

Academic Program [Oral A] | 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds- : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏢 E1111(1111, Bldg. 11 [1F])

[E1111-2pm] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Chair: Kazuhiko Semba, Kosuke Yasui

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[E1111-2pm-01]

Nickel-Catalyzed Amination of Biphenylene C–C Bonds with Electrophilic Amination Reagents

○Takeru Inoue¹, Soshi Nishino¹, Kosuke Yasui¹, Koji Hirano¹ (1. Osaka University)

🇬🇧 English

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[E1111-2pm-02]

Mechanistic Studies of Nickel-Catalyzed Reaction of Acylsilanes with Norbornenes for the Synthesis of Silyl Enol Ethers

○Akihisa Matsuura¹, Mamoru Tobisu^{1,2} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[E1111-2pm-03]

Ni-Catalyzed Thiomethylation of Haloarenes with Organosulfur Agents

○Sae Toyoda¹, Keiichiro Iizumi¹, Junichiro Yamaguchi¹ (1. Waseda University)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[E1111-2pm-04]

Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of 2-Fluorobenzofurans with Arylboronic acids via Construction of Metalacycles

○Haruna Yabuki¹, Ryutaro Morioka¹, Kohei Fuchibe¹, Junji Ichikawa², Takeshi Fujita² (1. University of Tsukuba, 2. Sagami Chemical Research Institute)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[E1111-2pm-05]

Synthesis and Reactivity of Ni(0) Complexes Bearing Monodentate Triarylborane Ligands

○Yutaka Mondori¹, Yasuhiro Yamauchi¹, Yuta Uetake^{1,2}, Hidehiro Sakurai^{1,2}, Sensuke Ogoshi¹, Yoichi Hoshimoto^{1,3} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI, Osaka Univ., 3. CFi, Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[E1111-2pm-06]

Photodriven Nickel-Catalyzed Acylcyanation of Styrenes with Acyl Fluorides and TMSCN

○Reo Saeki¹, Naoki Oku², Yuriko Doi¹, Tomoya Miura¹ (1. Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[E1111-2pm-07]

Synthesis and Reactivity of Nickel Complexes Bearing a PAIP Pincer Ligand

○Hayato Asano¹, Kotaro Nagase, Naofumi Hara, Kazuhiko Semba¹, Yoshiaki Nakao¹ (1. Kyoto University)

2:10 PM - 2:30 PM JST | 5:10 AM - 5:30 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[E1111-2pm-08]

Nickel-Photoredox-Catalyzed Stereoconvergent Coupling of Alkenyl Halides and Nitrogen-Containing Heterocycle

○Sodai Nishino¹, Ko Sudo¹, Takuya Kurahashi¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[E1111-2pm-09]

Coupling reaction utilizing alkoxy radical generated from orthoformate

○Saki Shigemura¹, Takuya Kurahashi¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[E1111-2pm-10]

Development and Mechanistic study of Ni-catalyzed Cross-coupling of aryl sulfones

○Ryusei Ohkura¹, Masakazu Nambo¹, Cathleen Crudden¹ (1. Nagoya University)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[E1111-2pm-11]

Synthesis and nickel-catalyzed depolymerization of poly(phenylene ethers) bearing a directing group

○Hiroki Morita¹, Satoshi Ogawa¹, Yu-I Hsu¹, Hiroshi Uyama¹, Mamoru Tobisu^{1,2} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[E1111-2pm-12]

Synthesis and Nickel-catalyzed Depolymerization of poly(phenylene sulfide) Bearing a Directing Group

○Namiki Takenaka¹, Satoshi Ogawa¹, Yu-I Hsu¹, Hiroshi Uyama¹, Mamoru Tobisu^{1,2} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[E1111-2pm-13]

Photoinduced Dehydrogenative Coupling of Thiols with Aldehydes Forming Thioesters

○Shousuke Miki¹, Tairin Kawasaki¹, Masahiro Murakami¹, Naoki Ishida¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[E1111-2pm-14]

Mechanical-force-driven C–O Cross-coupling Reaction using Dual Nickel(II)/Mechanoredox Catalysis

○Reon Hisazumi¹, Tamae Seo¹, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD, Hokkaido University)

ニッケル触媒を用いた求電子的アミノ化試薬によるビフェニレン炭素－炭素結合のアミノ化

(阪大院工) ○井上 健・西野 創士・安井 孝介・平野 康次

Nickel-Catalyzed Amination of Biphenylene C–C Bonds with Electrophilic Amination Reagents (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Takeru Inoue, Soshi Nishino, Kosuke Yasui, Koji Hirano

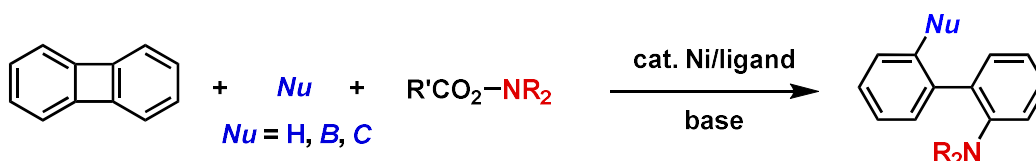
Deconstructive functionalization of cyclic compounds has emerged as a synthetic strategy providing compounds that are otherwise challenging to synthesize¹⁾. However, most existing methods require a stoichiometric amount of reagents. Moreover, it is necessary to expand a range of introduced functional groups to access a wider variety of compounds.

In this study, we focused on expanding the functional groups in deconstructive functionalization based on the nitrogen-umpolung-enabled reactions²⁾. As a proof-of-concept, we commenced with reactions using biphenylene. As a result, we developed the nickel-catalyzed deconstructive aminoarylation of biphenylene with arylboronates and hydroxylamine derivatives, involving the ring opening of biphenylene. In this presentation, we will also discuss the related aminoborylation and hydroamination reactions of biphenylene.

