

Thu. Mar 24, 2022

10:50 AM - 11:40 AM

B101

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

**[B101-2am] Award Presentations, Special Lectures**

Chair: Hiroaki Misawa, Hiroko Yamada

9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

**[B101-2am-01] Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly**○Takahiro Seki<sup>1</sup> (1. Nagoya Univ.)

9:00 AM - 9:50 AM

**[B101-2am-02] Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Establishment of Sacrificial Bond Principle**○Jian Ping Gong<sup>1</sup> (1. Hokkaido University)

10:00 AM - 10:50 AM

**[B101-2am-03] Development of pi-Stacked Supramolecular Assemblies with Diverse Topologies**○Shiki Yagai<sup>1</sup> (1. Chiba Univ.)

10:50 AM - 11:40 AM

B201

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

**[B201-2am] Award Presentations, Special Lectures**

Chair: Toshimichi Ohmura, Hidehiro Sakurai

9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

**[B201-2am-01] Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications**○SANDO SHINSUKE<sup>1</sup> (1. The University of Tokyo, Graduate School of Engineering)

9:00 AM - 9:50 AM

**[B201-2am-02] Studies of stereoselective synthesis of helicenes, and multiple helicenes utilizing transition metal catalysts**○Ken Kamikawa<sup>1</sup> (1. Osaka Prefecture University)

10:00 AM - 10:50 AM

**[B201-2am-03] Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity**○Takeaki Iwamoto<sup>1</sup> (1. Tohoku University)

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

## [B101-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroaki Misawa, Hiroko Yamada

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

---

### [B101-2am-01] Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly

○Takahiro Seki<sup>1</sup> (1. Nagoya Univ.)

9:00 AM - 9:50 AM

### [B101-2am-02] Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Establishment of Sacrificial Bond Principle

○Jian Ping Gong<sup>1</sup> (1. Hokkaido University)

10:00 AM - 10:50 AM

### [B101-2am-03] Development of pi-Stacked Supramolecular Assemblies with Diverse Topologies

○Shiki Yagai<sup>1</sup> (1. Chiba Univ.)

10:50 AM - 11:40 AM

## Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly

(Graduate School of Engineering, Nagoya University)

Takahiro Seki

**Keywords:** Photoalignment; photo-triggered mass transport; azobenzene polymers

The cooperative interplay between soft materials and photon (light) emerges various fascinating dynamic functions. Representative processes are the photoalignment of liquid crystalline (LC) materials and light-driven motion inductions using azobenzene polymers [1,2].

Molecular orientation control is essential for drawing out the functions of various organic and polymer materials. The surface-mediated photoalignment of nematic LCs (NLCs) was first initiated by K. Ichimura et al. more than 30 years ago (in 1988) using an azobenzene (Az) monolayer, and has currently become a significant process as the alternative to rubbing in the fabrication of LC display devices [1]. The angular-selective photoreaction exerted by irradiation with linearly polarized light (LPL) leads to the molecular alignment induction. We have extended the LC photoalignment strategy to other directions such as application to polymers, mesostructured materials, polymer bushes and block copolymers. Further, the free surface-promoted photoalignment has also been demonstrated [1].

We have also recently shown that the free surface plays a significant role in the mass migration, which can be plausibly explained by the Marangoni effect [2]. The photo-triggered mass migration effectively takes place by patterned UV light irradiation onto a non-photoresponsive film whose surface is covered with an Az molecular layer. The Marangoni flow should be the major driving mechanism in the surface relief grating (SRG) formation. Many mechanisms have been proposed for such all optical (development-free) surface fabrication process. We propose here that such free-surface mediated process can be one of the key mechanisms in the SRG generation processes [2].

I would like to thank many colleagues and students, in particular Prof. S. Nagano (Rikkyo Univ.), Profs. Y. Takeoka (Nagoya Univ.) and M. Hara (Nagoya Univ.) for their strong support for the promotion of research projects.

[1] (Reviews) T. Seki, S. Nagano, M. Hara, *Polymer* **2013**, *54*, 6053; T. Seki, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 271; T. Seki, *Polym. J.* **2014**, *46*, 751; Seki, *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4*, 7895; T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1026; S. Nagano, *Langmuir* **2019**, *35*, 5673; 関隆広, 分子配向制御, 化学の要点シリーズ 33, 共立出版 (2019).

[2] I. Kitamura, et al, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 2556; I. Kitamura, et al., *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 12664 (2020); D. Zhang, D. Liu, T. Ubukata, T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Review) **2022**, doi:10.1246/bcsj.20210391.

