

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

📅 2025年3月26日(水) 10:00 ~ 11:40 🏢 [F]4202(第4学舎 4号館 [2階] 4202)

[[F]4202-1am] 受賞講演・特別講演

座長：石田 直樹、藤原 哲晶

🎤 日本語 🎤 進歩賞受賞講演

10:00 ~ 10:30

[[F]4202-1am-01]

分子骨格内部を探索空間とする新規 π 共役分子の創製

○福井 識人^{1,2} (1. 名大、2. JST さきがけ)

10:30 ~ 10:35

休憩

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

10:35 ~ 11:05

[[F]4202-1am-02]

水素原子移動を担うカチオン性ラジカル種の創出と触媒的分子変換への応用

○松本 晃¹ (1. 金沢大)

11:05 ~ 11:10

休憩

🎤 日本語 🎤 進歩賞受賞講演

11:10 ~ 11:40

[[F]4202-1am-03]

有機硫黄触媒を利用した芳香族化合物の直接化学修飾法の開発

○西井 祐二^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪大学OTRI)

分子骨格内部を探索空間とする新規 π 共役分子の創製

(名大院工¹・JST さきがけ²) ○福井 識人^{1,2}

Development of Novel π -Conjugated Molecules Designed by Internal Functionalization
(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO)○Norihito Fukui,^{1,2}

The internal areas of π -conjugated molecules should represent a new material exploration space. With this idea, the presenter conducted exploratory research with three strategies: insertion, addition, and bond-cleavage. For the insertion strategy, the presenter synthesized a new non-planar perylene bisimide analogue containing an inserted sulfur atom, which functioned as a soluble precursor for n-type semiconductor. For the addition strategy, the presenter investigated the effect of internal substituents on the properties of the parent π -systems. For the bond-cleavage strategy, the presenter achieved the facile and enantioselective synthesis of figure-eight macrocycle, and explored the application utilizing its distinctive D_2 -symmetric chiral structure.

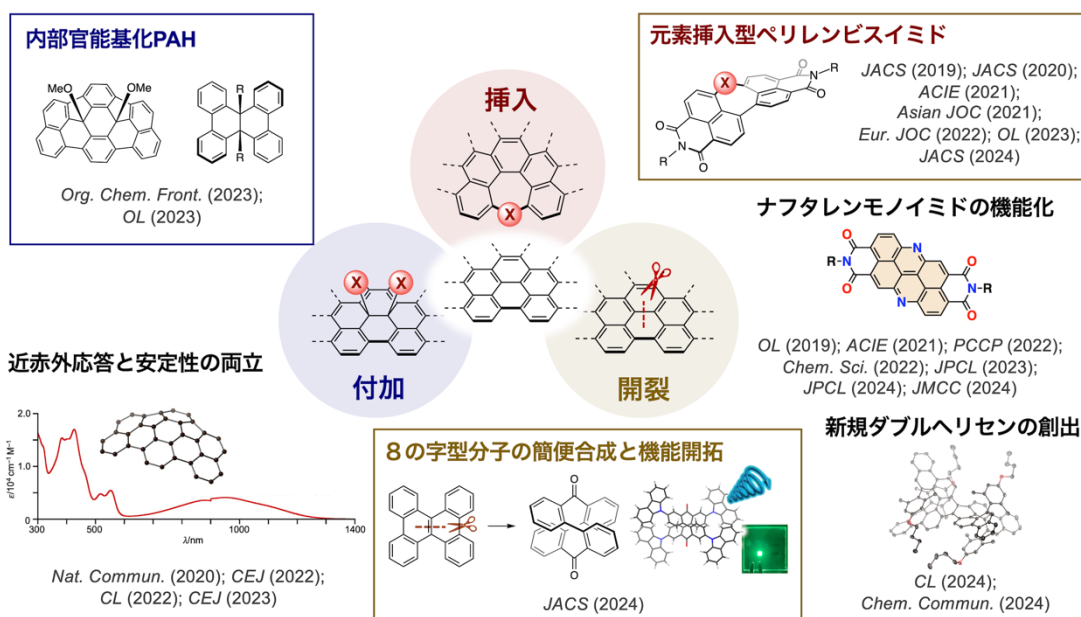
Keywords : π -Conjugated Molecules; Internal Functionalization; Insertion; Addition; Bond-Cleavage

