

瀬川 泰 知 (准教授) (2020 年 4 月 1 日着任)

塚本 兼司 (学振特別研究員)
杉山 晴紀 (特別訪問研究員)
長瀬 真依 (大学院生)
廣田 宗土 (大学院生)
渡邊 幸佑 (大学院生)
吉田 瑠 (大学院生)
中野 さち子 (技術支援員 (派遣))
平田 直 (技術支援員 (派遣))
谷分 麻由子 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 有機合成化学, 構造有機化学

A-2) 研究課題:

- a) 3次元幾何構造をもつ機能性有機構造体の合成と機能
- b) トポロジカル π 共役分子の創製
- c) 電子回折結晶構造解析の有機機能性材料開発への活用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 湾曲構造をもつ π 共役有機分子の合成と構造解析を行った。大環状に π 共役がつながった分子「シクロ -3,4- チエニレン」について, 初の環状 5 量体および 6 量体の合成に成功した。合成の鍵はチオフエンの 3,4- 位のホウ素化反応, および環状構造に起因するひずみを乗り越える環化反応の開発である。得られた環状 5 量体および 6 量体は非平面構造を取ることをX線結晶構造解析によって確認し, 溶液中の熱力学的挙動は環状 5 量体および 6 量体で大きく異なることを実験的・計算化学的に明らかにした。
- b) 松永教授, 吉野准教授 (北海道大学・京都大学) らとの共同研究により, 電子不足イリジウム錯体の開発を行った。X線結晶構造解析より, 電子求引基をもつシクロペンタジエニルが配位したイリジウム 2 核錯体の構造を決定し, 本錯体が芳香環の C-H アミド化の触媒として効率的に作用することを明らかにした。
- c) ひずみをもつ幾何学構造である正方形分子の合成過程において, 予期しない 4 員環結合形成反応を発見した。[8] サークュレン誘導体合成の際にカルボニル化剤として炭酸ジメチルを用いると 4 員環が形成された新たな π 共役分子が生成した。X線結晶構造解析によって構造を同定し, 分光学的・電気化学的測定と量子化学計算を用いた解析によって, 4 員環と 8 員環の両方に反芳香族性をもつ分子であることを明らかにした。
- d) 3 回対称分子トリフェニレンのベイ領域全てにフッ素を導入する手法を開発した。合成したペンタフルオロペンタエトキシトリフェニレンの構造・性質を調査したところ, フルオロ基による立体反発によって非平面構造となり, さらにフルオロ基の高い電子求引性によって電子受容性が向上していることを明らかにした。

B-1) 学術論文

- K. OTA, K. NAGAO, D. HATA, H. SUGIYAMA, Y. SEGAWA, R. TOKUNOH, T. SEKI, N. MIYAMOTO, Y. SASAKI and H. OHMIYA**, “Synthesis of Tertiary Alkylphosphonate Oligonucleotides through Light-Driven Radical-Polar Crossover Reactions,” *Nat. Commun.* **14**(1), 6856 (2023). DOI: 10.1038/s41467-023-42639-y
- S. HIROTA, S. NAKANO, H. SUGIYAMA and Y. SEGAWA**, “Synthesis of Polycyclic Arenes Composed of Four-, Five-, Six-, and Eight-Membered Rings via an Unexpected Four-Membered Ring Formation Reaction,” *Org. Lett.* **25**(45), 8062–8066 (2023). DOI: 10.1021/acs.orglett.3c03039
- H. SHUDO, M. KUWAYAMA, Y. SEGAWA, A. YAGI and K. ITAMI**, “Half-Substituted Fluorocycloparaphenylenes with High Symmetry: Synthesis, Properties and Derivatization to Densely Substituted Carbon Nanorings,” *Chem. Commun.* **59**(90), 13494–13497 (2023). DOI: 10.1039/d3cc04887j
- M. NAGASE, S. NAKANO and Y. SEGAWA**, “Synthesis of penta- and hexa(3,4-thienylene): Size-Dependent Structural Properties of Cyclic Oligothiophenes,” *Chem. Commun.* **59**(74), 11129–11132 (2023). DOI: 10.1039/d3cc03508e
- E. TOMITA, M. KOJIMA, Y. NAGASHIMA, K. TANAKA, H. SUGIYAMA, Y. SEGAWA, A. FURUKAWA, K. MAENAKA, S. MAEDA, T. YOSHINO and S. MATSUNAGA**, “An Electron-Deficient CpE Iridium(III) Catalyst: Synthesis, Characterization, and Application to Ether-Directed C–H Amidation,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **62**(21), e202301259 (2023). DOI: 10.1002/anie.202301259

B-4) 招待講演

- 瀬川泰知, 「パズルのように分子を作る～曲がった炭素分子の有機合成～」, 第 137 回分子科学フォーラム, オンライン開催, 2023 年 10 月.
- 瀬川泰知, 「湾曲構造とトポロジーを芳香族炭化水素に付与する有機合成戦略」, 第 54 回構造有機化学若手の会夏の学校, 北海道札幌市, 2023 年 8 月.
- 瀬川泰知, 「Synthesis of Highly Strained and Topologically Unique Aromatic Hydrocarbons」, 錯体化学会第 73 回討論会, 茨城県水戸市, 2023 年 9 月.
- Y. SEGAWA**, “Strategies for strain-induced synthesis of topologically unique aromatic hydrocarbons,” CEMS Topical Meeting on Chemistry of π -Conjugated Materials, Wako, July 2023.

B-7) 学会および社会的活動

理科教育活動

- 三重県立伊勢高等学校見学対応 (2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

- 名城大学理工学部, 非常勤講師, 2023 年 9 月–2024 年 3 月.

B-9) 学位授与

- 長瀬真依, 「Study on the Nonplanar π -Conjugated Molecules Fused by Multiple Thiophene Rings」, 2024 年 3 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「トポロジカル π 共役構造体の創製」瀬川泰知(2022年度–2024年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「革新的有機半導体を指向した周期的3次元 π 共役構造体の創製」, 瀬川泰知(2022年度–2024年度).

科研費挑戦的研究(萌芽),「有機半導体の配向配列問題を解決する3次元 π スタック分子の創製」, 瀬川泰知(2022年度–2023年度).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は3次元的な分子設計による特異なトポロジーをもった有機構造体の創製に向けて研究を行った。チオフェン環状多量体は単純な構造でありながらこれまでに合成例がなかったものであり、ポリル化反応、環化反応といった各反応段階において高活性なチオフェン α 位を保持しながら進行させる工夫が必要であった。本成果は*Chem. Commun.* 誌に掲載され、高い注目度を得ている。予期しない4員環形成反応の発見と当該化合物の反芳香族性の調査については*Organic Lettes* 誌に掲載された。トリフェニレンのフッ素化によるヘキサフルオロトリフェニレンの合成については*Chemistry Letters* 誌に掲載された。また、松永教授、吉野准教授らとの共同研究により、芳香環のC-Hアミド化の触媒となる電子不足イリジウム錯体の開発を行い論文として発表した。

今後は複雑なトポロジーをもつ有機分子や3次元ネットワーク高分子の合成および機能開拓を行い、既存の有機合成の限界を突破した物質創製研究を遂行していく。3次元敷き詰め可能な対称性をもつユニットの設計と合成は順調に進んでおり、目的とする3次元フレームワークの構造解析・結晶性の向上・各種物性測定を行う。また、当グループがもつ構造解析の技術・知見を活かして、今後も大学共同利用機関としての役割を果たしていく。