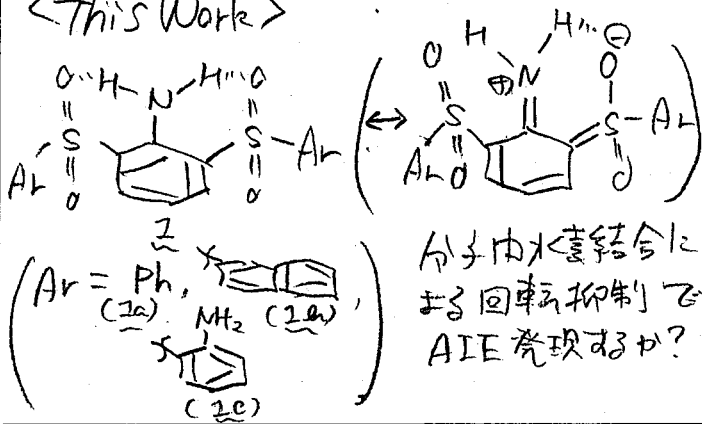


2,6-ビス(アリーールスルホニル)アニリン類縁体の合成と構造及び蛍光特性

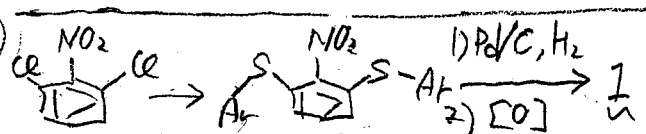
AIE (Aggregation-Induced Emission) = 凝集状態において蛍光を turn-on.

700-710 nm 付近に利用できるとも。

<This Work>

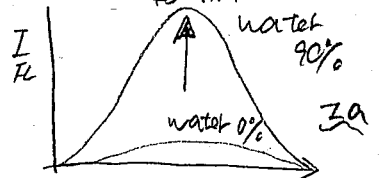


合成



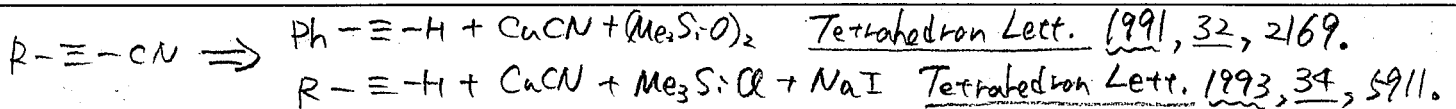
蛍光

400~500 nm 付近に FL を示す。



$\phi_f(\text{solid state}) 0.3 \sim 0.36$

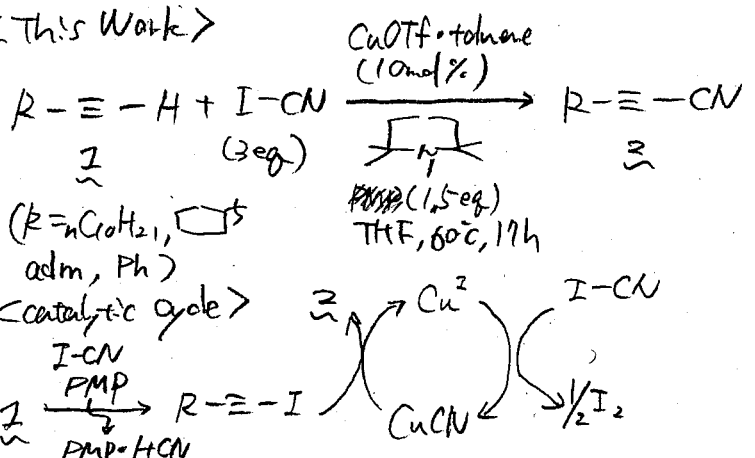
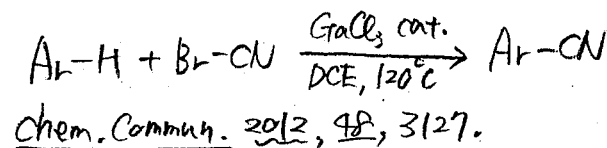
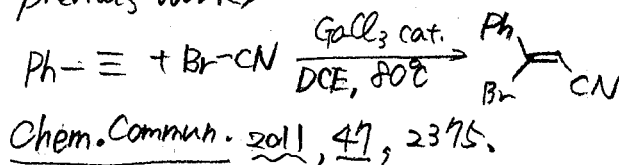
ヨウ化シアンを用いた銅触媒によるアルキン類のシアノ化反応






触媒的手法は報告例無し。

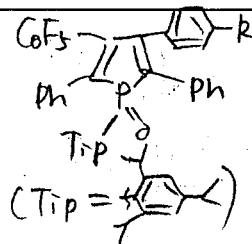
<This Work>

<previous work>



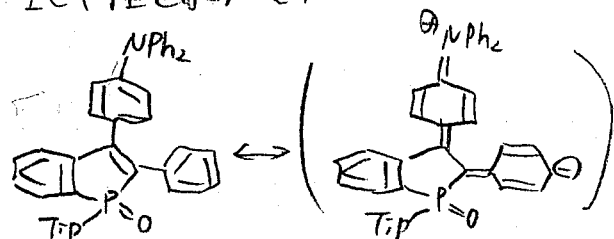
3位でπ拡張したホスホールオキシドの蛍光特性と励起状態ダイナミクス

		
LUMO (eV) -2.11	-1.02	-1.39
HOMO (eV) -6.10	-6.25	-5.48



$\lambda_{em} 519 \text{ nm}$
 $\phi_f < 0.01$
 $\lambda_{em} 524 \text{ nm}$
 $\phi_f 0.02$
 $\lambda_{em} 603 \text{ nm}$
 $\phi_f 0.09$

TD-DFT 計算から ICT 性を示すことがわかった。



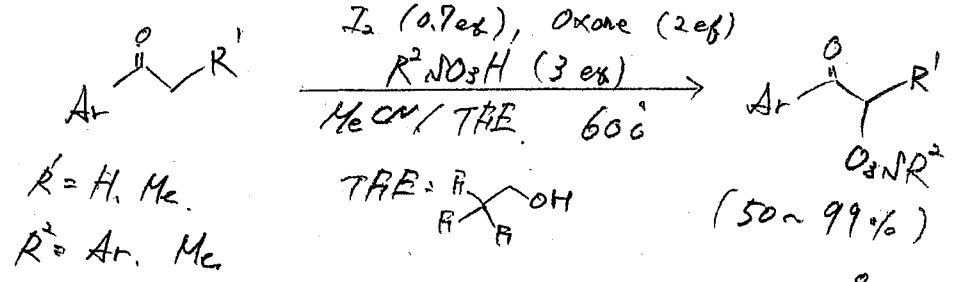
$\lambda_{em} 550 \text{ nm}$ 付近
 $\phi_f 0.03$ (II) 極性
 0.07 (CHCl₃)
 0.18 (CH₂Cl₂)
 0.28 (DMF)

極性溶液中において、2,3位のアール基の回転が抑制された。

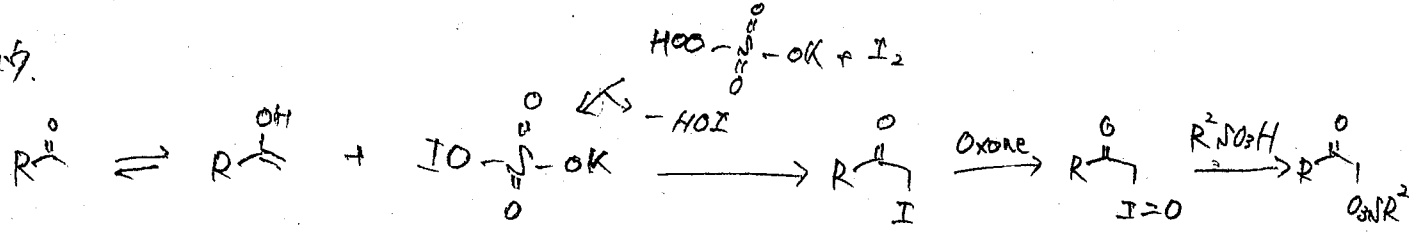
電子受容性に優れているホスホール環上におけるアリーール基の置換効果は何か?

