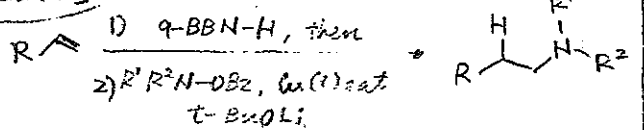


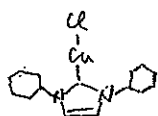
Synthesis of Tertiary Amines from Terminal Alkenes: Copper-Catalyzed Amination of Alkyl Boranes

① anti-Markovnikov 型の EtOBz 1.5 equiv 第3級アミンを合成する方法

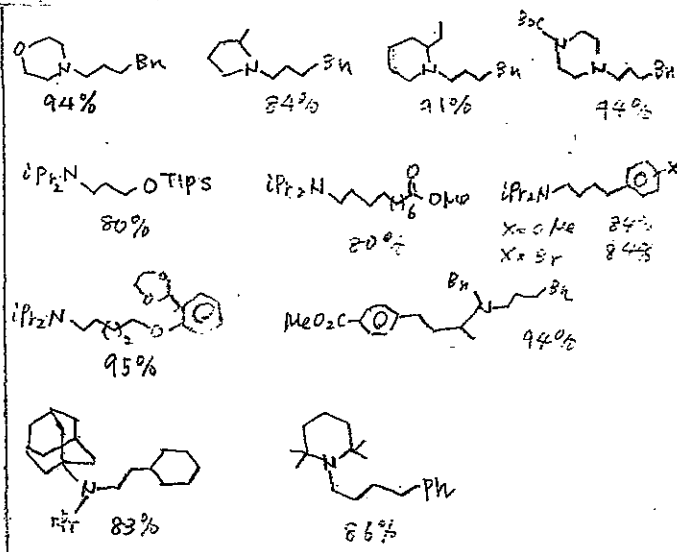
Conditions



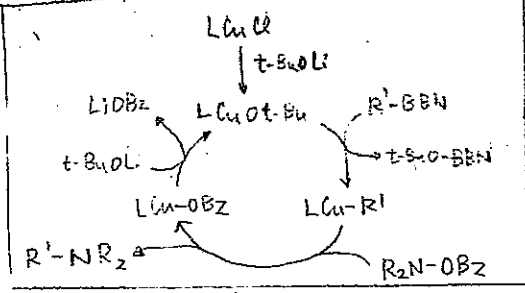
- 1) q-BBN, 1,4-dioxane, 60°C 12h
 - 2) R₂N-OBz, t-BuOLi
- ICy CuCl (5 mol%), toluene, 60°C, <8h



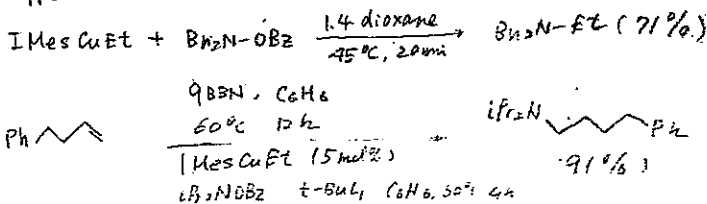
Scope



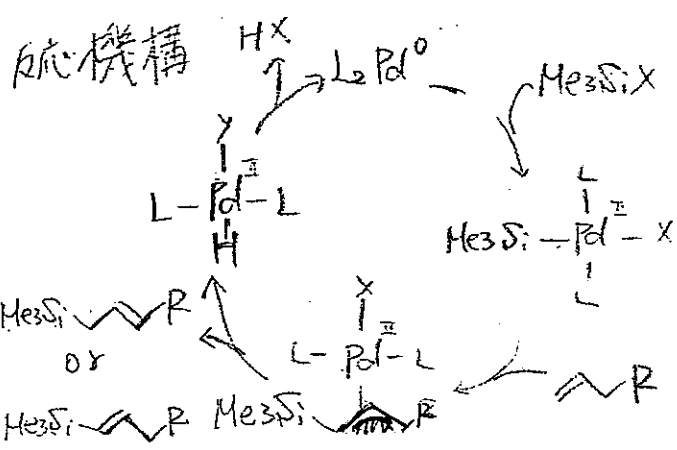
Mechanism



Support



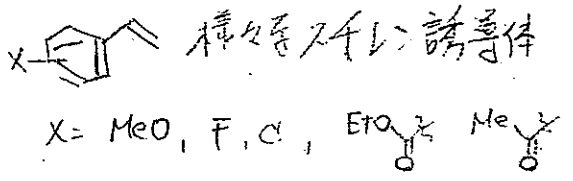
Preparation of Allyl and Vinyl Silanes by the Palladium-Catalyzed Silylation of Terminal Olefins: A Silyl-Heck Reaction



配位子効果
 5 mol% [(COD)Pd(CH₂TMS)₂]
 10 mol% Ligand.
 1.5 eq TMSI
 2.5 eq Et₃N, toluene
 80°C, 42h

- Ligand:
- Et₃P, 6%
 - Ph₃P, 4%
 - dppf, 0%
 - iBu₃P, 1%
 - Cy₃P, 4%
 - tBuPPh₂, 98%

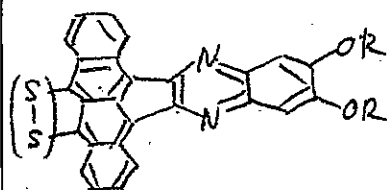
π-allyl 合成



X: π-allyl のときは収率が下, π-allyl 向上
 π-allyl はため

立体的に高い電子供与性, かつ, 可変性のある配位子がよい (←TMS基のπ-allyl 合成)
 π-allyl 合成
 π-allyl 位置からある基でπ-allyl 生成
 溶媒は PhCF₃ がよい (π-allyl 少量生成)
 Me(CH₂)₆TMS, Ph-CH=CH-TMS, Ph-CH=CH-TMS
 60% E/Z=83:13, 57% 75:5, 98% allyl:vinyl

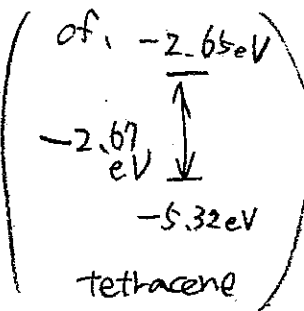
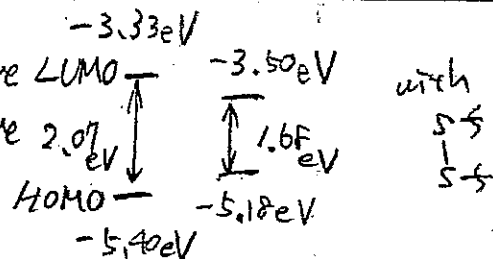
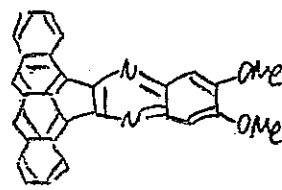
ベンゾピラジン縮環テトラセン誘導体の創製とデバイス特性



