

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26日(水) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2303(第4学舎 2号館 [3階] 2303)

[[F]2303-1pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：西井 祐二、武藤 慶

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2303-1pm-01]

アミノアライン中間体を利用した多置換アミノナフタレン合成における置換基効果

○岡田 友花¹、川田 真由¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2303-1pm-02]

ベンゾシクロブテノール類のC-C切断を経たアライン発生による新しい複素環形成法の発見

○星 幸崇¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2303-1pm-03]

イソベンゾフランの逐次的な環化付加反応による非対称イプチセンの合成

○大堀 美優¹、湯浅 遼太¹、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2303-1pm-04]

逐次アライン反応を用いた多置換トリプチセンのモジュラー合成法の開発

○沼田 向陽¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2303-1pm-05]

四官能性フルオレンからビトリフェニレン誘導体の合成と性質

○松下 地遥¹、加藤 真一郎¹、北村 千寿¹ (1. 滋賀県立大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2303-1pm-06]

骨格再構築を目指した多環芳香族炭化水素の電解酸化開裂反応の開発

○坂本 涼祐¹、武藤 慶²、山口 潤一郎¹ (1. 早稲田大学、2. 名古屋大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2303-1pm-07]

電解合成手法を用いたビス(ビアリアル)アルケンの脱水素カップリングによるジベンゾクリセンおよびそのヘテロ芳香族類似体の合成

○先崎 啓太¹、鄭 樹基²、信田 尚毅²、跡部 真人²、寺田 眞浩¹、金 鉄男¹ (1. 東北大学、2. 横浜国立大学)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2303-1pm-08]

テトラアルキニルアセンの[2+2+2]付加環化反応による π 拡張型ピラシレンの合成○山田 健士郎¹、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2303-1pm-09]

キノジメタンの固相中での発生を活用したポリアセンの合成

○野田 京花¹、長谷川 諒¹、山岡 隆太郎、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2303-1pm-10]

カルボランスルフィド触媒を用いた環状メタフェニレン化合物の多重ハロゲン化反応

○杉本 幸汰朗¹、西井 祐二^{1,2}、平野 康次^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪大学 OTRI)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2303-1pm-11]

カルボランスルフィド触媒を用いた[5]ヘリセンの塩素化/環化反応によるデカクロロベンゾペリレンの選択的合成

○坂本 洋佑¹、西井 祐二^{1,2}、平野 康次^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪大学 OTRI)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2303-1pm-12]

アジド基とアジドメチル基を有するベンザイン活性種の発生と変換

○パク ソヒ¹、田口 純平¹、木村 洸太¹、細谷 孝充¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2303-1pm-13]

3-トリアゼニルアライン前駆体のC-Hホウ素化に基づく多置換芳香族の合成

○田村 真梨奈¹、田口 純平¹、奥山 拓海¹、細谷 孝充¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2303-1pm-14]

脱プロトン型3-ハロアライン発生法を活用した逐次アライン発生

○西田 茅也人¹、隅田 有人¹、大住 実保¹、田口 純平¹、細谷 孝充¹ (1. 東京科学大 総合研究院, 生材研)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2303-1pm-15]

ベンズヨードキソールへのアライン挿入による7員環ジアリールヨードニウム塩の合成

○上岡 駿吾¹、諸橋 駿矢¹、金本 和也¹、吉戒 直彦¹ (1. 東北大)

アミノアライン中間体を利用した多置換アミノナフタレン合成における置換基効果

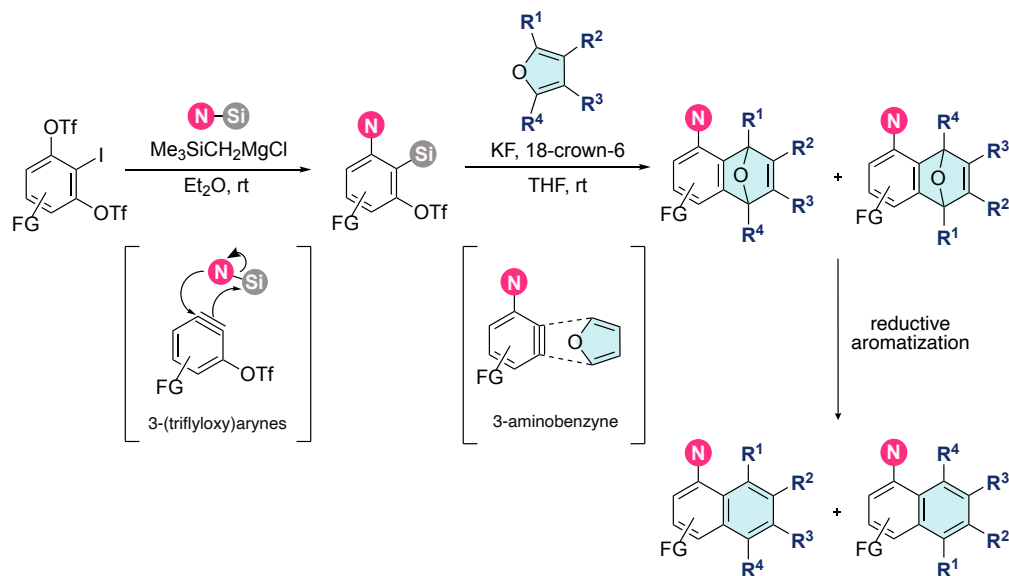
(東理大院先進工) ○岡田 友花・川田 真由・吉田 優

Substituent Effects in the Synthesis of Multisubstituted Aminonaphthalenes through Amionoaryne Intermediates (*Tokyo University of Science*) ○Tomoka Okada, Mayu Kawada, Suguru Yoshida

Aminonaphthalenes are key compounds for significant applications, such as fluorescent labeling. We recently achieved the selective synthesis of various aminonaphthalenes via the Diels–Alder reaction of 3-aminoarynes with furans. Herein, we found that reactions of 3-aminoarynes with unsymmetric dienes afforded cycloadducts, where unusual selectivity was observed.

Keywords : Amino group; Arynes; Substituent effects; Selectivity; Fluorescence

アミノナフタレン類は、蛍光標識剤をはじめとした様々な分野において重要な化合物である。しかし、ナフタレン環の部位選択的官能基化は位置選択性などの制御が困難であり、導入できる置換基が限られていることから、多置換アミノナフタレンを簡便合成する手法が望まれている。昨年度の本年会において我々は、アミノアライン前駆体¹⁾とジエン類の Diels–Alder 反応を経て、様々な非対称フランを用いて幅広いアミノナフタレン類を簡便合成できることを報告した²⁾。今回我々は、本合成法における基質一般性を精査したところ、特異な選択性が発現することを明らかにした。さらに、合成したアミノナフタレン類の蛍光特性について調べ、置換基の位置や種類の違いによって蛍光波長が変化することを明らかにできた。



1) S. Yoshida, Y. Nakamura, K. Uchida, Y. Hazama, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2016**, 18, 6212.