Keywords : Nickel catalysts; Electrophilic amination; Biphenylenes; C–C Bond cleavage

環状化合物を開環しつつ官能基化する手法は、通常合成しがたい化合物群の合成を可能にするため、近年にわかに開発されている¹⁾。一方、既存の手法の多くは化学量論量の試薬を用い、また導入できる官能基の種類には追究の余地がある。

本研究では当研究室で開発してきた極性転換に基づく求電子的アミノ化に立脚し²⁾、開環をとまなう官能基化において導入できる官能基の多様化を目指した。まずは、そのプルーフオブコンセプトとしてビフェニレンのアリールアミノ化反応の開発に取り組んだ。その結果、適切な Ni 触媒存在下、ビフェニレン、アリールボロン酸エステル、ヒドロキシルアミン誘導体を反応させると、ビフェニレンの開環をとまない、対応するアリールアミノ化体が得られることを見出した。付随して、アミノホウ素化反応およびヒドロアミノ化反応についても合わせて報告する。



1) (a) Roque, J. P.; Kuroda, Y.; Göttemann, L. T.; Sarpong, R. *Science* **2018**, *361*, 171-174. (b) Roque, J. P.; Kuroda, Y.; Göttemann, L. T.; Sarpong, R. *Nature* **2018**, *564*, 244-248. (c) Review: Morcillo, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14044-14054.

2) Hirano, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 198-207.

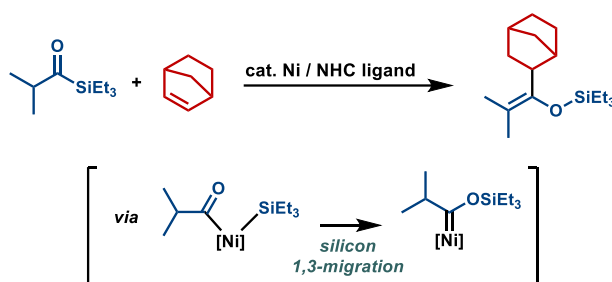
Mechanistic Studies of Nickel-Catalyzed Reaction of Acylsilanes with Norbornenes for the Synthesis of Silyl Enol Ethers

(¹Osaka Univ. ² Osaka Univ. ICS-OTRI) ○Akihisa Matsuura,¹ Mamoru Tobisu^{1,2}

Keywords: Nickel catalyst; DFT calculations; Acylsilane; Silyl enol ether; Norbornene

Our group reported on Pd-catalyzed cyclopropanation of alkenes using acylsilanes¹⁾. Mechanistic studies revealed that the reaction proceeds via oxidative addition of the C–Si bond of acylsilane and the subsequent 1,3-migration of a silyl group to form palladium-siloxycarbene intermediate²⁾. On the other hand, when a nickel catalyst was used, aliphatic acylsilanes reacted with norbornene to form silyl enol ethers³⁾, rather than undergoing decarbonylation or cyclopropanation^{4,5)}. Mechanistic studies based on DFT calculations will be presented.

Keywords : Nickel catalyst; DFT calculations; Acylsilane; Silyl enol ether; Norbornene



- 1) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1099.
- 2) Inagaki, T.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Nature Catal.* *in press* (doi: 10.1038/s41929-023-01081-5)
- 3) Matsuura, A.; Tobisu, M.; *The 103rd CSJ Annual Meeting*, K406-1am-10 (**2023**)
- 4) Nakatani, S.; Ito, Y.; Sakurai, S.; Kodama, T.; Tobisu, M.; *J. Org. Chem.*, **2020**, *85*, 7588.
- 5) Srimontree, W.; Lakornwong, W.; Rueping, M.; *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 9330.

新規有機チオメチル化剤を用いた Pd/Ni 触媒によるハロアレーンのチオメチル化

(早大先進理工) ○豊田 冴英・飯泉 慶一朗・山口 潤一郎

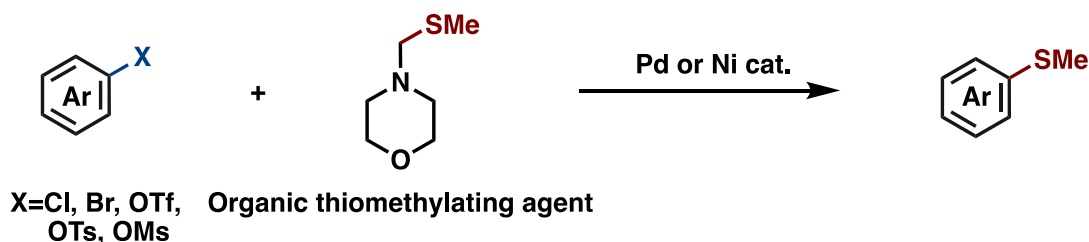
Pd/Ni-catalyzed thiomethylation of haloarenes using a novel organic thiomethylating agent
(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Sae Toyoda,
Keiichiro Iizumi, Junichiro Yamaguchi

Aryl sulfides are important motifs that are frequently used in pharmaceuticals and agrochemicals. In recent years, research on the C–S bond formation has rapidly progressed, particularly the method for cross coupling reaction between aryl halides and thioalkylating agents. However, there are few reports on thiomethylation because methanethiol, which has been used for coupling with aryl halides, is highly volatile and poisons metal catalysts. In this study, we succeeded in the palladium-catalyzed thiomethylation of aryl halides using a novel organic thiomethylating agent. Additionally, we achieved thiomethylation of arylsulfonates in the presence of nickel catalyst.

Keywords : sulfidation; thiomethylation; organic thiomethylating agent; Pd; Ni

アリールスルフィドは医薬品・農薬に頻出する重要な構造である。そのため近年、スルフィド化の研究は遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールとチオアルキル化剤のクロスカップリング反応を中心に急速に発展している。しかし、ハロゲン化アリールのチオメチル化については、メタンチオールの高い揮発性や、金属触媒を被毒することから困難であり、報告例が少ない¹⁾。

今回我々は、独自に開発した新規有機チオメチル化剤を用いて、パラジウム触媒によるハロゲン化アリールのチオメチル化に成功した。また、本有機チオメチル化剤を用いると、ニッケル触媒存在下、アリールスルホナートのチオメチル化も進行することを見いだした。本試剤は、合成・使用が容易である上に、系中でチオメチルアニオンを少量ずつ発生させることで金属触媒の被毒を抑制できると考えられる。



- 1) (a) Baldovino-Pantaleón, O.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 236–242.
- (b) Isshiki, R.; Kurosawa, M. B.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10333–10340.
- (c) Hopkins, B. A.; Zavesky, B.; White, D. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 7547–7550.