R = Me, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, i-Pr

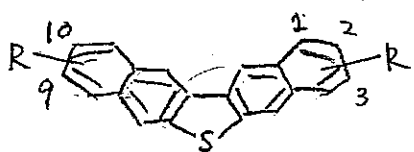
溶解度・dipole moment を右に
せて, 分子配向を制御

高移動度を目指した。



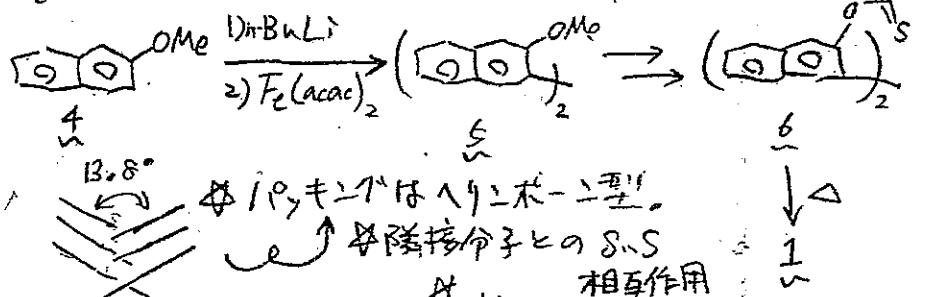
with 55
55
π-π* = 2.78 Å
single crystal
OFET
μ_n = 3.8 × 10⁻² cm²/V·s

高移動度を有する新規含チオフェンV字型縮環パイ共役系分子の創製



- 1 R = H
- 2 R = 2,10-C₆H₂
- 3 R = 3,9-C₁₀H₂

Synthesis of 1



μ_n 相互作用
↑
π, π* は π-π* 型
↑
隣接分子との S...S

V字型チオフェン系分子

大きな分子軌道重なり
小さな再配向エネルギー → 高移動度 (μ) の実現?

1	0.7 cm ² /V·s
2	0.3 "
3	2.9 "

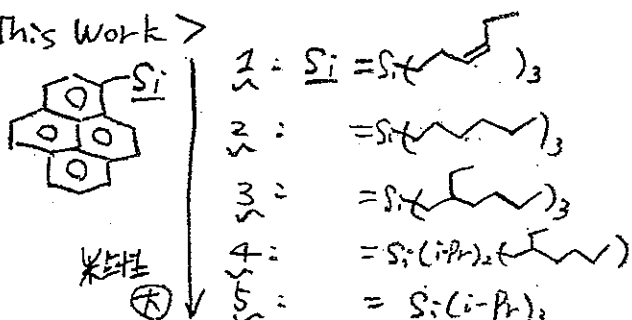
発光性液体としてのトリアルキルシリル置換ピレンの合成

液体のπ共役系発光分子の開発

通常のπ共役分子は, 固体や液晶

液体の機能性π共役分子は希少。

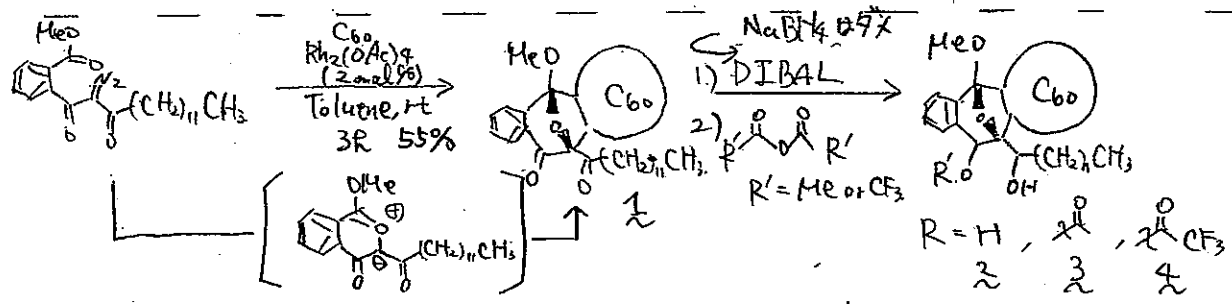
< This Work >



λ_{em} (nm, neat), φ_f

1	477 (0.30)	excimer 発光 cf. in C ₆ H
2	477 (0.63)	
3	460 (0.53)	
4	456 (0.70)	388 (0.63) @77K 407 (0.72)
5	397 (0.53)	

講演番号: 1J3-30, (信州大工) 深沢秀士・伊藤謙之介・菅博幸
 新規 C₆₀ および 単層カーボンナノチューブ縮環β-oxabicyclo [3.2.1] octane-2-one の合成と物性
 および電子受容能

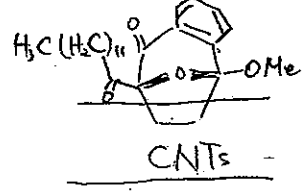


solubility
 有機化合物
 10 mg/mL 程度
 300°C 程度
 温度で分解

LUMO (vs Fe/Fe⁺)

Compound	E _{1/2} ^{red} [eV]	LUMO
1	-0.99	-3.81
2	-1.12	-3.65
3	-1.09	-3.71
4	-1.06	-3.74
PCBM	-1.00	-3.80

+14π-7π = 適用

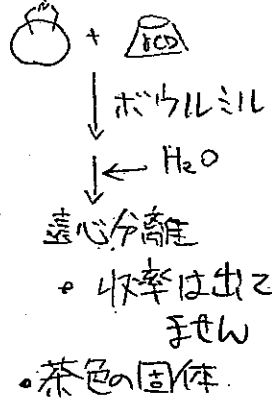


reaction conditions
 Rh₂(OAc)₄, DMF, reflux
 3 days
 IR 1717, 1646 cm⁻¹
 10-7 確認

solubility
 CH₂Cl₂: 0.79 mg/mL
 THF: 0.97 mg/mL
 MeOH: 0.80 mg/mL

講演番号: 1M2-50, 2PA-195, (奈良先端大学院物質) 池田篤志・秋元元英・片尾昇平・菊池純一
 7π-レン誘導体-シクロテキストリン=2錯体の擬ロタキサン構造
 シクロテキストリンによる7π-レンニ付加体の位置選択的付着