2) 岡田友花, 川田真由, 吉田優, 日本化学会第 104 春季年会(2024), E1141-2pm-08

ベンゾシクロブテノール類の C-C 切断を経たアライン発生による新しい複素環形成法の発見

(東理大先進工) ○星幸崇・吉田優

Discovery of a new method for forming a heterocycle triggered by aryne generation via C-C cleavage of benzocyclobutenols (*Tokyo University of Science*) ○Yukitaka Hoshi, Suguru Yoshida

Recently, we found that benzocyclobutenols with various functional groups can be synthesized by the treatment of benzocyclobutenones with nucleophiles prepared using turbo-Grignard reagents.

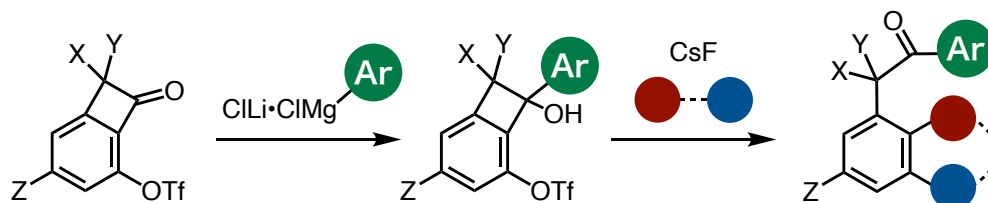
Herein, we report an efficient method for the formation of a benzofuran skeleton by treating benzocyclobutenols and pentafluoriodobenzene with cesium fluoride via aryne intermediates.

Keywords : Arynes; Benzofuran; Iodine; Turbo Grignard reagent; Benzocyclobutenols

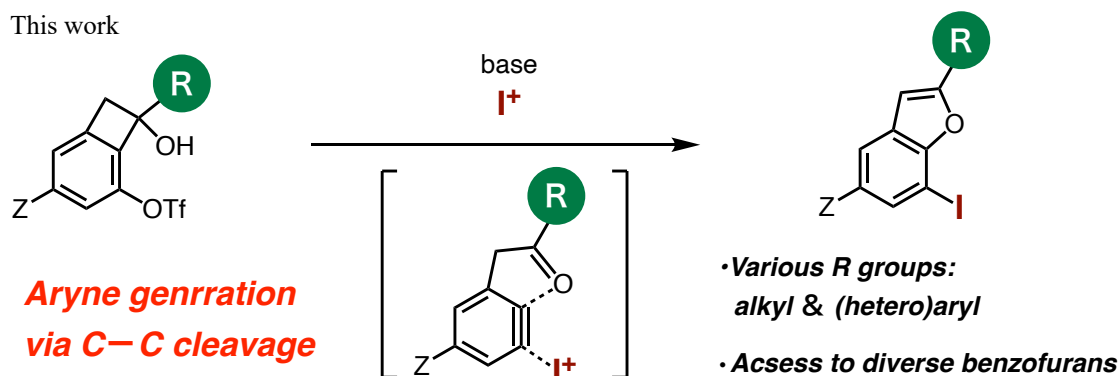
最近私たちは、アライン前駆体であるベンゾシクロブテノンに対して、ターボ Grignard 試薬を用いて調製した求核剤を作用させることで多様な官能基を有するベンゾシクロブテノールが合成できることを明らかにした。このアルコールに対して塩基を作用させると、炭素-炭素切断と続くアラインの発生によって多置換 α -アリールケトン類の合成に成功した。

今回、このアルコールからアラインを発生させた際に、分子内環化反応と芳香族化を経てベンゾフラン骨格が形成されることを発見した。さらに、求電子剤としてペンタフルオロヨードベンゼンを加えることで 7 位にヨード基を有するベンゾフランを合成することも明らかにした。ヨード基は多彩な置換基へと変換できることから、置換基の密集したベンゾフラン骨格へと誘導できると期待される。

Previous work



This work



イソベンゾフランの逐次的な環化付加反応による非対称イプチセンの合成

(関西学院大院理工) ○大堀 美優・鄭 善牙・羽村 季之

Synthesis of unsymmetrical iptycenes via sequential cycloadditions of isobenzofuran
(Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

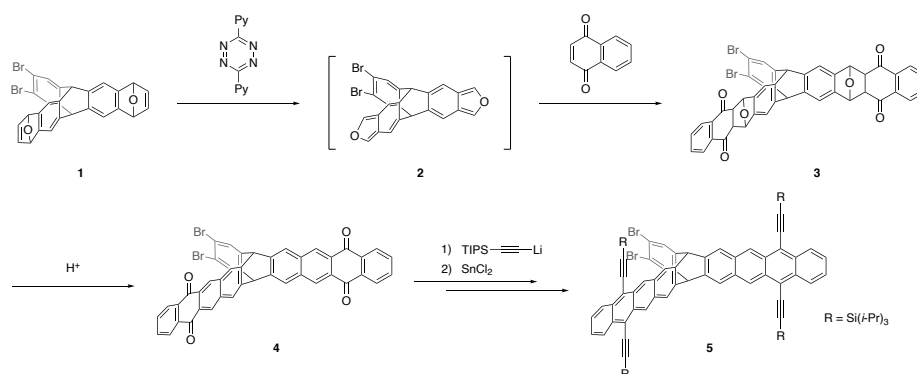
○Miyu Ohori, Sunna Jung, Toshiyuki Hamura

Iptycene has a unique structure, where a benzene ring is fused to the bicyclooctatriene skeleton in three directions, and it exhibits a characteristic physical property and function through the spatial electronic interaction between each chromophore. We now report a synthesis of unsymmetrical iptycenes by sequential cycloadditions of a propeller-shaped isobenzofuran. Thus, upon treating of tetracenequinone **4**, prepared by cycloaddition of isobenzofuran dimer **2** and naphthoquinone, and subsequent acid-prompted aromatization, nucleophilic addition with lithium acetylide occurred to give the multiple addition product, which was reductively aromatized, affording bis-tetracene **5**. The thus obtained product **5** was further converted to unsymmetrical iptycenes by various transformations of the dibromide moiety in **5**.

