

アカデミックプログラム [ポスター] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：ポスター

📅 2025年3月27日(木) 15:45 ~ 17:15 🏢 ポスター会場B(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-2vn] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

◆ 英語

[[PB]-2vn-01]

Fe(NTf)₂とI₂での二重活性化によるNXSを用いる芳香族の位置選択性の高いハロゲン化反応○種村 潔¹ (1. 日本歯科大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-02]

水素結合性 π 拡張ペリレンジイミドの自己組織化挙動における置換基効果○山本 青依¹、藤本 圭佑¹、岩崎 洋斗²、伊澤 誠一郎²、山田 悠平³、矢貝 史樹⁴、湊 丈俊⁵、高橋 雅樹¹
(1. 静岡大学・工学部・化学バイオ工学科、2. 東京科学大学・科学技術創成研究所・フロンティア材料研究所、3. 千葉大院・融合理工、4. 千葉大IAAR、5. 分子科学研究所)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-03]

ビアリールアラインとアルキンとの交差環化三量化による軸不斉ターアリアル類の触媒的不斉合成

○塚本 菜央¹、津留崎 陽大¹、神川 憲¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-04]

有機ボロン酸と長鎖アルキル基をもつジオールから系中で生成したボレートを経水基とするミセル形成

○西山 光¹、濱口 尚斗¹、中村 光¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-05]

有機電解反応を活用したユーカリリグニンの分解と分解産物の活用

○小谷 祐仁¹、小島 翼²、前川 博史³、梗間 由幸⁴ (1. 国立米子工業高等専門学校 物質工学科、2. 国立米子工業高等専門学校 物質工学専攻、3. 長岡技術科学大学生物工学分野、4. 国立米子工業高等専門学校 総合工学科化学・バイオ部門)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-06]

テトラアリアル[4]クムレンの合成と反応開拓

○吉川 陸斗¹、伊藤 翼¹、上田 昭子¹、南川 慶二^{1,2}、八木下 史敏¹ (1. 徳島大院理工、2. 徳島大pLED)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-07]

tert-ブチル基を導入した新規ベンゾ縮環型トリオキソトリアンギュレン誘導体の設計と合成○石川 莉奈¹、村田 剛志¹、森田 靖¹ (1. 愛知工業大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-08]

単純アルケンからトリアゾリウム塩への変換及びポリウレタン合成への応用

○王 天資¹ (1. 千葉工業大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-09]

末端アルキニルイミンへの2種類の求核剤を用いたドミノ反応による δ -ラクタムの合成山田 大智¹、○林 稜也¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-10]

アルキニルイミンへの共役付加反応およびC-H/N-H環化反応を用いた多置換 β -カルボリン-1-オンの合成森 保乃華¹、○岡田 彩那¹、森村 真帆¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-11]

共役付加反応を用いた4-ピリジル-3-アミノ-2-ピロンの合成とその応用

川村 美空¹、○切通 陽万里¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-12]

イリジウム触媒を用いた3-アミノ-2-ピロンの分子内C-Hアミノ化によるピラノインドール-1-オンの合成

山崎 蓮¹、○植田 開成¹、八谷 巖¹ (1. 国立大学法人三重大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-13]

トリフルオロメチル基を有するベンゾセレノテトラミソールの合成と反応

○飯塚 祐介¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-14]

3-アミノ-2-ピロンの[4+2]付加環化反応を用いた1-アミノナフタレン類の合成

川添 敦也¹、○白石 真輝¹、八谷 巖¹ (1. 三重大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-15]

ルテニウム触媒を用いたアミジン類とアリルアルコール類からの脱水素カップリングによるピリミジン類の合成

○名須川 雄仁¹、中村 光¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-16]

遷移金属触媒フリーな2-キノリン含有ヘテロビアリールの合成と蛍光特性

○石田 光彰¹、小亀 将治¹、中村 光¹、太田 哲男¹、大江 洋平¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-17]

らせん型キノン誘導体とヒドラジンの反応によるジアザ[9]ヘリセン誘導体の合成

○刈込 道徳¹、高橋 拓真¹、藤村 泰斗¹、阿久津 裕生¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-18]

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体における物質による色彩変化

○山下 怜子¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-19]

様々な置換基を有するアミノアルコールから誘導したイソチオシアネートを用いたベンゾセレノテトラミソールの合成

○齋藤 梨花¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-20]

N-スルホニル-1,2,3-トリアゾールと β -ジケトン類の反応

○小泉 拓也¹、藪内 祐人¹、酒井 優希¹、藤本 汰伽¹、井谷 瞭斗¹、道平 尚樹¹、神尾 拓斗¹ (1. 神戸市立工業高等専門学校)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-21]

プテリン型蛍光off/onプローブの蛍光特性に対する置換基効果

○中井 咲輝¹、河合 靖¹ (1. 長浜バイオ大学大学院)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-22]

アミノカルボニルメチル基で修飾したトリペプチドを有するプテリン-7-カルボキサミドの合成とそれらのリシン毒素A鎖阻害活性

○宮本 多慧¹、後藤 勝²、良太 齋藤^{2,3} (1. 東邦大院、2. 東邦大、3. 東邦大複合物性研究センター)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-23]

ナフタレン-1,8-ジアミノボランの酸化還元挙動

○庄野 唯一¹、河野 正規¹、Pavel Usov¹、和田 雄貴¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-24]

トリプタミンのアリル化反応によるピロロインドール誘導体の高効率合成法の開発

○池田 侑慧¹、小野寺 玄¹、福田 勉¹、木村 正成¹ (1. 長崎大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-25]

ESIPT特性を有する蛍光イオン液体の合成

○山本 和¹、北岡 賢²、信岡 かおる³ (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 近畿大学工学部、3. 大分大学理工学部)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-26]

ジヒドロフェナジンをを用いたZ型分子の合成

○今井 宏紀¹、廣戸 聡¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-27]

トロポンオキシムの縮環したFADモデル化合物の合成と性質

○中條 幸作¹、平澤 正仁¹、菊地 架偉¹、高安 徹¹ (1. 福島大院 理工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-28]

フォトレドックス触媒を用いるビニルピラゾール誘導体の合成

○羽生 茉由¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-29]

ヨードピラゾールとアリルアルコールのC-Oカップリング反応

○中根 優輝¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-30]

蛍光プローブの利用を目指したローダミン系色素の合成と光学特性

○平田 康輔¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-31]

固体担持ビスマストリフラート触媒を用いたフェノール類とアリルアルコールの環化反応

○皆川 真規¹、鈴木 宏維¹ (1. 山形大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-32]

フラビン光触媒を用いたチオールとアミンの酸素酸化的カップリングによるS-N結合形成反応

○岡 真里奈¹、武田 明紀¹、飯田 拡基¹ (1. 島根大院自然科学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-33]

ヒドロキシピラゾールとアルキンの分子間環化反応によるピラノピラゾールの合成

○橋本 星奈¹、市川 隼人¹ (1. 日本大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-34]

光環化反応を利用した高度に π 共役が拡張したピロール等価体の合成○茂木 玲¹、六本木 誠¹、伊藤 智志¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-35]

縮環部位にブromo基を持つイソインドールの合成

○畠 秀弥¹、伊藤 智志¹、六本木 誠¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-36]

触媒的分子内シクロプロパン化反応によるシクロプロパン縮環テトラヒドロキノリン骨格のワンポット不斉合成

○辻原 哲也¹、西野 航生¹、三浦 若華¹、千葉 あゆみ¹、林 和奏¹、吉田 知花¹、嵩原 綱吉²、鈴木 健之²、河野 富一¹ (1. 岩手医科大学薬学部、2. 阪大産研)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-37]

らせん型キノン誘導体の転位反応によって得られるスピロラクトン誘導体の合成とその配座異性体

○高橋 拓真¹、上見 怜¹、刈込 道徳¹ (1. 宇都宮大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-38]

精密な軌道データ収集および解析に基づく環化付加反応の開発

○原田 慎吾¹、竹中 浩貴¹、伊藤 翼¹、神田 治樹¹、根本 哲宏 (1. 千葉大)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-39]

Brønsted酸添加により可逆的に緑色発光するアミノ基修飾キナゾリン誘導体の合成と光学特性評価

○小中澤 優貴¹、山本 結生¹ (1. 山梨大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-40]

コバルト触媒による芳香族化合物の直接的ペルフルオロアルキル化反応

○水野 翔太¹、井上 宗宣¹ (1. 相模中研)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-41]

テトラチアイソフロリン誘導体の合成検討

○大内 優斗¹、森 重樹¹、谷 弘幸¹ (1. 愛媛大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-42]

かさ高いRind基を有するジスルフィド化合物の合成

○米田 淳希¹、太田 圭¹、松尾 司¹ (1. 近畿大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-43]

ヘテロ原子を導入した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)誘導体の合成と光物性

○三枝 瑤昌¹、大石 楓¹、服部 結子¹、佐々木 海渡¹、布引 秀和¹、辻 勇人¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-44]

四員環アミノホスフィン誘導体の簡便合成法の開発と応用

○西端 智仁¹、松下 詩穂¹、林 実¹、太田 英俊¹ (1. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-45]

ペンタアルキルグアニジンを用いるカルバミン酸アンモニウムとハロゲン化アルキルからのカルバミン酸エステル合成

○三原 正稔¹、渡邊 大志²、兵藤 憲吾²、中尾 秀一¹、中井 猛夫¹、伊藤 貴敏¹ (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、2. 近畿大理工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-46]

安定なベンゾ-1,2,3,4-ビス(ジセレネット)の合成

○茂木 亮太郎¹、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-47]

新規な共役ポリイミンの合成と応用

○大島 貴宏¹、池田 健太郎¹、橋本 朋佳²、斉藤 誠³、東村 秀之^{1,2} (1. 岡山理大院理工、2. 岡山理大理、3. 大阪技術研)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-48]

3-コード-2H-クロメン合成法の開発

○豊口 樹¹、姜 法雄¹、佐藤 哲也² (1. 神戸大学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-49]

新規な芳香族ポリイミンの合成と応用

○池田 健太郎¹、大島 貴宏¹、斉藤 誠²、東村 秀之¹ (1. 岡山理大院理工、2. 大阪技術研)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-50]

新規不斉触媒の開発に基づく α,β -ジアミノ酸の合成研究○岡島 さゆり¹、飯塚 夕夏¹、中村 修一¹ (1. 名工大院工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-51]

グアイアズレン部を有するN-ヘテロ環状カルベンの発生と金属錯体の合成研究

○板倉 礼奈¹、佐藤 大¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-52]

アミノトロポンイミン二量体および関連化合物の合成と性質

○一宮 健人¹、佐藤 大¹ (1. 埼玉大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-53]

新規環境応答性 λ^5 -ホスフィニンの合成と光物性○池田 流星¹、太田 英俊¹、林 実¹ (1. 愛媛大院理工)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-54]

1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0)を有する4核銀錯体と(NHC)AuClとの反応

○小林 宙斗¹、野口 桂子¹、藤井 孝宜¹ (1. 日大)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-55]

酸化反応を用いた閉環[6]ヘリセンの合成

○酒見 俊輝¹、岩倉 旭良¹、月田 俊幸¹、奥田 靖浩¹、折田 明浩¹ (1. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-56]

イミダゾピリジン誘導体におけるF-Se間分子内相互作用の比較検討

○加藤 優人¹、饒村 修¹ (1. 中部大学)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-57]

低極性溶媒可溶型カルボランアニオンの溶媒配位抑制による超高 Lewis酸性金属カチオン創出

○小池 裕太¹、内山 真伸^{2,3}、木村 睦^{1,2}、北沢 裕² (1. 信州大学繊維学部、2. 信大RISM、3. 東大院薬)

◆ 日本語

[[PB]-2vn-58]

スルホン基を有する前駆体を利用したフラーレン誘導体 (PCBM) 合成の検討

○伊藤 貴敏¹、隅野 修平¹、松元 深¹、岩井 利之¹ (1. 地方独立行政法人 大阪産業技術研究所)

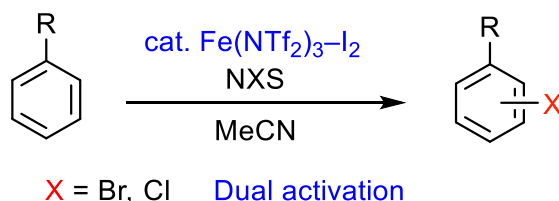
Highly regioselective halogenation of aromatics using NXS by dual activation with $\text{Fe}(\text{NTf}_2)_3$ and I_2

(Nippon Dental University) ○ Kiyoshi Tanemura

Keywords: Halogenation, Aromatic compounds, NXS, Regioselectivity, Solvent-free reactions

Halogenation of aromatic compounds is one of the most important reactions in synthetic organic chemistry. Aromatic halides are important synthetic intermediates which were used in metal-catalyzed cross-coupling reactions such as Suzuki-Miyaura cross-coupling, substitution reactions, and Grignard reactions. NBS, NCS, and NIS are particularly excellent halogenating reagents due to their ease of handling, low cost, and stable properties. We have been investigating the halogenation of aromatic compounds using NXS.¹⁾

In this report, the author reports the halogenation of various aromatic compounds catalyzed by $\text{Fe}(\text{NTf}_2)_3$ in the presence of a catalytic amount of I_2 using NBS or NCS in MeCN. Dual activation with $\text{Fe}(\text{NTf}_2)_3$ and I_2 was quite useful to accelerate the reactions. High para selectivity was realized for the substrates possessing electron-donating groups. The method was effective for the halogenation of acid-sensitive substrates such as acetals, aldehydes, epoxides and electron-deficient substrates such as halobenzenes and methyl benzoate. Solvent-free reactions were useful in the halogenation of electron-deficient compounds such as halobenzenes and methyl benzoate. BiCl_3 was especially useful for the halogenation of phenol and aniline derivatives to afford the corresponding halides in moderate to excellent yields. The procedure was effectively applied to the late-stage halogenation of drugs and natural products. One-pot bromination / Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions gave the corresponding products in good yields without the removal of the solvent. When BiCl_3 was used as the catalyst, one-pot bromination / Sonogashira coupling reactions gave the corresponding alkynes without the removal of the solvent. The method is practical because the catalysts are cheap and the reactions can be conducted under air conditions.



- 1) a) K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K., Satsumabayashi, T. Horaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 932-933. b) K. Tanemura, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 22, 5105-5111.

水素結合性 π 拡張ペリレンジイミドの自己組織化挙動における置換基効果

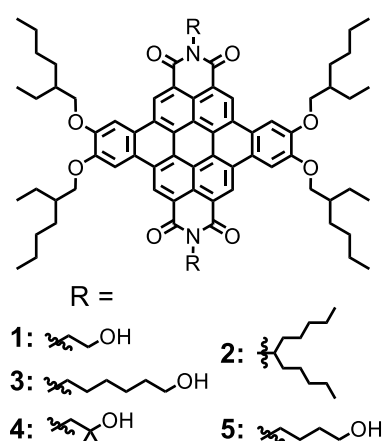
(静大院工¹・東京科学大フロンティア研²・千葉大院融合理工³・千葉大 IAAR⁴・分子科学研究所⁵) ○山本 青依¹・藤本 圭佑¹・岩崎 洋斗²・伊澤 誠一郎²・山田 悠平³・矢貝 史樹⁴・湊 丈俊⁵・高橋 雅樹¹

Substituent Effects on the Self-Assembly Behavior of Hydrogen-Bonding π -Extended Perylene Diimides (¹*The Univ. of Shizuoka*, ²*Materials and Structures Laboratory, Institute of Science Tokyo*, ³*Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ.*, ⁴*IAAR, Chiba Univ.*, ⁵*Institute for Molecular Science*) ○Aoi Yamamoto,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Hiroto Iwasaki,² Seiichiro Izawa,² Yuhei Yamada,³ Shiki Yagai,⁴ Taketoshi Minato,⁵ Masaki Takahashi¹

AFM measurements of π -extended perylene diimide (exPDI) **1** with 2-hydroxyethyl chains revealed fibrous self-assembled structures. To examine substituent effects on self-assembly, exPDIs **1–5** with varying imide substituents were studied. The absorption spectrum of **1** in chloroform exhibited a significant red shift compared to **2** with swallow-tail substituents, while **3**, **4**, and **5** with hydroxy-terminated chains or a tertiary alcohol group showed only minor shifts. ¹H NMR of **1**, **3**, and **5** with primary alcohol groups lacked distinct signals, indicating large aggregates, whereas **4** exhibited sharp signals, suggesting a molecularly dissolved state. These results demonstrate that aggregation depends on alkyl chain length and steric hindrance near the hydroxyl group. Conductive AFM measurements of self-assembled **1** revealed its semiconducting properties.

Keywords : Perylene Diimide; Hydrogen Bonding; Self-Assembly; Nanofiber

2-ヒドロキシエチル基を有する π 拡張ペリレンジイミド (exPDI) **1** の AFM 測定によりファイバー状自己集合体の形成が明らかになった。この結果を踏まえ、我々はさらに種々のイミド置換基を有する exPDI を合成し、クロロホルム中における自己集合における置換基効果を検討した。吸収スペクトル測定において、**1** は嵩高い置換基を有する **2** と比べ顕著な長波長シフトを示した。一方、炭素鎖長の長い **3** と **5**、および第三級アルコールである **4** はわずかな長波長シフトを示した。第一級アルコールである **1**, **3**, **5** の ¹H NMR スペクトルは明確な共鳴シグナルを示さず、大きな会合体の



形成が示唆された。一方 **4** は明瞭な共鳴シグナルを与えたことから、分子分散状態をとることが示唆された。これらの結果より、exPDI の自己集合は、炭素鎖長やヒドロキシ基近傍の嵩高さの影響を受けることが明らかになった。また、**1** の自己集合ファイバーのコンダクティブ AFM 測定においては、半導体特性が確認された。

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXPJPMXP1224MS0025）の支援にて自然科学研究機構分子科学研究所で実施された。また、コンダクティブ AFM 測定は、今井弓子（分子研）の支援により行われた。

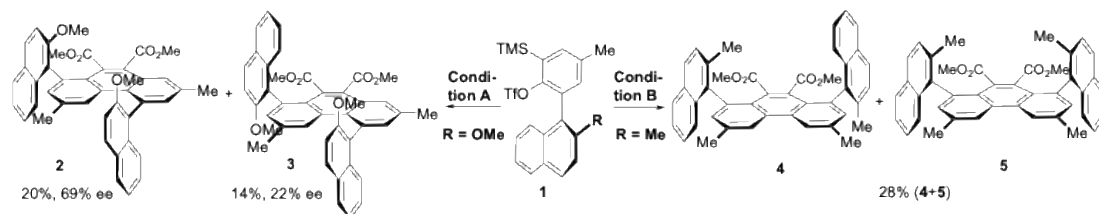
ビアリアルアラインとアルキンとの交差環化三量化による軸不斉ターアリアル類の触媒的不斉合成

(阪公大院理) ○塚本 菜央・津留崎 陽大・神川 憲

Catalytic enantioselective synthesis of axially chiral teraryls via cross-cyclotrimerization of biaryl aryne and alkyne (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Nao Tsukamoto, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

Catalytic asymmetric synthesis utilizing aryne intermediates is one of the most challenging asymmetric reactions, and there is significant interest in developing efficient synthetic methods. Several examples of catalytic asymmetric synthesis using arynes have been reported to date. Our laboratory has reported a case where we controlled the helical chirality of triple helicene with high enantioselectivity through a Pd-catalyzed cross-cyclotrimerization reaction between two molecules of helicanyl aryne and one molecule of alkyne. However, there have been no report of successful control of axial chirality through catalytic asymmetric synthesis using arynes so far. Herein, we report our findings of the catalytic asymmetric synthesis of axially chiral teraryls via asymmetric cross-cycloaddition trimerizations of biaryl arynes and alkynes. **Keywords** : *Aryne; Axially Chiral Teraryl; Cross-Cyclotrimerization; Catalytic Asymmetric Synthesis*

アラインは高反応性化学種であり、これまでに数多くの有機合成反応への応用例が報告されている。一方で、このアラインを用いて触媒的不斉合成に応用できるかという課題はかねてより興味を持たれてきた。実際、アラインを用いた触媒的不斉合成は現在までに数例ほど報告されており、当研究室においても Pd 触媒を用いたヘリセニルアライン二分子とアルキン一分子との交差環化三量化反応により、三重ヘリセンのらせん不斉を高いエナンチオ選択性で制御した例を報告している¹⁾。しかし、現在までにアラインを用いた触媒的不斉合成により軸不斉の制御に成功した例は報告されていない。そこで今回、我々は動的なビアリアルアラインとアルキンとの不斉交差三量化反応による軸不斉ターアリアル類の触媒的不斉合成の検討を行った。その際に用いるビアリアルアラインのオルト位における置換基 R の違いにより、得られるターアリアル生成物 (**2, 3** or **4, 5**) が異なることを見出したので報告する。



Condition A: DMAD (2.5 eq.) Pd₂dba₃·CHCl₃ (5 mol%), (S)-4-Me₂N-Xyl-BINAP (12 mol%), CsF (4.0 eq)
Condition B: DMAD (2.5 eq.) Pd₂dba₃·CHCl₃ (5 mol%), rac-BINAP (12 mol%), CsF (4.0 eq)

1) A. Yubuta, T. Hosokawa, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10025.

有機ボロン酸と長鎖アルキル基をもつジオールから系中で生成したボレートを親水基とするミセル形成

(同志社大学¹) ○西山 光¹・濱口 尚斗¹・中村 光¹・太田 哲男¹・大江 洋平¹

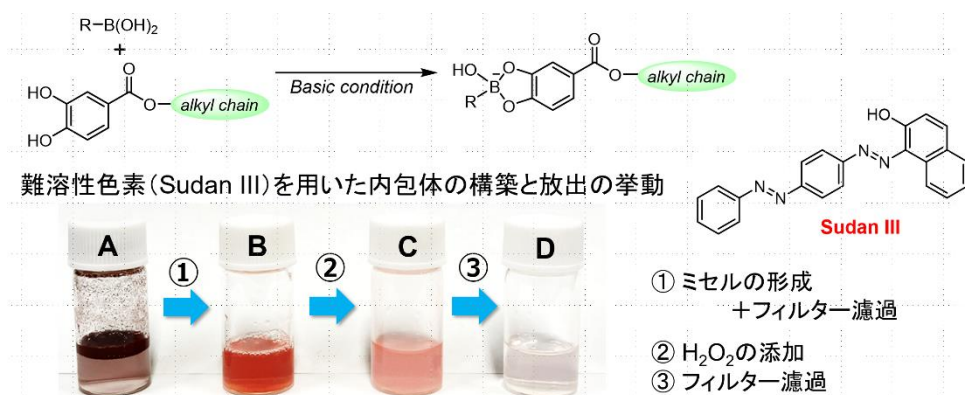
Formation of Micelles Using Borates Generated in situ from Organoboronic Acids and Diols with Long Alkyl Chains (¹Doshisha University) ○Hikaru Nishiyama¹, Naoto Hamaguchi,¹ Akira Nakamura,¹ Tetsuo Ohta,¹ Yohei Oe¹

Polyols readily form borate esters with boronic acids in basic media, suggesting that hydrophobic borates could form micelles. In this study, functional micelles were investigated using boronic acids and diols with long alkyl chains. Ester derivatives of 3,4-dihydroxybenzoic acid were used as diols, and their reaction with boronic acids in pH 7.4 phosphate buffer resulted in micelle formation. Encapsulation of the hydrophobic dye Sudan III within the micelle core was also demonstrated. Furthermore, the addition of hydrogen peroxide caused micelle disassembly, releasing the dye into the solution.

Keywords : *Micelle; Borate; Boronic Acid; Diol*

糖などのポリオール類とボロン酸は、塩基性溶媒中で容易に錯形成しボレートを生成することが知られている。また、このボレート類は親水性基のため、疎水性部位をもつボレートからはミセル形成が可能だと期待した。そこで本研究では、有機ボロン酸と長鎖アルキル基をもつジオールを用いて、ボレートのミセル形成挙動を明らかにし、新規な機能性ミセルの創出を検討した。

3,4-ジヒドロキシ安息香酸と第一級アルコールとの縮合で得たエステルをジオールとして用い、有機ボロン酸と pH 7.4 のリン酸緩衝液中、50°Cで攪拌したところ、ミセルの形成が確認できた。このミセル形成を、疎水性色素である Sudan III 存在下で行い、得られた溶液をフィルター濾過すると、Sudan III を疎水性コアに内包するミセルを含む溶液 **B** が得られた。溶液 **B** に過酸化水素を加えると溶液の色が薄くなり（溶液 **C**）、さらにフィルター濾過を行うと色素を完全に除去できることがわかった（溶液 **D**）。この結果は、過酸化水素の添加によりボレート部分が反応し、それによりミセルが崩壊に導かれたことを示唆している。



有機電解反応を活用したユーカリリグニンの分解と分解産物の活用

(米子高専物質工学科¹・米子高専物質工学専攻²・長岡技科大生物工学分野³・米子高専総合工学科化学・バイオ部門⁴) ○小谷祐仁¹・小島翼²・前川博史³・榎間由幸⁴

Decomposition of eucalyptus lignin using organic electrolytic reactions and utilization of decomposition products (¹National Institute of Technology, Yonago College Department of Materials Engineering, ²National Institute of Technology, Yonago College Department of Materials Engineering advanced course, ³Nagaoka University of Technology, ⁴Department of Bioengineering, National Institute of Technology, Yonago College Department of Materials Engineering) ○Hiroto Kotani¹, Tsubasa Koiima², Hirofumi Maekawa³, Yoshiyuki Uruma⁴

Woody biomass has recently attracted attention as a new resource to replace fossil resources. Woody biomass is mainly composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. Although lignin, a part of woody biomass, is expected to be used to produce aromatic drugs, it is difficult to decompose and handle. Our laboratory reports the decomposition reactions of lignin model compounds and the attribution of the products by organic electrolysis using carbon electrodes. We considered that the problem of water resistance of bioplastics could be solved by incorporating the decomposition products into bioplastics. In this study, we created a bioplastic containing decomposition products obtained by organic electrolytic reaction of eucalyptus lignin. We also conducted swelling tests, soil biodegradability tests, and dynamic contact angle tests to demonstrate its usefulness.