1M2-50
 合成法



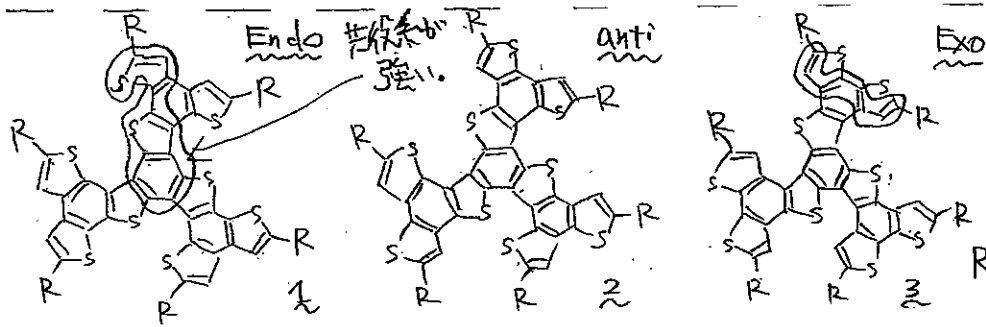
MASS: MALDI-TOF
 - ホシテキストリン = Fe-D
 - ZT1, 7π は
 2,5-シクロテキストリン
 • BCNMR は測定したか
 ちゃんとしたのかな
 • UV-vis は C₆₀ との比較
 ⇒ 意味不明
 C₆₀ よりも Abs は大きくなる
 ε が異なるので あたり前

X線
 Cu, -150°C で測定
 この部分で
 水素結合
 ↓
 固体状態の構造
 • 溶液中の水素結合は
 見えない
 • 比較すると
 水素結合は長波長シフト

2PA-195
 合成法は 1M2-50 と同様
 収率はなし
 • Prato 反応で trans-1, 2, 3 を
 合成

 位置の固定は JACS 2004, 126, 117
 trans-3 は CD が分かるので
 単離不可
 遠心分離により trans 2のみを
 単離

講演番号 4M4-11, (東大院工, 阪大院工) 首ツ一, 櫻井庸明, 佐伯昭紀, 関修平, 相田卓三
 有機半導体液晶を発現する巨大ディスク状完全縮環オリゴチオフェン



UV-vis (nm) 320-380
 HOMO (eV) -5.02

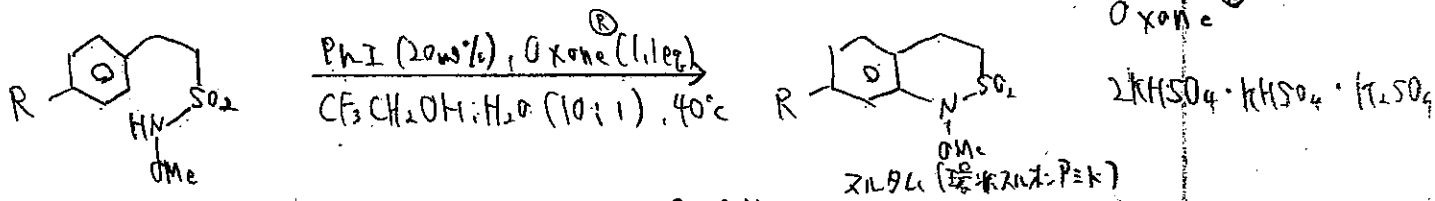
single cells
 1 = PCBM (1:6)
 PCE = 0.15%
 PCBM のみ: 0.004%

Endo 体のみで液晶性
 発現
 -33°C ~ 76°C で
 Col hex
 a = 33.7 Å
 c = 3.64 Å
 R = p-C₆H₄S
 b は規則性が
 欠かれない
 π-π 相互作用が
 同じキオリ

S-S の interactions
 仕方が液晶発現の key point

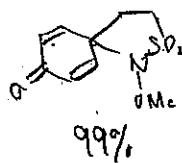
D2 - 早川 純平

DK5-45 材料にを用いた N-tert-butyl-2-piperidinecarboxamide 類の N-alkylation による触媒化反応 (千葉大院理) ○ 菊井 浩輝・森山 克彦・東郷 秀雄



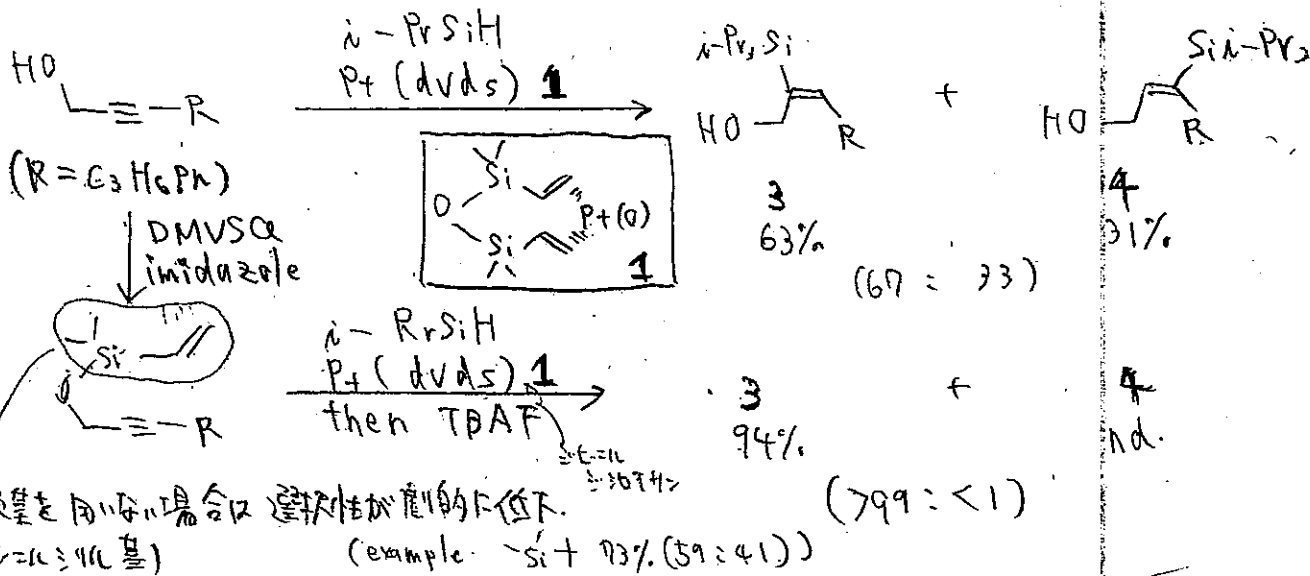
R	time (h)	yield
R = H	6	88
R = Cl	9	38
R = Me	5	45
R = OMe	15	15
R = OMe	5	0 *

