

Academic Program [Oral A] | 11. Organic Chemistry -Structural Organic Chemistry- : Oral A

📅 Thu. Mar 19, 2026 1:00 PM - 3:40 PM JST | Thu. Mar 19, 2026 4:00 AM - 6:40 AM UTC | 🏢 E1121 (1121, Bldg. 11 [2F])

[E1121-3pm] Oral A

Chair: Chihiro Maeda, Daiki Tauchi

◆ Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[E1121-3pm-01] Effect of Aryl Substitutions on Optical and Chiroptical Properties of Carbazole-containing Bisaryl [5] Helicenes

○ Sayami MATSUMOTO¹, Zhe WANG², Tadashi MORI² (1. Graduate School of Engineering The University of Osaka, 2. Research Center for Environmental Preservation, The University of Osaka)

◆ Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[E1121-3pm-02] Synthesis and Chiroptical Properties of 1,1'-Bipyrenes Conformationally Stabilized with Biaryls

○ Noe Baba^{1,2}, Md Awlad HOSSAIN¹, Daiki Tauchi², Masashi Hasegawa², Ken-ichi Sugiura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Kitasato University)

◆ Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[E1121-3pm-03] Chiral induction properties of π -conjugated polymers using planar-chiral cyclophanes containing carbazole

○ Aika Inoue¹, Daiki Tauchi¹, Masashi Hasegawa¹ (1. Graduate School of Science, Kitasato University)

◆ Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[E1121-3pm-04] Circularly polarized fluorescence and phosphorescence in D-A type axially chiral binaphthyls

○ Miku Mizoe¹, Yuki Nojima¹, Daiki Tauchi¹, Masafumi Ueda¹, Yasuhiro Mazaki¹, Masashi Hasegawa¹ (1. The Univ. of Kitasato)

◆ Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[E1121-3pm-05] Design and Synthesis of π -Exposed Helical Nanographene for Single-Molecule Junction

○ Kanato Takahashi¹, Shintaro Fujii¹, Futo Morita¹, Juntaro Nogami¹, Yuko Kishida¹, Haruki Goto¹, Ryota Shimizu¹, Tomoaki Nishino¹, Hidehiro Uekusa¹, Ken Tanaka¹ (1. Science Tokyo)

◆ Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[E1121-3pm-06] Enantioselective synthesis of twisted cyclophanes by rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition

○ Yuki Hirano¹, Juntaro Nogami¹, Yu Sato¹, Chihiro Maeda¹, Ken Tanaka¹ (1. School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[E1121-3pm-07] Synthesis and Physical Properties of Ullazine-Based Double Diaza[5]Helicene

○ Takumi Motohashi¹, Koki Kasuya¹, Susumu Oda¹ (1. Toyo University)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[E1121-3pm-08] Synthesis and Properties of Oxygen-Bridged Triphenylamine-Type Radical Cation Salts with Curved π -Conjugated Systems

○Masato Takubo¹, Jun Takaya¹, Shuichi Suzuki¹ (1. Graduate School of Engineering Science, The University of Osaka)

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[E1121-3pm-09] Synthesis of Heteroatom-Containing Cyclic Azahelicenes

○Koichi Miyasaka¹, Juntaro Nogami¹, Ken Tanaka¹, Chihiro Maeda¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[E1121-3pm-10] Development of Nitrogen-Containing π -Conjugated Molecules via a Novel Ring-Fusion Reaction for the Synthesis of Curved π -Conjugated Systems

○Yuto Shiono¹, Satoru Hiroto¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[E1121-3pm-11] Synthesis of a diindeno-chrysene derivative with intramolecular charge transfer

○Keita Watanabe¹, Satoru Hiroto² (1. Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto Univ., 2. Grad. Sch. of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[E1121-3pm-12] Synthesis and Optical Properties of 1,4-Cyclohexadiene Derivatives with Intramolecular Through-Space Interaction

○Shota Furuyama¹, Ken Yamanomoto¹, Kohei Endo¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[E1121-3pm-13] Hexa-*ortho*-Chalcogenated Triphenylboranes: Synthesis, Structures, and Stereochemistry

○Tatsuya Mori¹, Yuto Nakano², Kawasaki Yuuya³, Katsuhiko Tomooka³, Shigehiro Yamaguchi^{1,2,4} (1. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, 3. Institute of materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 4. Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[E1121-3pm-14] Barate Anions Enabling Intense Solid-State Emission in Cationic π -Systems

○Yuya Oshima¹, Masahito Murai¹, Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3} (1. Graduate School of Science, Nagoya University, 2. Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University, 3. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University)

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[E1121-3pm-15] Synthesis and Properties of Boron-Bridged Chichibabin's Hydrocarbon

○Yoshiharu Sano¹, Tatsuya Mori², Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3} (1. Graduate School of Science, Nagoya University., 2. Integrate Research Consortium on Chemical Science (IRCCS), Nagoya University, 3. Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University)

カルバゾール含有[5]ヘリセンの光学およびキロプティカル特性に及ぼすアリール置換基効果

(阪大院工¹・阪大環境安全セ²) ○松本 紗耶未¹・王 哲²・森 直²

Effect of Aryl Substitutions on Optical and Chiroptical Properties of Carbazole-containing Bisaryl [5]Helicenes (¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ²Resach Center for Environmental Preservation, The University of Osaka) ○Sayami Matsumoto,¹ Zhe Wang,² Tadashi Mori²

Organic chiral light-emitting materials are attracting attention as next-generation electronics materials, but it remains challenging to simultaneously achieve high dissymmetry (g) factor and fluorescence quantum yield (Φ). Among organic materials, helicenes typically exhibit a relatively high g values, but their Φ values tend to be low. Recent studies have reported that the g value can be significantly improved by introducing tolyl groups at terminal of [6]helicenes.¹⁾ In this study, we introduce aryl groups to carbazole-containing [5]helicenes with intrinsically high Φ value and investigate the substituents effect on optical and chiroptical properties. Carbazole-containing helicenes **1a–e**, with various aryl groups at the 3-position of the terminal benzene rings, were synthesized as follows (Figure 1). Optical resolution for certain derivatives was examined and their chiral optical properties were investigated.