ニッケル触媒によるメタラサイクル形成を鍵とした 2-フルオロベンゾフランとアリールボロン酸のカップリング反応

(筑波大数理¹・相模中研²) ○矢吹 晴菜¹・森岡 龍太郎¹・湊辺 耕平¹・市川 淳士²・藤田 健志²

Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of 2-Fluorobenzofurans with Arylboronic acids via Construction of Metalacycles (¹Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Sagami Chemical Research Institute)

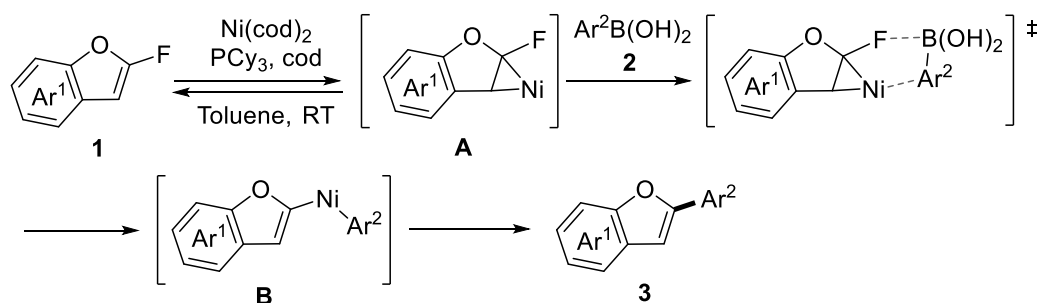
○Haruna Yabuki,¹ Ryutaro Morioka,¹ Kohei Fuchibe,¹ Junji Ichikawa,² Takeshi Fujita²

We developed a synthetic method for 2-arylbenzofurans using C–F bond activation via metallacycle formation as a key step. Treating 2-fluorobenzofurans **1** with arylboronic acids **2** and a zero-valent nickel catalyst at room temperature resulted in high yields of Suzuki–Miyaura-type coupling products. NMR analyses suggested that the reaction proceeded via the formation of nickelacyclopentane **A** followed by β -fluorine elimination, rather than direct oxidative addition of the C–F bond.

Keywords : C–F Bond Activation; Metallacycles; β -Fluorine Elimination; Benzofurans; Arylboronic Acids

ベンゾフラン骨格を持つ化合物は医薬品や機能性材料として利用されており、中でも 2 位にアリール基を有するベンゾフランには、抗炎症作用などの生物活性を示す天然物もある。これまでのアリール置換ベンゾフランの合成法は、炭素–ハロゲン結合の遷移金属への酸化的付加を利用しているが、C–Br および C–I 結合の変換には加熱や特殊な反応剤を必要としていた。一方、我々は既に 2-フルオロベンゾフランの合成法を確立しているが¹⁾、ベンゾフランの C–F 結合の変換反応は極めて少なく²⁾、未開拓である。そこで今回、メタラサイクル形成を鍵とする C–F 結合の活性化を活用して、2-アリールベンゾフランの合成法を開発した。

0 価ニッケル触媒の存在下で、2-フルオロベンゾフラン **1** に対してアリールボロン酸 **2** を作用させたところ、鈴木–宮浦カップリング型の脱フッ素置換が室温で進行し、2-アリールベンゾフラン **3** を高収率で与えた。NMR による反応中間体の解析から、この反応は C–F 結合の直接的な酸化的付加ではなく、想定通りニッケラシクロプロパン **A** の形成と続く β -フッ素脱離を経て (**B**)、円滑に進行したと考えている。



1) Morioka, R.; Fujita, T.; Ichikawa, J. *Helv. Chim. Acta* **2020**, *103*, e2000159.

2) Fujita, T.; Morioka, R.; Fukuda, T.; Suzuki, N.; Ichikawa, J. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8500; Li, Y. *Monatsh Chem.* **2022**, *153*, 193.

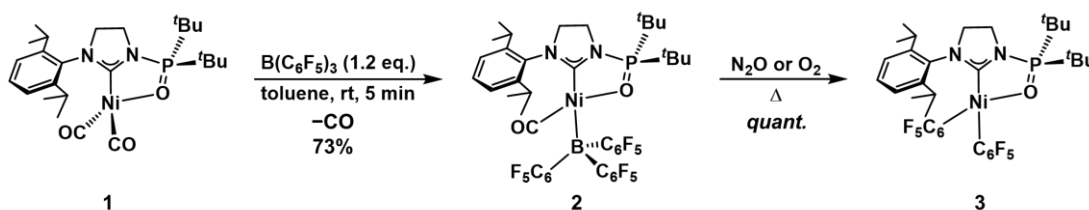
トリアリールホウ素を単座配位子として有するニッケル(0)錯体の合成と反応性

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・阪大 CFI³) ○水取 宥敬¹・山内 泰宏¹・植竹 裕太^{1,2}・櫻井 英博^{1,2}・生越 専介¹・星本 陽一^{1,3}

Synthesis and Reactivity of Ni(0) Complexes Bearing Monodentate Triarylborane Ligands
(¹*Faculty of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*, ³*Center for Future Innovation (CFI), Faculty of Engineering, Osaka University*) Yutaka Mondori,¹ Yasuhiro Yamauchi,¹ Yuta Uetake,^{1,2} Hidehiro Sakurai,^{1,2} Sensuke Ogoshi,¹ Yoichi Hoshimoto^{1,3}

