

シンポジウム | 特別企画：大津会議15周年特別講演会 ～15年における成長の軌跡～

📅 2025年3月28日(金) 9:00 ~ 11:40 📍 [G]3201(第4学舎 3号館 [2階] 3201)

**[[G]3201-3am] 大津会議15周年特別講演会 ～15年における成長の軌跡～**

座長、シンポジウム関係者：丸岡 啓二

大津会議は、将来、国際社会に通用する卓越したリーダー型研究者を育成し、日本の科学技術の発展に寄与することを目指している。大津会議設立から既に15年が経過し、現在では多くの大津会議参加者（大津会議フェロー）が第一線で活躍している。

本講演会では、大津会議フェローの第1期～4期生 10名が、大津会議修了から10年を超えるキャリアに基づく業績を紹介する。アカデミア所属のフェローは自身がリードする最先端の研究成果を披露し、また企業に在籍するフェローは幅広い視点から捉えた社会実装・産学連携について講演する。加えて、大津会議修了からのキャリアや研究ビジョンについても各講演中に触れることとし、本講演会が学生ら次世代若手研究者を大いに啓発することは間違いない。

15年を機に大津会議フェローの活躍と大津会議の成果を振り返り、改めて人材育成の重要性を考える機会としたい。

9:00 ~ 9:03

開会挨拶

◆ 日本語

9:03 ~ 9:18

[[G]3201-3am-01]

芳香環縮環連結法の開拓とラダー分子合成

○伊藤 英人<sup>1</sup> (1. 名古屋大学)

◆ 日本語

9:18 ~ 9:33

[[G]3201-3am-02]

IPランドスケープおよび産官学連携の重要性と取り組み紹介、アカデミア出身者コンサルとしてのキャリア

○齋藤 望<sup>1</sup> (1. PwCコンサルティング合同会社)

◆ 日本語

9:33 ~ 9:48

[[G]3201-3am-03]

分子を超えた触媒デザインと機能創出

○岩井 智弘<sup>1</sup> (1. 東京大学)

◆ 日本語

9:48 ~ 10:03

[[G]3201-3am-04]

分子を活用したガス精製への新たな挑戦

○星本 陽一<sup>1</sup> (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:03 ~ 10:18

[[G]3201-3am-05]

窒素の特性を活かした新規分子変換と応用

○村上 慧<sup>1</sup> (1. 関西学院大学)

10:18 ~ 10:25

休憩

## ◆ 日本語

10:25 ~ 10:40

[[G]3201-3am-06]

2価炭素の電子状態の逆転と反応性

○楠本 周平<sup>1</sup> (1. 東京都立大学)

## ◆ 日本語

10:40 ~ 10:55

[[G]3201-3am-07]

シアニドの『逆転』導入法の開拓

○百合野 大雅<sup>1</sup> (1. 北海道大学)

## ◆ 日本語

10:55 ~ 11:10

[[G]3201-3am-08]

有機電子供与・受容体の機能化に基づく有機合成

○長尾 一哲<sup>1</sup> (1. 京大化研)

## ◆ 日本語

11:10 ~ 11:25

[[G]3201-3am-09]

フェニンナノカーボン分子の化学：分野横断型発想と展開

○池本 晃喜<sup>1</sup> (1. 東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

## ◆ 日本語

11:25 ~ 11:40

[[G]3201-3am-10]

触媒的脱芳香族化を鍵とする有機合成

○武藤 慶<sup>1</sup> (1. 名古屋大学)

## 芳香環縮環連結法の開拓とラダー分子合成

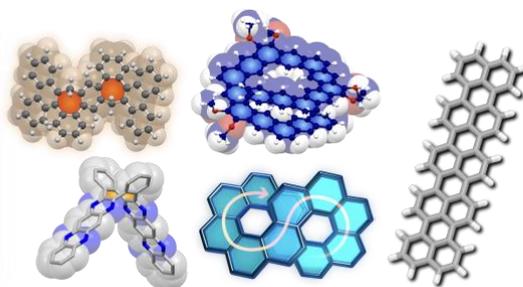
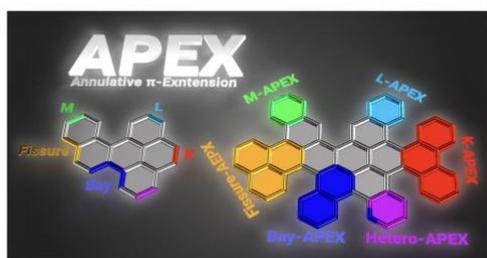
(名大院理) ○伊藤 英人

Development of Aromatic Ring Fusion Chemistry and Ladder Molecule Synthesis (*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Hideto Ito<sup>1</sup>

In recent years, nanographene, polycyclic aromatic compounds, and aromatic ring ladder molecules have attracted much attention in terms of both structure and physical properties. It is important to develop new methodologies for the efficient synthesis of these molecules, and at the same time, the creation of novel frameworks and function can make a significant contribution to the development of the relevant field. In this presentation, our recent development of various aromatic ring fusion methods and synthesis of novel nanographene and ladder molecules will be presented.