## 犠牲結合原理の確立による多様な高靱性ソフトマテリアルの創出

(北大先端生命) 龔 劍萍

Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Sacrificial Bond Principle (*Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University*), Jian Ping Gong

In this lecture, we will review the strengthening and toughening of soft materials such as polymer gels and elastomers based on the molecular design concept of sacrificial bonds established by the author's group in recent years. Furthermore, we will demonstrate that this sacrificial bond principle can be extended to mesoscale and macroscale structures for developing various tough composite materials.

*Keywords* : Soft Materials; Sacrificial Bonds; High Strength; High Toughness; Composite Materials

今世紀の初めに、環動ゲルやダブルネットワーク (DN) ゲルなどが創製されたことを機に、世界的に高強度ソフトマテリアル研究が盛んに行われている。筆者らのグループはソフトマテリアルを高靱性化する犠牲結合原理を確立し、様々な可逆・不可逆な犠牲結合をゲルやエラストマーに導入することで、多様な高強度・高靱性ソフトマテリアルの創製に成功している。最近、この犠牲結合の概念をメゾスケールやマクロスケールに拡張し、より一般的なソフトマテリアルの強靱化原理の確立に取り組んでいる。本講演はその一部を紹介する。

「犠牲結合原理」とは、材料に壊れやすい結合があると、この結合が内部で広い範囲で壊れることによって、応力集中が避けられ、かつ沢山のエネルギーが散逸されるため、全体が強靱になることである[1,2]。この壊れやすい結合は犠牲結合という。この原理に基づき、材料に弱い結合や脆い構造を犠牲結合として意図的に導入することで、材料の靱性を増大させることができる。

犠牲結合原理を証明するために、筆者らはまずイオン結合に注目した[3-5]。正・負電荷のイオン性モノマーを化学量論比近く共重合した Polyampholyte(PA)を創製し、その強靱化を図った[3]。この場合、ゲルのバルク形状は化学架橋や物理的絡み合いで形成された高分子網目によって記憶され、イオン結合は犠牲結合として働くため、単一の高分子網目でも二種類の架橋構造 (静的架橋と動的架橋) で高靱性化となる考えである。高濃度で合成した PA は、水中で安定なイオン結合を形成し、高靱性を示すゲルとなった。このゲルは引張試験において降伏現象やヒステリシス現象が観測され、イオン結合は犠牲結合として機能していることを示唆する。可逆的なイオン結合を持つ PA ゲルは、その犠牲結合としての効果により、ある種の工業用ゴム並みの高い引張破断応力 ( $\sim 4$  MPa) および引裂エネルギー ( $\sim 4,000$  J/m<sup>2</sup>) を示す。これらの値は、共有結合を犠牲結合とする DN ゲルと同等である。また、共有結合が犠牲結合とする DN ゲルと異なり、PA ゲルは破壊された犠牲結合が時間と共に自己回復するため、ゲルは繰り返し試験に対して、高い耐久性、自己回復能を示している。さらに、ゲルを切断後に断面を室温で接合させておくと、断面が自発的に接着するという自己修復能を示す[4]。最適な組成のゲルでは、その修復率は 99%にも及んだ。PA ゲルは「何度でも使える材料」として利用出来る。

筆者らは、さらに疎水性-親水性-疎水性という構造を有するトリブロックコポリマーを用いて、ダブルネットワーク物理ゲルを創製した[6]。トリブロックコポリマーは水中で両端の疎水性部位が「疎水性相互作用」により凝集し、物理ゲルを形成する。このゲルを基本骨格とし、その内部に第 2 成分である非架橋なポリアクリルアミドを導入した。トリブロックコポリマーの親水性部位とポリアクリルアミドが「水素結合」という比較的弱い結合を作り、トリブロックコポリマーとポリアクリルアミドからなる DN ゲルが形成される。本ゲルを構成する 2 つの物理結合を制御することによって、極めて高強度・高タフネスなハイドロゲルを得ることに成功している。具体的には、ゴムに匹敵する強さ (引張

破断応力 10 MPa (メガパスカル) とタフネス (引裂エネルギー 2850 kJ/m<sup>2</sup>)、こんなにやくの 100 倍の硬さ (引張弾性率 14 MPa) などの優れた物性を示しました。また、このゲルの大きな特徴は、600%の破断歪まで応力が変形の大きさに比例して増大することである。このような大変形まで線形応答を維持する材料は極めてユニークである。

筆者らは、3000 層も積層した高分子二分子膜を一軸配向した状態で PAAm ゲルに導入ことに成功している[7-9]。この軟(PAAm 網目)・硬(二分子膜)積層構造を有するゲルは、亀裂の伝播に対して単独の PAAm ゲルより遥かに高い抵抗を示し、高い靱性を示す。これは、二分子膜構造が力学変形で壊れ、可逆的な犠牲結合として機能していることを示唆している。ゲルの高次構造が優れた創発機能を生み出す。一軸膨潤、数十倍も異なる弾性率の異方性、美しい構造色など、従来のアモルファス構造のゲルには無い機能を持つ。