* R = OMe

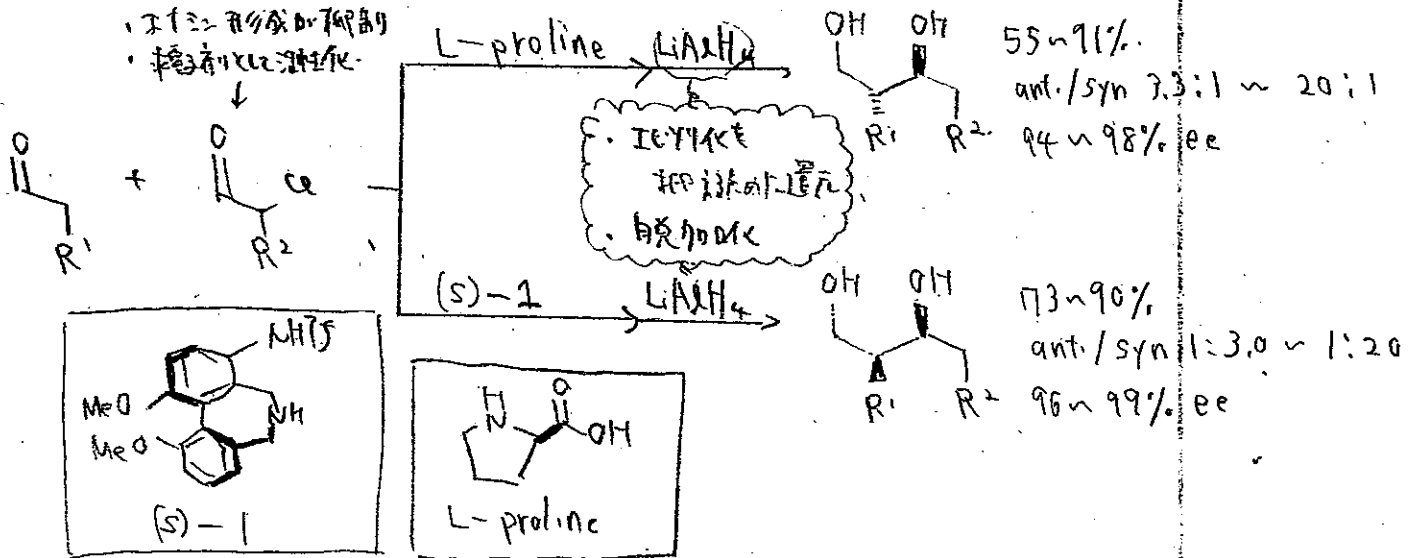


• 以前に PhI(OAc)₂ を用いた同様の反応を報告している。
 • 反応機構の詳細は不明である。
 或 N-alkylation 反応後に N-alkylation の促進 (Catalytic) の攻撃を受ける。

DK5-30 エニルシリル基を酒已向基として活用した Pt 触媒の位置選択的ヒドロシリル化反応 (九大院総理工・九大実尊研) ○ 河崎 悠也・石川 洋平・井川 和宣・菅原 克彦

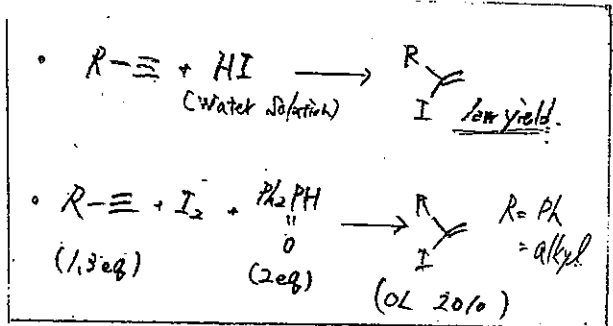


AK7-07 α-プロリン示性基を利用した 脂質家族ピロリン酸間の不斉交差ピロリン酸の開発 (京大院理) ○ 松本 尚史・加納 太一・丸岡 啓二

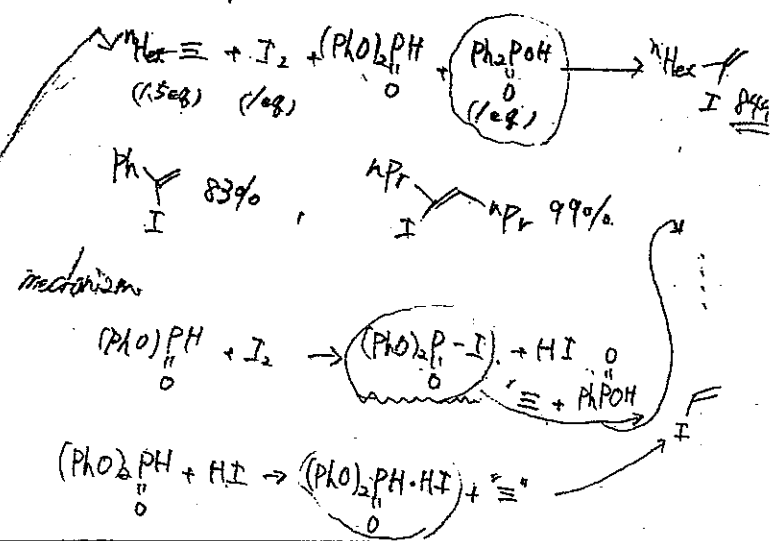
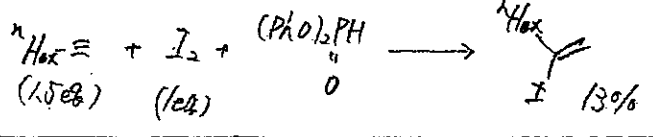


11K-48. Regioselective Synthesis of α -Substituted Vinyl Iodides Using Iodine-Phosphorous Acid Mixed System (阪府大院工) Ogawa, Akiyo

Previous Work

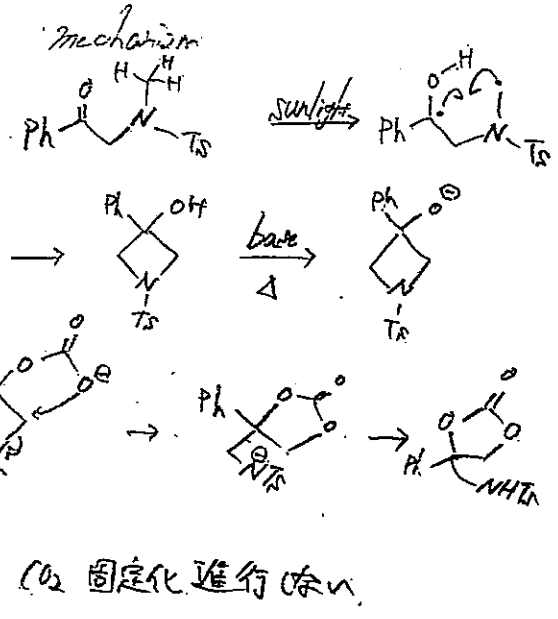
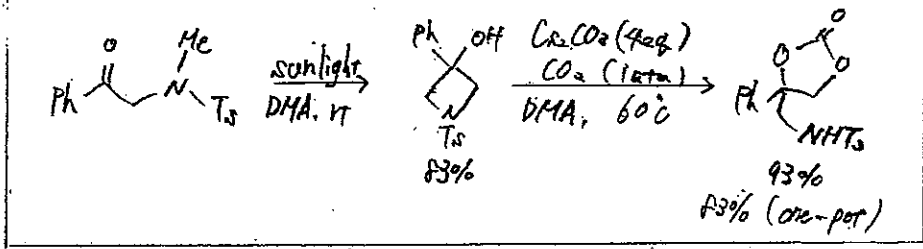


