

アカデミックプログラム [A 講演] | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭A講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：山崎 賢、上野 聡

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[E1112-2pm-01]

アゾール類およびインドールで置換された内部アルキンのビニリデン転位

○ 穂本 純花¹、鯉淵 領²、岩本 貴寛¹、北條 博彦²、石井 洋一¹ (1. 中央大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[E1112-2pm-02]

オレフィンメタセシス反応による四置換フルオロオレフィン合成のためのカルベン配位子の探索

○ 上地 達矢^{1,2}、稲木 信介²、井上 宗宣¹ (1. 相模中研、2. 東工大)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[E1112-2pm-03]

Ru触媒を用いた動的速度論的光学分割を伴う α -置換 β -ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応○ 西原 諒¹、安田 俊尚²、内海 典之²、片山 武昭²、百合野 大雅^{3,4}、大熊 毅^{3,4} (1. 北大院総化、2. 関東化学株式会社、3. 北大院工、4. フロンティア化学教育研究センター)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[E1112-2pm-04]

ケトンアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応

○ 畠山 浩平¹、木暮 裕哉¹、上野 聡¹ (1. 東京工科大院工)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[E1112-2pm-05]

鉄触媒による脂肪族グリニャール反応剤のジエンおよびトリエンモノエポキシドへの選択的置換反応

○ 小林 梢真¹、阿部 一真¹、秦 猛志¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[E1112-2pm-06]

カチオン性(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^6 -アレーン)鉄(II)型錯体のワンポット合成○ 道場 貴大¹、浩 張¹、中村 正治¹ (1. 京都大学)

◆ 英語

14:00 ~ 14:10

[E1112-2pm-07]

Iron-Catalyzed C(sp³)-H Bond Activation/C-C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer

○Litian Chen¹, Takahiro DOBA¹, Masaharu NAKAMURA¹ (1. Kyoto University)

14:10 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[E1112-2pm-08]

鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

○長井 友花¹、草本 哲郎¹、劔 隼人¹ (1. 阪大院基礎工)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[E1112-2pm-09]

ラセミ体面不斉1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス／速度論分割における不斉モリブデン触媒の影響

○今津 陽菜¹、政岡 翔¹、鵜池 紗希¹、小笠原 正道¹ (1. 徳島大学)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[E1112-2pm-10]

ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた新規反応の開発

○酒井 陽平¹、岡内 辰夫¹、北村 充¹ (1. 九州工業大学)

◆ 英語

15:00 ~ 15:10

[E1112-2pm-11]

Iron-Catalyzed Enantioconvergent Suzuki-Miyaura Coupling Reaction of Racemic Secondary Propargyl Electrophiles

○Siming Lu^{1,2}, Satsuki Nomura, Katsuhiko Isozaki^{1,2}, Masaharu Nakamura^{1,2} (1. Institute for Chemical Research, Kyoto University, 2. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[E1112-2pm-12]

鉄触媒を用いたカルバゾールのC-Nカップリング反応

○呉 東冉¹、道場 貴大¹、中村 正治¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[E1112-2pm-13]

イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

○山田 悠斗¹、岩崎 孝紀¹、野崎 京子¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[E1112-2pm-14]

グリシン誘導体の可視光駆動型C-Hピリジル化

○秋元 秀太¹、山崎 賢¹、三浦 智也¹ (1. 岡山大院環境生命自然)

アゾール類およびインドールで置換された内部アルキンのビニリデン転位

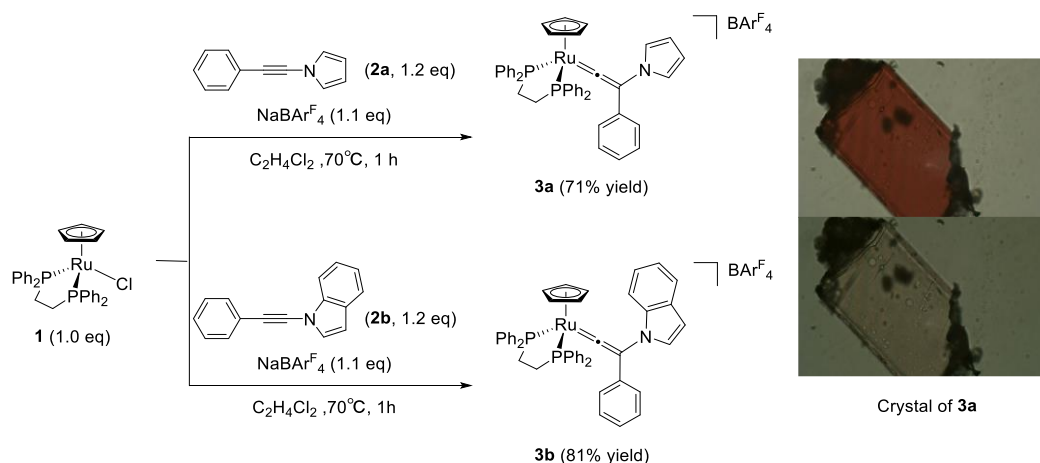
(中大理工¹・東大生研²) ○ 穂本 純花¹・鯉渕 領²・岩本 貴寛¹・北條 博彦²・石井 洋一¹

Vinylidene Rearrangements of Azole- or Indole-substituted Internal Alkynes (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo*) ○ Sumika Akimoto,¹ Ryo Koibuchi,² Takahiro Iwamoto,¹ Houjou Hirohiko,² Youichi Ishii¹

We have previously reported vinylidene rearrangements of *P*- and *S*-substituted internal alkynes,¹⁾ while there has been very little information on those of *N*-substituted ones. In this study, we have investigated the vinylidene rearrangement of azole- or indole-substituted internal alkynes at Ru complexes: the reaction of [CpRuCl(dppe)] with PhC≡CN (*N* = 1-pyrrolyl, 1-indolyl *etc.*) at 70 °C in the presence of NaBAR^F₄ gave the corresponding vinylidene complexes in good yield. Crystals of complexes **3a** and **3b** synthesized from (1-pyrrolyl)- and (1-indolyl) (phenyl)acetylene, respectively, show pleochroism, where the crystals exhibit pale purple or pale brown color depending on the direction in which each crystal is observed.