筆者らはさらに硬い相と柔らかい相からなるメソスケールの相分離構造を有する高分子ゲル[10]、低融点金属が骨格とするマクロな DN ゲル[11]などを創製し、これらの材料も硬い相分離相、金属骨格が先に壊れることによって靱性が大きく増大することを解明している。最近筆者らは「犠牲結合による強硬化原理」をソフト/ハード複合材料にも拡張した。高靱性ゲルやエラストマーをマトリックス相と、硬いガラス繊維や炭素繊維を骨格として複合させ、金属や繊維強化プラスチックなどの既存の高靱性材料を凌駕した超靱性「繊維強化ソフトマテリアル」の創製に成功している[12-14]。

これらの研究は、犠牲結合原理をナノスケールの分子構造からメソスケールやマクロスケール構造に拡張でき、高靱性材料設計の普遍原理として応用できることを示す。

#### 参考文献

- 1) Gong, J. P. *Soft Matter* 6, 2583 (2010).
- 2) Gong, J. P. *Science* 344, 161(2014).
- 3) Sun, T. L., Kurokawa, T., Kuroda, S., Ihsan, A. B. Akasaki, T., Sato, K., Haque, M. A., Nakajima, T., Gong, J. P. *Nature Mater.*, 12, 932 (2013).
- 4) Ihsan, A. B., Sun, T. L., Kurokawa, T., Karobi, S. N., Nakajima, T., Nonoyama, T., Roy, C. K., Luo, F., Gong, J. P. *Macromolecules*, 49, 4245(2016).
- 5) Luo, F., Sun, T. L., Nakajima, T., Kurokawa, T., Zhao, Y., Sato, K., Ihsan, A., B., Li, X. F., Guo, H. L., Gong, J. P. *Adv. Mater.* 27, 2722 (2015).
- 6) Zhang, H. J., Sun, T. L., Zhang, O. K., Nakajima, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Ito, O., Ishitobi, H., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 28, 4884(2016).
- 7) Haque, M. A., Kamita, G., Kurokawa, T., Tsujii, K., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 22, 5110(2010).
- 8) Haque, M. A., Kurokawa, T., Kamita, G., Gong, J. P. *Macromolecules* 44, 8916 (2011).
- 9) Yue, Y. F., Kurokawa, T., Haque, M. A., Nakajima, T., Nonoyama, T., Li, X. F., Kajiwarra, I., Gong, J. P. *Nature Commu.*, 5, 4659 (2014).
- 10) Sato, K., Nakajima, T., Hisamatsu, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 27, 6990(2015).
- 11) Takahashi, R.; Sun, T. L.; Saruwatari, Y.; Kurokawa, T.; King, D. R.; Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 30(16), 1706885 (2018).
- 12) King, D. R.; Sun, T. L.; Huang, Y.; Kurokawa, T.; Crosby, A. J.; Gong, J. P.; *Mater. Horiz.*, 2, 584-591(2015)
- 13) Huang, Y.; King, D. R.; Sun, T. L.; Nonoyama, T.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P.; *Adv. Func. Mater.*, 27, 1605350 (2017)
- 14) Cui, W.; King, D. R.; Huang, Y.; Chen, L.; Sun, T. L.; Guo, Y. Z.; Saruwatari, Y.; Hui, C. Y.; Kurokawa, Y.; Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 32(31), 1907180 (2020)

## 多様なトポロジーを有する $\pi$ 積層型超分子集合体の開発

(千葉大院工) ○矢貝 史樹

Development of  $\pi$ -Stacked Supramolecular Assemblies

with Diverse Topologies (Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Shiki Yagai

For the development of innovative functional organic materials, not only innovative synthetic methodology but also innovative self-assembly strategy to precisely create desired materials is important. In this presentation, as an example of such a strategy, I will introduce the supramolecular polymerization that generates intrinsic curvature, which was successfully developed by our group. This supramolecular polymerization method has enabled the creation of a variety of nanoscale topologies (shapes), which have been shown to exhibit topology-dependent dynamic properties and functions.