3PB-029 Novel α -Sulfonyloxylation of Ketones with I_2 and Oxone

(千葉大院理) 森山克彦, 栗郷秀雄

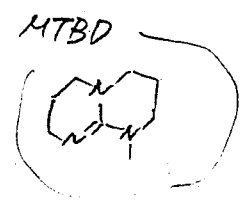
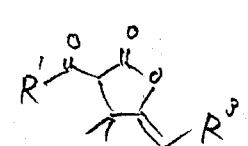
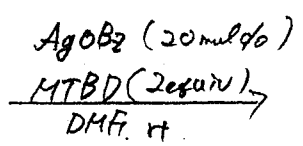
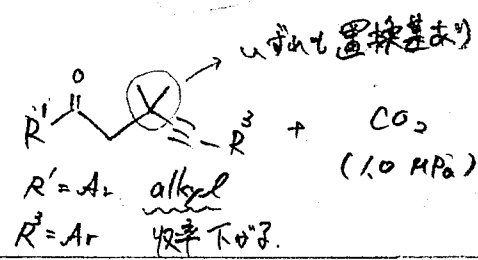
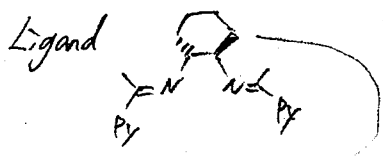
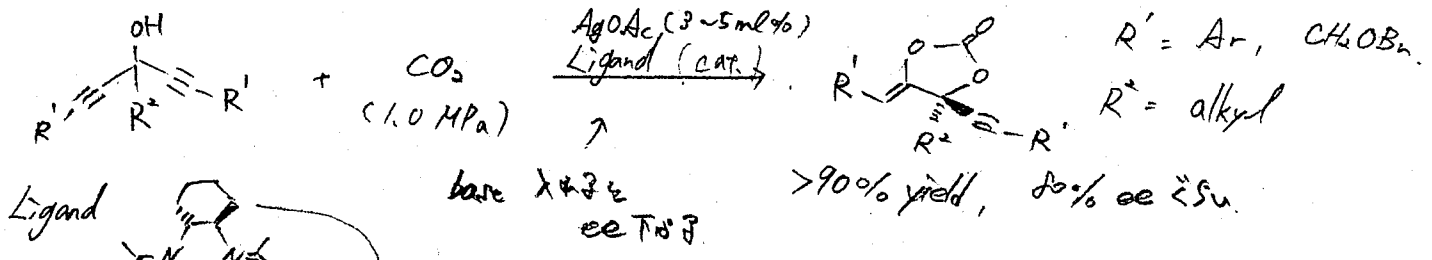


反応



E4-35 Silver-Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with

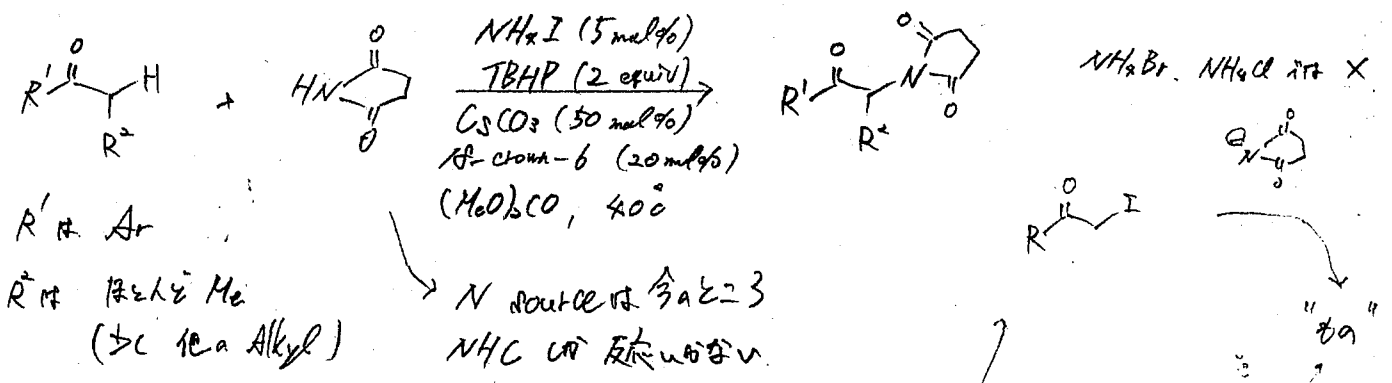
Activation of C-C Triple Bond (慶大院工) 菊地哲, 山田徹



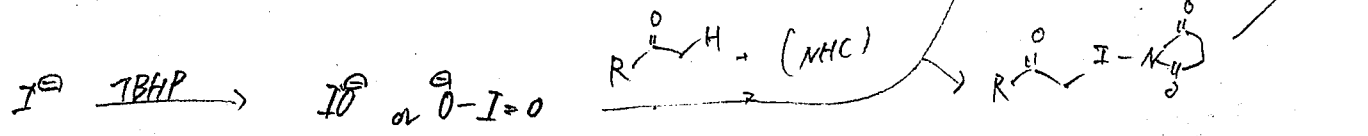
30~90%

3E6-41 (Hypo)iodite-Catalyzed Oxidative Carbon-Nitrogen Coupling Reaction

at α -Position of Ketones. (名大院工, CREST) Uyanik Muhammet, 藤原一彰

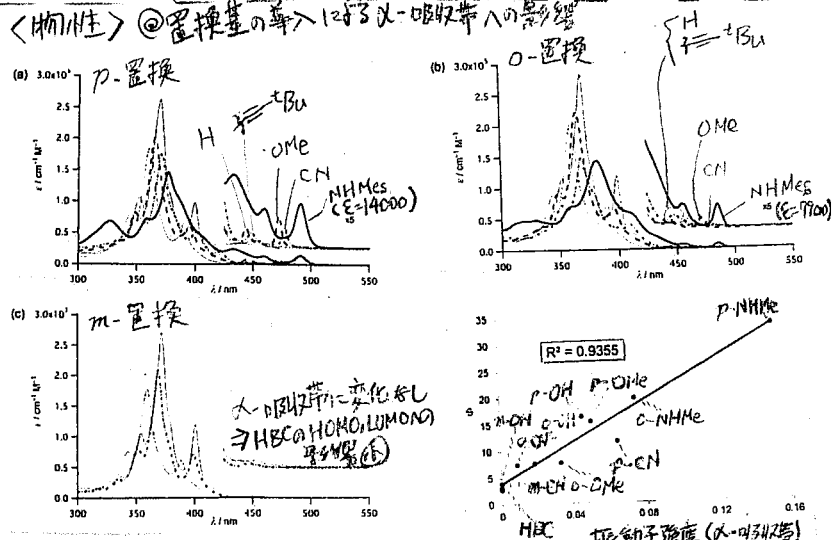
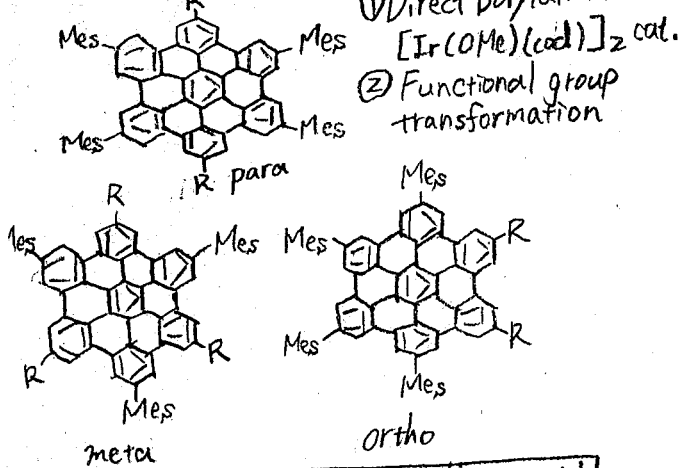


