

アカデミックプログラム [A講演] | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

■ 2026年3月18日(水) 13:20 ~ 15:30 | ■ E1133 (11号館 [3階] 1133)

[E1133-2pm] 口頭A講演

座長：岡本 秀毅、森 直

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[E1133-2pm-01] 水素結合性ヘキサアリアルベンゼン誘導体を用いた円二色性センシング

○北浦 太一¹、王 哲^{1,2}、森 直^{1,2} (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[E1133-2pm-02] 架橋したカルバゾールダイマーにおけるエキシマーの円偏光発光に及ぼす分子内重なり効果

○久次米 智裕¹、王 哲²、森 直² (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[E1133-2pm-03] *N*-メチル化ポルフィリンの光物性に対する溶媒および置換基効果

○岡本 歩唯未¹、鈴木 航¹、梅山 有和¹ (1. 兵庫県立大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[E1133-2pm-04] ラダー型ピレン誘導体エキシマーの円偏光発光と温度効果

○中根 晴太¹、王 哲^{1,2}、森 直^{1,2} (1. 国立大学法人大阪大学工学研究科、2. 大阪大学 環境安全研究管理センター)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[E1133-2pm-05] アクリジン部位を持つマリン縮環フェナセンの合成と二重蛍光特性

○野勢 勁斗¹、山路 稔²、岡本 秀毅¹ (1. 岡山大院環境生命自然科学、2. 群馬大院理工)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[E1133-2pm-06] スルースペース相互作用を誘起する置換基の小型化に伴う有機りん光の増強

○奥山 晃希¹、平田 修造¹ (1. 電通大)

◆ 英語

14:20 ~ 14:30

[E1133-2pm-07] アザフェナレン誘導体におけるドナー効果と酸に対する光物理学的応答性

○岡崎 美羽¹、Stephane Maisonneuve²、Clemence Allain²、Lucas Frederic²、Marine Louis¹ (1. 東京農工大学、2. パリ＝サクレー大学, ENS パリ＝サクレー, CNRS, PPSM)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[E1133-2pm-08] サンドイッチ型セレン-縮環芳香族炭化水素-セレン構造による有機りん光の増強

○宮下 凌羽¹、志村 理玖¹、林 希久也¹、平田 修造¹ (1. 電通大)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[E1133-2pm-09] キラルビス1,8-および2,3-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマーに基づく発光特性

○奥田 紗矢香¹、高島 弘¹、小野 純護²、今井 喜胤²、藤内 謙光³、山崎 祥子⁴、中田 栄司⁵ (1. 奈良女大院化学、2. 近畿大理工、3. 阪大院工、4. 奈良教育大、5. 京大エネ研)

◆日本語

14:50 ~ 15:00

[E1133-2pm-10] 1,1'-スピロジヒドロインダン骨格を持つキラルビス1,8-ナフタルイミド誘導体の円偏光発光特性

○岩瀬 由樹¹、高島 弘¹、山崎 祥子²、小野 純護³、今井 喜胤³、藤内 謙光⁴、中田 栄司⁵ (1. 奈良女大理、2. 奈良教育大、3. 近畿大理工、4. 阪大院工、5. 京大エネ研)

◆日本語

15:00 ~ 15:10

[E1133-2pm-11] テレフタルアルデヒドを基盤とする二環型スピロピランの光異性化特性

○長村 柚希¹、白石 康浩¹、平井 隆之¹ (1. 阪大)

◆日本語

15:10 ~ 15:20

[E1133-2pm-12] 近赤外発光性モリブデン錯体-テトラセン誘導体複合系での三重項増感

○藤川 琉吾¹、Percy Gonzalo Sifuentes Samanamud¹、Adrian Sauer³、Ilias Papadopoulos²、宮田 雅己²、Katja Heinze³、佐々木 陽一^{2,4,5}、君塚 信夫⁴ (1. 九大工、2. 九大院工、3. Johannes Gutenberg Univ.、4. 九大 K-NETs、5. JST ACT-X)

◆日本語

15:20 ~ 15:30

[E1133-2pm-13] 二重にアルキレン架橋されたピレン誘導体の合成、構造および光物性

○山本 創大¹、長岡 朋希²、大垣 拓也²、松井 康哲²、池田 浩²、前多 肇¹ (1. 金沢大学、2. 大阪公立大学)

水素結合性ヘキサアリールベンゼン誘導体を用いた円二色性センシング

(阪大院工¹・阪大環境安全セ²) ○北浦 太一¹・王 哲^{1,2}・森 直^{1,2}

Circular dichroism sensing using hydrogen-bonding hexaarylbenzene derivatives

(¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ²Research Center for Environmental Preservation, The University of Osaka) ○Taichi Kitaura¹・Zhe Wang^{1,2}・Tadashi Mori^{1,2}

Chiral sensing technologies that can rapidly and conveniently evaluate optical purity of natural products or synthetic drugs are desired. To date, numerous chiral probes utilizing metal coordination, covalent bond formation, supramolecular interactions, and other mechanisms have been reported.

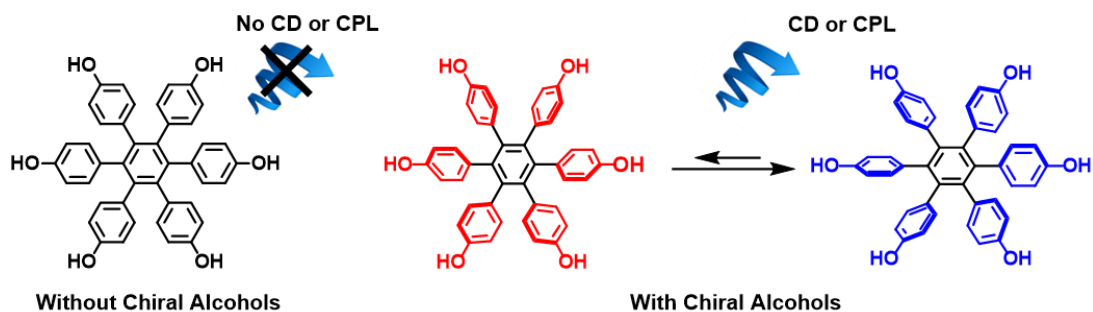
Hexaarylbenzene (HAB) derivatives were shown to exhibit unique propeller chirality with chiral substituents¹⁾.

