition of vinyl azomethine ylides with active alkenes has not yet been achieved.<sup>1)</sup>

We report the three-component cycloaddition reaction of allylamines, methyl glyoxylate, and phenylmaleimide. As a result, the corresponding pyrrolidine was obtained diastereo- and enantioselective manner when a chiral silver complex was used.

**Keywords** : Cycloaddition; Azomethine Ylide; Pyrrolidine; Silver Catalyst; Asymmetric Synthesis

ビニル基を持つピロリジン環である 5-アルケニルプロリン骨格はノイラミニダーゼ阻害剤や免疫調節剤などの生物活性物質の前駆体として有用である。ピロリジン環を立体選択的に合成する手法として、活性アルケンとアゾメチンイリドによる 1,3-双極子環化付加反応が挙げられる。しかし、ビニルアゾメチンイリドと活性アルケンの 1,3-双極子環化付加反応によるエナンチオ選択的なピロリジン環の合成は未だ達成されていない。<sup>1)</sup>

このような背景のもと今回我々はアリルアミン，グリオキシル酸メチル，フェニルマレイミドの三成分環化付加反応に取り組んだ。検討の結果、キラル銀錯体を用いた場合に対応するピロリジンが、ジアステレオかつエナンチオ選択的に得られることを見出した。



1) N.-K. Machamer, X. Liu, S.-P. Waters, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4996

# 連続的 Knoevenagel 縮合/ヘテロ Diels-Alder 反応などを通るアリールアルキン修飾ベンズアルデヒドとメルドラム酸との反応によるピラノクロメン環合成

(奈良教育大学<sup>1</sup>・奈良先端科学技術大学院大学<sup>2</sup>) ○贅川智哉<sup>1</sup>・山崎 祥子<sup>1</sup>・森本積<sup>2</sup>

Synthesis of pyranochromene rings via sequential Knoevenagel condensation/hetero Diels-Alder reactions by the reaction of arylalkyne-functionalized benzaldehyde and Meldrum's acid (<sup>1</sup>Nara University of Education, <sup>2</sup>Nara Institute of Science and Technology) ○Tomoya Niegawa,<sup>1</sup> Shoko Yamazaki,<sup>1</sup> Tsumoru Morimoto<sup>2</sup>

Reaction of 2-(3-phenylprop-2-ynyloxy)benzaldehyde with Meldrum's acid under the Knoevenagel condensation conditions proceeded via the benzyldiene Meldrum's acid intermediate, to construct the multicyclic skeleton directly. The reaction with piperidine/acetic acid or L-proline catalysts in acetonitrile gave 1,10b-dihydro-4-phenylpyrano[3,4-c]chromen-2(5H)-one in 61-75% yield. Knoevenagel condensation/hetero Diels-Alder/deacetonization/water addition/decarboxylation may occur consecutively. The reaction mechanism is discussed using density functional theory (DFT) calculations.

**Keywords :** Arylalkyne; Meldrum's acid; Knoevenagel condensation; Hetero Diels-Alder reaction; Pyranochromene derivatives

含酸素 6 員環縮環化合物は、生物活性物質などに含まれる構造であり、その効率的合成法の開発は重要である。一方、アリールアルキンの分子内反応では、これまで種々の合成反応が報告されてきた<sup>1</sup>。本研究では、アリールアルキン修飾ベンズアルデヒド **1** とメルドラム酸 **2** とのピペリジン/酢酸、またはプロリン触媒を用いる反応を行った。Knoevenagel 縮合反応条件下で、連続的にヘテロ Diels-Alder 反応、脱アセトン、水付加、脱炭酸が起こり、ピラノクロメン環化合物 **3** が得られた。芳香環上の置換基の影響も調べている。末端アルキン誘導体では、Knoevenagel 反応条件で縮合のみが起こった生成物が得られた。反応機構について DFT 計算を用いて考察した。