*Keywords* : Polycyclic aromatic hydrocarbon, Annulative  $\pi$ -extension, Nanocarbon, APEX, Ladder molecule

近年、ナノグラフェン、多環芳香族化合物、芳香環ラダー分子が構造、物性の両面から大きな注目を浴びている。これら分子群をいかにして効率的に合成するか、新規方法論の開発が重要であり、同時に新奇な骨格の創出と機能開拓が分野の発展に大きく貢献しうる。本講演では、近年我々が開発してきた様々な芳香環縮環連結法や新奇なナノグラフェン、ラダー分子合成について発表する。特に、ナノグラフェン合成や含ヘテロ多環芳香族化合物の合成法として縮環 $\pi$ 拡張 (APEX) 反応<sup>[1a]</sup>、hetero-APEX 反応<sup>[1b]</sup>や、多様性指向型ナノグラフェン合成<sup>[1c]</sup>、メカノケミカル反応によるナノグラフェン合成<sup>[2]</sup>、新奇な骨格をもつナノカーボン分子として *infinitene*<sup>[3a]</sup>や拡大 [17]*helicene*<sup>[3b]</sup>、七員環含有ナノカーボン<sup>[3c]</sup>などについて紹介する。



[1] (a) K. Ozaki, Kawasumi, K.; Shibata, M; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251. (b) W. Matsuoka, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 4940. (c) K. P. Kawahara, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6383. (d) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12224.

[2] (a) K. Fujishiro, Y. Morinaka, Y. Ono, T. Tanaka, L. T. Scott, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8163. (b) Y. Toyama, A. Yagi, K. Itami, H. Ito, *ChemRxiv*, Aug 30<sup>th</sup> **2024**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-ts4vf.

[3] (a) M. Krzeszewski, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 862. (b) M. Toya, T. Omine, F. Ishiwari, A. Saeki, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11553. (c) K. E. Yamada, I. A. Stepek, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311770.

## IP ランドスケープおよび産官学連携の重要性と取り組み紹介、 アカデミア出身者コンサルとしてのキャリア

(PwC コンサルティング合同会社 テクノロジー&デジタルコンサルティング Technology Laboratory<sup>1)</sup> ○齋藤 望<sup>1</sup>

Introduction and importance of IP landscape and industry-government-academia collaboration, and career as an academic consultant (<sup>1</sup>PwC Consulting LLC, Technology & Digital Consulting, Technology Laboratory) ○Nozomi Saito<sup>1</sup>

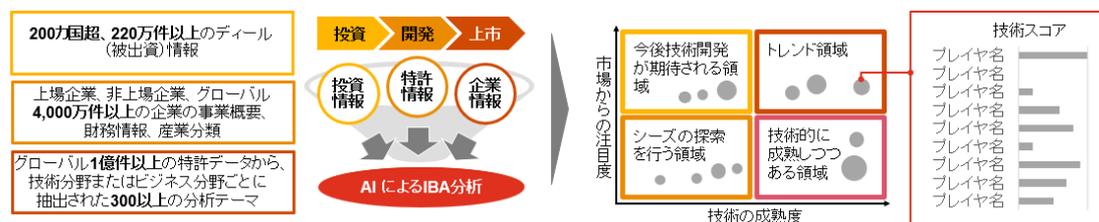
Since the revision of the Corporate Governance Code, IP landscapes have been attracting more attention from companies, but it seems that their use in strategy, management, industry-academia collaboration, and commercialization will also become more important in academia. In this presentation, I would like to introduce the importance of IP landscapes, analysis examples using our proprietary analysis tool, Intelligent Business Analytics, and industry-academia collaboration efforts. The careers of consultants with academic backgrounds will also be introduced.

**Keywords :** IP Landscape; Intellectual Property; Intelligent Business Analytics; Industry-Academia Collaboration

コーポレート・ガバナンス・コード改定以来企業においては注目度を増す IP ランドスケープだが、アカデミアでも戦略/マネジメント/産学連携/事業化における活用の重要性が増すと考える。本講演では、IP ランドスケープの重要性、独自分析ツール「Intelligent Business Analytics (IBA)」を用いた分析事例について紹介する。

IBA は、特定技術領域のグローバル特許データと企業の財務・投資情報を AI により分析する、新たな戦略分析ツールである。特許技術の質的分析と企業投資の定量分析が可能であり、技術トレンドや各プレイヤーの技術ポートフォリオを市場視点で俯瞰するなど、さまざまな機能を備える。マクロトレンドや各プレイヤーの技術戦略を理解し、コンサルティングサービスを通じて、新規事業や研究開発、スタートアップ投資や M&A など、企業およびアカデミアの戦略検討に新たな洞察を提供するものである。

本講演では、Technology Laboratory<sup>1)</sup>における産学連携の取り組み、およびアカデミア出身コンサルのキャリアについても併せて紹介する。