In this study, we investigated an induced chirality of achiral HAB that possesses hydrogen bonding sites. Upon addition of chiral alcohols to the HAB, induced CD was observed in particular at the low temperatures. The effect of the chirality induction on the CPL response was also investigated.

キラル分子は、医薬品開発や不斉合成などの分野において重要であり、光学純度を迅速かつ簡便に評価可能なキラルセンシング技術が求められている。これまでに、金属配位、共有結合形成、超分子相互作用などを利用したキラルプローブが多数報告されている。

ヘキサアリールベンゼン (HAB) 誘導体は、特異なプロペラキラルティーを示し、キラル置換基を導入した HAB においては温度などの外部因子に反応して平衡がシフトし、CD および CPL を発現することが知られている¹⁾。

本研究では、水素結合部位を有するアキラルな HAB とキラル分子との相互作用を検討した。その結果、HAB にキラルアルコールを添加すると、誘起 CD が観測され、その強度は温度低下とともに増大することが明らかとなった。またキラルアルコールとの相互作用が HAB の CPL 応答に与える影響を調査した。



1) T. Kosaka, S. Iwai, Y. Inoue, T. Moriuchi, T. Mori, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 7455-7463.

架橋したカルバゾールダイマーにおけるエキシマーの円偏光発光に及ぼす分子内重なり効果

(阪大院工¹・阪大環安セ²) ○久次米 智裕¹・王 哲²・森 直²

Effect of Intramolecular Overlapped on Circularly Polarized Emission of Excimer Derived from Tethered Carbazole Dimers (¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ² Research Center for Environmental Preservation, The University of Osaka) ○Tomohiro Kujime,¹ Zhe Wang,² Tadashi Mori²

Carbazole derivatives are attractive for various organic optoelectronics. A number of molecules based on carbazole motifs that exhibit circularly polarized luminescence (CPL) have been reported. Among them, carbazolophane has been reported to exhibit excellent CPL responses¹⁾.

2,4-Di-(*N*-carbazolyl)pentane (**1**) serves as a model system for poly(vinylcarbazole), of which fluorescence properties have been extensively studied. However, optically pure chiral isomers have not been evaluated in detail.

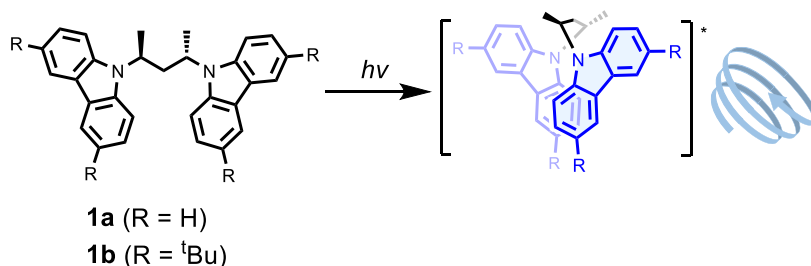
In this study, we prepared chiral **1a** and **1b** from the corresponding carbazole and optically pure diols, and investigated the substituent and temperature effect on excimer-like CPL.

Keywords : *Intramolecular Excimer, Circularly Polarized Luminescence, Temperature Dependence*

カルバゾールは、有機半導体材料をはじめとする種々の光・電子機能材料へ応用されている。また、カルバゾールを基盤とした円偏光発光 (CPL) が多数知られている。特にカルバゾロシクロファンは、優れた CPL 特性を示すことが明らかである¹⁾。

ポリビニルカルバゾールのモデル化合物である 2,4-ジ(*N*-カルバゾイル)ペンタン(**1**)は、その蛍光特性が詳細に研究されてきた。しかしながら、光学的に純粋なキラル化合物に関する検討は十分に行われていない。

本研究では、光学的に純粋なジオールからキラルな **1a**, **b** を合成し、置換基の有無や温度変化が、エキシマー様の円偏光発光に与える影響について、実験および計算科学の両面から検討した。



- 1) K. Tani, R. Imafuku, K. Miyanaga, M. E. Masaki, H. Kato, K. Hori, K. Kubono, M. Taneda, T. Harada, K. Goto, F. Tani, and T. Mori, *J. Phys. Chem. A*, **2020**, *124*, 2057.

N-メチル化ポルフィリンの光物性に対する溶媒および置換基効果

(兵庫県大院工) ○岡本 歩唯未・鈴木 航・梅山 有和

Solvent- and substituent-effects on photophysical properties of β -substituted *N*-methylporphyrins (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Ayumi Okamoto, Wataru Suzuki, Tomokazu Umeyama

N-Methylation of porphyrin macrocycles can induce structural deformation, which affects their photofunctional properties. We have reported the selective synthesis of β -bromo-*N*-methylporphyrin isomers, namely ^{21}N -PBr₄ and ^{22}N -PBr₄, bearing a brominated or non-brominated *N*-methyl pyrrole moiety, respectively. It was revealed that ^{21}N -PBr₄ showed solvent-dependent photophysical properties upon addition of a protic solvent of MeOH, whereas no solvent-dependent behavior was observed for ^{22}N -PBr₄. The β -methylation of ^{21}N -PBr₄ and ^{22}N -PBr₄, affording ^{21}N -PMe₄ and ^{22}N -PMe₄, significantly enhanced the photoluminescence intensities. Notably, ^{22}N -PMe₄ showed the much higher quantum yield compared with that of ^{21}N -PMe₄, demonstrating isomer-specific photofunctionalities.