Keywords : lignin, woody biomass, bio plastic, organic electrolytic reaction

化石資源に代わる新たな資源として近年木質バイオマスが注目されている。木質バイオマスは主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成される。木質バイオマスの一部であるリグニンは芳香族薬品等の生産が期待されている一方で、難分解性で扱いづらいという特徴を持つ。当研究室では炭素電極を用いた有機電解法によるリグニンモデル化合物の分解反応と生成物の帰属を報告している。¹⁾その分解産物の利用法としてバイオプラスチックに導入することにより、バイオプラスチックの課題である耐水性が解決できると検討した。²⁾本研究ではユーカリリグニンの有機電解反応により得られた分解産物を含有させたバイオプラスチックの作成を行った。また、膨潤試験、土壌生分解性試験、動的接触角試験を行いその有用性を示した。

1) Y Uruma, T Yamada, T Kojima, T Zhang, C Qu, M Ishihara, T Watanabe, K Wakamatsu and H Maekawa: RSC Adv., 13(2023)17991-18000.

2) M Shanmathy, M Mohanta, A Thirugnanam Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 2 (2021) 100173.

テトラアリール[4]クムレンの合成と反応開拓

(徳島大院理工¹・徳島大 pLED 研²) ○吉川 陸斗¹・伊藤 翼¹・上田 昭子¹・南川 慶二¹・八木下史敏^{1,2}

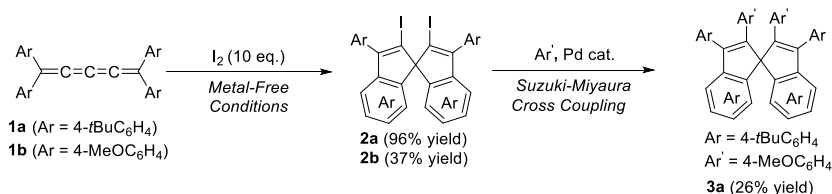
Synthesis and reactivity of tetraaryl[4]cumulenes of tetraaryl[4]cumulenes (¹*Dept. of Applied Chem., Tokushima Univ.*, ²*Inst. of pLED, Tokushima Univ.*) ○Rikuto Yoshikawa¹, Tsubasa Ito¹, Shoko Ueta¹, Keiji Minagawa¹, Fumitoshi Yagishita^{1,2}

[n]Cumulenes (n is the number of cumulated double bonds) have drawn considerable attention owing to their unique properties and reactivities. In comparison with the research on the reaction of odd-numbered cumulenes (such as [3] and [5]cumulenes), those on even-numbered cumulene are rare owing to their instabilities. For example, the reactions of [4]cumulenes, such as thermal dimerization and cyclization in the presence of *p*-TsOH, have been reported.^[1] Recently, we reported the iodocyclization of tetraaryl [3]cumulene to construct benzofulvene scaffolds under mild reaction conditions.^[2] On the basis of the results, we considered that the reactions of tetraaryl[4]cumulenes with an iodine source would afford the 1,1'-spirobi[indene] skeleton via the double iodocyclization process. As a result, the iodocyclization reactions of tetraaryl[4]cumulenes were found to provide the corresponding iodinated 1,1'-spirobi[indene] derivatives in good yields. In addition, the obtained iodinated spirobi[indene] was successfully converted to the poly-arylated spirobi[indene] by Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions.

Keywords : [4]cumulenes; Spirocyclic compounds; Iodocyclization

[n]クムレン類はそのユニークな特性と反応性から興味を持たれる炭化水素化合物群である。一般的に、奇数クムレン類と比較して、偶数クムレン類はその安定性の低さから報告例が限られている。例えば、[4]クムレンは熱による二量化反応や *p*-TsOH による環化反応などが知られているものの、^[1] その他の反応に関しては報告例がない。一方、当研究室では最近、テトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応がベンゾフルベン骨格を与えることを見出している。^[2]

本研究では、テトラアリール[4]クムレン **1** を酢酸エチル中、10 等量のヨウ素存在下で反応させたところ、二度のヨード環化過程を経て、対応する 1,1'-スピロビ[インデン]誘導体 **2** が最大 96%収率で得られることを見出した。さらに、**2a** は Suzuki–Miyaura クロスカップリングにおけるヨウ化アリールとして利用することが可能であり、対応する多置換 1,1'-スピロビ[インデン]**3a** を構築できることを見出した。



- 1) R. R. Tykwinski, *et al.*, *J. Phys Org. Chem.* **2023**, 36(2), e4454.
- 2) F. Yagishita, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 235.

tert-ブチル基を導入したベンゾ縮環型新規トリオキソトリアンギュレン誘導体の設計と合成

(愛工大工) ○石川 莉奈・村田 剛志・森田 靖

Design and Synthesis of a Benz-annulated Trioxotriangulene Derivative with *tert*-Butyl Groups
(Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology) ○Rina Ishikawa, Tsuyoshi Murata, Yasushi Morita

Trioxotriangulene (**TOT**) is a polycyclic organic neutral π -radical with three-fold symmetry and shows high stability under air.¹⁾ Focusing on its multi-stage redox ability and the diversity in the chemical modification, we explored various peculiar physical properties and electronic functions of **TOT** derivatives.²⁾ Furthermore, **TOT** neutral radical exhibits a strong intermolecular interaction through π -stacking showing a near-infrared photo absorption and high electrical conductivity³⁾. We recently succeeded in synthesizing a 2D π -extended analogue of **TOT** by annelation with three benzene-rings⁴⁾. Here, we report on the design and synthesis of a new derivative of the benz-annulated **TOT** having *tert*-butyl groups for improving the solubility in organic solvents.

Keywords : Stable neutral radical; Trioxotriangulene; π -expansion

トリオキソトリアンギュレン (**TOT**) は、三回対称性をもつ縮合多環型有機中性 π ラジカルであり、空気中で高い安定性を示す (図 1)¹⁾。我々の研究グループでは、**TOT** の多段階酸化還元能や化学修飾の自由度の高さに着目し、様々な物性や機能を明らかにしてきた²⁾。さらに、**TOT** 中性ラジカルは強い π - π 相互作用により一次元カラム構造を形成し、近赤外光吸収や高い電気伝導性を示す³⁾。我々はこれまでに、**TOT** の炭素骨格周辺にベンゼン環を三つ縮環させた 2 次元 π 拡張体 (図 2)⁴⁾ の合成に成功した。本研究では、有機溶媒に対する溶解性の向上を目的として *tert*-ブチル基を導入した新規誘導体 (図 3) を設計・合成したので報告する。

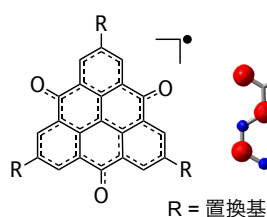


図1. トリオキソトリアンギュレン(**TOT**)中性ラジカルの分子構造と電子スピン密度分布

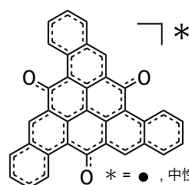
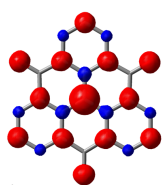


図2. ベンゾ縮環型**TOT**誘導体

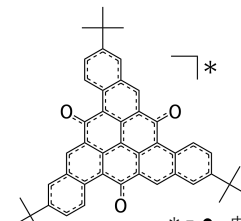


図3. *tert*-ブチル基を導入したベンゾ縮環型**TOT**

- 1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 922
- 2) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 947; T. Murata, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, 2, 46; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 95; T. Murata, S. Nakanishi, R. Tsuji, Y. Morita, et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 1218
- 3) Y. Iwabata, T. Murata, Y. Morita, H. Nakai, et al. *npj Quantum Mater.* **2017**, 2, 27; T. Murata, C. Yamada, K. Furukawa, Y. Morita. *Commun. Chem.* **2018**, 1, 47
- 4) T. Murata, S. Doi, R. Ishikawa, K. Furukawa, Y. Morita. *Asian J. Org. Chem.* in press (DOI:10.1002/ajoc, 202400690)

単純アルケンからトリアゾリウム塩への変換及びポリウレタン合成への応用

(¹千葉工大院工) ○王 天資¹・山川 一仁¹・小原 優輝¹・原口 亮介¹

Synthesis of Triazolium Salts from Alkenes by Oxidative Cycloaddition and Dehydrogenative Aromatization and their Application to Polyurethane Synthesis (¹Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Tianzi Wang¹・Kazuhito Yamakawa¹・Yuki Obara¹・Ryosuke Haraguchi¹

The triazolium skeleton is a cationic heteroaromatic ring with a positive charge on a nitrogen, and widely used as cationic backbones for functional molecules due to their high structural diversity and stability. Oxidative [3+2] cycloaddition reaction of triazenes with alkynes has been reported as the most direct synthetic method¹⁾. In addition to the high functional group tolerance, this reaction is also applicable to haloalkenes²⁾, which have the same degree of oxidation as alkynes, but the synthesis of triazolium salts using simple alkenes has not yet been achieved. Herein, we developed the synthesis of triazolium salts from triazenes and simple alkenes by oxidative cycloaddition and subsequent dehydrogenative aromatization. While the dehydrogenation did not proceed in the presence of a common oxidant such as DDQ, basic conditions are effective for affording dehydrogenative products without any oxidant.

Keywords : Triazolium; Oxidative Cycloaddition; Dehydrogenative Aromatization; Alkene

トリアゾリウム環は窒素上に正電荷を有するカチオン性複素芳香環であり、その高い構造多様性と安定性から、様々な機能性分子のカチオン性骨格として広く利用されている。この骨格の最も直接的な合成法としてトリアゼンとアルキンとの酸化的[3+2]環化付加反応が報告されている¹⁾。この反応はアルキンと同じ酸化度であるハロアルケンも適用可能であるが²⁾、単純アルケンを用いたトリアゾリウム塩の合成は未だ達成されていない。

今回我々は、トリアゼンと単純アルケンとの酸化的環化付加体を、脱水素化により芳香族化させる新反応を開発した(Figure 1)。本反応は酸化剤では全く進行しない一方、塩基性条件では酸化剤無しでも収率良く生成物を与えた。本発表では、塩基効果や基質適用範囲、応用例について詳述する。

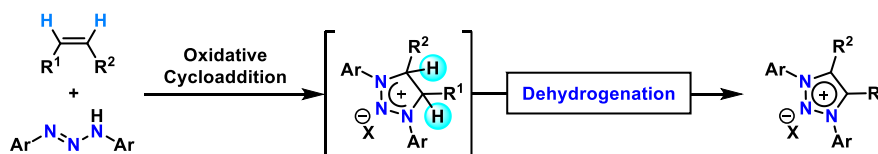


Figure 1. 本研究のコンセプト

1) Haraguchi, R. *et al. Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 901–905.

2) Bertrand, G. *et al. Organometallics.* **2011**, *30*, 2617–2627.

末端アルキニルイミンへの2種類の求核剤を用いたドミノ反応による δ -ラクタムの合成

(三重大院工) 山田 大智・○林 稜也・八谷 巖

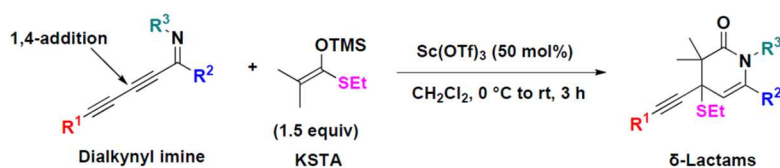
Synthesis of δ -Lactams Using Domino Reactions of Terminal Alkynyl Imines with Two Types of Nucleophiles (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Daichi Yamada, ○Hayashi Ryoya, Iwao Hachiya

δ -Lactams are found in various biologically active compounds and crucial intermediates in the synthesis of a variety of natural products. Therefore, the development of a new synthetic method for δ -Lactams is highly desired. We have recently reported on the synthesis of polysubstituted δ -Lactams using domino 1,4- and 1,4-addition reactions of ketene silyl thioacetals to dialkynyl imines.¹⁾ In the present study, it was found that the use of terminal alkynyl imines **1** as two nucleophiles, ketene silyl acetal **2** and trimethylsilyl cyanide **3**, instead of dialkynyl imines, led to domino 1,4-1,4- and domino 1,4-1,2-addition reactions, yielding polysubstituted δ -Lactams. In this poster presentation, the scope of substrate application and the reaction mechanism will be presented.

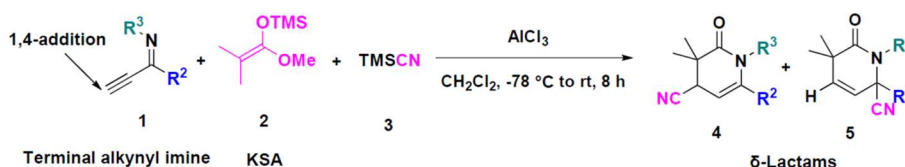
Keywords: δ -Lactams; Ketene Silyl Acetal; Domino Reaction

δ -ラクタムは、様々な生物活性化合物や種々の天然物質の合成における重要な中間体として存在している。それゆえに、 δ -ラクタムの新しい合成法の開発が強く望まれている。近年当研究室では、様々な α 、 β -不飽和イミンへのドミノ付加反応について報告している。その中の一つとして、ジアルキニルイミンに対しケテンシリルチオアセタールを用いたドミノ 1,4-1,4-付加反応による多置換 δ -ラクタム合成を報告している。¹⁾そこで今回、ジアルキニルイミンに代え、末端アルキニルイミン **1** にケテンシリルアセタール **2** とトリメチルシリルシアニド **3** の2種類の求核剤を用いると、ドミノ 1,4-1,4-付加反応とドミノ 1,4-1,2-付加反応が進行し、多置換 δ -ラクタム **4** と **5** が得られることを見出した。本ポスター発表では基質適用範囲および反応機構について報告する。

(a) Previous Work



(b) This Work



1) Y. Watanabe, K. Isaka, K. Sato, S. Kokado, A. Mizutani, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100672.

アルキニルイミンへの共役付加反応および C-H/N-H 環化反応を用いた多置換 β -カルボリン-1-オンの合成

(三重大院工) 森 保乃華・○岡田 彩那・森村 真帆・八谷 巖

Synthesis of Multisubstituted β -Carbolin-1-ones via Conjugate Addition to Alkynyl Imines and C-H/N-H Cyclization (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Honoka Mori, ○Ayana Okada, Maho Morimura, Iwao Hachiya

β -Carbolin-1-ones are found in various alkaloids, and in particular, substrates with a carbonyl group at the 4-position are known to possess biological activity. We have previously reported the synthesis of 4-ethoxycarbonyl- β -carbolin-1-ones **5** by intramolecular Buchwald-Hartwig amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones **4**, which was synthesized by conjugate addition of diethyl 2-aminomalonate to alkynyl imines having a bromo group.¹⁾ However, this method requires the prior introduction of a bromo group as a coupling clue, which is a disadvantage in terms of the large number of steps and atom economy. In this work, we have found that 4-ethoxycarbonyl- β -carbolin-1-ones **5** can be synthesized by intramolecular C-H amination of 3-amino-2-pyridones **8** via iridium-catalyzed carbon-hydrogen bond activation. Formal synthesis of antidiabetic agent was also achieved using this reaction. In this presentation, we report on the scope of substrate, and reaction conditions and formal synthesis of antidiabetic agent.

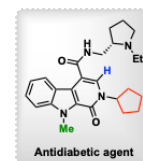
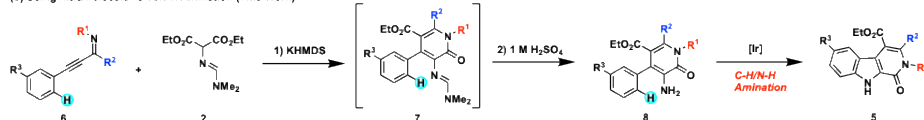
Keywords : Intramolecular C-H Amination; 2-Pyridone; β -Carbolin-1-one

β -カルボリン-1-オンは、様々なアルカロイドに含まれており、特に4位にカルボニル基を有する基質は生物活性を有することで知られている。当研究室は過去にブロモ基を持つアルキニルイミン **1** への 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応によって合成した 3-アミノ-4-(2-ブロモフェニル)-2-ピリドン **4** の、分子内 Buchwald-Hartwig アミノ化反応による 4-エトキシカルボニル- β -カルボリン-1-オン **5** の合成法を報告している。¹⁾ しかし、この合成法は、カップリングの手がかりとなるブロモ基を事前に導入しておく必要があり、ステップ数が多いことや、アトムエコノミーの観点において欠点がある。今回、我々はブロモ基を有さない 3-アミノ-2-ピリドン **8** の、イリジウム触媒を用いた炭素-水素結合活性化を経る分子内 C-H アミノ化反応により、4-エトキシカルボニル- β -カルボリン-1-オン **5** を合成できることを見出した。また、本反応を用いて抗糖尿病薬の形式合成も達成した。本ポスター発表では基質適用範囲、反応条件および抗糖尿病薬の形式合成について報告する。

(a) Using Intramolecular Buchwald-Hartwig Amination (Our Previous Work)



(b) Using Intramolecular C-H/N-H Amination (This Work)



1) Miura, R.; Goto, S.; Hashimoto, T.; Hachiya, I. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 15631.

共役付加反応を用いた 4-ピリジル-3-アミノ-2-ピロンの合成とその応用

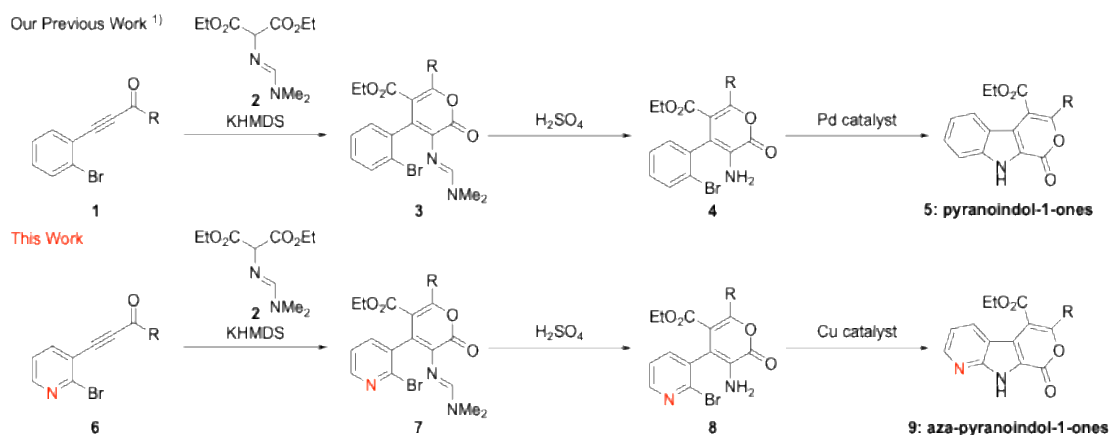
(三重大院工) 川村 美空・〇切通 陽万里・八谷 巖

Synthesis of 4-Pyridyl-3-amino-2-pyrones Using Conjugate Addition Reactions and Its Applications (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Miku Kawamura, 〇Himari Kiritoshi, Iwao Hachiya

Compounds with a pyranoindol-1-ones skeleton show pharmaceutical biological activity. For example, compounds with anti-cancer and enzyme inhibitory activities have been reported. Therefore, the development to expand the range of substrate applications of pyranoindol-1-ones are highly desired. In this work, we have developed synthesis of 4-pyridyl-3-amino-2-pyrones by conjugate addition reaction of pyridyl alkynyl ketones with diethyl 2-aminomalonate. Furthermore, we have successfully synthesized aza-pyranoindol-1-ones using intramolecular nucleophilic *N*-arylation. In the presentation, the reaction conditions and mechanism will be reported in detail.

Keywords : *Pyranoindol-1-one; Intramolecular Amination; Conjugate Addition Reactions*

ピラノインドール-1-オン骨格を有する化合物は、薬理活性を示すことから注目されている。これまでに、いくつかの合成方法が報告されているが、薬効は置換基によって決まるため、様々な置換基を導入できる合成法が望まれている。特に骨格中の炭素を窒素に置換した、アザ-ピラノインドールの合成方法の例は報告が少なく、十分な研究がなされていない。そのため、これらの骨格を有する化合物の新規合成法の開発は重要である。2022 年、当研究室では、2-アミノマロン酸ジエチル **2** のアルキニルケトン **1** への共役付加反応で得たブロモアリアル基を持つ 3-アミノ-2-ピロン **4** の分子内 Buchwald-Hartwig アミノ化による、ピラノインドール-1-オン **5** の合成を報告している。¹⁾ 今回、ピリジルアルキニルケトン **6** と 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応で合成した 3-アミノ-2-ピロン **8** の分子内求核的 *N*-アリアル化により、アザ-ピラノインドール-1-オン **9** が合成できることを見出した。発表では、反応条件および反応機構について詳細に報告する。



1) K. Fukuoka, K. Imai, K. Hirano, S. Goto, R. Miura, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200110.

イリジウム触媒を用いた3-アミノ-2-ピロンの分子内C-Hアミノ化によるピラノインドール-1-オンの合成

(三重大院工) 山崎 蓮・○植田 開成・八谷 巖

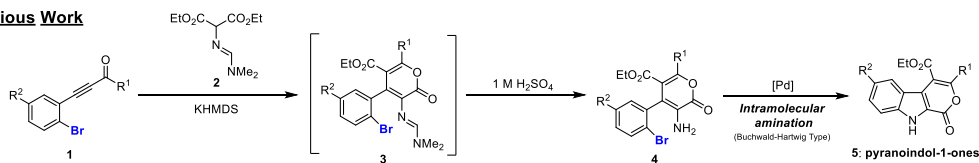
Synthesis of Pyranoindol-1-ones by Iridium-catalyzed Intramolecular C-H Amination of 3-Amino-2-pyrones (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Ren Yamasaki, ○Kaisei Ueda, Iwao Hachiya

Pyranoindol-1-one is one of the nitrogen-containing tricyclic compounds with diverse biological activities such as anticancer and anti-infective activities. However, there are very few reports on the synthesis of compounds with pyranoindol-1-one skeleton, and the development of efficient synthetic methods is strongly desired. We report here on the synthesis of pyranoindol-1-ones using intramolecular amination of 3-amino-2-pyrones prepared by conjugate addition reaction of aminomalonate to alkynyl ketones without a bromo group.

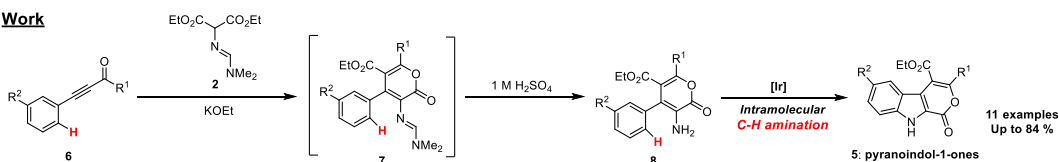
Keywords : 3-Amino-2-pyrone; Pyranoindol-1-one

ピラノインドール-1-オンは、抗がん作用や抗感染症作用など多様な生物活性を有する含窒素三環式化合物の一つである。しかしながら、ピラノインドール-1-オン骨格を持つ化合物の合成に関する報告は非常に少なく、効率的な合成法の開発が強く望まれている。2022 年、当研究室では、2-アミノマロン酸ジエチル **2** のアルキニルケトン **1** への共役付加反応で得た、ブロモアール基を持つ 3-アミノ-2-ピロン **4** の分子内 Buchwald-Hartwig アミノ化による、ピラノインドール-1-オン **5** の合成を報告している。¹⁾ 今回、ブロモ基を持たないアルキニルケトン **6** と 2-アミノマロン酸ジエチル **2** との共役付加反応により得られた、3-アミノ-2-ピロン **8** のイリジウム触媒を用いた炭素-水素結合活性化を経る分子内アミノ化反応により、多置換ピラノインドール-1-オン **5** が合成できることを見出した。発表では本反応の基質適用範囲および反応機構について詳細に報告する。

Previous Work



This Work



1) K. Fukuoka, K. Imai, K. Hirano, S. Goto, R. Miura, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, e202200110.