Keywords : Ruthenium; Rearrangement; Vinylidene Complex; Pleochroism

我々は過去に *P*-置換や *S*-置換内部アルキンを用いたビニリデン転位に成功したことを報告しているが、*N*-置換アルキンの転位に関する知見は限られている¹⁾。そこで、アゾール類もしくはインドールで置換された内部アルキンの Ru 錯体上でのビニリデン転位を検討した。NaBAR^F₄ 存在下、[CpRuCl(dppe)] (**1**) と PhC≡CN (*N* = 1-ピロリル、1-インドリルなど) を 70 °C で反応させると、ビニリデン錯体が得られた。また、(1-ピロリル)(フェニル)アセチレン **2a** および(1-インドリル)(フェニル)アセチレン **2b** から合成したビニリデン錯体 **3a**, **3b** の結晶は多色性とみられる光学特性を示した。



1) T. Kuwabara, Y. Aoki, K. Sakajiri, K. Deguchi, S. Takamori, A. Hamano, K. Takano, H. Houjou, Y. Ishii, *Organometallics* **2020**, *39*, 711–718.

オレフィンメタセシス反応による四置換フルオロオレフィン合成のためのカルベン配位子の探索

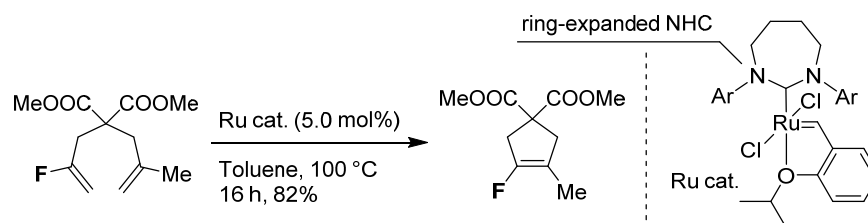
(相模中研¹・東工大物質理工²) ○上地 達矢^{1,2}・稲本信介²・井上 宗宣¹

Exploration of Carbene Ligands for the Synthesis of Tetrasubstituted Fluoroolefins by Olefin Metathesis (¹Sagami Chemical Research Institute, ²School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Tatsuya Ueji^{1,2}, Shinsuke Inagi², Munenori Inoue¹

Fluoroolefins are used in various fields, such as biologically active substances as amide equivalents and raw materials for fluoropolymers. Among the synthetic methods of fluoroolefins, olefin metathesis has been widely reported in recent years. However, there are few reported examples for the synthesis of tetrasubstituted fluoroolefins,¹⁾ which means that they are challenging reactions in terms of construction of both tetrasubstituted olefins and fluorinated olefins at the same time. Therefore, we envisioned that development of a catalyst suitable for olefin metathesis would enable us to provide a versatile synthetic method for tetrasubstituted fluoroolefins. In this study, we found that olefin metathesis toward the formation of tetrasubstituted monofluoroolefins can efficiently proceed by using a ruthenium catalyst with new ring-expanded *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands.

Keywords : olefin metathesis; tetrasubstituted olefin, fluorine; ruthenium, carbene ligand

フルオロオレフィンとはアミドの生物学的等価体としての生物活性物質や、含フッ素ポリマーの原料など様々な分野で用いられている。フルオロオレフィンの合成法の一つとして、近年では遷移金属触媒を用いたオレフィンメタセシス反応が多数報告されている。しかし、メタセシス反応による四置換フルオロオレフィンの合成例の報告は少ない¹⁾。これは、オレフィンメタセシス反応による四置換オレフィン及びフルオロオレフィンの合成がそれぞれ進行しにくいからである。そのため、四置換フルオロオレフィン合成用のメタセシス触媒を開発できれば、汎用的な合成法として応用が可能である。本研究では、新規な環拡大 *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するルテニウム触媒を用いる事により、効率的な四置換モノフルオロオレフィンの合成法を見出した。



- 1) a) Marhold, M.; Buer, A.; Hiemsta, H.; van Maarseveen J. H.; Haufe, G. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 57–60. b) Heinrich, C. F.; Durand, D.; Starck, J.; Michelet, V. *Org. Lett.*, **2020**, 22, 7064–7067.

Ru 触媒を用いた動的速度論的光学分割を伴う α -置換 β -ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応

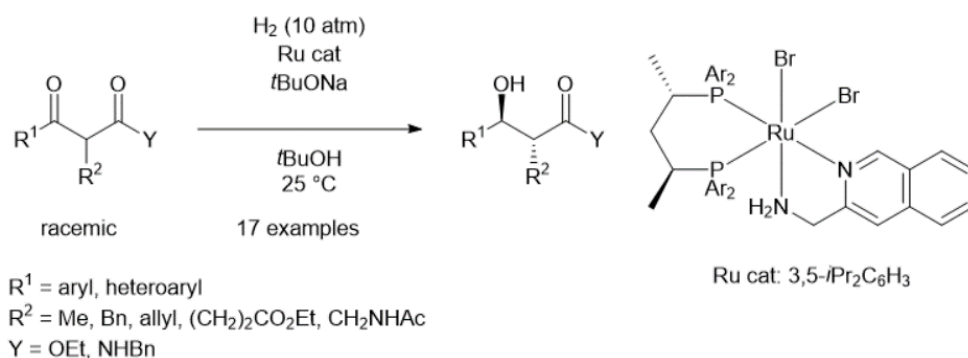
(北大院総化¹・関東化学株式会社²・北大院工³) ○西原 諒¹、安田 俊尚²、内海 典之²、片山 武昭²、百合野 大雅³、大熊 毅³

Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of α -Substituted β -Keto Esters and Keto Amides through Dynamic Kinetic Resolution (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ²*Kanto Chemical Co. Inc.*, ³*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Ryo Nishihara,¹ Toshihisa Yasuda,² Noriyuki Utsumi,² Takeaki Katayama,² Taiga Yurino,³ Takeshi Ohkuma³

The synthesis of optically active compounds plays an important role in the fields of pharmaceuticals and agrochemicals. Even today, it is difficult to obtain a single enantiomer as a product by the reaction using racemic substrates. One effective solution to this problem is “dynamic kinetic resolution.” We have successfully achieved a diastereo- and enantioselective synthesis of α -substituted β -hydroxy esters and hydroxy amides *via* an asymmetric hydrogenation with dynamic kinetic resolution under basic conditions. α -Substituted β -keto esters and keto amides were converted into the corresponding optically active compounds by using our original DIPSkewphos/3-AMIQ–Ru(II) catalyst system. In this reaction, the desired β -hydroxy esters were obtained with >99:1 dr and >99% ee in most cases under the typical reaction conditions.

