

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27日(木) 13:00 ~ 15:10 🏢 [F]2304(第4学舎 2号館 [3階] 2304)

[[F]2304-2pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：石田 健人、太田 圭

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2304-2pm-01]

 α -フルオロビニルスルホキシミンとチオールの特異的 C-S クロスカップリング○安井 孝介¹、宮岡 真之¹、富島 佑一郎¹、平野 康次¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2304-2pm-02]

1,1-ジフルオロシクロプロパンの位置選択的開環を用いる1,1-ジフルオロエチル置換環状エーテルの合成法

○小川 智生¹、市川 淳士²、淵辺 耕平¹ (1. 筑波大数理、2. 相模中研)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2304-2pm-03]

 N_2O_2 型四座ジピリン配位子を有するBi (III) 錯体の合成と構造○吾郷 友宏¹、黒岩 駿介²、盛山 遼¹、福元 博基²、井上 僚¹、久保 和也¹、鍋島 達弥³ (1. 兵庫県立大学、2. 茨城大学、3. 筑波大学)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2304-2pm-04]

ジセレネットを縮環したフタロシアニンの合成と電気化学的性質

○木村 毅¹ (1. 岩手大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2304-2pm-05]

銅媒介酸化的カップリング反応を用いた芳香族ボロン酸のペンタフルオロシクロプロピル化反応

○公山 稔¹、井上 宗宣¹ (1. 相模中研)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2304-2pm-06]

かさ高いEind基を有するジホスフェンと元素硫黄との反応

○川瀬 結里有¹、太田 圭¹、松尾 司¹ (1. 近畿大学)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[F]2304-2pm-07]

立体混雑したトリアリールハロホスホニウム塩の生成と反応性

○佐々木 茂¹、高田 直輝¹、豊田 耕三¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2304-2pm-08]

meso-リン置換BODIPY誘導体の合成検討○高橋 慶多¹、山内 光陽¹、山田 容子¹、水畑 吉行¹ (1. 京大化研)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2304-2pm-09]

(セレノカルバモイル)ホスフィン誘導体の合成、構造および反応性

○矢野 珠己¹、増田 涼介¹、草間 博之¹ (1. 学習院大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2304-2pm-10]

ノルボルネンを有するアルサフルオレンの合成と重合

○山本 康太郎¹、菊池 一槇¹、井本 裕顕¹、中 建介¹ (1. 京工繊大院工芸)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2304-2pm-11]

ビアリアル骨格をもつヒ素二座配位子の合成と錯形成

○山田 源¹、山本 海星¹、隅田 滉史¹、井本 裕顕¹、中 建介¹ (1. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2304-2pm-12]

有機分子触媒を用いる α -ベンジリデンスクシンイミドと*N*-Bocイミンの不斉マンニッヒ反応○木村 航大¹、佐藤 格¹、折山 剛¹ (1. 茨城大院理工)

α -フルオロビニルスルホキシミンとチオールとの立体特異的 C-S クロスカップリング

(阪大院工) ○安井 孝介・宮岡 真之・富島 佑一郎・平野 康次

Stereospecific Cross-coupling between α -Fluorovinyl Sulfoximine and Thiols (*Graduate School of Engineering, The University of Osaka*) ○Kosuke Yasui, Masayuki Miyaoka, Yuichiro Tomishima, Koji Hirano

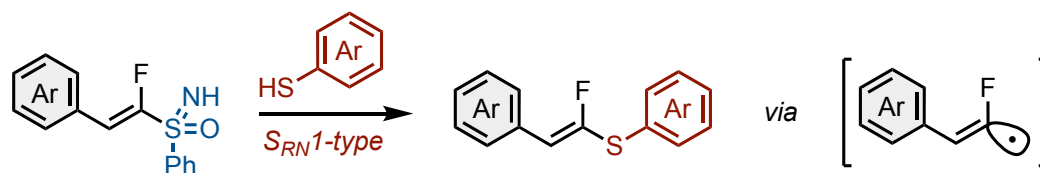
Monofluoroalkenes are well known as bioisosteres of amides. Consequently, their synthetic methods have been rapidly developed in the last decade.¹ Most of these methods involve ionic reactions such as cross-coupling reactions and vinyl nucleophilic substitution reactions. However, there still remains room for the exploration of radical-based synthetic methods.

Our group previously reported the stereoselective synthesis of vinyl sulfoximines.² We found that α -fluorovinyl sulfoximines, prepared based on this synthetic method, underwent the substitution reaction with thiols in the presence of a base, providing α -fluorovinyl sulfides in a stereospecific manner. Various investigations revealed that this reaction proceeds via an α -fluorovinyl radical generated by the mesolytic cleavage of carbon-sulfur bond, rather than an ionic nucleophilic vinylic substitution.

Keywords : *Sulfoximine; Mesolytic cleavage; Trisubstituted Alkene; C-S bond cleavage*

モノフルオロアルケンがアミドの生物学的等価体として知られ、その合成法が近年にわかに開発されている¹⁾。その多くはクロスカップリング反応やビニル求核置換反応といったイオン性の反応であり、ラジカル種を介した合成法は追究の余地がある。

当研究室では立体選択的なビニルスルホキシミンの合成法を報告している²⁾。この合成法に基づいて調製した α -フルオロビニルスルホキシミンとチオールとを塩基の存在下に攪拌すると、置換反応が進行し、立体特異的に α -フルオロビニルスルフィドを与えることを見出した。種々の検討結果より、この反応はイオン性のビニル求核置換反応ではなく、チオールにより一電子還元された α -フルオロビニルスルホキシミンのラジカルアニオンから、炭素-硫黄結合がメソリティックに開裂し、 α -フルオロビニルラジカルを経由して、進行することがわかった。



Single-electron reduction triggered mesolytic cleavage of the $C(sp^2)$ -S bond

1) M.-Z. Lu, J. Goh, M. Maraswami, Z. Jia, J.-S. Tian, T.-P. Loh, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 17479–17646.