Keywords : Carbazole-containing [5]Helicenes, Substituents Effect

有機キラル発光材料は次世代エレクトロニクス材料として注目されており、円偏光発光の非対称因子 (g) と蛍光量子収率 (Φ) の両立が課題である。中でもヘリセン類は比較的高い g 値を示す一方、 Φ が低い傾向がある。近年、[6]ヘリセンの末端にトリル基を導入することで g 値が大幅に向上することが報告された¹⁾。本研究では高い Φ を有するカルバゾール含有[5]ヘリセンにアリール基を導入し、その光物性への影響を検討した。カルバゾール含有ヘリセンの両末端ベンゼンの3位に様々なアリール基を導入し、**1a–e** を合成した (Figure 1)。一部の誘導体については光学分割を検討し、キラル光学特性を測定した。

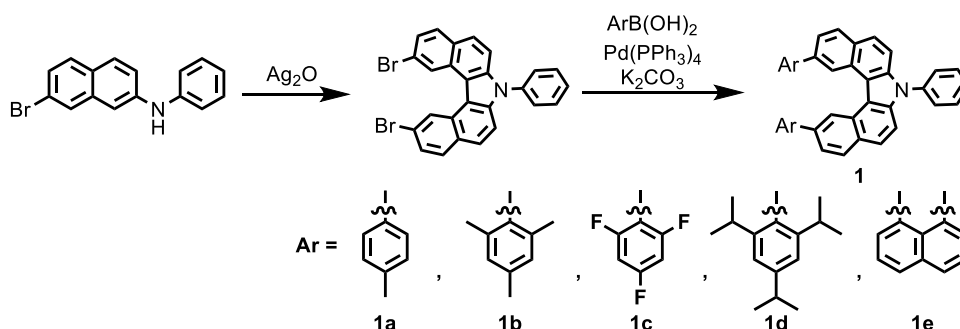


Figure 1. Carbazole-containing bisaryl [5]helicenes.

1) J. Malinčik, S. Gaikwad, J. P. Mora-Fuentes, M.-A. Boillat, A. Prescimone, D. Häussinger, A. G. Campaña, T. Šolomek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208591.

ビアリアルでキャップした1,1'-ビピレン類の合成とキラル光学特性

(都立大理¹・北里大理²) ○馬場 野衣^{1,2}・ムハマット・アウラッド・ホサイン¹・田内大喜²・長谷川 真士²・杉浦 健一¹

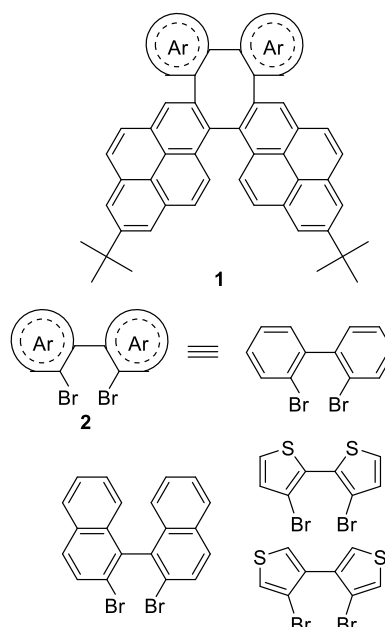
Synthesis and Chiroptical Properties of 1,1'-Bipyrenes Conformationally Stabilized with Biaryls (¹Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Noe Baba,^{1,2} Md Awlad Hossain¹ Daiki Tauchi,² Masashi Hasegawa,² Ken-ichi Sugiura¹

In recent years, the development of C–C bond-forming reactions has enabled the facile synthesis of axially chiral compounds, leading to the preparation of a wide variety of new molecules for diverse research purposes. In this context, freezing of racemization around the chiral axis is indispensable, and the introduction of bulkiness and rigidity is required. In the present study, we focused on bipyrene as an axially chiral scaffold and planned to stabilize its stereochemistry by capping it with another biaryl unit. Specifically, cyclic compounds **1** were designed and synthesized. Compounds **1** were obtained from biaryls **2** bearing bromines at the *ortho*-positions. Pyrene units were introduced, followed by an intramolecular oxidative C–C bond-forming reaction to afford **1**. Optical resolution of **1** was achieved using preparative HPLC equipped with a chiral column. The stereochemistry was assigned by comparing the experimental circular dichroism spectra with simulated spectra obtained from theoretical calculations. Owing to their intense fluorescence, these compounds were also subjected to measurements of circularly polarized luminescence.

Keywords : Axial Chirality; Pyrene; Circularly Polarized Luminescence

近年、著しい発展を遂げている C-C 結合形成反応を利用することにより、軸不斉化合物は容易に合成可能となり、様々な研究目的のもと新規分子が合成されている。この際、不斉軸のラセミ化の抑制が必要不可欠であり、立体的な嵩高さや分子の剛直性の導入が求められる。本研究では、軸不斉化合物としてビピレンに注目し、これを別のビアリアルでキャップすることにより立体化学を安定化することを計画した。具体的には、環状化合物 **1** を設計し、その合成と評価を行った。

合成は、オルト位に臭素を備えたビアリアル **2** を出発物質として用い、これにピレンを導入し、酸化的分子内 C-C 結合形成反応を行うことにより **1** に導いた。**1** は光学活性カラムを備えた分取型 HPLC を用いて光学分割を行った。円二色性スペクトルを計算によるシミュレーションと比較することにより立体化学を帰属した。これらの物質は強度の強い蛍光を示すことから、円偏光発光の測定も併せて行った。



カルバゾールを含む面不斉シクロファンを用いた π 共役ポリマーのキラル誘起特性

(北里大院理¹) ○井上 愛花¹・田内 大喜¹・長谷川 真士¹

Chiral induction properties of π -conjugated polymers using planar-chiral cyclophanes containing carbazole (¹Graduate School of Science, Kitasato University) ○Aika Inoue,¹ Daiki Tauchi,¹ Masashi Hasegawa¹

Circularly polarized luminescence (CPL) from chiral π -conjugated compounds has attracted considerable attention for applications in organic light emitting diode (OLED) exhibiting CPL characteristics. In recent years, CPL materials showing high dissymmetry factors (g -values) have been reported by doping chiral compounds into achiral polymers. In this study, we focused on [2.2]paracyclophane ([2.2]PC) and synthesized carbazole-substituted derivatives **1a** and **2a** (Fig. 1). Molecules with identical substituents at two or four positions of [2.2]PC exhibit planar chirality and characteristic chiroptical properties. After optical resolution, these compounds exhibited chiroptical properties derived from the carbazole units in CH_2Cl_2 ($|g_{\text{lum}}| = 4.7\text{-}7.7 \times 10^{-4}$). In contrast, thin films were prepared by doping the compounds into the π -conjugated polymer F8BT ([Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,7-diyl)]]) with varying doping concentrations. The CPL spectra after annealing showed a significant enhancement of the g -values, with the maximum values observed at 9wt% for **1a** and 3wt% for **2a** ($|g_{\text{lum}}| = 0.96\text{-}1.0 \times 10^{-2}$). The details of these results will be presented.