トリフルオロメチル基を有するベンゾセレノテトラミソールの合成と反応

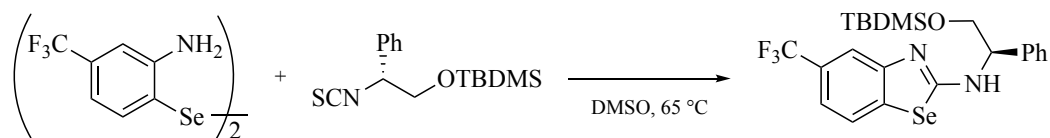
(日大生産工) ○飯塚 祐介・市川 隼人

Synthesis and Reaction of Benzoselenotetramisole with Trifluoromethyl Group (*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Yusuke Iizuka, Hayato Ichikawa

In our laboratory, we developed a method for the facile synthesis of benzoselenazoles through cyclization reactions using diselenides and isothiocyanates. Based on this approach, we developed a general synthesis method for benzoselenotetramisoles. Preliminary results indicated that benzoselenotetramisole derivatives with a trifluoromethyl group exhibited high selectivity but low yields in Michael addition¹⁾. We aim to maintain this selectivity while increasing the yield of the target product. Initially, the catalyst precursor benzoselenazole had an issue with low yields. However, a heating of a solution of the diselenide and isothiocyanate in DMSO at 65 °C led to the corresponding benzoselenazole in a doubling of the yield.

Keywords : *Selenium; Isoselenourea; Benzoselenazole; Michael addition*

当研究室ではジセレニドとイソチオシアネートによる環化反応によりベンゾセレナゾールを簡便に合成する方法を見出し、これを利用して、ベンゾセレノテトラミソールの一般的な合成方法を開発した。この中で、トリフルオロメチル基を有するベンゾセレノテトラミソールは、マイケル付加反応¹⁾の触媒に用いたところ、生成物の収率は低いものの高い選択性で反応が進行するという予備的な結果を得た。そこで本研究では、このベンゾセレノテトラミソールの効率的な合成とその反応性の解明を目指す。実際に、触媒の前駆体であるベンゾセレナゾールが低収率であるという問題を抱えていたが、条件検討を行った結果、DMSO 中、65°C で 24 時間加熱したところ、収率は約 2 倍に向上した。



1) McLaughlin, C.; Slawin, A. M. Z.; Smith, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15111.

3-アミノ-2-ピロンの[4+2]付加環化反応を用いた 1-アミノナフタレン類の合成

(三重大院工) 川添敦也・○白石真輝・八谷巖

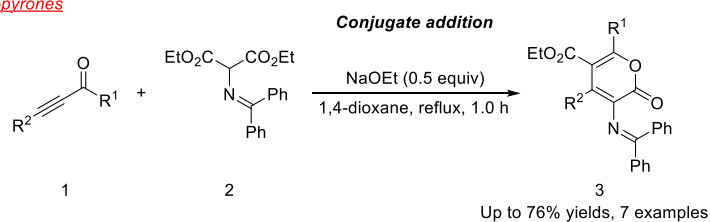
Synthesis of 1-Aminonaphthalenes Using [4+2] Cycloaddition of 3-Amino-2-pyrones (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Atsuya Kawazoe, ○Masaki Shiraishi, Iwao Hachiya

Naphthalenes have attracted a great deal of attention because they are important motifs widely present in natural products, pharmaceuticals, and optical and electronic materials. In this study, we found that Multisubstituted-1-aminonaphthalenes can be synthesized by a [4+2] cycloaddition reaction of 3-amino-2-pyrones with the benzyne precursor ortho silylaryl triflate. In this presentation, reaction conditions and substrate scope will be reported in detail.

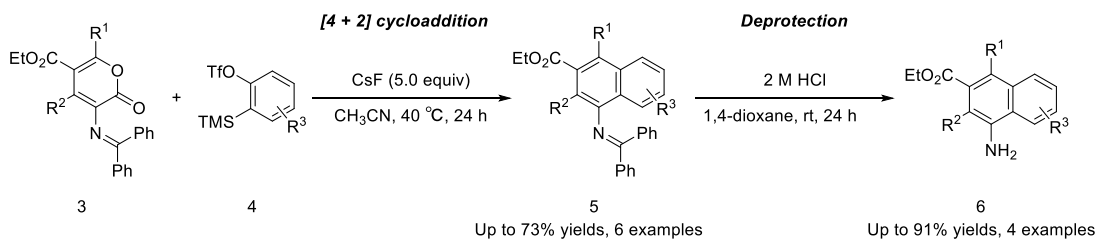
Keywords : 2-Pyrene; Multisubstituted Naphthalene; Diels-Alder Reaction

ナフタレンは、天然物や医薬品、光学・電子材料などに幅広く存在する重要なモチーフであることから、大きな注目を集めている。これまでに、2-ピロンとベンザインによるナフタレン合成は広く研究されてきたが、置換基にヘテロ原子を含むピロンでの合成は十分に研究されていない。¹⁾一方、当研究室では、2-アミノマロン酸ジエチル **2** のアルキニルケトン **1** への共役付加反応により、3-アミノ-2-ピロン **3** が得られることを見出している。²⁾そこで、今回 3-アミノ-2-ピロン **3** を用いた、ベンザイン前駆体オルト-シリルアリールトリフラート **4** との Diels-Alder 反応による[4+2]付加環化反応によって、多置換-1-アミノナフタレン **6** を合成できることを見出した。本発表では、反応条件 および基質適用範囲について詳細に報告する。

Synthesis of 3-amino-2-pyrones



Synthesis of 1-aminonaphthalenes



- 1) K. Numata, S. Tabata, A. Kobayashi, S. Yoshida, *New J. Chem.*, **2023**, 47, 18762–18768.
- 2) K. Fukuoka, K. Imai, K. Hirano, S. Goto, R. Miura, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202200110.

ルテニウム触媒を用いたアミジン類とアリルアルコール類からの脱水素カップリングによるピリミジン類の合成

(同志社大学¹⁾ ○名須川 雄仁¹・中村 光¹・太田 哲男¹・大江 洋平¹

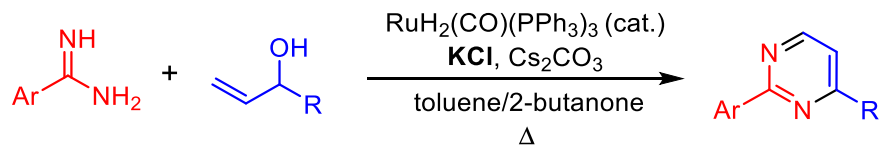
Synthesis of Pyrimidines by the Ruthenium-catalyzed Dehydrogenative coupling of amidines and Allylic Alcohols (¹*Doshisha University*) ○Takehito Nasukawa,¹ Akira Nakamura,¹ Tetsuo Ohta,¹ Yohei Oe¹

Pyrimidine derivatives are widely recognized for their biological activity and extensive applications in pharmaceuticals and agrochemicals. Catalytic methods for the direct conversion of allyl alcohols and amidines into pyrimidines, despite their accessibility and ease of handling, remain underexplored. In this research, an efficient method for synthesizing pyrimidines under catalytic conditions is established. The reaction of benzamidine with an allyl alcohol, catalyzed by $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ and KCl as an additive in a mixed solvent of toluene and 2-butanone, yielded the desired pyrimidines in high yield.

Keywords : Dehydrogenation; Pyrimidines; Amidines; Allylic Alcohols; Ruthenium catalyst

ピリミジン骨格を有する化合物は生理活性を示すものが多く、医薬品など様々な用途で利用されている。これまでに、ピリミジン骨格はアミジンを基質とする方法が広く用いられており、近年では金属触媒を用いた脱水素反応を伴う合成法が着目されている。^{1,2)} しかし既存の手法では、特殊な金属触媒の使用に加えて、4位と6位の両方に置換基をもつ構造の合成に限られているという課題があった。ところで我々の研究室では、ルテニウム触媒を用いた反応開発を行ってきた。今回、入手容易かつ取り扱いやすいアリルアルコール類に着目し、市販のルテニウム触媒を用いた脱水素反応を鍵とした新規ピリミジン合成法を開発した。

検討の結果、アリルアルコール類とベンズアミジンに対して、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒 (2.5 mol%) および Cs_2CO_3 (0.5 当量) 存在下、トルエンと2-ブタノンの混合溶媒中で加熱を行うと、目的のピリミジンが得られた。特に、KCl を添加することでピリミジンの収率が大幅に増加することがわかった。KCl の添加量は、アミジンに対して0.5 当量が最適であり、これにより収率は最大で50%程向上した。本発表では、条件検討の詳細、基質適用範囲、また反応機構について報告する。



1) N. Deibl, K. Ament, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12804-12807.

2) R. Mondal, G. Chakraborty, A. K. Guin, S. Sarkar, N. D. Paul, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 13186-13197.

遷移金属触媒フリーな 2-キノリン含有ヘテロビアリールの合成と蛍光特性

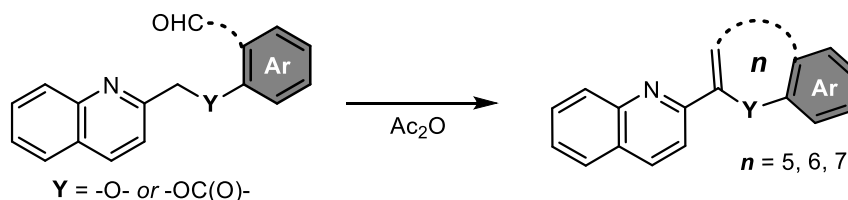
(同志社大学¹) ○石田 光彩季¹・小亀 将治¹・中村 光¹・太田 哲男¹・大江 洋平¹
 Transition-Metal-Free Synthesis of 2-Quinoline-Containing Heterobiaryls and their
 Fluorescent Properties. (¹*Doshisha University*) ○Misaki Ishida,¹ Masaharu Kogame,¹ Akira
 Nakamura,¹ Tetsuo Ohta,¹ Yohei Oe¹

The exploration of compounds exhibiting novel properties requires versatile construction of biaryl frameworks. The diversity and complexity of these structures, however, present significant challenges in developing efficient synthetic methodologies. In this research, we developed a metal-free and facile approach for synthesizing quinolines bearing oxygen-containing heterocycles at the 2-position. Heating ethers derived from 2-chloromethylquinoline and phenols with an aldehyde moiety in acetic anhydride afforded a variety of heteroarylquinolines. This methodology allows for the efficient construction of heteroaryl-substituted quinoline frameworks, with benzofuran, isocoumarin, and dibenzoxepin. The fluorescence properties of the synthesized compounds will also be presented.

Keywords : *Quinoline; Heterobiaryls; Fluorescence*

ビアリール骨格を持つ化合物は、医薬品や機能性材料の開発など様々な分野で重要な研究対象となっている。特に、二種のヘテロ環から成るビアリール化合物は、その特徴的な電子特性や立体構造から、新規な機能性材料開発への応用が期待されている。従来これらの化合物は、遷移金属を用いたクロスカップリング反応により供給されてきた。本研究では、簡便な操作かつ安価な試薬を用い、新規ビアリール化合物を合成することに成功した。

すなわち、2-クロロメチルキノリンと適切な位置にアルデヒドを持つフェノール類から得られるエーテル類を、無水酢酸中で加熱反応を行うことで、2 位に含酸素ヘテロ環が導入されたキノリン誘導体を高収率で得られることを明らかにした。本合成法は、遷移金属触媒を必要とせず、幅広い基質への適用が可能であり、ベンゾフラン、イソクマリン、ジベンゾオキセピン環を効率的に構築できた。また、得られた新規ビアリール化合物の蛍光特性の評価を行ったところ、一部の物質では pH の変化に応じて蛍光特性が劇的に変化する結果も得られた。



1) Y. Yang, J. Lan, J. You, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787.

らせん型キノン誘導体とヒドラジンの反応によるジアザ[9]ヘリセン誘導体の合成

(宇都宮大院工) ○刈込道德・藤村泰斗・高橋拓真・阿久津裕生

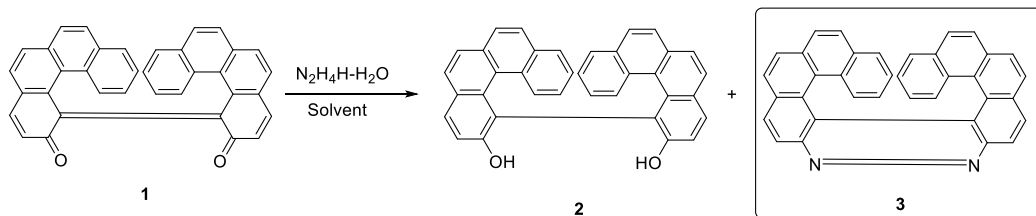
Synthesis of Diaza[9]helicene Derivative by the Reaction of Helical Quinone with Hydrazine
(Graduate School of Engineering, Utsunomiya University)

○Michinori Karikomi, Takuma Takahashi, Taito Fujimura, Yusei Akutsu

We report that reacting a helical quinone derivative obtained from the oxidative coupling reaction of 2-hydroxybenzo[*c*]phenanthrene¹ with hydrazine yields a reduced bisphenol derivative as the main product.² However, we discovered that a diaza[9]helicene derivative is formed as a by-product through a cyclization reaction involving hydrazine. By optimizing the reaction conditions to improve the yield, we also performed optical resolution of the diaza[9]helicene derivative. For both enantiomers, we elucidated their chiral optical properties through measurements such as specific rotation and circular dichroism spectra.

Keywords : Diazaelicine; Bisphenol; Cyclization; Quinone; Optical resolution

2-ヒドロキシベンゾ[*c*]フェナントレンの酸化的カップリング反応で得られるらせん型キノン誘導体(1)¹⁾とヒドラジンを反応させると、還元された生成物のビスフェノール誘導体(2)が得られる事を報告している²⁾。しかし、その副生成物としてヒドラジンを取り込むかたちで環化反応によってジアザ[9]ヘリセン誘導体(3)が得られる事を見出した。反応条件を検討して、収率の向上を試みると共に、ジアザ[9]ヘリセン誘導体の光学分割を行い、それら両鏡像異性体について、旋光度や円二色性スペクトルなどでそのキラルな光学特性を明らかにした。



Entry	Reagent/Catalyst(eq.)	Solvent	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	
					2	3
1	N ₂ H ₄ -H ₂ O (2.7)	CHCl ₃	rt	24	26	4.3
2	N ₂ H ₄ -H ₂ O (6.4)	DMF	rt	24	54	0
3	N ₂ H ₄ -H ₂ O (51)	CHCl ₃	rt	24	60	19
4	N ₂ H ₄ -H ₂ O (2.0)	CHCl ₃	60	12	59	16
5	N ₂ H ₄ -H ₂ O (7.3)/Sc(OTf) ₃ (0.2)	CHCl ₃	rt	24	75	0

- 1) Synthesis of helical quinone derivatives by oxidative coupling of substituted 2-hydroxybenzo[*c*]phenanthrenes. M. Shahabuddin, A. Akutsu, T. Kimura, M. Karikomi, *SYNTHESIS* **2017**, 49, 1547.
- 2) Synthesis of helical shaped 1,1'-bibenzo[*c*]phenanthrene-2,2'-diol (HEBPOL) derivatives by reduction of helical quinones. M. Shahabuddin, K. Ohgoshi, M. S. Hossain, T. Kimura, M. Karikomi, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 3704.

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体のにおい物質による色彩変化

(大阪技術研) ○山下 怜子

Color Changes of Naphthalenetetracarboxylic Acid Diimide Derivatives by Odor Substances
(Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Reiko Yamashita

Naphthalenetetracarboxylic acid diimide derivatives with different functional groups (NTADD-e and NTADD-f) were newly synthesized as pigments that allow easy visual recognition for the presence of odor substances in living spaces. In this presentation, we will report the synthesis route of the derivatives and their color changes when exposed to various odor substances such as acetaldehyde, hydrogen sulfide, and acetic acid.

Keywords : Odor Substances; Naphthalenetetracarboxylic Acid Derivatives; Color Change

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体 (NTADD) は、におい物質 (臭気ガス) との相互作用により色彩変化を示す。そのため、生活空間におけるにおい物質の存在を視覚で簡便に認識するための色素として、応用が期待される。本研究では、これまで^{1),2)}とは異なる2種類の置換基を導入した NTADD-e および NTADD-f (Fig. 1) を新たに合成した。NTADD-e と NTADD-f は、アセトアルデヒド、硫化水素、および酢酸の各臭気ガスへの接触に伴い色彩が変化した (Table 1)。特に NTADD-f は、酢酸ガスに曝した場合、これまで合成した他の NTADD^{1),2)} および NTADD-e よりも色彩変化速度が大きくなった。

ポスターでは、NTADD-e および NTADD-f の合成経路、それらを臭気ガスに曝した際の吸光度の経時変化についても報告する。

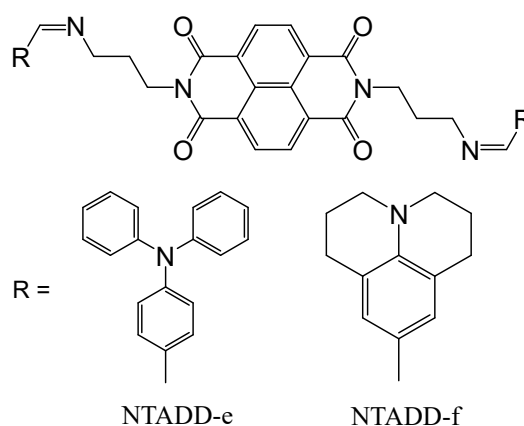


Fig. 1 NTADD-e および NTADD-f

		Gas	CH ₃ CHO	H ₂ S	CH ₃ COOH
NTADD-e					
NTADD-f					

Table 1 NTADD-e および NTADD-f の
におい物質に対する色彩変化

- 1) 山下怜子, 喜多幸司: 第 96 春季年会講演予稿集, 公益社団法人日本化学会, 2016, 2PA-162
- 2) 山下怜子: 第 104 春季年会講演予稿集, 公益社団法人日本化学会, 2024, P1-1pm-14

様々な置換基を有するアミノアルコールから誘導したイソチオシアネートを用いたベンゾセレノテトラミソールの合成

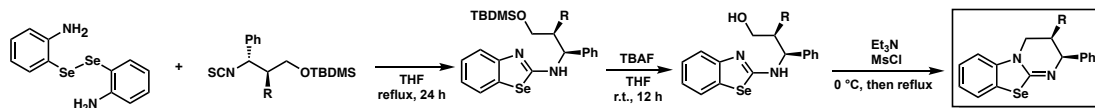
(日大生産工¹) 市川 隼人¹・○齋藤 梨花¹

Synthesis of benzoselenotetramisole using isothiocyanates derived from amino alcohols with an isopropyl group. (¹College of Industrial Technology, Nihon University.) Hayato Ichikawa,¹ ○Rika Saito¹

In 2006, Birman et al. reported a kinetic optically split acylation of racemic secondary alcohols with chiral tetramisole (TM)¹⁾. This led to rapid progress in research on isothiurea catalysis. On the other hand, there have been very few studies on isoselenourea catalysis. Isoselenourea-catalyzed kinetic resolution of tertiary alcohols showed reactivity comparable to or better than that of isothiurea catalysts²⁾. These results suggest that isoselenourea may also be highly reactive in other asymmetric synthetic reactions. We have reported the synthesis of 2-amino-1,3-benzoselenazoles using diselenides and isothiocyanates as starting materials. Using this method, benzoselenotetramisoles with a variety of substituents were synthesised³⁾. First, amino alcohols were synthesised for isothiocyanates with the desired substituents. Chiral amino alcohols were synthesised using the asymmetric aldol reaction with L-proline. The functional group was converted to isothiocyanate. Finally, benzoselenotetramisole was obtained from the cyclisation reaction with diselenide with amino groups.

Keywords : Selenium; Isoselenourea catalyst; Benzoselenotetramisole

イソチオ尿素触媒は、2006年に Birman らがキラルなテトラミソール(TM)を用いたラセミ体の第二級アルコールの速度論的光学分割アシル化反応を報告したことから急速に進展した¹⁾。一方、イソセレノ尿素触媒に関する研究は極めて少ないものの、既存の報告ではイソセレノ尿素触媒を用いた第3級アルコールの速度論的光学分割において、イソチオ尿素触媒と同等またはそれ以上の反応性が確認されている²⁾。この結果は、イソセレノ尿素が他の不斉合成反応においても高い反応性を発揮する可能性を示唆している。当研究室で過去に報告したジセレニドとイソチオシアネートを出発原料とした2-アミノ-1,3-ベンゾセレナゾールの合成法を応用し³⁾、多様な置換基を有するベンゾセレノテトラミソールを合成した。初めに、目的の置換基を有するイソチオシアネートの合成原料となるアミノアルコールを合成した。L-プロリンを用いた不斉アルドール反応を利用して、キラルなアミノアルコールを合成し、イソチオシアネートに官能基を変換した。その後、アミノ基を有するジセレニドとの環化反応からベンゾセレノテトラミソールを得た。



- 1) Birman, V. B. Li, X. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1351.
- 2) McLaughlin, C.; Smith, A. D.; *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 1533-1555.
- 3) Ichikawa, H.; Miyashi, N.; Ishigaki, Y.; Mitsuhashi, M. *Heterocycles* **2020**, 101, 444.

Reaction of *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole with β -Diketone

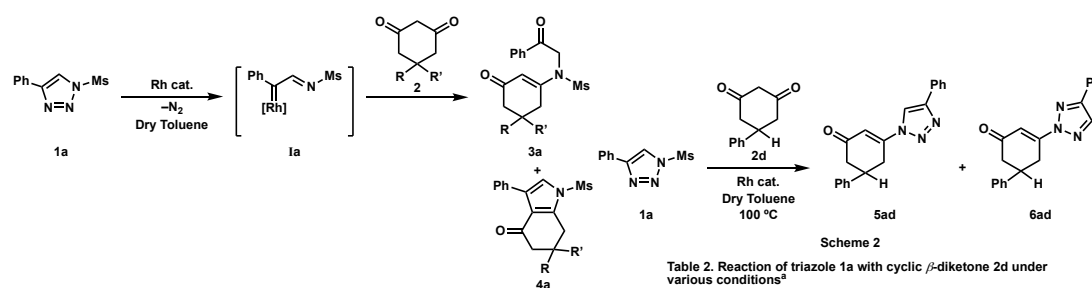
(¹*Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*, ²*Advanced Course of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*) ○Takuya Koizumi,¹ Yuto Yabuuchi,² Yuki Sakai,¹ Taiga Fujimoto,¹ Ryoto Itani,¹ Naoki Michihira¹ and Takuto Kamio¹

Keywords: *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole; Imino Carbenoid; Rhodium Carboxylate; Ligand Effect

Imino carbenoids **I** derived from *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** can undergo useful tandem reactions, because they have a nucleophilic imino group in addition to an electrophilic carbenoid moiety.^{1,2} In the present study, we investigated that Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-mesyl-1,2,3-triazole (**1a**) with cyclic β -diketones **2**.

In the case of the 2 mol% Rh₂(piv)₄-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of **2a–c**, enamines **3a** were formed as a major product (Scheme 1, Table 1, Entries 1, 2, and 4). In addition, 2,3-fused pyrrole **4ac** was obtained in moderate yield along with **3a** by the 2 mol% Rh(II)-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of dimedone (**2c**) (Table 1, Entries 3, and 4).

However, regardless of the rhodium catalyst used, 2 mol% Rh(II)-catalyzed reactions of **1a** with 5-phenyl-1,3-cyclohexanedione (**2d**) gave triazole skeleton-remained products **5ad** and **6ad**, which were not imino carbenoid **1a**-participated products, as a major product (Scheme 2 and Table 2).



Scheme 1

Table 1. Reaction of triazole **1a** with cyclic β -diketones **2** under various conditions^a

Entry	2	R	R'	Rh cat.	Temp.	Yield ^b (%)	
						3a	4a
1	2a	H	H	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	42	–
2	2b	CH ₃	H	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	58	–
3	2c	CH ₃	CH ₃	Rh ₂ (hex) ₄	100 °C	23	22
4	2c	CH ₃	CH ₃	Rh ₂ (piv) ₄	100 °C	33	12

^aConditions: **1** (1.0 mmol), **2** (3.0 mmol), 4 Å MS (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in solvent (5 ml) and stirred under an argon atmosphere. ^bIsolated yield.

Table 2. Reaction of triazole **1a** with cyclic β -diketone **2d** under various conditions^a

Entry	Rh cat.	Equiv. of 2d	Yield ^b (%)	
			5ad	6ad
1	Rh ₂ (piv) ₄	3	48	–
2	Rh ₂ (hex) ₄	3	45	37
3	Rh ₂ (piv) ₄	1	37	12
4	Rh ₂ (hex) ₄	1	37	22
5	Rh ₂ (esp) ₄	3	48	27

^aConditions: **1** (1.0 mmol), **2d** (4 Å MS (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in dry toluene (5 ml) and stirred under an argon atmosphere.

^bIsolated yield.

1) a) Davies, H. M. L.; Alford, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *143*, 5151. b) Gevorgyan, V.; Chattopadhyay, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 862. 2) a) Cheng, W.; Tang, Y.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6168. b) Mi, P.; Yuan, H.; Wang, H.; Liao, P.; Zhang, J.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1289.