2) K. Yasui, Y. Tomishima, T. Miura, K. Yamazaki, K. Hirano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202420949.

1,1-ジフルオロシクロプロパンの位置選択的開環を用いる 1,1-ジフルオロエチル置換環状エーテルの合成法

(筑波大数理¹・相模中研²) ○小川 智生¹・市川 淳士²・淵辺 耕平¹

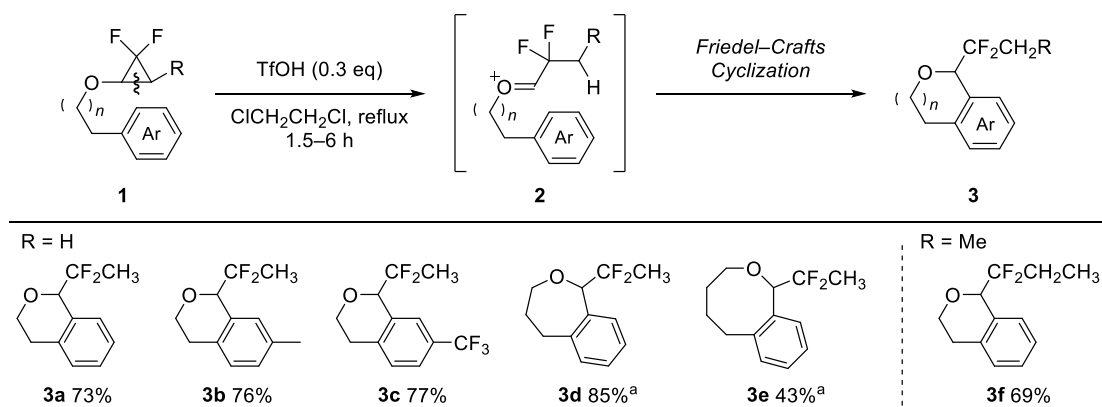
Synthesis of 1,1-Difluoroethyl-Substituted Cyclic Ethers Through Regioselective Ring Opening of 1,1-Difluorocyclopropanes (¹University of Tsukuba, ²Sagami Chemical Research Institute) ○Tomoki Ogawa,¹ Junji Ichikawa,² Kohei Fuchibe¹

1,1-Difluoroethyl group is a bioisostere of the methoxy group. We have developed a method for the synthesis of CF₂CH₃-substituted cyclic ethers starting from 1,1-difluorocyclopropanes. 1,1-difluorocyclopropanes, bearing an alkoxy group with an aryl group, was treated with triflic acid, facilitating distal-selective ring opening of the three-membered ring. The carbocations thus formed underwent Friedel–Crafts cyclization with the aryl moiety to afford the products.

Keywords : Bioisostere; Carbocation; Cyclic ether; Cyclization; Fluorocyclopropane

1,1-ジフルオロエチル(CH₃CF₂)基はメトキシ(CH₃O)基の生物学的等価体であり、これを有するヘテロ環の構築法は重要である。一方、1,1-ジフルオロシクロプロパンは三員環の歪みを有することに加え、強力な電子求引性であるフッ素置換基により、CF₂部位の遠隔位の炭素–炭素結合が伸長しており切断され易い。この性質を利用して我々は、1,1-ジフルオロシクロプロパンを出発物質とすることで、1,1-ジフルオロエチル置換した環状エーテルの合成法を開発した。

アリール基を有するアルコキシ基を導入した 1,1-ジフルオロシクロプロパン **1** に対してトリフルル酸を作用させ、プロトン化により三員環を位置選択的に開環した¹⁾。生じたカルボカチオン **2** は、分子内アリール基で Friedel–Crafts 環化し、目的の 1,1-ジフルオロエチル置換環状エーテル **3** を収率 43–85% で与えた。この方法では、六員環の環状エーテルのみならず中員環の環状エーテルも合成可能である。



a: TfOH (1.2 eq), 60 °C.

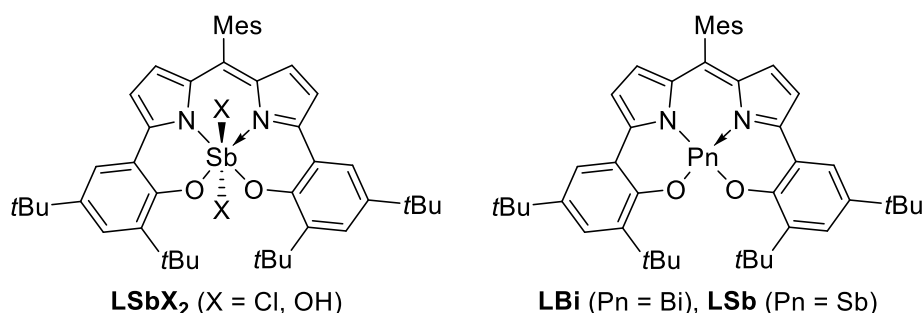
1) Fuchibe, K; Matsuo, T; Ichikawa, J. *J. Org. Lett.* **2023**, 25, 4276.

