

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

📅 2025年3月29日(土) 9:30 ~ 11:40 🏢 [F]4301(第4学舎 4号館 [3階] 4301)

[[F]4301-4am] 受賞講演・特別講演

座長：時任 宣博、忍久保 洋

🇯🇵 日本語 🏆 進歩賞受賞講演

9:30 ~ 10:00

[[F]4301-4am-01]

新たな修飾基の設計による機能性分子ナノカーボンの創製と応用

○八木 亜樹子¹ (1. 名大WPI-ITbM)

🇯🇵 日本語 🏆 学術賞受賞講演

10:00 ~ 10:50

[[F]4301-4am-02]

荷電 π 電子系のイオンペア形成と集合化

○前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語 🏆 学会賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[[F]4301-4am-03]

溶液と固体反応の探究に基づく有機合成と有機金属化学の革新

○伊藤 肇^{1,2} (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

新たな修飾基の設計による機能性分子ナノカーボンの創製と応用

(名大 WPI-ITbM¹) ○八木 亜樹子¹

Creation and Application of Novel Molecular Nanocarbons enabled by Rational Design for Modification of Arenes (¹*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Akiko Yagi¹

Nanocarbons are leader materials in nanoscience. Molecular-sized nanocarbons, whose structure is uniquely determined, are called “molecular nanocarbons” and exhibit a wide variety of properties depending on their structure. The development of new synthetic methodologies and the synthesis of a variety of structures are underway around the world. As the next step in molecular nanocarbon chemistry, it is important not only to synthesize new molecular nanocarbons but also to use or add functions to them. On the other hand, the diversity of “modification units” for imparting functions to molecular nanocarbons is still limited, and the potential of molecular nanocarbons has not been fully exploited. In this study, various modified molecular nanocarbons were synthesized by designing and utilizing new modification groups and their unique functions are explored.

Keywords : Nanocarbon; Dendrimer; Adamantane; Methylene Units; Nanobelts

構造が一義的に決まる、分子サイズの分子ナノカーボンは「分子ナノカーボン」と呼ばれ、構造に依存して多彩な性質を示す。 π 共役分子の化学のみならず、材料科学や生物学をも進展させる分子として期待されており、新たな合成方法論の開発や多様な構造のものの合成が世界中で行われている。分子ナノカーボン化学の次なる展開として、新たな分子ナノカーボンを合成するだけではなく、その機能をつかう、もしくは機能を付与することが重要視されている。一方、分子ナノカーボンに機能を付与するための「修飾基 (修飾ユニット)」の多様性は未だ乏しく、分子ナノカーボンの潜在的可能性を十分に引き出せていない。本研究では、新たな修飾基の設計と活用により様々な修飾化分子ナノカーボンを合成し、その機能開拓を行なった。講演では、① デンドリマー修飾による難溶性ナノカーボンの合成と応用¹ ② アダマンタン縮環による分子ナノカーボンの修飾と応用² ③ CPP の分子内メチレン架橋による新奇ナノベルトの創製³について詳細と将来展望を示す。



① デンドリマー修飾による難溶性ナノカーボンの合成と応用¹ ② アダマンタン縮環による分子ナノカーボンの修飾と応用² ③ CPP の分子内メチレン架橋による新奇ナノベルトの創製³について詳細と将来展望を示す。

1. S. Fujiki, K. Amaike, A. Yagi and K. Itami, *Nature Commun.* **2022**, *13*, 5358.
2. (a) T. Yoshihara, H. Shudo, A. Yagi and K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11754. (b) Y. Toyama, T. Yoshihara, H. Shudo, H. Ito, K. Itami and A. Yagi, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad037.
3. (a) H. Kono, Y. Li, R. Zanasi, G. Monaco, F. F. Summa, L. T. Scott, A. Yagi and K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* 8939. (b) N. Kai, H. Kono, A. Yagi and K. Itami, *Synlett.* **2023**, *34* 1433. (c) N. Kai, H. Kono, T. Stünkel, D. Imoto, R. Zanasi, G. Monaco, F. F. Summa, L. T. Scott, A. Yagi and K. Itami, *ChemRxiv*. **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-1zd0b