Keywords: *Iptycene; pi-conjugated molecule; propeller-shaped isobenzofuran; cycloaddition*

イプチセンは、[2,2,2]ビシクロオクタントリエン骨格にベンゼン環が三方向に縮環したユニークな構造を有し、各ユニット間での空間的な電子相互作用による物性や機能の発現が期待される。今回、プロペラ状構造を有するイソベンゾフランの逐次的な環化付加反応を利用して、縮環様式の異なる非対称型イプチセンの合成を行ったので、報告する。

すなわち、出発物質 **1** より発生させたイソベンゾフランダイマー**2** とナフトキノンとの環化付加反応と酸性での脱水・芳香族化によって得られるテトラセンキノン**4** に対して、リチウムアセチドの求核付加と生じるアルコールの還元的芳香族化を行うことによって、ビス-テトラセン**5** を合成した。次に、**5** の2つの臭素原子を足掛かりとした各種変換反応により、種々の非対称型イプチセン誘導体を合成することができた。



逐次アライン反応を用いた多置換トリプチセンのモジュラー合成法の開発

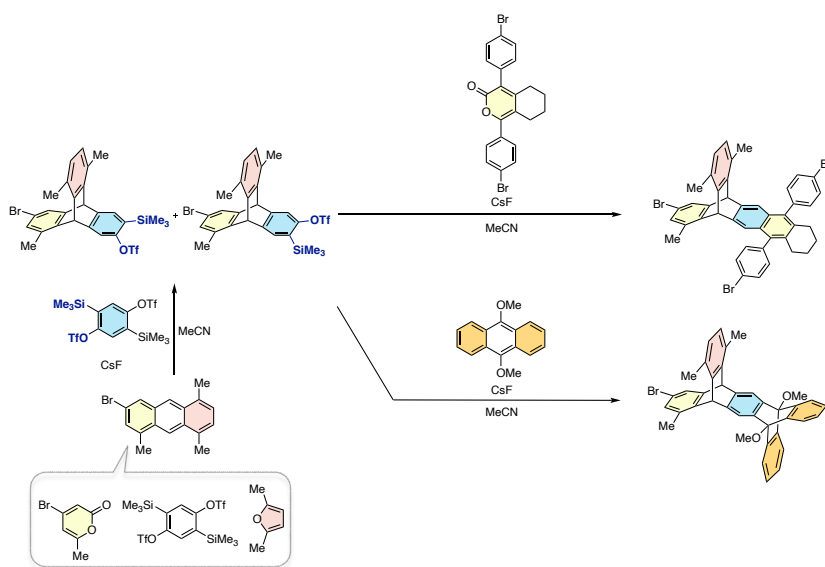
(東理大院先進工) ○沼田 向陽・吉田 優

Facile Synthesis of Diverse Triptycenes via Three Times Aryne Reactions of Dienes (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Koyo Numata, Suguru Yoshida

Triptycenes are frequently found as polymers and organic materials. Synthetic methods for diverse highly functionalized triptycenes are still limited. Herein, we report a facile synthetic method for diverse triptycenes via three times aryne reactions of dienes.

Keywords : Triptycene; Aryne; Diels–Alder reaction; Pyrone; Diene

トリプチセンは有機材料や高分子化学において重要な化合物群であるが、複数の置換基を持つトリプチセンの合成法は未だ限定的である。昨年度の本年会で我々は、2箇所のアライン発生部位を持った前駆体と、ピロンをはじめとするジエンとの2回の Diels–Alder 反応を利用することで、多置換アントラセンを合成し、続くアラインとの反応を経ることで、3つのベンゼン環に異なる置換基がついたトリプチセンを合成できることを報告した。今回私たちは、アライン発生部位を持たせたトリプチセンに対して、様々な基質を反応させることで、 π 共役系をさらに拡張したトリプチセンの合成に成功した。具体的には、アントラセンに対して、アライン発生部位を2つ有するものを反応させることで、アライン発生部位を持ったトリプチセンの合成に成功した。さらに、このトリプチセンに対して、アントラセンやピロンを反応させ、 π 拡張やペンチプチセンの合成を実現できることを明らかにした。



1) K. Numata, S. Tabata, A. Kobayashi, S. Yoshida *New. J. Chem.* **2023**, *in press*.

四官能性フルオレンからビトリフェニレン誘導体の合成と性質

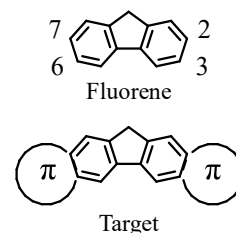
(滋賀県大院工) ○松下地遥・加藤真一郎・北村千寿

Synthesis and Properties of Bi(triphenylene) Derivative from Four-Functional Fluorene
(Graduate School of Engineering, Shiga Prefecture University) ○Chiharu Matsushita, Shin-ichiro Kato, Chitoshi Kitamura

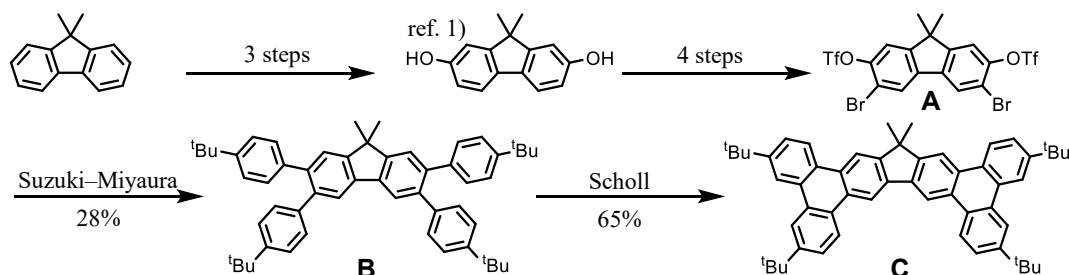
In order to get π -expanded fluorene derivatives, we developed a new method using four-functional fluorene **A**, with bromo and triflate groups at the 2-,3-,6-, and 7-positions. **A** was synthesized in four steps from the corresponding 2,7-dihydroxy fluorene. By utilizing the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of **A** with boronic acid, we could obtain tetra aryl-substituted **B**. Furthermore, **C** was synthesized by Scholl reaction. The absorption and fluorescence spectra of **B** and **C** showed significantly different waveforms, and the fluorescence quantum yield Φ of **C** was relatively large. Cyclic voltammograms of **B** and **C** exhibited a reversible first oxidation wave, and the oxidation potential of **C** decreased.

Keywords: Fluorene; Polyaromatic hydrocarbon; Cross-coupling reaction; Physical properties

フルオレン誘導体は高発光能や良好な電荷移動度を示し、誘導体化により物性を容易に制御できることから、感光体や光機能性材料として重要な位置を占めている。フルオレンの2,7位にブロモ基等の置換基を導入し、カップリング反応等により誘導体を合成した例は多く報告されているが、芳香環の縮環により π 系拡大させた分子の報告は少ない。



本研究では、フルオレンの2,3,6,7位の4ヶ所にブロモ基やトリフラート基の官能基をもつ新規な誘導体の四官能性フルオレン **A** を用いる誘導体合成を行なった。**A** は文献既知のジヒドロキシ体¹⁾から4段階の反応で合成した。**A** とボロン酸との鈴木—宮浦クロスカップリング反応を利用することで、四置換アリール体 **B** を得ることができた。さらに Scholl 反応により共役系を拡張させた **C** の合成に成功した。**B** と **C** について溶液中での吸収・蛍光スペクトルを測定すると、大きく異なる波形が得られ、蛍光量子収率 Φ は比較的大きな値を示した。**B** と **C** のサイクリックボルタンメトリ—測定の結果、可逆な第一酸化波が観測され、**B** の閉環により酸化電位は低下した。**B** で見られなかった可逆な第二酸化波が **C** では観測された。



1) J. Wu, W. Liu, L. Liang, Y. Gan, S. Xia, X. Gou, X. Sun, *Tetrahedron Lett.*, **2020**, 61, 151917.

