

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

📅 2025年3月28日(金) 9:30 ~ 11:30 🏢 [F]2303(第4学舎 2号館 [3階] 2303)

[[F]2303-3am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：小椋 章弘、前田 千尋

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2303-3am-01]

連続的[3,3]-シグマトロピー転位を鍵としたテトラヒドロ-β-カルボリン合成法の開発

○大塚 友美¹、岡 大輝¹、高尾 賢一¹、小椋 章弘¹ (1. 慶大理工)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2303-3am-02]

モレキュラーシーブスによるカルボニル基の活性化

○畑山 奈々¹、吉岡 佑菜¹、西脇 永敏¹ (1. 高知工科大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2303-3am-03]

トリフルオロメチル基の活性化を利用した環状カルボニル化合物の簡便合成法の開発

○関 陽太郎¹、中村 圭祐¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2303-3am-04]

テトラアザ[7], [9], [11], [13], 及び[15]ヘリセンの合成と光物性

○大谷 卓¹、呉 雨宸²、上田 康平¹、柴田 高範² (1. 阿南高専、2. 早大先進理工)

◆ 英語

10:10 ~ 10:20

[[F]2303-3am-05]

トリプルポリアザヘリセンの合成と光物性の評価

○呉 雨宸¹、熊谷 智紗恵¹、鈴木 大河¹、柴田 高範¹ (1. 早大先進理工)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2303-3am-06]

面不斉ピリジニウムイリドを触媒とする不斉ジヒドロフラン化反応

○杉山 蒼¹、鎌田 祐輝¹、藤安 陽介¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2303-3am-07]

電子求引性基を導入した[8]パラシクロファジインの合成とその歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応

○鹿島 拓巳¹、鎌田 祐輝¹、鹿又 宣弘¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2303-3am-08]

インドール、CO₂、フェニルシランを用いたトリス(インドリル)メタンの合成と π 拡張化合物への変換

○西原 蒼¹、Sha Li¹、保井 伶斗¹、前田 千尋¹、高石 和人¹、依馬 正¹ (1. 岡山大学院自然)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2303-3am-09]

動的軸不斉を有するピリジン-ナフトール系分子の設計，合成および立体化学挙動の解析

○地方 大貴¹、井川 和宣²、河崎 悠也³、友岡 克彦³、入江 亮² (1. 熊大院自然科学、2. 熊大院先端科学、3. 九大先導研)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2303-3am-10]

エトキシカルボニル基を置換した1-アザアズレンを配位子とするAza-BODIPYの合成

○岡野 幹広¹、山本 一樹¹、郡司 天博¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2303-3am-11]

Diels-Alder反応によるカルバゾールアルカロイドの合成研究

○横山 初¹、四十九 諒¹、宮澤 真宏¹ (1. 富山大学)

連続的[3,3]-シグマトロピー転位を鍵としたテトラヒドロ- β -カルボリン合成法の開発

(慶大理工) ○大塚 友美・岡 大輝・高尾 賢一・小椋 章弘

Synthesis of Tetrahydro- β -Carboline Using Sequential [3,3]-Sigmatropic Rearrangements (Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Tomomi Ohtsuka, Daiki Oka, Ken-ichi Takao, Akihiro Ogura

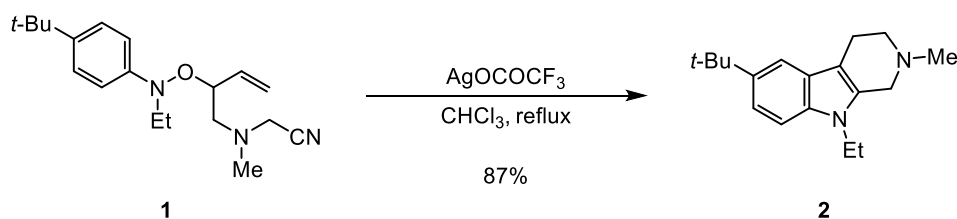
The tetrahydro- β -carboline is a heterocycle that is found in many biological molecules and pharmaceuticals. Since most of the reported methods for constructing tetrahydro- β -carboline start from the corresponding tryptamine, scope for substituents has been limited. There are few reports on the construction of tricyclic scaffolds using aniline as a starting material. Therefore, we decided to develop a new method for the construction of tetrahydro- β -carboline skeletons.

We have previously developed an indole synthesis by olefin isomerization of *N*-allyloxyaniline and subsequent aza-oxa-Cope rearrangement. We hypothesized that tetrahydro- β -carboline could be synthesized using the aza-Cope rearrangement instead of olefin isomerization. Herein, we report the synthesis of tetrahydro- β -carboline involving sequential [3,3]-sigmatropic rearrangements.