*Keywords*: Supramolecular Polymers; Self-Assembly; Topology;  $\pi$ -Conjugated Systems; Nanostructures

超分子ポリマー (supramolecular polymer) は reversible polymer と呼ばれ、超分子に特有の結合の可逆性を反映した高いリサイクル性・環境応答性を有しながらも高分子の性質も併せ持つ魅力的な材料である<sup>[1]</sup>。誕生当初 (1990 年代) の超分子ポリマーは、超分子化学の根幹をなすホストゲストケミストリーの延長線上にあった。すなわち、ホスト分子とゲスト分子を柔軟なアルキル鎖で結ぶと、分子間相互作用によって非共有結合性の高分子鎖が形成される (Figure 1a)。一方、2000 年に入ると、機能性色素や低分子有機半導体等の会合による一次元ナノ構造も超分子ポリマーの範疇に含まれるようになる<sup>[1c]</sup>。これらの分子は $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用を駆動力として主鎖を形成する (Figure 1b)。分子間の $\pi$ - $\pi$ スタッキングだけで溶液中で“ポリマー”と呼べるような長さまで重合させることは困難であるので、水素結合部位を導入して重合を促進する分子設計が用いられる。このような超分子ポリマーを本講演では「 $\pi$ 積層型超分子ポリマー」と呼ぶ。主鎖そのものが $\pi$ 共役系の積層に由来する何らかの機能、例えば励起エネルギー移動や電荷輸送、あるいは発光能を有することが最大の魅力である。また、従来の超分子ポリマーがヒモのように柔らかい構造であるのに対し、より剛直なナノ材料となる。硬さが生まれることで配向制御などが容易になる一方、その高次構造を操ることは困難となる。

著者の研究グループは、水素結合や両親媒性と $\pi$ - $\pi$ スタッキングの協奏/競争による機能性色素の自己集合/自己組織化制御<sup>[2]</sup>ならびに、自己組織化材料の有機薄膜太陽電池<sup>[3]</sup>やメカノ発光材料への応用<sup>[4]</sup>、さらに超階層性キラル超分子集合体の構築<sup>[5]</sup>等の検討を推進してきた。これらの基礎ならびに応用研究を進める中で、準安定集合状態や集合体の核の形成、シーディングによる集合体形成など、現

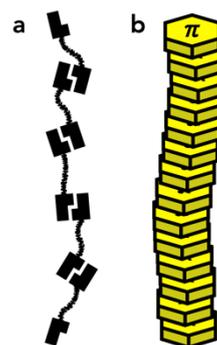


Figure 1

在の超分子ポリマー研究において重要となる概念に接し、学ぶことができた。

中でも重要な発見となったのは、バルビツール酸が水素結合により形成する“ロゼット”であった<sup>[6]</sup>。バルビツール酸を有する $\pi$ 共役分子を用いて有機薄膜太陽電池を開発していたところ、 $\pi$ 共役分子の置換基によって有機溶媒への溶解性が異常に高くなることを発見した。この現象を探っていくことで、バルビツール酸が水素結合により環状6量体（ロゼット）を形成することを見出した。そこで様々なバルビツール酸置換 $\pi$ 共役分子合成し、 $\pi$ スタックが効果的に働く低極性有機溶媒中で集合挙動を観察すると、ロゼットを構造ユニットとして $\pi$ 積層型超分子ポリマーを与えることを見出した。さらに $\pi$ 共役分子の構造を改変していくことで、超分子重合に際して一定の曲率を生み出すことに成功した (Figure 2a)。我々は、この湾曲性を制御することで、 $\pi$ 積層型超分子ポリマーから様々な構造（トポロジー）を作り、さらに湾曲を動的に操ることでトポロジーの動的制御を実現した (Figure 2b)<sup>[7]</sup>。また、超分子ポリマーの核形成を制御することで、トポロジカルな高次組織化（ポリカテナン化）も実現した<sup>[8]</sup>。本講演では、これら異なる研究テーマとの協奏も織り交ぜながら、湾曲する超分子ポリマーの深化と展望について述べたい。

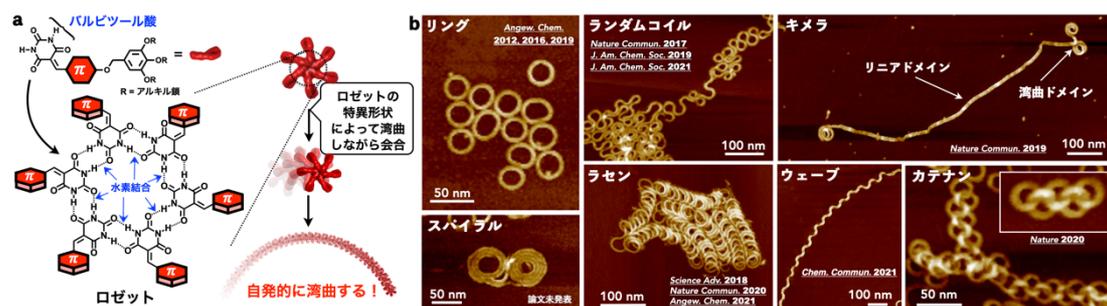


Figure 2

[1] a) CSJ カレントレビュー33 「超分子ポリマー」 (2019); b) E. W. Meijer et al., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687; c) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 814.

[2] 水素結合集合体に関する総説: a) S. Yagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 28

[3] 水素結合性有機薄膜太陽電池色素に関する総説: H. Ouchi, X. Lin, S. Yagai, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1009.