Keywords : Chirality; Circularly polarized luminescence; Cyclophane; Carbazole; Circular dichroism

キラルな π 共役系化合物から生じる円偏光発光(CPL)は、CPL特性を示す有機発光ダイオード(OLED)などへの応用が期待されている。近年では、アキラルなポリマーにキラル化合物をド

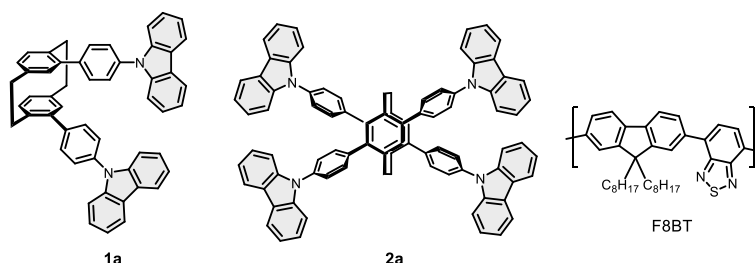


Fig. 1 化合物 **1a**、**2a** および F8BT

ープすることで、高い非対称性因子(g 値)を示すCPL材料が報告されている。本研究では、[2.2]パラシクロファン([2.2]PC)に着目し、カルバゾールを導入した **1a** および **2a** を合成した (Fig. 1)。[2.2]PC の二箇所または四箇所に同じ置換基を導入した分子は、面不斉を持ち特徴あるキラル光学特性を示す。光学分割後のこれらの化合物は、溶液中にてカルバゾールユニットに由来したキラル光学特性を示した($|g_{\text{lum}}| = 4.7\text{-}7.7 \times 10^{-4}$)。一方、ドーピング率を変えて π 共役系ポリマーF8BT(ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-コ-ベンゾチアジアゾール))にドーピングした薄膜を作製したところアニール処理後のCPLスペクトルにおいて g 値が大きく増大し、**1a** では9wt%、**2a** では3wt%で最大値($|g_{\text{lum}}| = 0.96\text{-}1.0 \times 10^{-2}$)を示した。本発表ではその詳細を報告する。

D-A 型軸不斉ビナフチルにおける円偏光蛍光及び燐光

(北里大院理¹) ○溝江 美来¹・野島 裕騎¹・田内 大喜¹・上田 将史¹・真崎 康博¹・長谷川 真士¹

Circularly polarized fluorescence and phosphorescence in D-A type achiral binaphthyl (¹Graduate School of Science, Kitasato University) ○Miku Mizoe,¹ Yuki Nojima,¹ Daiki Tauchi,¹ Masafumi Ueda,¹ Yasuhiro Mazaki,¹ Masashi Hasegawa¹

Introducing donor and acceptor units into an axially chiral binaphthyl may be observed circularly polarized luminescence (CPL) properties based on intramolecular charge transfer (ICT) emission. By using such CPL 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 chiroptical properties remains unclear. In this study, we investigated the effects of donor structures introduced into an axially chiral binaphthyl on the electronic states and chiroptical properties. Compounds **1** and **2** were synthesized by introducing carbazole or 9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine as donors and a cyano group as an acceptor into the axially chiral binaphthyl. The target compounds were synthesized in five steps from chiral 7,7'-dibromobinaphthyl derivatives. Their structures and optical properties were investigated. Fluorescence and CPL spectra were measured at room temperature, revealing a red shift dependent on solvent polarity, with a component originating from ICT character observed. Furthermore, measurements at low temperatures revealed phosphorescence and circularly polarized fluorescence and phosphorescence.

Keywords : 1,1'-Binaphthyl; Axial Chirality; Chiroptical Properties; Circularly Polarized Fluorescence; Circularly Polarized Phosphorescence

軸不斉ビナフチル骨格にドナー及びアクセプターユニットを導入すると、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、直接円偏光を発する有機発光ダイオード(OLED)の実現が期待され、円偏光が関与する光学材料として注目されている。

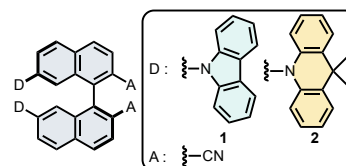


Fig.1 Compounds **1**, **2** (*S*-enantiomer).

しかし、分子構造とキラル光学特性の相関には未解明な点が多い。本研究では、より優れたキラル発光材料の開発を念頭に、軸不斉ビナフチル骨格に導入するドナー構造の違いが電子状態及びキラル光学特性に与える影響の解明を目的とした。ドナーとしてカルバゾールあるいは9,10-ジヒドロ-9,9-ジメチルアクリジン、アクセプターとしてシアノ基を導入した化合物**1**、**2**を合成し、構造および光学特性を調査した。いずれの化合物もキラルな7,7'-ジブromoビナフチル誘導体から5段階で合成した。室温における蛍光および円偏光発光測定では、両化合物とも溶媒極性に応じた長波長シフトが見られ、ICT状態が示唆された。低温測定では、燐光、円偏光蛍光(CPF)及び円偏光燐光(CPP)が観測された。化合物**1**ではCPFとCPPの符号逆転が見られた一方、化合物**2**では符号逆転が見られなかった。本発表では詳細を報告する。

単分子接合を指向した開放 π 面をもつヘリカルナノグラフェンのデザインと合成

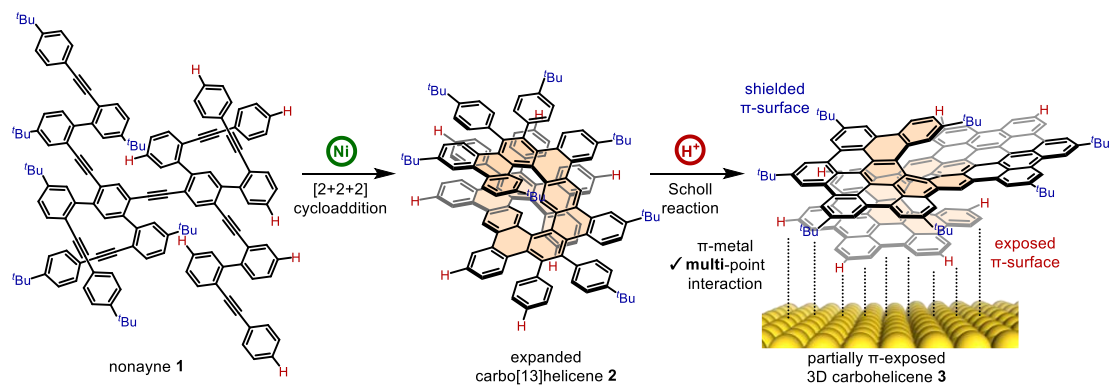
(東京科学大学¹) ○高橋 奏音¹、藤井 慎太郎¹、森田 楓人¹、野上 純太郎¹、岸田 裕子¹、後藤 晴紀¹、清水 亮太¹、西野 智昭¹、植草 秀裕¹、田中 健¹