Present Work

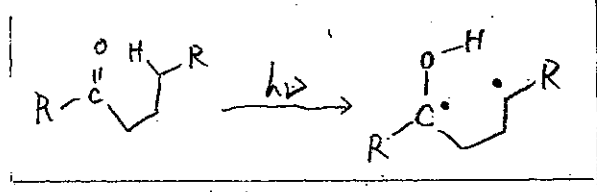


J3-07. Incorporation of Carbon Dioxide into α -(Methylsilylamino)acetophenones Driven by Sunlight (京大院工) Miyakami, Masahiro

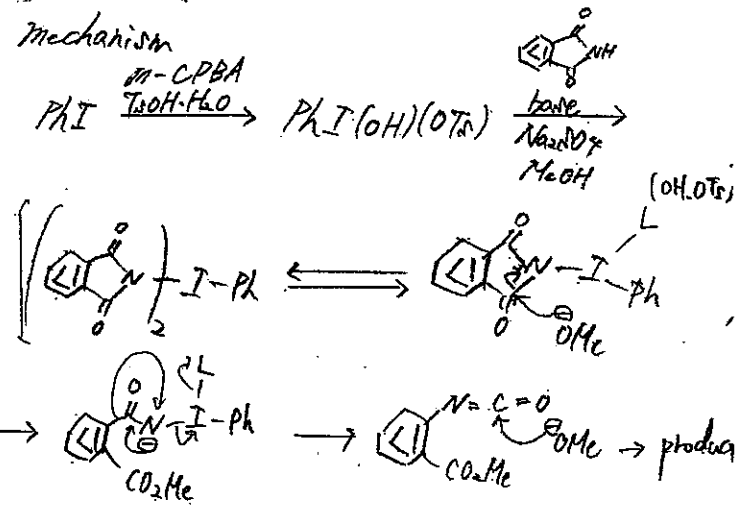
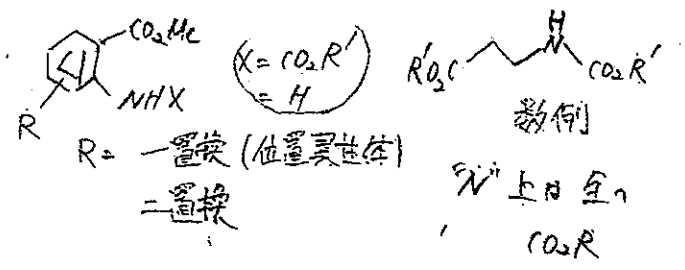
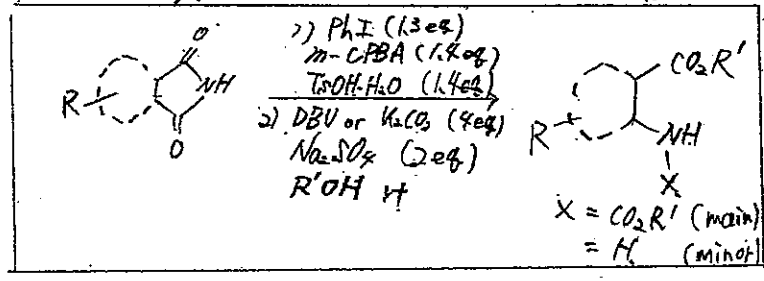
This Work



Nomish Reaction

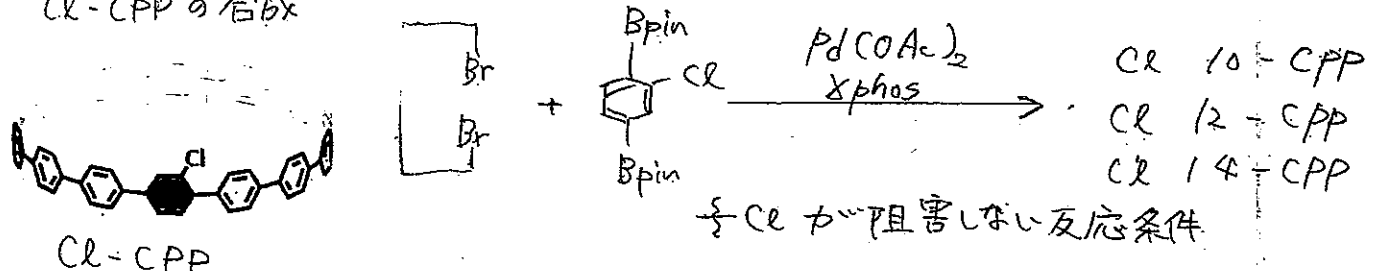


K5-50. Hofmann-type Rearrangement of Cyclic Imides by Generation of Imide-type Hypervalent Iodine (千葉大院理) Togo, Hideo.

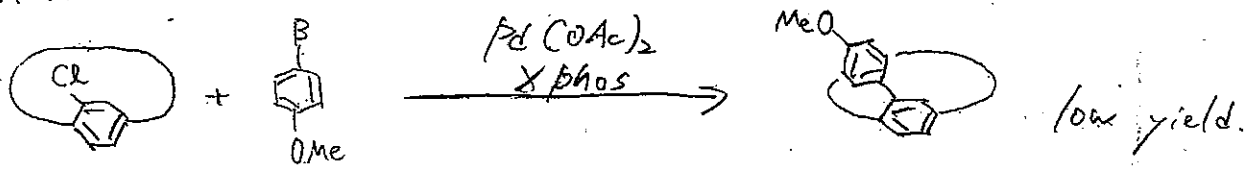


1/m 1-42 官能化シクロパラフェニレンの合成 (名大院理) 松浦沙奈枝, 瀬川泰和, 伊丹健

Cl-CPPの合成



Akylation



1/m 2-53 シクロパラフェニレンによるサイズ選択的なC70包接錯体の形成 (京大化研・広大院理・CREST-JST) 梅田佳孝, 岩本貴寛, 灰野岳晴, 山子茂

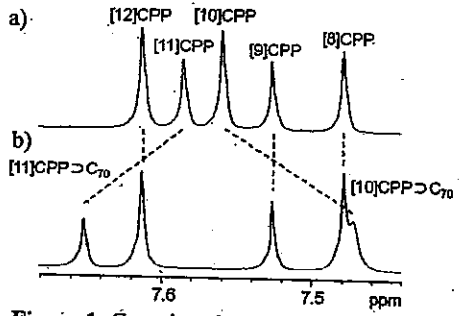
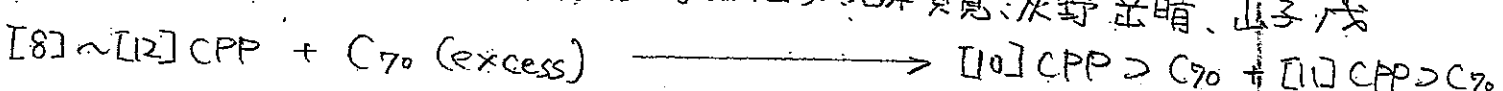


Figure 1. Complexation of CPPs and C70 by ¹H NMR in CDCl₃.