Keywords : Porphyrin; *N*-methylation; Photoluminescence; Tautomerism; Hydrogen bonding

ポルフィリン環内部の窒素原子の *N*-メチル化は、環構造の非平面化に伴う分子認識能の発現や光物性の変調が期待できる。当研究室では、テトラフェニルポルフィリンに対する β -ブロモ化と *N*-メチル化の修飾順序の入れ替えに基づく、 β -ブロモ *N*-メチルポルフィリンの異性体 (^{21}N -PBr₄, ^{22}N -PBr₄) の選択的合成を報告している^{1,2)}。本研究では、対応する β -メチル化体 (^{21}N -PMe₄, ^{22}N -PMe₄) も新たに合成し、溶媒や外周部の置換基が光物性に与える影響を調査した (Figure 1a)。

β -ブロモ化体 ^{21}N -PBr₄, ^{22}N -PBr₄ は、ジクロロメタン中で非常に弱い発光を近赤外域に示し、 ^{22}N -PBr₄ のみプロトン性溶媒の MeOH 添加に伴う顕著な溶媒依存性が見られた (Figure 1b)。一方、 ^{21}N -PMe₄ ならびに ^{22}N -PMe₄ は、対応する β -ブロモ化体と比較して発光強度が増加した。また、 ^{22}N -PMe₄ は ^{21}N -PMe₄ よりも 10 倍以上高い発光効率を示し (Figure 1c)、発光寿命測定等より、この違いは非輻射失活の速度定数 (k_{nr}) の差に起因することが明らかとなった。

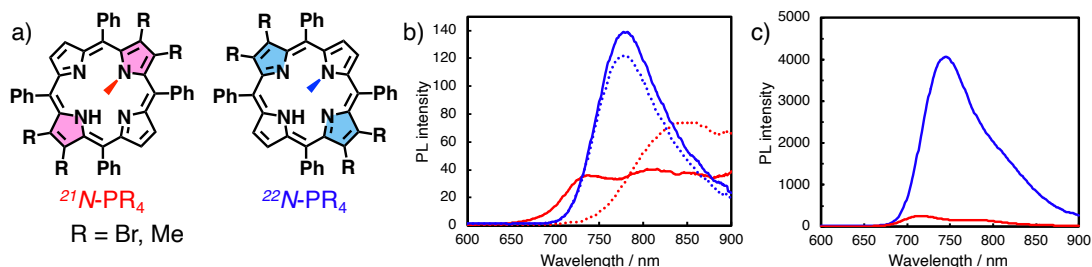


Figure 1. a) Molecular structures of ^{21}N -PR₄ and ^{22}N -PR₄. PL spectra of b) ^{21}N -PBr₄ (red) and ^{22}N -PBr₄ (blue) in CH₂Cl₂ (solid line) or CH₂Cl₂/MeOH (= 1:9 (v/v), dotted line), and c) ^{21}N -PMe₄ (red) and ^{22}N -PMe₄ (blue) in CH₂Cl₂.

1) Suzuki, W., Umeyama, T. *et al. Org. Biomol. Chem.* **2025**, *23*, 4686. 2) Suzuki, W., Okamoto, A., Umeyama, T. *et al. J. Org. Chem.* **2025**, *90*, 18244.

ラダー型ピレン誘導体エキシマーの円偏光発光と温度効果

(阪大院工¹・阪大環安セ²) ○中根 晴太¹・王 哲²・森 直²

Circularly Polarized Luminescence and Temperature Effect of Ladder-Type Pyrene Derivative Excimers

(¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ² Research Center for Environmental Preservation, The University of Osaka) ○ Hareta Nakane,¹ Zhe Wang,² Tadashi Mori²

Recently, circularly polarized luminescence (CPL) has attracted much attention. In this study, we focus on excimer luminescence of ladder-type chiral pyrene derivative (**NP**). Pyrene **NP** exhibited excimer CPL with a favorable dissymmetry (g_{lum}) factor for a small organic molecule in an order of 10^{-2} . We also investigated temperature effect on CPL response of **NP** excimer, showing negative to positive sign inversion by increasing temperature (**Figure 1**). We will discuss the details of excimer formation processes and their chiroptical response.

Keywords : Excimer Emission, Dissymmetry Factor, Temperature Effect

近年、円偏光発光(CPL)が注目されている。我々はピレンのエキシマー発光に注目し、ラダー型キラルピレン誘導体の光学特性の検討を行っている。下記 **NP** は、高濃度溶液中でエキシマー形成に伴う CPL 発光が観測され、有機小分子としては良好な 10^{-2} オーダーの非対称性因子(g_{lum} 値)を示した。エキシマー発光の外部刺激応答性に着目し、本分子の温度効果について検討したところ、低温から高温への変化に伴い CPL 符号が負から正へと反転する特異な挙動を示した(**Figure 1**)。これは構造の異なる複数のエキシマー種が存在し、温度によってその比率が変化していることに由来するものと考えている。本発表ではエキシマー形成プロセスの詳細およびそれに伴うキロプティカル特性の変化について議論する。

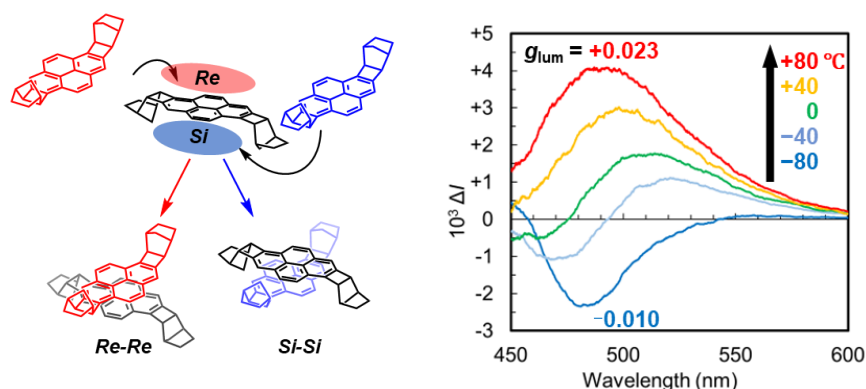


Figure 1. ラダー型ピレン誘導体 **NP** のエキシマー形成と CPL スペクトル

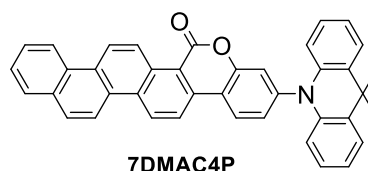
アクリジン部位を持つクマリン縮環フェナセンの合成と二重蛍光特性

(岡山大院環境生命自然科学¹・群馬大院²) ○野勢 勁斗¹・山路 稔²・岡本 秀毅¹
Synthesis and Dual Emission Property of Acridine-Incorporating Coumarin-Fused Phenacene
(¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, ²Graduated School of Science and Technology, Gunma University) ○Keito Nose,¹Minoru Yamaji,²Hideki Okamoto,¹