Design and Synthesis of π -Exposed Helical Nanographene for Single-Molecule Junction (*Institution of Science Tokyo*¹) ○Kanato Takahashi,¹ Shintaro Fujii,¹ Futo Morita,¹ Juntaro Nogami,¹ Yuko Kishida,¹ Haruki Goto,¹ Ryota Shimizu,¹ Tomoaki Nishino,¹ Hidehiro Uekusa,¹ Ken Tanaka,¹

Single-molecule junctions of heterohelicenes have been actively studied, motivated by theoretical predictions of excellent mechanical responsiveness in conductance and thermopower. However, experimental verification has remained elusive because single-point contacts between an Au substrate and heteroatoms do not provide sufficient adsorption. In this work, we design a partially π -exposed helical nanographene **3** that possesses both a shielded π -surface with *tert*-butyl groups and an exposed π -surface with hydrogen atoms. This design enables robust adsorption on the Au substrate via multipoint π -metal interactions. We successfully synthesized the helical nanographene **3** via Ni-mediated [2+2+2] cycloadditions of nonayne **1**, followed by stepwise Scholl reactions. This molecule forms a dense monolayer on the Au substrate at room temperature. Furthermore, we demonstrate enhanced conductance and thermopower in response to mechanical compression using break-junction methods.

Keywords : *helicene; nanographene; Single-Molecule Junction; π conjugated plane; supramolecule interaction*

近年、ヘリセンの電気伝導度や熱起電力における優れた機械応答性が理論的に予測され、ヘテロヘリセンを用いた単分子接合が盛んに研究されている。しかしながら、金基板とヘテロ原子との一点相互作用では接合力が弱く、実験的観測が極めて困難であった。そこで本研究では、所属研究室で報告したヘリカルナノグラフェンの *t*Bu 基を一部除去して開放 π 面をもたせる分子設計を考案し、多点 π -金属相互作用による金基板への強固な接合を着想した¹⁾。ノナイン **1** の Ni 介助型 [2+2+2] 付加環化反応と、続く段階的な Scholl 反応を行うことで、片面が *t*Bu 基で被覆され、片面は開放 π 面を有する非対称ヘリカルナノグラフェン **3** の合成に成功した。本分子は室温でも、金基板上へ密な単分子膜を形成することが確認された。また、ブレイクジャンクション法により、機械応力による電気伝導度と熱起電力の向上を観測することにも成功した。



ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるツイストシクロファンの不斉合成

(東京科学大物質理工¹) ○平野 佑樹¹・野上 純太郎¹・佐藤 悠¹・前田 千尋¹・田中 健¹

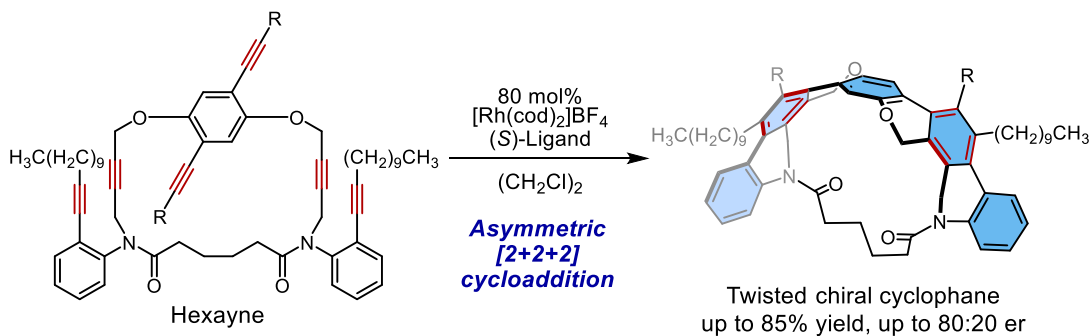
Enantioselective synthesis of twisted cyclophanes by rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*)

○Yuki Hirano,¹ Juntaro Nogami,¹ Yu Sato,¹ Chihiro Maeda,¹ Ken Tanaka¹

Chiral cyclophanes exhibit attractive properties, such as tunable emission wavelengths, distinctive chiral behavior, and good solubility arising from curved π -surfaces. A variety of asymmetric syntheses involving planar and central chiralities have been developed. However, all previous works of twisted cyclophanes were racemic syntheses, and strategies for designing and asymmetrically controlling the twist remain unexplored. Previously, we have reported the highly enantioselective syntheses of chiral cyclophanes by rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition. In this work, we achieved the first asymmetric synthesis of a twisted cyclophane via rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition. We also investigated its structural and chiroptical properties.

Keywords : Cyclophanes; Asymmetric synthesis; [2+2+2] cycloaddition; Chirality; Rhodium

キラルなシクロファンは湾曲 π 平面に基づく発光波長の変調やキラル特性など魅力的な性質を示し、面不斉や中心不斉に関して多くの不斉合成法が開発されてきた。しかし、ツイストキラリティの報告例はすべてラセミ合成であり、ねじれの設計指針や不斉合成法は未開拓であった。一方、所属研究室では、キラルなカチオン性ロジウム/ビスホスフィン錯体触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応による、キラルシクロファンの高エナンチオ選択的な合成を報告している。そこで本研究では、上記のロジウム/ビスホスフィン錯体触媒による[2+2+2]付加環化反応をアミド架橋ヘキサインに対して分子内2箇所で行うことにより、ツイストシクロファンの不斉合成に初めて成功した。単結晶 X 線構造解析による構造決定にも成功し、先行研究と比較して芳香環部位が大きな湾曲とねじれを有していることを明らかにした。また発表では、光学特性およびキラル特性の調査についても報告する。



ウラジン骨格を有するダブルジアザ[5]ヘリセンの合成と物性

(東洋大院理工) ○本橋 匠・粕谷 紘生・小田 晋

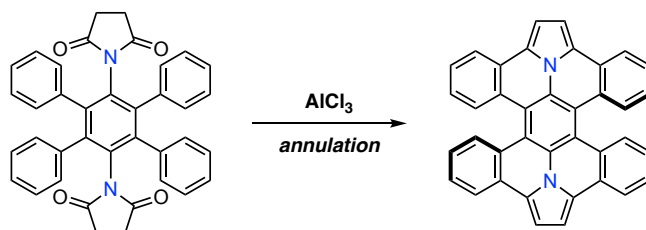
Synthesis and Physical Properties of Ullazine-Based Double Diaza[5]Helicene (*Graduate School of Science and Engineering, Toyo University*) ○Takumi Motohashi, Koki Kasuya, Susumu Oda

Ullazines are nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds with 16π electrons, which have isoelectronic structure of pyrene. They have attracted significant attention as organic electronics such as organic semiconductors and organic solar cells due to their excellent photophysical properties based on the strong intramolecular charge transfer properties. Meanwhile, multiple helicenes, which contain multiple helical substructures within a single molecule, have garnered significant interest due to their unique three-dimensional architectures that give rise to multidimensional intermolecular interactions. However, despite these attractive features, reports on π -conjugated compounds incorporating an ullazine unit, particularly within a helicene framework, remain limited due to the lack of suitable synthetic methods. In this study, we developed imide annulation reaction to synthesize ullazine-based double diaza[5]helicene. The synthetic details and the physical properties will be reported in this presentation.