骨格再構築を目指した多環芳香族炭化水素の電解酸化開裂反応の開発

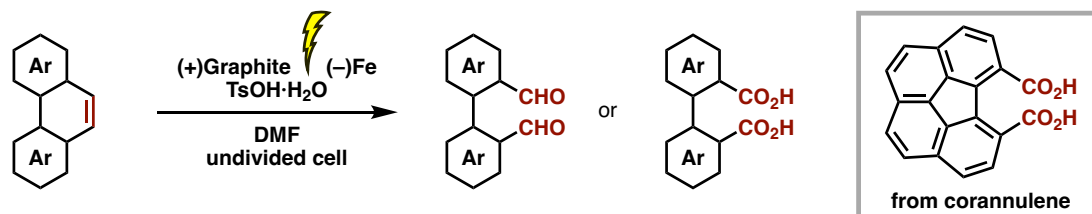
(早大院先進理工¹・名大 WPI-ITbM²) ○坂本 涼祐¹・武藤 慶²・山口 潤一郎¹
 Electrooxidative Cleavage of PAHs toward Structural Remodeling (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Ryosuke Sakamoto,¹ Kei Muto,² Junichiro Yamaguchi¹

We have developed an electrooxidative cleavage reaction of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), enabling selective cleavage of C=C double bonds in phenanthrenes with a high K-region selectivity. While the yields were modest, the method was extended to other PAHs, such as corannulene, to produce the corresponding aromatic dialdehydes or dicarboxylic acids. Furthermore, we demonstrated that the obtained aromatic dialdehydes or dicarboxylic acids can be transformed into a variety of PAHs with diverse fused ring structures, offering a new approach for structural remodeling of PAHs.

Keywords : *Electrochemical reaction; Oxidative cleavage; Aromatic hydrocarbons; Dearomatization; Structure Remodeling*

多環芳香族炭化水素(PAHs)は機能性有機材料などに応用される分子群である。PAHの合成は主にボトムアップ型の手法が用いられ、多工程を要する場合が多い。入手容易な PAHs の特定の炭素炭素二重(C=C)結合を酸化開裂させ、得られた中間体を官能基変換することで新奇 PAHs の骨格再構築型の合成法となると考えた。既存の PAHs の C=C 結合の酸化開裂は、オゾンや高原子価の金属酸化物など強力な酸化剤を用いるため、過剰酸化の抑制や位置選択性の制御が課題となっている。

一方、電解反応は電流値や電氣量を調整することで、緻密な反応制御が可能な手法である。現状、PAHs の電解酸化開裂反応は無置換フェナントレン 1 例しか報告例がない^[1]。今回我々は、DMF 中グラファイト陽極/鉄陰極と TsOH・H₂O を用いて定電流条件下フェナントレンを処理したところ、K 領域選択的に酸化開裂が進行し、芳香族ジアルデヒドを得ることに成功した。本反応は、低収率ではあるがコラニユレンなど他の PAHs にも適用可能で、対応する芳香族ジアルデヒドもしくは芳香族ジカルボン酸が得られた。さらに、生成物のジアルデヒド、もしくはジカルボン酸を変換することで多様な縮環構造を有する PAHs への展開が可能であることを示した。



[1] Comninellis, C. *et al. J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 1265–1270.

電解合成手法を用いたビスビアリアルケンの脱水素カップリングによるジベンゾクリセンおよびそのヘテロ芳香族類似体の合成

(東北大院理¹・横国大院工²) ○先崎 啓太¹・鄭 樹基²・信田 尚毅²・跡部 真人²・寺田 眞浩¹・金 鉄男¹

Electrochemical Dehydrogenative Coupling of Bis(biaryl)alkenes to Access Dibenzochrysene and Its Heteroaromatic Analogues (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*, ²*Graduate School of Engineering, Yokohama National University*) ○Keita Senzaki¹, Su-Gi Chong², Naoki Shida², Mahito Atobe², Masahiro Terada¹, Tienan Jin¹

Dibenzo[*g,p*]chrysene (DBC) is an attractive class of polycyclic aromatic hydrocarbons with unique twisted large π -surface structure and has been widely utilized as a useful π -building block in various electronic materials. In this context, a variety of synthetic methods including oxidative cyclization and transition-metal-catalyzed annulation have been developed to access structurally diverse DBCs. For example, we previously reported that the selective oxidation of the alkene moiety of 9-(biphenyl-2-ylmethylene)-9*H*-fluorene using excess amounts oxidant leads to the efficient synthesis of DBCs.¹ In this study, we have succeeded in developing a new electrochemical dehydrogenative aryl/alkene coupling of bis(biaryl)alkene **1** for the construction of DBC (**2**) via selective oxidation of the alkene moiety (Scheme 1). Notably, this method was successfully extended to the synthesis of various heteroaromatic DBC analogues fused with benzothiophene or thiophene, which have been scarcely reported so far.

The electrochemical cyclization of bis(biphenyl)alkene in a mixture of 1,2-dichloroethane and HFIP solvents was subjected to 5 mA current at a graphite electrode for 4 h at room temperature with 10 mol% of ⁿBu₄NI additive and ⁿBu₄NPF₆ electrolyte, affording the desired DBC product in 67% yield. Furthermore, the reactivity and substituent effect of various bis(biaryl)alkenes fused with benzothiophene and thiophene should be discussed.

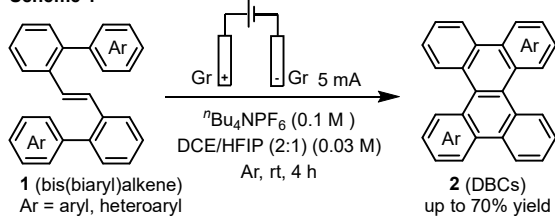
Keywords : electrochemical reaction, bis(biaryl)alkene, dehydrogenative coupling, dibenzo[*g,p*]chrysene

ジベンゾ[*g,p*]クリセン(DBC)は1つの興味深い多環芳香族炭化水素として、その特異なねじれた大きな π 平面構造から、様々な有機光電子材料の有用な π 骨格として注目されている。これまで酸化的環化反応や遷移金属触媒を用いた環化反応などの多様な DBC 構築法が報告されている。例えば、我々は、9-(biphenyl-2-ylmethylene)-9*H*-fluorene に適切な一電子酸化剤を用いると、アルケン部位に選択的な酸化が起こり、DBC が合成できることを報告した¹。今回我々は、環境にやさしい有機電解合成手法を用いると、bis(biaryl)alkene のアルケン部位に選択的なアノード酸化反応が起こり、aryl/alkene 脱水素化カップリング反応により、DBC 骨格が一挙に構築できることを見出した(Scheme 1)。

bis(biphenyl)alkene を 1,2-ジクロロエタン/HFIP 混合溶媒中、触媒量の ⁿBu₄NI および ⁿBu₄NPF₆ 電解質を用いて、グラファイト電極により 5 mA の電流を室温で4時間流すと、目的物 DBC が 67%収率で得られた。さらに、本方法はベンゾチオフェンやチオフェンなどが縮環したヘテロ芳香族 DBC 類似体合成への展開も可能であることを明らかにした。

1) X. Zhang, Z. Xu, W. Si, K. Oniwa, M. Bao, Y. Yamamoto, T. Jin, *Nat Commun*, **2017**, 8, 15073.