Tris(pentafluorophenyl)borane, B(C₆F₅)₃, is the representative boron-based Lewis acid, which has been widely used for various molecular transformations. We recently revealed the synthesis of Ni(0) complexes (**2**) bearing *N*-phosphine oxide-substituted imidazolinyldenes (PoxIm)s and B(C₆F₅)₃ as a monodentate σ-accepting ligand, namely a Z-type ligand. This is the first example on a transition metal complex including a bonding interaction between metal centers and B(C₆F₅)₃. In this work, we report the reaction between **2** and gaseous oxidants to afford Ni(II) biaryl complexes (**3**) through the aryl group transfer from the triarylborane ligands. **Keywords** : Nickel complex; Z-type ligand; *N*-Heterocyclic carbene; Borane

トリスペンタフルオロフェニルボラン B(C₆F₅)₃ は代表的なルイス酸性ホウ素化合物であり、様々な分子変換反応に利用されてきた。¹ 当研究室では、窒素上にホスフィンオキシドを導入した *N*-ヘテロ環状カルベン² を有するニッケルジカルボニル錯体 (**1**) と B(C₆F₅)₃ との反応により、B(C₆F₅)₃ を Z 型配位子として有するニッケル(0)錯体 (**2**) の合成とその同定について報告してきた。³ これは遷移金属と B(C₆F₅)₃ との間に結合性相互作用を有する遷移金属錯体の初めての例である。⁴⁻⁵ 本研究では、当該の錯体に対して一酸化二窒素または酸素を作用させることにより、ニッケルビアリール錯体 (**3**) が得られることを見出した。



1) G. Erker, *Dalton Trans.*, **2005**, 1883. 2) Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 327. 3) 第 103 回春季年会 K406-1am-04 4) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 859. 5) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 549.

ニッケル触媒を用いたフッ化アシルと TMSCN によるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応

(岡山大院環境生命自然¹・京大院工²)○佐伯 嶺於¹・奥 直樹²・土井 夕梨子¹・三浦 智也¹

Photodriven Nickel-Catalyzed Acylcyanation of Styrenes with Acyl Fluorides and TMSCN (¹ Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, ² Graduate School of Engineering, Kyoto University)

○Reo Saeki,¹ Naoki Oku,² Yuriko Doi,¹ Tomoya Miura¹

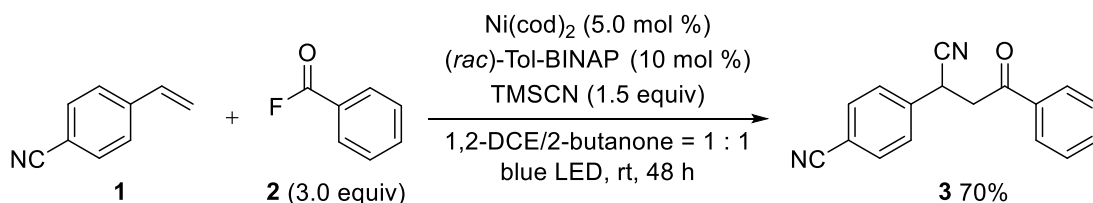
Photodriven transition-metal-catalyzed reactions without exogenous photocatalysts have rapidly gained much attention in the past few years. Herein, we report a photodriven nickel-catalyzed acylcyanation of styrenes with acyl fluorides and TMSCN.

The mixture of 4-cyano styrene (**1**), benzoyl fluoride (**2**), and TMSCN was stirred at room temperature under blue LED irradiation for 48 hours in the presence of Ni(cod)₂ and (*rac*)-Tol-BINAP. The desirable product **3** was isolated in 70% yield. The photoexcited nickel complex generates acyl radicals from acyl fluorides. The resulting radicals add onto the C–C double bond of styrenes, and then the CN group is introduced at the benzylic position. This method can be applied to a variety of styrenes and acyl fluorides including the substructure of natural products and pharmaceuticals.

Keywords : acylcyanation, acyl fluoride, nickel, photoreaction, radical reaction

ルテニウムやイリジウムなどの光触媒を加えることなく進行する光駆動型遷移金属触媒反応は、ここ数年で急速に注目を集めている。今回我々は、ニッケル触媒存在下でフッ化アシルと TMSCN によるスチレンの光駆動型アシルシアノ化反応を見出したので報告する。

Ni(cod)₂ および(*rac*)-Tol-BINAP の存在下で、4-シアノスチレン(**1**)とフッ化ベンゾイル(**2**)、TMSCN を光照射しながら室温で 48 時間攪拌したところ、目的生成物 **3** が 70% の収率で得られた。以下のように反応機構を考えている。光励起されたニッケル触媒がフッ化アシルを一電子還元することにより、アシルラジカルが生じる。ついで、アシルラジカルがスチレンに付加し、最後にシアノ基がニッケル触媒の還元的脱離によって導入される。この反応は天然物や薬の部分構造を含む様々なスチレンやフッ化アシルにも適用することが可能である。



PAIP ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成と反応性

(京大院工) ○浅野勇翔・長瀬光太郎・原尚史・仙波一彦・中尾佳亮
 Synthesis and Reactivity of Nickel Complexes Bearing a PAIP Pincer Ligand (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hayato Asano, Kotaro Nagase, Naofumi Hara, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

Group 13 metalloligands have received attention due to their high σ -electron donicity and Lewis acidity derived from the low electronegativity and a vacant p orbital of group 13 elements. Consequently, transition-metal complexes with a group 13 metalloligand exhibit distinct reactivity toward a variety of Lewis basic substrates through cooperative action of the two metals.