分子は有機材料の機能を支配する基本単位であり、これまで多彩な革新的分子の登場が数多くのイノベーションを先導してきた。有機分子の中でも、ベンゼンやナフタレンに代表される π 共役分子はプラスチックや液晶、有機電子材料といった多彩な材料の基盤骨格である。そのため、特異な機能を有する新規 π 共役分子の創出は新材料の創製に直結する重要な研究課題である。

講演者は、本質的に新しく魅力的な π 共役分子を生み出すためには、分子設計と呼ばれる「元素を如何に効果的に配列させ、分子構造を組み上げるか」という基本的な物質観における新基軸が必要であると考えている。有機化学では「新規骨格の合成を実現する新反応の開発」と「新規骨格に備わる機能の解明と活用」という2つの歯車が噛み合うことで革新材料が与えられる。従来、 π 共役分子の骨格構築や機能化は構造の周辺部における結合形成によって達成されてきた。しかし、この周辺修飾のみでは創出できる分子に限りがある。一方、 π 共役分子の骨格内部を選択的に変換する合成法は未開拓で、内部が官能基化された π 共役分子の機能も十分には明らかになっていない。言い換えれば、 π 共役分子の内部には未踏の物質探索空間が残されている。この着想のもと、講演者はこれまで π 共役分子の骨格内部に着目して研究活動を行ってきた。具体的には、 π 共役分子の骨格内部における元素の挿入・付加ならびに結合開裂という独自指針を掲げ、新規 π 共役分子の創出と合成法の開発ならびに材料化に向けた機能開拓を行ってきた。

「元素の挿入」戦略に関しては、代表的な n 型有機半導体分子であるペリレンビスイミドに元素を挿入した分子を開発した¹⁻⁷。この中でも硫黄挿入型ペリレンビスイミド^{1,2}は各種有機溶媒に可溶で、かつ、加熱によって内部の硫黄を脱離し容易にペリレンビスイミドへ変化する。この特性を活かせば、スピンコート後に加熱するとい

う簡便な操作で、半導体薄膜を作製することが可能となった。「元素の付加」戦略に関しては、骨格内部に官能基が付加した芳香族炭化水素類を創出し、その官能基が共役系に及ぼす効果を検証した^{8,9}。その結果、内部の官能基は母骨格の構造柔軟性や光物性、反応性といった分子固有の性質のみならず、ゲスト分子との会合における分子間相互作用にまで影響を与えることを明らかにした。「結合の開裂」戦略に関しては、従来のボトムアップ型合成戦略とは真逆のアプローチにより、8の字型にねじれた π 共役分子の簡便合成と不斉合成を実現した¹⁰。さらには、この反応で与えられた分子の入手容易性を活かし、その構造特異性を活かした材料開発を行った。また、上記の研究を遂行する過程で、講演者は複数の想定外の成果にも恵まれている。具体的には、大気下で動作する高性能 n 型有機半導体の開発¹¹⁻¹³ や近赤外吸収と安定性を両立する新規 π 共役炭化水素の創出¹⁴⁻¹⁷、新規ダブルヘリセンの創出^{18,19}、典型元素置換ナフタレンモノイミドの光機能開拓²⁰⁻²³を行った。発表当日は、これら一連の研究成果について、講演者のコンセプトから具体的な成果に至るまでお伝えする予定である。



1) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11663. 2) *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200770. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19807. 4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15838. 5) *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 541. 6) *Org. Lett.* **2023**, *25*, 282. 7) *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16332. 8) *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 5895. 9) *Org. Lett.* **2023**, *25*, 8484. 10) *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 29383. 11) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060. 12) *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 635. 13) *J. Mater. Chem. C* **2024**, in press. 14) *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3873. 15) *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103647. 16) *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 288. 17) *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300249. 18) *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad015. 19) *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 6035. 20) *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9516. 21) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 14007. 22) *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 8485. 23) *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 1469.

水素原子移動を担うカチオン性ラジカル種の創出と触媒的分子変換への応用

(金沢大院薬) ○松本 晃

Development of Cationic Radicals for Hydrogen Atom Transfer and Their Application to Catalytic Molecular Transformation (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University*) ○Akira Matsumoto

We have developed novel synthetic methods for C–H functionalization of various organic molecules via hydrogen atom transfer (HAT) enabled by cationic radicals. These species are catalytically generated under mild photoredox conditions and have a high structural diversity. With these radicals, several photocatalytic transformations involving selective HAT processes have been developed, providing straightforward ways to convert readily available chemicals into complex and valuable molecules.