プテリン型蛍光 off/on プローブの蛍光特性に対する置換基効果

(長浜バイオ大学大学院) ○中井 咲輝・河合 靖

Substituent effects on fluorescence properties of pterin-type fluorescent off/on probes
(Graduate School of Bioscience, Nagahama Institute of Bio-Science and Technology) ○Saki Nakai, Yasushi Kawai

Pterin is a fluorescent molecule, but has not been applied as a fluorescent probe because of its short wavelength and low intensity. In this study, several pterin derivatives have been synthesized as novel reversible fluorescent off/on probes to detect conformational changes of proteins. Fluorescent diaminopteridine was linked to benzene rings with various substituents by a conjugated linker, and their absorption and fluorescence properties in various solvents with different polarities were compared. In previous studies, halogen-substituted probes have been synthesized and found that they are quenched in water and show fluorescence in organic solvents. The fluorescence properties of these probes change depending on the polarity of the solvent (Figure 1). In this study, we synthesized a new probe with a dimethylaminophenyl group (Figure 2) and performed the same measurements. The results showed that the fluorescent properties of the probe were significantly different from those of the probe with the halogen substituent. Here we report the effect of solvent polarity and substituent effects on the fluorescence properties of these probes.

Keywords : Pterin; Fluorescence off/on Probe; Substituent Effect; Solvent Polarity

プテリンは蛍光性を有しているが、その蛍光は短波長で強度も小さいという問題点から、蛍光プローブとしては応用されていない。そこで、本研究ではプテリンを用いて、タンパク質の構造変化などを検出する可逆的な蛍光 off/on プローブを開発することを目的とした。蛍光部位であるジアミノプテリジンに、さまざまな置換基を有するベンゼン環を共役系リンカーで繋ぎ、極性の異なる様々な溶媒中での吸収および蛍光特性を比較した。これまでにハロゲン置換基を導入したプローブを合成し、それらが水中で消光し有機溶媒中で蛍光を示すことや、溶媒の極性によって蛍光特性が変化することを明らかにしている(図 1)。今回、新たにジメチルアミノフェニル基を導入したプローブ(図 2)を合成し同様の測定を行った結果、ハロゲン置換基を導入したプローブとは大きく異なる蛍光特性を示すことがわかった。ここでは、これらのプローブの蛍光特性に対する溶媒極性の影響や置換基効果について報告する。

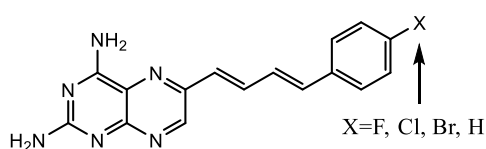


図 1 プテリン型蛍光プローブの構造

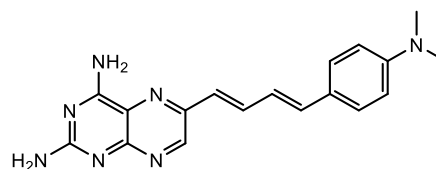


図 2 大きなソルバトフルオロクロミズムを示す新規プローブの構造

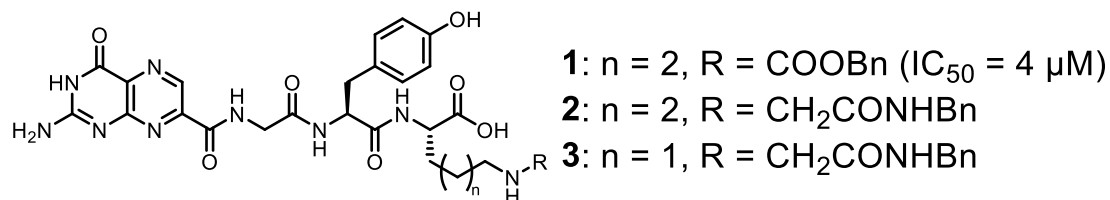
アミノカルボニルメチル基で修飾したトリペプチドを有するプテリン-7-カルボキサミドの合成とそれらのリシン毒素 A 鎖阻害活性

(東邦大院理¹・東邦大理²・東邦大複合物性研究セ³) ○宮本多慧¹・後藤勝²・齋藤良太^{2,3}
 Synthesis of pterin-7-carboxamides having side chains with modified (aminocarbonyl)methyl groups and evaluation of their inhibitory activities against ricin toxin A chain (¹Graduate School of Science, Toho Univ., ²Dept. of Chemistry, Toho Univ., ³Reserch Center for Materials with Integrated Properties, Toho Univ.)

Ricin toxin A chain (RTA) is a toxic protein originated from castor beans that inactivates ribosome by cleaving the 4324th adenine in 28S rRNA, and no practical antidote for RTA has been developed. Numerous small organic RTA inhibitors have been developed so far, but almost all of them interacted with only one of the two substate-binding pockets in the RTA active site. Our research group has recently developed pterin-7-calbonyl-Gly-Tyr-Lys(Cbz) (**1**) that inhibited RTA with an IC₅₀ value of 4 μM. Although this was the most potent among the small organic inhibitors developed so far, this still interacts only with the one pocket. In this study, to develop more potent RTA inhibitors that are capable of interacting with the two pockets in the active site of RTA, we have synthesized new pterin-based inhibitor candidates elongating the C-terminal of the peptide pendant in **1** with (aminocarbonyl)methyl groups, intending to interact with the second pocket. The RTA inhibitory activities of the newly synthesized compounds will be reported.

Keywords: Ricin, Ricin toxin A-chain, Ricin Inhibitor, Pterin, Peptide

トウゴマ種子由来のリシン毒素 A 鎖 (RTA) はリボソームを不活性化させることで毒性を発現する。現在この RTA に対する有効な解毒剤はない。RTA の活性部位は、基質である 28S rRNA の 4324 番目のアデニンを取り込む第 1 ポケットと、隣接するグアニンを取り込む第 2 ポケットで構成される。我々は以前、プテリン誘導体 **1** が有機小分子 RTA 阻害活性として最も高い RTA 阻害活性 (IC₅₀ = 4 μM) を示すことを見出した。¹そこで今回、この **1** を基軸とした高 RTA 阻害活性化合物の開発を目的として、**1** のリジン側鎖アミノ基をアミノカルボニルメチル基で修飾した **2**、及び **1** の C 末端 Lys(Cbz) を Orn(CH₂CONHBn) に変換した **3** を合成した。これらの RTA 阻害活性及び、RTA との相互作用様式について報告する。



1) 宮本多慧, 大塚幸太, 後藤勝, 齋藤良太, 第 17 回バイオ関連化学シンポジウム, 1PB-48 (2023)

ナフタレン-1,8-ジアミノボランの酸化還元挙動

(科学大理) ○庄野 唯一・Pavel M. Usov・和田 雄貴・河野 正規

Redox behavior of Naphthalene-1,8-diaminatoborane

(School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Yuitsu Shono, Pavel M. Usov, Yuki Wada, Masaki Kawano

Phenalenyl, the smallest triangular fragment derived from a graphene sheet, has characteristic redox behavior and thermodynamically stable conjugated radicals, and is used in a variety of applications, including magnetic materials, organic conductors, and redox catalysts.

In recent years, the replacement of the C=C bonds in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with isoelectronic polar N-B bonds has allowed control of their electronic and chemical properties, offering opportunities for the development of novel functional materials.

In this study we investigated the redox behavior of naphthalene-1,8-diaminatoborane, in which the C=C-C bond of phenalene is replaced by a N-B-N bond, using electrochemical techniques and chemical oxidation methods.

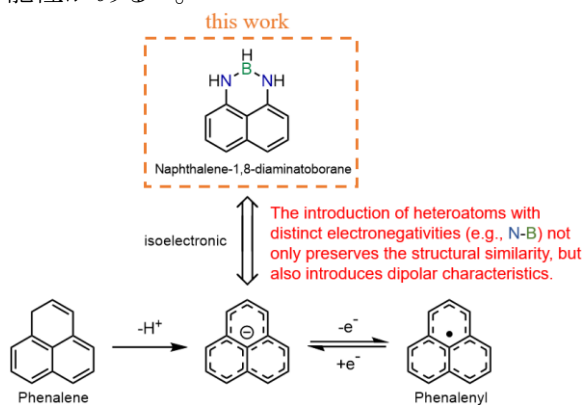
Keywords : Organoboron compounds; Electrochemistry; Chemical oxidation; Redox behavior; Phenalenyl

フェナレニルは、グラフェンシート由来の最小の三角形フラグメントである。この分子は特徴的な酸化還元挙動と熱力学的に安定な共役ラジカルを有しており、磁性材料や有機伝導体、レドックス触媒など、様々な用途に利用されている。

当研究室では、アザフェナレンを中心骨格とする多点相互作用性配位子を用いた有機金属構造体 (MOF) が、結晶スポンジ法や抵抗変化を利用した湿度センサーとして応用可能であることを報告している^{1,2)}。

近年、多環芳香族炭化水素 (PAH) の C=C 結合を等電子的な極性 N-B 結合に置換することで、従来の PAH には見られない電子的・化学的特性を制御できるようになり、新しい機能材料の開発につながる可能性がある³⁾。

本研究では、フェナレンの C=C-C 結合を N-B-N 結合に置換して得られるフェナレニルアニオンの中性等価体、すなわちなフタレン-1,8-ジアミノボラン (HB(dan)) を対象とし、その酸化還元挙動を詳細に調査した。サイクリックボルタンメトリーおよび UV-vis・EPR を用いた分光電気化学測定の結果、酸化によってラジカルが生成された後、非可逆的な電気化学反応が起こることが示唆された。さらに、TCNQ や TCNE などの酸化剤を種々の溶媒条件で作用させたところ、単結晶の作成に成功した。単結晶 X 線構造解析により、酸化剤と HB(dan) が σ 結合を形成した付加体の分子構造を明らかにした。



1) Y. Wada, M. Kawano, *et al.*, *Nat. Commun* **2024**, *15*, 81.

2) J. Kim, M. Kawano, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*(15), 8735-8738.

3) T. Ma, J. Dong, D.T. Yang, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 13679.

トリプタミンのアリル化反応によるピロロインドール誘導体の高効率合成法の開発

(長崎大院工¹・長崎大院総合生産科学²・長崎大環境保全セ³) ○池田 侑慧¹・小野寺 玄²・福田 勉^{2,3}・木村 正成²

Efficient Synthesis of Pyrroloindole Derivatives via Allylic Alkylation of Tryptamine (¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University, ²Graduate School of Integrated Science and Technology, Nagasaki University, ³Environmental Protection Center, Nagasaki University) ○Yukie Ikeda,¹ Gen Onodera,² Tsutomu Fukuda,^{2,3} Masanari Kimura²

Pyrroloindole alkaloids exhibit antitumor and antibacterial activities and have recently attracted attention as useful bioactive molecules. We have previously reported that the reaction of indole with allyl alcohol in the presence of a Pd catalyst and triethylborane gives C3-allylindole with high regioselectivity.¹⁾

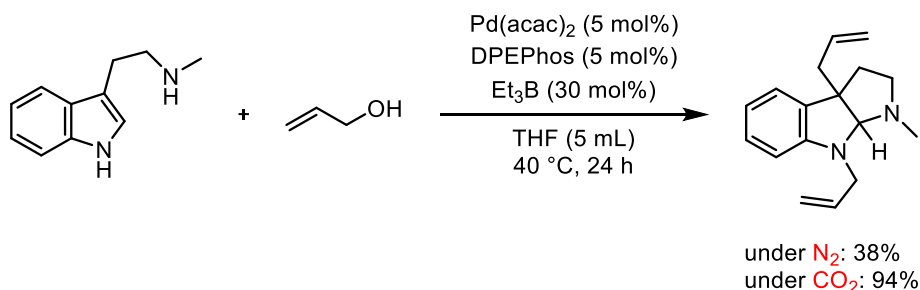
In this study, under similar catalytic conditions, the reaction was applied to *N*-methyltryptamine, the pyrroloindole skeleton was constructed in a single step. This reaction proceeds smoothly under a carbon dioxide atmosphere.

Keywords : Pyrroloindole; Allylation; Pd catalyst; Triethylborane

ピロロインドールアルカロイドは抗腫瘍活性や抗菌活性を示し、有用生理活性物質として注目されている。そのため、近年では高効率かつ高選択的な合成法の開発が求められている。

以前、当研究室では、Pd 触媒およびトリエチルボラン共存下、インドールとアリルアルコールとを反応させると、3-アリルインドールが高選択的に生成することを報告した¹⁾。この反応は、アリル化剤としてアリルアルコールを使用できるほか、強塩基を必要とせず、インドールの C3 位炭素上に高選択的にアリル基を導入できるという点で極めて有用な合成手法である。

今回、同形式の反応を *N*-メチルトリプタミンに適用した。触媒量の Pd(acac)₂, DPEPhos, トリエチルボランの存在下、テトラヒドロフラン中にて窒素雰囲気下で反応を行ったところ、ピロロインドール骨格を単工程で構築できた。また、二酸化炭素雰囲気下で本反応を行うと収率良くピロロインドールが生成した。



1) M. Kimura, M. Futamata, R. Mukai, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4592-4593.

ESIPT 特性を有する蛍光イオン液体の合成

(大分大院工¹・近畿大工²・大分大理工³) ○山本和¹・北岡賢²・信岡かおる³
 Synthesis of Fluorescent Ionic Liquids with ESIPT Properties (¹Graduate School of Engineering, Oita University, ²Faculty of Engineering, Kindai University, ³Faculty of Science and Technology, Oita University) ○Yamamoto Nagomu¹, Kitaoka Satoshi², and Nobuoka Kaoru³

Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) molecules exhibit large Stokes shift and high quantum yield due to photoisomerization in their excited states. In the present study, we investigated the synthesis of ESIPT fluorescent ionic liquids. Also, we examined the effect of solvation behavior in ionic liquids on the photophysical properties of fluorescent molecules using ESIPT molecules.

Keywords: Excited State Intramolecular Proton Transfer, Fluorescent molecule, ionic liquids

Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) 蛍光分子である 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (**HBO** (Fig.1))は、光の吸収に伴いプロトンが移動し、励起状態での分子構造が変化する。これによりストークスシフトの大きな蛍光を発現する。本研究では、**HBO** を蛍光骨格としたイオン液体の合成を試みた。また、イオン液体を含むさまざまな溶媒による溶媒和が ESIPT 分子の光物性に与える影響について **HBO** を用いて調査した。Fig.2 にアセトニトリルと [bmim][TFSI] 中での吸収 (a) および蛍光スペクトル (b) を示した。**HBO** はいずれの溶媒でも 170 nm ほどのストークスシフトを示し、蛍光強度についてはイオン液体中の方が高く、ビスコクロミシティが示唆された。さらに、**HBO** 濃度の上昇に伴い、ESIPT 発光が優位になるというイオン液体独自の挙動も観察されたので報告する。

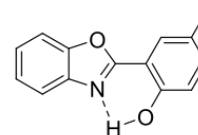


Fig.1 Structure of **HBO**

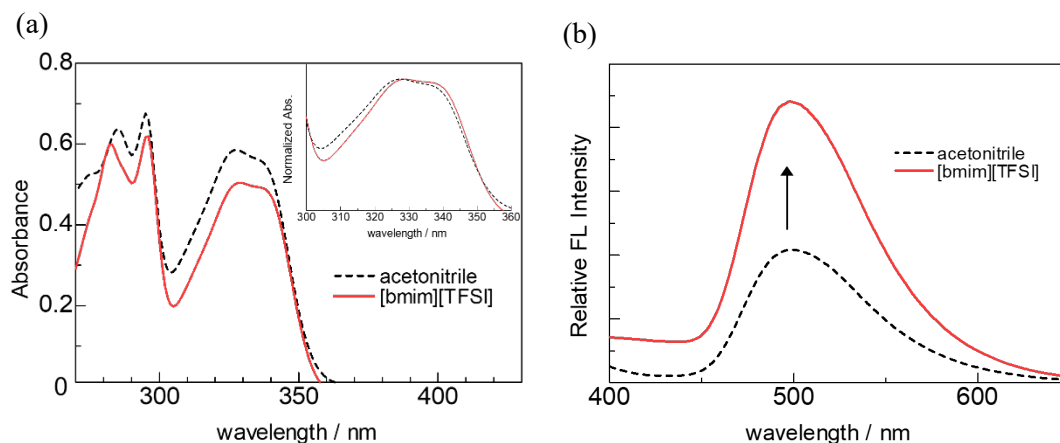


Fig.2 Solvent effect on absorption (a) and Fluorescence (b) spectra of **HBO**. $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{HBO}] = 50 \mu\text{M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 328 \text{ nm}$ (acetonitrile), $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ ([bmim][TFSI]), optical path length = 1 cm

ジヒドロフェナジンをを用いた Z 型分子の合成

(京大院人環) ○今井宏紀・廣戸聡

Synthesis of Z-type molecules with dihydrophenazines (*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*)

○Hiroki Imai, Satoru Hiroto

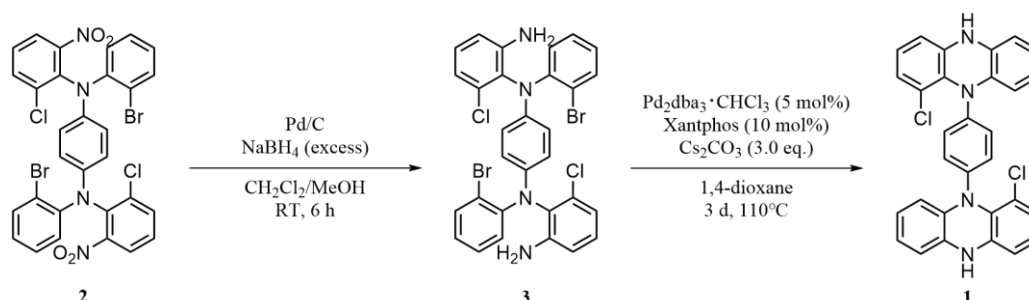
Electrochromism is a property of molecules that changes their optical properties upon electrochemical stimulation and is expected to be applied to the development of molecular electronics and functional materials. In 2017, we reported that cross-shaped π -extended dihydrophenazine underwent a reversible conformational change to the planar geometry upon oxidation and reduction. This change was driven by aromatization of the central dihydrophenazine ring through two-electron oxidation, forcing planar conformation. According to this result, we have succeeded in synthesizing the Z-type molecule consisted of two dihydrophenazine rings.

The cross-coupling 1,4-phenylenediamine with 1-bromo-2-iodobenzene, followed by the reaction with 3-chloro-2-fluoronitrobenzene produced compound **2** in good yield. The reduction of **2** in the presence of Pd/C gave compound **3**. Afterwards, compound **1** was successfully obtained by intramolecular cross-coupling reaction of compound **2**. The details of the synthesis and molecular structure are reported in this presentation.

Keywords : dihydrophenazines, redox, distorted molecule

エレクトロクロミズムは、電気化学的刺激によって光学の性質が変化する分子の特性であり、分子エレクトロニクスや機能性材料の開発への応用が期待されている。我々は2017年に山型の π 拡張ジヒドロフェナジンが酸化・還元により、ねじれ構造へと可逆的に構造変化することを報告した。^[1] これは中心のジヒドロフェナジン環が二電子酸化により芳香族性を獲得し、平面化することを駆動力としていることを明らかにしている。そこで、本研究ではこの性質に着目し、ジヒドロフェナジン環を2つ持つZ型分子(**1**)の合成を行った。

1,4-フェニレンジアミンと1-ブromo-2-ヨードベンゼンのクロスカップリングと、続く3-クロロ-2-フルオロニトロベンゼンとの反応により得た化合物**2**をさらに、Pd/C 存在下還元することで、化合物**3**を良好な収率で得た。さらに、化合物**3**の分子内クロスカップリング反応により化合物**1**を得ることに成功した (Scheme 1)。本発表でその合成の詳細と分子構造について報告する。



Scheme 1. Synthetic route to compound **1**.

[1] S. Hiroto, et al. *Chem. Asian. J.* **2017**, *12*, 2311.

トロポンオキシムの縮環した FAD モデル化合物の合成と性質

(福島大院理工) ○中條 幸作・平澤 正仁・菊地 架偉・高安 徹

Synthesis and Chemical Properties of Tropone oxime Annulated FAD Model Compounds. (*Graduate School of Symbiotic Systems Science and Technology, Fukushima University*) ○Kosaku Nakajo, Masahito Hirasawa, Kai Kikuchi, Tohru Takayasu

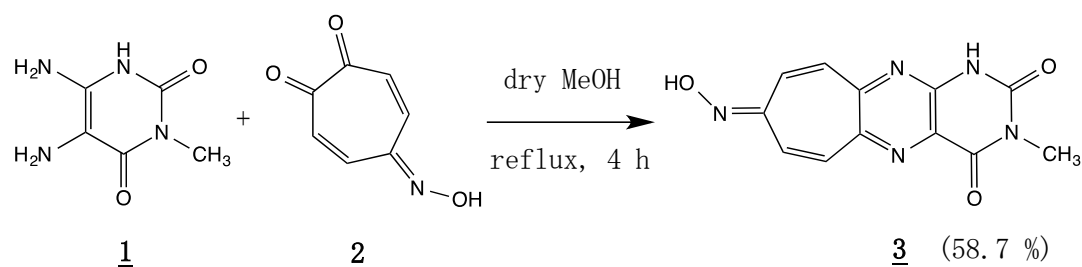
Previously, we have studied a convenient preparations of cyclohepta[*b*]-pyrimido[5,4-*d*]pyrrole-8(6*H*),10(9*H*)-dione derivatives, which are structural isomers of 5-deazaflavin, and their function in oxidizing some amines to the corresponding imino compounds.

In this context, as well as to pursue our interest in enzymatic or catalytic functionalities, we now report synthesis and chemical properties of tropone oxime annulated FAD model compounds by the reaction of 5,6-diaminouracil with 5-nitrosotropolone. We report herein the results in detail.

Keywords : Flavin; Tropone oxime; Pyrimidine; Pyrazine; FAD

先に我々は、2-クロロトロポンと 6-アミノウラシル誘導体から、1-アザアズレンの縮環した FAD モデル化合物を合成し、その性質について報告してきた。これらの化合物群はいずれも、FAD モデル化合物として位置づけられ、生体内での反応を参考に、光照射条件下でのアミン類の酸化反応などについて明らかにしてきた。

今回 5-ニトロソトロポロンと 5,6-ジアミノウラシルから表題化合物を合成し、FADモデル化合物としての性質を検討した。また、オキシム部位を塩基性炭酸銅で処理することにより、カルボニルに変換した化合物 **4** についても同様な検討をした。



Scheme 1. Synthesis of 9-methyl-3*H*-cyclohepta[*g*]pteridin-3*H*,8(7*H*),10(9*H*)-trione oxime

触媒量の化合物 **3, 4** を用いて、紫外線照射化アミンを酸化したところ、それぞれ、86.4 ton, 81.3 ton でイミン体を与えることが明らかとなった。

フォトレドックス触媒を用いるビニルピラゾール誘導体の合成

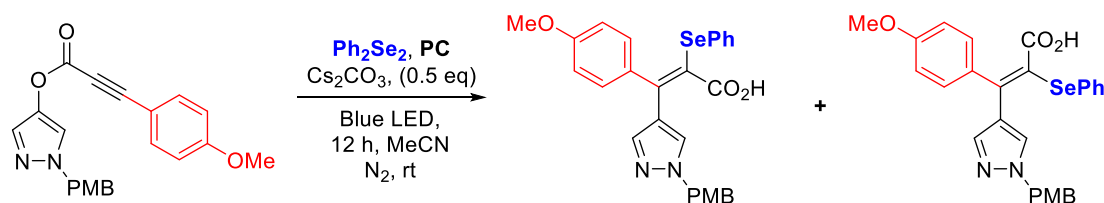
(日大生産工¹⁾) ○羽生 茉由¹・市川 隼人¹

Synthesis of Vinylpyrazole Derivatives Using Photoredox Catalyst (¹College of Industrial Technology, Nihon University) ○Mayu Hanyu¹, Hayato Ichikawa¹

Photoreactions are sustainable reactions and side reactions can be suppressed by setting the light source to an appropriate wavelength. In recent years, the combinations of visible light and photosensitizers were used for the reactions instead of ultraviolet light as a light source. For example, the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated carboxylic acids was used a photosensitizer, a photoredox catalyst, and visible light. In this study, we achieved the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated acids without using excessive amounts of oxidants and diphenyl diselenide, which was a problem in the synthesis of tetrasubstituted α,β -unsaturated acids due to the difficulty in controlling stereoselectivity. In this study, we report the synthesis of α,β -unsaturated carboxylic acids by photoinduced rearrangement of pyrazolyl esters with triple bonds derived from propionic acid using a blue LED in the presence of a photoredox catalyst such as Eosin Y. Diphenyl diselenide, cesium carbonate, and Eosin Y were dissolved in acetonitrile and reacted under blue LED for 12 hours to synthesize the desired vinyl pyrazole derivatives.

Keywords : Pyrazole, Photoreactions, Photoredox Catalyst, α,β -Unsaturated Carboxylic Acids

光反応はサステイナブルな反応であり、光源を適切な波長に設定することにより副反応の抑制も可能である。近年では光源として紫外線の代わりに可視光と光増感剤を組み合わせた研究が進んでいる。光反応の例として光増感剤であるフォトレドックス触媒(PC)と可視光を用いた四置換 α,β -不飽和カルボン酸の合成例がある¹⁾。この研究は立体選択性の制御が困難で合成の難しい四置換 α,β -不飽和酸の合成における課題であった過剰量の酸化剤とジフェニルジセレンドを用いることなくクリーンな反応系での合成を達成した。そこで本研究ではプロピオール酸から誘導される三重結合を有するピラゾリルエステルに対してエオシンなどの PC 存在下、青色 LED により光照射転位反応での α,β -不飽和カルボン酸の合成を報告する。原料とジフェニルジセレンド、炭酸セシウム、エオシン Y をアセトニトリルに溶解させ、青色 LED 下で 12 時間反応させ、目的物であるビニルピラゾール誘導体を合成した。



1) Roy, M.; Jamatia, R.; Samanta, A.; Mohar, K.; Srimani, D. *Org. Lett.* **2022**, 24, 8180-8185.