1) <https://www.pwc.com/jp/ja/services/consulting/technology-consulting/technology-laboratory.html>

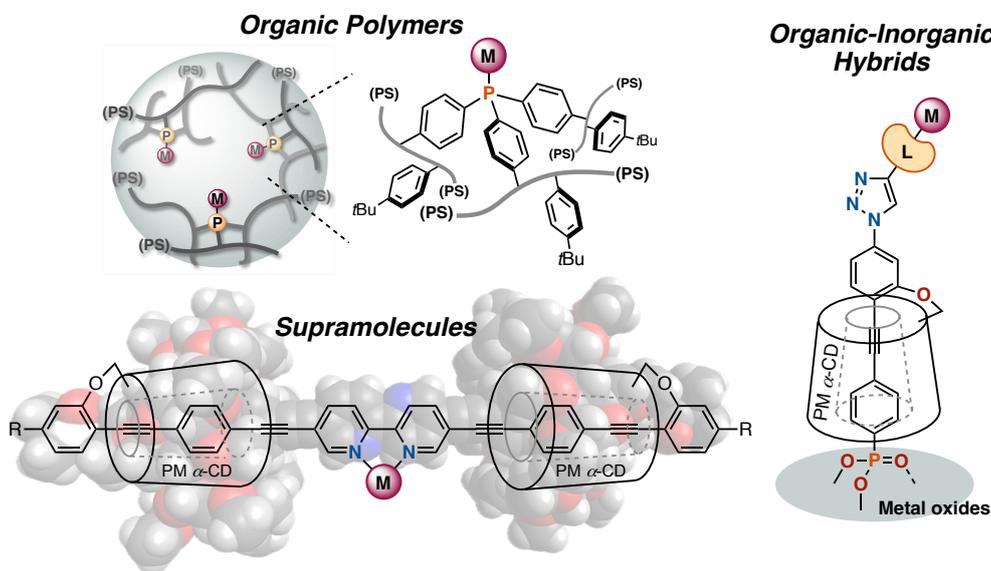
## 分子を超えた触媒デザインと機能創出

(東大院総合文化) ○岩井 智弘

Catalyst Design and Functionalization beyond Molecules (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Tomohiro Iwai

In transition-metal catalysis, ligand design based on new concepts has the power to revolutionize synthetic chemistry. This presentation discusses our recent works on the development of novel catalysts that feature the macroscopic reaction spaces created by supramolecules, organic polymers and inorganic solid materials. These strategies enabled highly efficient molecular transformations that were difficult to achieve with existing catalysts.  
*Keywords* : Catalyst design; Polymer; Supramolecular; Inorganic materials

遷移金属触媒は、配位子設計を基盤とする反応場制御によって高活性・高選択性を実現し、合成化学分野を中心とした科学技術の発展に貢献してきた。そのため、新たなコンセプトに基づく触媒デザインは、物質生産を革新するチカラを持つ。我々は、単なる分子を超えた新しい配位子設計法や反応動作原理を提案・実証し、従来法では困難な化学反応の開発を目指している。特に、超分子や有機高分子、無機固体材料などが創る巨視的な三次元構造や物性に興味をもち、これを活かした触媒反応場の創出に取り組んできた。本発表では、活性種を空間的に孤立させるアプローチから、その性能を最大限に引き出すとともに、反応場との機能融合に基づく触媒デザインについて述べる。遷移金属との1:1型錯体を選択的に形成するポリスチレン架橋ホスフィン<sup>1</sup>や拡張 $\pi$ 共役系と遠隔立体効果の特徴とする被覆共役ビピリジン<sup>2</sup>、有機無機ハイブリッド型超分子錯体<sup>3</sup>について開発の経緯とともに紹介する。



- 1) Iwai, T.; Harada, T.; Hara, K.; Sawamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12322.
- 2) Iwai, T.; Abe, S.; Takizawa, S.; Masai, H.; Terao, J. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 8873.
- 3) Jiang, Q.; Iwai, T.; Jo, M.; Hosomi, T.; Yanagida, T.; Uchida, K.; Hashimoto, K.; Nakazono, T.; Yamada, Y.; Kobayashi, A.; Takizawa, S.; Masai, H.; Terao, J. *Small* **2024**, *20*, 2403717.