[10] および [11]CPP が選択的に C70 と相互作用
 結合定数: [10]CPP > C70 $8.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$
 [11]CPP > C70 $1.48 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$

DFT 計算から錯体の構造を推定
 [10]CPP は C70 の短径方向と相互作用
 [11]CPP は長径方向と相互作用していることが最安定
 - C70 の場合、以下の二つが知られている。

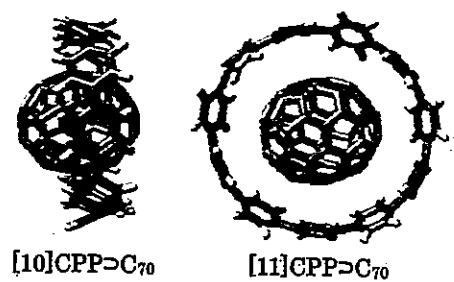
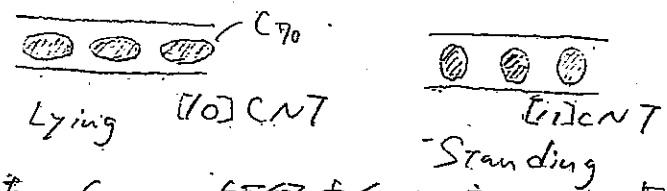


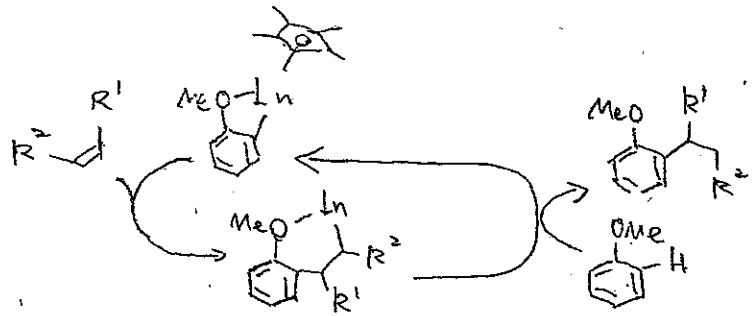
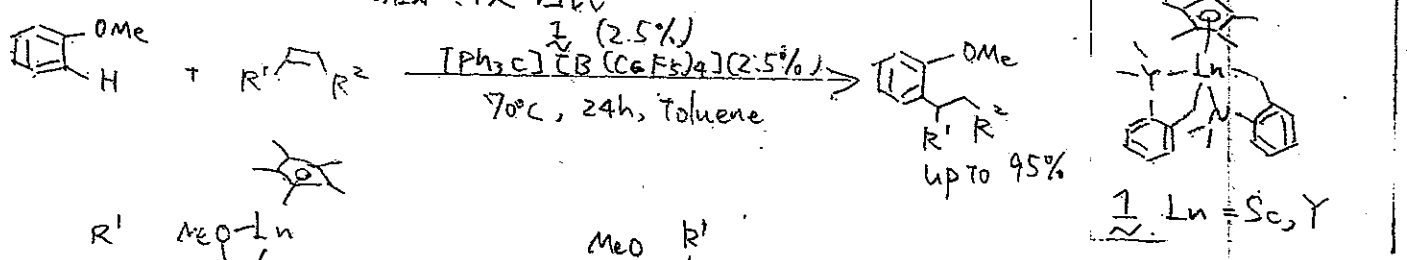
Figure 2. Optimize structures of CPP > C70 by DFT calculation.



また、C70 の短径方向は遮る。長径方向は反応への効果を示ることが知られており、NMR の結果は、推定構造を支持している。

2L1-54 希土類触媒による α - γ -H 類の位置選択的アキル化反応

(理研) 小山田重蔵, 侯召民

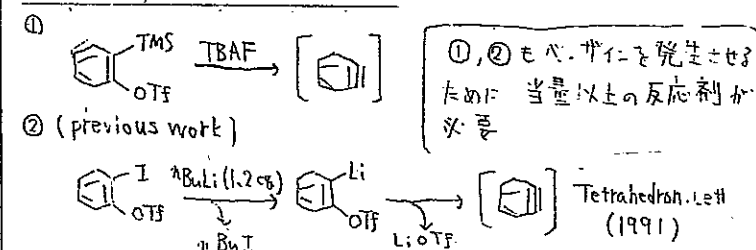


$\text{Ln} + [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ でチチル錯体を形成し、オレフィンに反応。
 希土類の強い酸素親和力が鍵。

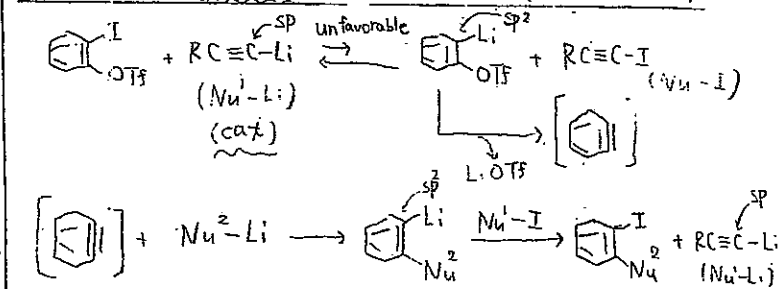
Catalytic Generation of Arynes and Trapping by Nucleophilic Addition and Iodination

benzyne
非常に反応性が高く、合成化学的に有用な中間体
• D-A反応のようなハリ環状反応
• 求核種も反応し、NやCユニットも導入できる

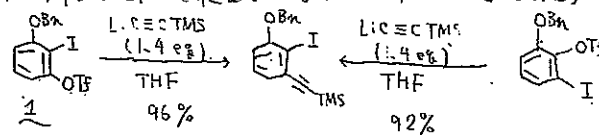
ベンザインを発生させる方法の例



This work (触媒的にベンザインを発生させ、求核種を導入)



ベンザイン中間体を経由しているか? ($Nu^1, Nu^2 = -C\equiv TMS$)