Keywords : tetrahydro- β -carboline, [3,3]-sigmatropic rearrangement, aza-Cope rearrangement, aza-oxa-Cope rearrangement

テトラヒドロ- β -カルボリンはインドールを含む三環性骨格であり、多くの生物活性分子に存在する。現在までに報告されているテトラヒドロ- β -カルボリン骨格の構築法の多くは対応するトリプタミンを出発原料とするものであるため、導入容易な置換基は限られていた。また、アニリンを出発原料とし、三環性骨格を一挙に構築する合成法の報告例は少ない。そこで我々は、新たなテトラヒドロ- β -カルボリン骨格構築法の開発を目指すこととした。

当研究室ではこれまでに、*N*-アリルオキシアニリンに対しルテニウム触媒によるオレフィンの異性化、およびアザ-オキサ Cope 転位を連続的に行うインドール合成法を開発している¹⁾。そこで、オレフィンの異性化に代えてアザ Cope 転位を採用することで、テトラヒドロ- β -カルボリンの合成が行えると考えた。市販のアニリンから数工程の誘導によって得られる *N*-アリルオキシアニリン **1** に対し、種々の銀試薬や溶媒の検討の結果、クロロホルム溶媒中、トリフルオロ酢酸銀を作用させる条件を見出した。発表では条件検討の詳細に加えて、基質一般性や推定反応機構についても議論する。



1) T. Uchida, R. Saito, K. Takao, A. Ogura. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 465-472.

モレキュラーシーブスによるカルボニル基の活性化

(高知工大理工) ○畑山 奈々・吉岡 佑菜・西脇 永敏

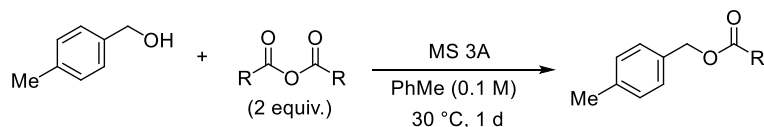
Activation of Carbonyl Groups by Molecular Sieves (*School of Engineering Science, Kochi University of Technology*)

○Nana Hatayama, Yuna Yoshioka, Nagatoshi Nishiwaki

In our previous study using acetic anhydride (Ac_2O), presence of molecular sieves (MS) 3A was found to be effective. Indeed, it was also observed that the lack of one or the other considerably reduced reactivity, which indicating a combination of Ac_2O and MS 3A plays an important role to realize the high reactivity. These experimental results prompted us to study the substrate scope and to obtain insights. As a model reaction, esterification using benzyl alcohol and acetic anhydride was employed. While the reaction proceeded efficiently in the presence of MS 3A, reduction of the yield was observed in the absence of MS. This reaction was applicable to other acid anhydrides to afford the corresponding benzyl esters, respectively.
Keywords : *Molecular sieves; Acid anhydride; Benzyl alcohol; Esterification*

私達が検討していた合成系において、無水酢酸とモレキュラーシーブス 3A (MS 3A) の添加が効果的であることを見出した。実際にいずれか一方がない状態では、収率に大幅な低下が見られ、この組み合わせが重要な働きをしていることが示唆された。そこで、この実験事実に着目し、組み合わせ効果を調べるとともに、基質の適用範囲を調べ、一般的な合成手法としての確立を図った。

ベンジルアルコールと無水酢酸を用いたエステル化をモデル反応に用いた。MS を共存させなくても、エステル化は進行したものの低収率であった。それに対して MS 3A を添加したところ、その効果が顕著に現れ収率が大幅に向上した。酸無水物の代わりにエステルや酸アミドを用いた場合はカルボニル基の活性化が見られなかったものの、他の酸無水物には有効であった。嵩高い脂肪酸の無水物だけでなく、芳香族の酸無水物や環状無水物も基質に用いることができ、それぞれ対応するエステルを高収率で与えた。



R	MS 3A	Yield (%) ^a	Recov. (%) ^a
Et	added	quant	0
	—	25	75
^t Bt	added	70	28
	—	25	75
	added	70	30
	—	0	quant

(a) Determined by ¹H NMR

トリフルオロメチル基の活性化を利用した環状カルボニル化合物の

簡便合成法の開発

(東理大先進工) ○関 陽太郎・中村 圭佑・吉田 優

Facile Synthesis of Cyclic Carbonyl Compounds via Activation of Trifluoromethyl group

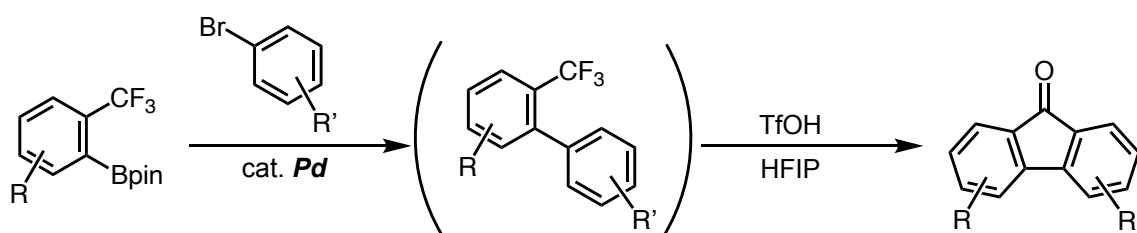
(Tokyo University of Science) ○Yotaro Seki, Keisuke Nakamura, Suguru Yoshida

Fluorenones are useful as bioactive compounds and organic materials. However, it is not easy to synthesize diverse fluorenones due to the limitation of synthetic methods.