Keywords : *Hydrogen Atom Transfer; Radical Cation; Photoredox Catalysis; Phosphonium Ylide; C–H Functionalization*

ラジカル種に特有の反応プロセスである水素原子移動 (Hydrogen-Atom Transfer, HAT) は、有機分子に遍在する C–H 結合の直接的な官能基化を可能にすることから、入手容易な原料を高付加価値化合物へ変換する強力な手法となる (図 1)。近年の光を利用したラジカル発生技術の発展により、HAT 過程を経る分子変換が数多く開発されてきた。その一方で、同一分子内に複数存在する強固な C–H 結合を選択的に活性化することは依然として挑戦的な課題であり、標的とする C–H 結合を取り巻く環境に応じて適切な種類および構造のラジカル種を用いる必要がある。しかし、従来の HAT 過程を担うラジカル種は構造多様性や修飾性に乏しく、HAT 反応の適用性を拡張する上で大きな障壁となっていた。本研究では、高い HAT 活性と構造多様性を併せ持つカチオン性ラジカル種を創出し、これらの触媒的利用に基づく新規分子変換反応を開発した。¹

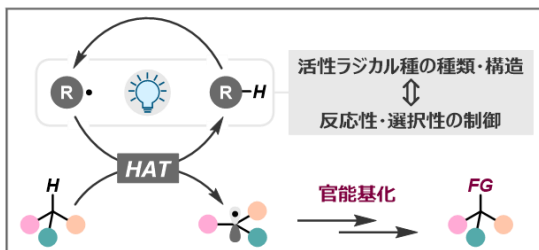


図 1

[1] カチオン性第三級アミン触媒による位置選択的 C–H 官能基化

求電子的な窒素中心ラジカルは、強固な C–H 結合からの水素原子引き抜きを可能にする高活性ラジカル種であるが、これらは当量以上の反応剤から発生させるのが一般的であり、その触媒的な利用法は確立されていなかった。我々は、安価な有機塩基である DABCO を構造基盤とするカチオン性第三級アミン HAT 触媒を新たに設計・合成し、可視光レドックス触媒 (PC) との協働系において、極めて求電子的なジカチオン性アミニウムラジカルを触媒的に発生させる手法を見いだした。本触媒系は、強固な C–H 結合を有する単純アルカンから複雑な化合物まで幅広く適用可能であ

り、電子不足アルケンをラジカル受容体とする C-H アルキル化反応が位置選択的に進行することを見いだした (図 2a)。² また、不斉補助基をもつイミンをラジカル受容体として用いると、脂肪族アルコールの α 位 C-H アミノアルキル化反応が位置および立体選択的に進行し、生物活性分子に広く見られる光学活性 1,2-アミノアルコール構造の迅速構築が可能になった (図 2b)。³

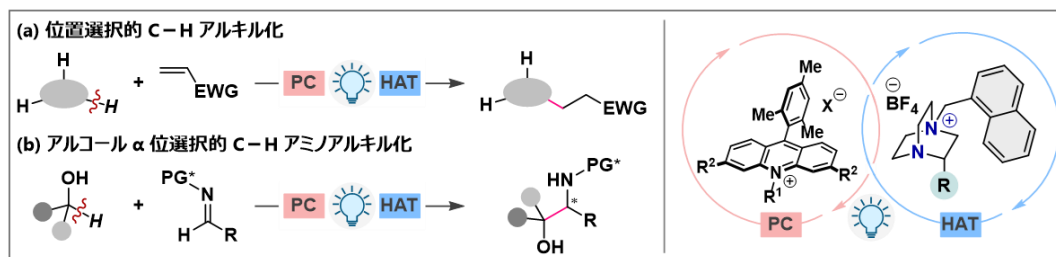


図 2

[2] リンイリドを多機能性ラジカル前駆体として用いる連続光触媒反応

ホルミル基によって安定化されたリンイリド (**P1**) に可視光レドックス触媒を作用させることで、電子的性質の異なる二種類のアルケンと **P1** を連結する連続光触媒反応を開発した (図 3)。⁴ **P1** は本反応の第一段階において HAT 活性種および求核的ラジカルとして振る舞い、第二段階では C-P 結合の開裂を伴って求電子的ラジカルを発生させる。このような **P1** の多機能性ラジカルとしての性質を逐次的に発現させることで、二つの異なるラジカル付加反応をワンポットで行う連続プロセスを実現し、多様な構造および官能基を有する 1,4-ジカルボニル化合物の迅速モジュール合成を達成した。本研究を通して、リンイリドから発生するカチオン性ラジカル種の HAT 活性種としての反応性を明らかにし、柔軟な構造修飾が可能な HAT 触媒プラットフォームとしての新たな可能性を開拓した。