Keywords : Ullazine; Imide; Helicene

ウラジンは、16 個の π 電子を持ち、ピレンと等電子構造を有する含窒素多環芳香族化合物である。平面 π 共役系でありながら分子内電荷移動特性を持つことから、優れた光学特性を示し、有機半導体材料や有機太陽電池といった新たな有機エレクトロニクス材料として注目を集めている¹⁾。一方、分子内に複数のらせん構造を有する多重ヘリセンは、その特異な立体構造に起因する多次元的な分子間相互作用を示すことから高い関心が寄せられている。しかしながら、適切な合成法がないため²⁾、ウラジン骨格をらせん構造に組み込んだ化合物の報告例は限られている。

そこで本研究では、イミドを起点とした縮環反応を開発し、それを鍵としたウラジン骨格を有するダブルジアザ[5]ヘリセンの合成を行った。本講演では、その合成法の詳細と物性に関して報告する。



1) Cebrián, C. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 11943.

2) (a) Ito, S.; Nozaki, K. *et al. Chem. Commun.* **2015**, *51*, 221. (b) Feng, X.; Müllen, K. *et al. Chem. Sci.* **2015**, *6*, 436. (c) Morin, J.-F. *et al. J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 3015. (d) Gao, G. *et al. Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1407.

湾曲 π 電子系をもつ酸素架橋トリフェニルアミン型ラジカルカチオン塩の合成と性質

(阪大院基礎工) ○田窪 雅斗・鷹谷 絢・鈴木 修一

Synthesis and Properties of Oxygen-Bridged Triphenylamine-Type Radical Cation Salts with Curved π -Conjugated Systems (*Graduate School of Engineering Science, The University of Osaka*) ○Masato Takubo, Jun Takaya, Shuichi Suzuki

We have designed and synthesized oxygen-bridged triphenylamine-based radical cation salts $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ and its structural isomers $2^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ and $3^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$. These compounds exhibited high stability in solution even under ambient air conditions. ESR and UV-vis-NIR measurements revealed that the electronic spin structures of these radical cations depend on differences in the curved molecular structures induced by the benzo-fused positions. In particular, radical cation salt $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ was found to exhibit environment- and stimulus-responsive absorption in visible and NIR regions. These findings indicate that the curved geometry plays a key role in the emergence of its stimulus responsive properties.

Keywords : Curved π -Conjugated System, Oxygen-Bridged Triphenylamine, Radical Cation, Benzo Fused Structure

所属研究室では構造的に柔軟なイオン性開殻分子およびその集積体に注目して研究を展開している。これまでに、加熱や溶媒蒸気への暴露により開殻分子の集積構造が変化し、それに伴って近赤外光吸収が変調する特異なイオン性開殻分子を創製してきた¹。今回、トリフェニルアミン骨格に酸素架橋とベンゾ縮環構造を導入することで構造柔軟性を付与した $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ とその構造異性体 $2^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ と $3^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ を設計・合成し、それらの刺激応答性を調査した (Figure 1a)。

設計したラジカルカチオン塩はいずれも空気中および溶液状態において高い安定性を示した。固体状態における UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定の結果、興味深いことに、 $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ のみが溶媒蒸気や加熱に反応して可視光および近赤外領域の吸収特性が変化することを見出した (Figure 1b)。単結晶 X 線構造解析から $1^{+\bullet}$ はベンゾ縮環構造に起因して大きく湾曲した構造を有することが明らかとなり (Figure 1c)、これは $2^{+\bullet}$ と比較してもより顕著であった。これらの結果は、分子骨格の湾曲が刺激応答性の発現に重要な役割を果たしていることを示唆している。

(1) Suzuki, S.; Tanaka, R.; Shu, R. Naota, T. *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202400132.

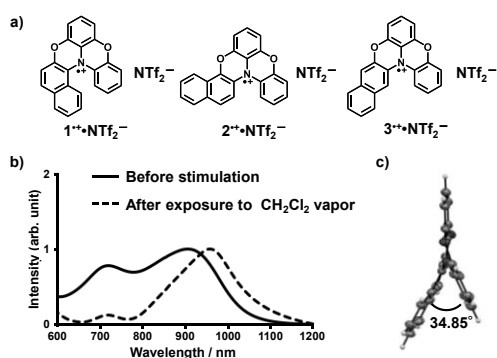


Figure 1. (a) Chemical structures of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ – $3^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$, (b) absorption spectra of $1^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ in the solid state, and (c) crystal structure of $1^{+\bullet}$.

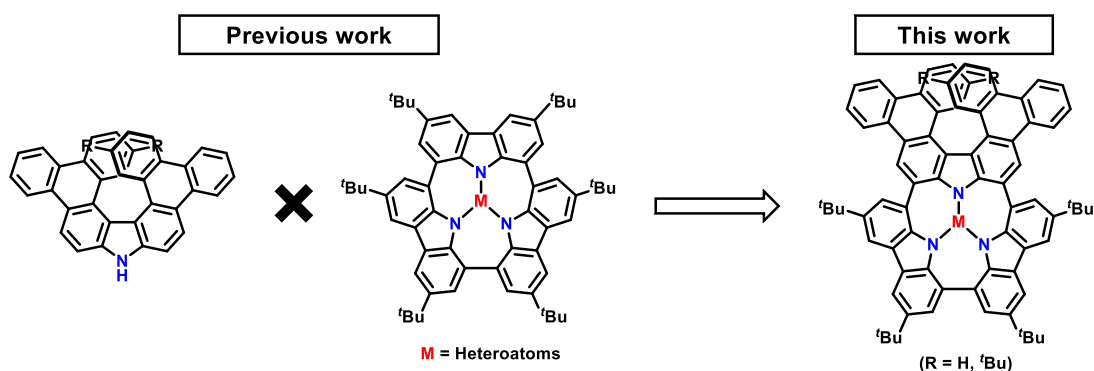
ヘテロ原子を含む環状アザヘリセンの合成

(東京科学大物質理工)○宮坂 航一・野上 純太郎・田中 健・前田 千尋
 Synthesis of Heteroatom-Containing Cyclic Azahelicenes (Department of Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo) ○Koichi Miyasaka, Juntaro Nogami, Ken Tanaka, Chihiro Maeda

Helicenes are molecules featuring a twisted structure where multiple aromatic rings are fused in the ortho position. They exhibit unique optical properties such as circularly polarized luminescence (CPL), making them promising candidates for next-generation optical materials. In particular, helicenes containing heteroatoms such as nitrogen or boron are known to exhibit diverse physical properties due to changes in their structures and electronic states. Previously, we developed a variety of CPL-active azahelicenes based on π -extended carbazoles.^{1,2} Inspired by the cyclic carbazole trimers containing heteroatoms reported by Higashibayashi et al.,³ in this study, we synthesized cyclic azahelicenes with a heteroatom inside the cavity and evaluated the chiral optical properties of the resulting compounds.