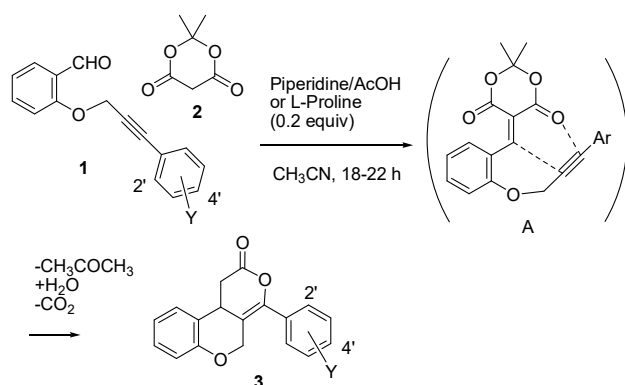


Table 1. Reaction of **1** and **2**

| Catalyst | Y      | Temp. | Yield (%) |
|----------|--------|-------|-----------|
| Pip/AcOH | H      | r.t.  | 65        |
| Proline  | H      | r.t.  | 62        |
| Pip/AcOH | 2'-Cl  | 80 °C | 70        |
| Pip/AcOH | 2'-Cl  | r.t.  | 54        |
| Proline  | 2'-Cl  | r.t.  | 39        |
| Proline  | 4'-Me  | r.t.  | 75        |
| Proline  | 4'-OMe | r.t.  | 61        |

1) M. K. Saini, S. K. Verma, A. K. Basak, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 1156.

## 様々なアジドイミダゾリウム塩の合成と反応

(九工大院工) ○浅野宏成・和田麻友子・下岡弘和・岡内辰夫・北村 充

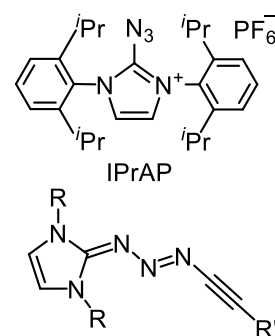
Synthesis and reaction of azidoimidazolium salt (*Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology*) ○Hironari Asano, Mayuko Wada, Hirokazu Shimooka, Tatsuo Okauchi, Mitsuru Kitamura

We previously developed a safe and effective diazo-transfer reagent, azidoimidazolium salt IPrAP. Recently, we found that conjugated alkynyl triazenes can be synthesized by the reaction of IPrAP with acetylides. However, the substituent effects of azidoimidazolium salts in these reactions have not been studied well. In this study, we synthesized various azidoimidazolium salts and investigated their reactivity.

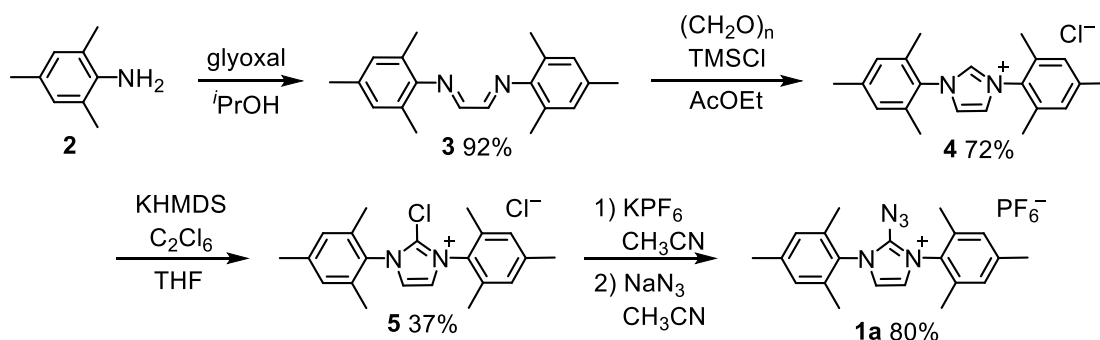
**Keywords:** azidoimidazolium salts; diazo compounds; triazene

我々は、安全で反応性の高いジアゾ移動剤としてアジドイミダゾリウム塩 IPrAP を開発している<sup>1)</sup>。さらに最近、IPrAP にアセチリドを反応させることによりイナミドやアルキニルカチオン等価体として期待される共役アルキニルtriazen化合物を合成できることを見出している<sup>2)</sup>。しかし、これらの反応におけるアジドイミダゾリウム塩の置換基効果については検討していない。今回、様々なアジドイミダゾリウム塩を合成しその反応性について調べた。

イミダゾリウム塩の窒素原子上にメシチル基を有するアジアルキニルtriazenイミダゾリウム塩 **1a** は、2,4,6-トリメチルアニリン **2** を出発物として 5 段階で合成することに成功した (Scheme1)。同様な方法で様々なアジドイミダゾリウム塩を合成した。本発表では、合成したアジドイミダゾリウム塩の反応についても報告する。



Scheme1.