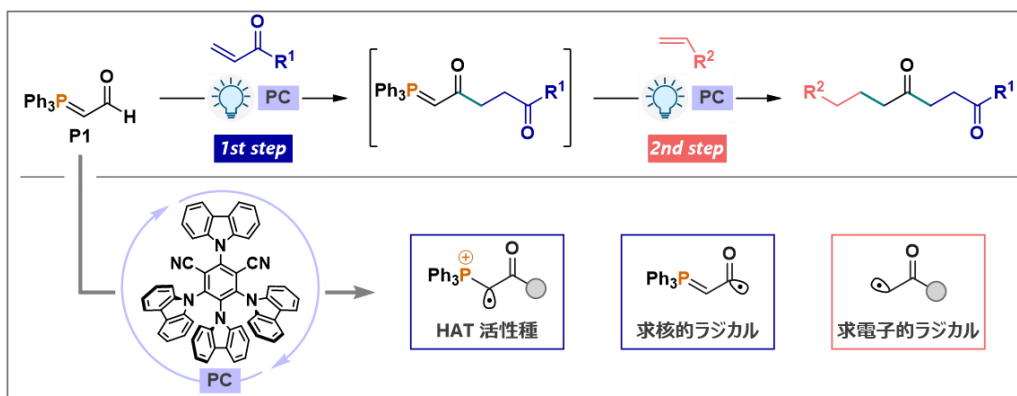


図 3

- 1) Matsumoto, A.; Maruoka, K. *Asian J. Org. Chem.*, **2024**, *13*, e202300580.
- 2) Matsumoto, A.; Yamamoto, M.; Maruoka, K. *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 2045.
- 3) Caner, J.; Matsumoto, A.; Maruoka, K. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 13879.
- 4) Matsumoto, A.; Maeda, N.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 20344.

有機硫黄触媒を利用した芳香族化合物の直接化学修飾法の開発

(阪大院工¹, 阪大 OTRI²) ○西井 祐二^{1,2}

Direct Functionalization of Aromatic Compounds Using Thioethers as Organocatalysts
(¹Graduate School of Engineering and ²Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University) ○Yuji Nishii^{1,2}

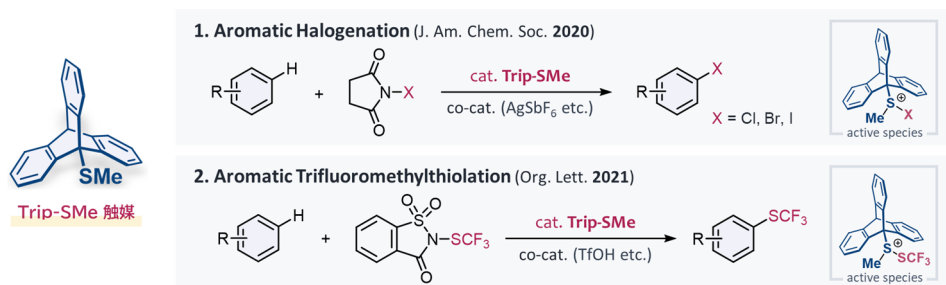
The development of organocatalysts and their synthetic application have attracted significant research interest over the last several decades. Recently, we have developed a series of thioether organocatalysts for the direct functionalization (halogenation and trifluoromethylthiolation) of unactivated aromatic compounds. Triptycene and carborane motifs were utilized as the catalyst platform for tuning the Lewis basicity of the sulfur atom to improve the catalytic performance. The developed reaction systems showed improved selectivity and functional group tolerance as compared to the conventional synthetic methods. We carried out computational study to investigate the effect of triptycenyl and carboranyl substituents on the reactivity of the corresponding sulfonium complexes.