Keywords : *Asymmetric Hydrogenation; Dynamic Kinetic Resolution; Ru Catalysis; α -Substituted β -Hydroxy carbonyl Compounds*

光学活性な化合物の合成は、医薬品や農薬などの開発分野で重要な役割を担っている。ラセミ体の基質から単一のエナンチオマーを生成物として得ることは、今日でも難しい課題である。「動的速度論的光学分割」は、この課題を解決する方法の一つである。今回我々は、適切な Ru 錯体触媒を設計し、動的速度論的光学分割を経由した α -置換 β -ケトエステル・ケトアミドの不斉水素化反応に成功した。本触媒を用いることで、 α -置換 β -ヒドロキシエステル、および、ヒドロキシアミドを高ジアステレオおよび高エナンチオ選択的に合成することができた。本反応は優れた基質一般性を示し、多くの基質から、>99:1 dr、>99% ee で生成物が得られた。



ケトンをアルケニル求電子剤として用いた有機ホウ素化合物とのルテニウムおよびアミン協働触媒クロスカップリング反応

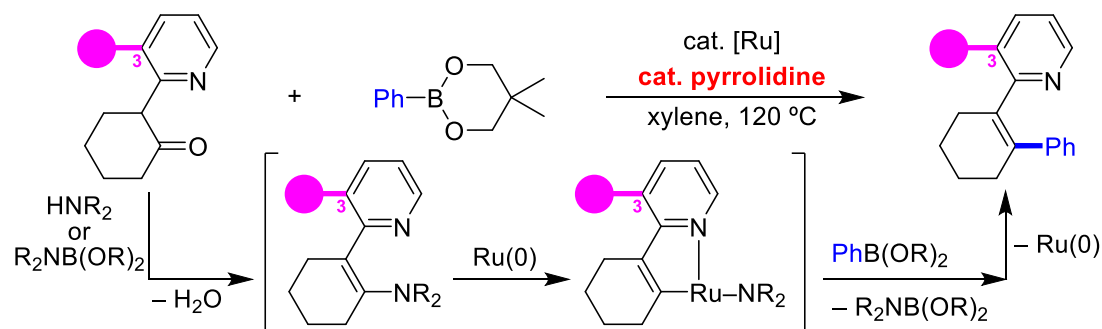
(東京工科大院工) ○畠山 浩平・木暮 裕哉・上野 聡

Cooperative Ruthenium and Amine Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Ketones as Alkenyl Electrophiles with Organoboronates (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Kohei Hatakeyama, Yuya Kogure, Satoshi Ueno

Alkene derivatives are synthesized by cross-coupling reactions in which ketones are converted into alkenyl triflates and then used as alkenyl electrophiles in the presence of transition-metal catalysts¹⁾. In our laboratory, we have developed a ruthenium-catalyzed reaction of enamines generated in situ from ketones and amines as alkenyl electrophiles with organoboronates^{2) 3)}. However, these reactions require stoichiometric amounts of triflating agent and amine. In this study, we have succeeded in developing the reaction proceeding efficiently with only catalytic amount of amine additives. As a result of examining various reaction conditions, we found that it is important to use a substrate with a substituent at the three positions of the pyridine-directed group in this reaction.

Keywords : Ruthenium Catalyst; Cooperative Catalyst; Alkenyl Carbon–Nitrogen Bond Cleavage; Alkenyl Electrophile; Ketone

アルケン誘導体を合成する方法は、ケトンを実アルケニルトリフレートに変換した後、遷移金属触媒存在下でアルケニル求電子剤として利用するクロスカップリング反応が広く知られている¹⁾。当研究室では、ケトンとアミンから系中で発生させたエナミンを実アルケニル求電子剤として利用するルテニウム触媒クロスカップリング反応を開発した^{2) 3)}。しかし、これらの方法では、化学量論量のトリフレート剤やアミンを必要としていた。本研究では、触媒量のアミン添加剤のみで効率的に進行する反応の開発に成功した。様々な反応条件検討の結果、この反応では、ピリジン配向基の三位に置換基をもつ基質を用いることが重要であることが分かった。



1) Ohe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2201–2208.

2) Kogure, Y.; Ueno, S. *Org. Lett.*, **2022**, 24, 9233–9237.

3) Kogure, Y.; Hatakeyama, K.; Tsuchiya, K.; Kunii, Y.; Ueno, S. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 12463–12466.

鉄触媒による脂肪族グリニャール反応剤のジエンおよび トリエンモノエポキシドへの選択的置換反応

(東工大生命理工) ○小林 梢真・阿部 一真・秦 猛志

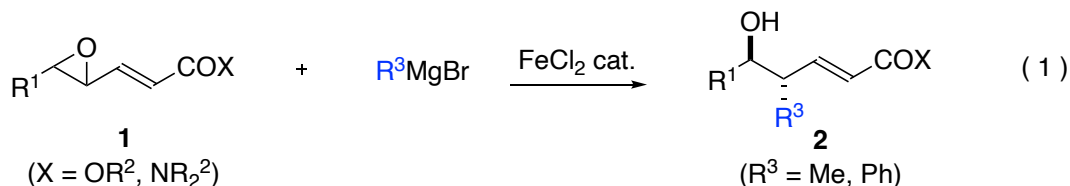
Iron-Catalyzed Selective Substitution of Diene and Triene Monoepoxides with Aliphatic Grignard Reagents (*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*)

○Shoma Kobayashi, Kazuma Abe, Takeshi Hata

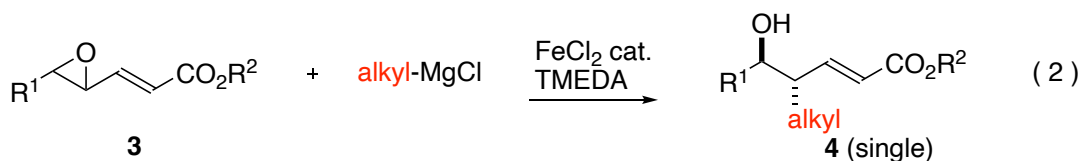
We have already reported that the treatment of diene monoepoxide **1** with Grignard reagent in the presence of an iron chloride catalyst afforded regio- and stereoselectively substituted homoallylic alcohol **2**. In the present study, we found that the addition of TMEDA selectively substituted **3** by the aliphatic Grignard reagent, affording **4** as a single isomer. Furthermore, the corresponding homoallylic alcohol **6** was selectively obtained from triene monoepoxide **5** under the same reaction condition as above.