Keywords : azahelicene, circularly polarized luminescence, chirality

ヘリセンは、複数の芳香環がオルト位で縮環したねじれ構造をもつ分子であり、円偏光発光 (CPL) などの特異な光学特性を示すことから、有機 EL をはじめとする次世代光学材料への応用が期待されている。特に、窒素やホウ素などのヘテロ原子を分子内に組み込んだヘリセンは構造や電子状態の変化から多様な物性を示すことが知られている。これまでに我々は、カルバゾール骨格を π 拡張したアザヘリセンを用いてさまざまな CPL 色素を開発した^{1,2}。本研究では、東林らが報告したヘテロ原子を含む環状カルバゾール 3 量体³を参考に、新規環状アザヘリセンの合成および環内部へのヘテロ原子導入を行い、得られた化合物のキラル光学特性への影響を評価した。



- [1] C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7813–7817.
 [2] C. Maeda, T. Ema, *Chem Commun.* **2025**, *61*, 4757–4773.
 [3] K. Yamamoto, P. Pandit, S. Higashibayashi, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14011–14016.

湾曲 π 共役分子の合成を指向した新規縮環反応による窒素含有 π 共役分子の創成

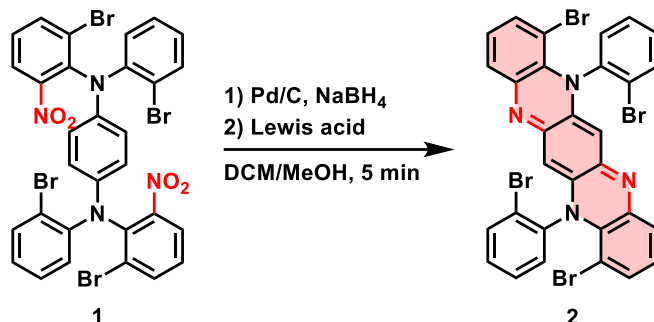
(京大院人環) ○塩野 裕人・廣戸 聡

Development of Nitrogen-Containing π -Conjugated Molecules via a Novel Ring-Fusion Reaction for the Synthesis of Curved π -Conjugated Systems (*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Yuto Shiono, Satoru Hiroto

Among nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, tetraazapentacenes are expected to have non-aromatic character in their structural frameworks, resulting in a narrow HOMO–LUMO gap. However, synthetic examples remain limited, and only one example has been reported for tetraazapentacene derivatives bearing aryl substituents at the 5,12-positions.¹⁾ In this study, we found that tetraazapentacenes can be synthesized via reductive transformation of *N*-substituted *p*-phenylenediamine derivatives. Compound **1** was first prepared, followed by reduction of the nitro groups using Pd/C and NaBH₄ in a dichloromethane/methanol solvent system. Subsequent treatment with a Lewis acid successfully afforded compound **2**. The obtained product exhibited a reddish-purple color in toluene solution and showed a maximum absorption at 554 nm. Furthermore, red emission was observed. In this presentation, we report the details of the reaction, as well as the molecular structure and physicochemical properties of the product.

Keywords : structural organic chemistry; π -conjugated molecules; heteroatoms; azapentacene

窒素元素を含む多環芳香族炭化水素のうち tetraazapentacene は構造式上で非芳香族性を示し、狭い HOMO-LUMO gap が期待できる。しかし、その合成例は少なく、特に化合物 **2** のような、5,12 位にアリール基をもつ化合物の合成例は 1 つしかない¹⁾。今回我々は、*N* 置換パラフェニレンジアミン誘導体の還元により、tetraazapentacene が合成できることを見出した。まず、化合物 **1** を合成し、Pd/C と NaBH₄ を用いジクロロメタン/メタノール溶媒中でニトロ基を還元した後、Lewis 酸で反応させることで、化合物 **2** を得ることに成功した (Scheme 1)。この生成物はトルエン溶液中で赤紫色を呈し、554 nm に極大吸収を示した。さらに、赤色発光を示すことを見出した。本発表では反応の詳細と生成物の構造、および物性について報告する。



Scheme 1. Tetraazapentacene のワンポット合成.

1) S. Roy, S. Goswami, M. Sinan, P. Ghosh and S. Goswami, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10249.

分子内電荷移動相互作用をもつジインデノクリセン誘導体の合成検討

(京大総人¹・京大院人環²) ○渡邊 敬太¹・廣戸 聡²

Synthesis of a diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene derivative with intramolecular charge transfer (¹Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, ²Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University) ○Keita Watanabe¹, Satoru Hiroto²

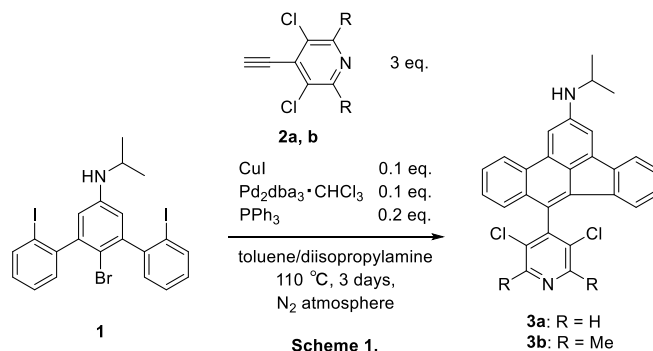
Diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene is a bowl-shaped molecule synthesized in relatively early days, and has been studied as a model molecule of fullerene. Introduction of intramolecular charge-transfer interaction (ICT) to diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene should uncover the effect of a curved structure on ICT. However, such molecules have not been reported to date. Recently, our group reported a novel synthetic method of diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene by continuous annulation of alkyne.

This time, we report the synthesis of a diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene derivative with ICT by using this method. Compound **3a** and **3b** was obtained by the palladium catalyzed coupling with alkyne (Scheme 1).