N₂O₂ 型四座ジピリン配位子を有する Bi (III) 錯体の合成と構造

(茨城大院理工¹・兵庫県立大院理²・兵庫県立大理³・筑波大院理工⁴) 黒岩 駿介¹・
○吾郷 友宏²・盛山 遼³・福元 博基¹・井上 僚²・久保 和也²・鍋島 達弥⁴
Synthesis and Structure of a Bi(III) Complex Bearing a N₂O₂-Type Tetradentate Dipyrin
Ligand (¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ²Graduate School
of Science, University of Hyogo, ³Department of Science, University of Hyogo, ⁴Graduate
School of Science and Technology, University of Tsukuba) Shunsuke Kuroiwa,¹ ○Tomohiro
Agou,² Ryo Moriyama,³ Hiroki Fukumoto,¹ Ryo Inoue,² Kazuya Kubo,² Tatsuya Nabeshima⁴

In contrast to boron complexes of dipyrin ligands (BODIPY), there have been a limited number of dipyrin complexes of heavier group 15 element dipyrin complexes including air- and moisture-sensitive Sb(III) and Bi(III) dipyrins reported recently. Previously we reported the synthesis and optical properties of Sb(V) complexes bearing a N₂O₂-type tetradentate dipyrin ligand that had been widely utilized to synthesize various main group element dipyrin complexes. Herein, we will present the synthesis and structure of the first air and moisture-stable Bi(III) complex of the N₂O₂-type dipyrin ligand. A related Sb(III) complex was also synthesized, and the properties of these Bi(III) and Sb(III) dipyrin complexes will be discussed.
Keywords : Bismuth; Dipyrin; Antimony; Photoluminescence

BODIPY に代表されるようにジピリン配位子を有する錯体は発光特性や光触媒など多様な機能を示すことから、新しいジピリン錯体の開発が盛んに行われている。一方で高周期 15 族元素のジピリン錯体の例は少なく、特にアンチモンやビスマスのジピリン錯体は 2023 年の Bismuto 及び Su の報告が初めての例となっている^{1,2}。しかしこれらのジピリン錯体は空気・水に極めて敏感であり機能性分子としての利用は困難である。我々は高い配位能を持つトリアニオン性 N₂O₂ 型四座ジピリン配位子を活用して種々の典型元素ジピリン錯体の開発を行っており³、高周期 15 族元素に関しても安定な Sb(V)ジピリン錯体 **LSbX₂** を報告した⁴。今回、N₂O₂ 型四座ジピリン配位子を有する Bi(III)錯体の合成を検討し、初めての空気・水に安定な錯体 **LBi** の合成を達成した。発表では Sb(III)錯体 **LSb** と併せ、これらの錯体の合成と構造を報告する⁵。



1) A. Korzun, S. Crespi, C. Golz, A. Bismuto, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6579. 2) C. Liu, Y. Dai, Q. Han, C. Liu, Y. Su, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 2161. 3) T. Nabeshima *et al.*, *Synlett* **2020**, *31*, 1663. 4) T. Agou, S. Kuroiwa, H. Fukumoto, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4557. 5) Manuscript in preparation.

ジセレネットを縮環したフタロシアニンの合成と電気化学的性質

(岩手大研産セ) ○木村 毅

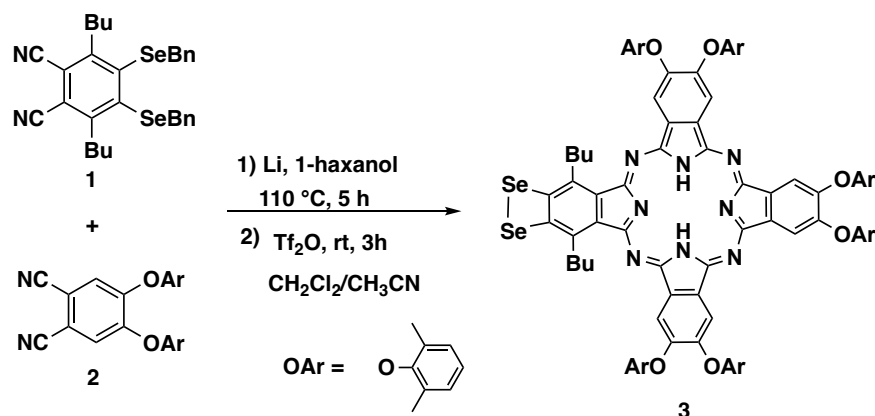
Preparation and Electrochemical Properties of Phthalocyanine with one Diselenete Ring
(Center for Instrumental Analysis, Iwate University) ○Takeshi Kimura

4,5-Bis(benzylseleno)-3,6-dibutylphthalonitrile and 4,5-bis(2,6-dimethylphenoxy)phthalonitrile were mixed and treated with lithium alkoxide at 110 °C to produce unsymmetric phthalocyanine with two benzylseleno groups. The product was treated with trifluoromethanesulfonic anhydride in dichloromethane and acetonitrile to produce phthalocyanine with one diselenete ring. The structure of the product was determined by NMR and FABMS.