Herein, we disclose a facile synthesis method of cyclic carbonyl compounds including fluorenones by the cross-coupling reaction and subsequent intramolecular cyclization reaction via C-F cleavages with activation using trifluoromethanesulfonic acid with a single silica-gel column chromatography protocol.

Keywords: Fluorenones, HFIP, Intramolecular cyclization, Cyclic carbonyl compounds, Trifluoromethyl group

フルオレノン類は生物活性化合物や有機材料として有用である。しかし、合成法が乏しく、多置換フルオレノンの合成は容易ではない。今回我々は、クロスカップリング反応とそれに続く C-F 切断を経る分子内環化反応が途中精製なしで進行することを見いだした。さらに、本反応を利用し多様な環状カルボニル化合物を合成できることを明らかにした。



1) S. Hamada, S. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 401.

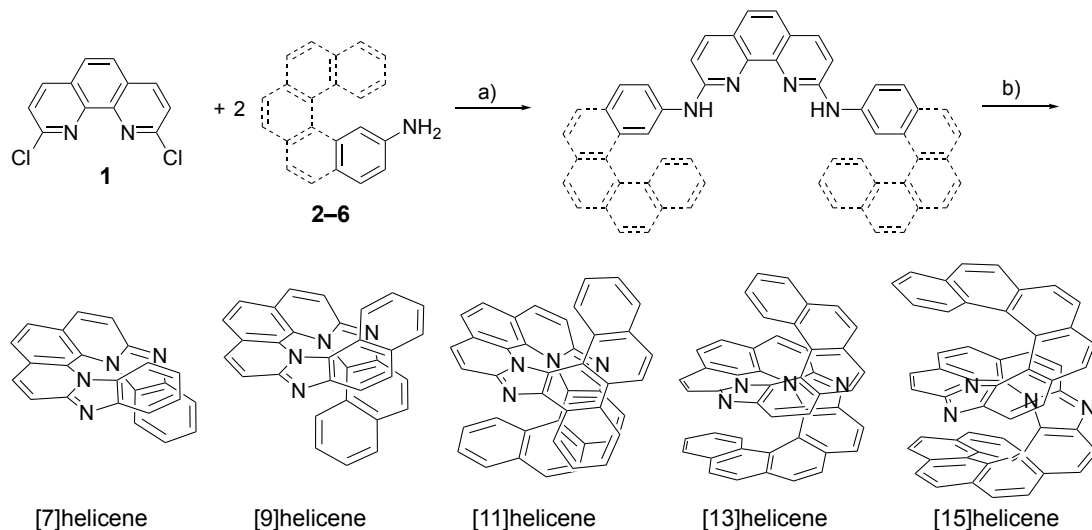
テトラアザ[7], [9], [11], [13], 及び[15]ヘリセンの合成と光物性

(阿南高専¹・早大先進理工²)○大谷卓¹・呉雨宸²・上田康平¹・柴田高範²
 Synthesis and Photophysical Properties of Tetraaza[7], [9], [11], [13], and [15]helicenes
 (¹Course of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Anan College, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)○Takashi Otani¹, Yuchen Wu², Kohei Ueda¹, Takanori Shibata²

Polyaza[7],[9][11],[13], and [15]helicenes were successfully synthesized from commercially available 2,9-dichlorophenanthroline (**1**) and aniline (**2**), 2-aminonaphthalene (**3**), or amino group-containing helicenes (**4-6**) in only two steps by using oxidative C–H/N–H coupling with a hypervalent iodine reagent as a key reaction. For these tetrazahelicenes, the effects of the number of rings in helicenes on the photophysical properties, including chiroptical properties and aromaticity, are discussed from both experimental and theoretical perspectives.

Keywords : Helicene; π -Conjugated Molecule; Hypervalent Iodine Reagent; Chiroptical Properties; Phenanthroline

市販品である 2,9-ジクロロフェナントロリン(**1**)とアニリン(**2**), 2-アミノナフタレン(**3**),あるいはアミノ基を持つヘリセン(**4-6**)から、超原子価ヨウ素試薬による酸化的 C–H/N–H カップリングを鍵反応としてわずか 2 段階で、テトラアザ[7], [9], [11], [13]及び[15]ヘリセンの合成に成功した^{1,2)}。これらのヘリセンで、環数の違いがキロプティカル特性を含む光物性や芳香族性に及ぼす影響について実験と理論の両面から考察する。



a) BuOH, 140 °C; b) *m*CPBA (3 equiv), 4-iodoanisole (10 equiv), 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol.

1) T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3906–3910. 2) 大谷 卓, 多田 友奈, 木下 捺菜, 呉 雨宸, 柴田 高範, 日本化学会第 103 春季年会 2023, 要旨集, K703-3vn.