反応



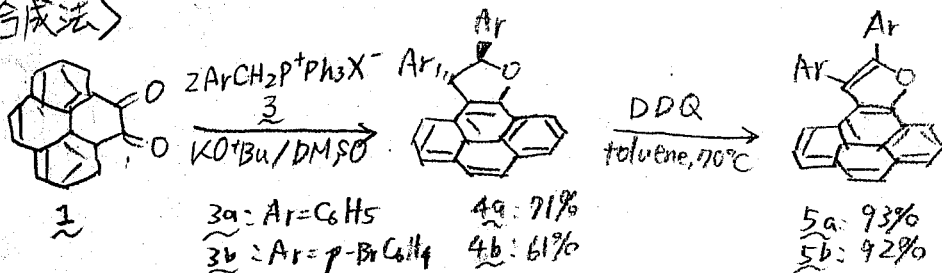
AZ-47 (名大院工) 山口龍一, 廣戸聡, 忍久保洋
 ハキサベン/フクロネンの直接変換反応の開発とその応用

<HBC誘導体の合成>



ZAZ-42 (兵庫県立大院工) 小島 赳人, 北村 千寿, 川瀬 毅
 [4,5-d]フラノ, [4,5-d:9,10-d']ジフラノ誘導体の合成と性質

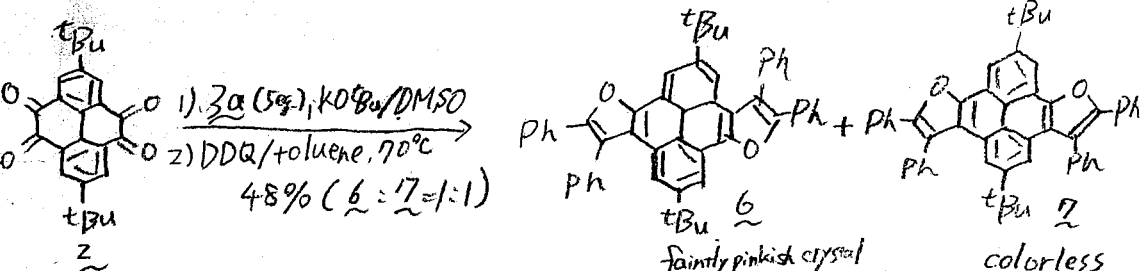
<合成法>



<物性>

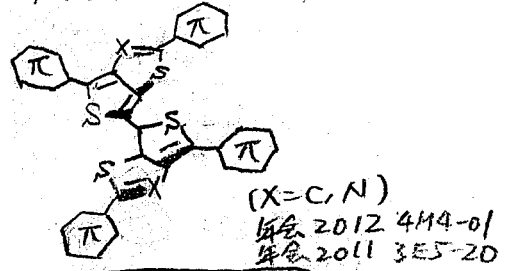
5~7
 ○安定な結晶性化合物
 ○強い青色蛍光発光(溶液・固体)

7-7リボ(Ph) 中心構造 + 1,177Å ジフラノ誘導体の平面性失

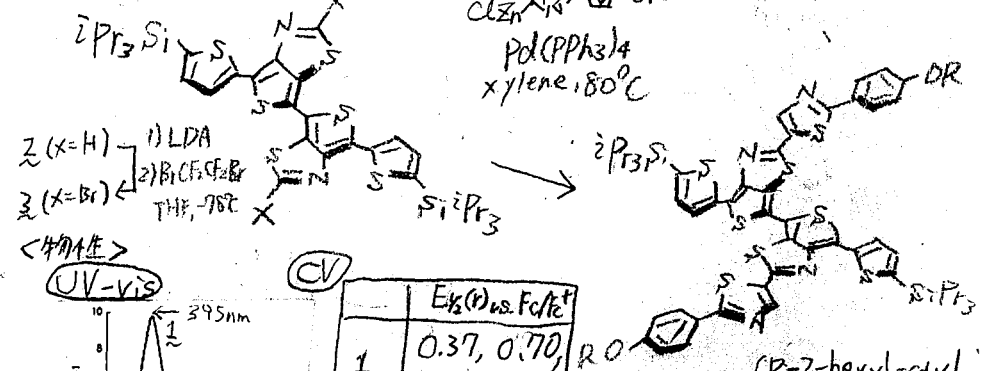


ZPB-034 (名大院理・名大物質国際研・名大WPI-ITBM) 早川 敦, 深澤 愛子, 岸 大将, 山口 茂弘
 C₂(4PY)O[C2,3-C]ナフレンを基本骨格とする十字形π共役系の開発

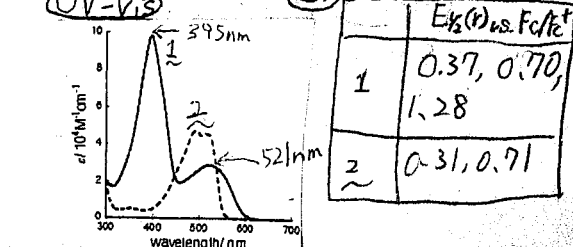
<背景>



<合成法>



<物性>



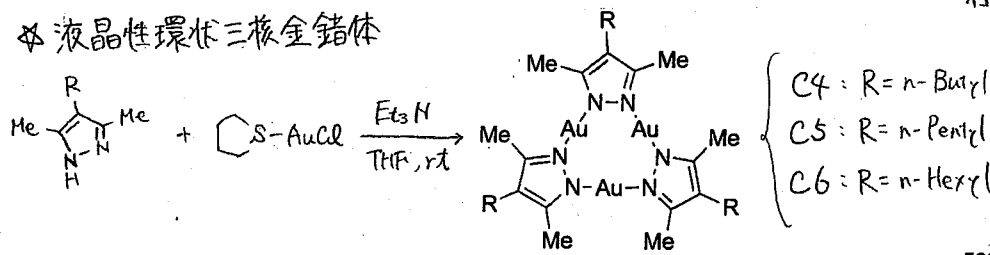
十字形π共役系

○光、酸化還元などの外部刺激により共役方向のスイッチングが期待できる。
 ○狭いHOMO-LUMOギャップを持つ。(キンド性に由来)