- 1) M. Kitamura, T. Eto, K. Konai, S. Takahashi, H. Shimooka, T. Okauchi. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 88, e202200307.
- 2) 和田麻友子、津崎諒人、浅野宏成、下岡弘和、岡内辰夫、北村 充、日本化学会第 104 春季年会 **2024**, E1141-2vn-04.

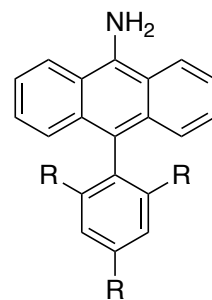
## 10-アリール-9-アミノアントラセンの合成, 構造および光学的性質

(北里大理<sup>1)</sup> 寺川 元<sup>1</sup>・舟田 侑之助<sup>1</sup>・上田 寛治<sup>1</sup>・山浦 貴久<sup>1</sup>・○内山 洋介<sup>1</sup>・松沢 英世<sup>1</sup>

Synthesis, structure, and optical properties of 10-aryl-9-aminoanthracenes (<sup>1</sup>*School of Science, Kitasato University*) Gen Terakawa,<sup>1</sup> Yunosuke Funada,<sup>1</sup> Kanji Ueda,<sup>1</sup> Takahisa Yamaura,<sup>1</sup> ○Yosuke Uchiyama,<sup>1</sup> Hideyo Matsuzawa<sup>1</sup>

We have developed a new fluorescence reagent by taking advantage of optical properties of 9-aminoanthracene (**9AA**) for *in vivo* imaging of hypoxia.<sup>1,2</sup> To avoid the same photodimerization as **9AA** and keep responding toward only oxygen, we synthesized **MeO9AA** bearing a 2,4,6-trimethoxyphenyl group and **Mes9AA** bearing the mesityl group at the 10-position of **9AA**. Crystallizations of **MeO9AA** from benzene and that of **Mes9AA** from isopropanol were successful under nitrogen and the dark condition. Each NH<sub>2</sub> group was placed on the same plane as the anthracene skeleton, showing the similarity with the optimized structures by the DFT calculations. In fluorescence spectra, the fluorescence intensity at around 524 nm of **Mes9AA** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was about 5 times stronger than that of **MeO9AA**. **Mes9AA** was found to reversibly respond toward oxygen under the UV irradiation. We also wish to report their optical properties based on the DFT calculations and those of other **9AA** derivatives. *Keywords: Fluorescence reagent; Photodimerization; Oxygen responsibility; Crystal structure; Fluorescence spectra*

生体内の低酸素領域をイメージングすることを目的として、9-アミノアントラセン (**9AA**) の光学特性を利用した新規蛍光剤を開発している<sup>1,2</sup>。今回、**9AA** と同様な光二量化を防ぎ、酸素応答性を示す **9AA** 誘導体を合成する目的で、10 位に 2,4,6-トリメトキシフェニル基およびメシチル基を導入した **MeO9AA** および **Mes9AA** を合成した。窒素および暗条件下、ベンゼンから **MeO9AA** とイソプロパノールから **Mes9AA** の結晶化に成功した。それぞれのアミノ基は、アントラセン環と同平面上の配座を示し、DFT 計算による最適化構造と類似していた。蛍光スペクトルでは、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中の **Mes9AA** の 524 nm の蛍光強度は、**MeO9AA** よりも 5 倍以上強く、光照射下、**Mes9AA** は酸素と可逆的に反応することが分かった。また、DFT 計算に基づいたこれらの光学特性と他の **9AA** 誘導体の性質についても併せて報告する。



**Mes9AA:** R = Me  
**MeO9AA:** R = OMe

- 1) (a) Y. Uchiyama, R. Watanabe, T. Kurotaki, S. Kuniya, S. Kimura, Y. Sawamura, T. Ohtsuki, Y. Kikuchi, H. Matsuzawa, K. Uchiyama, M. Itakura, F. Kawakami, H. Maruyama, *ACS Omega*, **2017**, 2, 3371, (b) 内山洋介, 化学工業, **2021**, 72(5), 325.
- 2) (a) Y. Uchiyama, S. Yamagishi, T. Yamaura, K. Kanazawa, H. Maruyama, *Bioorg. Med. Chem.*, **2023**, 91, 117407, (b) 内山洋介, 腎と透析, **2024**, 97(3), 504.