Phenacenes have zig-zag benzene ring array which has been recognized as one-dimensional armchair-edge graphene ribbon. Absorption and fluorescence spectra of phenacenes are little affected by increase of the number of fused benzene rings in the molecule, and fluorescence efficiency of phenacenes is low.^[1] Thus, development of a functional fluorescent molecule utilizing phenacene cores has rarely been conducted.^[2,3] Coumarins possessing nitrogen-containing heterocyclic donor units exhibit highly efficient fluorescence and unique luminescent features such as dual emission.^[4] It was reported that coumarin-fused phenacenes displayed higher fluorescence quantum yield than the corresponding parent phenacenes.^[5] In the present study, a [4]phenacene fused with coumarin, incorporating 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine functionality at the 7-position of the coumarin framework (**7DMAC4P**), was synthesized and its electronic spectra were measured in solvents of different polarity. **7DMAC4P** displayed dual fluorescence assignable to LE and CT emissive states. Based on detailed effects of temperature and excitation wavelength on the dual emission behavior, a plausible mechanism for occurrence of the dual fluorescence will be discussed.

Keywords : Coumarin; Phenacene; Dual Fluorescence

フェナセンはグラフェンのアームチェアエッジを一次元的に切り出した分子構造を持つ。フェナセン系列においては、縮環するベンゼン環数の増加に伴う蛍光スペクトルの波長変化は小さく、蛍光効率も低い^[1]。そのためフェナセンを用いる機能性蛍光分子の構築はほとんどなされてこなかった^[2,3]。含窒素ヘテロ環を持つクマリンは高い蛍光効率や二重蛍光などの特異な光物理特性を示すことが知られている^[4]。また、クマリンを縮環したフェナセンは母体フェナセンと比較して高い蛍光効率を示す^[5]。本研究では、アクリジン部位を持つクマリン縮環[4]フェナセン (**7DMAC4P**) を合成し、電子スペクトルを測定した。**7DMAC4P** は短波長および長波長領域に LE 発光と CT 発光に帰属される二重蛍光を示した。長波長の発光は CT 性に基づく顕著な正のソルバトクロミズムを示した。この二重発光特性に及ぼす温度や励起波長の効果から、**7DMAC4P** の蛍光挙動の詳細について議論する。



[1] H. Okamoto et. al., *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, 39, 147. [2] K. Nose et. al., *RSC Adv.*, **2023**, 13, 4096. [3] K. Nose et.al., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **2024**, 452, 115613. [4] B. H. Jhun et. al., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 7083. [5] M. Yamaji et. al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, 16, 555.

スルースペース相互作用を誘起する置換基の小型化に伴う有機りん光の増強

(電通大情報理工学域¹・電通大院情報理工²) ○奥山 晃希¹・平田 修造²

Compact substituent allowed through-space interaction in crystalline host for enhanced organic phosphorescence (¹*School of Informatics and Engineering, The Univ. of Electro-Commun.*, ²*Department of Engineering, The Univ. of Electro-Commun.*) ○Koki Okuyama,¹ Shuzo Hirata²

Organic phosphorescence is utilized for rapid oxygen concentration mapping. For utilization in bioimaging field, dyes that exhibit high red phosphorescence quantum yield (Φ_p) in crystalline media is required. Recently, enhancement of organic phosphorescence due to through-space interaction between phosphorescent chromophore and chalcogen atom has been reported. However, these dyes don't work in crystalline media. Here we synthesized a molecule (**2**) with methylthio substituent, different from a substituent of previously reported molecule (**1**) (Fig. 1). We report higher Φ_p in **2** than **1** in crystalline media. **2** emits phosphorescence from a single conformer, although **1** emits from multiple conformers with enhanced nonradiative decay.

Keywords : Organic Phosphorescence; Through-Space Interaction; Quantum Chemical Calculation; Chalcogen Atom; Red Emission

有機りん光は生体内の高速酸素イメージングへの応用が期待されており¹⁾、酸素バリア性の高い結晶媒体中において、高効率な赤色りん光を発する色素の開発が求められている¹⁾。近年りん光発色団とカルコゲン原子間のスルースペース相互作用による赤色有機りん光の増強が報告されたが²⁾、結晶媒体中ではりん光量子収率(Φ_p)が低下する問題がある。本研究では、結晶媒体中で Φ_p が低下しない硫黄スルースペースユニットを有する色素の合成を目的とした。報告されている分子(**1**)の置換基末端をメチル基に変換した分子(**2**)を合成した(Fig. 1)。結晶媒体において、**2** は **1** より高い Φ_p を示した。りん光減衰曲線から、**2** は発光に寄与する構造が単一であるのに対し、**1** は複数の構造の構造から発光していることが示唆された。量子化学計算から、**1** は発光に不利な複数の準安定構造の存在を確認され、これが Φ_p を低下させていることが確認された。

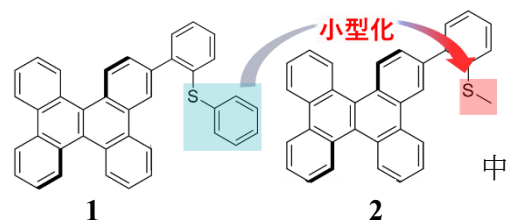


Fig. 1 **1** と **2** の構造式

- 1) R. Shimura, K. Hayashi, S. Ueda, R. Tsuru, S. Hirata, *ACS Mater.* **2025**, *7*, 2049-2055.
- 2) R. K. Mulimani, S. Ueda, R. Miyashita, R. Tsuru, K. Hayashi, R. Shimura, B. Sk, S. Matsuda, S. Hirata, *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 2502611.