Keywords : Iron Catalyst, Grignard Reagents, Diene and Triene Monoepoxide, Selective Substitution

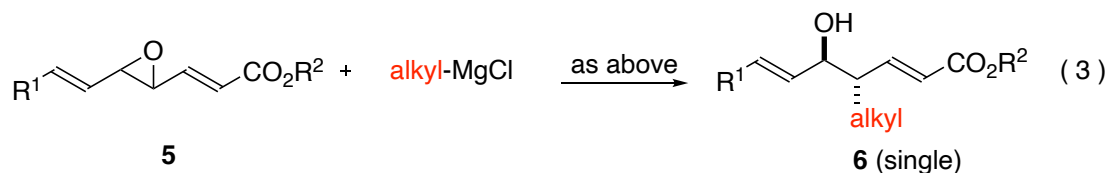
既に当研究室では、塩化鉄触媒存在下、ジエンモノエポキシド **1** に対してグリニャール反応剤を作用させると、位置かつ立体選択的に置換したホモアリルアルコール **2** が得られることを見出し、報告している (式 1)¹⁾。



今回、式 1 では選択的に置換が進行しなかった脂肪族グリニャール反応剤において、TMEDA を添加すると、**3** から **4** が単一の異性体として得られることを見出した (式 2)。



さらに、式 3 に示すように、トリエンモノエポキシド **5** に対して、上記と同様な条件で反応させると、対応するホモアリルアルコール **6** を選択的に得ることが出来た。



1) *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1012-1014.

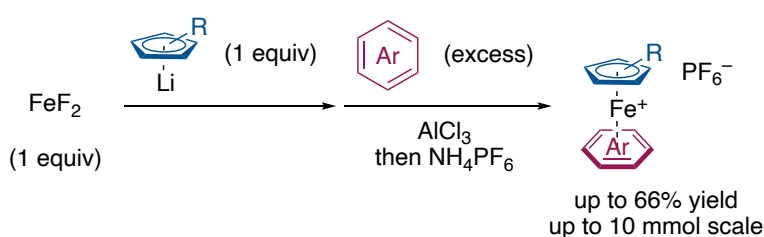
One-Pot Synthesis of Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -Arene)Iron(II)-Type Complexes

(¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takahiro Doba,^{1,2} Hao Zhang,^{1,2} Masaharu Nakamura^{1,2}

Keywords: Iron Complex; Cyclopentadienyl Ligand; Arene Ligand; η^6 -Coordination; One-Pot Synthesis

Cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene)iron(II)-type complexes are important as catalysts and intermediates in complex synthesis.¹ However, conventional synthetic methods rely on multi-step reactions involving ferrocene derivatives or (η^5 -cyclopentadienyl)iron(II) dicarbonyl halide complexes, starting from the corresponding cyclopentadiene ligands.² Taking into account that iron–fluoride bond is much less labile than other iron–halide bonds,³ we envisioned that iron(II) fluoride would be a suitable iron precursor for one-pot synthesis of cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene)iron(II)-type complexes.

First, 1.0 equiv of iron(II) fluoride was treated with 1.0 equiv of a cyclopentadienyl ligand generated by deprotonation of a cyclopentadiene. Then, an arene and aluminum chloride was subsequently added and stirred at room temperature. The reaction mixture was quenched with water and a crude product was obtained by anion exchange. A simple reprecipitation from acetone/ether directly afforded a pure product, enabling a chromatographic purification-free procedure. This method can be applied to various cyclopentadienyl and arene ligands and was scalable up to 10 mmol scale. We expect that this one-pot procedure will accelerate the exploration of their catalytic activities in useful organic transformations.



1) a) T. G. Kotch, A. J. Lees, S. J. Fuerniss, K. I. Papathomas, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 801. b) J. M. O'Connor, S. J. Friese, B. L. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16342. c) J. R. Aranzaes, D. Astruc, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 1. 2) a) I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., C* **1968**, 2261. b) J. R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 758. 3) a) T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9844. b) R. Agata, H. Takaya, H. Matsuda, N. Nakatani, K. Takeuchi, T. Iwamoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 381.

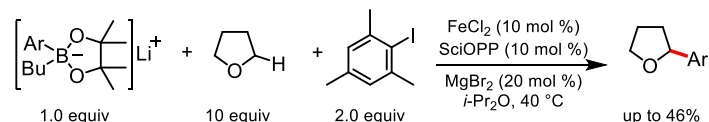
Iron-Catalyzed C(sp³)-H Bond Activation/C-C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer

(¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Litian Chen,^{1,2} Takahiro Doba,^{1,2} Masaharu Nakamura^{1,2}

Keywords: Iron Catalysis; C-H Activation; C-C Cross-Coupling; Hydrogen Atom Transfer; Radical Exchange

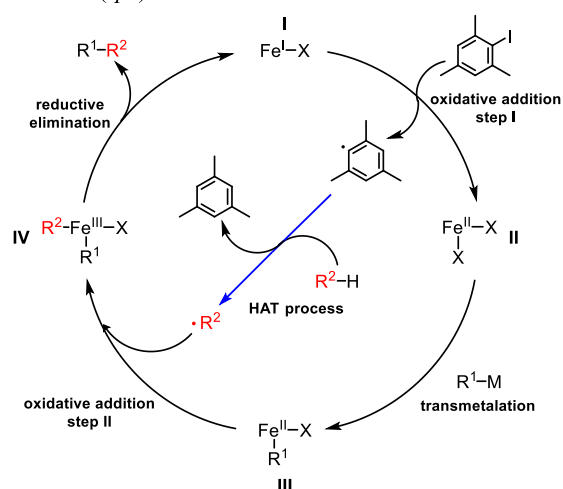
Functionalization of C(sp³)-H bonds is a useful but challenging tool in synthetic chemistry. A number of techniques such as directing group strategy¹ or hydrogen atom transfer (HAT)² strategy have been developed in the past few decades. However, these techniques require preinstalled directing group or irradiation of light with a certain energy to generate active radicals, respectively. Herein we report iron-catalyzed intermolecular cross-coupling of C(sp³)-H substrates with aryl boronates by merging Fe(II)/SciOPP catalytic system³ with a HAT strategy.