## 分子を活用したガス精製への新たな挑戦

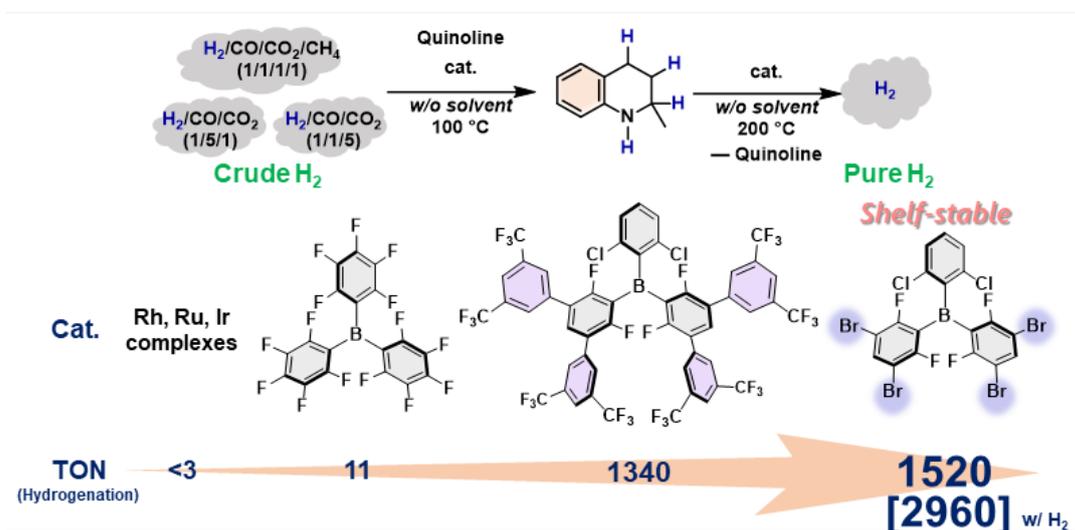
(阪大院工<sup>1</sup>) ○星本 陽一<sup>1</sup>

Gas Purification Using Well-Identified Molecules (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yoichi Hoshimoto<sup>1</sup>

Gas separation/purification processes are especially important in modern/future industries, and thus the development of environmentally harmless and efficient separation/purification procedures has been continuously awaited. Herein, we report a nickel complex bearing *N*-phosphine-oxide-substituted imidazolylidenes, which can be applied for reversible, reusable, and pressure-swing CO chemisorption at room temperature.<sup>1</sup> We also report the triarylborane-catalyzed hydrogenation of heteroaromatic compounds under the crude H<sub>2</sub> atmosphere, including even excess CO and CO<sub>2</sub>, i.e., the direct separation and simultaneous storage of H<sub>2</sub> from crude H<sub>2</sub> to liquid organic hydrogen carriers have been achieved (Figure 1).<sup>2</sup>

**Keywords :** Hydrogen; Frustrated Lewis Pairs; Triarylboranes; *N*-Heterocyclic Carbenes; Nickel

ガスの分離・精製は、産業を支える重要なプロセスであり、環境低負荷かつ高効率な分離・精製技術の開発が急務である。我々は、独自に開発したニッケル/カルベン錯体が室温において、圧力変動のみで可逆的に駆動するCO吸着剤となることを見出した。<sup>1</sup> また、独自に設計したトリアリールホウ素触媒を活用し、COおよびCO<sub>2</sub>が混在する粗水素を高純度水素へ精製する反応系を構築した。<sup>2</sup>



**Figure 1.** Molecular-based catalysis for H<sub>2</sub> purification beyond well-established H<sub>2</sub> storage.

1) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8818. 2) T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eade0189.

## 窒素の特性を活かした新規分子変換と応用

(関西学院大理) ○村上 慧

Development of new catalytic reaction of amine-based molecules (*School of Science, Kwansai Gakuin University*)○Kei Murakami

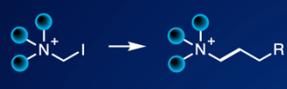
Our group focuses on developing catalytic reactions to transform nitrogen-containing molecules, which are prevalent in pharmaceuticals and natural products. Additionally, we are discovering new plant-active molecules from our chemical library built through these reactions.

*Keywords* : Catalysis; Amine; Quaternary ammonium salts; Bioactive molecules

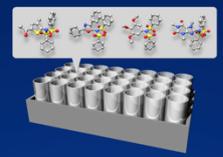
窒素官能基は様々な医薬品や天然物に含まれ、その生物活性の源となっている。我々はこれまで窒素を含む分子を中心として、新反応開発に取り組んできた<sup>1)-5)</sup>。特に開発した反応にて構築した分子ライブラリーから植物に作用する新しい生物活性分子の発見にも取り組んできた<sup>6)-8)</sup>。今回、最新の研究<sup>9)</sup>を中心に、大津会議フェローとしての13年を振り返る。

**反応開発が加速する植物分子開発**

反応開発



分子ライブラリー構築

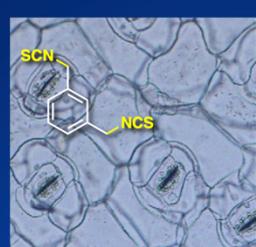


バイオアッセイ

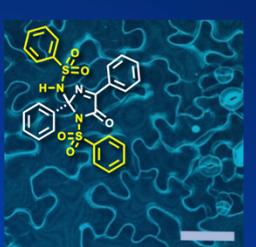




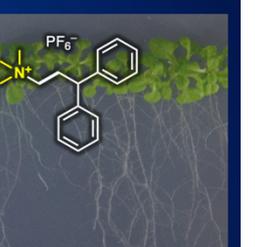
気孔運動阻害剤  
(SIM3<sup>+</sup>)