Donor effect study for azaphenalene derivatives and tuning of its photophysical properties by protonation

(¹Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,²Universite Paris - Saclay, ENS Paris-Saclay, CNRS, PPSM) ○Miwa Okazaki,¹, Stephanie Maisonneuve², Clemence Allain², Lucas Frederic² Marine Louis¹

Keywords: Fluorescence; Azaphenalene; Acidochromism; Donor-Acceptor-Donor system; Organic Photochemistry

Development of highly efficient organic luminophores is one of the main focus of researchers in photochemistry field, to realize long-lived OLEDs. TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) is a type of fluorescence which has the potential to achieve this goal. To get TADF emission, traditional molecules are designed to show inverted singlet-triplet energy gaps, efficient Reverse Intersystem Crossing (RISC) via small positive singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}). In 2020, Heptazine, seven-nitrogen substituted phenalene, was reported to exhibit inverted energy gap, $\Delta E_{ST} < 0$ ¹. However, azaphenalene emission is usually weak because of small oscillator-strength², and there is a need for further investigation of its derivatives.

In this research, we synthesized three penta-azaphenalene derivatives by attaching different donors to penta-azaphenalene core and investigated their photophysical properties (Fig.1). R represents substituents: carbazole, diphenylamine, and phenothiazine. The electron-donor moieties were introduced by a Buchwald-Hartwig reaction. The best yield was 22%, and the substituent was diphenylamine substituents. Also, singlet-triplet energy gap and oscillator strength were calculated for each compound. Moreover, reversible absorbance changes by addition of acid were observed (Fig.2). Acidic condition led to a bathochromic shift of the emission spectra, with a red color fluorescence obtained in diphenylamine-donor derivative.

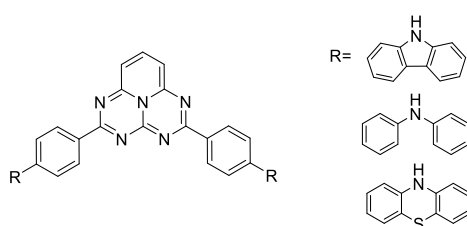


Fig.1 Azaphenalene derivatives



Fig.2 color change of diphenylamine-donor derivative by addition of TFA

- 1) Aizawa, *Nature. Rev.* **2022**, 609, 502. 2) R. Okumura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 64, 63, e202409670.

サンドイッチ型セレン-縮環芳香族炭化水素-セレン構造による有機りん光の増強

(電通大院情報理工¹⁾) ○宮下 凌羽¹・志村 理玖¹・林 希久也¹・平田 修造¹
 Organic Phosphorescence Enhancement of a Fused Aromatic Hydrocarbon Sandwiched between Two Selenium Atoms (¹*Department of Engineering Science, The Univ. of Electro-Commun.*) ○Ryo Miyashita,¹ Riku Shimura,¹ Kikuya Hayashi,¹ Shuzo Hirata¹

Organic phosphorescence enhancement due to through-space interaction between a Se atom and a π chromophore has been reported¹⁾. In this study, a π molecule with two intramolecular through-space interactions between dibenzo[*g,p*]chrysene and two Se atoms (**2**) were synthesized. Compared with a molecule with one through-space interaction (**1**), **2** exhibited a higher quantum yield of red phosphorescence. Although the through-space interactions between the Se atom and the π chromophore were confirmed in both **1** and **2**, the enhanced phosphorescence of **2** compared with **1** is due to increased cooperativity of multiple in-plane transition dipole moment.

Keywords : Organic Phosphorescence; Through-Space Interaction; Quantum Chemical Calculation; Transition Dipole; Red Emission

セレン原子とりん光発色団間の分子内スルースペース相互作用による赤色有機りん光の増強が報告されている¹⁾。複数のセレン原子が同一の炭素原子に対して複数のスルースペース相互作用を導入すれば、赤色有機りん光が更に増強されるかもしれない。本研究では、赤色りん光発色団である dibenzo[*g,p*]chrysene (DBC) の π 平面を垂直に挟むように2つのセレン原子を導入した構造(**2**)を合成した(図1)。セレン原子が1つ導入された既存の構造(**1**)と比較すると、非晶ホスト媒体中において、**2**は**1**と同等のりん光寿命の赤色りん光を示しながら、より高いりん光量子収率を示した。量子化学計算による考察から、**2**においてもセレン原子とDBC間に2つのスルースペース相互作用が確認されたが、その寄与だけでは**1**に対する**2**のりん光増強要因を説明できなかった。りん光に寄与する他の増強因子の解析から、**1**では発色団内においてりん光速度定数に関与する複数の遷移双極子モーメントが相殺されりん光が増強しにくい。一方で、**2**ではそれらが協働し合うことで(図1青矢印)、りん光がさらに増強されていくことが確認された。

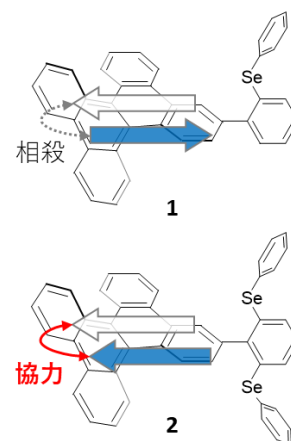


図1 **1**(上)と**2**(下)の化学構造と遷移双極子の協力性

1) R. K. Mulimani, S. Ueda, R. Miyashita, R. Tsuru, K. Hayashi, R. Shimura, B. Sk, S. Matsuda, S. Hirata, *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 2502611.