荷電 π 電子系のイオンペア形成と集合化

(立命館大生命科学) ○前田 大光

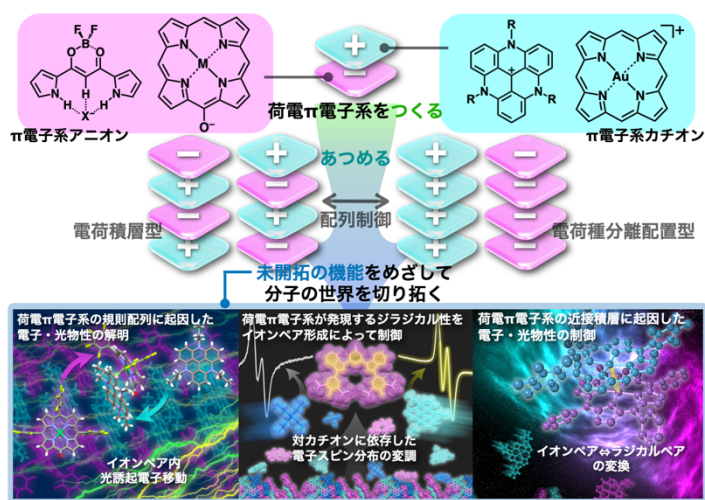
Ion Pairing and Assembly of Charged π -Electronic Systems (College of life Sciences, Ritsumeikan University) ○Hiromitsu Maeda

π -Electronic ions with appropriate geometries and peripheral substituents provide assemblies through the interactions between charged building subunits, resulting in fascinating electronic properties. Structures and properties of the assemblies can be controlled by the combined positively and negatively charged π -electronic systems in the assemblies. π -Electronic ion pairs, including those of porphyrin-based anions, have exhibited characteristic assembly modes via $i\pi-i\pi$ interactions that are mainly ascribable to electrostatic and dispersion forces. The porphyrin anions with porphyrin-Au^{III} complexes as π -electronic cations provided various ion pairs in the form of π -stacked ion pairs (π -sips), whereas the “activated” porphyrin ion pair according to the *meso*-aryl substituents produced the heterodiradical in a closely stacked structure (π -stacked radical pair (π -srp)) via the electron transfer in the ground state. Further design and modifications of charged π -electronic systems have been examined for the assemblies and electronic properties that are derived from ion pairing.

Keywords : π -electronic systems; ion pairs; assembly

分子骨格や電子状態、周辺置換基の改良による規則配列化、および機能発現機構の革新が、有機エレクトロニクス基礎となる。新たな分子素材・集合体形成手法として荷電 π 電子系の集合化に着目し、新たな物性・機能性を探索することでイオンペア集合体の化学を開拓してきた。¹⁻⁵⁾ 実際に、非荷電 π 電子系のイオン会合を契機とし、荷電 π 電子系の開発を基軸として、ペアリング・規則配列による「 π 電子系の可能性 (何ができるか)」の探究に挑戦している。これまで荷電 π 電子系の組み合わせによって多様なイオンペアを合成し、配列・集合化形態の制御によって、非荷電体では実現できない物性・機能性を見出した。

イオンペア集合体の化学は、アニオン会合能を有する π 電子系 (ジピロリルジケトンホウ素錯体: PB) の合成が起点であった。¹⁾ PB 誘導体の合成によって機能性 π 電子系としての可能性が提示され、積層集合化能に起因した規則配列構造 (結晶・超分子ゲル・液晶など) の形成が見られた。イオンペア集合化に関する研究では、荷電種



イオンペア集合体の化学は、アニオン会合能を有する π 電子系 (ジピロリルジケトンホウ素錯体: PB) の合成が起点であった。¹⁾ PB 誘導体の合成によって機能性 π 電子系としての可能性が提示され、積層集合化能に起因した規則配列構造 (結晶・超分子ゲル・液晶など) の形成が見られた。イオンペア集合化に関する研究では、荷電種

の組み合わせによって多様性を付与でき、構成ユニットとその組み合わせを精査することが物性・機能性発現の鍵となる。ここで、PB に代表される非荷電型 π 電子系のアニオン会合によって形成される会合体を「疑似的な」 π 電子系アニオンと見なし、対カチオンとの積層化に適していることに着目した点は、イオンペア集合体の化学を展開する契機となった。また、酸ユニットの脱プロトン化による π 電子系への負電荷導入を検討し、メゾヒドロキシポルフィリン (MHP) アニオンのイオンペア集合化を実現した。さらに、配位子による金属イオンの電荷に対する不完全補償が電荷付与の効果的な戦略であることを提示し、安定なポルフィリン (ジアニオン配位子) の Au^{III} 錯体 (モノカチオン) を構成ユニットしたイオンペア集合体 (結晶や超分子ゲル、カラムナー液晶) を創製した。