Keywords : Buckybowl, Diindeno[1,2-b:1',2'-d]chrysene, Intramolecular charge transfer

ジインデノクリセンは古くからフラーレンのモデル分子として研究されてきたボウル型分子である。ジインデノクリセンに分子内電荷移動相互作用 (ICT) を導入することで、曲面構造が ICT に与える影響の解明が期待できるが、未だその報告はない。

最近我々はアルキンの連続的縮環反応を経由したジインデノクリセンの新規合成法を開発した。今回我々は、この手法を用いて ICT を示すジインデノクリセン誘導体の合成を目指した。ハロゲン化ターフェニル **1** とアルキン **2a, b** を、ジイソプロピルアミン中パラジウム触媒を用いてカップリングさせることで化合物 **3a, b** を得ることに成功した (Scheme 1)。化合物 **3a, 3b** に対してパラジウム触媒を用いた CH/CCl カップリングを行い、ジインデノクリセン誘導体を得る反応についても検討したので報告する。



1,4-シクロヘキサジエン誘導体の合成とホモ共役特性

(東京理科大学¹) ○古山 翔太¹・山野本 健¹・遠藤 恆平¹

Synthesis and Optical Properties of 1,4-Cyclohexadiene Derivatives with Intramolecular Through-Space Interaction (¹Tokyo University of Science) ○ Shota Furuyama,¹ Ken Yamanomoto,¹ Kohei Endo¹

π -conjugated molecules based on aromatic rings have been widely studied for functional materials. In contrast, intramolecular through-space conjugated molecules are emerging, but still under-explored and available scaffolds remain limited. We previously reported that tetraaryl-substituted 1,4-cyclohexadienes exhibit visible light emission in both solution and solid states via intramolecular homoconjugation. In this study, we aimed to modulate their fluorescence properties by extending the π -system of the aryl substituents. Specifically, derivatives **b-1–6** were synthesized via the Sonogashira coupling of compound **a** with various aryl acetylenes (Fig.1). Optical measurements in chloroform solution (1.0×10^{-3} M) and the solid state revealed that these extended systems exhibited bathochromic shifts in fluorescence spectra, along with improved quantum yields compared to the parent compound (Fig.2).

Keywords : through-space interaction; dual-state emission; 1,4-cyclohexadiene

芳香環を基盤とした拡張 π 共役系分子は、機能性材料から反応開発に至るまで幅広く研究されており、その π 電子供与性や光学特性について数多くの報告がなされている。一方で、空間的な軌道の重なりによる共役を用いた「ホモ共役」性分子群が近年注目されているが、その基盤となる骨格の報告例は依然として少ない。当研究室ではこれまでに、アリール四置換型の 1,4-シクロヘキサジエン誘導体が分子内ホモ共役性を持ち、クロロホルム溶液中・固体の両状態で可視光発光を示すことを見出した。本研究では、アリール置換基の拡張による蛍光特性の制御を目的とした。

実際に、化合物 **a** を原料として用い、対応するアリールアセチレンを菌頭カップリングにより導入することで誘導体 **b** を合成した (Fig. 1)。これらの化合物について 1.0×10^{-3} M クロロホルム溶液および固体状態での光学特性調査を行ったところ、蛍光波長のレッドシフトが確認され (Fig. 2)、量子収率の向上も見られた。

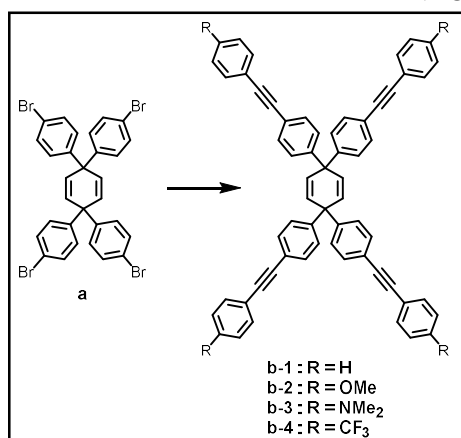


Fig.1 誘導体 **b** の合成

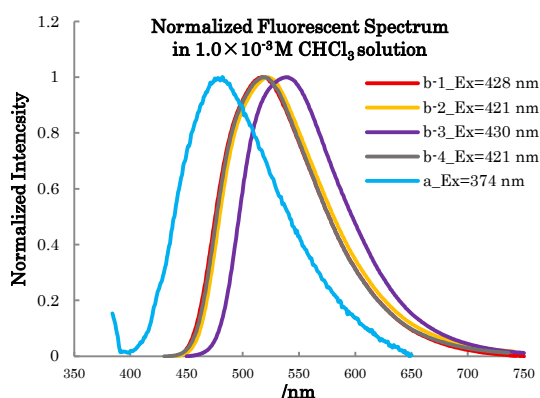


Fig.2 1.0×10^{-3} M CHCl₃ 溶液中での蛍光スペクトル

Ex= 励起波長

カルコゲン原子によるヘキサ置換トリフェニルボランの合成と立体化学

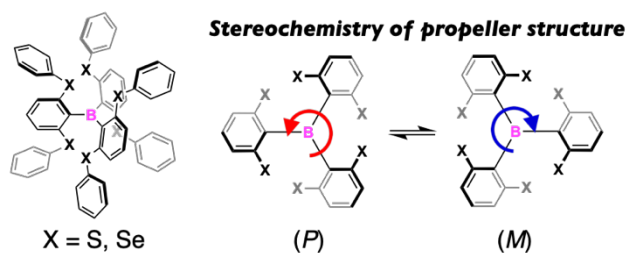
(名大 IRCCS¹・名大院理²・九大先導研³・名大 ITbM⁴) ○森 達哉¹・中野 湧登²・河崎 悠也³・友岡 克彦³・山口 茂弘^{1,2,4}

Hexa-*ortho*-Chalcogenated Triphenylboranes: Synthesis, Structures, and Stereochemistry (¹*Integrate Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University.* ²*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University.* ³*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University.* ⁴*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University.*) ○Tatsuya Mori,¹ Yuto Nakano,² Yuuya Kawasaki,³ Katsuhiko Tomooka,³ Shigehiro Yamaguchi^{1,2,4}

Triphenylborane-based π -conjugated systems generally require steric protection at the boron center by introducing substituents, such as methyl groups, onto the *ortho* positions of the phenyl groups. In recent years, introducing *o*-heteroatom-substituted phenyl groups at the boron center has been reported as novel molecular designs, providing various functionalities beyond simple enhancement of the stability. In this study, we designed and synthesized triarylboranes in which all six *ortho*-positions are substituted with chalcogen atoms such as sulfur and selenium. Steric congestion arising from the chalcogen atoms rigidifies the propeller-like conformation of the triaryl skeleton, effectively inhibiting stereoinversion and enabling optical resolution into the corresponding enantiomers. In addition, multiple chalcogen intermolecular interactions concertedly occurred to induce one-dimensional self-organization of the molecules, resulting in the formation of columnar packing in the crystalline state.