[4] メカノ発光材料に関する論文: a) S. Yagai, S. Okamura, H. Ito et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4013; b) S. Yagai, T. Seki, H. Aonuma, H. Ito et al., *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 234; c) T. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Hirai, T. Kajitani, T. Seki, S. Yagai, *Comms. Chem.* **2018**, *1*, 58.

[5] ハサミ型分子に関する総説: K. Tashiro, T. Saito, H. Arima, N. Suda, B. Vedhanarayanan, S. Yagai, *Chem. Rec.* **2022**, DOI:10.1002/tcr.202100252.

[6] バルビツール酸ロゼットに関する論文: B. Adhikari, X. Lin, M. Yamauchi, H. Ouchi, K. Aratsu, S. Yagai, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9663.

[7] 湾曲超分子ポリマーに関する総説: a) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325; b) S. Datta, S. Takahashi, S. Yagai, *Acc. Mater. Res.* **2022**, DOI: 10.1021/accountsmr.1c00241.

[8] 自己組織化ポリカテナンに関する論文: S. Datta, Y. Kato, S. Higashiharaguchi, K. Aratsu, A. Isobe, T. Saito, D. D. Prabhu, Y. Kitamoto, M. J. Hollamby, A. J. Smith, R. Dalgliesh, N. Mahmoudi, L. Pesce, C. Perego, G. M. Pavan, S. Yagai, *Nature*, **2020**, *583*, 400.

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

## [B201-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshimichi Ohmura, Hidehiro Sakurai

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

---

### [B201-2am-01] Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications

○SANDO SHINSUKE<sup>1</sup> (1. The University of Tokyo, Graduate School of Engineering)

9:00 AM - 9:50 AM

### [B201-2am-02] Studies of stereoselective synthesis of helicenes, and multiple helicenes utilizing transition metal catalysts

○Ken Kamikawa<sup>1</sup> (1. Osaka Prefecture University)

10:00 AM - 10:50 AM

### [B201-2am-03] Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity

○Takeaki Iwamoto<sup>1</sup> (1. Tohoku University)

10:50 AM - 11:40 AM

## 生態応用を志向した核偏極 NMR 分子プローブの開拓

(東大院工<sup>1</sup>) 山東信介<sup>1</sup>

Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Shinsuke Sando<sup>1</sup>

Techniques for measuring the dynamic behavior of molecules in living organisms, i.e., metabolism, are important for understanding the essence of life as molecules, and for elucidating the causes and results of diseases induced by the aberrant activities. We have been working on the development of molecular probes using nuclear magnetic resonance (NMR) as a measurement modality, and especially on the development of hyperpolarized NMR molecular probes that achieve dramatically higher sensitivity.

On the other hand, hyperpolarized NMR molecular probes have the problem of "polarization relaxation". Hyperpolarized state quickly decays back to the thermal equilibrium state under the physiological conditions. Our research group has been addressing this problem from the viewpoint of molecular design. Specifically, we have revealed the correlation between molecular structure and nuclear spin relaxation, attempted to design molecular structures that are less prone to polarization relaxation, and proposed various <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N long-lived hyperpolarized molecular scaffold<sup>1)</sup>. In addition, we have succeeded in developing several hyperpolarized molecular probes. In this talk, I would like to present our efforts toward the realization of hyperpolarized NMR molecular probes as well as the future prospects.

*Keywords* : NMR; Molecular Probe; Imaging; Hyperpolarization

生体における分子の動的な挙動(=代謝)を計測する技術は、分子から構成される生命の本質の理解、並びにその異常が引き起こす疾病の原因や結果を解明する上で重要である。我々は、生体における分子計測を目指し、核磁気共鳴(NMR)を計測モデルリティーとする NMR 分子プローブの開拓、特に劇的な高感度化を実現する核偏極 NMR 分子プローブの開拓に取り組んできた。

一方、核偏極 NMR 分子プローブには、偏極緩和という問題点があった。偏極状態の分子プローブは生理条件下において速やかに緩和し、熱平衡状態に戻ってしまう。演者らの研究グループでは、分子デザインの観点から、本問題に取り組んできた。具体的には、分子構造と核スピン緩和の相関を明確にし、偏極緩和が起こりにくい分子構造の探索に挑戦し、様々な <sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 長寿命核偏極分子骨格の提案を実現した<sup>1)</sup>。さらに、生体応用可能な核偏極分子プローブの開拓にも成功している。本講演では、核偏極 NMR 分子プローブの実現に向けた試行錯誤とともに、今後の展望についてもお話ししたい。

1) [Review] Design of Nuclear Magnetic Resonance Molecular Probes for Hyperpolarized Bioimaging. Y. Kondo, H. Nonaka, Y. Takakusagi, S. Sando, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2.