乾燥耐性付与剤  
(BITC)



気孔減少剤  
(Stomidazolone)



耐塩性付与剤  
(tac)

### [References]

- 1) Sakakibara, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 1554–1562.
- 2) Maeda, B. *et al. Org. Lett.* **2022**, *24*, 7366–7371.
- 3) Higuchi, D. *et al. Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301071.
- 4) Makihara, Y. *et al. Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304374.
- 5) Yoshita, A. *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 303–305.
- 6) Toda, Y. *et al. Sci. Rep.* **2022**, *12*, 949.
- 7) Aihara, Y. *et al. Nat. Comm.* **2023**, *14*, 2665.
- 8) Yip, S. J. *et al. Nat. Comm.* **2024**, *15*, 8996.
- 9) Kinoshita, T. *et al. Chem* **2025**, Online now. [Open access]

## 2 価炭素の電子状態の逆転と反応性

(都立大院理<sup>1</sup>) ○楠本 周平<sup>1</sup>

Inversion of Electronic Configuration at Divalent Carbon and its Reactivity

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University)

○Shuhei Kusumoto<sup>1</sup>

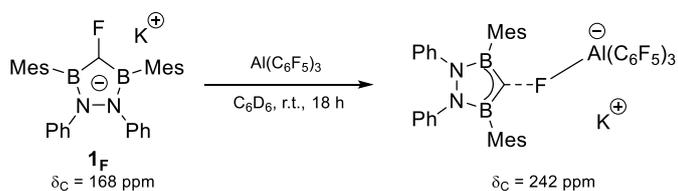
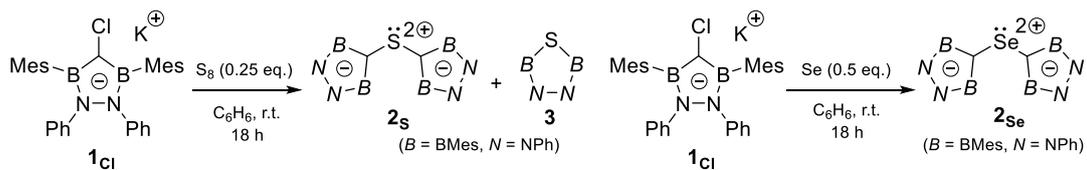
Carbene is a neutral divalent carbon species possessing six valence electrons. Singlet carbene can exhibit both Lewis basicity and acidity. Looking at the chemistry of carbene, although various persistent carbenes have been studied, they all are known to be strongly Lewis basic. In a sharp contrast, diborylcarbene (DBC) where the carbenic carbon is substituted by two boryl groups has long been discussed as a Lewis acidic carbene. However, its property has not been explored except theoretical studies and trapping reactions.[1]

In this work, we synthesized K/X-diborylcarbenoids **1<sub>X</sub>** (X = F, Cl) as stable equivalents to DBC, and examined their reactivities. When **1<sub>F</sub>** was reacted with Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in benzene-*d*<sub>6</sub>, the <sup>13</sup>C NMR chemical shift of the carbenoid carbon shifted from 168 ppm to 242 ppm (Scheme 1). ESI(+)/TOF-MS spectrum of this reaction solution showed signals corresponding to DBC-proton or -potassium cation adducts, which were not found in the absence of Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. These observations strongly suggest the interaction between aluminum atom and fluorine atom on the carbenoid carbon. We also examined the reactivity of the synthesized diborylcarbenoid **1<sub>Cl</sub>** toward elemental chalcogens (Scheme 2). When **1<sub>Cl</sub>** was treated with elemental sulfur at ambient temperature in benzene, two kinds of products **2<sub>S</sub>** and **3** were obtained. Both **2<sub>S</sub>** and **3** were characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. Reaction of **1<sub>Cl</sub>** with elemental selenium also gave C–Ch–C type compound **2<sub>Se</sub>**.

*Keywords* : Carbene; Carbenoid; Chalcogene

カルベンは中性 2 配位の炭素化学種であり、6 つの価電子を持つ。一重項カルベンはルイス酸/塩基両性を示し得るが、これまで研究されてきた安定カルベンはほぼ全てルイス塩基としての性質を示す。それらとは対照的に、カルベン炭素上にホウ素原子を二つ持つジボリルカルベン(DBC)は強いルイス酸性カルベンとして長らく追い求められてきた。しかしながらその性質は理論計算と補足実験により研究されてきたにとどまる。

本研究ではフッ素または塩素が結合した K/X-ジボリルカルベノイド **1<sub>X</sub>** を安定な DBC 等価体として合成した。**1<sub>F</sub>** と Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> との反応によりカルベノイド炭素のケミカルシフトが 168 ppm から 242 ppm へとシフトした。ESI(+)/TOF-MS においても Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 非存在下では確認されなかった DBC のプロトン及びカリウムカチオン付加体が観測された。これらの結果はアルミニウムルイス酸がフッ化物イオンを引き抜いたことを強く示唆している。さらに、発生した DBC の反応性も調査した。硫黄単体と反応させることにより、**2<sub>S</sub>** と **3** が得られ、単結晶エックス線構造解析により構造を明らかにした。さらに、セレンとの反応でも C–Ch–C を有する **2<sub>Se</sub>** が得られた。

Scheme 1. F atom abstraction from **1<sub>F</sub>** with  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .Scheme 2. Reactions of **1<sub>Cl</sub>** with elemental chalcogens (S, Se).

1) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, and G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91. 2) Y. Shibutani, S. Kusumoto, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 16186–16192. 3) Y. Shibutani, S. Kusumoto, K. Nozaki, *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 17912–17917.

## シアニドの『逆転』導入法の開拓

(北大院工<sup>1</sup>) ○百合野 大雅<sup>1</sup>Development of "Inversive" Introduction of Cyanide (<sup>1</sup>*Division of Applied Chemistry and Frontier Chemistry Center, Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Taiga Yurino<sup>1</sup>

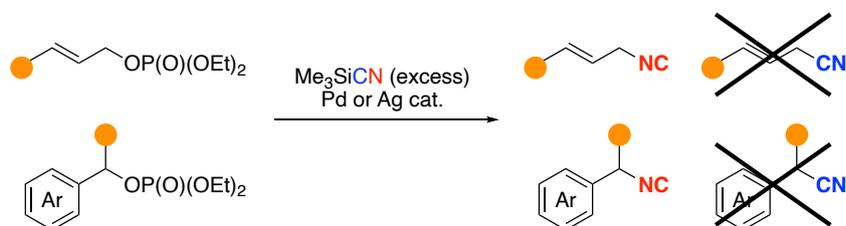
In this presentation, I would like to talk about the novel synthetic methodology based on "inversive" introduction of cyanide. Cyanide is the smallest anionic molecular nucleophile consists of carbon and nitrogen atoms. Both termini have nucleophilic reactivity, and it is known as a typical example of an ambident nucleophile. When C-terminus reacts with electrophile, the corresponding nitriles are obtained. In contrast to that isonitrile could be afforded through the N-terminus substitution. However, the C-terminus is much more reactive because of its larger HOMO, and the corresponding thermodynamically stable nitriles are preferentially obtained under the normal reaction conditions.

We successfully inverse the reactivity of cyanide.<sup>1</sup> With our method, N-terminus selectively reacted to the electrophile, which is usually unreactive, and the corresponding isonitriles were afforded. We demonstrated allylic<sup>2</sup> and benzylic<sup>3,4</sup> substitution through catalytic nucleophilic isocyanation in the presence of an appropriate transition-metal catalyst. Under the optimal reaction conditions, the corresponding nitriles were not obtained at all.

*Keywords : Cyanide, Isonitrile, Catalytic Isocyanation, Nucleophilic Isocyanation*

本講演では、シアニドの『逆転』導入法という、新たな有機合成戦略について報告する。シアニドは、炭素と窒素からなる最小の分子状アニオンであると同時に、その両末端が反応性を有するアンビデントな求核剤でもある。炭素末端から反応すればニトリルが、窒素末端から反応すればイソニトリルが得られる。しかしながら、シアニドの炭素末端には大きな HOMO が存在し、また生成物が熱力学的に安定であることから、通常の反応条件ではニトリルの形成が優先する。

これに対し、我々は、シアニドの反応性の逆転に成功した<sup>1</sup>。すなわち、通常は反応しない窒素末端での反応を進行し、イソニトリルを選択的に得られる手法を開拓した。Pd や Ag といった遷移金属触媒存在下、対応するリン酸エステルを求電子剤、Me<sub>3</sub>SiCN をシアニド源とすることで、アリル位<sup>2</sup>、ベンジル位<sup>3,4</sup>でのイソシアノ化反応を実現した。本反応では、より形成しやすいニトリルは全く得られなかった。



1) *ACS Omega* **2020**, *5*, 4719–4724.; 2) *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4434–4440.; 3) *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1308–1313.; 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2155–2161.

