

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[[F]2101(2101, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2101-1am] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Chair: Takuya Kochi, Kosuke Higashida

📌 English

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[F]2101-1am-01]

Iron-Catalyzed C(sp^3)-H Bond Activation/C-C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer: Remarkable effect of fluorinated solvents in chemical yield

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

📌 English

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[F]2101-1am-02]

One-Pot Synthesis of Cationic (h^5 -Cyclopentadienyl)(h^6 -Arene)Iron(II)-Type Complexes and Their Reactivity Studies

○hao zhang¹, Doba Takahiro¹, Nakamura Masaharu¹ (1. Kyoto University)

📌 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[F]2101-1am-03]

Synthesis of Non-Carbonyl Zero-Valent Iron Complexes Bearing Diene Ligands and Their Reactivities in C-H Functionalization

○Yoichi Kitazawa¹, Takuya Kochi¹, Fumitoshi Kakiuchi^{1,2} (1. Keio University, 2. JST-CREST)

📌 English

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[F]2101-1am-04]

Iron-Catalyzed Ring-Opening Reaction of Furans

○Kwai Wun Cheng¹, Takashi Kurogi¹, Hideki Yorimitsu¹ (1. Kyoto University)

📌 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[F]2101-1am-05]

Development of new reaction using vinylketene iron complex

○Kotoka Kawasaki¹, Hirokazu Shimooka¹, Mitsuru Kitamura¹, Tatsuo Okauchi¹ (1. Kyusyu Institute of Technology)

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

Break

📌 Japanese

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

[[F]2101-1am-06]

C-H Functionalization of Oxime Derivative under Cp^{*}Ru Catalysis

○Yuu Komori¹, Yuki Hirata^{1,2}, Kosuke Higashida¹, Tatsuhiko Yoshino¹, Shigeki Matsunaga^{1,2} (1. Kyoto University, 2. Hokkaido University)

◆ Japanese

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

[[F]2101-1am-07]

Chemoselective Asymmetric Benzylic C(sp³)–H Amination of Allylbenzene Derivatives under Chiral Paddle-Wheel Diruthenium Catalysis

○Kohei Mori^{1,2}, Kotoko Makino^{1,2}, Tatsuhiko Yoshino^{2,3}, Kosuke Higashida², Shigeki Matsunaga^{1,2} (1. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, 2. Graduate School of Science, Kyoto University, 3. The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[[F]2101-1am-08]

Synthesis of Lophotoxin Precursors Starting From Chiral Silyl Skipped Diene

○Hayato Tanikawa¹, Rina Hashimoto¹, Nobuyuki Komine¹, Masafumi Hirano¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[[F]2101-1am-09]

Ruthenium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Silyl Enolates Generated In Situ from Ketones as Alkenyl Electrophiles

○Kohei Hatakeyama¹, Tatsuki Kawahara¹, Yuya Kogure¹, Satoshi Ueno¹ (1. Tokyo University of Technology)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[F]2101-1am-10]

Development of metal complexes with pyridone-tethered ligands for C–H Activation

○Tomonori Endo¹, Kosuke Higashida¹, Tatsuhiko Yoshino¹, Shigeki Matsunaga^{1,2} (1. Kyoto University, 2. Hokkaido University)

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

Break

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[F]2101-1am-11]

Cobalt-catalyzed oxidative phosphonation of tertiary amines

○Nanako Katsumata¹, Keisuke Kawamura¹, Kento Ishida¹, Yohei Ogiwara¹, Norio Sakai¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[F]2101-1am-12]

Rhodium-catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Bis(heteroaryl) Selenides Using Heteroaryl Exchange Reaction

○WEI HAN¹, YASUTAKA KAWAI¹, MIEKO ARISAWA¹ (1. Fac. Agric., Kyushu Univ.)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[F]2101-1am-13]

Development of electron-deficient Ir(III)-catalyzed internal C(sp³)-H functionalization and its asymmetric variant

○Shunsuke Kimura¹, Yuki Hirata^{1,2}, Kosuke Higashida¹, Tatsuhiko Yoshino¹, Shigeki Matsunaga^{1,2} (1. Kyoto University, 2. Hokkaido University)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[F]2101-1am-14]

Catalytic Amidation of Esters Using Cage-Shaped Aluminum Complex

○Yuya Tsutsui¹, Yuta Uchiyama¹, Akihito Konishi¹, Makoto Yasuda¹ (1. Osaka University)

Iron-Catalyzed C(sp³)–H Bond Activation/C–C Bond Formation through Hydrogen Atom Transfer: Remarkable Effect of Fluorinated Solvents in Chemical Yield