Keywords : *phthalocyanine, diselenete, debenzylation*

フタロシアニンは平面状の π 電子共役系を有し、太陽電池、有機トランジスタ等への応用が期待されている。これまでに当研究室ではジセレネット骨格を縮環したサブフタロシアニンを合成し報告した。¹⁾ 本研究では 4,5-ビス(ベンジルセレノ)-3,6-ジブチルフタロニトリル(1)からジセレネットを縮環した非対称フタロシアニンの合成を試みた。

化合物(1)は 1,4-ジクロロベンゼンを出発物質とし 6 段階の反応を経て合成した。化合物(1)と(2)を混合し、110 °C でヘキサノール中リチウムと反応させることによりビス(ベンジルセレノ)フタロシアニンを得ることができた。次にジクロロメタン/アセトニトリル中でトリフルオロメタンスルホン酸による脱ベンジル化を試みた。その結果ジセレネットが縮環した非対称フタロシアニン(3)を得ることができた。化合物の構造は NMR および FABMS によって決定した。また、生成物の紫外可視吸収スペクトル、酸化還元電位についても併せて報告する。



1) T. Kimura and T. Nakahodo; *Chemistry A European Journal*, 2024, 30, e202401628.

銅媒介酸化のカップリング反応を用いた芳香族ボロン酸のペンタフルオロシクロプロピル化反応

(相模中研¹) ○公山 稔¹・井上 宗宣¹

Copper-mediated oxidative pentafluorocyclopropanation of arylboronic acids

(¹SCRJ) ○Minoru Koyama,¹ Munenori Inoue¹

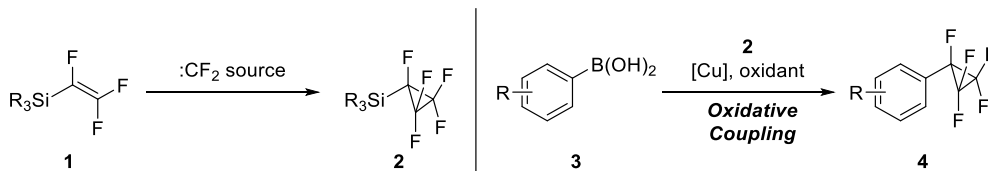
Fluorine is known to change the properties of molecules due to its unique properties. However, the types of fluorine-containing functional groups are limited, and it is important to develop new fluorine-containing functional groups. In recent years, the pentafluorocyclopropyl group has attracted attention as a new fluorine-containing functional group. However, methods for regioselective introduction of pentafluorocyclopropyl group are limited.¹

Herein, we developed the copper-mediated oxidative pentafluorocyclopropanation of arylboronic acids using a newly synthesized pentafluorocyclopropylsilane, and the desired coupling products were obtained in good yields under mild conditions.

Keywords : Fluorine; Pentafluorocyclopropanation; Oxidative coupling; Copper; Arylboronic acid

フッ素原子はその特異な性質により、分子の性質を変化させることが知られている。しかしながら、含フッ素官能基の種類は限られており、新たな含フッ素官能基の開発は重要である。近年、新たな含フッ素官能基としてペンタフルオロシクロプロピル基が注目されているものの、これを位置選択的に導入する手法は限られる。¹このような背景のもと、本研究ではペンタフルオロシクロプロピルシランを合成し、これを用いた銅媒介酸化のカップリングによる芳香族ボロン酸のペンタフルオロシクロプロピル化に成功した。

実際、トリフルオロビニルシラン **1** のジフルオロシクロプロパン化により、ペンタフルオロシクロプロピルシラン **2** を得た。続いて、銅塩および酸化剤存在下、**2** と芳香族ボロン酸 **3** の反応を行い、芳香族ペンタフルオロシクロプロピル化合物 **4** が良好な収率で得られた。



1) a) R. Liu, J. Hu, *Org. Lett.* **2022**, 24, 3589. b) Z. Feng, L. Riemann, Z. Guo, D. Herrero, M. Simon, C. Golz, R. A. Mata, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202306764. c) A. Liu, X. Zhang, F. Zhao, C. Ni, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 1806.

かさ高い Eind 基を有するジホスフェンと元素硫黄との反応

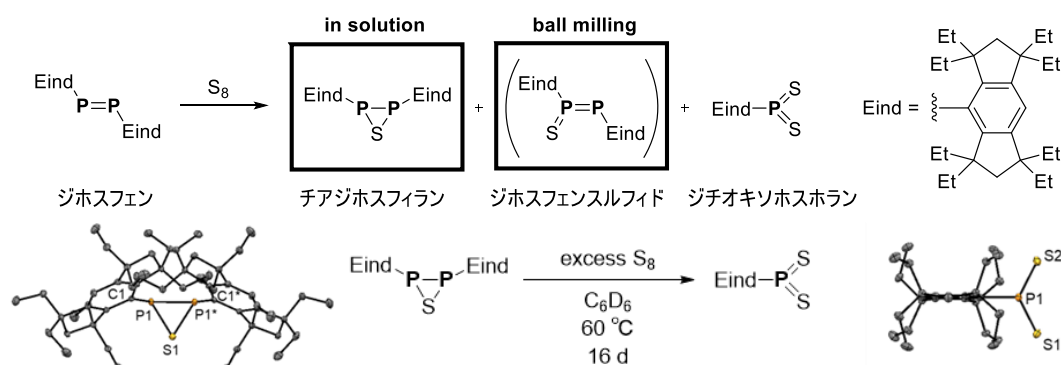
(近畿大理工) ○川瀬 結里有・太田 圭・松尾 司

Reaction of Diphosphene Bearing Bulky Eind Groups with Sulfur (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Yuria Kawase, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We are studying the chemistry of low-valent species of the heavier group 15 elements using the fused-ring bulky Rind groups. Previously, we reported the synthesis, structures, and reactivity of unsaturated phosphorus compounds such as diphosphenes, (Rind)P=P(Rind), and phosphasilenes, (Rind)(Ar)Si=P(Rind). Recently, we reported the selective monooxygenation of diphosphenes, (Rind)P=P(Rind), with dioxygen gas (O₂), producing diphosphene monooxides, (Rind)(O=)P=P(Rind), through a splitting of O₂. Here, we report the reaction of diphosphene, (Eind)P=P(Eind), with elemental sulfur (S₈). The sulfurization of (Eind)P=P(Eind) afforded a P₂S three-membered ring compound, thiadiphosphirane and a dithioxophosphorane, (Eind)PS₂. These compounds were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography.