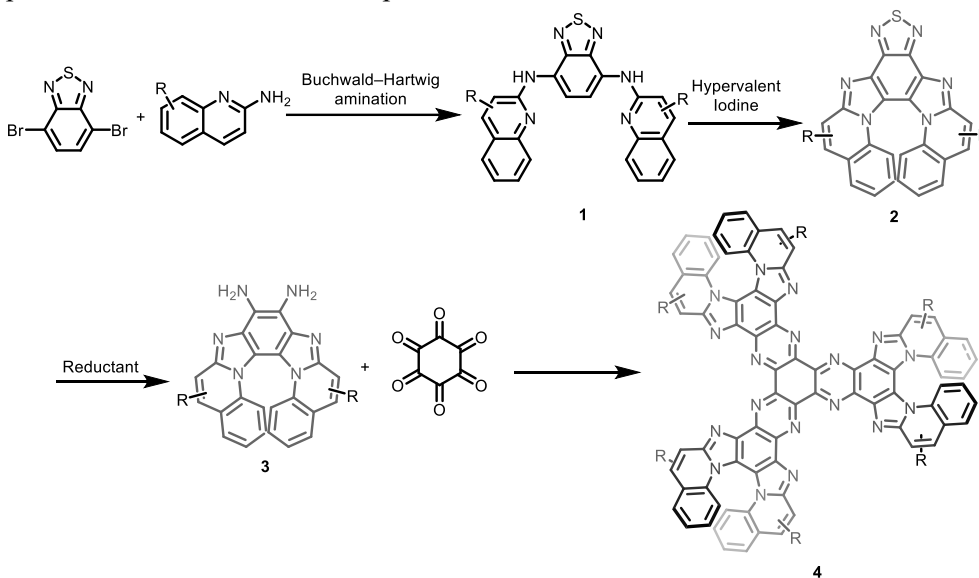
Synthesis of Triple Polyazahelicenes and the Evaluation of their Photophysical Properties

(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Yuchen Wu, Chisae Kumagai, Taiga Suzuki, Takanori Shibata

Keywords: Azahelicenes, N–H/C–H Coupling, Hypervalent Iodine Reagents

Helicenes are compounds in which aromatic rings are condensed at the ortho positions, resulting in the helically twisted structures. Since optically active helicenes generally have very strong circular dichroisms (CD) and large specific optical rotations, their application as circularly polarized luminescence materials (CPL) could be expected. Recently, the study of the helicenes with plural helicities has grown up rapidly and created an attractive research field.¹⁾ However, most of reported examples focused on the synthesis of multiple carbonhelicenes, and the research on multiple heterohelicenes is comparatively limited.

On the other hand, our lab previously developed a two- or three-step synthesis of polyazahelicenes by consecutive N–H/C–H coupling with a hypervalent iodine reagent, affording a series of polyazahelicenes with good photophysical properties.²⁾ We further achieved the synthesis of hexaazatruxenes with C_3 symmetry using commercially available reagents.³⁾ Against this background, we here report the synthesis of a new type of triple polyazahelicenes via condensation of 3 azahelicenes. Their photophysical properties including chiroptical ones are discussed in this presentation.



- 1) A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1913-1932.
- 2) a) T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tatenno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3906-3910; b) T. Otani, T. Sasayama, C. Iwashimizu, K. S. Kanyiva, H. Kawai, T. Shibata, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4484-4487.
- 3) Y. Wu, T. Sasayama, T. Gotoh, M. Ito, T. Shibata, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200438, 1-6.

面不斉ピリジニウムイリドを触媒とする不斉ジヒドロフラン化反応

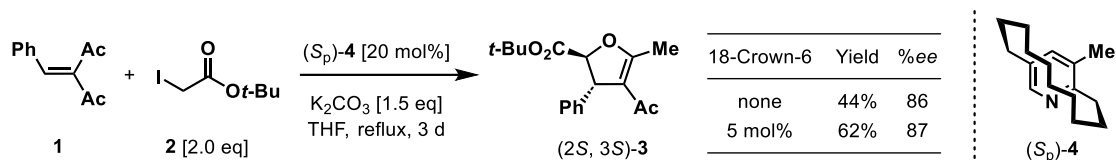
(早大先進理工) ○杉山 蒼, 鎌田 祐輝, 藤安 陽介, 鹿又 宣弘

Asymmetric Dihydrofuranation Reaction Catalyzed by Planar-chiral Pyridinium Ylides
(School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Aoi Sugiyama, Yuki Kamata, Yosuke Fujiyasu, Nobuhiro Kanomata

We have previously reported fused pyridine-catalyzed asymmetric dihydrofuranation reactions of benzalacetylacetone (**1**) with iodoacetate **2** under basic conditions. However, these pyridine catalysts are accessible only through inefficient HPLC resolution of the corresponding racemic molecules. In this study, we focused on a planar-chiral pyridinophane catalyst (*S_p*)-**4**, which can be obtained via crystallization-induced asymmetric transformation, to investigate similar asymmetric transformations. The dihydrofuranation proceeded smoothly in the presence of K₂CO₃ in refluxing THF to give the desired (2*S*,3*S*)-**3** in 45% yield with 86% *ee*. Furthermore, the addition of 18-crown-6-ether under the above-mentioned conditions significantly enhanced the reactivity, providing (2*S*,3*S*)-**3** in 62% yield with 87% *ee*.