日本化学会学術賞を受賞するにあたり、お世話になった先生、共同研究者、本研究を精力的に実施してくれた研究室スタッフ、メンバーに心より感謝します。

## 遷移金属触媒を活用したヘリセン、および多重ヘリセンの立体選択的合成に関する研究

(阪府大院理) 神川 憲

Studies on Stereoselective Synthesis of Helicene and Multiple Helicene Utilizing Transition Metal Catalyst (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) Ken Kamikawa

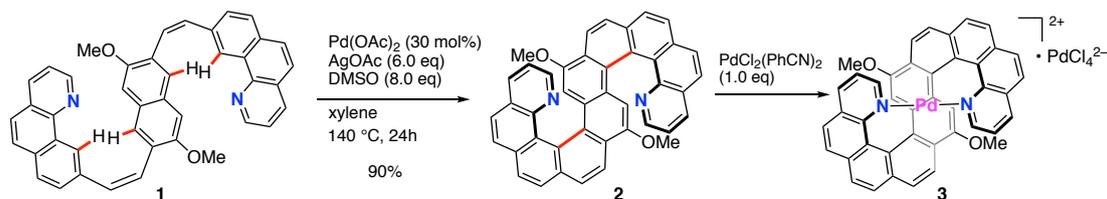
Curved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as helicenes, have attracted much attention from the viewpoints of structural and synthetic chemistry due to their unique electronic and optical properties derived from their non-planar  $\pi$ -conjugated structures and their molecular skeletons with inherent helical chirality. We have achieved stereoselective syntheses of helicenes and multiple helicenes with novel helical molecular frameworks from synthetic approaches, and have clarified their unique structures. Specifically, the following topics will be discussed: (1) Development of efficient synthesis of helicenes by transition metal-catalyzed C-H bond activation reaction, (2) Stereoselective synthesis of grossly curved multiple helicenes, and (3) Catalytic enantioselective synthesis of triple helicenes by Pd-catalyzed [2+2+2] cross-cyclization trimerization.

**Keywords** : Helicene; Multiple Helicene; Stereoselective Synthesis; Aryne

近年、非平面  $\pi$  共役分子の開発に興味が集まっている。本来、平面構造を好む  $\pi$  共役分子に立体障害のような外的構造要因を導入することによってユニークな構造を有する非平面  $\pi$  共役分子が次々と開発されている。その代表的な例としてヘリセンが挙げられる。らせん不斉を内在するヘリセン類は、その立体選択的合成を含め、いかにねじれた構造を制御し構築するかという点においても興味をもたれており、世界中で活発に研究が行われている。

我々は、ヘリセンの合成法として、遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化を活用し、酸化型反応においてしばしば問題となる狙った位置での炭素-炭素結合生成を可能とする合成法を先駆けて確立した。さらに、ハロゲン活性基の導入を必要としない脱水素型 C-H 結合活性化反応は、基質合成が簡便な光環化反応や Scholl 反応に匹敵する最も理想的な方法論であるが、ヘリセン合成に応用した例はなかった。そこで、ベンゾキノリンを配向基として分子設計された基質 **1** に対して分子内でダブル脱水素型 C-H 結合活性化反応を行うことにより、S 字型ジアザ[10]ヘリセン **2** を高収率、かつ高立体選択的に合成することに成功した (Scheme 1)。<sup>1</sup>

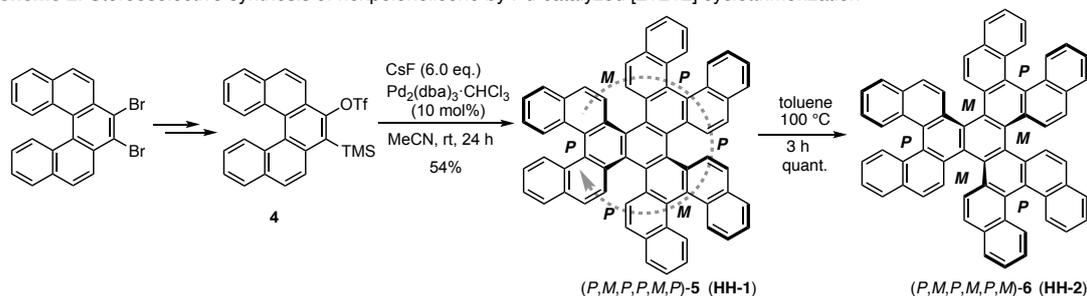
**Scheme 1.** Synthesis of S-shaped diaza[10]helicene by double dehydrogenative C-H coupling reactions