キラルビス 1,8-および 2,3-ナフタルイミド誘導体の分子内エキシマーに基づく発光特性

(奈良女大院化学¹・近畿大理工²・阪大院工³・奈良教育大⁴・京大エネ研⁵) ○奥田 紗矢香¹・高島 弘¹・小野 純護²・今井 喜胤²・藤内 謙光³・山崎 祥子⁴・中田 栄司⁵

Luminescence Properties Based on Intramolecular Excimers of Chiral 1,8- and 2,3-Naphthalimide Derivatives (¹Graduate School of Chemistry, Nara Women's University, ²Kindai University, ³The University of Osaka, ⁴Nara University of Education, ⁵Kyoto University) ○Sayaka Okuda¹, Hiroshi Takashima¹, Jyungo Ono², Yoshitane Imai², Norimitsu Tohnai³, Shoko Yamazaki⁴, Eiji Nakata⁵

Organic fluorescent dye molecules emitting CPL have attracted significant attention due to their photophysical behavior and are currently the subject of active research. In our laboratory, we synthesized *D*, *L*-LyMebNI, a chiral bis-1,8-naphthalimide derivative, and successfully extracted CPL originating from intramolecular excimer fluorescence. However, the obtained g_{lum} value was only 1.6×10^{-3} for the *L* enantiomer, which was not sufficiently high¹⁾. Therefore, aiming to develop compounds exhibiting higher g_{lum} values, we synthesized *D*, *L*-LyMeb-2,3-NI, which changes the substitution position of *D*, *L*-LyMebNI, *D*, *L*-LyMebNDI and *L*-LyMeb-2,3-AI which alters the π plane, as shown in **Fig. 1**. We also investigated their luminescence properties based on intramolecular excimer fluorescence.

Keywords : Optical Properties; Fluorescence; Naphthalimide; Circularly polarized luminescence; Excimer

CPL を発する有機蛍光色素分子は、その光物理学的挙動により大きな注目を集めており、現在活発な研究が行われている。当研究室では、キラルビス 1,8-ナフタルイミド誘導体である *D*, *L*-LyMebNI を合成し、分子内エキシマー蛍光由来の CPL を取り出すことに成功した。しかし、得られた g_{lum} 値は、*L* 体で 1.6×10^{-3} と、十分に高くなかった¹⁾。そこで、より高い g_{lum} 値を示す化合物の開発を目的とし、**Fig.1** に示す、*D*, *L*-LyMebNI の置換位置を変化させた *D*, *L*-LyMeb-2,3-NI や、 π 平面を変化させた *D*, *L*-LyMebNDI、*D*, *L*-LyMeb2,3-NI の π 平面を拡張した *L*-LyMeb-2,3-AI を合成した。また、それらの分子内エキシマー蛍光に基づく発光特性を調べたので報告する。

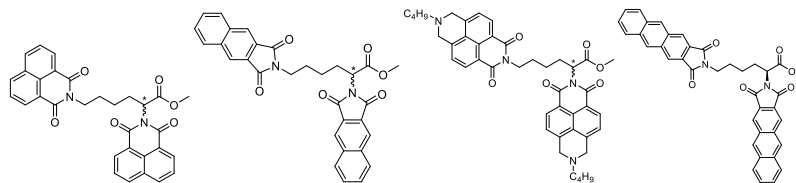


Fig.1 From left to right: the structures of *D*, *L*-LyMebNI, *D*, *L*-LyMeb-2,3-NI, *D*, *L*-LyMebNDI, and *L*-LyMeb-2,3-AI.

1) S. Eguchi, M. Naoe, A. Kageyama, Y. Imai, N. Tohnai, S. Yamazaki, E. Nakata, H. Takashima, *Org.Biomol.Chem.*, **2024**, *22*, 4318-4325.

1,1'-スピロジヒドロインダン骨格を持つキラルビス 1,8-ナフタルイミド誘導体の円偏光発光特性

(奈良女大理¹・奈良教育大²・近畿大理工³・阪大院工⁴・京大エネ研⁵) ○岩瀬 由樹¹・高島 弘¹・山崎 祥子²・小野 純護³・今井 喜胤³・藤内 謙光⁴・中田 栄司⁵

Circularly Polarized Luminescence Properties of Chiral Bis-1,8-Naphthalimide Derivatives with a 1,1'-Spiro-dihydroindane Skeleton (¹Nara Women's University, ²Nara University of Education, ³Kindai University, ⁴The University of Osaka, ³Kyoto University) ○Yuki Iwase¹, Hiroshi Takashima¹, Shoko Yamazaki², Jyungo Ono³, Yoshitane Imai³, Norimitsu Tohnai⁴, Eiji Nakata⁵

Organic chiral fluorescent dye molecules exhibiting circularly polarized luminescence (CPL) are anticipated for application in optical information processing. In our previous study, we synthesized the lysine-spacer-linked 1,8-naphthalimide dimer **D, L-LybNI (Chart 1)** and observed CPL originating from intramolecular excimer fluorescence. In acetonitrile, the $|g_{lum}|$ values were 1.9×10^{-3} (*D*) and 1.6×10^{-3} (*L*).

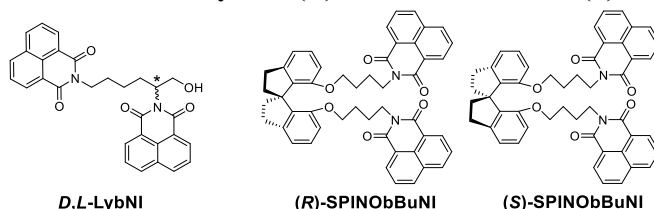
In this study, we synthesized (*R*)-**SPINObBuNI** and (*S*)-**SPINObBuNI (Chart 1)** using the more rigid axially chiral compounds (*R*)- and (*S*)-SPINOL as spacers and evaluated their optical properties. CPL originating from intramolecular excimer fluorescence was also observed in these molecules. In 1,4-dioxane, the $|g_{lum}|$ values were 1.8×10^{-3} (*R*) and 2.6×10^{-3} (*S*), showing a slight improvement compared to previous studies.