Scheme 1



テトラアルキニルアセンの[2+2+2]付加環化反応による π 拡張型ピラシレンの合成

(関西学院大学) ○山田 健士郎¹・羽村 季之¹

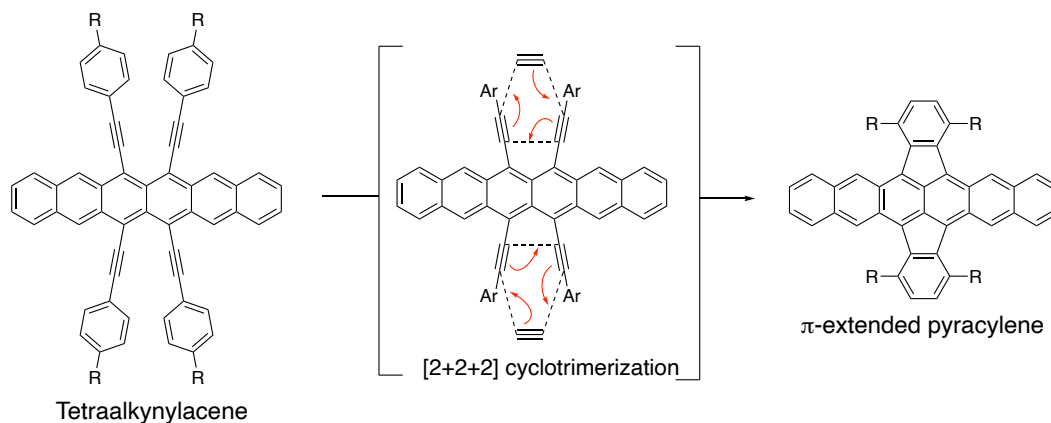
Synthesis of π -extended pyracylene via [2+2+2] cyclotrimerization of tetraalkynylacene
(¹*Department of Applied Chemistry for Environment, Kwansei Gakuin University*)

○Kenshiro, Yamada,¹ Toshiyuki Hamura¹

Polyacene, in which a benzene ring is fused in a linear fashion, has a unique π -conjugated structure and it shows superior physical properties and functions as the number of fused benzene rings are increased. In this context, we previously developed a synthetic access to high-ordered polyacenes with multiple alkynyl groups. Herein we will report a synthesis of π -extended pyracylene via [2+2+2] cyclotrimerization of tetraalkynylacene.

Keywords: *Pyracylene; Anti-Aromaticity; Polyacene; [2+2+2] cyclotrimerization*

ポリアセンはベンゼン環が直鎖状に縮環したユニークな π 共役構造を有し、縮環数の増大に伴う物性・機能の向上が期待される。先に我々は、ポリアセン骨格のペリ位に、複数のアルキニル基が導入された高次アセンの合成法を開発している¹。今回、これらの密集した π 電子系官能基を利用した骨格変換・官能基化について検討した。その結果、テトラアルキニルアセンの[2+2+2]付加環化反応を利用して、 π 拡張型ピラシレンを合成することができたので、報告する。



- 1) K. Kitamura, R. Kudo, H. Sugiyama, H. Uekusa, T. Hamura, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 14988–14991.

キノジメタンの固相中での発生を活用したポリアセンの合成

(関西学院大院理工) ○野田京花・長谷川諒・山岡隆太郎・羽村季之

Solid-state generation of quinodimethane and its cycloaddition into polyacene derivatives
(Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

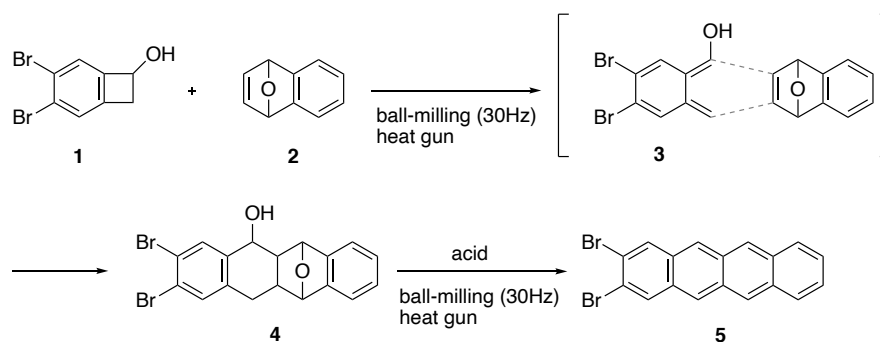
○Kyoka Noda, Ryo Hasegawa, Ryutaro Yamaoka, Toshiyuki Hamura

We previously reported an efficient synthetic method of substituted tetracenes via [4+2] cycloaddition of quinodimethane and epoxynaphthalene. Based on this method, we developed an efficient synthetic route to polyacenes by generation of quinodimethane in the solid state. Thus, upon mixing of dibromobenzocyclobutenol **1** and epoxynaphthalene **2** in the ball-mill in the solid state, the generated quinodimethane **3** underwent [4+2] cycloaddition to give cycloadduct **4**. Subsequent acid-promoted dehydrative aromatization occurred smoothly by mixing **4** with acid in the ball-mill, affording the dibromotetracene **5** in good yield.

Keywords: *Quinodimethane; epoxynaphthalene; solid-state reaction; cycloaddition; polyacene*

先に我々は、キノジメタンとエポキシナフタレンとの[4+2]環化付加反応を利用したポリアセンの新規合成法を報告している¹⁾。今回、この反応のさらなる応用・展開を検討した結果、キノジメタンの固相中での発生を利用してポリアセンを効率良く合成することができた。

下に、その一例を示した。すなわち、ジブロモベンゾシクロブテノール **1** とエポキシナフタレン **2** の混合物をボールミルを用いて加熱条件で粉碎・混合したところ、キノジメタン **3** の発生とともに環化付加反応が進行した。次に、得られる環化付加体 **4** に酸を作用させて固相中でボールミルを用いて反応させたところ、脱水・芳香族化によってジブロモテトラセン **5** を収率良く与えた。



1) 山岡隆太郎, 羽村季之, 第 103 回日本化学会春季年会, K702-1vn-02.