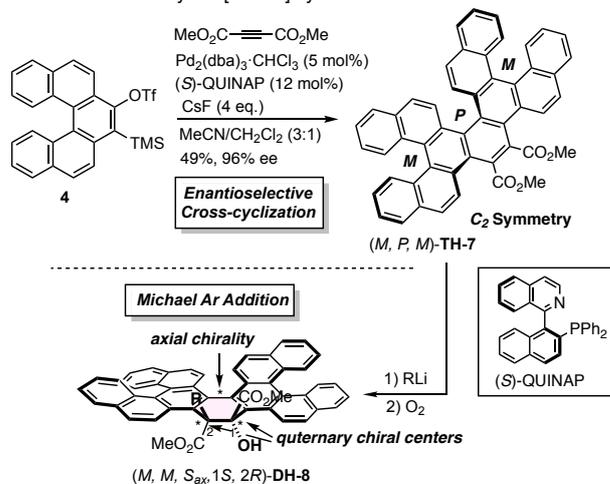
すでに2つの [5]ヘリセン構造を有するダブルヘリセンの合成に成功しており、その

大きくねじれた構造、および物性を明らかにしてきた。さらにこれに加えて、6,7-ジブロモ[5]ヘリセンから誘導したアライン前駆体 **4** (以下、ヘリセニルアライン) を Pd 触媒存在下、[2+2+2]環化付加反応を行うことにより、6つの[5]ヘリセン構造を内在する六重ヘリセン **5** の合成に成功した (Scheme 2)。<sup>2</sup>この六重ヘリセンは鏡像異性体を除いて、10種類のジアステレオマーの生成が考えられるが、興味深いことに1種類の立体異性体(*P,M,P,P,M,P*)-**5** (HH-1) を選択的に得ることに成功した。また、HH-1 をトルエン中で加熱することにより、定量的に最も熱力学的に安定な(*P,M,P,M,P,P*)-**6** (HH-2) へと異性化することも明らかにした。

Scheme 2. Stereoselective synthesis of hexpolehelicene by Pd-catalyzed [2+2+2] cyclootrimerization



Scheme 3. Catalytic Enantioselective synthesis of triple helicene by Pd-catalyzed [2+2+2] cyclootrimerization



さらに、**4** とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの Pd 触媒を用いた不斉交差 [2+2+2] 環化三量化反応による三重ヘリセンの触媒的不斉合成を検討した。その結果、(*S*)-QUINAP を用いたときに収率 49%、96% ee で三重ヘリセン(**TH-7**)を光学活性体として得ることに成功した (Scheme 3)。<sup>3</sup>

さらに、得られた三重ヘリセンのエステル基を第三級アルコールに変換し、キラルジオールとするためにメチルグリニヤール試薬の付加を検討したところ、メチル基が芳香環上

の炭素にマイケル付加し、続いて酸素分子が求電子的に捕捉されることにより、軸不斉と連続する二つの第四級炭素不斉を有するダブルヘリセン (**DH-8**) が得られた。<sup>4</sup>

- (1) Kawashima, T.; Matsumoto, Y.; Sato, T.; Yamada, Y. M. A.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13170.
- (2) Hosokawa, T.; Takahashi, Y.; Matsushima, T.; Watanabe, S.; Kikkawa, S.; Azumaya, I.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512.
- (3) Yubuta, A.; Hosokawa, T.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *141*, 10025.
- (4) Yubuta, A.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6600.

## 安定性と反応性をもつ単離可能な低配位ケイ素化合物

(東北大院理) ○岩本 武明

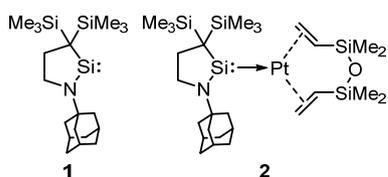
Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Takeaki Iwamoto

Low-coordinate silicon compounds such as multiply bonded compounds and divalent compounds are major reactive species of silicon. As these compounds generally tend to undergo auto-oligomerization, protecting groups are required for the synthesis of the low-coordinate silicon compounds as isolable/persistent compounds. We have synthesized various low-coordinate silicon compounds balancing thermal stability and reactivity. In this presentation, I would like to share our recent results on these fascinating silicon species.

*Keywords : Silicon; Stabilization; Unsaturated Compounds*

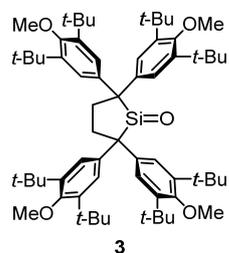
ケイ素の多重結合化合物や二価化合物はケイ素の主要な活性化学種である。これらは自発的に多量化するため、安定化合物として合成するには保護基が必要である。そのため、これらの化学種の構造や反応性の多様性は制限されている。私たちは、電子的摂動の小さいアルキル基を基軸に保護基の立体保護と電子供与を調整することで、安定性と反応性をもつ単離可能な新規低配位ケイ素化合物を創出し、分子変換試剤や金属配位子としての可能性も追究した。本講演では、最近の成果を紹介する。