Keywords: planar-chiral pyridinophane, pyridinium ylide, asymmetric dihydrofuranation, organocatalyst

我々はこれまでに、中心不斉を有する縮環ピリジン触媒を用い、炭酸カリウム存在下、ベンザルアセチルアセトン (**1**) とヨード酢酸エステル **2** の反応を行うことで、不斉ジヒドロフラン化が進行することを報告した¹⁾。しかしながら、触媒の合成には HPLC による分割が必要であり、課題があった。そこで今回、光学分割を経ることなく異性化晶出法で入手可能な面不斉ピリジノファン (*S_p*)-**4** を触媒として用い、THF 加熱還流条件下で不斉ジヒドロフラン化反応を検討したところ、所望の(2*S*, 3*S*)-**3** が 45%収率, 86% *ee* で得られることを見出した。さらに、この反応条件において 18-クラウン-6-エーテルを 5 mol% 添加したところ、反応性が大幅に向上し、62%収率, 87% *ee* で (2*S*, 3*S*)-**3** が得られた (**Scheme 1**)。本講演ではこれらの詳細を報告する。



Scheme 1. Dihydrofuranation of **1** and **2** using planar-chiral pyridine as a catalyst

- 1) 佐藤恵, 鎌田祐輝, 鹿又宣弘, 日本化学会第 104 春季年会, 2024, E1141-2am-07.

電子求引性基を導入した[8]パラシクロファジインの合成とその歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応

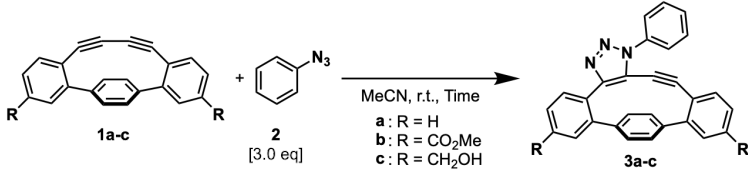
(早大先進理工) ○鹿島 拓巳・鎌田 祐輝・鹿又 宣弘

Synthesis of [8]paracyclophadiynes Incorporating Electron-Withdrawing Groups and Their Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Takumi Kashima, Yuki Kamata, Nobuhiro Kanomata

We have previously reported that the strain-promoted azide-alkyne cycloaddition (SPAAC) between highly strained [8]paracyclophadiyne **1a** and phenyl azide (**2**) proceeds in high yield under catalyst-free conditions at room temperature (Table 1, entry 1). In this study, we synthesized a novel [8]paracyclophadiyne derivative **1b** bearing a methoxycarbonyl group to decrease the electron density of the dialkynyl group, aiming to enhance its reactivity. The cycloaddition under the same conditions afforded the cycloadduct **3b** in high yield. However, the reaction required 72 hours to complete (entry 2). Subsequently, we synthesized **1c**, incorporating an electron-donating hydroxymethyl group. Under similar conditions, the reaction was complete in 16 hours, yielding **3c** also in good yield (entry 3). These results suggest that introducing an electron-withdrawing group at the para position of the benzene ring in the alkyne decreases reactivity, whereas introducing an electron-donating group enhances it. **Keywords** : Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition; Catalyst-free reaction; Cyclophadiyne; Electron-withdrawing groups

我々はこれまでに、高度に歪んだジアルキニル基を有する [8]パラシクロファジイン **1a** とフェニルアジド (**2**) の歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応が、室温・無触媒条件下において高収率で進行することを報告している (Table 1, entry 1)¹⁾。本研究では、ジアルキニル基の電子密度を下げることで反応性の向上を期待し、メトキシカルボニル基を導入した新規[8]パラシクロファジイン **1b** を合成した。室温・無触媒条件下で **2** との環化付加反応を行った結果、高収率で環化付加体 **3b** を与えたが、反応に 72 時間を要した (entry 2)。そこで電子供与性基であるヒドロキシメチル基を導入した **1c** を合成して同様の条件で反応を行ったところ、16 時間で反応が完結し、高収率で **3c** を与えた (entry 3)。これらの結果から、本反応には置換基の効果が大きく影響し、アルキンに対するベンゼン環の *p* 位に電子求引性基を導入すると反応性が低下する一方、電子供与基を導入すると反応性が向上する可能性が示唆された。

Table 1. Cycloadditions of [8]Paracyclophadiynes and phenyl azide



Entry	1	R	Time [h]	Yield [%]
1	1a	H	36	98
2	1b	CO ₂ Me	72	89
3	1c	CH ₂ OH	16	85

1) 吉川初, 鎌田祐輝, 鹿又宣弘, 日本化学会第 104 春季年会, 2024, E1141-1am-05.