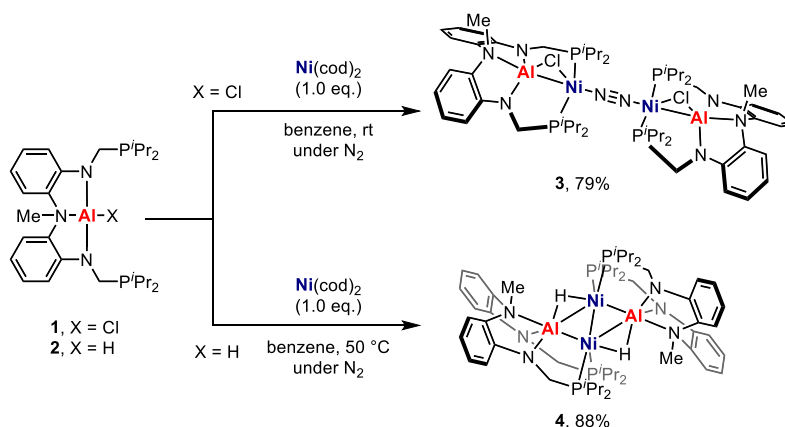
Here, we report the synthesis of nickel complexes bearing an aluminum pincer ligand and the reactivity of the resulting aluminum–nickel bimetallic complexes.

Keywords : metalloligand; aluminum; nickel; bimetallic complexes

第 13 族元素配位子は、電気陽性な第 13 族金属元素に由来する高い σ 電子供与性と、空の p 軌道に由来するルイス酸性を有する。そのため、第 13 族元素配位子を有する遷移金属錯体は、両金属の協働作用によるユニークな結合活性化が可能となる¹⁾。今回我々は、アルミニウム／ニッケル協働触媒系が不活性 σ 結合の切断に高活性であることに着目し²⁾、アルミニウム含有ピンサー配位子を有するニッケル錯体の合成および反応性を調べた。

PAIP ピンサー配位子 **1** と等量の $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (cod: 1,5-cyclooctadiene) を窒素雰囲気下、ベンゼン中、室温で反応させたところ、アルミニウム–ニッケル複核錯体 **3** を収率 79% で得た (スキーム 1)。さらに、Al 上に H を有する PAIP ピンサー配位子 **2** と等量の $\text{Ni}(\text{cod})_2$ をベンゼン中 50 °C で反応させると、錯体 **4** が収率 88% で得られた。これらの錯体の構造は、各種 NMR および単結晶 X 線構造解析によって同定した。

Scheme 1



- 1) a) J. Takaya *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1964. b) Y. Nakao *et al.* *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1626. c) T. Komuro, Y. Nakajima, J. Takaya, H. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214837.
- 2) a) Y. Nakao, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 242. b) Y. Nakao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 731.

Ni-フォトレドックス触媒を用いたアルケニルハライドと含窒素複素環化合物の *E/Z* 立体収束的カップリング反応の開発

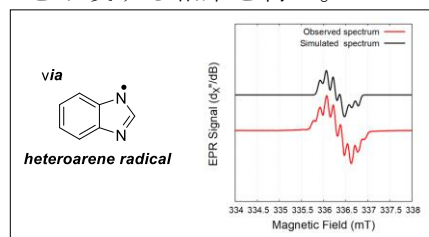
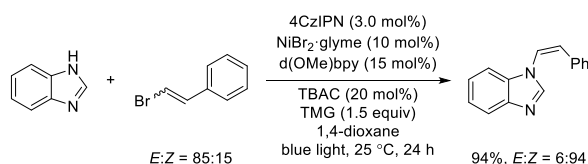
(関西学院大院理工) ○西野 荘大・首藤 航・倉橋 拓也

Nickel-Photoredox-Catalyzed Stereoconvergent Coupling of Alkenyl Halides and Nitrogen-Containing Heterocycles (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Sodai Nishino, Ko Sudo, Takuya Kurahashi

The *N*-alkenylation of nitrogen-containing heterocycles can be accomplished *via* copper-catalyzed direct coupling reactions with alkenyl halides¹⁾, however the reaction of *trans*-bromoalkene gave coupling products, while reaction of *cis*-bromoalkene led to alkyne formation. Hence, the reaction cannot produce the thermodynamically less stable *Z* coupling products. Inspired by the photoisomerization of olefines²⁾, we found that it is possible to synthesize *N*-(1-alkenyl) azoles stereoconvergently by using nickel-photoredox catalyzed coupling reaction of alkenyl halides with azoles as a new synthetic method for *Z*-selective *N*-(1-alkenyl)azoles with stereoisomerization and bond formation. As part of the elucidation of various mechanistic studies, it was found that olefines in both the substrates and the products photoisomerize in the presence of photocatalyst. Furthermore, *in situ* EPR measurements suggested that heteroarene radicals are formed in the reaction system *via* PCET mechanism.

Keywords : *Ni-Photoredox catalysts; Stereoconvergent Reaction; PCET; Photoisomerization; Heteroarene radical*

含窒素複素環化合物の *N*-アルケニル化が銅触媒を用いたアルケニルハライドとの直接カップリング反応により達成されている¹⁾。この反応では、*trans*-ブromoアルケンを反応させるとカップリング生成物が得られるが、*cis*-ブromoアルケンを反応させるとアルキンが生成する。したがって、この反応では熱力学的に不安定な *Z* カップリング生成物を合成することができない。そこでオレフィンの光異性化に着想を得た我々は²⁾、*Z* 体の *N*-(1-アルケニル)アゾールの新たな合成法として、アゾールとアルケニルハライドのカップリング反応を Ni-フォトレドックス二重触媒を用いて立体異性と結合形成を伴いながら立体収束的に行うことが可能であることを見出した。種々の機構解明の一部として、基質と生成物の両方のオレフィンが光触媒存在下、光異性化することが明らかになった。さらに、*in situ* EPR 測定により、ヘテロアレーンラジカルが PCET 機構を経て反応系中で生成していることを示唆する結果を得た。



- 1) M. Taillefer, A. Ouali, B. Renard, and J. Spindler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5301–5313.
- 2) H. Zhang, Q. Xu, L. Yu, and S. Yu, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1472–1477.