Based on the report that aryl iodide substrate can undergo intramolecular 1,5-HAT reaction,⁴ we chose mesityl iodide as a sacrificial oxidant that generates mesityl radical. Early studies focused on the functionalization of C-H bonds in ethereal molecules such as THF and Et₂O. It was found that solvents with active C-H bonds would compete with the substrate during the HAT processes. A proper selection of solvents became one of the crucial factors to achieve better selectivity. Solvent screening showed that *i*-Pr₂O, which has a large steric hindrance at the α-position of ether, was an excellent choice. Other optimization including ligand screening, catalyst loading, activation reagents, oxidant selection and concentration study showed that the yield could reach as high as 46% when 10 mol % of FeCl₂ and SciOPP were used as the catalyst.



1) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, 366, 529. 2) L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1875. 3) T. Hatakeyama, T. Hashimoto, Y. Kondo, Y. Fujiwara, H. Seike, H. Takaya, Y. Tamada, T. Ono, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10674. 4) N. Yoshikai *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5568.

Scheme 1. Iron-catalyzed cross coupling through HAT-induced C(sp³)-H bond activation



鉄錯体を光触媒とする酸化剤存在下での脂肪族カルボン酸の脱炭酸アルキル化反応

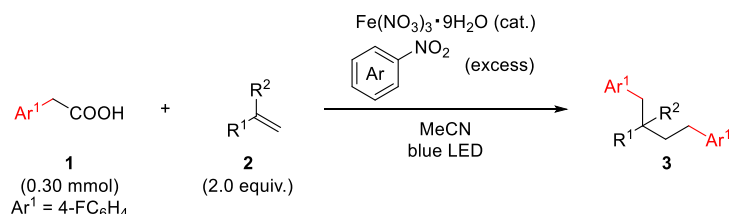
(阪大院基礎工) ○長井 友花・草本 哲郎・劔 隼人

Decarboxylative Alkylation of Aliphatic Carboxylic Acids Catalyzed by Iron Complexes in the Presence of Oxidants under Photo-irradiation (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuka Nagai, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi

Carboxylic acids are abundant, readily available, and air/moisture-stable organic compounds that are useful starting materials in organic synthesis. Decarboxylation of carboxylic acids is a straightforward method to utilize the carboxylic acid-derived organic radicals for further functionalization reactions; iron(III), copper(II), and cerium(IV) carboxylate complexes are applied for the decarboxylative radical formation under visible light irradiation. In this study, we report that decarboxylative alkylation of carboxylic acids proceeds by treating aliphatic carboxylic acids with unactivated alkenes in the presence of a catalytic amount of iron salts and oxidants under visible light irradiation. In the previously reported decarboxylative alkylation of activated alkenes, singly alkylated products of the alkenes were obtained, whereas double alkylation of unactivated alkenes selectively proceeded in this catalytic system. In addition, we found formation of three component coupling products derived from carboxylic acids, unactivated alkenes, and *in situ*-generated nitrosoarenes derived from nitroarenes used as the oxidants.

Keywords: Carboxylic Acid; Decarboxylation; Iron Catalyst; Photo Catalyst; Alkylation

カルボン酸は天然に豊富に存在する入手容易な有機化合物であり、空気や水に安定な有機合成原料として非常に有用である。可視光照射下で鉄や銅、セリウムなどの金属錯体を用いるカルボン酸の脱炭酸反応は、高い反応性を示す有機ラジカルを与えることから、様々なラジカル的分子変換反応への応用が注目を集めている¹⁾。今回われわれは、可視光照射下、脂肪族カルボン酸と不活性アルケンに触媒量の鉄錯体と酸化剤の存在下で処理することで、二当量の脂肪族カルボン酸由来のアルキルラジカルが不活性アルケンに付加するジアルキル化反応が触媒的に進行することを見出した。これは、従来報告されている活性アルケンに対する脱炭酸アルキル化がモノアルキル化反応であることとは対照的な結果である²⁾。本触媒反応では、芳香族ニトロ化物が鉄錯体の酸化剤として作用し、途中で生じるニトロソベンゼンが反応中に生じる有機ラジカルが付加を受けることで、カルボン酸由来のラジカル、アルケン、ニトロソベンゼンの三成分カップリング生成物も与えることが分かった。基質適用範囲と芳香族ニトロ化物の置換基効果について発表する。



1) Gavelle, S.; Innocent, M.; Aubineau, T; Guerinot, A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 4189-4230.

2) Feng, G.; Wang, X.; Jin, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6728-6732.

ラセミ体面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス/速度論分割における不斉モリブデン触媒の影響

(徳島大学) ○今津 陽菜・政岡 翔・鵜池 紗希・小笠原正道

Influence of Chiral Molybdenum-Alkylidene Catalysts on Asymmetric Ring-Closing Metathesis/Kinetic Resolution of Racemic Planar-Chiral 1,1'-Diallylferrocenes (*Tokushima University*) ○Haruna Imazu, Kakeru Masaoka, Saki Uike, and Masamichi Ogasawara