ヨードピラゾールとアリルアルコールの C-O カップリング反応

(日大生産工¹) ○中根 優輝¹・市川隼人¹

C-O coupling reaction of iode pyrazoles with allyl alcohols

(¹Graduate School of Industrial Engineering, Nihon University) ○Yuki Nakane,¹ Hayato Ichikawa

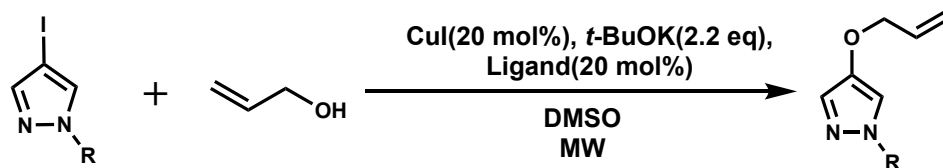
The importance of pyrazoles and their diverse biological activities, including their roles in antituberculosis, antibacterial, antifungal, anti-inflammatory, anticancer, and antidiabetic drugs have been widely emphasized, and as a result, they have attracted considerable interest from researchers. We have developed a total synthesis of withasomnine and its homologues, which are natural bioactive substances. However, the synthesis of the intermediate 4-allyloxy pyrazole is a multi-step reaction, and the synthetic route needs to improve and shorten. Recently, shortening of the synthetic route by a copper-catalyzed coupling reaction was reported, but it required much volume of alcohol as a solvent. Therefore, we investigated the reaction conditions for the coupling reaction using a reagent amount of alcohol.

In the previous study, Tr group was used as a substituent at the 1-position of pyrazole, but we confirmed that PMB group, was more suitable. Phenanthroline ligands among *N,N*-ligands was suitable as ligands for the copper catalyst.

Keywords : Organic Chemistry; Pharmaceutical Chemistry

ピラゾール類の重要性と抗結核薬、抗菌薬、抗真菌薬、抗炎症薬、抗癌薬、抗糖尿病薬など多様な生物活性は広く強調されており、研究者の大きな関心を集めている。本研究室では、天然の生理活性物質である withasomnine やその同族体を合成している¹⁾。しかし、中間体の 4-アリルオキシピラゾールの合成は多段階反応であり、合成経路の改善・短縮が求められている。近年、銅触媒を用いたカップリング反応による合成経路の短縮化が報告されたが、溶媒量のアルコールが必要であるという問題があった²⁾。そこで、我々は、試薬量のアルコールを用いたカップリング反応の反応条件を検討した。

ピラゾールの 1 位の置換基としては熱に強い PMB 基の方が適していた。また、銅触媒の配位子としては *N,N*-配位子の中でもフェナントロリン系配位子が適していた。



1) H. Ichikawa *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 4448.

2) Y. Usami *et al.*, *Molecules*, **2021**, 26, 3370.

蛍光プローブの利用を目指したローダミン系色素の合成と光学特性

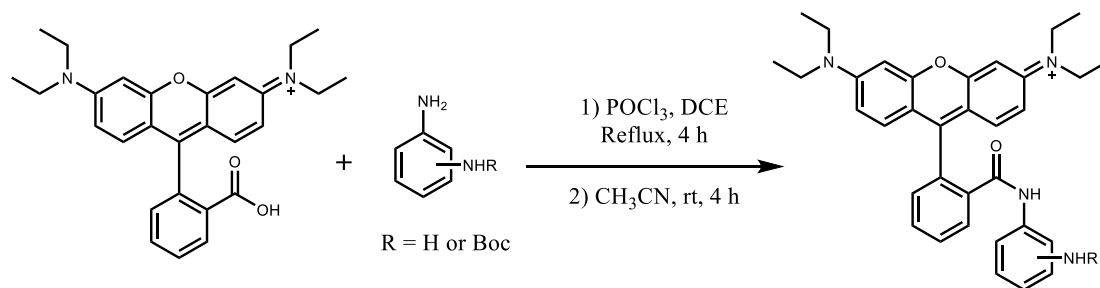
(日大生産工) ○平田 康輔・市川 隼人

Synthesis and Optical Properties of Rhodamine Dyes for Utilization as Fluorescent Probes
(College of Industrial Technology, Nihon University) ○Kosuke Hirata, Hayato Ichikawa

Early detection and resection of cancer is the most important method of cancer management. Imaging method for detecting cancer cells using antibodies that target proteins called markers, which are fluorescently labeled with organic fluorescent dyes. In addition, the use of activatable fluorescent probes has been investigated to visualize lesion area. Therefore, based on alginic acid, fluorescent probe of Rhodamine B with ethylenediamine as a linker was considered and modified. However, the rhodamine combined with ethylenediamine has problems that are low fluorescence intensity. Chemical modified Rhodamine B with ethylenediamine forms a tautomer, expecting the loss of conjugated system and reduced fluorescence intensity. In this study, a dye with *o*-, *m*- or *p*- phenylenediamine on Rhodamine B to maintain the conjugated system and other compounds as a linker need to be considered.

Keywords : *Fluorescent Dyes; Fluorescent Probes; Rhodamine B; Conjugated System; Tautomer*

がんの早期発見や切除はがん治療の最も重要な方法である。がん細胞の検出にはマーカーと呼ばれるタンパク質を標的とする抗体を有機蛍光色素により蛍光標識したものをを用いてイメージングする方法がある。また、アクティベータブル蛍光プローブを用いることで病変部位を可視化する方法が検討されている¹⁾。そこで、アルギン酸をベースとして、エチレンジアミンで結合したローダミン B の蛍光プローブを検討した。しかし、合成したエチレンジアミンをリンカーとしたローダミンの吸光度は低かった。この時、ローダミンは互変異性体となり、吸光度が低くなってしまうことが予想された。そのため本研究では吸光度を維持するため新たにオルト、メタ、パラフェニレンジアミンをリンカーに利用し、色素を合成した。その結果、メタ体とパラ体は Boc 保護することで、オルトフェニレンジアミンと同様に反応は進行し、対応するアミド体を良好な収率で得た。



1) 浦逸史, 鈴木悠記. “アクティベータブル蛍光プローブの研究開発から、がん診断への応用まで”, 化学同人, 京都, 2021, 40, p. 116~121.

固体担持ビスマストリフレート触媒を用いたフェノール類とアリルアルコールの環化反応

(山形大学) ○皆川 真規・鈴木 宏維

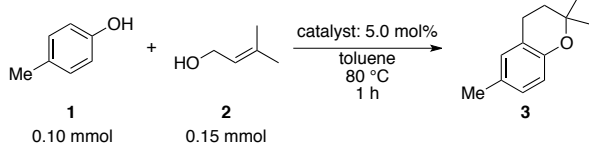
Cyclization of Phenols with Allylic Alcohols using Solid-Supported Bismuth Triflate Catalyst
(Yamagata University) ○Maki Minakawa, Hiroyuki Suzuki

Oxygen-containing heterocyclic compounds are significant chemical structures because of their biological activities and photochromic properties. Previously, we described intermolecular cyclization of phenols with allylic alcohols in homogeneous bismuth triflate catalysis.¹ This time, the intermolecular cyclization of phenols with allylic alcohols in the presence of heterogeneous bismuth triflate catalysts are reported. Thus, several solid-supported bismuth triflate catalysts were prepared and applied to the cyclization of *p*-cresol (**1**) with allylic alcohol **2** (Table 1). When titanium dioxide-supported bismuth triflate [Bi(OTf)₃/TiO₂] was used as a catalyst, the cyclization proceeded efficiently to give the corresponding *O*-contain heterocyclic compound **3** in 63% isolated yield.

Keywords : Solid-supported bismuth triflate catalyst; phenol; allylic alcohol; cyclization

含酸素ヘテロ環化合物は、生体活性や光機能性特性を有する必要な化学構造である。当研究室では、均一系ビスマストリフレート触媒を用い、フェノール類とアリルアルコールを原料とした含酸素ヘテロ環化合物の合成を達成した。¹ 今回、不均一系ビスマストリフレート触媒存在下におけるフェノール類とアリルアルコールの分子間環化について報告する。すなわち、いくつかの固体担持ビスマストリフレート触媒を調製し、*p*-クレゾール (**1**)とアリルアルコール **2** の環化に適用した (Table 1)。酸化チタン担持ビスマストリフレート[Bi(OTf)₃/TiO₂]を触媒として用いた場合、効率的に環化反応が進行し、対応する含酸素ヘテロ環化合物 **3** を 63%単離収率で得た。

Table 1. *p*-クレゾールとアリルアルコールの環化反応



entry	catalyst (5.0 mol%)	3 (%) yield ^a
1	Bi(OTf) ₃	51
2	Bi(OTf) ₃ /SiO ₂	40
3	Bi(OTf) ₃ /Al ₂ O ₃	(< 1)
4	Bi(OTf) ₃ /TiO ₂	63
5	TiO ₂	(5)

^aIsolated yield and NMR yield in parentheses

1) Minakawa, M.; Sato, S. *Asian J. Org. Chem.* **2023**, e202300446.

フラビン光触媒を用いたチオールとアミンの酸素酸化的カップリングによる S-N 結合形成反応

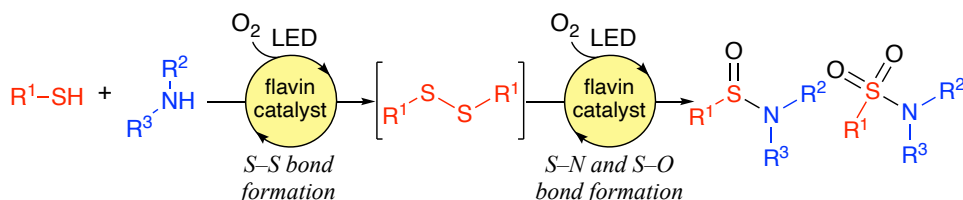
(島根大院自然科学) ○岡 真里奈・武田 明紀・飯田 拡基

S-N Bond Formation by Aerobic Oxidative Coupling of Thiols and Amines Using Riboflavin-Based Photocatalysis (*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Marina Oka, Aki Takeda, Hiroki Iida

Riboflavin and its derivatives function as organic photocatalysts that promote various oxidations, making them valuable tools for sustainable transformations. Riboflavin is also the active center of phototropin, a blue-light receptor protein that regulates blue-light responses in plants. Inspired by the photochemical process of phototropin, our group developed a method for the synthesis of unsymmetrical disulfides using riboflavin derivatives as photocatalysts. Sulfonamides and sulfonamides are widely utilized in pharmaceuticals and agrochemicals. The oxidative coupling of thiols and amines provides an ideal synthetic method for these compounds. In this study, the synthesis of sulfonamides and sulfonamides via the coupling of thiols and amines was investigated using riboflavin derivatives as photocatalysts. As a result, aerobic oxidative S-S, S-N, and S-O bond formation proceeded, yielding the desired products. **Keywords :** Flavin; Aerobic Oxidation; Photocatalysis; Organocatalysis; S-N Bond Formation

天然由来のリボフラビンとその誘導体は様々な酸素酸化反応を促進する有機光触媒であり、グリーンで持続可能な変換への活用が期待されている。また、リボフラビンはフォトトロピンと呼ばれる青色光受容体タンパク質の機能中心として、植物の青色光応答を制御することも知られている。最近我々のグループでは、フォトトロピンの光化学プロセスに着想を得て、リボフラビン誘導体を光触媒として用いることで非対称ジスルフィドを効率よく合成できることを見出している¹⁾。一方、スルフィンアミドやスルホンアミドは、高い生物活性と化学的安定性から医薬品や農薬などに広く使用されている。これらの合成法としてチオールとアミンの酸化的カップリングは原子効率の高い理想的な手法であり、様々な合成アプローチが報告されている。

これらの背景をもとに本研究では、リボフラビン誘導体を光触媒として用い、可視光照射下でのチオールとアミンのカップリングによるスルフィンアミド及びスルホンアミドの合成を検討した。その結果、酸素酸化的な多段階の S-S, S-N, S-O 結合形成反応が進行し、スルフィンアミドおよびスルホンアミドが得られることが明らかとなったので報告する²⁾。



1) M. Oka, D. Katsube, H. Iida, *Org. Lett.* **2020**, 22, 9244.

2) M. Oka, A. Takeda, H. Iida, *Chem. Lett.* **2024**, 53, upad057.

ヒドロキシピラゾールとアルキンの分子間環化反応によるピラノピラゾールの合成

(日大生産工) ○橋本 星奈・市川 隼人

Synthesis of Pyranopyrazoles by Intermolecular Cyclization of Hydroxypyrazoles and Alkynes
(College of Industrial Technology, Nihon University) ○Seina Hashimoto, Hayato Ichikawa

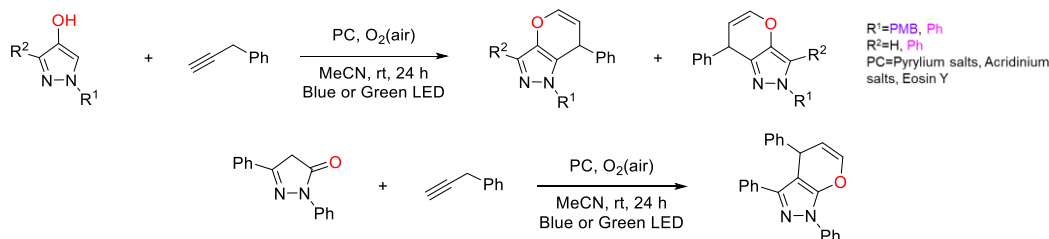
Pyrazole derivatives are widely used as pharmaceuticals and agrochemicals, but there are few examples of the synthesis of pyranopyrazoles with oxygen fused at the 4-position of a pyrazole. Conventional gold-catalyzed methods are expensive and have a significant environmental impact, highlighting the need for cost-effective and eco-friendly alternatives. Recently, a synthesis of pyranopyrazole was reported that uses pyrazoles with a hydroxy group at the 5-position, alkynes, and photocatalysis under green LED irradiation. In this study, we aim to efficiently synthesize pyranopyrazoles by inducing intermolecular cyclization reactions under visible light using pyrazoles with oxygen at the 4- or 5-position, alkynes, and photocatalysts. This approach leads to the development of novel synthetic methods applicable to pharmaceuticals and agrochemicals. After several substrates were obtained and the pyrazoles and 3-phenylpropyne were reacted under blue or green LED irradiation.

Keywords : Pyrazole; Metal-Free; Photoredox catalysis

ピラゾール誘導体は医薬品や農薬として数多く合成されているが、4 位に酸素が縮合したピラノピラゾール誘導体の合成例は少ない。従来は金触媒を用いる方法が採用されているが、高価で環境負荷が大きく原料の合成に多段階を要するため、安価で環境に優しい代替法が必要である。近年、5 位に酸素を有するピラゾールにアルキンと光触媒を用い、緑色の LED 照射でピラノピラゾールを合成する方法が報告された¹⁾。

本研究では 4 位または 5 位に酸素を有するピラゾールを基質とし、アルキンと光触媒を用いて可視光照射により環化反応を引き起こすことで、ピラノピラゾール誘導体の効率的な合成を試みる。この手法により、新規化合物の合成手法が確立され、今後の医薬品・農薬開発に応用できる可能性がある。

現在、4 位または 5 位に酸素を有し、様々な置換基の付いたピラゾールを基質とし、アルキンと光触媒を用いて青または緑色の LED を照射することによりピラノピラゾールの合成を検討している。



- 1) Mishra, M.; Singh, P.; Nainwal, P.; Tivari, S.; Srivastave, V. *Tetrahedron Lett.* **2023**, 129, 154749.

光環化反応を利用した高度に π 共役が拡張したピロール等価体の合成

(宇都宮大工) ○茂木 玲・六本木 誠・伊藤 智志

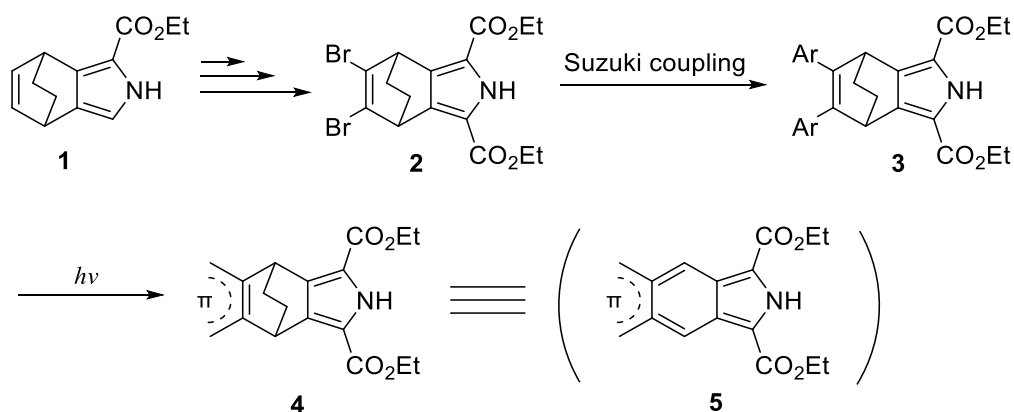
Synthesis of highly π -conjugated pyrrole equivalents via photocyclization (*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○Rei Motegi, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

Bicyclopyrroles 1 are isoindole equivalents and are known as materials for synthesizing isoindole oligomers. Further π -conjugated extension of aromatic compounds is difficult by insolubility and instability. In our laboratory, 5,6-diarylbicyclopyrroles 3 were synthesized. In this research, we conducted synthesis of highly π -conjugated isoindole equivalents 4 by photocyclization using bicyclopyrroles 3. 5,6-Diarylbicyclopyrroles 3 were synthesized to react with 5,6-dibromobicyclopyrroles 2 and various arylboronic acids by Suzuki coupling reaction. Bicyclopyrroles 4 were synthesized from bicyclopyrroles 3 by photocyclization. Bicyclopyrroles 4 are expected to be converted to highly π -conjugated BODIPYs and pyrrole oligomers.

Keywords : pyrrole; photocyclization

ビスクロピロール **1** は、イソインドール等価体であり、イソインドール多量体の出発原料として重要である。また π 共役の更なる拡張は溶解性や安定性の低下のため困難である。当研究室では、5,6-ジアリールビスクロピロール **3** の合成に成功している。本研究では、このビスクロピロール **3** を光環化反応することで、高度に π 共役が拡張したイソインドール等価体 **4** の合成を行った。

まず、5,6-ジブロモビスクロピロール **2** と種々のアリールボロン酸を鈴木カップリングすることで5,6-ジアリールビスクロピロール **3** とした。このビスクロピロール **3** を光環化させることで、 π 共役拡張ピロール等価体であるビスクロピロール **4** を合成することに成功した。このビスクロピロール **4** は、高度に π 共役の拡張した BODIPY やピロール多量体への変換が可能である。



- 1) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S-p. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 4141.

縮環部位にブロモ基を持つイソインドールの合成

(宇都宮大工) ○ 畠 秀弥・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of isoindoles with bromo groups at the benzene ring (*Faculty of Engineering, Utsunomiya University*) ○ Shuya Hata, Roppongi Makoto, Satoshi Ito

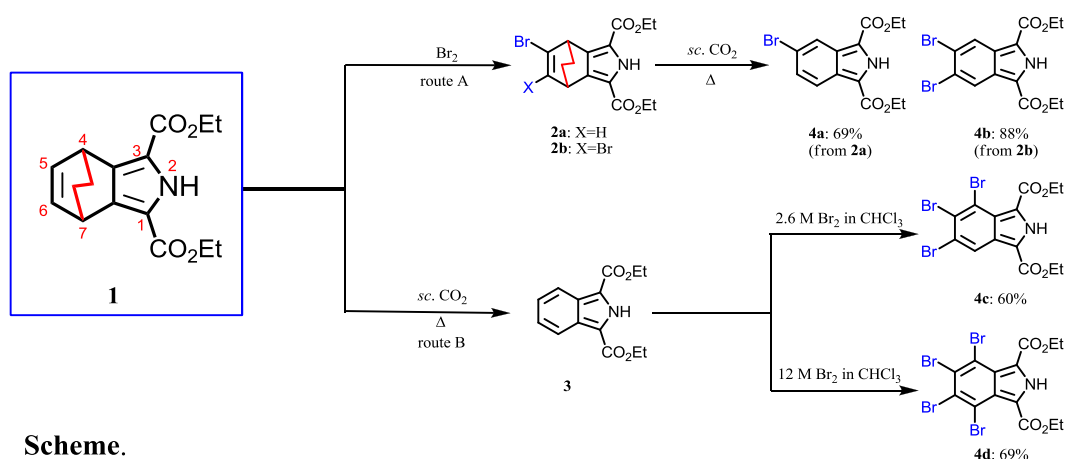
A pyrolysis reaction of bicyclopyrroles in supercritical CO₂ has been reported by our laboratory. Bromobicyclopyrroles **2** have been also synthesized. We developed synthetic methods of isoindoles with bromo groups in benzene moiety.

Bicyclopyrrole **1** was converted to bromobicyclopyrroles **2**. Bromoisoindoles **4a** and **4b** were synthesized by retro Diels-Alder reaction of bromobicyclopyrroles **2** (**route A**). Bromoisoindoles **4c** and **4d** were synthesized from isoindole **3** by reaction with bromine in CHCl₃ (**route B**).

Keywords: isoindole; supercritical; bromine

当研究室では、ビスクロピロールの超臨界二酸化炭素を用いた熱分解反応により、イソインドールが得られることを報告している¹⁾。また、ビスクロピロールの臭素化についても報告している²⁾。これらを組み合わせることで、縮環部位にブロモ基を持つイソインドール類の合成法を開発した。

まず、ビスクロピロール **1** をブロモビスクロピロール **2** へ変換した後に、熱分解を行ったところ、ブロモイソインドール **4a** が収率 69%、ジブロモイソインドール **4b** が収率 88% で得られた (**route A**)。さらに、ビスクロピロール **1** を熱分解することで得られるイソインドール **3** を、クロロホルム中で臭素と反応させることで、トリブロモイソインドール **4c** が収率 60%、テトラブロモイソインドール **4d** が収率 69% で得られた (**route B**)。



Scheme.

- 1) S. Ito, M. Akaki, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, M. Furuya, M. Tobata, M. Roppongi, T. Sato, N. Itoh, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 1338-1342.
- 2) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 4141-4144.

触媒的分子内シクロプロパン化反応によるシクロプロパン縮環テトラヒドロキノリン骨格のワンポット不斉合成

(岩手医大薬¹・阪大産研²) ○辻原 哲也¹・西野 航生¹・三浦 若華¹・千葉 あゆみ¹・林 和奏¹・吉田 知花¹・嵩原 綱吉²・鈴木 健之²・河野 富一¹

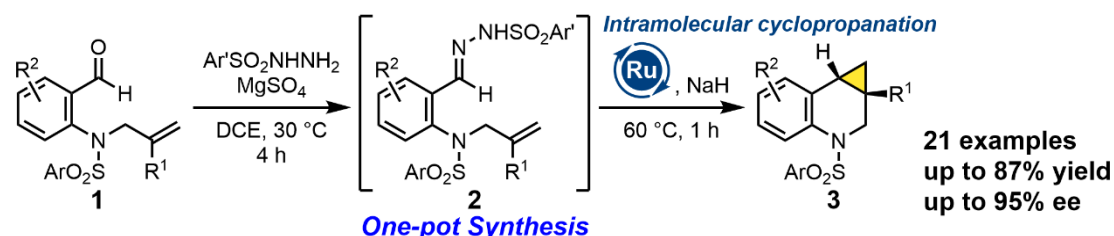
Enantioselective One-Pot Synthesis of Cyclopropane-Fused Tetrahydroquinolines via a Ru-Catalyzed Intramolecular Cyclopropanation (¹*School of Pharmacy, Iwate Medical University, ²SANKEN, Osaka University*) ○Tetsuya Tsujihara,¹ Koki Nishino,¹ Wakaba Miura,¹ Ayumi Chiba,¹ Wakana Hayashi,¹ Chika Yoshida,¹ Tsunayoshi Takehara,² Takeyuki Suzuki,² Tomikazu Kawano¹

Stereoselectively constructed cyclopropane-fused azacycles are unique core structures in many biologically active molecules. Among these, cyclopropane-fused tetrahydroquinolines exhibit potent antiviral activity against HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase. We present here a highly enantioselective one-pot synthesis of cyclopropane-fused tetrahydroquinolines bearing carbonyl functionalities, which are difficult to synthesize using conventional methods. Employing readily accessible alkene-tethered anthranilaldehydes, hydrazone formation, and subsequent Ru-catalyzed intramolecular cyclopropanation furnish the desired products in ≤87% yield and ≤95% ee under mild conditions. We will also discuss the optimization of reaction conditions, determination of absolute configuration, and substrate scope.