Keywords : Phosphorus; Diphosphenes; Sulfur; Sulfurization; Fused Ring Steric Protecting Groups

我々は、かさ高い Rind 基を用いて、高周期 15 族元素の低原子価化学種の研究を行っている。これまでにリンーリン二重結合をもつジホスフェン¹⁾やリンーケイ素二重結合をもつホスファシレンを合成し、構造や反応性について調査してきた。最近、ジホスフェンと酸素ガスとの反応では、P=P=O 骨格を有するジホスフェンオキシドが選択的に生成することを見出した。単結晶 X 線構造解析と理論計算により、ジホスフェンオキシドの分子構造や結合状態について明らかにした²⁾。今回、Eind 基を有するジホスフェンと元素硫黄との反応を溶液中とボールミルを用いて調査し、チアジホスフィランやジチオキソホスホランの生成を明らかにしたので報告する。



- 1) a) B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, T. Matsuo, *Heteroat. Chem.* **2014**, 25, 612. b) N. Hayakawa, K. Sadamori, S. Tsujimoto, M. Hatanaka, T. Wakabayashi, T. Matsuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5765. 2) Y. Kawase, S. Tsujimoto, T. Obayashi, S. Kimura, K. Ito, S. Ikoma, Kei Ota, D. Hashizume, T. Matsuo, *Dalton Trans.* **2024**, 53, 1956.

立体混雑したトリアリールハロホスホニウム塩の生成と反応性

(東北大院理¹) ○佐々木 茂¹・高田 直輝¹・豊田 耕三¹

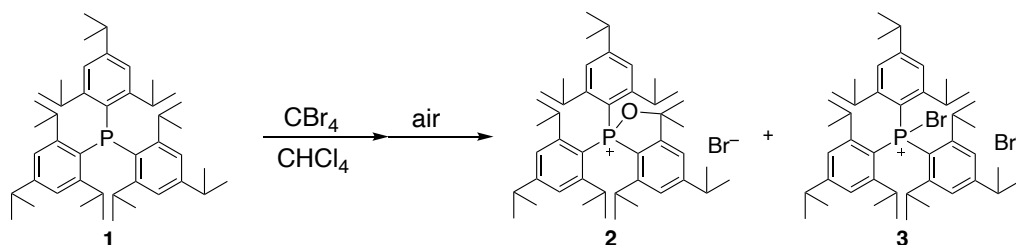
Generation and Reactivities of Sterically Crowded Triarylhalophosphonium Salts (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Shigeru Sasaki,¹ Naoki Takada,¹ Kozo Toyota¹

Triarylhalophosphonium salts are known as reactive intermediates of organic reactions such as Appel and Corey-Fuchs reactions. Triarylhalophosphonium salts derived from sterically crowded triarylphosphines are expected to show properties and reactivities different from conventional triarylhalophosphonium salts, because they have low lying LUMO and the phosphorus atom is sterically protected by bulky aryl groups. We report generation of halophosphonium salts from sterically crowded triarylhalophosphines and their reactivities. Reaction of tris(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphine with carbon tetrabromide slowly proceeded to give a purple solution suggesting formation of the corresponding radical cation. The mixture was quenched with air, and the formation of the bromophosphonium salt and the phosphonium salt generated by the reaction of the radical cation with oxygen was confirmed by various spectroscopic methods.

Keywords : Triarylphosphine; Phosphonium; Oxidation; Halogenation; Radical Cation

ハロホスホニウム塩は Appel 反応、Corey-Fuchs 反応等の中間体として高い反応性を有することが知られている。一方、立体混雑したトリアリールホスフィンより得られるハロホスホニウム塩は低い LUMO を有し、リン原子周辺は嵩高い置換基により立体保護されていることから通常のハロホスホニウム塩とは異なる性質や反応性を示すことが期待される。そこでトリス(2,4,6-トリイソプロピルフェニル)ホスフィン (**1**)¹ に代表される立体混雑したトリアリールホスフィンからのハロホスホニウム塩の生成とその反応性について検討した。

トリアリールホスフィン **1** と四臭化炭素をクロロホルム中反応させたところ溶液は次第にラジカルカチオン **1**^{•+}の生成を示唆する赤紫色になり、空気でクエンチしたところ **1**^{•+}と酸素との反応生成物であるホスホニウム塩 **2**² とブロモホスホニウム塩 **3** と考えられる生成物との混合物が得られた。また、トリアリールホスフィン **1** と四塩化炭素との反応でも反応の進行は遅くなったが同様の生成物が得られた。反応の詳細について報告する。



1) S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14830.