Keywords : Boron; Chalcogen; Heteroatom interaction; Stereochemistry; Chirality

ホウ素を含む π 電子系は、ホウ素中心を立体的に保護するため、一般的にメチル基などをオルト位に導入する必要がある。近年、ヘテロ原子をオルト位にもつフェニル基をホウ素上に導入することで、単なる安定性向上にとどまらず、新たな機能付与を行う分子設計が報告されている。本研究では、トリフェニルボランのフェニル環のオルト位六つすべてに硫黄やセレンを導入した分子を合成した。分子内でカルコゲン原子が密集することにより、トリアリールボラン骨格のプロペラ型配座の反転に対するエネルギー障壁が増大し、エナンチオマーの光学分割が可能となることが明らかとなった。加えて、結晶状態において、分子間でも複数のカルコゲン相互作用が協奏的に働くことで、分子が一次元方向に自己組織化し、結果としてカラム状の集積構造を形成することがわかった。本発表では、分子内および分子間における特異なカルコゲン相互作用に注目し、カルコゲン元素の種類が分子の立体反転挙動ならびにトリフェニルボラン骨格の電子構造に与える影響を議論する。



カチオン性 π 電子系の固体強発光を実現するボラートアニオンの創製

(名大院理¹・名大ITbM²・名大IRCCS³) ○大嶋 佑弥¹・村井 征史¹・山口 茂弘^{1,2,3}
 Borate Anions Enabling Intense Solid-State Emission in Cationic π -Systems (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University, ³Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University) ○Yuya Oshima,¹ Masahito Murai,¹ Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3}

Fluorescent molecules, which exhibit strong emission in dilute solutions, often suffer from self-quenching of emission under high-concentration conditions or in the solid state, where intermolecular interactions significantly reduce their emission efficiencies. This represents one of the major obstacles for developing solid-state luminescent materials and device applications under high-concentration conditions, highlighting the requirement to establish molecular design concept to overcome this limitation. In this study, we aimed to develop a novel strategy for achieving intense emission in condensed phases by introducing charge-separated structure into the dye skeleton and exploiting intermolecular interactions between ionic species. We focused on the weakly coordinating anion, $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$, and synthesized a bulkier analogue. By employing this anion as a counter anion to modulate interactions among the cationic π -conjugated skeletons, we successfully achieved solid-state emissions with high quantum yields.

Keywords: Borate anion; Fluorescence; Cationic dye; Solid; Ion pair interaction

蛍光色素の多くは、希薄溶液中では強い蛍光を示すものでも、高濃度条件や固体状態になると自己消光が生じ、発光強度を著しく損なうことが知られている。これは固体発光材料の開発や高濃度条件下でのデバイス応用を妨げる要因の一つとなっており、その克服のための分子設計指針の確立が求められている。そこで、本研究では、色素骨格に電荷をもたせ、イオン種間に働く分子間相互作用を制御することで、固体状態における強発光を実現することを目指した。具体的には、非配位性アニオンとして知られる $[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ に着目し、これをよりかさ高くしたボラートアニオンを合成した。これをカチオン性色素の対アニオンとして用い、カチオン性 π 骨格間の相互作用を阻害することで、高い量子収率での固体発光の実現に成功した。

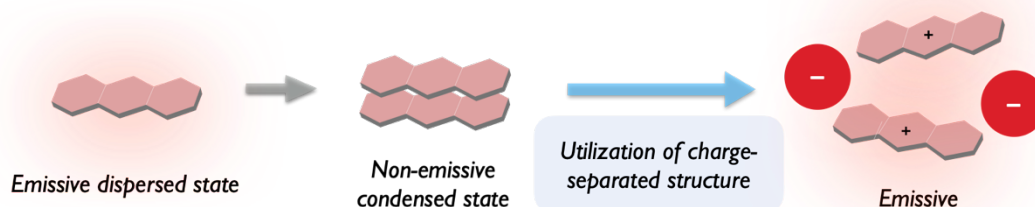


Figure 1. A design strategy to achieve intense solid-state emission by modulating intermolecular interactions of cationic fluorescent molecules.

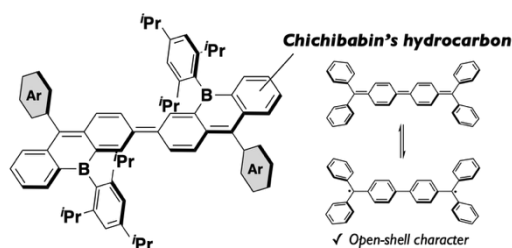
ホウ素架橋チチバビン炭化水素の合成と光物性

(名大院理¹・名大 IRCCS²・名大 ITbM³) ○佐野 嘉治¹・森 達哉²・山口 茂弘^{1,2,3}
 Synthesis and Properties of Boron-Bridged Chichibabin's Hydrocarbon (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University, ³Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University)
 ○Yoshiharu Sano,¹ Tatsuya Mori,² Shigehiro Yamaguchi^{1,2,3}

Tricoordinate boron-containing π -electron systems exhibit intriguing photophysical and redox properties due to the vacant p orbital of the boron atom. In addition, when incorporated at an appropriate position, boron can also stabilize organic π -radicals. For example, planarized trityl radicals containing a boron atom show greater stability than their boron-free counterparts.^{1,2} In this study, we introduced boron atoms into Chichibabin's hydrocarbon, which is known for its unique electronic structure arising from both closed-shell and open-shell forms. The ESR spectrum displayed a signal corresponding to a thermally excited triplet state, indicative of appreciable diradical character. The molecule exhibits absorption and emission maxima in the near-infrared region, representing a pronounced red shift compared with previously reported Chichibabin's hydrocarbon analogues. Furthermore, cyclic voltammetry revealed that all redox processes leading to the corresponding cation/dication and anion/dianion species are reversible.

Keywords : Boron; π -Electron systems; Chichibabin's hydrocarbon; Open-shell character; Photophysical properties

三配位ホウ素を含む π 電子系は、ホウ素の空の p 軌道に起因する特異な光物性および酸化還元特性を示す。さらに、適切な位置へホウ素の組み込むことで、有機 π ラジカルの安定性や発光性も向上させられる。^{1,2} 本研究では、閉殻キノイド状態と開殻ジラジカル状態の両方の寄与をもつ Chichibabin



炭化水素に着目し、この骨格への三配位ホウ素の導入が開殻性、光物性、電気化学特性に与える影響について調査した。

得られた化合物の ESR スペクトルでは、温度の上昇に伴い三重項由来のシグナル強度が上昇し、ジラジカル性をもつことが示唆された。このことは、量子化学計算からも支持された。また、本分子の吸収および発光波長は、他のチチバビン炭化水素類縁体と比べても長波長化しており、三配位ホウ素の導入による p - π^* 共役の効果が示された。さらに、CV 測定により、カチオン種およびジカチオン種、ならびにアニオン種およびジアニオン種の生成に対応する酸化還元過程がいずれも可逆であることが示された。

- 1) S. Yamaguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14336–14339.
- 2) K. J. Fujimoto, T. Yanai, S. Yamaguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201965.