カルボランスルフィド触媒を用いた環状メタフェニレン化合物の多重ハロゲン化反応

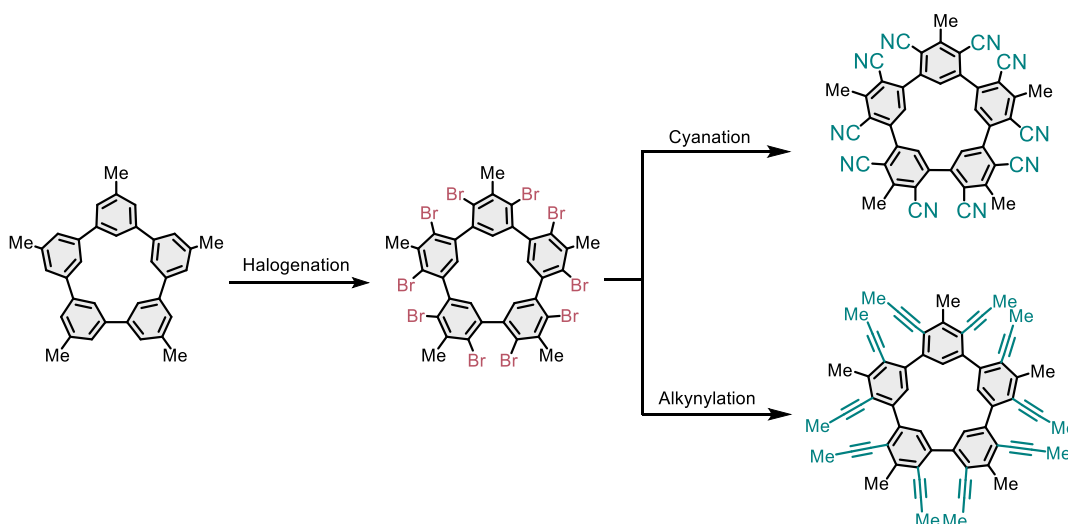
(阪大院工¹・阪大OTRI²) ○杉本 幸汰朗¹・西井 祐二^{1,2}・平野 康次^{1,2}

Carborane-sulfide-catalyzed multiple halogenation of cyclic meta-phenylene derivatives
(¹Graduate School of Engineering, and ²Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University) ○Kohtaro Sugimoto, Yuji Nishii, Koji Hirano

Haloarenes have been an important class of chemicals in modern organic chemistry field because the halide functionality offers numerous possible transformations. Our group previously developed a series of carborane sulfide organocatalysts, which exhibit improved reactivity and selectivity in aromatic electrophilic halogenation. These catalyst were effective for the multiple halogenation of polycyclic aromatic compounds. We herein report the halogenation of cyclo-*m*-phenylene (CMP) derivatives. The halogenated CMP were subjected to the catalytic cyanation and alkynylation conditions, and the subsequent transformation into fused ring compounds was examined.

Keywords: Halogenation; Nanocarbon; Carborane

芳香族ハロゲン化合物は、多様な化学結合に変換できることから、有機化学分野で重要なビルディングブロックとして用いられている。当研究室では、芳香族化合物のハロゲン化反応に高い活性を示す、カルボランスルフィド触媒を新たに開発しており、多環芳香族化合物の多重ハロゲン化反応に有効となることを明らかにした¹。本研究では、シクロメタフェニレンの多重ハロゲン化反応を検討したところ、デカブロモ化生成物が高収率で得られることを明らかにし、続くカップリング反応により、シアノ基やアルキニル基を導入できることを見出した。これらカップリング生成物の、縮環分子への変換反応についても検討したため、合わせて発表する。



1) C. N. Kona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, *10*, 402.

カルボランスルフィド触媒を用いた[5]ヘリセンの塩素化/環化反応によるデカクロロベンゾペリレンの選択的合成

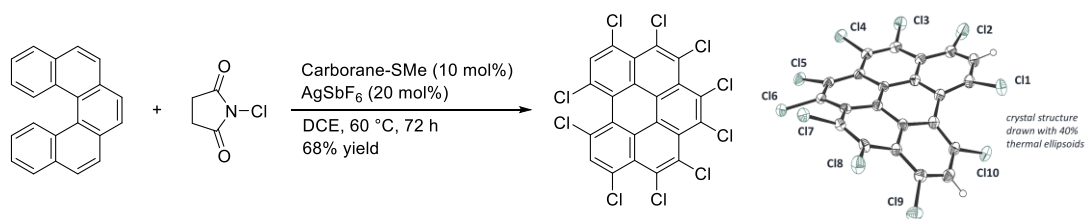
(阪大工学部¹・阪大院工²) ○坂本 洋佑¹・西井 祐二²・平野 康次²

Controlled synthesis of decachloro-benzoperylene by carborane-sulfide-catalyzed chlorination and cyclization of [5]helicene (¹*School of Engineering and* ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Yosuke Sakamoto¹, Yuji Nishii², Koji Hirano²

Helicene is a series of polycyclic (hetero)aromatic molecules with helical structure. The corresponding π -extended helicenes, which have additional fused-ring scaffolds along the periphery of helicenes, have recently attracted significant attention as building blocks for chiral nanographene. Our group previously developed a carborane sulfide catalyst and demonstrated its high activity in the halogenation of aromatic compounds.¹ In this study, we examined the synthesis of new polyaromatic compounds through multiple halogenation of [5]helicene derivatives. Under reaction conditions adopting *N*-chlorosuccinimide (NCS) as the halogenating reagent, 1,2,3,4,5,7,8,10,11,12-decachloro benzo[*ghi*]perylene was obtained in high yield through the successive chlorination and annulation at the inner 1 and 14 positions. We also examined the derivatization of the obtained chloroarene via deprotonation.

Keywords : *Halogenation; Carborane; Helicene; Benzoperylene*

ヘリセンはらせん構造を持つ多環芳香族分子であり、不斉炭素なしにキラリティーを示す。またヘリセンの外周方向に芳香環を伸ばした π 拡張ヘリセンは、キラルナノグラフェンとして近年注目を集めている。当研究室では、芳香族化合物のハロゲン化反応に高い活性を示すカルボランスルフィド触媒を開発しており、本研究では、ヘリセン誘導体の多重ハロゲン化を経由した π 拡張分子の合成を検討した。[5]ヘリセンに対して、触媒の共存下で *N*-クロロスукシンイミドを作用させると、1,14 位の架橋反応を伴って、デカクロロベンゾペリレンを効率的に合成できることを明らかとした。得られたクロロ化生成物について、脱プロトン化を経由した官能基化を検討したので、合わせて発表する。



1) C. N. Kona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, *10*, 402.