2) Sasaki, S.; Sutoh, K.; Shimizu, Y.; Kato, K.; Yoshifuji, M. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 322.

meso-リン置換 BODIPY 誘導体の合成検討

(京大化研) ○高橋 慶多・山内 光陽・山田 容子・水畑 吉行

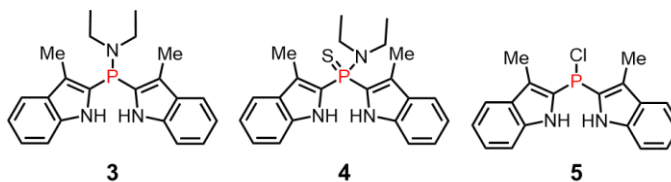
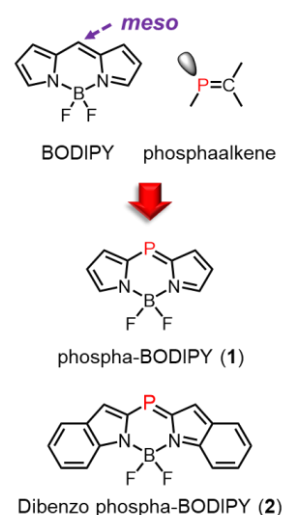
Synthetic Studies on *meso*-Phosphorus Substituted BODIPY Derivatives (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)○Keita Takahashi, Mitsuaki Yamauchi, Hiroko Yamada, Yoshiyuki Mizuhata

Incorporating high-period elements such as phosphorus into organic dyes is an effective strategy for creating compounds with near-infrared absorption. In this study, the synthesis of phospho-BODIPY, in which the *meso* position of the BODIPY skeleton is replaced by phosphorus, was investigated. So far, the suitable precursors were successfully synthesized and isolated. We discuss the details of the synthesis, properties and the investigation of their transformation into phospho-BODIPY.

Keywords : BODIPY; Phosphorous Compounds; Highly Reactive Species

近年、生体組織への透過性を示す近赤外光を利用したバイオイメージング、光免疫療法が注目され、それに対する近赤外吸収有機色素の活用が期待されている。分子が近赤外光を吸収するためには HOMO-LUMO エネルギーギャップを小さくする必要がある。そのアプローチとして我々は、高周期元素を π 共役系に組み込む手法を考案した。一般に、高周期元素を含む化合物群は通常、高反応性であり、容易に多量化してしまうために空気中での取り扱いが困難である。一方で、アルケンの炭素原子の一つをリンに置き換えたホスファアルケン¹⁾は、リンと炭素原子の電気陰性度が近いことに起因して反応性が比較的穏やかであり、共役系に組み込むなど適切な分子設計を施せば空気中でも取り扱い可能な化合物となることが知られている¹⁾。

本研究では、バイオイメージング色素として広く利用される BODIPY を選定し、その *meso* 位をリンに置換した phospho-BODIPY (**1**)を標的化合物とした。インドールを基盤として検討を重ねた結果、ジベンゾ誘導体 **2** の前駆体となり得る化合物群 **3-5** の合成に成功した。本発表では、**3-5** を用いた **2** への誘導化の検討に加え、ピロールを基盤とした **1** への誘導化の検討を報告する。



1) K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 384.

(セレンカルバモイル)ホスフィン誘導体の合成、構造および反応性

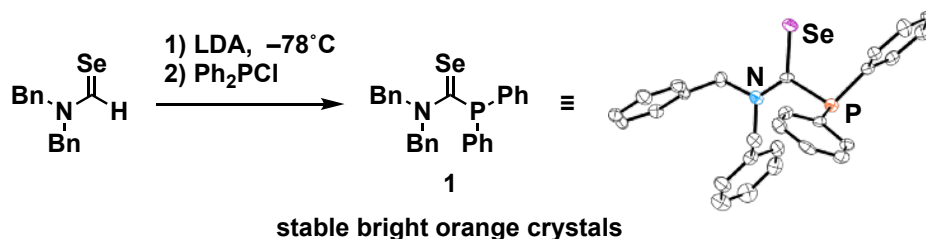
(学習院大理) ○矢野 珠己・増田 涼介・草間 博之
 Synthesis, Structures, and Reactivity of (Selenocarbamoyl)phosphine Derivatives
 (Gakushuin University) ○Tamaki Yano, Ryosuke Masuda, Hiroyuki Kusama

Selenoamides, the selenium analogue of amides, exhibit various reactivity and were recognized as the attractive chemical species. But their substituents on the selenocarbonyl carbon are limited to carbon, silicon, or germanium. Herein, we reported the first synthesis and isolation of selenoamides bearing a phosphine substituent. Treatment of (selenocarbamoyl)lithium with a chlorophosphine derivative afforded the compound **1** as orange crystals. The reactions of **1** with boranes, an azide, or chalcogens proceeded on the phosphorus atom, while those with methylation reagents produced the corresponding selenoamide salt.

Keywords : Chalcogens; Selenium; Phosphorus; Selenoamides; Selenocarbonyl Compounds

アミドのセレン同族体の1つであるセレンアミドは、セレン上の高い求核性に由来した多様な反応性が知られている。しかしながら、その炭素置換基を別のヘテロ元素に置き換えたものは、主にケイ素やゲルマニウム置換体に限られる。我々はセレンアミドの隣接位に反応性の置換基を導入すれば、セレン上以外に反応点を有する新たな化合物群が創製できると考えた。今回、リン置換のセレンアミド類を合成・単離し、その構造と反応性を明らかにしたため報告する。

村井らの報告¹⁾に倣って発生させた (セレンカルバモイル)リチウムに対し、クロロホスフィンを作用させることにより、化合物 **1** を橙色固体として単離した。その構造は単結晶 X 線回折により明らかにした²⁾。 **1** の反応性について調査したところ、ボラン、アジドおよび単体カルコゲンなどの作用によりリン上を修飾可能であった。一方でメチル化剤を作用させると、対応するセレンアミド塩への誘導が可能であった。このように **1** に対し求電子剤の種類によって異なる反応点に置換基を導入できることが明らかになった。当日は他の試剤との反応性についても併せて報告する。



- 1) Murai, T.; Hori, R.; Maruyama, T.; Shibahara, F. *Organometallics* **2010**, 29, 2400.
- 2) Masuda, R.; Yano, T.; Kusama, H. *manuscript in preparation*.