オルトギ酸エステルからのアルコキシラジカル生成を活用したカップリング反応

(関西学院大院理工) ○重村 早紀・倉橋拓也

Coupling Reaction Utilizing Alkoxy Radical Formation from Orthoformate (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Saki Shigemura, Takuya Kurahashi

A reaction to generate alkoxy radicals directly from tertiary alcohols via PCET has been reported by combining a photocatalyst and a Børnsted base. Another method to generate methoxy radicals by using *N*-alkoxypyridinium salts has been reported and used for coupling reactions with alkenes. We thought that if alkoxy radicals generate more easily, we could achieve a new form of C–O bond formation. Therefore, we conceived the idea of using orthoformate, which is inexpensive and readily available, as a source of alkoxy radicals. The newly developed alkoxy radical generation method was found to be applicable to the etherification reaction with aryl halides. We performed *in situ* EPR and React IR to investigate the reaction mechanism of the developed catalytic reaction. The results suggest the formation of alkoxy radicals in the reaction system. In addition, we newly discovered the possibility of introducing tertiary alkoxy groups into etherification reactions, which is generally considered to be difficult, by applying this reaction.

Keywords : Photoredox reaction; Alkoxy radical; Hydrogen atom transfer; Orthoformate

これまでに、光触媒と Børnsted 塩基の組み合わせにより、分子内プロトン共役型電子移動 (PCET) を介することで第三級アルコールから直接的にアルコキシラジカルを生成させる反応が報告されている¹⁾。また、*N*-アルコキシピリジニウム塩を用いることでメトキシラジカルを生成させる方法が報告されており、アルケンとのカップリング反応に利用されている²⁾。我々は、より簡便にアルコキシラジカルを生成させることができたならば、新しい形式の C–O 結合形成を達成できると考えた。そこで、安価で入手容易なオルトギ酸エステルをアルコキシラジカル源として用いることを着想した。新たに開発したアルコキシラジカル発生法はハロゲン化アリアルとのエーテル化反応に応用できることを明らかにした。開発した触媒反応の反応機構を調べるために *in situ* EPR 測定や React IR を行ったところ、反応系中でアルコキシラジカルが生成していることを示唆する結果を得た。また、本反応を応用することで一般的には難しいとされる第三級アルコキシ基を導入するエーテル化反応の可能性を新たに見出した。



- 1) H. G. Yayla, H. Wang, K. T. Tarantino, H. S. Orbe, and R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10794–10797.
- 2) A. Barthelemy, B. Tuccio, E. Magnier, and G. Dagousset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13790–13794.

Ni 触媒によるアリールスルホンのクロスカップリングと反応機構解析

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・クイーンズ大学³) ○大蔵 竜盛¹・南保 正和^{1,2}・クラッデン キャサリン^{2,3}

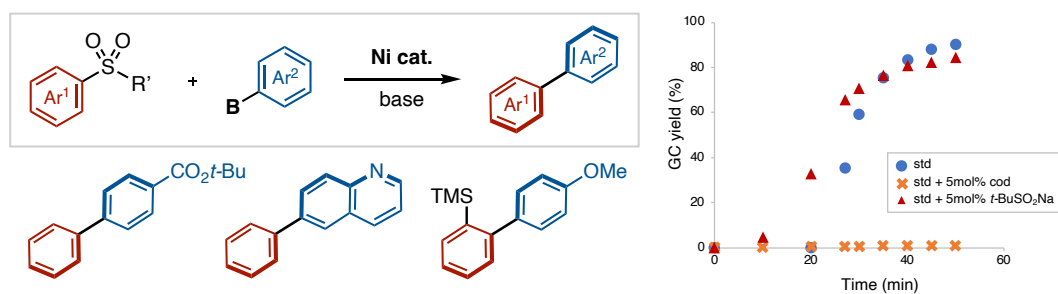
Ni-catalyzed Desulfonylative Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Arylsulfones

(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²WPI-ITbM, Nagoya University, ³Queen's University), ○Ryusei Ohkura,¹ Masakazu Nambo,^{1,2} Cathleen M. Crudden,^{2,3}

Organosulfone compounds have attracted much attention as a new class of electrophiles in cross-coupling reactions.¹ Our group have developed a Ni-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling of unactivated aryl sulfones.^{2,3} In this presentation, we report an investigation of substrate scope and iterative transformations using sulfonyl groups. And cross-coupling with ring opening of benzothiophene dioxide followed by trapping with electrophiles afforded a variety of *o*-terphenyl sulfone derivatives. Control experiments revealed that the sulfonates released during the reaction had the specific effect of shortening the induction period and promoting the generation of catalytically active species.

Keywords : Ni catalyst; Sulfone; C–SO₂ bond activation ; Cross-coupling reaction; Iterative transformation

有機硫黄化合物の1つであるスルホン化合物はクロスカップリングにおける新たな求電子剤として注目を集めている¹⁾。最近当研究室では Ni 触媒によるアリールスルホン類を用いた鈴木–宮浦クロスカップリング反応を見出している^{2,3)}。本発表では詳細な基質適用範囲の調査、及びスルホニル基を活用した逐次的な分子変換について報告する。またベンゾチオフェン 5,5-ジオキシドを基質に用いると、開環を伴ったクロスカップリングに続く求電子剤との反応によって、様々な *o*-ターフェニルスルホン誘導体を得ることに成功した。コントロール実験によって、反応中に脱離したスルフィン酸塩が触媒活性種の発生を促進する特異な効果があることを明らかにした。



1) a) M. Nambo, Y. Maekawa, C. M. Crudden, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3013. b) J. Corpas, S. H. Kim-Lee, P. Mauleon, R. G. Arrayas, J. C. Carretero, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 6774.

2) R. Ohkura, Y. Tahara, C. M. Crudden, M. Nambo, manuscript in preparation.

3) a) P. Chatelain, A. Sau, C. N. Rowley, J. Moran, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 14959. b) Fukuda, J.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8987. c) Q. Zhang, W. Zhang, R. Cui, Y. Zhang, D. Niu, *Chem. Org. Front.* **2023**, *10*, 645.