IC2-43 (立命館大院理工) O田丸雅一・藤澤香織・堤治

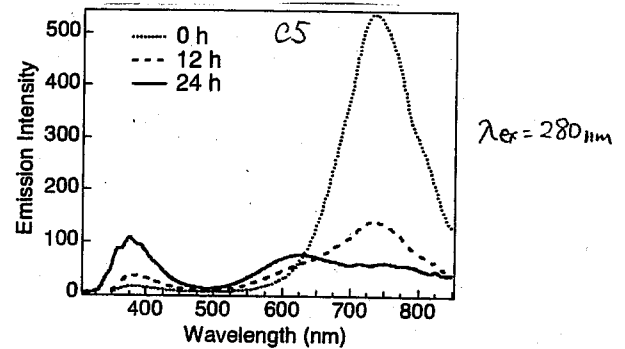
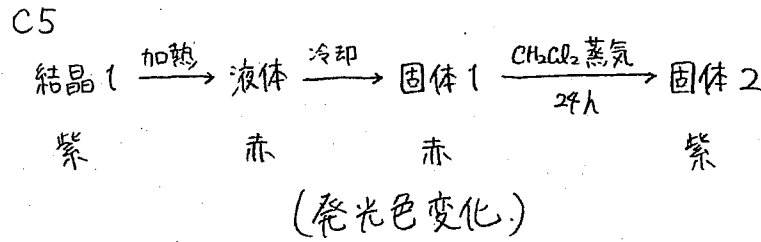
液晶性環状三核金錯体の相転移を
利用した発光色制御

液晶性環状三核金錯体



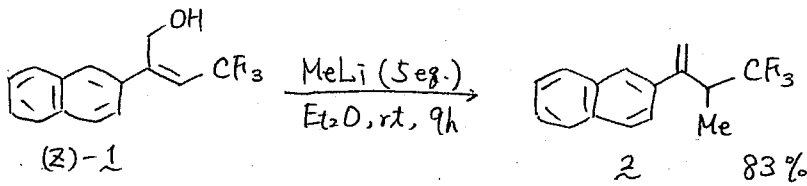
C5, C6

... 加熱するに液晶相を発現
(結晶と液晶で異なる発光色)

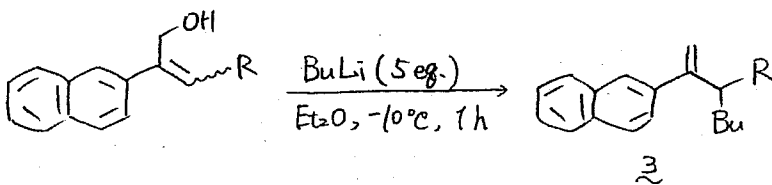


3E4-43 トリフルオロメチル基を有するリリルアルコール類の S_N2 型アルキル化反応に関する研究

(理研・ERATO-JST・埼玉大) O薄井嘉彦・江上寛通・清水怜・千原貞次・袖岡幹子



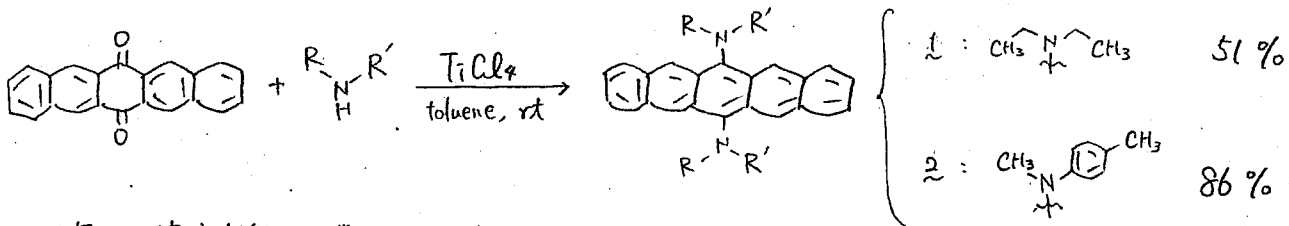
$MeLi$ の代わりに
Grignard 試薬, 有機 Al 試薬,
有機 Zn 試薬 を用いても目的物は
得られず。



entry	R	yield of 3
(Z)-1	CF_3	61%
(Z)-2	CH_3	13% ← CH_3 基だと収率低
(E)-1	CF_3	0% ← E 体だと no reaction

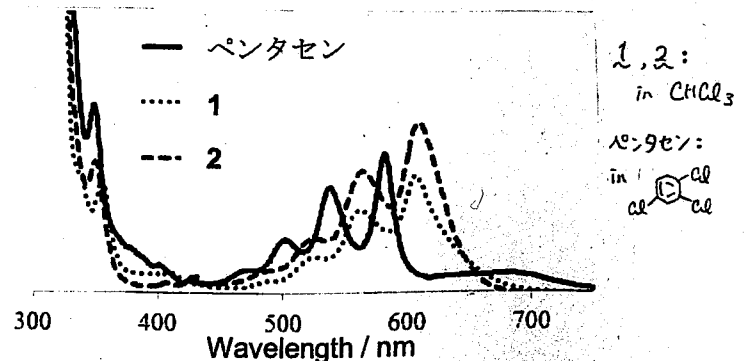
4A3-35 6,13-位に三置基を導入したペンタセン誘導体の合成と電子物性

(京大院工) O石川泰嗣・酒巻大輔・伊藤彰浩・田中一義



- 1 大気中, 溶液状態で数十分から数日で分解
HCl 添加でペンタセンに分解
- 2 同上の条件で数日間放置しても分解しない
TFA 添加でペンタセンに分解

ペンタセンと比較して, 溶解性が飛躍的に向上
(三置基とペンタセン平面がほぼ直交)

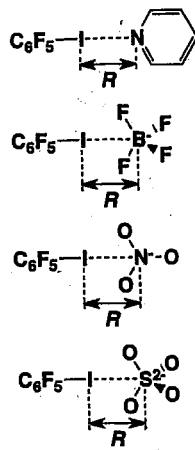
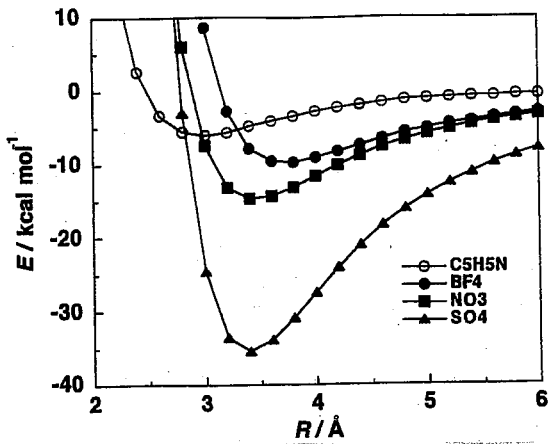


吸収スペクトルはペンタセンと比較して長波長シフト

3C4-31 (産総研・ナノシステム) 都築 誠二・内丸 忠文

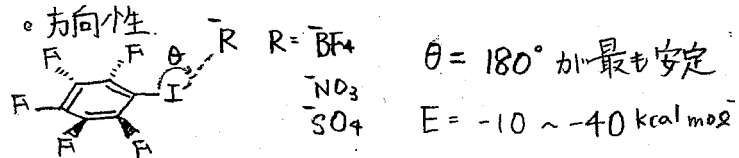
ハロゲンとアニオンのハロゲン結合: ab initio 分子軌道法による相互作用エネルギーの解析