## 有機電子供与・受容体の機能化に基づく有機合成

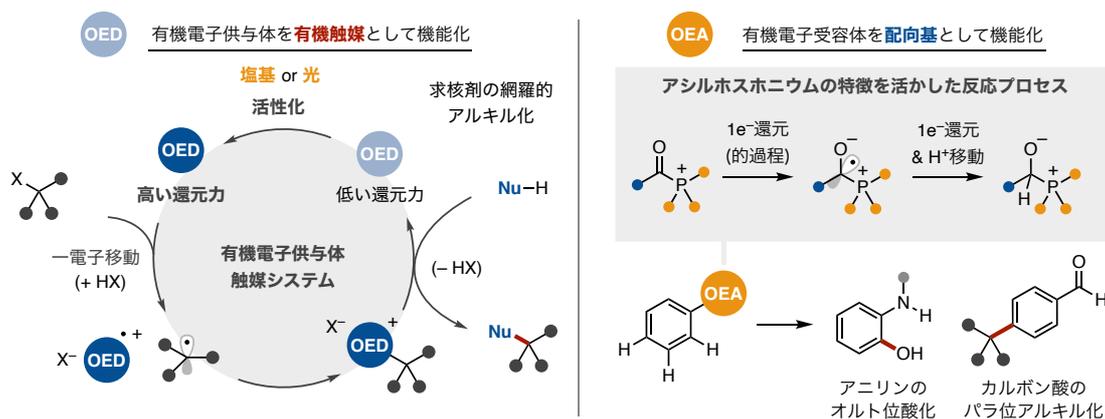
(京大化研) ○長尾一哲

Organic Synthesis based on Functionalization of Organic Electron Donors or Acceptors (*ICR, Kyoto Univ.*) ○Kazunori Nagao

Organic electron donors (OEDs) and organic electron acceptors (OEAs) have been utilized as stoichiometric redox reagents in organic synthesis. They facilitate single-electron transfer (SET) with organic molecules, generating carbon-centered radicals that can be exploited in various functionalization reactions. However, the reactivity of these generated carbon-centered radicals has not been directly controlled by the OEA- or OED-derived radicals. In this work, we designed OEDs and OEAs to function as organocatalysts and directing groups, enabling control over both radical generation and reactivity.

**Keywords :** Organic Electron Donors; Organic Electron Acceptors; radical; single electron transfer

有機電子供与体 (OED, Organic Electron Donor) と有機電子受容体 (OEA, Organic Electron Acceptor) は合成化学において化学量論量用いる酸化還元剤として利用されてきた。これらは金属酸化還元剤と同様に一電子移動を介して有機分子基質から炭素ラジカル種を発生させることができる。一方で、生成した基質由来の炭素ラジカルの反応性は OED および OEA に依らず画一的なものであり、化学反応の多様性を出すのは困難であった。演者らは、OED と OEA を独自のコンセプトの基、それぞれラジカル反応を制御する有機触媒<sup>1-3</sup> と配向基<sup>4-5</sup> として機能化し、求核剤のアルキル化や芳香環の位置選択的 C(sp<sup>2</sup>)-H 結合官能基化に利用した。



- 1) T. Ishii, Y. Kakeno, K. Nagao, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3854.
- 2) S. Shibutani, T. Kodo, M. Takeda, K. Nagao, N. Tokunaga, Y. Sasaki, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1211.
- 3) M. Nakagawa, Y. Matsuki, K. Nagao, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7953.
- 4) R. Oya, K. Ota, M. Fuki, Y. Kobori, M. Higashi, K. Nagao, H. Ohmiya, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 10488.
- 5) R. Oya, H. Sato, K. Nagao, H. Ohmiya, *Chem* **2025**, *accepted*.

## フェナインナノカーボン分子の化学：分野横断型発想と展開

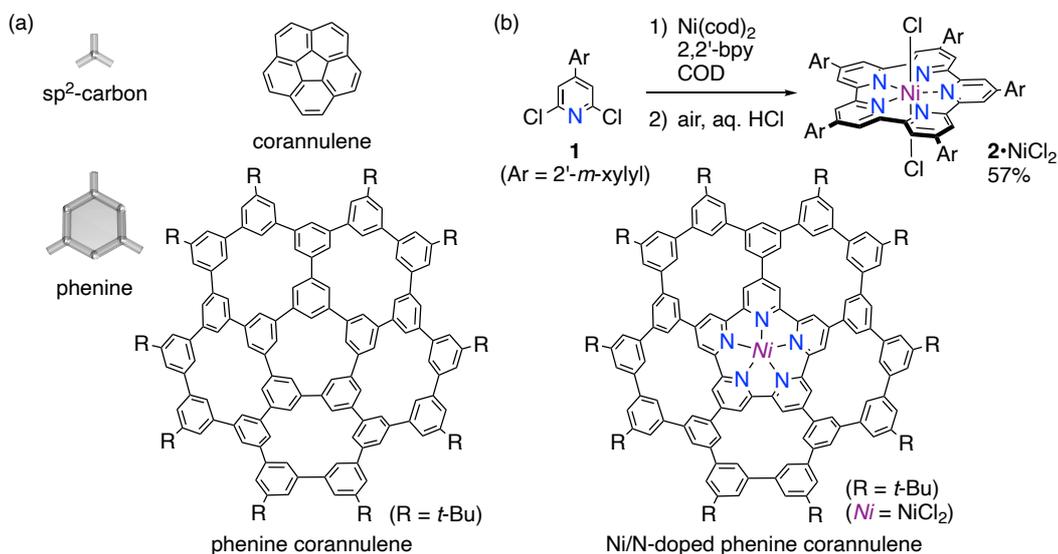
(東大院理<sup>1</sup>) ○池本 晃喜<sup>1</sup>

Chemistry of Phenine Nanocarbon: Cross-disciplinary Ideas and Developments (<sup>1</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Koki Ikemoto<sup>1</sup>

The rational design and synthesis of curved nanocarbon molecules still pose a significant challenge to chemists. To address this challenge, a new concept for the design of nanocarbon molecules has been developed using 1,3,5-trisubstituted benzene rings (phenine) as super-sized analogs of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms. The phenine concept enabled the design and synthesis of a variety of curved nanocarbon molecules. We also developed metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling, which led to the synthesis of a Ni-doped nanocarbon molecule with a pentagonal bipyramidal geometry.