配向基を導入したポリフェニレンエーテル型ポリマーの合成とニッケル触媒による制御分解

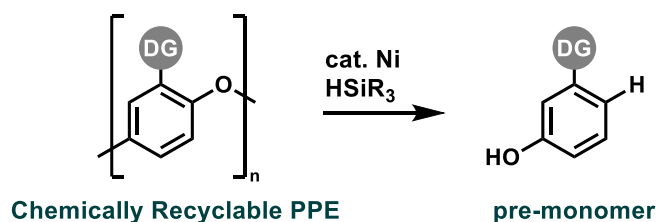
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○森田 大貴¹・小川 敏史¹・徐 于懿^{1,2}・宇山 浩¹・鷹巣 守^{1,2}

Synthesis and Nickel-Catalyzed Depolymerization of Polyphenylene Ethers Bearing a Directing Group (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Hiroki Morita,¹ Satoshi Ogawa,¹ Yu-I Hsu,¹ Hiroshi Uyama,² Mamoru Tobisu^{1,2}

Controlled depolymerization of polymers whose main chains consist of strong chemical bonds are limited despite their potential utility as high performance plastics. For example, the depolymerization of PPE, which is a high performance polymer with phenolic C–O bonds in the main chain, is limited to those using heterogeneous catalysts¹ and chemical oxidation.² In this study, we synthesized a PPE-related polymer bearing a directing group in the side chain. C–O bonds in the main chain can be reductively cleaved by nickel catalysis under relatively mild conditions.

Keywords : Polyphenylene Ether; Chemical Recycling; C–O Bond Activation; Nickel Catalyst; Reductive Cleavage

資源循環の観点から、モノマーへと選択的に分解可能な新規高分子材料の開発は重要な研究課題である。主鎖を効率よく分解するためには、エステル基のような切断されやすい化学結合を主鎖に導入することが一般的な戦略となる。一方、主鎖が強固な化学結合のみからなるポリマーは、高い化学安定性が期待できるものの、モノマーへと選択的に分解可能な系は限定的である。例えば、主鎖がフェノール性 C–O 結合からなる高性能ポリマーである PPE の分解については、固体触媒を用いる系¹や化学酸化²を利用する系などに限定される。本研究では側鎖に配向基を導入した PPE 型ポリマーを合成した。このポリマーはニッケル触媒により主鎖 C–O 結合が位置選択的に切断され、モノマー単位へと分解可能であった。



¹ (a) Feng, B.; Jing, Y.; Guo, Y.; Liu, X.; Wang, Y. *Green Chem.* **2021**, 23, 9640. (b) Jing, Y.; Wang, Y.; Furukawa, S.; Xia, J.; Sun, C.; Hülsey, M. J.; Wang, H.; Guo, Y.; Liu, X.; Yan, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5527.

² Shimoyama, Y.; Nakajima, Y. *ChemSusChem*, **2023**, e202300684.

配向基を導入したポリフェニレンスルフィド型ポリマーの合成とニッケル触媒による炭素—硫黄結合切断を経るモノマーへの制御分解

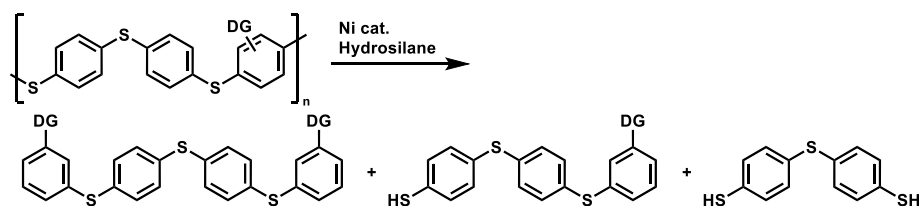
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○竹中 菜実樹¹・小川 敏史¹・徐 于懿¹・宇山 浩¹・鷹巣 守^{1,2}

Synthesis and Nickel-Catalyzed Depolymerization of Poly(phenylene sulfide) Bearing a Directing Group (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Namiki Takenaka,¹ Satoshi Ogawa,¹ Yu-I Hsu,¹ Hiroshi Uyama,¹ Mamoru Tobisu^{1,2}

Controlled depolymerization of polymers whose main chains consist of strong chemical bonds are limited despite their potential utility as high performance plastics. For example, the degradation of PPS, a high-performance polymer whose main chain consists of C–S bonds, has been reported using nucleophilic aromatic substitution reactions¹⁻² and using transition metal catalysts.³⁻⁵ However, harsh reaction conditions and loss of sulfur functionality remain to be addressed. In this study, we synthesized a PPS derivative bearing a directing group in the side chain. C–S bonds in the main chain can be reductively cleaved regioselectively by nickel catalysis under relatively mild conditions.

Keywords : Poly(phenylene sulfide); C–S Bond Activation; Nickel Catalyst; Reductive Cleavage; Chemical Recycling

資源循環の観点から、モノマーへと選択的に分解可能な新規高分子材料の開発は重要な研究課題である。主鎖が強固な化学結合のみからなるポリマーは、高い化学安定性が期待できるものの、モノマーへと選択的に分解可能な系は限定的である。例えば、主鎖が C–S 結合からなる高性能ポリマーである PPS の分解については、芳香族求核置換反応¹⁻²や遷移金属触媒を用いる系³⁻⁵が報告されているが、激しい条件を必要とすることや、再重合可能なモノマーへの分解が難しいことが課題となっている。本研究では側鎖に配向基を導入した PPS 型ポリマーを合成した。このポリマーはニッケル触媒により主鎖 C–S 結合の位置選択的切断が比較的温和な条件で可能であり、選択的にモノマーへと分解可能であった。



- 1) Yu, Z.; Miao, G.; Wu, Q.; Chen, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 4061.
- 2) Wang, S. J.; Bian, S. G.; Yan, H.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 4049.
- 3) Lian, Z.; Bhawal, B. N.; Yu, P.; Morandi, B. *Science* **2017**, 356, 1059.
- 4) Minami, Y.; Matsuyama, N.; Matsuo, Y.; Tamura, M.; Sato, K.; Nakajima, Y. *Synthesis* **2021**, 53, 3351.
- 5) Delcaillau, T.; Woenckhaus-Alvarez, A.; Morandi, B. *Org. Lett.* **2021**, 23, 7018.