相互作用の強さ



⇒ヨウ素原子とアニオンの間に働く引力は中性のピリジンよりもかなり強い。

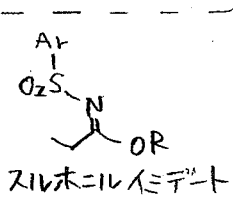
SO₄⁻では引力は非常に強い。
→ 静電力が大きいことが原因



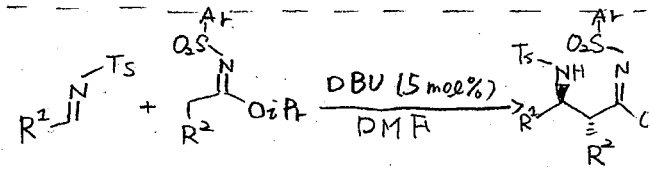
⇒ハロゲンとアニオンの相互作用でも相互作用は強い方向性を持っている。

1 E4-43 (東大院理) 小林 修・正木 伸尚・増田 光一郎・山下 恭弘

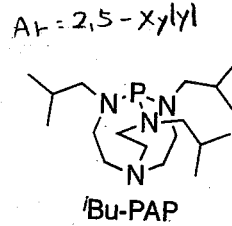
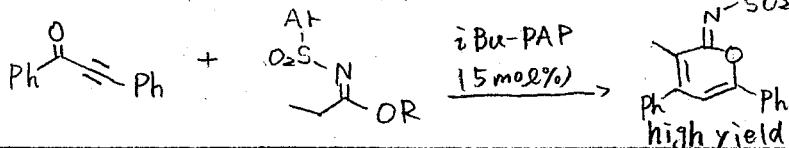
シリホニルイミドの触媒的1,4付加反応によるピラノン誘導体の効率的合成



⇒ 炭素求核剤として用いる直接的 Mannich反応・Michael付加反応を報告している。



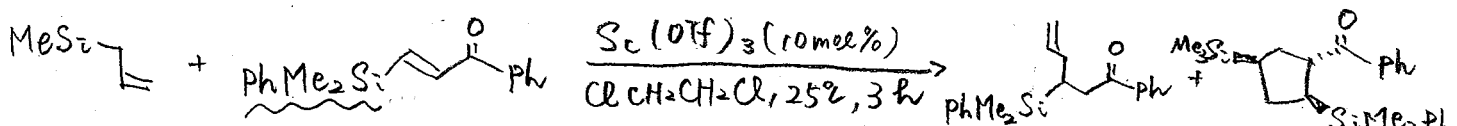
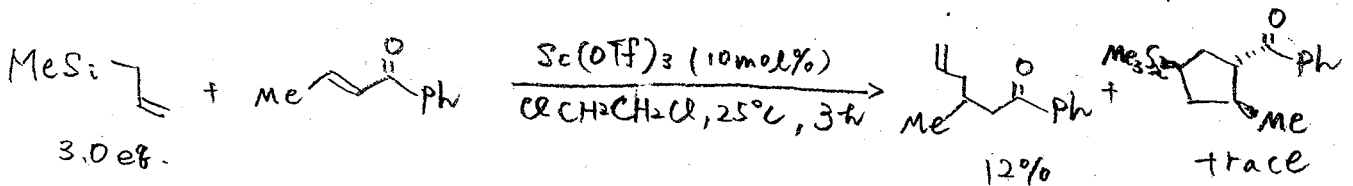
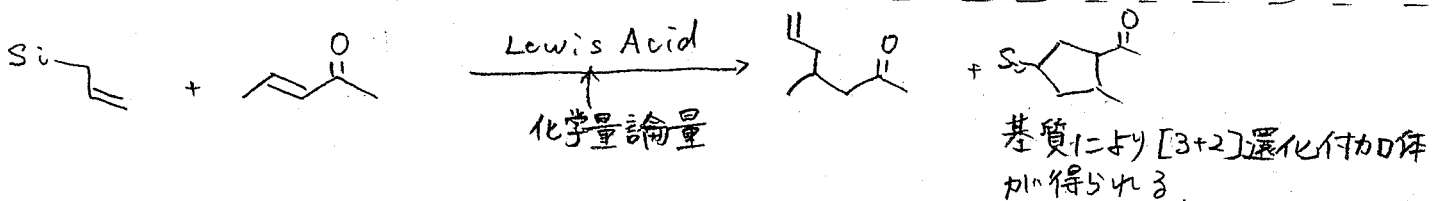
イオン類に対して1,4付加反応を試みた。



α位に活性化基を持つたエステル等価体を用いた1,4付加反応による合成の例は初めて。

3F4-41 (京大院工) 岡本 和紘・田村 英祐・大江 浩一

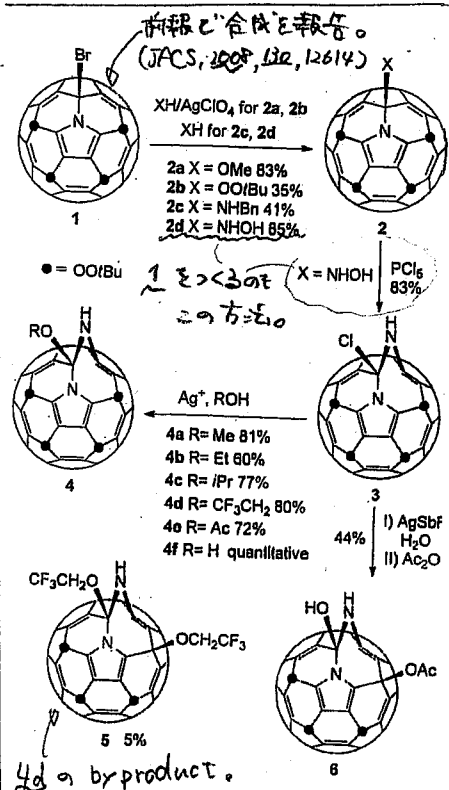
スカンジウム触媒によるアリルシランとβ-シリルエノンの[3+2]環化付加反応



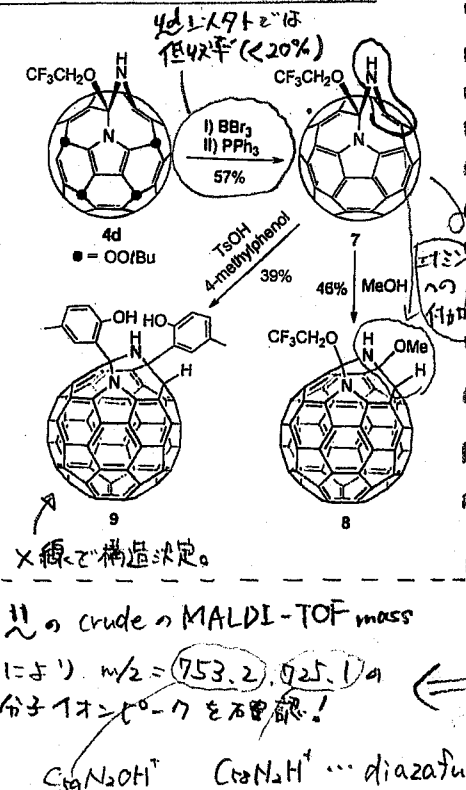
β位にハロ素置換基を有するα,β-不飽和ケトンを用いると触媒量のSc(OTf)₃で[3+2]環化付加反応が選択的に進行。

Synthesis of an Azahomoazafullerene C₅₉N(NH)R and Gas-Phase Formation of the Diazafulerene C₅₈N₂