Keywords : Diazo Compound; Cyclopropanation; Ruthenium catalysis; One-Pot Process

シクロプロパンが縮環したテトラヒドロキノリン骨格は、抗 HIV 活性を示す化合物を含むいくつかの生物活性物質のコア構造である。これまで、本骨格は Pd 触媒 C-H アリール化反応¹⁾や Rh 触媒シクロプロパン化反応²⁾、ごく最近では Mo 触媒による脱酸素化を伴うシクロプロパン化反応³⁾によって不斉合成されてきた。しかし、導入可能な官能基に課題が残されていた。本研究では、アルケン上に様々な官能基をもち容易に合成可能なアルデヒドから、系内で発生させたジアゾ化合物の分子内不斉シクロプロパン化反応による温和な条件下でのワンポット不斉合成を達成した⁴⁾。

実際に、**1** に対して脱水剤存在下で、アリールスルホニルヒドラジドを作用させて対応する **2** を調製し、次いで NaH および Ru 触媒を加えると、目的生成物 **3** が最高収率 87%、不斉収率 95% ee で得られた。本発表では、詳細な条件検討や絶対立体配置の決定、そして基質適用範囲についても報告する。



1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12842. 2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12405. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 2765. 4) *Org. Lett.* **2024**, 26, 6502.

らせん型キノン誘導体の転位反応によって得られるスピロラクトン誘導体の合成とその配座異性体

(宇都宮大院工) ○高橋拓真・上見 怜・阿久津裕生・刈込道德

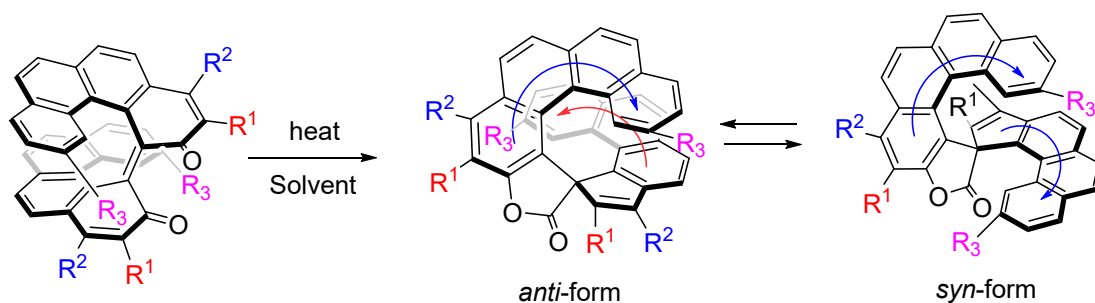
Synthesis of spiro-lactone derivatives obtained through the rearrangement reaction of helical quinone derivatives and a study of their conformational isomers (*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*)

○Takuma Takahashi, Satoshi Joken, Yusei Akutsu, Michinori Karikomi

A helical quinone derivative, obtained via the oxidative coupling reaction of 2-hydroxybenzo[c]phenanthrene (**1**),¹ was heated to induce a rearrangement reaction, forming a spiro-lactone derivative.² In this product, an equilibrium exists in solution between two conformational isomers, *syn* (**3**) and *anti* (**2**), which correspond to the same and opposite orientations of the fused benzene moiety,² respectively. To further investigate this equilibrium, we synthesized several derivatives with substituents introduced into the benzene ring moiety and examined the effects of factors such as solvent and temperature on their equilibrium behavior.

Keywords : *Spiro; Bisphenol; Cyclization; Quinone; Optical resolution*

2-ヒドロキシベンゾ[c]フェナントレンの酸化的カップリング反応で得られるらせん型キノン誘導体(**1**)¹を加熱すると転位反応が進行し、スピロラクトン誘導体が生成した²。この生成物は溶液中では縮環ベンゼン部位の配向が同一方向を向く *syn*-体 (**3**)と異なる方向を向く *anti*-体 (**2**)の二つの配座異性体の平衡が存在する。そこでベンゼン環部位に置換基を導入した幾つかの誘導体を合成し、これらの平衡が溶媒、温度などの条件による影響を明らかにした。



- 1) Synthesis of Helical Quinone Derivatives by Oxidative Coupling of Substituted 2-Hydroxybenzo[c]phenanthrenes. M. Shahabuddin, A. Akutsu, T. Kimura, M. Karikomi, *SYNTHESIS* **2017**, 49, 1547.
- 2) Synthesis of poly condensed oxygen-containing helical heterocycles via rearrangement of benzofused-2,2'-diphenylquinone derivatives, M. S. Hossain, S. Inoue, M. Shahabuddin, T. Kimura, M. Karikomi *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 1682.

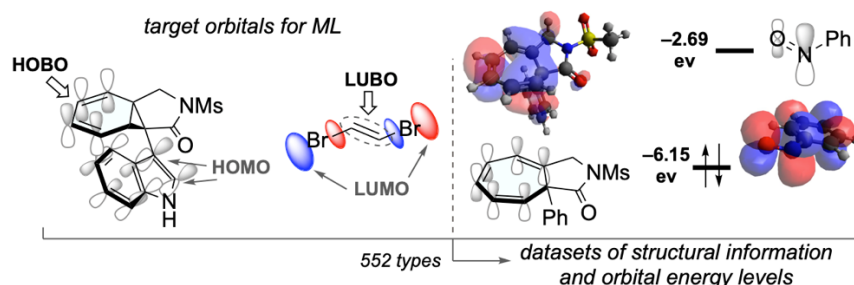
精密な軌道データ収集および解析に基づく環化付加反応の開発

(千葉大院薬¹⁾) ○原田慎吾¹、竹中浩貴¹、伊藤翼¹、神田治樹¹、根本哲宏¹
 Development of Cycloaddition Reactions Based on Precise Orbital Data Collection and Analysis (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University) ○ Shingo Harada,¹ Hiroki Takenaka,¹ Tsubasa Ito,¹ Haruki Kanda,¹ Tetsuhiro Nemoto¹

According to frontier orbital theory, chemical reactions are predominantly governed by the interaction between the HOMO of the electron donor and the LUMO of the electron acceptor. However, utilizing this principle for reaction design in practical scenarios remains challenging. This difficulty arises because, even when sterically bulky regions possess a low LUMO level, the lack of orbital overlap can prevent the reaction from occurring. We developed a semi-automated code for visualizing molecular orbitals and successfully obtained the energy levels of orbitals involved in pericyclic reactions. Our findings revealed that the reaction feasibility is primarily determined not by the HOMO-LUMO gap but by the HOMO-LUBO gap. Based on these data, we constructed 650,000 regression models, which revealed that a neural network architecture (activation function: tanh; hidden layers: [145, 30, 45]) was optimal for predicting the desired outcome. This approach enabled us to successfully obtain cycloadducts containing complex fused ring systems¹⁾.

Keywords : Pericyclic Reactions; Machine Learning; Frontier Orbital Theory

フロンティア軌道理論によれば、化学反応は主に電子供与体の HOMO、電子受容体の LUMO の相互作用によって支配される。しかし、現実問題としてそれらを利用して反応設計を行うことは困難である。なぜなら、立体的に嵩高い部位が低い LUMO レベルを有していても、軌道が重ならず、実際には反応の進行にほぼ関与しない場合がある。これを踏まえ、我々は対象分子群の反応特性を解明するために、半自動的に軌道を可視化するコードを作成し、ペリ環状反応に関与する軌道のエネルギー準位を取得した。その結果、HOMO-LUMO gap ではなく、HOMO-LUBO gap (highest occupied bond orbital-lowest unoccupied bond orbital gap) が反応進行の可否を大きく決定づける要因であることを明らかにした。それらのデータを基に 65 万個の回帰モデルを作成することで、ニューラルネットワーク (活性化関数: tanh, 隠れ層の人工ニューロン数: [145, 30, 45]) が最適であることがわかり、複雑な縮環構造を有する環化付加体を得ることに成功した¹⁾。



1) S. Harada, H. Takenaka, T. Ito, H. Kanda, T. Nemoto, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2309.

Brønsted 酸添加により可逆的に緑色発光する アミノ基修飾キナゾリン誘導体の合成と光学特性評価

(山梨大院総研¹⁾) ○小中澤 優貴¹・山本 結生¹

Synthesis of Brønsted Acid-Responsive Reversible “Turn-ON/OFF” Green Fluorescent Dyes Based on Quinazoline Scaffolds Functionalized with NH₂ Groups (¹*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○Yuki Konakazawa,¹ Yuki Yamamoto¹

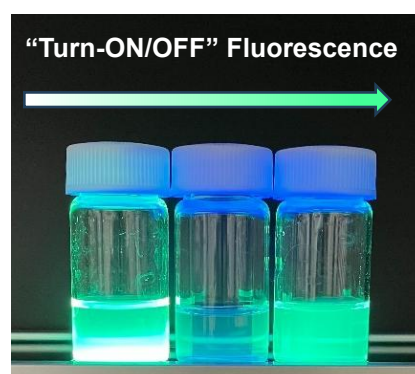
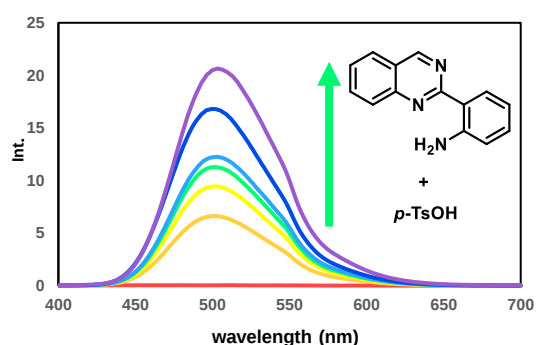
Quinazoline scaffolds have been used as the excellent electron acceptor motifs in D- π -A functional dyes for biological probes and OLED materials. On the other hand, multi-step reactions with complex molecular structures are often required. Therefore, there is an urgent need to freely control their fluorescence properties with simple molecular design.

In this study, we found that quinazoline derivatives with NH₂ groups at a specific position showed excellent responsibility toward Brønsted acids and reversible “turn-on/off” green fluorescence occurred.

Keywords: Quinazolines, Fluorescent dyes, Brønsted acid-responsivity

電子不足なヘテロ環構造であるキナゾリン骨格はその優れた電子アクセプター能から、生体プローブや有機 EL 材料などの幅広い分野での応用を指向した D- π -A 型機能性色素の分子設計に有効である¹⁾。一方、従来のキナゾリン骨格を有する色素群の多くが機能性発現のために複雑・多段階合成が必要であり、分子量増大による溶解性低下などの課題がある。そこで、単純な構造で合成が容易かつ外部刺激に鋭敏に応答して発光特性を自在に制御可能なキナゾリン色素設計戦略の構築が急務である。

本研究では、当研究室で開発を進めてきた有機触媒を用いたベンジルアミンの常圧酸素酸化法²⁾を活用し合成した多彩な官能基を有する 2-アリールキナゾリン誘導体の中で、特定位置にアミノ基を有するキナゾリン誘導体が Brønsted 酸添加に鋭敏に反応し可逆的に緑色発光することを明らかとした。発表では、各キナゾリン誘導体および類似骨格を有する含窒素ヘテロ環誘導体との酸応答性の比較、発光特性と溶媒効果の関係、発光の ON/OFF の繰り返し性、および本研究で明らかとしたキナゾリン骨格を蛍光スイッチ前駆体とする誘導体の発光特性の変化について述べる。



1) S. Achelle, J. Rodriguez-López, F. R. Guen. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 7564.

2) Y. Yamamoto, S. Kodama, A. Ogawa. et al. *Front. Chem.* **2022**, 9, 822841.

コバルト触媒による芳香族化合物の直接的ペルフルオロアルキル化反応

(相模中研) ○水野 翔太・井上 宗宣

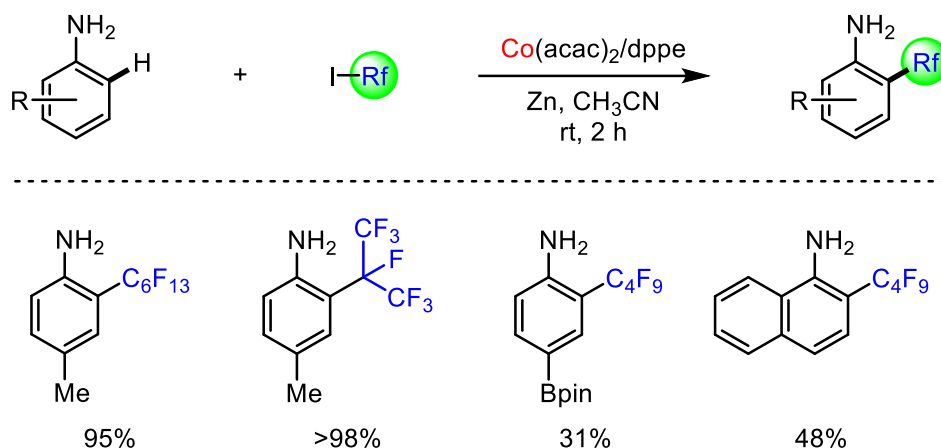
Cobalt-catalyzed direct perfluoroalkylation of arenes (*Sagami Chemical Research Institute (SCRI)*)○Shota Mizuno, Munenori Inoue

Cobalt-catalyzed perfluoroalkylation under mild conditions has been developed. Co(acac)₂/dppe/Zn catalysts efficiently promoted the perfluoroalkylation of anilines to give the corresponding target products in good yields. Furthermore, we are actively investigating the reaction mechanism through the characterization of intermediate complexes, and it was found that the yields are substrate-dependent because the reaction proceeds by a radical addition-like reaction

Keywords : Cobalt, Anilines, Fluorine, Perfluoroalkylation

ペルフルオロアルキル (Rf) 基を有する有機化合物は、医薬品、農薬、および高分子材料への応用が期待されている。合成法として、遷移金属触媒を用いた Rf 基導入反応が広く知られ、これまでにさまざまな金属を用いた Rf 化反応が達成されている。一方で、コバルト触媒による C-H 結合活性化反応は精力的に研究が進められているものの、C-H 結合への Rf 基導入反応の報告例は少ない¹⁾。本研究では、コバルトを触媒とするアニリン類の Rf 化反応について報告する。

アニリン類とペルフルオロアルキルヨウ化物を基質とし、Co(acac)₂/dppe を触媒、亜鉛粉末を還元剤としてアセトニトリル中で室温下において 2 時間反応させた。その結果、さまざまな Rf 基が導入されたアニリン誘導体の中程度から高い収率で得ることができた。本反応はラジカル付加反応様の機構で進行すると考えられ、収率が基質であるアニリン類の置換基に依存することが明らかとなった。



1) (a) Md.J Hossain, T. Ono, K. Wakiya, Y. Hisaeda, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10878. (b) L. Cui, T. Ono, Y. Morita, Y. Hisaeda, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 7546.3.

テトラチアイソフロリン誘導体の合成検討

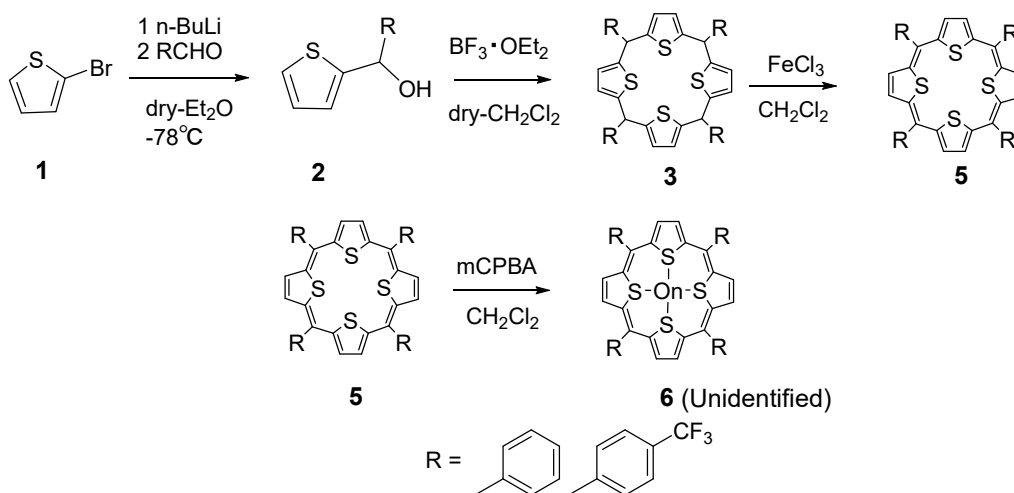
(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²) ○大内 優斗¹・森 重樹²・谷 弘幸²

Synthetic Study of Tetrathiaisophlorin Derivatives (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²ADRES, Ehime University) ○Yuto Ohuchi,¹ Shigeki Mori,² Hiroyuki Tani²

Porphyrins are 18 π -electron aromatic compounds and are known to adopt a tetramer cyclized structure with pyrroles. Porphyrins have been studied in various ways, one of which is the core modification of the central nitrogen atom. Tetrathiaporphyrin dication, whose synthesis was confirmed by Vogel in 1989, are compounds in which the central nitrogen atoms are replaced by sulfur atoms, and were reported to exhibit global 18 π aromaticity.¹⁾ In 2012, Shinmyozu et al. also reported the synthesis of tetraphenyltetrathiaporphyrin dication with a phenyl group at the meso-position and tetrathiaisophlorin (**5**) with a pentafluorophenyl group. In this presentation, we report on the synthesis of new tetrathiaisophlorin derivatives.²⁾

Keywords : Thiophene; Isophlorin; Synthesis; Tetracyclide; Oxide

ポルフィリンは 18 π 電子系芳香族化合物であり、ピロールによる 4 量環化体の構造をとることが知られている。また、ポルフィリンは様々な研究が進められておりその一つが中心の窒素に対するコア修飾である。1989 年に Vogel により合成が確認されたテトラチアポルフィリンジカチオンは中心の窒素原子が全て硫黄原子に置き換えられた化合物であり、グローバルな 18 π 芳香族性を示すことが報告された。¹⁾ また、2012 年に新名主らによってメソ位にフェニル基を導入したテトラフェニルテトラチアポルフィリンジカチオンとペンタフルオロフェニル基を有したテトラチアイソフロリン (**5**) の合成も報告されている。²⁾ 本発表では新規テトラチアイソフロリン誘導体の合成について報告する。



1) J. Lex, H. Schmickler, M. Pohl, A. Herrmann, B. Knipp, M. Sicken, P. Röhring, and E. Vogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1651.

2) M. Kon-no, J. Mack, N. Kobayashi, M. Suenaga, K. Yoza, and T. Shinmyozu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13361.

かさ高い Rind 基を有するジスルフィド化合物の合成

(近畿大理工) ○米田 淳希・太田 圭・松尾 司

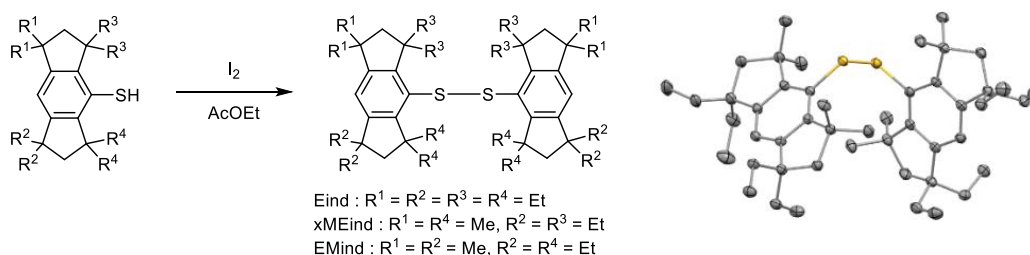
Synthesis of Disulfide Compounds with Bulky Rind Groups (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Atsuki Yoneda, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We have been studying the development of aryloxy and arylthiolate ligands based on the fused-ring bulky Rind groups and their application in the coordination chemistry of metal complexes. Previously, we reported the synthesis and structures of lithium complexes and lead(II) compounds incorporating the Rind-based thiolates. We now report the synthesis and characterization of bulky Rind-based disulfides, (Rind)SS(Rind), and diselenides, (Rind)SeSe(Rind), which have been obtained by the oxidation reaction of thiols, (Rind)SH, and selenols, (Rind)SeH. The dichalcogenides, (Rind)EE(Rind) (E = S or Se), were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. The synthesis of oligomers alternating Rind units and dichalcogenide bonds are now under investigation.

Keywords : Sulfur; Selenium; Disulfides; Diselenides; Fused Ring Steric Protecting Groups

我々は、かさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）を基盤とするアリールオキシド配位子 (Rind)O⁻ やアリールチオラート配位子 (Rind)S⁻ を開発し、これらを有する金属錯体に関する研究を行っている¹⁾。以前に、アリールチオラート配位子を有するリチウム錯体や鉛化合物の合成と構造について報告した²⁾。

今回、かさ高い Rind 基を有するチオール (Rind)SH やセレノール (Rind)SeH の酸化反応について調査した。ジスルフィド (Rind)SS(Rind) やジセレニド (Rind)SeSe(Rind) を合成し、分子構造を明らかにしたので報告する。Rind とジカルコゲニド結合が交互に配列したオリゴマーの合成に向けて、二官能性の Br(Rind)SH や Br(Rind)SeH の合成について調査中である。



1) a) S. Kanazawa, T. Ohira, S. Goda, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, Y. Ishida, H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6643. b) K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4000.

2) M. Hamura, K. Sugano, R. Matsukura, K. Ota, T. Nakahodo, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 140.

ヘテロ原子を導入した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV) 誘導体の合成と光物性

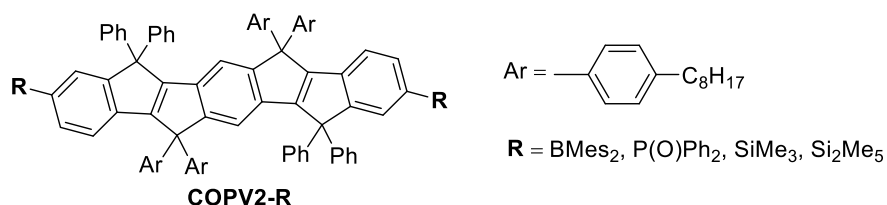
(神奈川大学理) ○三枝 瑤昌・大石 楓・服部 結子・佐々木 海渡・布引 秀和・辻 勇人

Synthesis and photophysical properties of carbon-bridged oligo(phenylenevinylene) derivatives with heteroatom substituents (*Kanagawa University*) ○Yosuke Saigusa, Kaede Oishi, Yuiko Hattori, Kaito Sasaki, Hidekazu Nunobiki, Hayato Tsuji

Our laboratory has developed that carbon-bridged oligo(phenylenevinylene) (COPV)¹ shows excellent properties as a material for next-generation optical technologies such as organic solid-state lasers. In this study, we synthesized new derivatives of COPVs with silyl, boryl, and phosphinyl groups at both ends, and systematically verified the effect of introducing hetero elements. The UV-visible absorption spectra showed 9 nm and 15 nm long-wavelength shift in **COPV2-SiMe₃** and **COPV2-Si₂Me₅**, respectively, while 54 nm and 21 nm red-shift in **COPV2-BMe₂** and **COPV2-P(O)Ph₂**, respectively, compared to COPV2 without terminal substitutions. This trend was the case for their photoluminescence: **COPV2-BMe₂** showed significant redshift to 497 nm, which is longer by 64 nm than of parent COPV2, with large Stokes shift of 1021 cm⁻¹. Relationship between their basic properties and utility as advanced optical materials will be elucidated.

Keywords: phenylenevinylene, heteroatom, photophysical properties

当研究室では独自開発物質である炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)¹が、有機固体レーザーなどの次世代光技術の材料として優れた特性を示すことをこれまでに見出している。本研究では、置換基の導入による COPV の物性チューニングを目指して、両末端にシリル基、ボリル基、ホスフィニル基をそれぞれ導入した新たな誘導体を合成し、ヘテロ元素導入の効果を系統的に検証した。その結果、末端無置換の COPV2 と比較して、紫外可視吸収スペクトルでは、トリメチルシリル体 (9 nm) < ジシリル体 (15 nm) < ホスフィニル体 (21 nm) < ボリル体 (54 nm) の順に長波長シフトし、発光波長も無置換体 (433 nm) に比べてボリル体では 497 nm と大きく長波長シフトした。ストークスシフトは、シリル体およびホスフィニル体では無置換体 (772 cm⁻¹) よりも減少したが、ボリル体では 1021 cm⁻¹ と大きくなった。これらの基礎物性が光機能性に及ぼす影響について検証する。



- 1) H. Tsuji, E. Nakamura, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 2939-2949.

四員環アミノホスフィン誘導体の簡便合成法の開発と応用

(愛媛大院理工¹) ○西端 智仁¹、松下 詩穂¹、林 実¹、太田 英俊¹

Facile Synthesis and Application of Four-membered Aminophosphine Derivatives (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Tomohito Nishibata, Shiho Matsushita, Minoru Hayashi, Hidetoshi Ohta

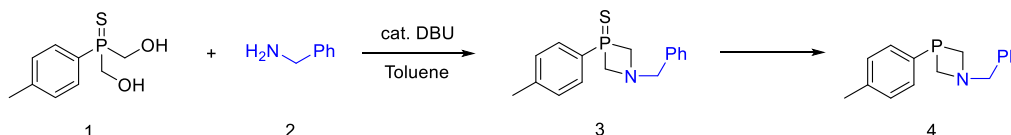
Heterocycles containing nitrogen and phosphorus atoms are promising compounds as ligands because of their particular coordination potentials. On the other hand, we have already reported a synthesis of aminophosphine derivatives with a P-C-N connection by the reaction of phosphine sulfides having a hydroxymethyl group with an amine. We wish to report a successful synthesis of four-membered cyclic aminophosphine derivatives by applying the reaction of bi-functional phosphine sulfide precursors with a primary amine.