Keywords : Fluorescence; Naphthalimide; 1,1'-spirodihydroindane; Circularly Polarized Luminescence; Excimer

円偏光発光(CPL)を示す有機キラル蛍光色素分子は、光情報プロセッシングへの応用が期待されている。我々は先行研究において、リシンをスペーサーとした 1,8-ナフタルイミド二量体 **D,L-LybNI (Chart 1)** を合成し、分子内エキシマー蛍光由来の CPL を観測した¹⁾。そのアセトニトリル中での $|g_{lum}|$ 値は 1.9×10^{-3} (*D*), 1.6×10^{-3} (*L*) であった。

本研究では、より剛直な軸不斉化合物である (*R*)-および (*S*)-SPINOL をスペーサーに用いた (*R*)-**SPINObBuNI** および (*S*)-**SPINObBuNI (Chart 1)** を合成し、それらの光学特性を評価した。その結果、分子内エキシマー蛍光に由来する CPL が観測され、1,4-dioxane 中で $|g_{lum}|$ 値は 1.8×10^{-3} (*R*), 2.6×10^{-3} (*S*) となり、先行研究と比較してわずかな向上が確認された。

Chart 1. Structures of D, L-LybNI, (R)-SPINObBuNI and (S)-SPINObBuNI



1) S. Eguchi, M. Naoe, A. Kageyama, Y. Imai, N. Tohnai, S. Yamazaki, E. Nakata, H. Takashima, *Org. Biomol. Chem.*, **22**, 4318-4325 (2024).

テレフタルアルデヒドを基盤とする二環型スピロピランの光異性化特性

(阪大院基礎工) ○長村 柚希・白石 康浩・平井 隆之

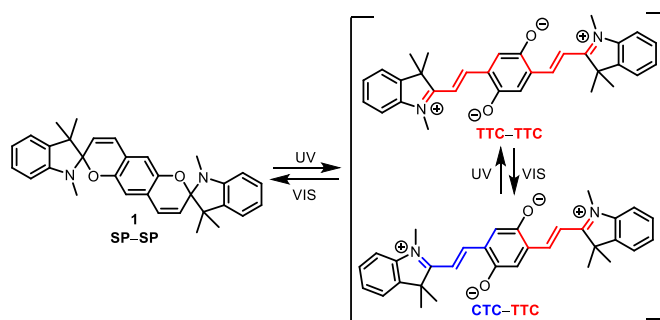
Photoisomerization properties of a terephthalaldehyde-based bicyclic spiropyran

(Graduate School of Engineering Science, The University of Osaka) ○Yuzuki Nagamura, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai

We synthesized a bicyclic spiropyran (**1**) with a terephthalaldehyde as an acceptor unit and studied its photoisomerization behaviors in solutions. The dye has a both-spirocycles-closed spirocyclic structure (SP-SP). UV irradiation of the solution at room temperature produces both-spirocycles-opened TTC-TTC species with *trans-trans-cis* (TTC) configuration. Visible light irradiation of this solution leads to a reversion to the SP-SP species and a formation of CTC-TTC species with one spirocycle having a *cis-trans-cis* (CTC) configuration.

Keywords : spiropyran; photoisomerization; bicyclic

テレフタルアルデヒドをアクセプターユニットとする二環型スピロピラン (**1**) を合成し、溶液中における光異性化挙動を調べた。本分子は、Scheme 1 のように、両側のスピロ環を閉環した SP-SP 構造をもち、可視域 ($\lambda > 400$ nm) にはほとんど吸収を示さない (Figure 1a)。この溶液に室温下で紫外光 (300 nm) を照射すると、504 nm を極大とする吸収が出現した (b)。¹H NMR 測定より、この種は両側のスピロ環を開環した構造をもつことが分かった。TD-DFT 計算により、この種は両側の開環体が *trans-trans-cis* (TTC) 配置をもつ TTC-TTC 種であることが分かった。一方、この溶液に可視光 (510 nm) を照射すると、吸収が減少するとともに、484 nm と 603 nm を極大とする吸収が出現した (c)。この種は、片側の開環体が *cis-trans-cis* (CTC) 配置をもつ CTC-TTC 種であることが分かった。したがって、本分子は、光化学的に二種類の開環種を生成する特殊な異性化挙動を示すことが分かった。



Scheme 1. Photoisomerization of **1**.

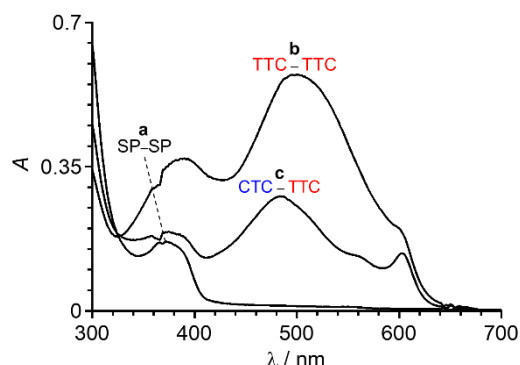


Figure 1. Absorption spectra of **1** in DMSO at 25 °C measured (a) in the dark, (b) after 300 nm irradiation, and (c) after 510 nm irradiation of solution (b).

近赤外発光性モリブデン錯体-テトラセン誘導体複合系での 三重項増感

(九大工¹・九大院工²・Johannes Gutenberg Univ.³・九大 K-NETs⁴・JST ACT-X⁵)
 ○藤川琉吾¹・Percy Gonzalo Sifuentes Samanamud²・Adrian Sauer³・宮田 雅己²・Katja Heinze³・佐々木 陽一^{2,4,5}・君塚 信夫⁴ Triplet sensitization in a near-infrared emissive molybdenum complex-tetracene derivative hybrids in the solid-state (¹Sch. Eng. Kyushu Univ., ²Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ³JGU, ⁴K-NETs, Kyushu Univ., ⁵JST ACT-X) ○Ryugo Fujikawa¹, Percy Gonzalo Sifuentes Samanamud², Adrian Sauer³, Masaki Miyata², Katja Heinze³, Yoichi Sasaki^{2,4,5}, Nobuo Kimizuka⁴

Singlet fission (SF) is a multiple exciton generation process that multiplies one singlet exciton into two triplet excitons. This mechanism has attracted considerable interest for its potential to improve the efficiency of photovoltaic devices and light-emitting diodes. To achieve sensitization efficiency over 100%, it is essential to achieve efficient triplet energy transfer to acceptor materials while suppressing singlet energy transfer before SF. Recently, we introduced molybdenum complexes that exhibit spin-flip transitions—where a single d-electron undergoes spin inversion during the transition—as acceptors and realized triplet-selective energy transfer from tetracene dimers in solution. In this work, we focused on hybrids of SF chromophores and a molybdenum complex and evaluated the triplet sensitization process in the solid state.