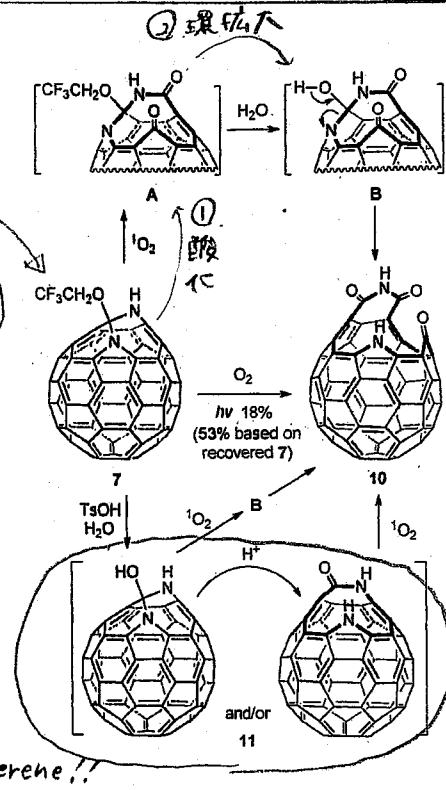
Q synthesis of azahomoazafullerenes



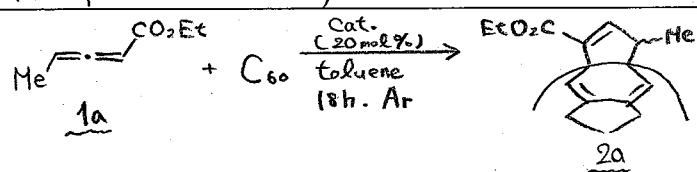
Q reactions of azahomoazafullerenes



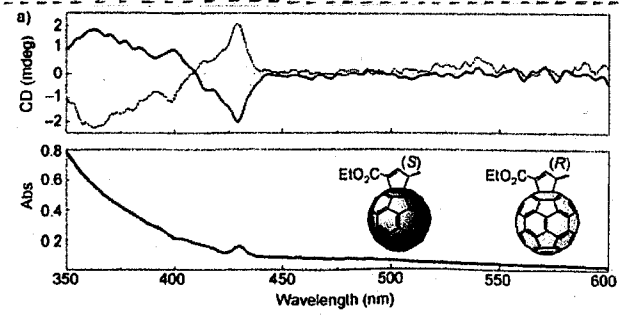
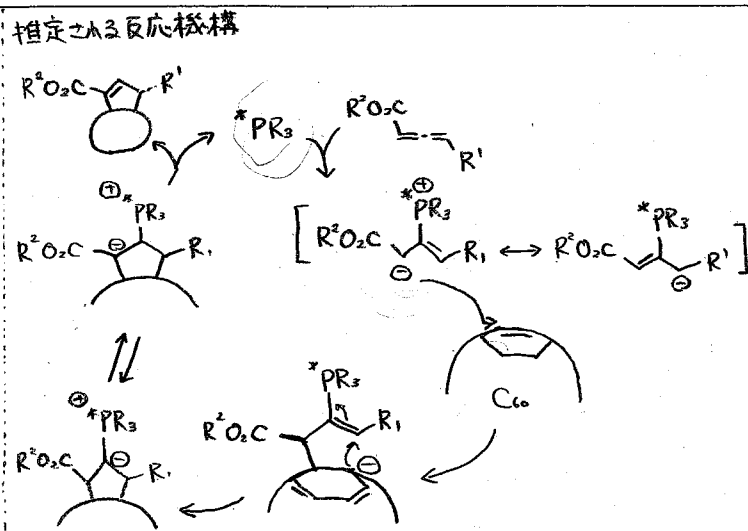
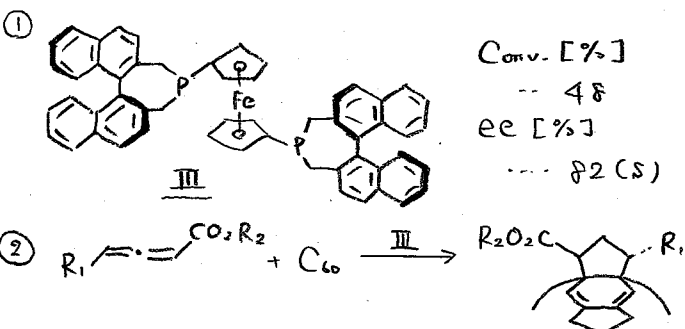
Q formation of an open-cage azafullerene



Asymmetric Organocatalysis in Fullerenes Chemistry: Enantioselective Phosphine-catalyzed Cycloaddition of Allenates onto C₆₀



<this work>
 有機触媒としてホスフィンを用いた上記反応の
 エンタチオ選択性の評価

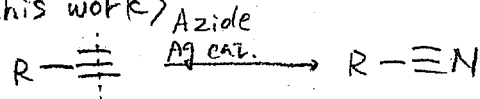


R ₁	R ₂	Products	Conv (yield)	ee (%)
1a	Me, Et	(S)-2a	49 (40)	94:6 (88)
1b	Et, Et	(S)-2b	36 (25)	96:4 (92)
1c	<i>i</i> Pr, Et	(S)-2c	23 (15)	88:12 (76)
1d	Ph, Et	(R)-2d	19 (10)	>99: <1 (99)
1e	Ph, Bu	(R)-2e	42 (23)	89:11 (78)

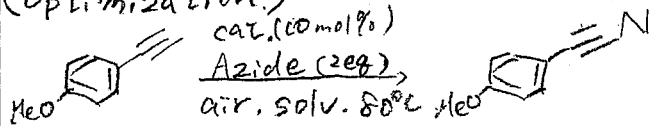
Silver-Catalyzed Nitrogenation of Alkynes:

A Direct Approach to Nitriles through C≡C Bond Cleavage.

<This work>



<Optimization>



o catalyst

AuCl₃, NiCl₂, FeCl₂, Cu(OAc)₂ は不行せぬ。 ⇒ Ag₂CO₃ がいい

o Azide

NaN₃, TsN₃, (PhO)P(O)-N₃ は不行せぬ。 ⇒ TMSN₃ がいい

o Solvent

AcOH, TFA は不行せぬ。 DMF は収率低い。 ⇒ DMSO

<Scope>

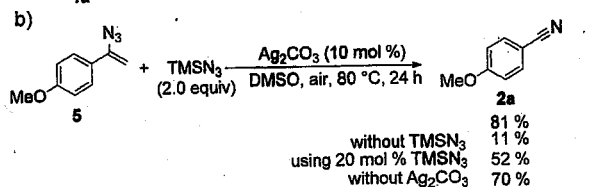
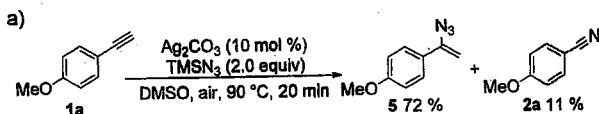
o Phenylalkynes

EDG, 1,0T 1基, T 2基, 2置換, 3置換... 25 example 75~85%

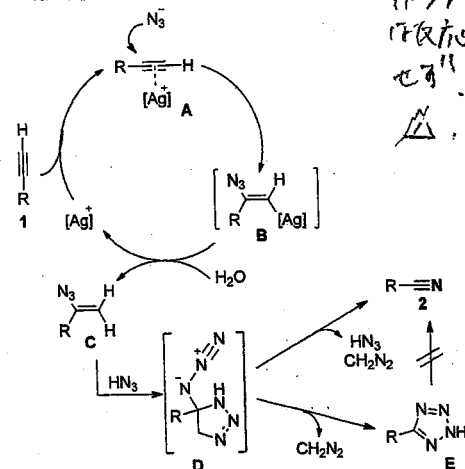
o Alkyl alkynes

長鎖高収率, 1,0T OK, 2,0T OK 9 example 79~88%

<Reaction Intermediate>



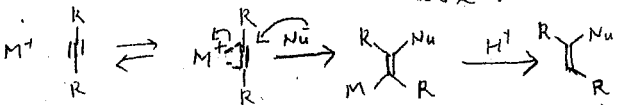
<Proposed Mechanism>



T≡N-
 1,0T-1,0T
 1置換は不行せぬ
 2,0T-1,0T
 2置換は不行せぬ
 3,0T-1,0T
 3置換は不行せぬ

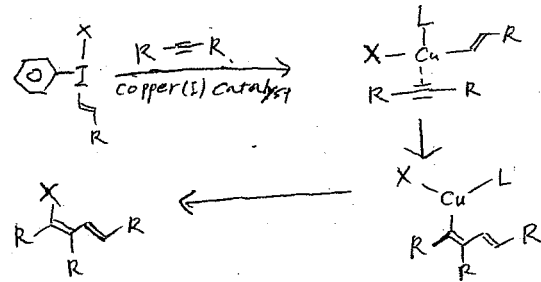
Copper-Catalyzed Electrophilic Carbofunctionalization of Alkynes to Highly Functionalized Tetrasubstituted Alkenes