## アザイリド形成による応答性蛍光プローブの開発

(東理大院先進工) ○濱田 真代・吉田 優

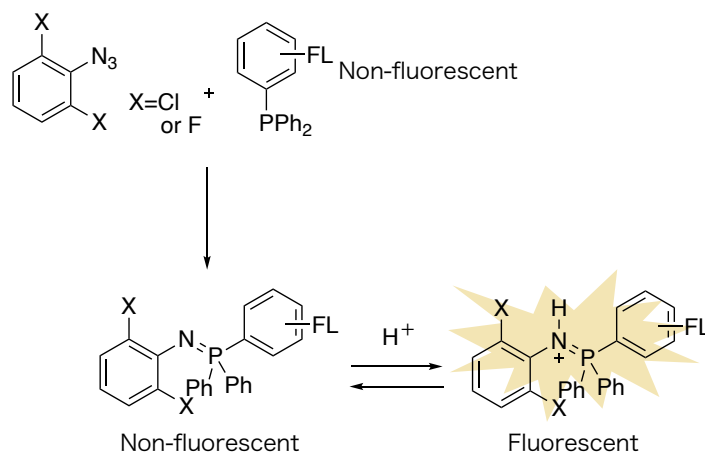
Development of Fluorescent Probes via Robust Azaylide Formations (*Tokyo University of Science*) ○Mayo Hamada, Suguru Yoshida

Rapid Staudinger reactions forming robust azaylides are gaining attention as efficient click reactions. Herein, we developed fluorescent probes via robust azaylide formations, which show fluorescence under acidic conditions and turn-off under neutral conditions.

**Keywords :** Click; Azide; Phosphine; Fluorescence; Probe

蛍光プローブがリアルタイムで細胞内の活性変化を捉える手段として重宝されており、数多くのプローブが開発されてきた。用途に応じてさらなる高機能化が求められている。

以前に、幅広い機能性分子同士の連結に利用できる手法として、かさ高く、電子求引性のクロロ基を両オルト位に有する芳香族アジドがトリアリールホスフィン類と速やかに反応し、安定なアザイリドを形成できることが明らかになった<sup>1,2</sup>。さらに、高度に機能化された分子の簡便合成法として、2度のアザイリド形成を利用した分子集積法の開発に成功している<sup>3</sup>。今回我々は、アザイリド形成を用いた蛍光性プローブの開発のため、アザイリド部位が蛍光特性に与える影響について精査した。その結果、アザイリド形成を介したアジドと蛍光団を有するホスフィンとの連結によって、中性では無蛍光で、酸性条件に応答して発光する分子を開発できることを明らかにした。



- 1) T. Meguro, N. Terashima, H. Ito, Y. Koike, I. Kii, S. Yoshida, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 7904.
- 2) M. Sundhoro, S. Jeon, J. Park, O. Ramström, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12117.
- 3) M. Hamada, G. Orimoto, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 7930.

## アニリンとフェノールを置換基として有するシクロトリホスファゼンの合成

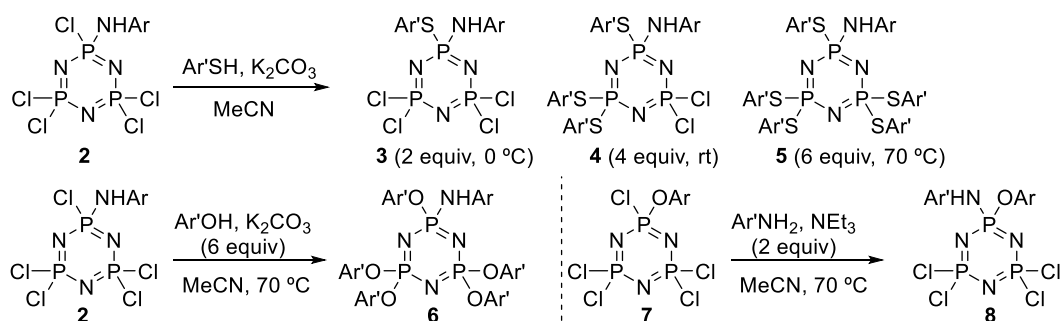
(岡山大学院自然) 黒星 学

Synthesis of Cyclotriphosphazene Derivatives having Aniline and Phenol Substituents  
(<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University), ○Manabu Kuroboshi