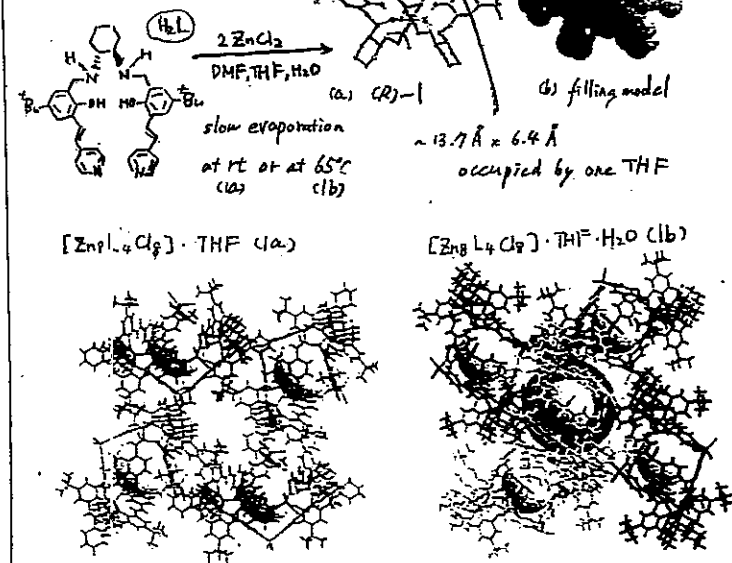
ベンザインの触媒的発生 (Reactivity: $Nu^1 > Nu^2$)
 Nu^1 : 強い求核性をもつヨウ素を攻撃する。
 Nu^2 : ベンザインと反応するS_N1の求核性があがる

Entry	X	Y (mol%)	T (°C)	t (h)	Yield (%)
1	Cl	0	-78 → -20	3	90
2	Br	10	-78 → 0	3	97
3	I	10	-30 → 0	1.5	91
4	C≡C-CO ₂ tBu	30	-78 → -60	19	82
5	C=C-CO ₂ tBu	0	-78 → -60	19	0
6	<chem>Ar-C6H3(OTf)-Li</chem>	10	-78 → -60	15h	97

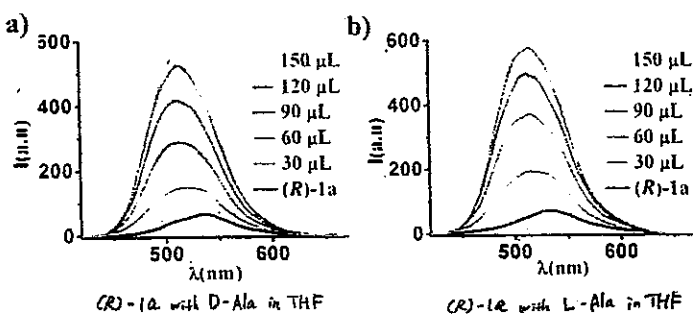
* この生成物にも -C≡C-TMS ユニットの確認はなされた。

A Chiral Quadruple-Stranded Helicate Cage for Enantioselective Recognition and Separation

内側に使用可能な空間
を持つらせん状 cage
というものは極めてあり、
optically pure なものは
報告されていない。



モル旋光度
 $[\alpha]_D^{25} (R)-1a = 674.9 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$
 $[\alpha]_D^{25} (R)-1b = 31208.7 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$
45倍以上 (4>分の10倍以上)



(R)-1a の 空孔量子収率 5.60% ($\lambda = 534 \text{ nm}$)
→ $\lambda = 250 \text{ nm}$ 以下の量子収率 29.1% ($\lambda = 515 \text{ nm}$)

Benesi-Hildebrand plot F)

会合定数 $K_{M(R-L)} = 12363 \text{ M}^{-1}$, $K_{M(R-D)} = 3352 \text{ M}^{-1}$

$K_{M(R-L)} / K_{M(R-D)} = 3.69$ 対 $K_{M(S-D)} / K_{M(S-L)} = 3.57$

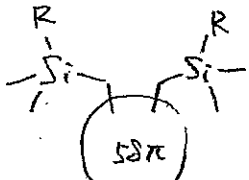
選択的吸着の実験 (R)-1a, (R)-1b と DL

1a	20.1% ee	1b	10.1%
1b	37.5% ee	2回目	31.0% ee
		3回目	32.5% ee

他に3種類の化合物で ee が出ている。

講演番号: 1SA-10 特別企画講演 (東大院理) 松尾 豊
 新規フラーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池.

◎ bis (silylmethyl) [60] fullerene (SIMEF)

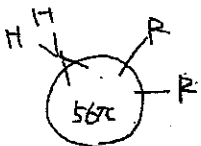


・ LUMO ... 約 -3.7eV
 \downarrow
 PCBM (-3.8eV) より高い。
 ・ 150°C に結晶化 温度

・ 結晶中の 110° キンク構造
 ... フラーレン部位とシリルメチル基部位
 がそれぞれ集合したカラム状構造
 \rightarrow PCBM より高い電子移動度

PCE ... 5.2% (トフー テトラベンゾ[1,2,3-b]ピリリン)

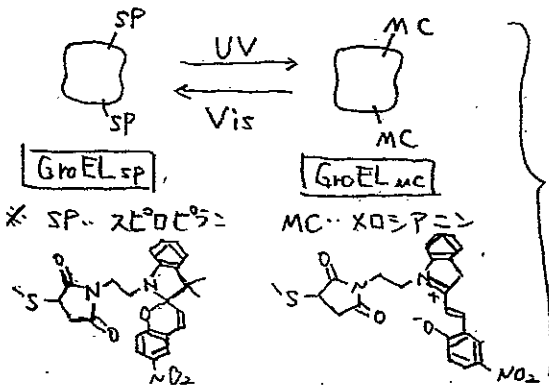
◎ ジヒドロメタ/フラーレン誘導体



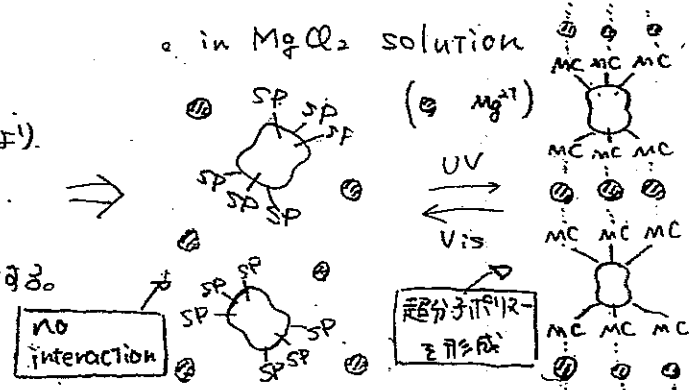
・ 共役系をくずすことで LUMO が上昇 (約 -3.5eV) } 高い PCE に
 ・ 小さい付加基 (CH_2) のため 110° キンクを阻害しない } なる!!