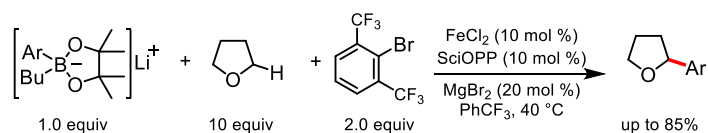
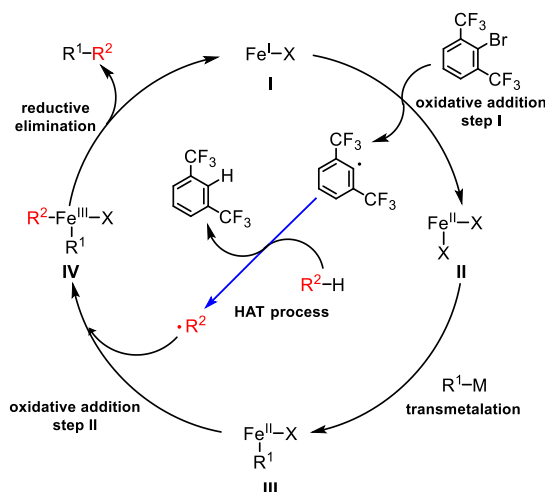
(¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Litian Chen,^{1,2} Takahiro Doba,^{1,2} Masaharu Nakamura^{1,2}

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.

In our previous studies using mesityl iodide as a sacrificial oxidant (HAT reagents) and *i*-Pr₂O as a solvent, we obtained a promising result of 46% yield of the C(sp³)–H arylation product. After further attempts, we found that the fluorinated HAT reagents and solvents significantly improve the yield. The HAT reagent 2,6-bis(trifluoromethyl)bromobenzene⁴ showed the best reactivity as high as 85% NMR yield. Unfortunately, due to the low molecular weight of the final products, unignorable loss happened during isolation. Besides, substrates other than THF showed lower reactivity toward this HAT reaction, which was possibly contributed to the coordination effect of Fe to O atom.

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



- 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) K. Yamada, K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 27, 18218

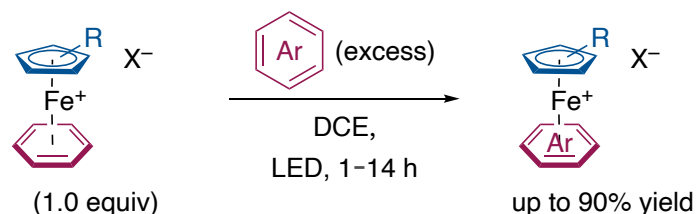
One-Pot Synthesis of Cationic (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -Arene)Iron(II) Complexes and Their Reactivity Studies

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

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

Cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene)iron(II)-type complexes are important organometallic compounds for catalysis and as intermediates in complex synthesis.¹ However, conventional synthetic methods require multi-step reactions from the corresponding cyclopentadiene derivatives.² In this study, we have achieved a one-pot synthesis of cationic (η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -arene)iron(II) complexes by using FeF₂ as the iron(II) source.³ This reaction applies to various cyclopentadienyl and arene ligands and counter anions.

For the catalysts we synthesized, we conducted a series of studies on S_NAr and arene exchange reactions under stoichiometric conditions. For S_NAr, we found that the reaction yield decreased when more sterically hindered cyclopentadienyl ligands or more electron-rich arenes were used. In the arene exchange process, the influence of the cyclopentadienyl ligand was more pronounced. When the Cp ligand was used, the arene exchange products were obtained in excellent yields under green light irradiation at room temperature for one hour. However, with the Cp* ligand, higher temperature, blue light, and longer reaction time were necessary. In addition, we observed a strong effect of the counter anion of the complex on the rate of arene exchange.



1) T. G. Kotch, A. J. Lees, S. J. Fuerniss, K. I. Papathomas, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 801. 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) J. Chen, Y. Lin, W.-Q. Wu, W.-Q. Hu, J. Xu, H. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 22906-22912.

ジエン配位子をもつ非カルボニル 0 価鉄錯体の合成とその C-H 官能基化における反応性

(慶大理工) ○北澤 瑤一・河内 卓彌・垣内 史敏

Synthesis of Non-Carbonyl Zero-Valent Iron Complexes Bearing Diene Ligands and Their Reactivities in C-H Functionalization. (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Yoichi Kitazawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

While there have been known many iron(0) complexes bearing highly electron-accepting, a carbon monoxide ligand, such as pentacarbonyliron, only limited examples are known for “non-carbonyl” zero-valent iron complexes. Here we present that the reaction of $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$, which is present as an ortho-metalated iron(II) complex, with 1,6-enynes provides a convenient route for the synthesis of iron(0) complexes bearing a 1,3-diene ligand.