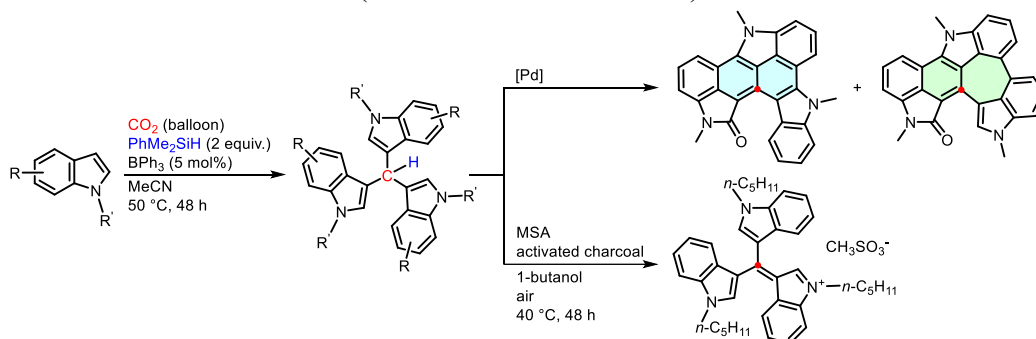
インドール、CO₂、ジメチルフェニルシランを用いたトリス(インドリル)メタンの合成と π 拡張化合物への変換

(岡大院自然) Sha Li · ○西原 蒼 · 保井伶斗 · 前田千尋 · 高石和人 · 依馬 正
 Synthesis of Tris(indolyl)methanes from Indole, CO₂, and Dimethylphenylsilane and Transformation into π -Expanded Compounds (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Sha Li, ○So Saibara, Reito Yasui, Chihiro Maeda, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

The synthesis of value-added compounds with CO₂ is important from the viewpoint of carbon recycle.¹⁾ Tris(indolyl)methane derivatives exhibit various biological activities, but no synthetic method using CO₂ as the carbon source has been reported. We will report that 1-methylindoles reacted with CO₂ and PhMe₂SiH in the presence of BPh₃ to afford tris(indolyl)methanes and that two novel π -expanded compounds were obtained by the palladium-catalyzed reactions of tris(4-bromo-1-methylindol-3-yl)methane. The palladium-catalyzed reaction proceeded via Wacker-type oxidation, dehydrogenation, direct C–H arylation, and debromination (left). Another palladium-catalyzed reaction proceeded via homocoupling instead of debromination (right). Tris(1-pentylindol-3-yl)methylum salt, a potential antitumor agent, was synthesized by oxidation with MSA.

Keywords : carbon dioxide; hydrosilylation; indole

CO₂ を C₁ 炭素源として高付加価値化合物を合成する手法の開発は、カーボンリサイクルの観点で重要である。¹⁾ トリス(インドリル)メタン誘導体は生物活性を示すことが知られているが、CO₂ を C₁ 炭素源とする合成例はない。我々は、BPh₃ 触媒存在下 PhMe₂SiH による CO₂ のヒドロシリル化を経由し、1-メチルインドールがトリス(1-メチル-3-インドリル)メタンへ変換することを見出した。さらに、トリス(4-ブロモ-1-メチル-3-インドリル)メタンを用いてパラジウム触媒反応を行うと、二種類の新規 π 拡張化合物が得られた。一つは Wacker 型酸化、脱水素化、直接的 C–H アリール化反応と脱臭素化を伴って進行し (左)、もう一方は脱臭素化の代わりにホモカップリングを伴って進行した (右) と考えられる。これらの化合物は蛍光を示した。一方、トリス(1-ペンチル-3-インドリル)メタンをメタンスルホン酸 (MSA) で酸化することで抗がん剤候補であるトリス(1-ペンチル-3-インドリル)メチリウム塩を得た。



1) Li, S.; Nakahara, S.; Adachi, T.; Murata, T.; Takaishi, K.; Ema, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14935.

動的軸不斉を有するピリジン-ナフトール系分子の設計, 合成および立体化学挙動の解析

(熊大院自然科学¹・熊大院先端科学²・九大先端研³)

○地方 大貴¹・井川 和宣²・河崎 悠也³・友岡 克彦³・入江 亮²

Design, Synthesis, and Stereochemical Analysis of Pyridine-naphthol Molecules with Dynamic Axial Chirality

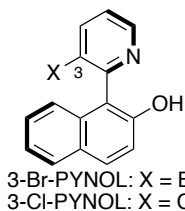
(¹GSST, Kumamoto University, ²EAST, Kumamoto University, ³IMCE, Kyushu University)

○Hiroki Jikata,¹ Kazunobu Igawa,² Yuuya Kawasaki,³ Katsuhiko Tomooka,³ Ryo Irie²

Axial-chiral molecules having pyridine and naphthol moieties (PYNOL) are expected to serve as useful building blocks of chiral ligands and organocatalysts. However, studies on the stereochemical behavior of PYNOLs have been quite limited and thus, their applications have been scarcely explored. In this study, we synthesized 3-Br- and 3-Cl-PYNOL in optically active forms, in which bromo and chloro groups were introduced at the C3 position of the pyridine ring, respectively, and evaluated their stereochemical stability. Consequently, the racemization rate of the PYNOLs was significantly dependent on the solvent used, with the half-life of optical purity being shorter in 1,2-dichloroethane and hexane than in 2-propanol, revealing that they exhibited dynamic stereochemical behavior in nonpolar solvents at room temperature. Furthermore, the stereochemical stability of 3-Cl-PYNOL was found to be lower than that of 3-Br-PYNOL. Details of the molecular design, synthesis, optical resolution, and stereochemical studies of PYNOLs will be reported in this presentation.