アジド基とアジドメチル基を有するベンザイン活性種の発生と変換

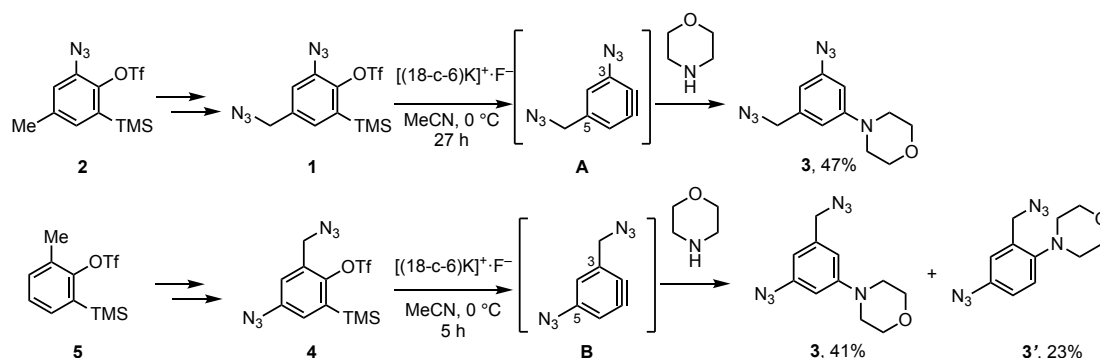
(東京科学大 IIR 生材研) ○パク ソヒ・田口 純平・木村 洸太・細谷 孝充
Generation and transformations of benzyne bearing azido and azidomethyl groups
(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo)

○Seohee Park, Jumpei Taguchi, Kota Kimura, Takamitsu Hosoya

3-Azido-5-(azidomethyl)phenyl group is a useful unit for photoaffinity probes. In this study, we developed a novel method for preparing diazido derivatives via generation and transformations of aryne species bearing azido and azidomethyl groups. 3-Azido-5-(azidomethyl)benzyne (**A**) was generated from the corresponding *o*-silylaryl triflate **1**, which reacted with morpholine to afford adduct **3** in a regioselective manner. A similar reaction using aryne precursor **4**, which is the regioisomer of **1**, afforded a mixture of adduct **3** and its regioisomer **3'** via aryne **B**.

Keywords : Aryne, Azide, Cycloaddition, Click reaction, Photoaffinity labeling

光親和性標識法は、生物活性分子の標的タンパク質の同定を可能とすることから、創薬研究における有用な手法である。我々の研究グループでは、これまで生物活性分子に 3-アジド-5-(アジドメチル)フェニル基を導入した「ジアジドプローブ」を用いた独自の光親和性標識法による標的タンパク質同定に取り組んできた¹。今回、ジアジドプローブの新規簡便合成法として、アジド基とアジドメチル基で置換されたアラインの発生とその変換を検討した。3-アジド-5-(アジドメチル)ベンザイン前駆体 **1** は、以前我々が開発した 3-アジドアラインの変換法²を発展させ、3-アジドアラインの *o*-シリルアリールトリフラート型前駆体 **2** の 5 位メチル基をプロモ化した後、アジド化することで合成した。アライン前駆体 **1** に対し、モルホリン存在下でフッ化カリウム-18-クラウン-6 エーテル錯体を作用させたところ、アライン **A** の発生を経てアミン付加体 **3** が選択的に 47% で得られた。また、アライン **A** の位置異性体であるアライン **B** を経る変換についても、対応する前駆体 **4** を 3-メチルアライン前駆体 **5** から合成し、検討した。その結果、同様の条件に付すことで、付加体 **3** を 41%、その位置異性体 **3'** を 23% で与えた。



- 1) 丹羽 節, 喜井 勲, 細谷孝充, 実験医学増刊, **2024**, 42, 205.
- 2) J. Taguchi, K. Kimura, K. Igawa, K. Tomooka, T. Hosoya, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 94.

3-トリアゼニルアライン前駆体の C-H ホウ素化に基づく 多置換芳香族の合成

(東京科学大 IIR 生材研) ○田村 真梨奈・田口 純平・奥山 拓海・細谷 孝充

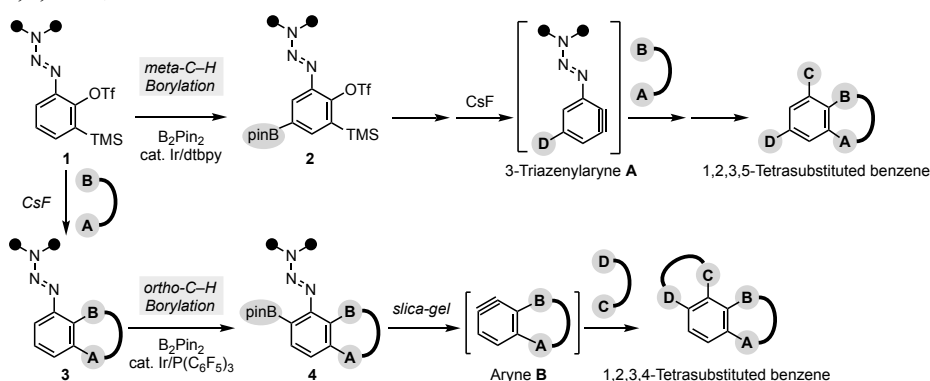
Synthesis of multisubstituted aromatics based on C-H borylation of 3-triazenylaryne precursor
(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo)

○Marina Tamura, Jumpei Taguchi, Takumi Okuyama, Takamitsu Hosoya

We recently reported that 3-triazenylaryne serves as a useful synthetic intermediate for multisubstituted aromatics via the reaction with arynophiles and subsequent transformation of the triazenyl group. To broaden the range of synthesizable aromatic compounds based on this approach, a combination of regioselective C-H borylation reactions was examined. As the result, 1,2,3,5-tetrasubstituted benzene was synthesized via *meta*-C-H borylation of 3-triazenylbenzyne precursor using Ir/dtbpy catalyst, followed by sequential transformations of the boryl group, aryne moiety, and the triazenyl group. 1,2,3,4-Tetrasubstituted benzene was also obtained via the cycloaddition of 3-triazenylbenzyne, followed by *ortho*-C-H borylation using Ir/P(C₆F₅)₃ catalyst, and subsequent aryne generation using acidic silica-gel.

Keywords : Aryne; Triazene; Cycloaddition; Multisubstituted aromatic compound; Benzyne

複数の官能基を有するプラットフォーム分子に対する逐次多成分集積は、生物活性分子や有機材料として重要な多置換芳香族化合物の合成法として有用である。最近我々は、3-トリアゼニルアライン前駆体をプラットフォーム分子として用いる逐次変換を報告した¹。今回、本手法とトリアゼニル基の *meta* 位、または *ortho* 位選択的な C-H ホウ素化反応を組み合わせることによる多様な四置換ベンゼン類の合成に取り組んだ。その結果、3-トリアゼニルアライン前駆体 **1** の Ir/dtbpy 触媒系での反応により *meta* 位ホウ素化体 **2** を得た後に、ボリル基の変換と 3-トリアゼニルアライン **A** を経る変換、トリアゼニル基の変換を逐次的に行うことで 1,2,3,5-四置換ベンゼンを合成できることを見出した。また、3-トリアゼニルアラインとアライノフィルとの環化付加体 **3** の Ir/P(C₆F₅)₃ 触媒系での反応により得られた *ortho* 位 C-H ホウ素化体 **4** は、酸性シリカゲルで処理することによりアライン **B** を生じ²、アライノフィルとの反応により 1,2,3,4-四置換ベンゼンを与えた。



1) J. Taguchi, T. Okuyama, S. Tomita, T. Niwa, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2023**, 25, 7030. 2) M. Ito, H. Yamazaki, A. Ito, R. Oda, M. Komiya, K. Higuchi, S. Sugiyama, *Eur. J. Org. Chem* **2023**, 26, e202300458.