Hexachlorocyclotriphosphazene (**1**) reacts with several nucleophiles such as phenols, thiophenols, and anilines to give a variety of cyclotriphosphazene derivatives. Anilinopentachlorocyclotriphosphazene **2** reacts with thiophenol to give 2-anilino-2-thiophenoxytetrachlorocyclotriphosphazene (**3**, 2 equiv), 2-anilino-2,4,4-trithiophenoxy-6,6-dichlorocyclotriphosphazene (**4**, 4 equiv), and anilinopentathiothiophenoxytetrachlorocyclotriphosphazene (**5**, 6 equiv), respectively. On the other hand, **2** reacts with phenol (6 equiv) to give anilinopentaaryloxytetrachlorocyclotriphosphazene **6**, and aryloxytetrachlorocyclotriphosphazene **7** reacts with aniline (2 equiv) to give 2-anilino-2-aryloxy-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazene **8**.

**Keywords** : hexachlorocyclotriphosphazene; phenoxide; thiophenoxide; aniline, nucleophilic substitution

ヘキサクロロシクロトリホスファゼン ((NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, **1**) はフェノール、チオフェノール、アニリンなどの求核剤と反応して多くのシクロトリホスファゼン誘導体を与える。アニリノペンタクロロシクロトリホスファゼン (**2**) にチオフェノールを反応させると、2-アニリノ-2-チオフェノキシテトラクロロシクロトリホスファゼン (**3**, 2 当量), 2-アニリノ-2,4,4-トリチオフェノキシジクロロシクロトリホスファゼン (**4**, 4 当量), アニリノペンタチオフェノキシシクロトリホスファゼン (**5**, 6 当量) が得られる。一方 **2** にフェノールを作用させると 2,4 当量の場合は複雑な混合物が得られるが、6 当量作用させるとアニリノペンタフェノキシシクロトリホスファゼン **6** が得られる。さらにモノフェノキシペンタクロロシクロトリホスファゼン **7** にアニリンを作用させると、2 当量の場合は 2-アニリノ-2-フェノキシテトラクロロシクロトリホスファゼン **8** が得られるが、4,6 当量の場合は複雑な混合物が得られる。



## ホウ素含有オリゴアセン誘導体のコンホメーション挙動に起因する二重蛍光特性

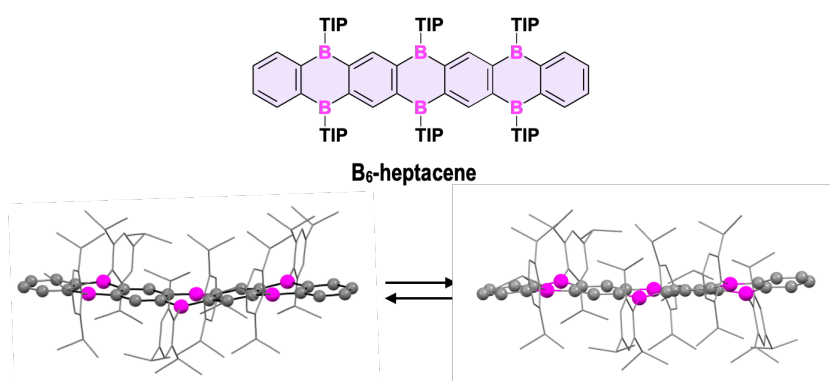
(科学大化生研<sup>1</sup>・科学大物質理工<sup>2</sup>・科学大 ASMat<sup>3</sup>・慶應理工<sup>4</sup>) ○横内 豪<sup>1,2</sup>・酒井隼人<sup>4</sup>・羽曾部 卓<sup>4</sup>・福島 孝典<sup>1,2,3</sup>・庄子 良晃<sup>1,2,3</sup>

Dual Fluorescence Properties of Boron-Doped Oligoacenes Arising from Their Conformational Dynamics (<sup>1</sup>CLS, Science Tokyo, <sup>2</sup>Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo, <sup>3</sup>ASMat, Science Tokyo, <sup>4</sup>Facul. Sci. Tech., Keio Univ.) ○Takeshi Yokochi,<sup>1,2</sup> Hayato Sakai,<sup>4</sup> Taku Hasobe,<sup>4</sup> Takanori Fukushima,<sup>1,2,3</sup> Yoshiaki Shoji<sup>1,2,3</sup>

We have reported that the cyclocondensation reaction between *o*-diborylbenzene and 1,2,4,5-tetraborylbenzene affords densely boron-doped oligoacenes. Unexpectedly, the B<sub>6</sub>-heptacene derivative thus obtained was found to exhibit dual fluorescence emission. We demonstrate here that this dual fluorescence arises from the conformational properties of B<sub>6</sub>-heptacene, based on the solvent viscosity and temperature dependence of the relative emission intensity together with DFT calculations.