ノルボルネンを有するアルサフルオレンの合成と重合

(京工繊大院工芸) ○山本康太朗・菊池 一禎・井本 裕顕・中 建介

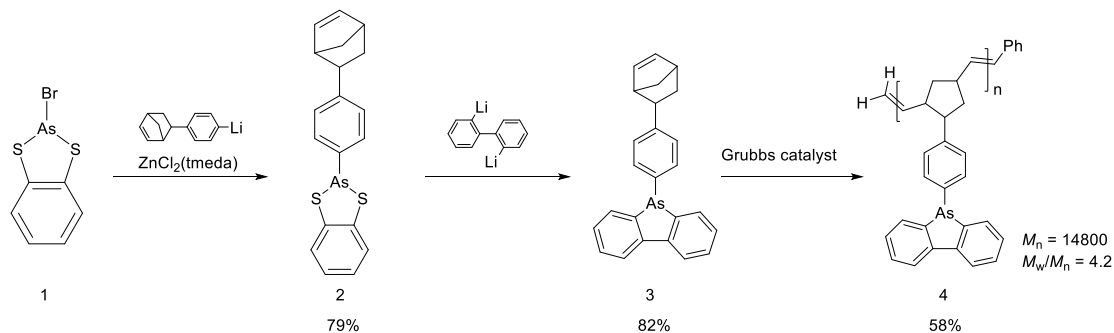
Synthesis and polymerization of norbornene substituted arsafluorene (*Grad. Sch. Sci. Tech, Kyoto Inst. Tech.*) ○Kotaro Yamamoto, Kazuma Kikuchi, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Research into arsenic has been hindered by safety concerns. Our laboratory has developed methods for safely handling arsenic and has reported on arsenic-containing compounds and their functions. However, no synthetic route had been established for monomers to obtain polymers with arsenic-containing conjugated compounds in the side chain. In this study, we focused on arsafluorene, a representative arsenic-containing conjugated system. Bromodithiarsole was used to stepwise introduce norbornene to the substituent on arsenic for ring-opening metathesis polymerization. The synthesis was effectively carried out by transmetalation using zinc, and the desired arsafluorene polymer was finally obtained by ring-opening metathesis polymerization. Thus, an effective method for the synthesis of polymers bearing arsenic-containing conjugated units in the side chains was established.

Keywords : Pnictogen; Arsenic

様々なヘテロ元素を含む共役系が開発されてきたが、ヒ素は合成前駆体への安全性懸念から研究が妨げられてきた。当研究室では、安全に取り扱える前駆体を用いた合成ルートを開発し、ヒ素含有共役系化合物とその機能を報告してきた。一方で、ヒ素含有共役系を側鎖に有する高分子を得るためのモノマーについては合成ルートが確立されていなかった。

そこで本研究では、代表的なヒ素含有共役系であるアルサフルオレンに着目し、これに重合性官能基を導入する手法の開発に取り組んだ。開環メタセシス重合が可能となるノルボルネンをヒ素上の置換基に導入するために、段階的に求核剤と反応するブROMOジチアアルソールを用いた¹⁾。まず、ノルボルネン誘導体をリチオ化後に $\text{ZnCl}_2(\text{tmeda})$ で亜鉛にトランス金属化して **1** と反応させ **2** を合成した (Scheme 1)。その後、2,2-ジブROMOビフェニルをリチオ化したものと反応させ **3** を合成した。そして Grubbs 触媒を用いて開環メタセシス重合を行って目的のポリマー**4** を得た。以上より、ヒ素含有共役ユニットを側鎖にもつ高分子の効果的な合成法が確立された。



Scheme 1. Synthesis of arsafluorene monomer and polymer.

1) A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17419

・ ビアリアル骨格をもつヒ素二座配位子の合成と錯形成

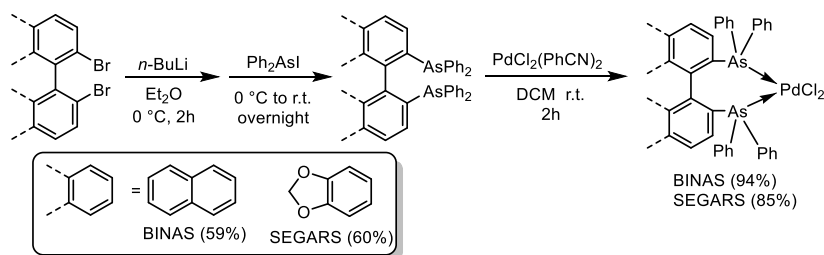
(京都工繊大)○山田源、山本海星、隅田滉史、井本裕顕、中建介

○Gen Yamada, Kaisei Yamamoto, Akifumi Sumida, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Bidentate phosphorus ligands with axially chiral biaryl moieties are important in the synthesis of pharmaceuticals and natural products and have been the subject of much research. However, there have been few studies on arsenic ligands homologous to phosphorus, such as BINAP^[1], because volatile and toxic arsenic precursor is necessary in the conventional methods. In this study, BINAs and SEGARS, in which the phosphorus of BINAP/SEPHOS is replaced by arsenic, were synthesized by a new, safe method. Specifically, the dibromo form of biaryl was synthesized by lithiation with *n*-BuLi followed by the addition of Ph₂AsI generated from nonvolatile diarsenic trioxide. Furthermore, palladium complexes of these arsenic ligands were synthesized and structurally characterized by comparison with phosphorus.