Recently, we reported the hydroarylation cyclization of 1,6-enynes with aromatic ketones via ortho-C-H bond cleavage by the $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ catalyst. During the course of the research, we reacted the iron phosphine complex with a 1,6-enyne and observed the formation of an iron(0) diene complex bearing three phosphine ligands and a 1,3-diene ligand, which may be formed by cycloisomerization of the 1,6-enyne substrate. This complex was observed by NMR monitoring of the reaction of the 1,6-enyne using the $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ catalyst and functions as a catalyst for the hydroarylation cyclization.

Keywords : Iron Complex; Enyne; Diene Ligand; Non-Carbonyl Complex

0 価鉄錯体はペンタカルボニル鉄をはじめとして、電子受容性が高い一酸化炭素を配位子にもつ鉄錯体は数多く知られているが、一酸化炭素を配位子に持たない 0 価鉄錯体の例は限定的である。今回我々は、オルトメタル化した二価錯体として存在している $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ と 1,6-エンインの反応により 1,3-ジエンを配位子とする 0 価鉄錯体が簡便に合成できることを見出した。

最近、当研究室では $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 触媒による芳香族ケトンのオルト位 C-H 結合切断を経る 1,6-エンインの環化ヒドロアリール化反応を報告しており¹⁾、その研究過程で鉄ホスフィン錯体と 1,6-エンインの反応を検討した。その結果、環化異性化により生じる 1,3-ジエンと三個のトリメチルホスフィン配位子をもつ 0 価鉄錯体が得られた。この錯体は $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 触媒を用いた環化ヒドロアリール化の反応系の NMR 測定により観測されるとともに、本反応の触媒としても利用可能であることがわかった。



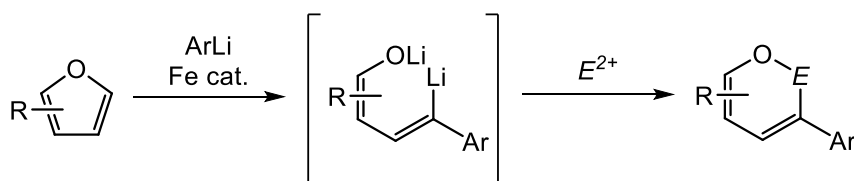
1) Y. Kitazawa, T. Kochi, F. Kakiuchi, F. *Tetrahedron Lett.* **2025**, 155, 155409.

Iron-Catalyzed Ring-Opening Reaction of Furans

(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Kwai Wun Cheng, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

Keywords: Iron Catalyst; Furan; Ring-Opening; Arylation

Our group has been working to develop transformations of heteroaromatic rings through endocyclic carbon-heteroatom bond cleavage. Ring expansion of benzofurans to benzoxaborins was achieved by using B_2pin_2 and a nickel catalyst.¹ To allow the insertion of diverse heteroatoms, we turned our attention to arylative ring-opening. In 2017, we reported manganese-catalyzed ring-opening of benzofurans, and insertion of a variety of heteroatoms to the C2–O bond was achieved.² However, this arylative C2–O bond cleavage could be applied to only benzo-fused furan derivatives. Herein we report the arylative ring-opening reaction of monocyclic furans catalyzed by an iron catalyst. Reaction of furans with aryllithium in the presence of an iron catalyst led to arylative C2–O bond cleavage. The resulting arylative ring-opened intermediate was then treated with various electrophiles such as R_2SiCl_2 to yield the ring-expanded product.



1) H. Saito, S. Otsuka, K. Nogi, H. Yorimitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 15315.

2) S. Tsuchiya, H. Saito, K. Nogi, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2017**, 19, 5557.

ビニルケテン鉄錯体を用いた新規反応開発

(九州工業大学) ○川崎 琴香・下岡 弘和・北村 充・岡内 辰夫

Development of new reaction using vinylketene iron complex (*Kyusyu Institute of Technology*)