Keywords: Organocatalyst; Halogenation; Triptycene; Carborane

有機触媒とは、構成成分に金属を含まず、炭素・窒素・ホウ素・硫黄・リンなどの典型元素からなる分子性触媒であり、2000 年前後から現在に至るまで急速な発展を遂げてきた。遷移金属元素を用いる金属触媒と比べて、有機触媒は一般に安価であり、環境負荷の低さ・水や酸素に対する堅牢性などのメリットがある。また、目的とする機能に応じて分子構造を精密にチューニングできる点が大きな強みであり、こうした背景から、有機触媒の新たな機能を創出するには、斬新かつ効果的な分子デザインを開拓する必要があると着想した。本研究では、トリプチセンやカルボランを組み込む、独自の設計指針に基づいて有機硫黄触媒を開発し、芳香族化合物の変換反応に対して高い活性を示すことを明らかとした。

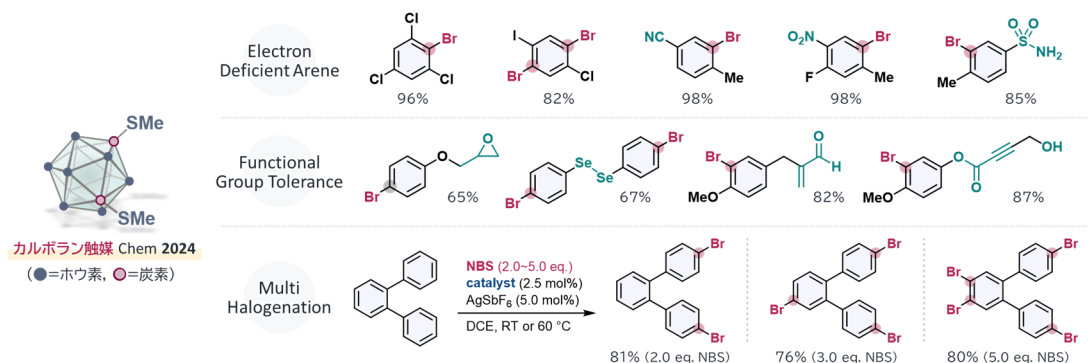
● Trip-SMe 触媒を用いたハロゲン化反応および SCF₃ 化反応^{1,2}

トリプチセン化合物の選択的合成に関する研究を行う過程で³、橋頭位に SMe 基を持つトリプチセン誘導体 Trip-SMe が、芳香族化合物のハロゲン化反応に対して高い活性を示すことを見出した。アニオン交換試薬として触媒量の銀塩を用いる条件下、*N*-ハロスクシンイミドを用いて、芳香族化合物のハロゲン化反応が効率的に進行する。従来法では、一般に強酸を活性化剤として使用するのに対し、本反応は温和な条件で進行するため、適用範囲の拡大が期待できる。興味深いことに、トリプチセン構造を持たない他のスルフィド化合物はハロゲン化反応の有効な触媒とはならず、高反応性電荷分離構造を形成するため、Trip-SMe 触媒の構造が重要であることが示唆された。また本触媒は、SCF₃ サッカリンを用いた、芳香族化合物の求電子的 SCF₃ 化反応にも利用できることを明らかとした。



● カルボラン触媒を用いたハロゲン化反応⁴

Trip-SMe 触媒で得られた知見を基に、より高活性なハロゲン化触媒の開発に着手した。Trip-SMe 触媒は、それ自身が芳香族化合物であるため、低反応性基質の反応においては、トリプチセン部位のハロゲン化による触媒の不活性化が問題となる。また、トリプチセンの化学修飾による系統的なチューニングは合成的に難しく、新しい触媒プラットフォームを探索する必要があった。カルボランは、10 個のホウ素原子と 2 個の炭素からなる正二十面体型の芳香族分子であり、構成原子の電気陰性度の差によるユニークな置換基効果を示す。ハロゲン化反応の触媒としては、*m*-カルボラン炭素に SMe 基を導入したものが特に高活性であり、さらにカルボランホウ素をアルキル化すると触媒活性が向上することを見出した。開発した触媒は Trip-SMe を超える高い活性と優れた化学選択性を示し、CN 基や NO₂ 基を含む電子不足基質や、エポキシ基やジセレニドなど不安定な官能基を持つものに対しても効率的にハロゲン化反応が進行した。DFT 計算により、カルボラン置換基の電子的な効果と触媒活性の相関関係を系統的に評価した。



¹ Y. Nishii, M. Ikeda, Y. Hayashi, S. Kawauchi, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1621.

² R. Kurose, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 2380.

³ (a) K. Ueno, Y. Nishii, M. Miura, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 689. (b) K. Ueno, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3552. (c) K. Ueno, Y. Nishii, K. Hirano, M. Miura, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300588.

⁴ C. N. Kona, R. Oku, S. Nakamura, M. Miura, K. Hirano, Y. Nishii, *Chem* **2024**, *10*, 402.