荷電 π 電子系の組み合わせに応じた多様なイオンペアをイオンペアメタセシスによって合成し、集合体 (結晶や液晶) の構造解析に加え、理論的考察により荷電 π 電子系間には静電力と分散力がおもに寄与する「 π - π 相互作用」がはたらくことを新たに提唱した。²⁾ 集合体の基本ユニットである積層イオンペア (π -sips) の本質を理解するため、電子状態を変調したポルフィリン Au^{III} 錯体カチオンと MHP Ni^{II} 錯体アニオンの組み合わせを検証した。カチオンへの電子求引性基、アニオンへの電子供与性基の導入によってそれぞれを「活性化」したイオンペアでは、低極性溶媒で基底状態での電子移動によって積層ラジカルペア (π -srp) が形成することを明らかにした。このとき、電子スピン間距離が 3.02 Å と異種ラジカル近接積層が電子スピン共鳴によって示唆された。³⁾ また、部分共役をもつ交差共役ユニットでキノンメチドユニットを架橋した π 電子系ジアニオンが基底一重項ジラジカル性を示し、共存する対カチオンとのイオンペアリングによって磁性が変調することを明らかにした。^{4b)} 一方、荷電 π 電子系への双極子の導入による静電反発の減少により同種荷電 π 電子系の積層化を誘起し、半導体特性が発現することも見出した。^{4a)} 以上のように、独自の分子骨格の探索を基軸として、既存の骨格も取り入れることで多様な荷電 π 電子系の配列制御を実現し、これまでにない電子・光機能性を発現する超分子システムの創製へと展開した。

1) A review: Haketa, Y.; Yamasumi, K. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) Sasano, Y.; Tanaka, H. et al. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 9645. 3)(a) Tanaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710; (b) Tanaka, H. et al. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203957. 4) Recent reports on ion pairs and assemblies: (a) Yamasumi, K. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202216013; (b) Sugiura, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 144, 8122; (c) Haketa, Y. et al. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 964; (d) Kugizaki, R. et al. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401932; (e) Maruyama, Y. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202415135; (f) Haketa, Y. et al. in revision. 5) Assemblies of pyrrole-based π -electronic molecules: (a) Haketa, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16420; (b) Ishikawa, S. et al. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 7603.

溶液と固体反応の探究に基づく有機合成と有機金属化学の革新

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○伊藤 肇^{1,2}

Driving Innovations in Organic Synthesis and Organometallic Chemistry Based on Exploration of Solution and Solid-State Reactions

(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Hajime Ito^{1,2}

Organic reactions have traditionally been conducted under the assumption that starting materials should be dissolved in a solvent. However, is it possible to challenge this convention and develop reactions that break away from this norm? Our research group, while advancing the development of novel synthetic reactions in solution systems, discovered a phenomenon where organic crystals undergo phase transitions triggered by mechanical stimulation. Inspired by this finding, we have pursued research into mechanochemical organic synthesis that minimizes solvent usage, establishing efficient and straightforward methods that overturn the conventional wisdom of solution-based synthesis. In this presentation, I will discuss the progress of our research over the past decade.

Keywords: *Organosilanes, Organoboranes, Single-Crystal to Single-Crystal Transformations, Mechanochemical Organic Synthesis*

有機合成反応は、出発原料を溶媒に溶解させて実施することが前提とされてきた。しかし、この常識を取り払って反応を開発することは可能であろうか。我々の研究グループは、溶液系での新規合成反応の開発を進める過程で、有機結晶が機械的刺激によって相転移する現象を発見した。これを契機として、溶媒使用を最小限に抑えたメカノケミカル有機合成の研究を進め、従来の溶液系合成の常識を覆す効率的かつ簡便な手法を確立している。本講演では、この10年間の研究の進展について述べる。

1. 有機ホウ素・ケイ素化合物の新合成法の開発：計算化学を活用した不斉配位子の半合理的設計と多様な不斉ホウ素化反応の開発¹⁾、アミノ酸型アシルボランの合成、シリルボランの一般的な合成法の確立、さらには多様なケイ素-ケイ素結合形成法の開発など²⁾、多岐にわたる成果を達成している。2. 機械的刺激に応答する有機金属結晶の発見と開発：機械的刺激によって結晶構造や発光性が変化する金イソシアニド錯体を開発し、機械応答性結晶材料の可能性を大きく広げた³⁾。3. メカノケミカル有機合成の開拓：従来の溶液系有機合成を超える手法として、ボールミルを用いた効率的かつ廃棄物を低減したメカノケミカル有機合成法を開発した。メカノケミカルクロスカップリング反応⁴⁾、不溶性化合物の効率的な変換⁵⁾、圧電材料を利用した新しい反応⁶⁾、有機金属化合物の直接合成⁷⁾、さらにはポリマーのメカニカルな活性化を利用した反応など、多岐にわたる手法を確立している。これらの成果により、有機合成化学の新たな領域を切り拓くことに成功した。



発表資料へのリンク

1) Iwamoto, H.; Imamoto, T.; Ito, H.* *Nature Commun.* **2018**, *9*, 2290.; 2) Takeuchi, T.; Roy, A.; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 16249.; 3) Jin, M.; Sumitani, T.; Sato, H.; Seki, T.*; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2875.; 4) Kubota, K.*; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H.* *Nature Commun.* **2019**, *10*, 111.; 5) Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.*; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165.; 6) Kubota, K.*; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H.* *Science* **2019**, *366*, 1500.; 7) Kondo, K.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Nature Synth.* **2025**, *accepted*.