Keywords : Triplet sensitization; Molybdenum complex; Spin-flip transition

シングレットフィッション (SF) は、一つの一重項励起子から二つの三重項励起子を生成する多重励起子生成プロセスであり、太陽電池デバイスや発光ダイオードの効率向上に資する戦略として関心が寄せられている。この SF における増感効率向上のためには、SF と競合する一重項エネルギー移動を抑制しつつアクセプターへの高効率の三重項エネルギー移動を達成する必要がある。近年我々は d 電子の 1 つがスピン反転するスピントリプル遷移を示すモリブデン錯体と SF 色素の組み合わせにおいて、溶液系における三重項選択的なエネルギー移動を確認した。しかし実用上重要な固体系におけるエネルギー移動の詳細はまだ明らかとなっていない。そこで本研究では、SF 色素である Rubrene と、近赤外発光モリブデン錯体 Mo1 を複合化した固体系に焦点を当て、三重項増感過程を評価した。

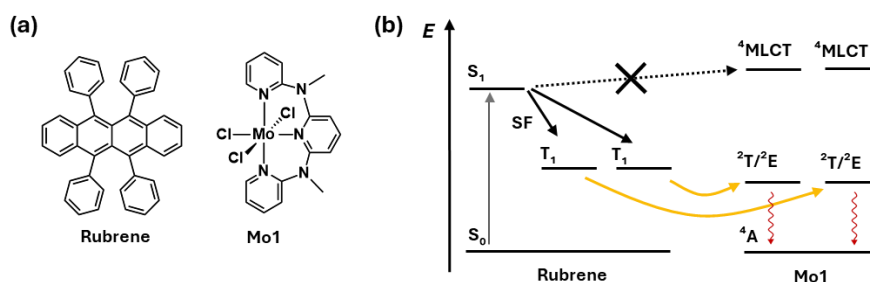


Fig.1 (a) Chemical structures of Rubrene and Mo1 and (b) a schematic diagram of triplet sensitization via SF.

- 1) M. B. Smith et al., *Chem. Rev.*, **2010**, *11*, 6891–6936.
- 2) W. R. Kitzmann et al., *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 39, 15797–15808.

二重にアルキレン架橋されたピレン誘導体の合成、構造および光物性

(金沢大院自然科学¹・阪公大院工²) ○山本創大¹・長岡朋希²・大垣拓也²・松井康哲²・池田 浩²・前多 肇¹

Synthesis, Structures and Photophysical Properties of Doubly Alkylene-Strapped Pyrenes (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○ Sohta Yamamoto,¹ Tomoki Nagaoka², Takuya Ogaki², Yasunori Matsui², Hiroshi Ikeda², Hajime Maeda¹

Compounds **(1,6)Py-Cap** and **(4,9)Py-Cap** were synthesized, and their fluorescence spectra were measured in CH₂Cl₂ at 1.0×10^{-5} M. The wavelengths of the fluorescence emission maxima increased in the order of **(4,9)Py-Cap7** < **(4,9)Py-Cap8** < **(1,6)Py-Cap9** < **(1,6)Py-Cap8** < **(1,6)Py-Cap11** < **(1,6)Py-Cap10** < **(1,6)Py-Cap12**, and the fluorescence intensities of the 1,6-strapped compounds were higher than those of the 4,9-strapped compounds (Figure 1). In the solid state, the compounds exhibited blue fluorescence at 400–420 nm independent on the substitution position, suggesting that encapsulation with the alkylene chains effectively suppresses aggregation. Compound **(1,6)Py-Cap11** exhibited the highest fluorescence quantum yield of 0.57. Furthermore, X-ray crystallographic analyses indicated that π - π stacking is sufficiently suppressed in the solid state.

Keywords : pyrene, fluorescence, aggregation, π - π interaction, encapsulation

ピレンは青色発光材料としての応用が期待される一方、固体状態や高濃度溶液中において π - π 相互作用による蛍光強度の減少とレッドシフトが生じる。本研究では、ピレンの 1,6 位または 4,9 位をアルキレン鎖で架橋し、ピレン間の相互作用の抑制を目指した。

化合物**(1,6)Py-Cap** と **(4,9)Py-Cap** を合成し、蛍光スペクトルを CH₂Cl₂ 中 1.0×10^{-5} M で測定した。蛍光極大波長は**(4,9)Py-Cap7** < **(4,9)Py-Cap8** < **(1,6)Py-Cap9** < **(1,6)Py-Cap8** < **(1,6)Py-Cap11** < **(1,6)Py-Cap10** < **(1,6)Py-Cap12** の順で長くなり、蛍光強度は 1,6 位架橋のほうが 4,9 位架橋よりも大きかった (Figure 1)。固体状態では、置換位置に依らず 400–420 nm の青色蛍光を示し、アルキレン鎖による架橋が効果的に凝集を抑制していることが示唆された。蛍光量子収率では**(1,6)Py-Cap11** が 0.57 と最も高い値を示した。X 線結晶構造解析の結果、各化合物は固体状態でも十分に π - π スタッキングが抑制されていることを確認した。

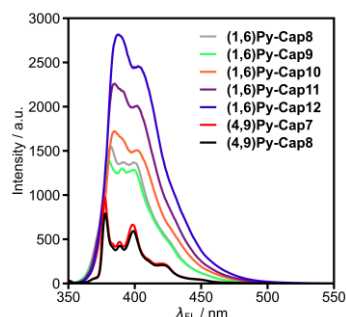
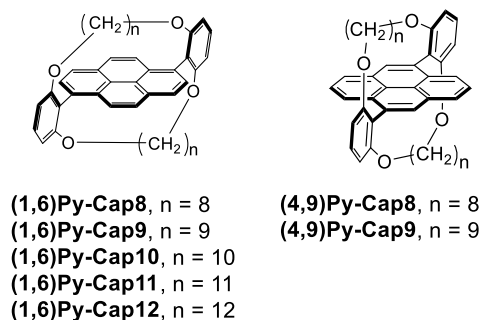


Figure 1. Fluorescence spectra of **(1,6)Py-Cap8–12** and **(4,9)Py-Cap7–8**, 1.0×10^{-5} M in CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.