Hydroxymethylphosphine sulfide **1** and benzylamine **2** were reacted as a model reaction in 10 mM concentration using DBU as a base catalyst. The desired four-membered cyclic aminophosphine derivative **3** was obtained in 63% yield. On the other hand, more diluted conditions (1 mM), the yield of compound **3** was increased to 91%, indicating that 1 mM was the best condition. We will report the results and the scope of the reaction in detail. The reduction of the obtained sulfide will be also reported.

Keywords : *Aminophosphine; Amine; Phosphine sulfide*

環内にリン原子、窒素原子を含む環状化合物は、二つの異なる元素の特徴を活かした配位子等への応用が期待できる興味深い化合物である。一方演者らは、ヒドロキシメチル基を有するホスフィンスルフィドと各種アミンとの反応によって、P-C-N 骨格を有するアミノホスフィン誘導体が効率よく得られることを報告している^{1,2)}。今回この反応を応用し、二官能性のホスフィンスルフィド前駆体と第一級アミンの反応により、リン原子と窒素原子を環内に含む四員環アミノホスフィン誘導体の合成を行ったので報告する。

モデル反応として、ヒドロキシメチルホスフィンスルフィド **1** とベンジルアミン **2** の反応を検討した。塩基触媒として DBU を用い、10 mM の高希釈条件下で行ったところ、期待した通り四員環アミノホスフィン誘導体 **3** が得られたものの、その収率は 61%であった。そこで、さらに希釈した 1 mM の条件で反応を行ったところ、化合物 **3** が収率 91%で得られることがわかった。発表では、この反応の詳細と基質適用範囲を述べるとともに、化合物 **3** のホスフィンスルフィド基の還元による **4** への変換についても述べる。



1) 松下 詩穂、林 実、太田 英俊、第 33 回基礎有機化学討論会 1P-106

2) 松下 詩穂、太田 英俊、林 実、日本化学会 第 103 春季年会 E1133-2pm-05

ペンタアルキルグアニジンを用いるカルバミン酸アンモニウムとハロゲン化アルキルからのカルバミン酸エステルの合成

(大阪技術研¹・近畿大理工²) ○三原 正稔¹・渡邊 大志²・兵藤 憲吾²・中尾 秀一¹・中井 猛夫¹・伊藤 貴敏¹

Pentaalkyl Guanidines-Promoted Synthesis of Carbamate esters from Ammonium Carbamate and Alkyl Halides (¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ²Faculty of Science and Engineering, Kindai University) ○Masatoshi Mihara,¹ Taishi Watanabe,² Kengo Hyodo,² Shuichi Nakao,¹ Takeo Nakai,¹ Takatoshi Ito¹

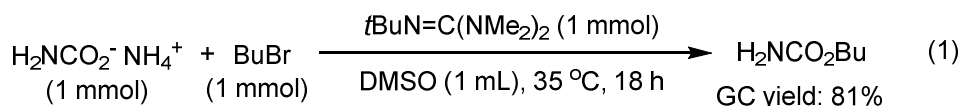
Carbon dioxide is an ideal organic synthesis carbon source because it is an inexpensive, nontoxic, abundant, and renewable feedstock. Therefore, an efficient transformation of carbon dioxide into valuable chemicals is important from the viewpoint of a greener and more sustainable industry. Herein, we describe that ammonium carbamate formed from carbon dioxide and ammonia was smoothly reacted with alkyl halides in the presence of pentaalkyl guanidines to give the corresponding carbamate esters.

For example, ammonium carbamate (1 mmol) was smoothly reacted with butyl bromide (1 mmol) in the presence of *tert*-butyltetramethylguanidine (1 mmol) to give butyl carbamate in a good yield under mild conditions (eq 1). The yield in this reaction was suppressed by the by-production of butyl *N*-butylcarbamate obtained from butylamine, carbon dioxide, and butyl bromide. The reaction similarly proceeded in the case of an alkyl halide with a long chain such as dodecyl bromide.

Keywords : Carbon Dioxide; Carbamates; Guanidines

二酸化炭素は、安価で、無毒で、豊富な再生可能原料であるため、有機合成において、理想的な炭素源としてとらえられている。そのため、二酸化炭素を付加価値の高い化学品へ効率よく変換することは、環境に配慮した持続可能な産業の観点から重要である。ここでは、ペンタアルキルグアニジンを用いることにより、二酸化炭素とアンモニアから形成されるカルバミン酸アンモニウムが、ハロゲン化アルキルとスムーズに反応し、対応するカルバミン酸エステルを与えることについて述べる。

例えば、カルバミン酸アンモニウム (1 mmol) は、*tert*-ブチルテトラメチルグアニジン (1 mmol) 存在下で臭化ブチル (1 mmol) と速やかに反応し、温和な条件下、良好な収率でカルバミン酸ブチルを生成した (式 1)。その際収率は、ブチルアミンと二酸化炭素と臭化ブチルから得られる *N*-ブチルカルバミン酸ブチルが副生するために低下した。本反応は、臭化ドデシルのような長鎖のハロゲン化アルキルの場合も同様に進行した。



安定なベンゾ-1,2,3,4-ビス(ジセレネット)の合成

(埼玉大院理工¹⁾) ○茂木 亮太朗¹・斎藤 雅一¹

Synthesis of a Stable Benzo-1,2,3,4-bis(diselenete)

(¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*)

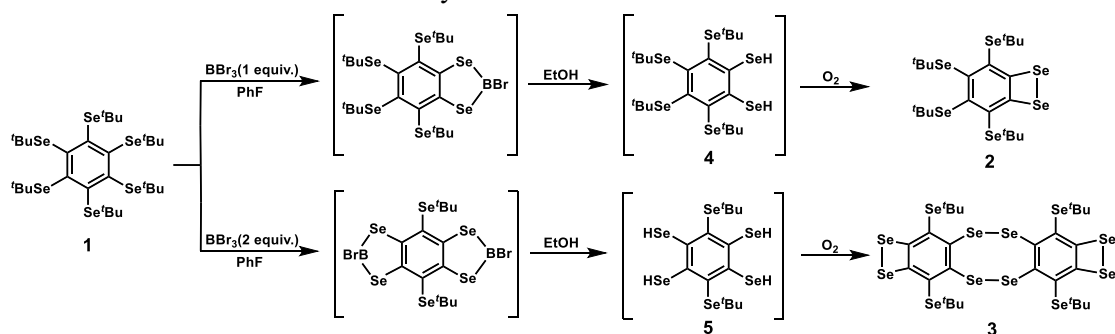
○Ryotaro Moki,¹ Saito Masaichi¹

The benzo-1,2-diselenetes is an intriguing class of compounds in terms of their high strained structures, and electron-withdrawing groups were considered essential for the stabilization¹⁾. In the study, we have succeeded in the first synthesis of a stable benzo-1,2-diselenete **2** with no electron-withdrawing groups. By taking advantage of the synthetic method here developed, we have also achieved the first synthesis of a compound **3** bearing two diselenete units in a molecule. The formation of compounds **2** and **3** can reasonably explained by the oxidation of intermediary selenols **4** and **5**, respectively. Further investigation on the properties of novel diselenates **2** and **3** is currently in progress.

Keywords : benzodiselenete; selenium; high strain; for-membered ring

ベンゾ-1,2-ジセレネットはその高歪みがベンゼン環に及ぼす影響などの観点から興味深い化合物であるが、これまでその安定化には電子求引基が必須と考えられてきた¹⁾。本研究では、ベンゼン周縁部に六つのセレン官能基を有する化合物 **1** を前駆体とし、電子求引基を含まない安定なベンゾ-1,2-ジセレネット **2** の合成に初めて成功した (**Scheme 1**)。その合成法を応用し、ベンゾ-1,2,3,4-ジセレネットの合成を試みたところ、予想外にも *p* 位で反応が進行し、分子内に二つのジセレネット構造を有する安定な化合物 **3** の合成にも初めて成功した。いずれの化合物も中間に発生しているセレノール (それぞれ **4** 及び **5**) が酸化して生成したと考えられる。セレノール **4** の酸化は分子内で起こったが、セレノール **5** では分子間での酸化反応も起こっていることが明らかになった。現在、得られたジセレネット **2** および **3** の物性を調べているので、併せて報告する。

Scheme 1. Synthesis of diselenete derivatives



1) Kimura, T.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. *Heteroat. Chem.* **2018**, 29, e21472.

新規な共役ポリイミンの合成と応用

(岡理大院理工¹・岡理大理²・大阪技術研³) ○大島 貴宏¹・池田 健太郎¹・橋本 朋佳²・斎藤 誠³・東村 秀之^{1,2}

Synthesis and Application of a New Conjugated Polyimine (¹*Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science*, ²*Faculty of Science, Okayama University of Science*, ³*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○ Takahiro Oshima,¹ Kentaro Ikeda,¹ Tomoka Hashimoto,² Makoto Saito,³ Hideyuki Higashimura^{1,2}

Lithium-ion secondary battery typically uses mixed oxides of cobalt, nickel, etc. as the cathode material, but organic cathode materials, being free of such rare metals, offer potential improvement of the capacity per weight. Among the materials, hexaketocyclohexane (HKC) has the highest theoretical capacity (957 mAh/g) but dissolves in organic electrolytes.

Thus, we designed a conjugated polyimine (CPI) maximizing the proportion of C=N bond, a lighter unit for accepting one electron. Two targets, CPI-1 and CPI-2, can be synthesized via condensation of HKC with hydrazine (HYD) and glyoxal bishydrazone (GBH), respectively. These theoretical capacities are 1010-1030 mAh/g and higher than the value of HKC.

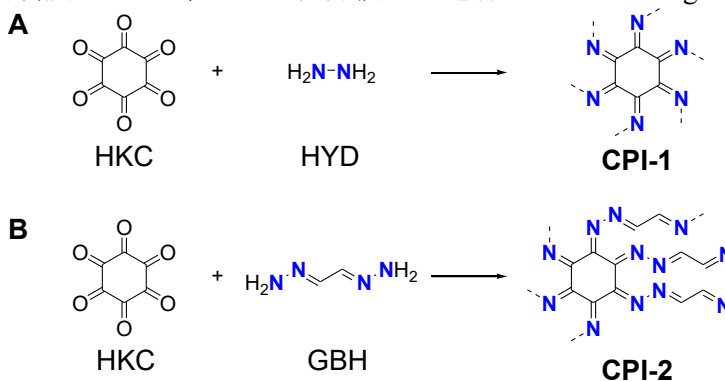
The condensate of HKC and HYD (55% yield) showed a reversible capacity of 175 mAh/g, which was much lower than expected. The product from HKC and GBH (64% yield) improved the reversible capacity to 268 mAh/g, due to the longer spacer between amine groups.

Keywords Polyimines; Lithium-Ion Secondary Battery; Hexaketocyclohexane; glyoxal; hydrazine

リチウムイオン二次電池 (LIB) の正極材料として、現在コバルトやニッケルなどの酸化物系正極が用いられているが、有機系正極はレアメタルフリーで重量当たりの電気容量を向上できる可能性がある。有機正極として、これまでヘキサケトシクロヘキサン (HKC) が 957 mAh/g と理論容量最大であったが、電解液に溶解する欠点があった¹⁾。

我々は、電解液に不溶な高分子で、また一電子受容可能ユニットとして軽量である C=N 結合の割合を最大化した、共役ポリイミン (CPI) を設計した。具体的には、HKC とヒドラジン (HYD) 又はグリオキサールビスヒドラゾン (GBH) の縮合物 CPI-1 又は CPI-2 (Scheme A 又は B) の合成を検討した。これらの理論容量は 1030 と 1010 mAh/g となり、有機正極の理論容量としては最大となる。

HKC と HYD をモル比 1:3 で氷酢酸中 110°C×24 h 反応させ、黒色生成物が収率 55%で得られた。本生成物は非晶性であり、LIB 電極評価で可逆容量は 175 mAh/g となり、理論容量より大幅に低下した。この原因は非晶性なためイオンパスが不十分であることが考えられるが、ジアミンのスペーサーを長くすることで改善されないかを試みた。HKC と GBH を同様に反応し、非晶性黒色生成物を収率 64%で得た。この可逆容量は 268 mAh/g に向上した。



1) Y. Lu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7020.

3-ヨード-2*H*-クロメン合成法の開発

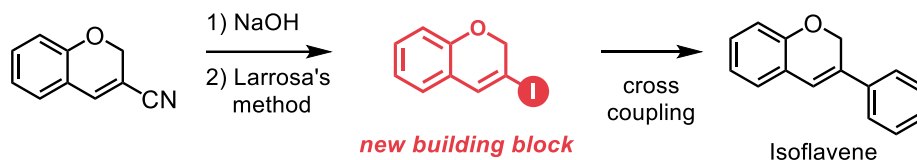
(神戸大院農¹, 神戸大農², 阪公大院理³) 姜法雄¹, ○豊口樹², 佐藤哲也³

Development of Synthesis Method of 3-Iodo-2*H*-chromene (¹*Graduate School of Agricultural Science, Kobe University*, ²*Faculty of Agriculture, Kobe University*, ³*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) Bubwoong Kang,¹ ○Itsuki Toyoguchi,² Tetsuya Satoh³

Isoflavones are a group of compounds widely found in natural products and their synthetic intermediates, exhibiting significant biological activity. As a result, many synthetic methods for isoflavones have been developed. Among these, the cross-coupling of the AC- and B-ring units is a particularly valuable strategy for obtaining a variety of derivatives. In this approach, 2*H*-chromene bearing a functional group at the 3-position is utilized as the AC-ring unit. While 3-iodo-2*H*-chromene is a promising candidate as the AC-ring unit, its synthesis has not been reported to date. Recently, we reported an efficient method for the synthesis of 3-cyano-2*H*-chromene.^a In the present study, we report the conversion of the cyano group in 3-cyano-2*H*-chromene into a carboxyl group via hydrolysis, followed by Larrosa's decarboxylative-iodination reaction,^b to 3-iodo-2*H*-chromene, a promising new synthetic building block.

Keywords : *isoflavonoid; chromene; natural product; total synthesis; decarboxylative-iodination*

イソフラベンは生物活性を示す天然物やその合成中間体に広くみられる化合物群である。そのためイソフラベンの合成法は数多く開発されてきた。その中でも多様な誘導体を得るための有用な合成法として、AC 環ユニットと B 環ユニットのクロスカップリングが挙げられる。この手法では、3 位に官能基を持つ 2*H*-クロメンを AC 環ユニットとして用いる。AC 環ユニットとして 3-ヨード-2*H*-クロメンは有望であるが、その合成は報告されていない。ところで、我々は近年 3-シアノ-2*H*-クロメンを効率的に合成する手法を報告した^a。そこで、本研究では 3-シアノ-2*H*-クロメンのシアノ基を加水分解によりカルボキシル基へと変換し、続けて Larrosa らの脱カルボキシル化を伴うヨウ素化反応^bにより新たな合成素子として期待できる 3-ヨード-2*H*-クロメンへと変換することができたので報告する。



- a) Efficient synthesis of 3-cyano-2*H*-chromenes using 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) has been reported. B. Kang, K. Ikeda. *Chem. Pharm. Bull.* **2023**, *71*, 318–325.
- b) Transition-metal-free decarboxylative iodination reaction has been reported. I. Larrosa, G. J. P. Perry. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11527–11536.

新規な芳香族ポリイミンの合成と応用

(岡山理大院理工¹・大阪技術研²)

○池田 健太朗¹・大島 貴宏¹・斉藤 誠²・東村 秀之¹

Synthesis and Application of a New Aromatic Polyimine (API) (¹Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science, ²Osaka research Institute of Industrial Science and Technology) ○Kentaro Ikeda,¹ Takahiro Oshima,¹ Makoto Saito,² Hideyuki Higashimura¹

Lithium-ion secondary battery generally has mixed oxide cathode, which leads to low capacity per weight. Recently, organic cathodes have attracted attention, and among the insoluble types in organic electrolytes, a two-dimensional COF (Covalent Organic Framework) with C=O and C=N structures shows the highest theoretical capacity of 773 mAh/g.

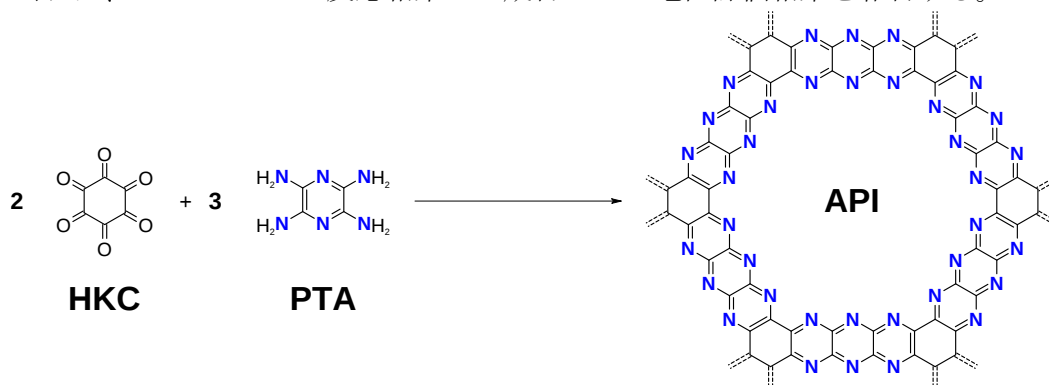
We designed a two-dimensional aromatic polyimine (API) by condensation reaction of hexaketocyclohexane with pyrazinetetramine. API consists almost of C=N structures and shows a theoretical capacity of 893 mAh/g, which is higher than that of the above COF.

Keywords : Polyimine; Hexaketocyclohexane; Pyrazinetetramine; Lithium ion secondary battery; Organic Cathode

電気自動車などに搭載されるリチウムイオン二次電池 (LIB) は、コバルトやニッケル等の酸化物系正極が用いられており、重量当たりの容量が低いことが課題となっている。一方、最近では有機系正極材料が開発されており、レアメタルフリーで軽量化が期待されている。電解液不溶なタイプとして、C=N 構造と C=O 構造を持つ二次元型 COF が理論容量 773 mAh/g とこれまでの最高値であった¹⁾。

我々はさらに高容量な二次元型 COF 有機正極材料を目指して2つの指針を立てた：(i) 電子受容可能な軽量単位として C=N 構造の割合を最大化する、(ii) すべて π 共役系構造として電気抵抗を下げる。本指針に沿って、ヘキサケトシクロヘキサン (HKC) とピラジントトラアミン (PTA) の縮合反応によって二次元型芳香族ポリイミン (API) を設計した。API は孔内をピラジン窒素に覆われた構造を持ち、その理論容量は 893 mAh/g と上記 COF の値を上回っている。

当日は、HKC と PTA の反応結果と生成物の LIB 電極評価結果を報告する。



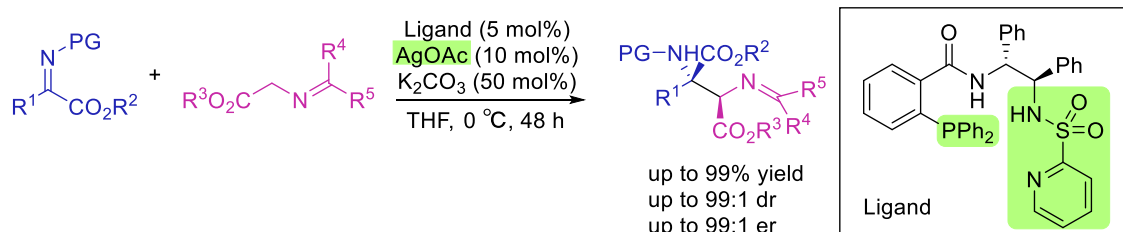
1) M. Wu *et al.*, *Nano Energy* **2020**, 70, 104498.

新規不斉触媒の開発に基づく α, β -ジアミノ酸の合成研究(名工大院工¹) ○岡島 さゆり¹・飯塚 夕夏¹・中村 修一¹Asymmetric synthesis of α, β -diamino acid with tetrasubstituted stereogenic carbon centers using heteroarylamide-phosphine/Ag(I) catalyst (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Sayuri Okajima,¹ Yuka Iizuka,¹ Shuichi Nakamura¹

Highly functionalized chiral amino acids are useful structures in pharmaceuticals, therefore the development of the synthesis of such chiral amino acids is desired. Recently, asymmetric nucleophilic addition of Schiff base nucleophiles with ketiminoesters has been developed, but there are no examples for the reaction with acyclic ketiminoesters. We here report the enantioselective reaction of glycine Schiff base with acyclic ketiminoesters in presence of AgOAc (10 mol%) and heteroarenesulfonamide-phosphine ligand (5 mol%) in THF at 0 °C to afford corresponding α, β -diamino acid derivatives bearing tetrasubstituted stereogenic carbon centers in high yield with high enantioselectivity.

Keywords: catalyst, α, β -diamino acids, heteroarenesulfonamide, phosphine ligand

高度に官能基化された光学活性な α, β -ジアミノ酸骨格は医薬品に頻出するため、その合成法の開発は重要である。このような骨格を構築するために、様々なイミン類に対する Schiff 塩基求核剤の不斉求核付加反応が開発されてきたが、その多くが比較的反応性の高いアルジミンや立体制御の容易な環状ケチミンを用いた例であった^{1,2)}。一方、立体制御が難しい鎖状ケチミンを用いた報告例は未だになく、更なる基質の適用範囲の拡大が望まれる。そこで本研究では、新規に独自開発したヘテロアレーンスルホンアミド基を有するホスフィンリガンドと銀塩を組み合わせた触媒系を用いることで、様々なケチミノエステルへの反応を可能にし、高収率・高エナンチオ選択的にキラル α, β -ジアミノ酸誘導体の構築に成功した。実際に鎖状ケチミノエステルとグリシン Schiff 塩基の反応を、THF 中、酢酸銀 10 mol%・リガンド 5 mol% 存在下で行った場合、目的の α, β -ジアミノ酸誘導体を最大 99% 収率、最大 99:1 Er で得ることができた。



1) C. Zhang, J. Yang, W. Zhou, Q. Tan, Z. Yang, L. He, M. Zhang., *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8620.

2) J.-Y. Zhu, W.-L. Yang, Y.-Z. Liu, S.-J. Shang, W.-P. Deng, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 70.

グアイアズレン部を持つ *N*-ヘテロ環状カルベンの発生と金属錯体の合成研究

(埼玉大院理工) ○板倉 礼奈・佐藤 大

Generation of *N*-Heterocyclic Carbenes with Guaiazulene moieties and Synthetic Study of Their Metal Complexes (Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Rena Itakura and Ohki Sato

2-Iodoguaiazulene **2**²⁾, derived from 2-(pinacolato)borylguaiiazulene **1**¹⁾, was reacted with imidazole in the presence of copper iodide and *N*-hydroxysuccinimide to give imidazole-substituted guaiazulene **3**. The imidazolium salt **4**, as a precursor of the *N*-heterocyclic carbene (NHC) with a guaiazulene moiety, was synthesized from **3**.

The reaction of **4** with silver oxide gave the NHC-silver complex **5**. We have synthesized the metal complexes **6** by the metal exchange reaction of **5** with Pd(II), Ir(I) and Cu(I) reagents, respectively.

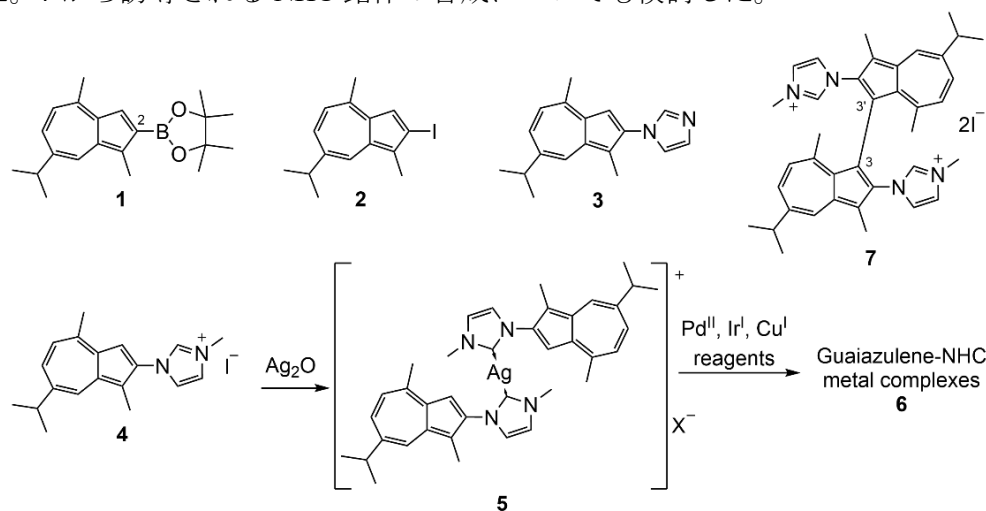
The 3,3'-dimer **7** was synthesized by the reaction of **4** with iodine. We have also attempted the synthesis of metal complexes of **7**.