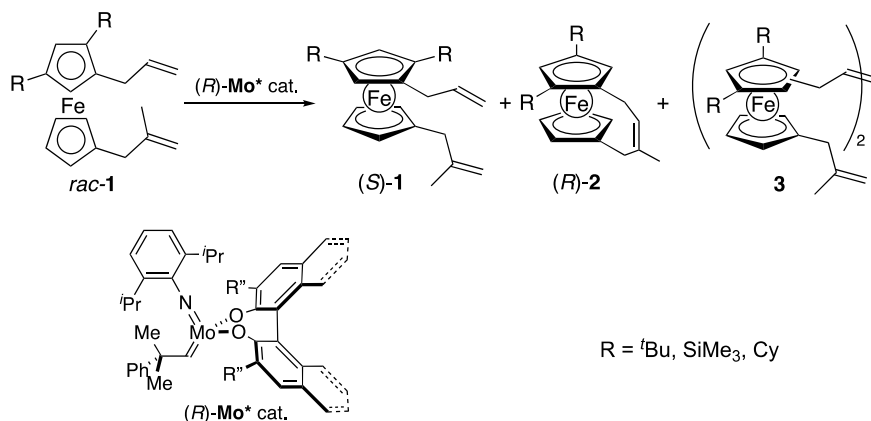
Planar-chiral ferrocenes are useful chiral scaffolds and have been utilized in various asymmetric reactions, however, their catalytic asymmetric synthesis have remained as unsolved problems. In 2006, our group reported the Mo-catalyzed asymmetric ring-closing metathesis/kinetic resolution of racemic planar-chiral 1,1'-diallylferrocenes, but only one chiral Mo-catalyst was examined at that time due to the technical reasons.

In this study, the screening of various chiral Mo-catalysts was conducted to optimize the asymmetric reaction conditions to achieve the better selectivity and the higher yields.

Keywords : ferrocene; olefin metathesis; planar-chirality; kinetic resolution; molybdenum

面不斉フェロセン誘導体は不斉合成における有用なキラル・テンプレートであり、不斉配位子や不斉触媒として多方面に応用されているが、これら面不斉化合物の触媒的不斉合成は未だに未成熟な分野であり活発な研究がなされている。我々の研究室では 2006 年に、モリブデン触媒によるラセミ体面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類を基質とする不斉閉環メタセシス反応/速度論分割について発表した¹⁾が、当時は技術的な制約から反応検討に用いた不斉モリブデン触媒は一種類のみであった¹⁾。

その後、モリブデン-アルキリデン触媒を系中で簡便に発生させる前駆体が開発され、これを用いて多様な不斉モリブデン触媒のスクリーニングが可能となった²⁾。本研究では前述の面不斉 1,1'-ジアリルフェロセン類の不斉閉環メタセシス反応/速度論分割に多様な不斉モリブデン触媒を適用し、選択性/反応性を詳細に検討し反応の最適化を行った結果について述べる。



- 1) Ogasawara, M.; Watanabe, S.; Fan, L.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 5201; 2) Hock, A. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16373.

ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた新規反応の開発

(九工大院工) ○酒井 陽平・市村 太雅・北村 充・岡内 辰夫

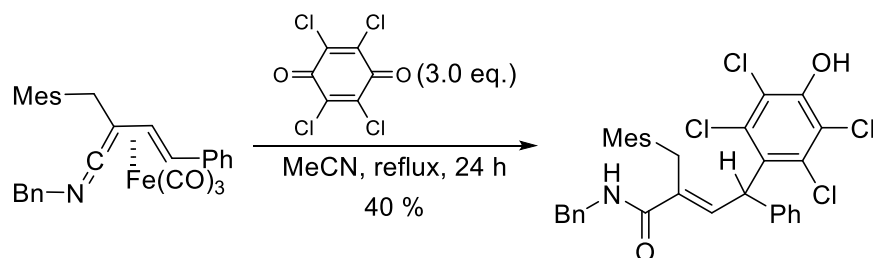
Development of new reaction using vinylketenimine iron complex (*Kyusyu institute of Technology, Department of Applied Chemistry*), ○Yohei Sakai, Taiga Ichimura, Mitsuru Kitamura, Tatsuo Okauchi

Diene iron complexes are widely known as a protection of diene group or stereo directing group. Only a few examples have been reported for the reaction on the diene moiety. We discovered a novel pyrrole formation in which the vinylketenimine iron complexes reacted with alkynes. This reaction was limited to reactions with alkynes. In this study, we considered that a new reaction could occur by reacting highly reactive alkenes with the vinylketenimine iron complex. Here, we succeeded in developing a new reaction by acting 1,4-benzoquinone on vinylketene imine iron complexes in acetonitrile solvent. Furthermore, the structure of the product could be confirmed by single crystal X-ray structural analysis.

Keywords : Diene iron complex; Vinylketenimine iron complex; alkynes; alkenes; quinone

ビニルケテンイミン鉄錯体は一般的に不安定であるケテンイミン骨格を有しているにも関わらず、鉄トリカルボニル基の存在により安定な興味深い化合物である。一方でその合成法は少なく、また、ビニルケテンイミン鉄錯体を用いた反応はほとんど報告されていない。そこで、当研究室ではビニルケテンイミン鉄錯体に対してアルキンを作用させることによってピロールが得られることを見出している¹⁾。しかし、この反応では基質として電子不足のアルキンしか用いることができず、基質適用範囲が狭いという問題がある。そこで、アルキンの代わりに反応性の高いアルケンである α, β -不飽和カルボニル化合物を作用させることで、ピロールに類似した骨格、あるいはまったく新たな化合物を得ることができるのではないかと考えた。

実際に、ビニルケテンイミン鉄錯体に対して反応性に富んだ α, β -カルボニル化合物である1,4-ベンゾキノンを作用させたところ、新規反応の進行が確認できた。また、生成物の構造を単結晶 X 線構造解析により確認することができた。



1) T. Okauchi, A. Urakawa, N. Tabuchi, M. Arai, T. Nakagawa, T. Ichimura, H. Shimooka, M. Kitamura, *Organometallics*, **2021** 40, 17, 2929-2933

Iron-Catalyzed Enantioconvergent Suzuki–Miyaura Coupling Reaction of Racemic Secondary Propargyl Electrophiles

(Institute for Chemical Research and Graduate School of Engineering, Kyoto University)

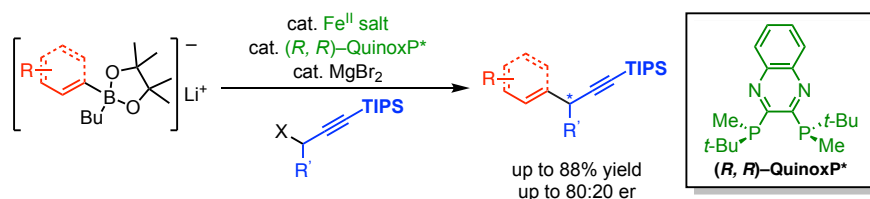
○Siming LU, Satsuki NOMURA, Katsuhiro ISOZAKI, Masaharu NAKAMURA