Keywords : *Pyridyl-naphthol; Axial-chiral molecule; Racemization; Kinetic analysis; Dynamic stereochemical behavior*

C3 位置換ピリジンとナフトールを連結した軸不斉分子 (PYNOL) は, キラル配位子や有機触媒の合成素子として期待される. しかしながら, それらの立体化学挙動に関する研究はごく限られており, それ故に応用研究はほとんど成されていなかった. これに対して今回, ピリジン環の C3 位にブロモ基やクロロ基を導入した PYNOL 誘導体 (3-Br-および 3-Cl-PYNOL) を合成するとともに, その立体化学的安定性を評価した. キラル固定相を用いた HPLC によって 3-Br-および 3-Cl-PYNOL のエナンチオマーをそれぞれ分離し, 光学活性体を得た. それらの光学純度の経時変化からラセミ化の速度定数を求め, 光学純度の半減期 ($t_{1/2}$) を算出した. その結果, 3-Br-および 3-Cl-PYNOL は, ラセミ化の速度が顕著な溶液依存性を示し, $t_{1/2}$ は 2-プロパノールよりも 1,2-ジクロロエタンやヘキサン中で短く, 非極性溶媒中, 室温下で動的立体化学挙動を示すことが明らかとなった. また, 3-Cl-PYNOL の立体化学的安定性は 3-Br-PYNOL よりも低いことが分かった. 本発表では, 3-Br-および 3-Cl-PYNOL の分子設計, 合成, 光学分割, およびラセミ化の速度論解析の詳細について報告する.



Racemization barrier and half-life of enantiopurity at 25 °C

X	solvent	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ (kcal/mol)	$t_{1/2}$ (h)	X	solvent	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ (kcal/mol)	$t_{1/2}$ (h)
Br	2-propanol	27.4	1.90×10^3	Cl	2-propanol	25.6	91.4
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	25.2	37.4		$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	23.2	1.71
	hexane	24.7	20.5		hexane	23.0	1.07

ビス(1-アザアズレン-2-イル-3-エトキシカルボニル)アミンのホウ素錯体の合成

(¹東理大創域理工) ○¹岡野 幹広・¹山本 一樹・¹郡司 天博

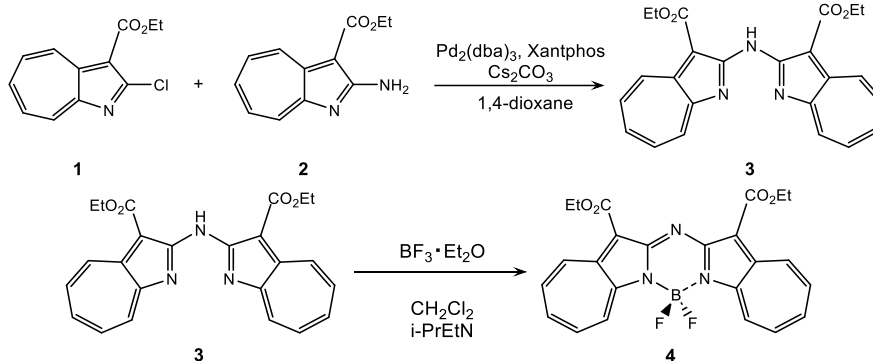
Synthesis of boroncomplexes of bis(1-azaazulene-2-yl-3-ethoxycarbonyl)amines

(Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Mikihiro Okano, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji

Aza-BODIPY exhibits high photochemical stability, fluorescence quantum yield, and long wavelength emission. In addition, the use of Aza-BODIPY is expected to be applied to highly sensitive acid sensors and metal sensors. In this study, we aimed to synthesize a compound in which two ethoxycarbonyl groups were introduced into Aza-BODIPY, and the BODIPY skeleton itself becomes a pincer ligand. The two ethoxycarbonyl groups and imine form a tridentate ligand, and it is expected to capture protons and metal ions. 2-Chloro-3-ethoxycarbonyl-1-azaazulene, 2-amino-3-ethoxycarbonyl-1-azaazulene, Pd₂(dba)₃, Xantphos, and cesium carbonate were mixed in dehydrated 1,4-dioxane and refluxed for 24 hours to give bis(1-azaazulene-2-yl-3-ethoxycarbonyl)amine, which was characterized by ¹H NMR and ESI-Mass spectra.