講演番号: 1M2-49 (東大院工) 千代 敏弘・ BISWAS Shuvendu 相田 卓三
 分子シャペロンの重合反応の光制御

分子シャペロン ... 他のタンパク質分子が正しい折りたたみをして機能を獲得するのを
 助けるタンパク質の総称。



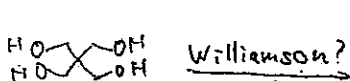
紫外光と可視光により、
 非可逆性の SP から、
 可逆的に異性化する。



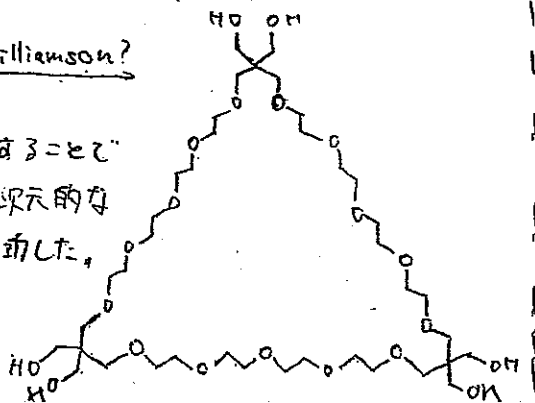
講演番号: 1M2-46B (東北大学医研・東大院工) 村岡 貴博・ 安達 皓太・ 宇井 美穂子
 構造化 PEG 分子の合成とその性質 河崎 俊一・ 杉原 豪人・ 白川 昌宏・ 金原 敬

ポリエチレングリコール (PEG) $(\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-)}$

市販のものでも分子量に幅がある。



・ 三角形型にすることで
 PEG 分子の二次元的な
 構造化に成功した。



・ 三角形 PEG 分子の性質

可逆 (常温では、折りたたまれた gauche 体 (高極性)
 加熱すると、左図のような anti 体 (極性低い))

1. タンパク質操作への応用
 Lysozyme 水溶液 $\xrightarrow{\text{Heat}}$ 凝集し沈殿が発生 (一度と戻さない)
 * 三角形 PEG 分子を加えると
 常温では、相互作用なし
 加熱すると ... anti 体の相互作用により、凝集を防ぐ!
 再び常温 ... gauche 体となり、Lysozyme が分離する。

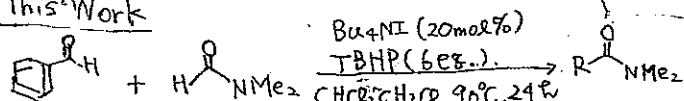
Cross Coupling of Acyl and Aminyl Radicals: Direct Synthesis of Amides Catalyzed by Bu₄NI with TBHP as an Oxidant

Synthesis of Amides

- coupling of a carboxylic acid with amine.
- aminocarbonylation of aryl halide.
- Transition-metal-catalyzed oxidative coupling between alcohols and amines
- acylation of amines (Cat. Ni, Sm, La...)

↓
ionic reaction

This Work

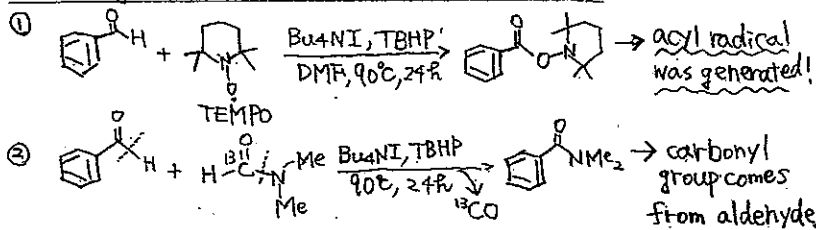


⇒ • radical reaction • metal free

Screening for amines

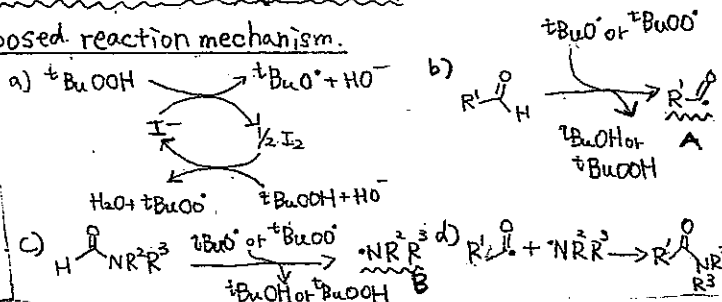
- NCS, NBS, NIS, Chloramine-T, NH₂OH < 5%
- DMF : 89%

Investigations into the reaction mechanism



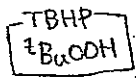
③ formation of a trace amount of hydrazine → aminyl radical was generated!

Proposed reaction mechanism.



Scope

- R: electron-donating and withdrawing groups : 63-96%
- R: c1ccccc1, c1ccccc1, c1ccccc1, C=C, ... : 67-74%
- H: c1ccccc1, c1ccccc1, c1ccccc1, c1ccccc1 ... : 63-82%



Regis Reau

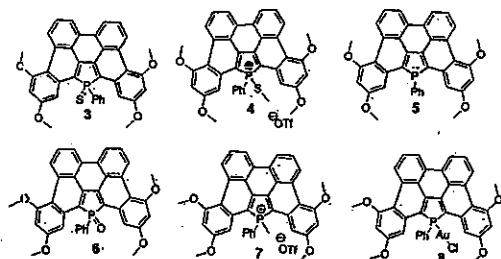
Universite de Rennes , France

JACS (ja300171y)

M1 西田

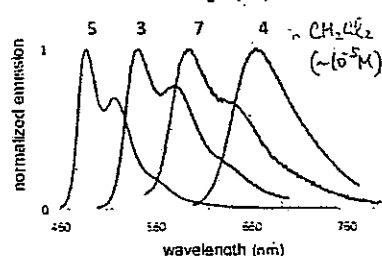
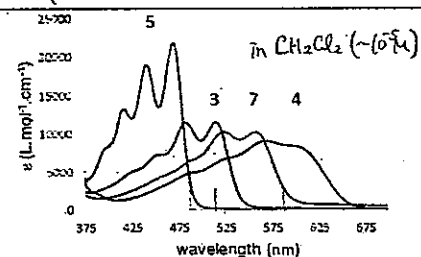
Dibenzophosphapentaphenes: Exploiting P Chemistry for Gap Fine-Tuning and Coordination-Driven Assembly of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

※ P を導入した新規の多環式芳香族炭化水素群を合成



• 3~8 全て CH₂Cl₂ 中で蛍光 ⇒ 可視領域の応答性を高い

	λ_{D} (nm)	Φ_{F}
5	737	0.80
3	1072	0.21
7	1355	0.19
4	2875	0.03



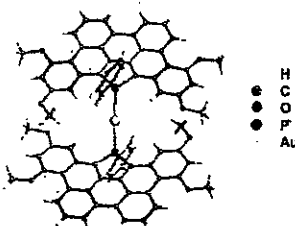
• 化合物 5 の 3 全ての分子の合成可能

• 5, 3, 7, 4 の順に Red Shift (CV の 5-7 とともに良い一致)

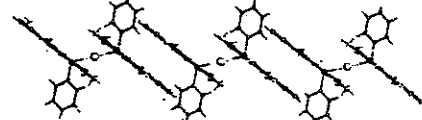
※ 二分子の化合物 5 を Au(I) で架橋した化合物 9 を合成

- P-Au-P は直線的
- π-π スタッキングして規則正しく配列

⇒ 配位子駆動型の会合 (PE の 2 つの電子が金属方向に向くことによる)



X線構造解析



(a) UV-Vis 吸収スペクトル (b) 蛍光スペクトル