この手のアルキンは、アルキンの置換反応

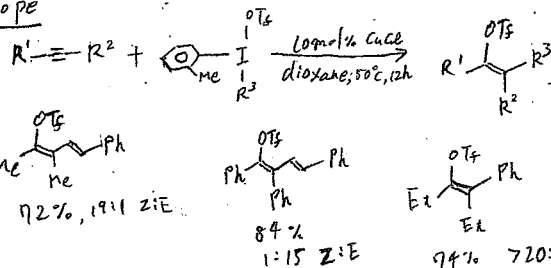


4置換のアルケンを合成することはできない。

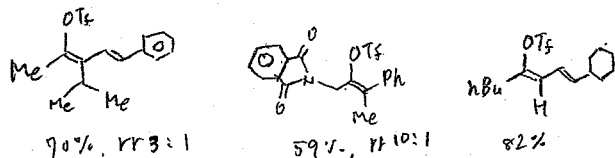
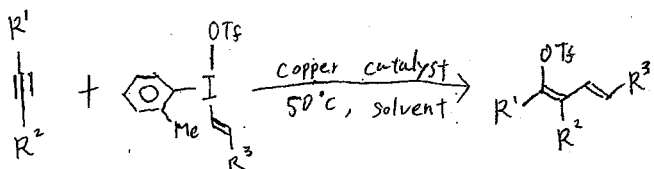
Proposed Mechanism



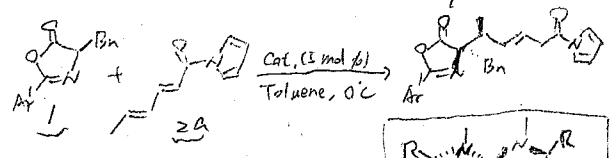
Scope



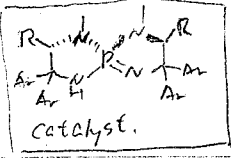
This work



Effect of the structure of Cat. & Ar' of lactone on the stereoselectivity

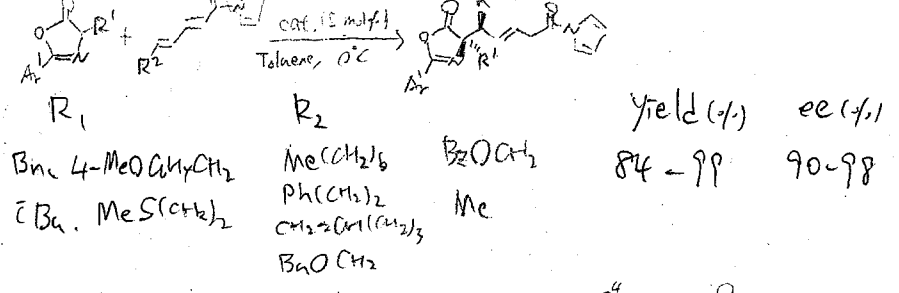


- LG = Ar' = Ph
- LG = Ar' = 2-MeOC6H4
- LG = Ar' = 2,6-(MeO)2C6H3



Cat. R	Ar	1	yield (%)	dr	ee (%)
iPr	Ph	1a	93	10:1	99
Me	Ph	1a	96	12:1	84
Bn	Ph	1a	91	2:1	38
iBu	4-FC6H4	1a	99	12:1	94
=	=	1b	96	14:1	91
=	=	1c	97	>>20:1	98

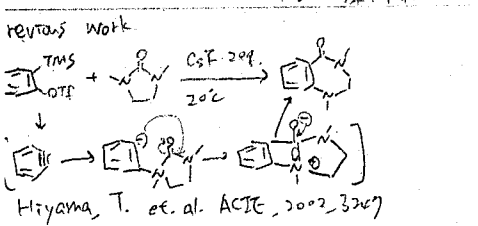
Scope of 1,6-addition (Ar' = 2,6-(MeO)2C6H3)



Scope of 1,8-addition (Ar' = 2,6-(MeO)2C6H3)

R ³	R ⁴	yield (%)	rr. c1.8 : c1.6 : c1.4	dr	ee
Bn	Me	89%	>>20 : <1 : <1	>>20:1	99
Bn	BnDCH ₂	98%	14 : 1 : <1	>>20:1	98
4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂	Me	90%	>>20 : <1 : <1	>>20:1	99
iBu	Me	90%	>>20 : <1 : <1	8:1	99

2F-2-42 ホリゲインと環状ウレア類の反応による多置換ピリドリアゼピン誘導体の合成 (名大院薬) の齋藤 望・中村健一・佐藤美洋



Precursors: R1-CH=C(R2)-OTf + Urea

Products: Product 1 + Product 2

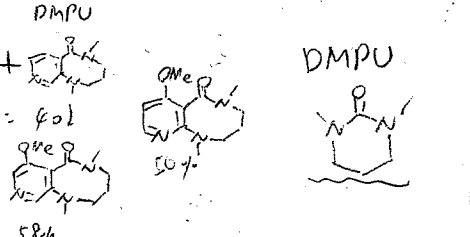
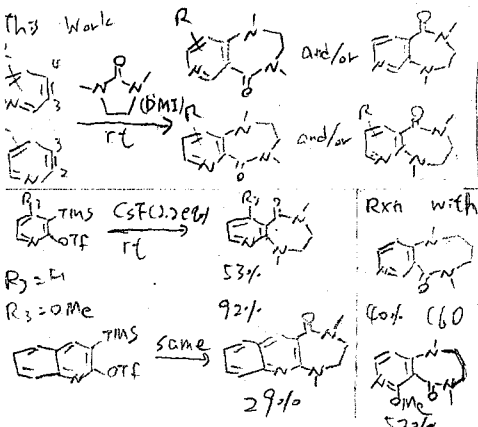
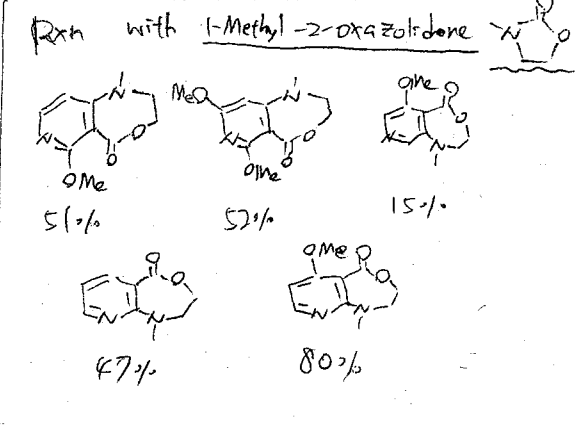
R₁ = R₂ = H: 88% (65 = 35)