Keywords : Azaazulene, Aza-BODIPY

Aza-BODIPY は高い光化学的安定性、蛍光量子収率、および長波長での発光を示す分子として知られている。また、Aza-BODIPY は高感度な酸センサーや金属センサーとしての応用が期待される分子である。我々はこれまでにビス(1-アザアズレン-2-



Synthesis of bis(1-azaazulene-2-yl-3-ethoxycarbonyl)amine 3 and boron complex 4

イル)アミンから Aza-BODIPY を合成し、その発光挙動を報告した。本研究では、スキームに従い、Aza-BODIPY にエトキシカルボニル基を2つ導入し、BODIPY 骨格そのものがピンサー配位子となる化合物を配位子とする Aza-BODIPY の合成を目的として行った。

2-クロロ-3-エトキシカルボニル **1** および 2-アミノ-3-エトキシカルボニル **2** は既報^{1,2)}を参考に合成した。その後、脱水 1,4-ジオキサンに **1**、**2**、Pd₂(dba)₃、Xantphos、炭酸セシウムを加え、24 時間還流した。

ビス(1-アザアズレン-2-イル-3-エトキシカルボニル)アミン **3** の生成は、反応生成物の¹H NMR、ESI-Mass スペクトルにより確認した。

- 1) S. Tsukada, M. Nakazawa, Y. Okada, K. Ohtsu, N. Abe, T. Gunji, *Heterocycles*, 2017, **95**, 624-635.
- 2) N. Abe, T. Nishiwaki, H. Yamamoto, N. Kunishige, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, **56**(12), 3703-3714.

Diels-Alder 反応によるカルバゾールアルカロイドの合成研究

(富山大院理工) ○横山 初・四十九 諒・宮澤 真宏

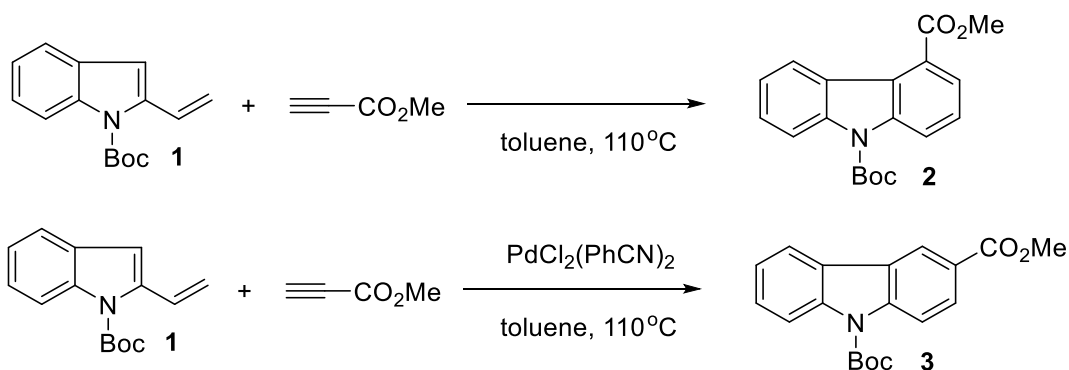
The synthetic studies of carbazole alkaloids by using Diels-Alder reaction (*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*) ○Hajime Yokoyama, Shijyuku Ryou, Masahiro Miyazawa

Naturally occurring carbazoles have a broad range of biological activities, including psychotropic, anti-inflammatory, anti-histaminic, antitumor, antibiotic and anti-aging activity. Carbazoles have also been used in photorefractive materials, xerography, solar cells and organic light emitting diodes. Carbazole chemistry has been extensively studying, especially in the view point of synthesis. In this work, we described the synthetic studies for carbazole alkaloids by using Diels-Alder reaction. We examined the selectivity of Diels-Alder reaction to carbazole.

Keywords : carbazole; alkaloid; synthesis; Diels-Alder reaction

天然には、カルバゾールアルカロイドに属するアルカロイドが様々存在している。古来よりアルカロイドは著しい生理活性を有することから医薬品として見出されるものも少なくない。加えて近年は発光材料や有機ELの材料として注目を集めている。様々な置換様式を有するカルバゾール合成は、天然物合成だけでなく、医薬品合成においても重要である。当研究室では、以前よりカルバゾールアルカロイドの合成法を種々検討してきた。

今回は、これまでの検討のうち、Diels-Alder 反応に基づいた合成法について報告する。まず基質としては、2-ビニルインドールを用いて、各種のジエノフィルと反応を行った。2-ビニルインドール(1)では、無触媒で行った Diels-Alder 反応は、化合物(2)を与えたが、塩化パラジウムベンゾニトリル錯体を触媒として用いたところ、化合物(3)が得られた。¹⁾



次に 3-ビニルインドールや他の基質の合成方法を検討した後、ジエノフィルや他の金属触媒、等について、位置選択性や収率を検討しているので合わせて報告する。

1) H. Yokoyama, Y. Shoji, T. Kubo, M. Miyazawa, and Y. Hirai, *Heterocycles*, 2015, **91**, 1752-1762.