二価ケイ素化合物（シリレン）は2つの置換基と孤立電子対と空軌道を持つ一重項カルベンに相当するケイ素化合物である。シリレンはNヘテロ環状カルベン（NHC）と同様に、電子供与基を複数ケイ素上に導入すると電子的に安定化された化合物になるが、シリレンに特徴的な求電子性は失われてしまう。私たちはアルキル基とアミノ基が1つずつ導入された環状アルキルアミノシリレン（CAASi）**1**を合成し、**1**が、150°Cで48時間全く分解しない高い熱的安定性を持つ一方で、電子供与基を持たない環状ジアルキルシリレンに匹敵する高い反応性を示し、シリレンに特徴的な電子状態を保持していることを明らかにした。シリレン**1**はベンジル位やアリル位のC-H結合に挿入する反応や、環状アルケンのアリル位、ホモアリル位、ベンジル位、ホモベンジル位の水素を脱離させて芳香族化させる反応を示した。これは従来のシリレンでは見られない分子間のC-H結合活性化反応であり、熱的に安定でシリレンに特徴的な電子状態の持つ**1**を用いることで見出すことのできた反応性である。また、**1**を配位子に持つ新規白金錯体**2**を合成し、触媒量の**2**を用いることで末端アルケンのヒドロシリル化が進行することを見出した。この反応はNHCが配位した類似の白金錯体を用いた場合よりも収率よく進行した。**2**を用いることで官能基を持つ末端アルケンのヒドロシリル化も可能あり、**1**が優れた配位子になることを見出した。



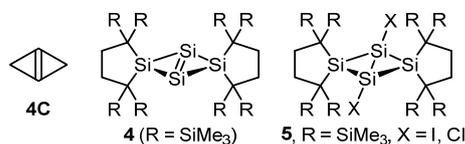
Si=O 二重結合をもつ化合物は、カルボニル化合物のケイ素類縁体として100年以上前から追究されてきた化合物である。Si=O 二重結合は大きな分極と弱いパイ結合

を持つため、Si=O 二重結合化合物は容易に多量しやすく、安定化合物として知られているのは、その多量体であるシリコーン、および Lewis 酸・塩基の配位や電子供与基の導入により Si=O 結合の分極が抑制されたものであった。私たちはそのような配



位や電子供与基を持たないケトンのケイ素類縁体 **3** を合成単離することに世界で初めて成功した。**3** は結晶中及び溶液中室温で安定であるが、ヒドロシリル化や[2+2]環化反応など様々な二分子反応を示すことを明らかにした。またトリアリールボランの B-C 結合が切断される反応や、エーテルの C-O 結合とベータ位の C-H 結合が切断される反応など、従来の単離可能な Si=O 結合化合物では見られなかった反応を見出した。

橋頭位に二重結合をもつ最小の二環式アルケンであるビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **4C** は安定に合成された例のない有機分子である。私たちはそのケイ素類縁体 **4** を安定化合物として合成し、この化合物が  $\pi$  結合と反転した立体配置の  $\sigma$  結合からなる二重結合を持つことを明らかにした。反転した立体配置の  $\sigma$  結合とは[1.1.1]プロペランの橋頭位間にみられるような、結合の出る向きが通常と逆の結合のことを指す。また **4** の橋頭位ケイ素上をハロゲン化することで、平面のケイ素骨格を持つビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体 **5** に誘導できることを見出した。一般にビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体は折れ曲がったケイ素骨格を持つが、**5** は架橋ケイ素原子上の嵩高いアルキル置換基同士の反発により、ケイ素骨格が平面に固定されている。**5** の



橋頭位ケイ素間結合は  $\pi$  型の単結合であり、通常の  $\sigma$ (Si-Si) 結合よりも 10%ほど伸長し、可視領域に吸収帯を示すなど、従来の Si-Si 単結合にはない特徴を備えていた。

本発表の内容は以下に示した文献に記載された多くの共同研究者とともに行われたものである。ここで共同研究者に心から感謝申し上げる。

1. T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554.
2. T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071.
3. T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 886.
4. T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4371.
5. M. Fujinami, J. Seino, T. Nukazawa, S. Ishida, T. Iwamoto, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 961.
6. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 9295.
7. T. Nukazawa, T. Kosai, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 10874.
8. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9425.
9. T. Koike, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2020**, *39*, 4149.
10. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 9920.
11. S. Abe, T. Kosai, T. Iimura, T. Iwamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2651.
12. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 724.
13. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 16728.
14. H. Kisu, T. Kosai, T. Iwamoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 293.
15. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 1413.
16. T. Koike, T. Iwamoto, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2219.
17. T. Koike, T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 14332.
18. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9692.
19. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2021**, *40*, 3511.