チオールとアルデヒドの光誘起脱水素カップリングによるチオエステル合成

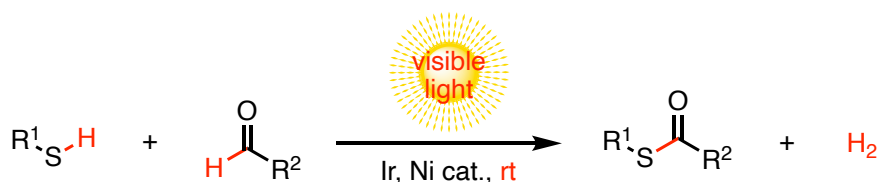
(京大院工) ○三木 祥輔・河崎 泰林・村上 正浩・石田 直樹

Photoinduced Dehydrogenative Coupling of Thiols with Aldehydes Forming Thioesters
(Graduate School of Engineering Kyoto University) ○Shousuke Miki, Tairin Kawasaki,
Masahiro Murakami, Naoki Ishida

Dehydrogenative coupling, which evolves H_2 as the sole byproduct, offers an atom-economical method for constructing organic skeletons. In our laboratory, we have previously reported that dehydrogenative coupling between toluene derivatives and aldehydes proceeds by the cooperative action of an iridium complex and a nickel bromide complex under irradiation with visible light, forming benzyl ketones¹⁾. In this presentation, we report the synthesis of thioesters by dehydrogenative coupling between thiols and aldehydes. As a representative example, we describe the reaction of 4-(*t*-butyl)benzenethiol with octanal. Equimolar amounts of these reactants were dissolved in ethyl acetate, along with $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ (2 mol%) and $NiBr_2(dtbbpy)$ (5 mol%) as catalysts. Upon irradiating the resulting solution with blue LEDs (425 nm) for 24 hours, the dehydrogenative coupling cleanly took place to afford the desired thioester in 96% yield with no detectable amounts of the corresponding disulfide and diketone.

Keywords : Dehydrogenative Coupling; Thioester; Radical; Hydrogen Atom Transfer; Photoredox

脱水素カップリングは副生成物が水素のみであることから、アトムエコノミーに優れた反応の一つである。当研究室では、過去にトルエン誘導体とアルデヒドの脱水素カップリング反応が、可視光の照射下、イリジウム錯体と臭化ニッケル錯体の触媒作用で進行して、ベンジルケトンが得られることを報告している¹⁾。今回我々は、その知見をもとに開発したチオールとアルデヒドの脱水素カップリングによるチオエステル合成を報告する。代表例として、4-(*t*-ブチル)ベンゼンチオールとオクタナールの反応について述べる。等モル量のこれらの反応物を酢酸エチルに溶解し、触媒として $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ (2 mol%) と $NiBr_2(dtbbpy)$ (5 mol%) を加えた。得られた溶液に青色 LED (425 nm) を 24 時間照射すると、クロス選択的な脱水素カップリングが進行して、96%の収率で目的のチオエステルが得られた。対応するジスルフィドおよびジケトンとは全く生成しなかった。



1) T. Kawasaki, N. Ishida, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3366.

メカノレドックス/ニッケル協働触媒を用いた C–O カップリング反応

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○久積 怜苑¹・瀬尾 珠恵¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

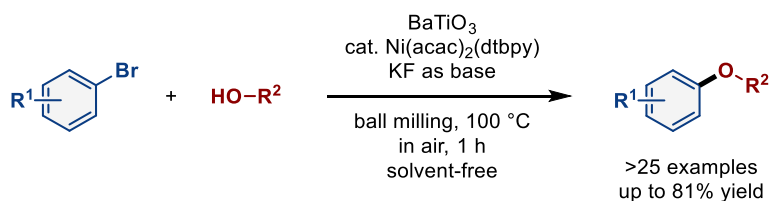
Mechanical-force-driven C–O Cross-coupling Reaction using Dual Nickel(II)/Mechanoredox Catalysis

(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Reon Hisazumi,¹ Tamae Seo,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

A photoredox/nickel dual catalyst has been recognized as a powerful catalytic system for carbon–heteroatom bond formation reactions. However, the photo-induced system requires long reaction times, strict deoxygenated conditions, and high-purity reaction solvents.¹ Our group has previously developed a mechanoredox catalyst based on piezoelectricity as a complement to photoredox catalyst.² This force-induced system under ball-milling conditions is characterized by solvent-minimized conditions, short reaction time and simple operation under air. In this study, we have successfully developed a C–O coupling reaction using a dual catalytic system that combines a mechanoredox catalyst and a nickel catalyst. This reaction proceeded under ambient, solvent-free conditions to deliver various aryl ethers in good yields. *Keywords* : Mechanochemistry; Ball mill; Piezoelectric Material; Dual Catalyst; Cross Coupling

フォトレドックス触媒とニッケル触媒を組み合わせた協働触媒は、炭素–ヘテロ原子結合形成反応における優れた触媒系として認識されている¹。しかし、光照射を用いたこの系では、長い反応時間と厳密な脱酸素条件、高純度の反応溶媒が必要であった。当研究室では、フォトレドックス触媒と相補的に用いることのできる、圧電材料を用いたメカノレドックス触媒の開発に成功した。この機械的な力で駆動する触媒系は、溶媒使用量の低減、反応時間の短縮および空気下での簡便な操作が可能である²。本研究では、メカノレドックス触媒とニッケル触媒から成る協働触媒³を用いた C–O クロスカップリング反応の開発に成功した。この反応は空気下かつ無溶媒条件で効率良く進行し、様々なアリールエーテルを良好な収率で与えた。



1) Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, 524, 330.

2) Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H. *Science* **2019**, 366, 1500.

3) Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202311531.