R₁ = H, R₂ = OMe: 91%

R₁ = R₂ = OMe: 90%

R₁ = H, R₂ = COMe₂: 82% } Single isomer

R₁ = OMe, R₂ = H: 96% (60 = 42)



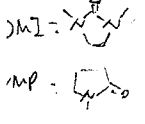
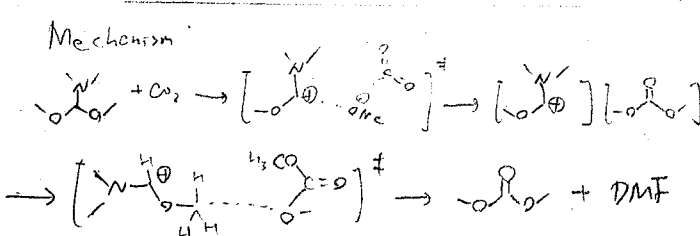
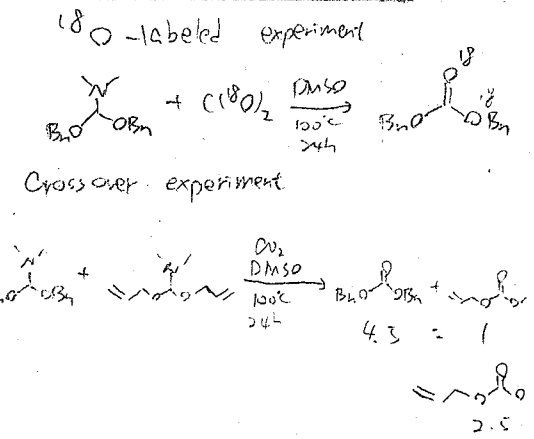
2EB-50 N,N-ツブチルホリゲインとツブチルホリゲインの両性を利用した二酸化炭素のツブチルホリゲインへの交換 (名大院理・名大高等研究院) の高田雄貴・松岡聖吾・Du. Y. 中貴史・野依良治・齋藤 望

N,N-TCB-Horigain + CO2 -> Product

Pow/cat	Solvent	yield
50	-	78
1	-	4
1	DMSO	80
1	DMF	53
1	NMP	30

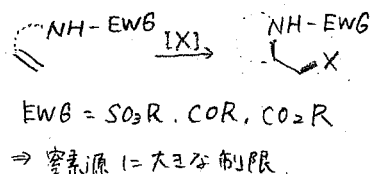
Scope

RO	Pow/cat	yield
CH ₂ O	1/9/20	32/42/75
n-C ₄ H ₉ O	1/9	12/50
H ₂ C=C(CH ₃)O	1/9/20	54/67/73
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ O	1/9	38/62
CH ₂ =CH-CH ₂ -O	1/9	48/59
CH ₂ =CH-O	1	47

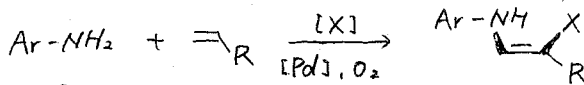


Palladium-Catalyzed Intermolecular Dehydrogenative Aminohalogenation of Alkenes under Molecular Oxygen: An Approach to Brominated Enamines

(Previous Work)

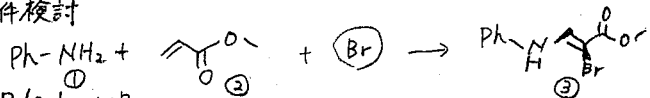


(This Work)



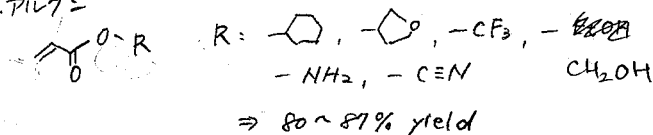
- 空素源: アリールアミン
- 位置 立体選択性高い

1. 条件検討

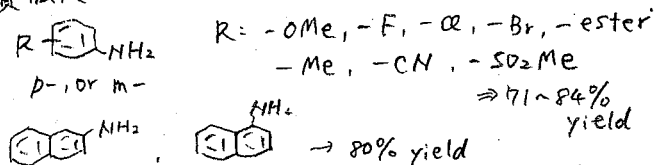


- ① Pdcat LiBr
PdCl2: 62% Pd(OAc)2: 79% Pd(PPh3)2O2: 43%
- ② Br source Pd(OAc)2
TBAB: trace, NBS: X
- ③ 溶媒 THF → Z/E 選択性向上

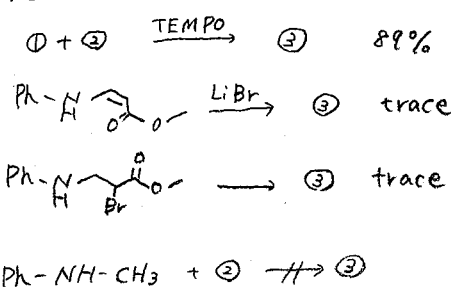
3. Rの検討



2. 基質拡大

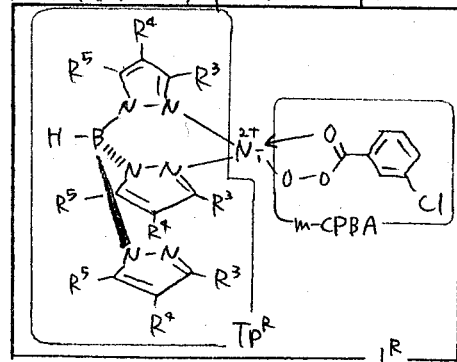


4. 反応機構の検討



Structural Characterization and Oxidation Reactivity of a Nickel(II) Acylperoxo Complex

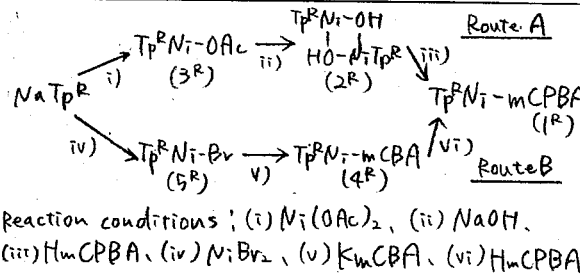
Nickel(II) Acylperoxo Complex



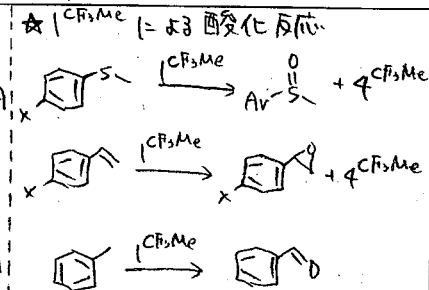
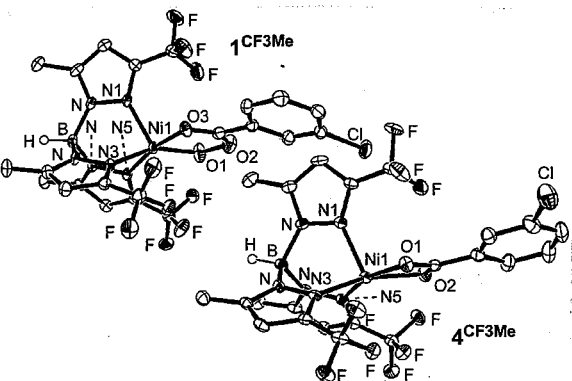
This work Tp^{CF3Me}
(R³ = CF₃, R⁴ = H, R⁵ = Me)

☆ Strategy for the isolation

1. Tp^R配位子のRの決定
2. |CF₃Meの合成法の検討



☆ |CF₃Meの系分子構造解析



☆ 反応は Michaelis-Menten-type