**Keywords** : Nanocarbon; Bottom-up Synthesis; Coupling; Doping

近年、ナノカーボンの特異な物性を理解すべく、それらを一義的な構造を有する分子としてボトムアップ合成する研究が盛んになっている。しかしながら、湾曲ナノカーボン分子の合理的な設計・合成は依然として課題となっている。この課題に対し、我々は1,3,5-三置換ベンゼン(フェナイン)が $sp^2$ -炭素と同様の平面三方構造を有することに着目し、「フェナインをカップリングで連結する」という分子設計戦略を開発した<sup>1)</sup>。これによって、ボウル状構造を有するフェナインコラニュレンなど多様な湾曲ナノカーボン分子の合成に成功した。また、カップリング反応による金属鋳型多量化が進行することを見出し、特異な五角両錐七配位構造を有するNi錯体ハイブリッド型ナノカーボン分子の合成にも成功した<sup>2,3)</sup>。



1) K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, H. Isobe, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2022**, *98*, 379; 2) S. Yang, M. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15017; 3) K. Ikemoto, A. Miyachi, S. Yang, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202301094.

## 触媒的脱芳香族化を鍵とする有機合成

(名大 ITbM) 武藤 慶

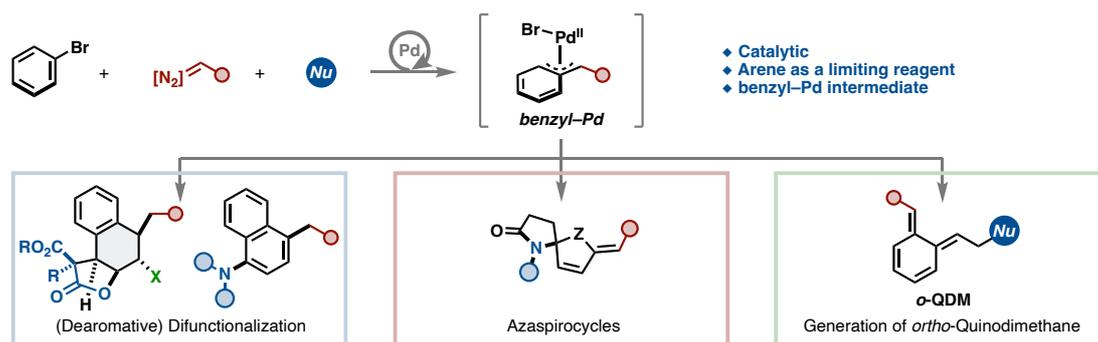
Organic Synthesis through Catalytic Dearomative Reactions (*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University*) Kei Muto

Dearomative reaction is a powerful synthetic tool to build a molecular complexity from abundant and simple aromatic molecules. Due to the low reactivity of simple benzenoids, the utilization of them in catalytic dearomative reaction have posed significant challenges. To tackle this issue, we developed a palladium-catalyzed dearomative reaction of bromoarenes through the generation of benzyl-palladium species. We demonstrated that this palladium-catalyzed methodology could access a diverse range of complex molecules such as densely functionalized alicycles, spirocycles, and polycyclic compounds. This presentation will describe our catalytic dearomative reactions including its application to rapid synthesis of natural products.

**Keywords :** Dearomatization; Palladium; Alicyclic; Diels–Alder; Total Synthesis

脱芳香族的反応は、豊富に存在する単純な構造体である芳香族化合物から分子の複雑性を高められる強力な有機合成手法である。しかし、芳香族安定化効果から一般的に本手法は難しく、使用可能なアレーンは反応性の高いフェノールやアジンなどに限られる。低反応性のベンゼノイド類の触媒的な変換は困難とされてきた。

これまでの研究で、パラジウム触媒を用いるブロモアレーンの脱芳香族的反応を開発した。本手法は、反応の起点に炭素-ブロモ結合の切断を用い、特異な反応性をもつベンジルパラジウム中間体を生じる反応設計を基にしている。この方法論により、多置換脂環式分子<sup>1</sup>や、スピロ環化合物<sup>2</sup>、そして多環式化合物<sup>3</sup>など広範な複雑分子群への迅速なアクセスが可能となった。本講演では天然物の迅速合成<sup>3,4</sup>への応用を含むこれら成果を述べる。



- 1) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.
- 2) Yanagimoto, A.; Uwabe, Y.; Wu, Q.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10429–10435.
- 3) Inagaki, K.; Onozawa, Y.; Fukuhara, Y.; Yokogawa, D.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *submitted*.
- 4) Uwabe, Y.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302769.