**Keywords:** Boron; Boron-containing  $\pi$ -conjugated molecules; Heteroacene; Cyclocondensation

我々は、*o*-ジボリルベンゼンと 1,2,4,5-テトラボリルベンゼンとの環化縮合により、ホウ素が高密度に組み込まれたオリゴアセン誘導体を得られることを報告している<sup>[1]</sup>。この反応により得られる B<sub>6</sub>-ヘプタセンは、ホウ素を介して  $\pi$  電子系が拡張することで、優れた多電子受容性を示す。今回、オリゴアセン誘導体の光吸収と発光特性を検討する過程で、B<sub>6</sub>-ヘプタセンが二重蛍光発光を示すことを見いだした。時間分解蛍光分光測定、溶媒粘度や温度に対する相対発光強度の検討、ならびに DFT 計算に基づき、観測された二重蛍光が B<sub>6</sub>-ヘプタセンのコンホメーション挙動に起因することを明らかにした。



[1] 横内豪, 福島孝典・庄子良晃, 第 34 回基礎有機化学討論会, 2P168.

## シラン架橋ピロールの光物性における保護基効果

(東大院理<sup>1</sup>) ○金子友哉<sup>1</sup>・山野井慶徳<sup>1</sup>・山田鉄兵<sup>1</sup>

Protective Group Effects on the Photophysical Properties of Silane-Bridged Pyrrole (<sup>1</sup>*School of Science, The University of Tokyo*) ○Yuya Kaneko<sup>1</sup> Yoshinori Yamanoi,<sup>1</sup> Teppei Yamada<sup>1</sup>

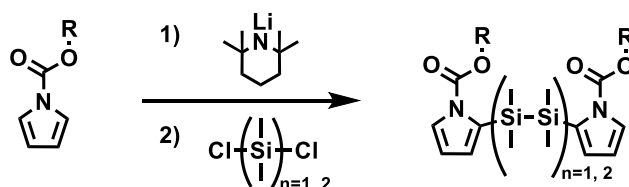
Due to the low stability and selectivity of halogenated pyrroles, the variation of  $\pi$ -conjugated molecules based on pyrrole units is limited compared to benzene or thiophene ones. Even in the expansion of the  $\pi$ -conjugated system by silane bridging, which involves the lithiation process of bromo compounds, there has been no example of silane-bridged pyrrole. Therefore, in this study, based on a previous report in which a trimethylsilyl group was introduced at the 2-position of N-boc pyrrole [1], we attempted to synthesize N-protected pyrroles bridged with oligosilanes.

The photophysical properties of the oligosilane-bridged N-boc pyrrole compounds were investigated, and charge transfer (CT) characteristics due to  $\sigma$ - $\pi$  conjugation between the Si-Si bond and the pyrrole moiety were observed, along with excimer emission characteristics depending on the concentration. Therefore, a change in the orientation of the N-protected pyrrole in solution is expected. In this presentation, we will clarify the relationship between the photophysical properties and molecular structures of various N-protected pyrroles.

**Keywords :** *luminescent molecules; Disilane-bridged; excimer*

ハロゲン化ピロールの低い安定性と選択性から、ベンゼンやチオフェンと比較し、ピロールをユニットとする  $\pi$  共役系分子のバリエーションは少ない。オリゴシラン架橋による  $\pi$  共役系の拡張においても、ブロモ化合物のリチオ化プロセスが含まれることから、ピロール部位が架橋された報告はなかった。そこで本研究では、N-boc 保護ピロールの 2 位にトリメチルシリル基を導入した既報[1]を元に、オリゴシラン架橋 N-保護ピロールの合成を試みた。

オリゴシラン架橋 N-boc 保護ピロール化合物の光物性を調べたところ、Si-Si 結合とピロール部位の  $\sigma$ - $\pi$  共役による電荷移動(CT)特性とともに、濃度変化に応じたエキシマー発光特性が観察された。そのため溶液中での N-保護 Pyrrole の配向変化が予想される。発表では、種々の N-保護 Pyrrole の光物性と分子構造との関係を報告する。



[1] I.Hasan et al, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1, 157–164.