Keywords: Enantioconvergent Coupling Reaction; Suzuki–Miyaura Coupling; P-Stereogenic Phosphorus Ligand; Secondary Propargyl Electrophiles; Organoborates

The enantioconvergent $C(sp^3)$ – $C(sp^2)$ cross-coupling of racemic propargyl electrophiles with organometallic reagents represents a powerful tool in synthesizing optically active complex molecules.^{1,2} Since the pioneer works by Fu,¹ a burst of progress was achieved by the development of earth-abundant first-row transition-metal catalysts, which could easily convert racemic propargyl halides to corresponding propargylic/allenylic compounds via prochiral propargyl radicals. Iron catalysts, the most abundant first-row transition metals, gained tremendous attention for their practical advantages in synthetic methodology.³ Herein, we will report an iron-catalyzed enantioconvergent Suzuki–Miyaura coupling reaction of racemic secondary propargyl electrophiles (Scheme 1).

We first investigated a variety of chiral ligands for the reaction of lithium arylborates and racemic secondary propargyl halides. QuinoxP*, which belonged to a class of P-chiral phosphorus ligands, performed well to give corresponding chiral propargylic products in good yields (up to 88% yield) and enantioselectively (up to 80:20 er) with exclusive propargyl selectivity. In this presentation, we will describe the screening of chiral ligands, the scope of the substrate, and mechanistic studies.

Scheme 1



Reference

1. (a) Dai, X.; Strotman, N. A.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3302–3303. (b) Lou, S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5010–5011.
2. (a) Jiang, S.-P.; Dong, X.-Y.; Gu, Q.-S.; Ye, L.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19652–19659; (b) Wang, P.-F.; Yu, J.; Guo, K.-X.; Jiang, S.-P.; Chen, J.-J.; Gu, Q.-S.; Liu, J.-R.; Hong, X.; Li, Z.-L.; Liu, X.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6442–6452.
3. (a) Bolm, C.; Legros, J.; Le Pailh, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254; (b) Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500–1511; (c) Czaplík, W. M.; Mayer, M.; Cvengros, J.; von Wangelin, A. *J. ChemSusChem* **2009**, *2*, 396–417.

鉄触媒を用いたカルバゾールの C-N カップリング反応

(京大化研¹, 京大院工²) ○呉 東冉^{1,2}・道場 貴大^{1,2}・中村 正治^{1,2}

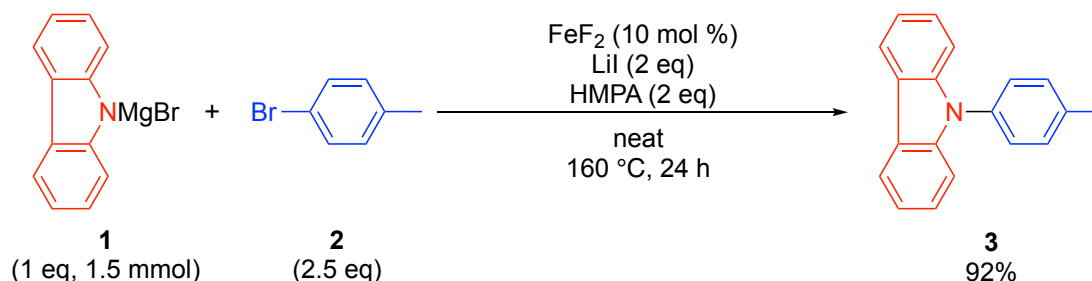
Iron-catalyzed C-N coupling reaction of carbazole

(¹ Institute for Chemical Research, Kyoto University, ² Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Dongran Wu,^{1,2} Takahiro Doba,^{1,2} Masaharu Nakamura^{1,2}

Arylamine synthesis is an important reaction in the development of pharmaceuticals and organic electronic materials, but conventional synthetic methods require the use of environmentally hazardous metals such as palladium and copper. Recently, arylamine synthesis using iron catalysts has been attracting attention as a system with a low environmental impact, but the applicable amine substrates have been limited. In this study, the C-N coupling reaction using carbazole and aryl bromides as substrates was achieved for the first time in an iron-catalyzed system. Specifically, when 10 mol % of FeF₂ and 2 equivalents of Lil were used, the reaction of magnesium amide prepared from carbazole with aryl bromide gave the desired product in 41% yield. Furthermore, the addition of 2 equivalents of HMPA significantly improved the yield, yielding the target product in 92% yield. The resulting product is promising as an organic electronic material, and we believe that we have contributed to the further development of iron-catalyzed arylamine synthesis.

Keywords : Iron Catalysis, C-N coupling reaction, Carbazole, Aryl bromides, Organic electronic materials

アリールアミン合成は薬品や有機電子材料の開発において重要な反応だが、これまでの合成法はパラジウムや銅など、環境負荷の高い金属を使用する必要があった。近年、環境負荷が低い系として注目されているのが鉄触媒を用いたアリールアミン合成だが、適用できるアミン基質が制約されていた¹⁾。本研究では、鉄触媒系で初めてカルバゾールとアリールブロミドを基質とした C-N カップリング反応を達成した。具体的には、FeF₂を 10 mol %, Lil を 2 当量使用した場合、カルバゾールから調整したマグネシウムアミドとアリールブロミドの反応で 41%の収率で目的物が得られた。さらに、HMPA を 2 当量加えると収率が著しく向上し、92%の収率で目的物が得られることが確認された。得られる生成物は有機電子材料として有望であり、鉄触媒によるアリールアミン合成のさらなる発展に貢献できたと考える。



1) T. Hatakeyama, R. Imayoshi, Y. Yoshimoto, S. K. Ghorai, M. Jin, H. Takaya, K. Norisuye, Y. Sohrin, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20262.

イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

(東大工¹・東大院工²) ○山田 悠斗¹・岩崎 孝紀²・野崎 京子²

Chemoselective Hydrogenolysis of Urethanes to Formamides and Alcohols by Ir Catalyst

(¹ Fac. of Eng., The University of Tokyo, ² Grad. Sch. of Eng., The University of Tokyo)

○Yuto Yamada,¹ Takanori Iwasaki,² Kyoko Nozaki²

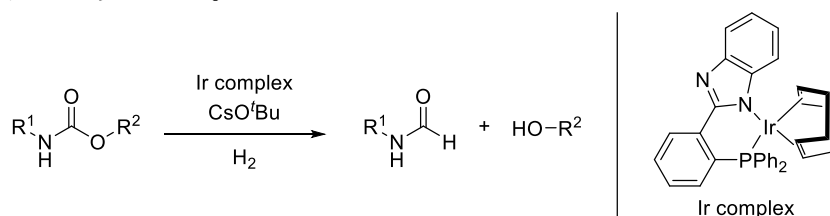
Hydrogenation of carbonyl compounds is an important reaction, but there are limited reports on the catalytic hydrogenolysis of urethanes due to their low reactivity.¹ In these reports, formamides or formic acid esters, which are considered as intermediates, are more reactive than urethanes, and thus the hydrogenation of these intermediates also proceeds, yielding amine, methanol, and alcohol. We found that the Ir complex with a phosphine-benzimidazole ligand² catalyzed the selective hydrogenolysis of the C-O bond in urethanes to afford formamides and alcohols in a regioselective manner (Scheme 1). In addition, the Ir catalyst exhibited a unique chemoselectivity to hydrogenate urethanes over amides and esters.

Furthermore, application of this catalytic system to the hydrogenolysis of polyurethane resin selectively yields diformamide and diol, suggesting the potential of this catalyst for the chemical recycling of polyurethane resins.

Keywords : Hydrogenolysis; Urethanes; Chemoselectivity; Iridium; Carbonyl Compounds

カルボニル化合物の水素化反応は重要な反応であるが、ウレタンは反応性が低く、その触媒的水素化分解の報告例は限られている¹。これらの報告では中間体と考えられるホルムアミドもしくは酸エステルがウレタンより反応性が高いことから、これら中間体の水素化反応も進行し、アミン、メタノール、アルコールが得られる。これに対し、我々は、ホスフィン-ベンズイミダゾール配位子を有する Ir 触媒²を用いると、ウレタンの C-O 結合の位置選択的な開裂によりホルムアミドとアルコールが得られることを明らかにした(Scheme 1)。さらに、本触媒はアミド及びエステル共存下でウレタン選択的に水素化分解する特異な化学選択性を有していることを見出した。

さらに、本触媒系をポリウレタン樹脂の水素化分解へ応用したところ、選択的にジホルムアミドとジオールが得られ、本触媒のポリウレタンのケミカルリサイクルへの応用の可能性が示唆された。



Scheme 1. Chemoselective hydrogenolysis of urethane to formamide and alcohol

1) Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609-614.

2) Iwasaki, T.; Tsuge, K.; Naito, N.; Nozaki, K. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.

グリシン誘導体の可視光駆動型 C-H ピリジル化

(岡山大学院環境生命自然) ○秋元秀太・山崎賢・三浦智也

Visible Light-Driven C-H Pyridination of Glycine Derivatives (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*)

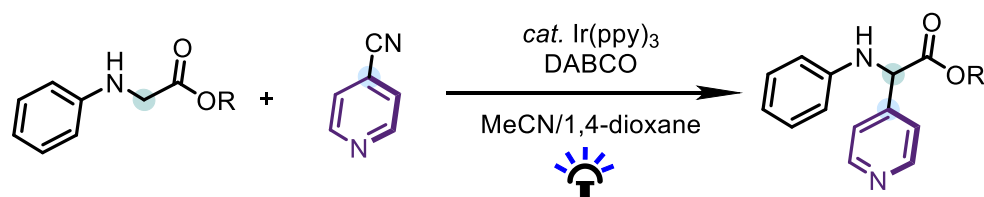
○Shuta Akimoto, Ken Yamazaki, Tomoya Miura

Peptides are composed of multiple different amino acid subunits, and the development of a wide variety of synthetic methodologies for the regioselective introduction of functional groups is desired.¹ In this study, we developed the photoinduced C-H pyridination of glycine derivatives using blue LEDs and a photoredox catalyst.

A solution of *N*-arylglycine derivative, 4-cyanopyridine,² DABCO, and a catalytic amount of Ir(ppy)₃ in acetonitrile and 1,4-dioxane was stirred for 24 hours under blue light irradiation. Under these conditions, both the reactants undergo a facile single electron transfer (SET) to generate two captodative radicals,³ which then proceed a radical-radical cross-coupling to furnish 2-(4-pyridyl)glycines. The methodology exhibits a broad substrate scope with various amine substituents and amino acids, as well as further downstream derivatization of peptides. **Keywords :** *Visible-light photoredox catalyst, Amino acids, C-H functionalization, Pyridination*

ペプチドは複数のアミノ酸部位からなり、これらへ位置選択的に官能基を導入する合成手法の開発が求められている¹⁾。本研究では青色 LED と可視光レドックス触媒を用いたグリシン骨格の可視光駆動型 C-H ピリジル化を開発した。

N-アリアルグリシン誘導体、4-シアノピリジン²⁾、DABCO、触媒量の Ir(ppy)₃ をアセトニトリル、1,4-ジオキサン混合溶媒中、可視光照射下で 24 時間攪拌した。この条件下において、二つの反応剤が可視光レドックス触媒を介して容易に 1 電子移動 (SET) を起こし、それぞれからキャプトデイティブラジカルが発生する³⁾。最後にこれらのラジカル同士がカップリングし、再芳香族化することでピリジン環が導入されたグリシン誘導体を得ることができる。この手法はアミノ酸誘導体を含んだ幅広い基質に適応でき、合成終盤の誘導体に対しても応用可能である。



1) Babu, M. D.; Sim, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200859.

2) Cuthbertson, J. D.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, 519, 74-77.

3) Blokker, E.; Brink, M. T.; Schuur, M. V. D.; Hamlin, T. A.; Bickelhaupt, F. M. *ChemistryEurope* **2023**, 1, e202300006.