

橋本分子合成機能研究室 (2023)

主任研究員 橋本 卓也 (Ph.D.)



## (0) 研究分野

分科会: 化学

キーワード: 有機合成化学、分子性触媒、蛍光分子、  
高分子

## (1) 研究背景と研究目標

当研究室の基本方針は、新たな機能を持つ分子を設計・合成し、その性質を理解し、その機能を最大化するという三つのステップから成り立っている。研究対象とする分子としては分子量数百の小分子から分子量数万の高分子や生体分子までを含み、機能としても反応基質・触媒・分子プローブ・有機材料まで幅広く取り組んでいく。その独自性は誰もこれまで創ったことのない「新しい分子を生み出す」ことにあり、そこを起点として分子の設計・合成から高機能化という研究サイクルを好循環させ、分子の関わる物質科学・生命科学領域の発展に資することを目指している。今後数年の目標としては、光や電子を利用した基質コントロールならびに触媒コントロールの有機合成手法を発展させながら、新たな研究課題として掲げる独自の動的共有結合性を有した蛍光分子や高分子の化学を萌芽させる。さらにこの新規課題の中で創出された分子群に様々な機能を見出し、その機能の最適化を行っていく予定である。

## (2) 2023年度成果と今後の研究計画

### 1. 基質デザインによる新規炭素-窒素結合生成法の開発

我々は2022年にneopentyl N-(fluoro)-N-(fluorosulfonyl)carbamate (NFC)試薬の開発に成功し、同試薬を利用した芳香環の直接アミノ化やアルケンのアミノシアノ化へと展開した。2023年度にはその新たな利用法として、銅触媒によるアルケンのアミノアジド化反応を開発した。本反応では、アルケンの隣り合う炭素に対して、CuAACならびにSuFEx反応に使える官能基をひとつずつ導入することができる。この点を活用して、生成物の短工程での構造多様化を実現した。あらゆるアルケン部位を有する有機化合物に対して本手法を用いることにより、迅速かつ効率的に必要な新規物性を付与することが可能になった。今後は本試薬を利用した触媒化学を発展させることにより、より官能基化の難しいsp<sup>3</sup>炭素に対してもこの試薬を付加させることを目指していく。

また本研究で得られた新たな知見であるN-(fluorosulfonyl)基の窒素保護基としての有用性に着目して、そこに本グループで開発された不斉触媒を組み合わせることで、新たな不斉炭素-窒素結合生成反応の開発にも成功している。またこの新規合成手法の有用性を実証する目的で、いまだ合成報告のない天然物の全合成に取り組んだ。本触媒的不斉合成法によって得られる化合物を鍵中間体とし、その後3段階の合成過程を経ることで、目的とする天然物を光学活性体として合成することに成功した。

今後の研究計画として広義には、このN-(fluorosulfonyl)基の物性を最大限利用した新規炭素-窒素結合生成反応の開発を続けていく。

### 2. 動的共有結合を利用した高機能分子の開発

昨年度までに、新しい動的共有結合を利用した規則性のある中分子である新規有機構造体の創出に成功している。この知見に基づき、無限に共有結合でつながった規則性のある新規有機構造体の合成に挑み、その合成に成功した。さらに動的共有結合を生じることで蛍光を生じる小分子の開発にも成功している。

今後はこの動的共有結合を持つ高分子への展開を行い、得られた分子群への機能付与に研究焦点を移していく予定である。

(3) 研究室メンバー

(2023年度)

(主任研究員)

橋本卓也

(研究員)

山内泰宏

(特別研究員)

塩塚朗

(研修生)

漆畑舞人、田中愛梨、山本大貴、木村碩斗

(4) 発表論文等

1. H. Kimura, K. Aikawa, T. Hashimoto, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *13*, e202300522.
2. A. Adachi, T. Hashimoto, K. Aikawa, K. Nozaki, T. Okazoe, *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 5362-5368.
3. T. Hashimoto, in *Comprehensive Chirality (Second Edition)* (Ed.: J. Cossy), Academic Press, Oxford, **2024**, pp. 406-441.

Laboratory Homepage

<https://msf.riken.jp/index.html>

Supplementary

2023年度現在、千葉大学国際高等研究基幹（薬学研究院）とのクロスアポイントを実施中