Keyword : *arsenic, biaryl, palladium*

軸不斉ビアリアル骨格をもつリン二座配位子は、医薬品や天然物合成に重要であり、多くの研究例がある。しかし、リンと同族のヒ素配位子においてはほとんど研究例がない。BINAP の合成では Ph₂PCl を用いるが^[1]、リンをヒ素に置き換えた BINAs を同様に合成するには毒性・揮発性のある Ph₂AsCl を用いる必要があり、極めて危険性が高い。そこで本研究では、BINAP・SEPHOS のリンをヒ素に置き換えた BINAs・SEGARS を安全性の高い手法で合成することを提案した。具体的には、ビアリアルジブロモ体を *n*-BuLi でリチオ化して、その後不揮発性の三酸化二ヒ素から発生させた Ph₂AsI を加えて合成した。さらに、これらのヒ素配位子のパラジウム錯体を合成し、リン類縁体との比較により構造的特徴を明らかにした。



Scheme 1. Synthesis of BINAS and SEGARS and their PdCl₂ complexes.

[1] H. Xu *et al.*, *Organic Electronics*, **2012**, *13*, 1516.

有機分子触媒を用いる α -ベンジリデンスクシンイミドと *N*-Boc イミンの不斉マンニッヒ反応

(茨城大院理工) ○木村 航大・佐藤 格・折山 剛

Asymmetric Mannich Reaction of α -Benzylidene Succinimides with *N*-Boc Imines Using Organocatalyst (*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*)

○Kodai Kimura, Itaru Sato, Takeshi Oriyama

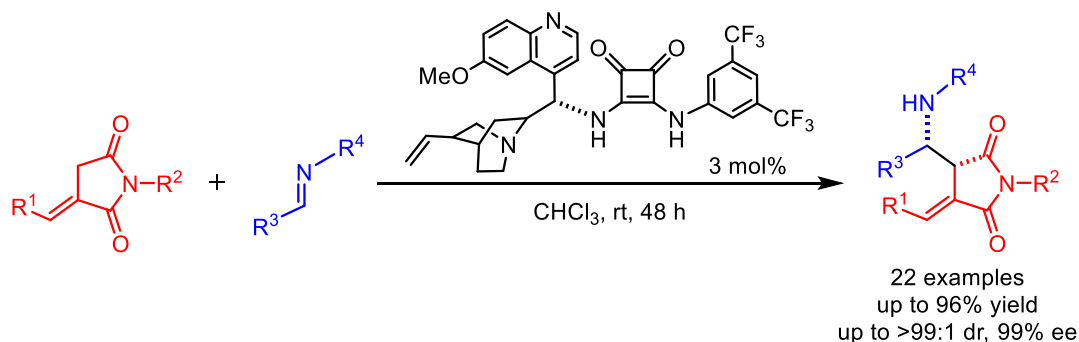
The succinimide derivatives are substructures of pharmaceuticals such as antiepileptic drugs, and are useful compounds. Succinimide derivatives are usually obtained by Michael addition reactions or cycloaddition reactions using the maleimide derivatives as starting materials. On the other hand, α -benzylidene succinimides have recently attracted much attention as a useful substrate in organic synthesis.¹ However, α -benzylidene succinimides have lower reactivities, and there are still few reports on asymmetric synthesis of chiral succinimide derivatives using them as nucleophiles.

In this study, we developed an asymmetric Mannich reaction of α -benzylidene succinimides with *N*-Boc imines using organocatalyst. The corresponding Mannich adducts were obtained in high yields (up to 96%) with high diastereomeric ratios (up to >99:1), and excellent enantioselectivities (up to 99% ee). This reaction has a wide range of substrates scope.

Keywords : Asymmetric Mannich reaction; Organocatalyst; α -Benzylidene succinimide; *N*-Boc imine

スクシンイミド誘導体は、抗てんかん薬などの医薬品の部分構造に含まれるなど、有用な化合物群である。スクシンイミド誘導体は、通常マレイミド誘導体を出発物質とするマイケル付加反応や環化付加反応などにより得ることができる。一方、求核部位と求電子部位の両方を有する α -ベンジリデンスクシンイミドが、有機合成において非常に有用な反応基質として最近、注目されている¹。しかしながら、 α -ベンジリデンスクシンイミドは反応性が低く、求核剤として用いるキラルなスクシンイミド誘導体の不斉合成反応に関する報告は、未だに少ない。

そこで、シンコナアルカロイド由来の有機分子触媒を用いる α -ベンジリデンスクシンイミドと *N*-Boc イミンの不斉マンニッヒ反応の開発を行った。その結果、対応するマンニッヒ付加体が最高化学収率 96%、最高ジアステレオマー比>99:1、最高光学収率 99% ee で得られ、幅広い基質適用範囲を有することを明らかにした。



1. N. Sakkani, S. K. Nanda, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200041.