脱プロトン型 3-ハロアライン発生法を活用した逐次アライン発生

(東京科学大 IIR 生材研) ○西田 茅也人・隅田 有人・大住 実保・田口 純平・細谷 孝充
Sequential aryne generation based on dehydrogenative aryne generation method using 3-haloaryne precursor (*LBB, IIR, Institute of Science Tokyo*)

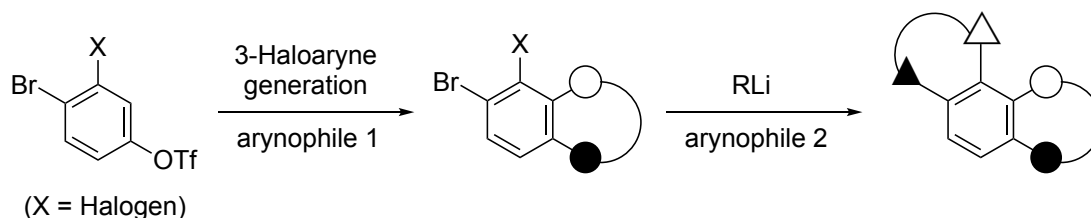
○Kayato Nishida, Yuto Sumida, Miho Ohsumi, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

Although sequential generation of arynes enables facile synthesis of multisubstituted aromatics, it generally requires using highly substituted benzene derivatives as precursors, which are often difficult to synthesize. It is also required to precisely design the precursor with multiple aryne generating sites, from which arynes can be generated orthogonally. To address these issues, we recently achieved a sequential aryne generation based on our original method for generating 3-fluoroarynes via deprotonation. Since this method was applicable to the generation of other 3-haloarynes, we designed and synthesized 3,4-dihalophenyl triflates as 1,3-benzdiyne equivalents with the idea of using the halogen substituents as the second aryne generating site, which remained after the generation of 3-haloarynes. Using this type of precursor, we achieved sequential aryne reactions via deprotonative generation of 3-haloarynes, followed by aryne generation at the *gem*-dihalogen unit.

Keywords : Benzyne; 3-Haloaryne; Sequential aryne generation; Multisubstituted arene

アラインは、多置換芳香族化合物の合成に有用な高反応性中間体である。アラインを単一芳香環上で連続的に発生できれば、複雑な多置換芳香族化合物を簡便に合成することができる。アラインは一般に、芳香環上に脱離基とそのオルト位にアニオン等価官能基を有する前駆体に適切な活性化剤を作用させることで発生させる。そのため、連続的なアライン発生には、前駆体として合成が煩雑な高度に置換されたベンゼン誘導体が必要となる。また、アライン発生条件が異なる前駆体ユニットを集積させるため、その実現には厳密な分子設計が必要とされる。これに対して最近我々は、脱プロトン化を経由する 3-フルオロアラインの簡便発生法を開発し¹、この手法を利用して逐次発生を実現した²。また、本手法は他のハロアライン発生にも利用可能であった。

今回我々は、3-ハロアライン発生後に保持されるハロゲン置換基を活用することで、1,3-ベンズジイン等価体を開発できると考え、3,4-ジハロフェニルトリフレートを設定・合成した。この前駆体を用いて、脱プロトン型 3-ハロゲンアライン発生を行った後、*gem*-ジハロゲン部位でのアライン発生により、連続的なアライン反応を実現した。



- 1) 隅田有人, 半矢実保, 渡邊賢司, 田口純平, 丹羽節, 細谷孝充 第 104 春季年会, E1141-2pm-12
- 2) 西田茅也人, 隅田有人, 半矢実保, 田口純平, 丹羽節, 細谷孝充 第 104 春季年会, E1141-2pm-13

ベンズヨードキソールへのアライン挿入による 7 員環ジアリールヨードニウム塩の合成

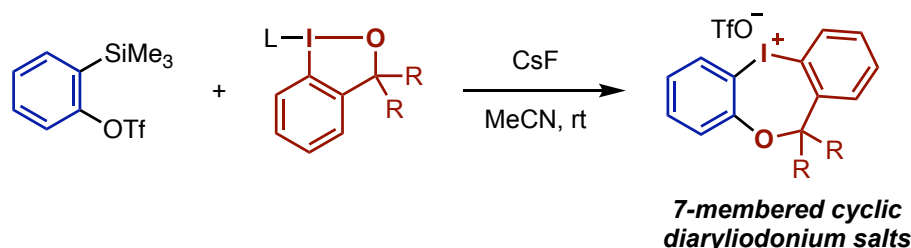
(東北大薬・東北大院薬) ○上岡 駿吾・諸橋 駿矢・金本 和也・吉戒 直彦

Synthesis of Seven-Membered Cyclic Diaryliodonium Salts via Aryne Insertion into Benziodoxole (*Faculty of Pharmaceutical Sciences and Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*) ○Shungo Kamioka, Shunya Morohashi, Kazuya Kanemoto, Naohiko Yoshikai

Cyclic diaryliodonium salts represent a unique class of hypervalent iodine compounds, serving as substrates for ring-opening functionalization and hetero- and carbocycle synthesis, and cationic halogen bond catalysts. Their synthesis typically relies on the oxidative cyclization of appropriate precursors containing proximal iodoarene and arene moieties. In this work, we demonstrated a novel modular method for preparing seven-membered cyclic diaryliodonium salts via the insertion of aryne into the endocyclic I-O bond rather than the exocyclic I-L bond.¹⁾ In this presentation, I will discuss the optimization of this reaction, its scope, and further transformation of the products.

Keywords : Hypervalent iodine compound; Aryne; Ring-expansion reaction; Heterocycles

環状ジアリールヨードニウム塩は、種々の求核剤との開環型官能基化反応や原子交換型の反応による炭素環・ヘテロ環の構築に有用であるのみならず、ハロゲン結合触媒のモチーフとしても活用されており、超原子価ヨウ素化合物の中でも注目すべき化合物群である。一般的に、ジアリールヨードニウム塩はヨードアレーン部位 (Ar^1I) とアレーン部位 (Ar^2H) を併せ持つ適切な前駆体の酸化条件下での環化によって合成される。これに対して本研究では、これまでの合成法とは異なるモジュラー型の環状ジアリールヨードニウム塩合成法を報告する。適切なダミー配位子 L と置換基 R をもつベンズヨードキソールをアラインと反応させると、アラインが環外の I-L 結合¹⁾ではなく環内の I-O 結合へと挿入し、エーテル部位で架橋された 7 員環ジアリールヨードニウム塩を与える。発表では、本反応の最適化、適応範囲、および生成物の応用について述べる。



- 1) (a) Arakawa, C.; Kanemoto, K.; Nakai, K.; Wang, C.; Morohashi, S.; Kwon, E.; Ito, S.; Yoshikai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3910-3919. (b) Kanemoto, K.; Yoshimura, K.; Ono, K.; Ding, W.; Ito, S.; Yoshikai, N. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400894.