Keywords : Guaiazulene; Imidazole; *N*-Heterocyclic Carbene; Metal Complex

グアイアズレンの 2-(ピナコラート)ボリル体 **1**¹⁾から誘導される 2-ヨードグアイアズレン **2**²⁾に対し、ヨウ化銅、*N*-ヒドロキシスクシンイミド存在下、イミダゾールを作用させて 2-イミダゾール置換グアイアズレン **3**を得た。**3**をメチル化したイミダゾリウム塩 **4**を、グアイアズレンを有する *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)前駆体として用いた。

イミダゾリウム塩 **4**に酸化銀を作用させたところ、NHC-銀錯体 **5**の合成に成功した。得られた銀錯体 **5**とパラジウム(II)、イリジウム(I)、銅(I)試薬の金属交換反応から、対応する NHC-金属錯体 **6**の合成を行った。

また、イミダゾリウム塩 **4**と単体ヨウ素との反応により、3,3'-二量体 **7**を合成した。**7**から誘導される NHC 錯体の合成についても検討した。



1) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 18, 3663-3665. 2) M. Narita, T. Murafuji, S. Yamashita, M. Fujinaga, K. Hiyama, Y. Oka, F. Tani, S. Kamijo, K. Ishiguro, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 1298-1303.

アミノトロポンイミン二量体および関連化合物の合成と性質

(埼玉大院理工) ○一宮 健人・佐藤 大

Synthesis and Properties of Aminotroponimine-dimers and the Related Compounds
(Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)
○Kento Ichinomiya and Ohki Sato

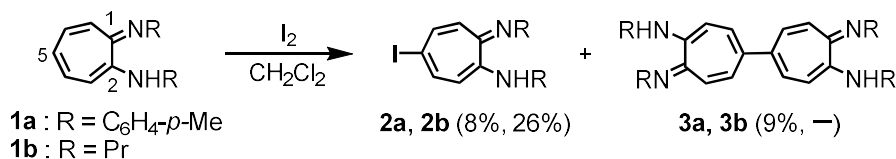
We have tried the synthesis of the aminotroponimine (ATI)-dimers **3**. A small amount of ATI-dimer **3a** was obtained by the reaction of ATI **1a** with iodine.

Whereas, ATI-dimers **3a** and **3b** were synthesized in low yields by the reaction of the dication, derived from 2-methoxytropone-dimers **4**, with amines **5a** and **5b**, respectively. The reaction of **4** with amines **5** gave the corresponding 2-aminotropone-dimers **7a** and **7b**.

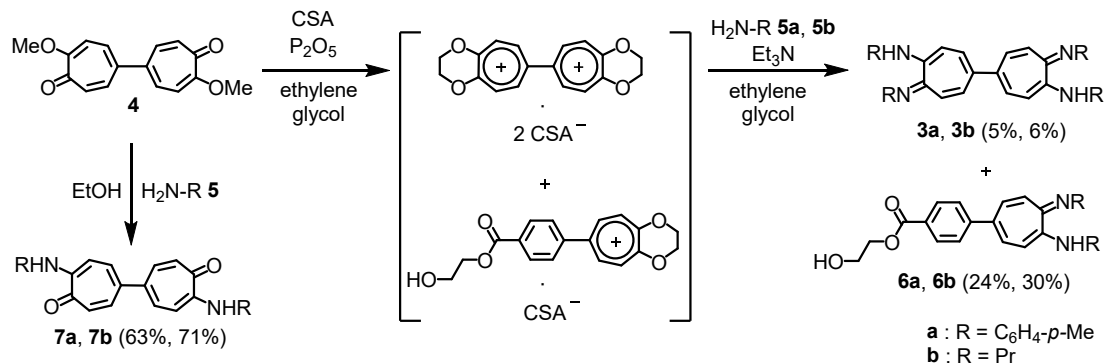
We investigated the electrochemical properties of the ATI-dimers **3** and the related compounds.
Keywords : Aminotroponimine; 2-Aminotropone; 2-Methoxytropone; Dimer

アミノトロポンイミン(ATI)は、トロポロンの1位をイミノ基に、2位をアミノ基に置換した化合物であり、特異な性質を示すことから機能性化合物の基本骨格として期待されている。本研究ではATIの5位同士が結合したATI二量体の合成を目指した。

トリル側鎖のATI **1a** に対し塩化メチレン中単体ヨウ素を作用させたところ、5-ヨードATI **2a** が少量生じた他に、ATI二量体 **3a** も生成した。しかし、プロピル側鎖のATI **1b** からは対応する二量体 **3b** は得られなかった。



そこで別経路として、2-メトキシトロポン二量体 **4** に対しエチレングリコール中、カンファースルホン酸(CSA)を作用させてカチオン化した後にアミン **5a, 5b** と反応させた。その結果、対応するATI二量体 **3a, 3b** が低収率ながら得られた。主生成物は転位物 **6a, 6b** であった。また、**4** に対してエタノール中アミン **5** を作用させて、2-アミノトロポン二量体 **7a, 7b** を得た。



得られたATI二量体および関連化合物の電気化学的な性質の調査を、サイクリックボルタンメトリーを用いて行ったので合わせて報告する。

新規環境応答性 λ^5 -ホスフィニンの合成と光物性

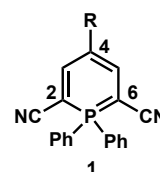
(愛媛大院理工) ○池田 流星・太田 英俊・林 実

Synthesis and Photophysical Properties of New Responsive λ^5 -Phosphinines (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*) ○Ryusei Ikeda, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

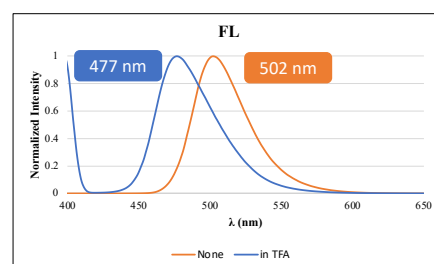
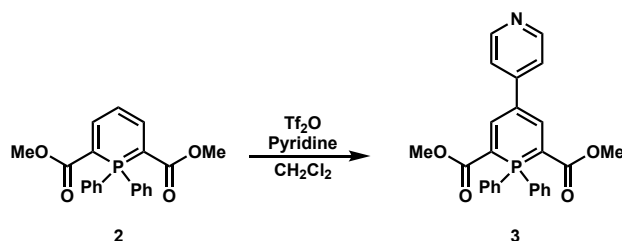
In recent years, fluorescent dyes containing heteroatoms in their conjugate system have attracted much attention. Among them, phosphorus-containing fluorescent compounds become one of the major research topics. We have reported the synthesis and optical properties of fluorescent λ^5 -phosphinines, which showed bright emission in solution and solid-state. Their emission wavelengths can be successfully tuned from blue to near-infrared regions by modifying their substituents. Herein, we wish to report the successful syntheses of responsive λ^5 -phosphinine derivatives with pyridyl functional groups. The optical properties of the obtained λ^5 -phosphinine derivatives will also be reported.

Keywords : Phosphinine, Fluorescent dye, Heterocyclic compounds, Phosphacycle, Phosphorus ylide

近年、ヘテロ原子、特にリン原子を共役系に含む蛍光色素が注目を集めている。演者らは、小さい骨格で溶液および固体状態で高効率発光を示す蛍光性 λ^5 -ホスフィニン **1** の合成と光物性を既に報告しており¹、ホスフィニンの 2, 4, 6 位を修飾することでこれまでに青色から近赤外領域までの光物性チューニングに成功している。



今回、外部環境に応答した発光特性を示す蛍光分子として、ホスフィニンの 4 位に 4-ピリジル基を導入したホスフィニン **3** を設計した。**3** のピリジル基は酸性状態でプロトン化されることにより、ホスフィニン 4 位置換基の電子状態変化の結果として発光波長が変化することが期待される。**3** は、4 位無置換ホスフィニン **2** に対し、 TiF_2O 存在下でピリジンと反応させることで得られた。得られた **3** は中性状態で 502 nm に蛍光極大を示したが、酸性条件下では 477 nm に変化し、期待通り環境によって発光波長が変化することがわかった。発表では、ピリジルホスフィニン **3** の合成の詳細に加え、蛍光特性変化の詳細についても報告する。



1) Hashimoto, N., Umamo, R., Ochi, Y., Shimahara, K., Nakamura, J., Mori, S., Ohta, H., Watanabe, Y., Hayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2046.

1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) を有する 4 核銀錯体と(NHC)AuCl との反応

(日大生産工¹⁾・○小林宙斗¹・野口桂子¹・藤井孝宜¹

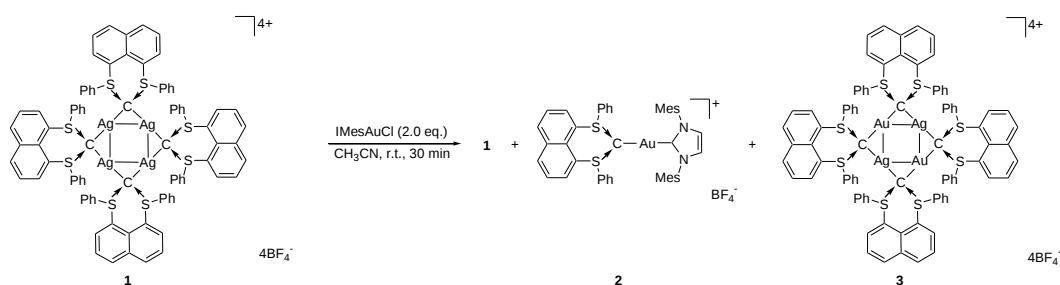
The reaction of a tetranuclear silver complex with 1,8-naphthylbis(sulfane)carbon(0) and (NHC)AuCl (¹College of Industrial Technology, Nihon University) ○Hiroto Kobayashi,¹ Keiko Noguchi,¹ Takayoshi Fujii¹

Divalent carbon (0) species, also known as carbene, are all four valence electrons in σ - and π - type lone pair (LP) orbitals and are stabilized by two ligands (L). We attempted to react tetranuclear silver complex $[\text{Ag}_4(\text{NBSC})_4]4\text{BF}_4$ (**1**) with a bulky substituent, (NHC)AuCl. The reaction was carried out using **1** with 2 equivalents of IMesAuCl. ¹H NMR spectra, single crystal X-ray structure analysis, and elemental analysis suggested the formation of **1**, $[\text{Au}(\text{NBSC})(\text{IMes})]\text{BF}_4$ (**2**), and $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{NBSC})_4]4\text{BF}_4$ (**3**).

Keywords : Carbene; Polynuclear Silver(I) Complex; N-Heterocyclic Carbene

カルボンは中心炭素が 4 電子供与性を示し、金属イオンとのジェミナル配位が可能である¹⁾。当研究室では、硫黄配位子を有する 1,8-ナフチルビス(スルファン)カーボン(0) (NBSC)を配位子とした 4 核銀錯体 **1** と IMesAuCl を反応させることで種々の多核金属錯体の合成に成功している。本研究では、錯体の安定性の向上を目的に、配位子の電子供与能を評価する指標であるトールマン電子パラメータ (TEP)²⁾を参考に、高い電子供与能を有する IMesAuCl および(aNHC)AuI を用いて **1** との反応を試みた。

1 と 2 当量の IMesAuCl を CH₃CN 中、室温で 30 分間反応させた (Scheme1)。¹H NMR 測定、単結晶 X 線構造解析および元素分析を用いて生成物の同定を行ったところ、**1**, **2** および **3** の生成が示唆された。**3** は、**1** の 2 つの銀(I)イオンが金(I)イオンに置換した 4 核金属錯体であることが明らかとなった。次に、立体障害が小さく高い電子供与能を持つ置換基として aNHC を選択し、**1** と 2 当量の(aNHC)AuI を用いて同様の反応を行った。得られた生成物の ¹H NMR 測定結果から 3 核金属錯体の生成が示唆された。



Scheme1. Reaction of **1** with IMesAuCl

- 1) T. Morosaki and T. Fujii, “Advances in organometallic Chemistry“, ed. P. J. Pérez, **2017**, Vol. 68, Chap. 3, Elsevier Inc. Cambridge, 137.
- 2) L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, and R. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5806.

酸化反応を用いた閉環[6]ヘリセンの合成

(岡山理大工) ○酒見 俊輝・岩倉 旭良・月田 俊幸・奥田 靖浩・折田 明浩
 Oxidative Synthesis of Closed [6]Helicene (*Department of Applied Chemistry, Okayama University of Science*) ○Toshiki Sakami, Akira Iwakura, Toshiyuki Tsukida, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

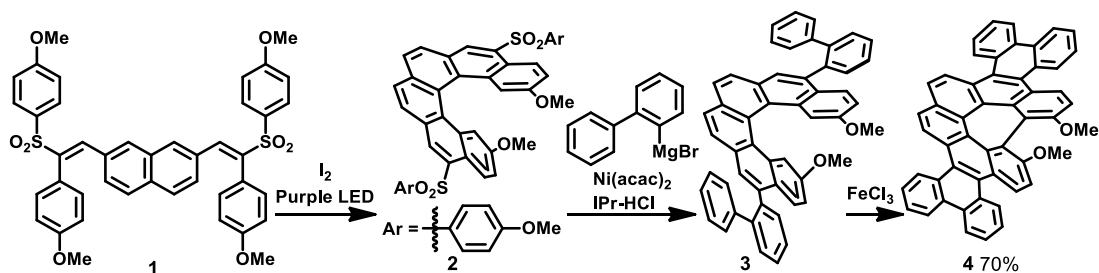
Helicenes are polycyclic aromatic hydrocarbons with *ortho*-fused benzene rings, known for their chirality induced by a helical framework. This unique property makes helicenes promising candidates for chiral materials, particularly in applications utilizing circularly polarized luminescence. In this study, we synthesized sulfonyl [6]helicenes through the oxidative photocyclization of bis(sulfonyl ethenyl)arenes, followed by subsequent transformations to obtain closed [6]helicene.

Initially, sulfonyl [6]helicene **2** was obtained by irradiating a toluene solution of bis(sulfonyl ethenyl)arene **1** and iodine with a purple LED. Next, sulfonyl [6]helicene **2** was reacted with a Grignard reagent in the presence of Ni(acac)₂ and a carbene ligand in THF for 1 h, yielding **3**. Finally, FeCl₃ was added to a CH₂Cl₂ solution of **3** to afford closed [6]helicene **4** in 70% yield. In this presentation, we also discuss the optical properties of the synthesized helicenes.

Keywords : Closed Helicene; Scholl Reaction; Oxidative Photocyclization

ヘリセンはベンゼン環がオルト縮環した多環芳香族炭化水素であり、らせん骨格の誘起によるキラリティーを有する化合物として知られている。この特徴から円偏光発光を利用したキラル材料としての応用が期待されているが、置換基を持たないヘリセンはほとんど発光を示さない($\phi < 0.04$)¹⁾。本研究では、発光特性の向上を目的としてビス(スルホニルエテニル)アレーン **1** の酸化的光環化からスルホニル[6]ヘリセン **2** を合成し、続く変換反応により閉環[6]ヘリセン **4** へと誘導した。

まず、ビス(スルホニルエテニル)アレーン **1** とヨウ素を混合したトルエン溶液中に紫色 LED を照射し、スルホニル[6]ヘリセン **2** を得た。次に、Ni(acac)₂、カルベン配位子存在下、スルホニル[6]ヘリセン **2** とビフェニルマグネシウムブロミドを THF 溶液中で 1 時間攪拌することでカップリング体 **3** へと誘導し、続けて CH₂Cl₂ 溶液中の化合物 **3** に FeCl₃ を加えると収率 70% で閉環[6]ヘリセン **4** が得られた。本発表では、光学特性についても述べる。



1) a) Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Oba, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600. b) Birk, J. B.; Birch, D. J. S.; Cordemans, E.; Vander Doncket, E. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 33.

イミダゾピリジン誘導体における F-Se 間分子内相互作用の比較検討

(中部大工) ○加藤 優人・饒村 修

Comparative Study of Intramolecular F-Se Interactions in Imidazopyridine Derivatives
(Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University)

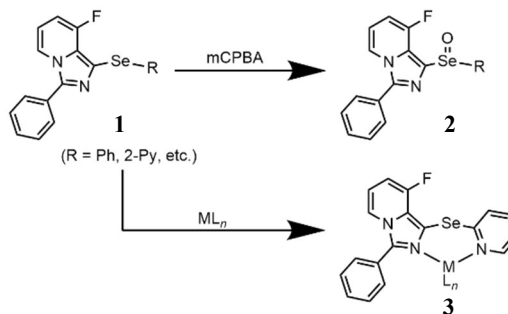
○Yuto Kato, Osamu Niyomura

We have synthesized selenium compounds with an imidazopyridine skeleton containing fluorine atom and investigated the formation and effects of intramolecular F $\cdots$ Se interactions. In this study, we examined in detail the electronic effects of the introduction of substituents on selenium atoms and the steric effects of complexation. The strength of the interaction was compared from F $\cdots$ Se coupling constants by NMR. The structures of metal complexes were compared by X-ray crystallography. For example, F $\cdots$ Se coupling constants of selenide **1** (R = 2-Py) was $^4J_{\text{Se-F}} = 28.9$ Hz, while selenoxide **2** (R = 2-Py) was 52.0 Hz, suggesting the formation of stronger F $\cdots$ Se interactions. X-ray crystallographic analysis of the complex **3** (ML $_n$ = ZnCl $_2$) showed a slight shortening of the F $\cdots$ Se distance, from 3.37 Å in **1** to 3.31 Å.

Keywords : Imidazo[1,5-*a*]pyridine; Selanyl Group; Fluorine; Intramolecular Interaction; Metal Complex

当研究室ではフッ素原子を導入したイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン骨格を有するセレン化合物を合成し、F $\cdots$ Se 間の分子内相互作用の形成とその影響について検討してきた。セレン原子近傍の電子的および立体的効果が相互作用の強弱に大きく影響していると考えられる。そこで本研究では、セレン原子上の置換基の導入による電子的效果と錯形成による立体的効果を詳細に検討した。相互作用の強弱については NMR スペクトルにおける F $\cdots$ Se カップリング定数から比較した。金属錯体については X 線結晶構造解析からその構造を比較した。

例えば、イミダゾピリジルセレニド **1** を mCPBA を用いて酸化させることでセレノキシド **2** を得た。セレニド **1** (R = 2-Py) では ^{77}Se NMR スペクトルにおいてフッ素とのカップリングによるものと思われる Doublet ピークが $^4J_{\text{Se-F}} = 28.9$ Hz のカップリング定数で確認されたが、対応するセレノキシド **2** においては 52.0 Hz となり、より強い F $\cdots$ Se 間相互作用の形成が示唆された。このことは、セレンが酸化されることでセレン原子の電子密度が低下し、フッ素からセレンへの電子供与による $n_{\text{F}} \rightarrow \sigma^*$ 型軌道相互作用が強くなったためと考えられる。また、セレニド **1** (R = 2-Py) に塩化亜鉛を用いて得られた錯体 **3** (ML $_n$ = ZnCl $_2$) の X 線結晶構造解析の結果、**1** と比較して **3** の Se $\cdots$ F 間の距離が 3.37 Å から 3.31 Å に若干短くなり、R-Se $\cdots$ F の角度が 86° から 123° に大きくなった。



低極性溶媒可溶型カルボランアニオンの溶媒配位抑制による超高 Lewis 酸性金属カチオン創出

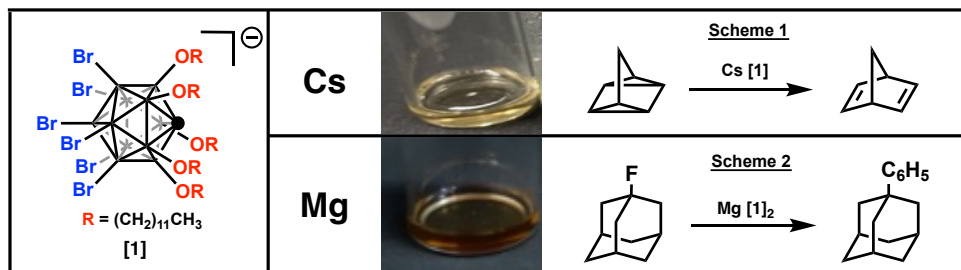
(信大繊維¹・信大 RISM²・東大院薬³) ○小池 裕太¹・木村 睦^{1,2}・内山 真伸^{2,3}・北沢 裕²

Development of High Lewis Acidic Metal Cations by Solvent Coordination Inhibition of Low-Polarity Solvent-Soluble Carborane Anions (¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, ²Research Initiative for Supra-Materials, ³Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo) ○Yuta Koike,¹Mutsumi Kimura,^{1,2}Masanobu Uchiyama,^{2,3}Yu Kitazawa²

Metal cations act as Lewis acids, promoting reactions through bond activation. Because these cations form salts with counteranions, metal salts inherently have low solubility in low-polarity solvents. Consequently, their use is often limited to high-polarity solvents, leading to deactivation of the cation through solvent coordination (Reference 1). In this study, we sought to overcome this dilemma by developing a lipophilic anion [1], obtained by introducing a long-chain alkyl group into a weakly coordinating carborane anion. Our goal was to elicit the intrinsic Lewis acidity of the metal center by suppressing solvent coordination. The newly developed anion [1] can be exchanged with Cs and Mg to afford the corresponding salts, each exhibiting high solubility in carbon tetrachloride at concentrations of 500 mM and 100 mM or higher, respectively. Furthermore, evaluation of their Lewis acidity in low-polarity solvents revealed that both the transfer reaction of quadricyclane (C–C bond activation) and the Friedel–Crafts reaction of 1-fluoroadamantane (C–F bond activation) proceeded successfully. These findings demonstrate that suppressing solvent coordination effectively enhances the Lewis acidity of metal cations.

金属カチオンは Lewis 酸であり、結合活性化により反応促進に寄与する。この金属カチオンは対アニオンと塩を形成し、金属塩はその性質上、低極性溶媒に対する溶解性が低い。したがって高極性溶媒中での使用に限定されるため、溶媒配位によりカチオンが失活してしまう¹⁾。本研究では、このジレンマを解決するため、弱配位性アニオンであるカルボランアニオンに長鎖アルキルを導入した脂溶性アニオン **[1]**を開発し、溶媒配位抑制による金属元素本来の Lewis 酸性発現を目的とした。

開発したアニオン **[1]**は Cs 塩、Mg 塩への交換が可能であり、それぞれ四塩化炭素に対して 500 mM、100 mM 以上の高い溶解性を示した。また、低極性溶媒中での Lewis 酸性評価を行った結果、クアドリシクリンの転移反応 (C–C 結合活性化) および 1-フルオロアダマンタンの Friedel–Crafts 反応 (C–F 結合活性化) を進行させることができた。以上の結果から、溶媒配位抑制により金属カチオンの Lewis 酸性を引き出すことに成功した。



1) Riddlestone, I. M. *et al.*, *Angew Chem Int Ed.* **2018**, 57 (43), 13985.

スルホン基を有する前駆体を利用したフラーレン誘導体 (PCBM) 合成の検討

(大阪技術研) ○伊藤 貴敏・隅野 修平・松元 深・岩井 利之

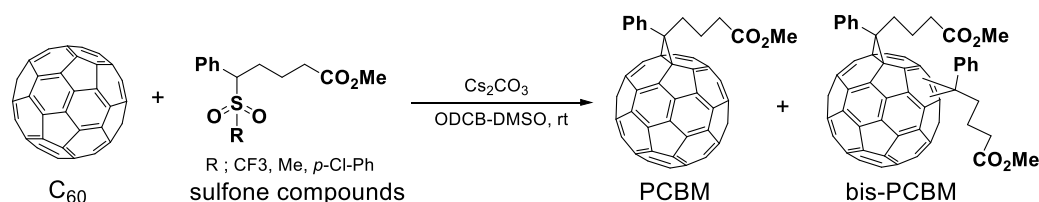
Optimization of reaction conditions for the synthesis of fullerene derivatives (PCBM) using sulfone compounds as precursors.

(Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Takatoshi Ito, Shuhei Sumino, Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai

Fullerene derivatives are important as electron acceptor materials, and the development of an efficient method for derivatizing fullerenes is desirable. However, fullerene molecules have many highly symmetric double bonds, making it generally difficult to introduce substituents selectively and efficiently. In this study, we were able to synthesize PCBM of fullerene derivatives in good yield by using a newly developed precursor containing a sulfone group. We report on the investigation of the optimal reaction conditions.

Keywords : *methanofullerene ; selective reaction ; electron acceptor ; addition–elimination reaction*

フラーレン誘導体は、電子アクセプター材料として重要であり、効率的なフラーレン誘導体化法の開発が望まれている。しかしながら、フラーレン分子には対称性の高い多数の二重結合を有することで、選択的、及び、効率的な置換基導入は一般に困難である。我々は以前にスルホニウム塩を前駆体とした硫黄イリドの反応にて **phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)** を得る方法を報告した¹⁾。また、脱離基となる構造をスルホンとした前駆体においても PCBM 合成に利用できることを見出した。そこで今回、スルホン化合物を前駆体とする PCBM 合成の反応条件を詳細に検討した。その結果、反応はスルホンの硫黄原子にトリフルオロメチル基が置換した前駆体が効率的であった。また、溶媒はオルトジクロロベンゼン (ODCB) 溶媒のみでは反応は遅く、共溶媒として極性溶媒を添加することで反応が促進された。共溶媒の種類や量比に反応が影響を受け、DMSO の添加が最適であることがわかった。最適条件におけるフラーレン C₆₀ との反応において 68% の化学収率でモノ付加体の PCBM を得ることができた。本発表では、その反応条件検討の詳細を報告する。



- 1) T. Ito, T. Iwai, F. Matsumoto, K. Hida, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Mizuno, T. Ohno, *Synlett*, **2013**, 24, 1988., T. Ito, Y. Inoue, T. Iwasawa, S. Sumino, F. Matsumoto, T. Iwai, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Mizuno, T. Ohno, *Synlett*, **2017**, 28, 1457.