○Kotoka Kawasaki, Hirokazu Shimooka, Mitsuru Kitamura, Tatsuo Okauti

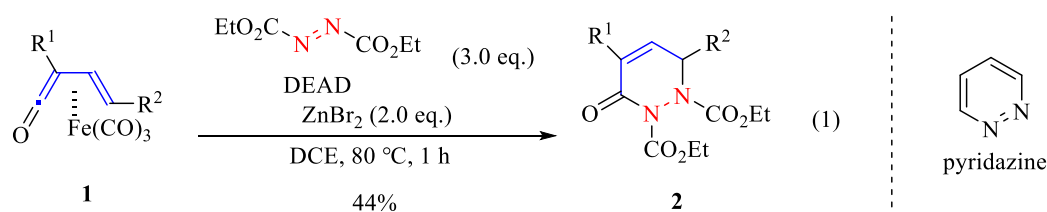
Diene iron complexes are widely used as a protecting group of a diene or a stereo-directing group in organic synthesis. We previously reported the novel pyrrole formations in which the vinylketeneimine iron complexes reacted with electron-deficient alkynes. Based on this result, various electron-deficient unsaturated compounds were tested for their reactivity with the iron complexes. Thus, we found the novel reaction of vinylketene iron complex with diethyl azodicarboxylate (DEAD).

Treatment of vinylketene iron complex **1** with DEAD in the presence of ZnBr_2 at 80°C produced cyclic compound **2**. The structure of the compound **2** was identified as a nitrogen-containing six-membered ring containing pyridazine formation by X-ray crystallography.

Keywords : Vinylketene iron complex, DEAD, ZnBr_2 Pyridazine

ジエン鉄錯体は有機合成でジエン部位の保護や立体制御として広く用いられている。当研究室ではこれまでビニルケテンイミン鉄錯体に対して電子求引基を有するアルキンを作用させることでピロールが得られることを見出している。この結果を基にアルキンの他に電子求引基を有する不飽和化合物と鉄錯体との反応性について検討を行った。今回ビニルケテン鉄錯体に対し求電子性の大きいアゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) を作用させることで新規反応を見出せると考えた。

まずビニルケテン鉄錯体 **1** と DEAD を、溶媒として 1,2-dichloroethane を用い、反応温度を 80°C まで昇温させたが反応は進行しなかった。そこで添加剤として ZnBr_2 を用いたところ目的とする環状化合物 **2** が得られ、X 線構造解析により構造を特定したところピリダジン骨格を有する N-ヘテロ環であることを見出した(式 1)。



Cp*Ru 錯体を用いたオキシム誘導体の C-H 官能基化反応

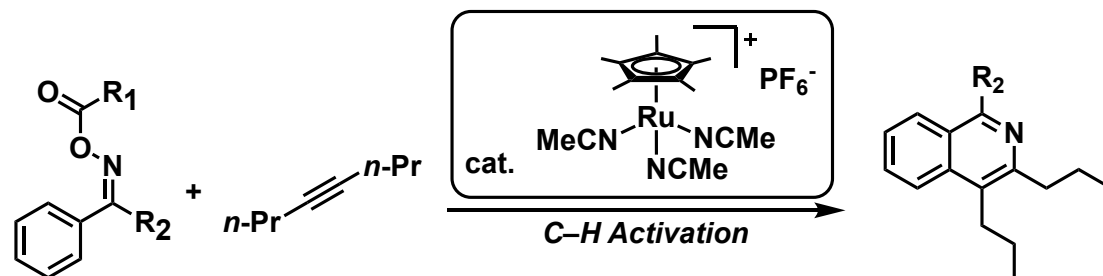
(京大理¹・北大院薬²・京大院理³・京大白眉⁴) ○小森 優¹・平田 裕己²・東田 皓介³・吉野 達彦^{3,4}・松永 茂樹^{2,3}

C-H Functionalization of Oxime Derivative under Cp*Ru Catalysis (¹*Faculty of Science, Kyoto University*, ²*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*, ³*Graduate School of Science, Kyoto University*, ⁴*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University*,) ○Yuu Komori,¹ Yuki Hirata,² Kousuke Higashida,³ Tatsuhiko Yoshino,^{3,4} Shigeki Matsunaga^{2,3}

Group 9 metal complexes bearing a Cp* ligand have been used as effective catalysts for C-H functionalization, which proceeds via the concerted metalation-deprotonation (CMD) mechanism by high valent metal species. In contrast, C-H functionalization via the CMD mechanism using Cp*Ru(II) is less well established.¹ This limitation likely arises from the electron-rich and reductive nature of Cp*Ru(II), which makes it less suitable for the CMD mechanism.² To achieve C-H functionalization by Cp*Ru(II) leveraging its reductive properties, we considered that the more electron-deficient Cp*Ru(IV) could be generated *in situ* through the oxidative addition of substrates and it could facilitate C-H activation via the CMD mechanism. Using oxime esters as substrates, which possess a N-O bond for the oxidative addition, and alkynes as reagents, a catalytic amount of Cp*Ru(II) provided the desired isoquinoline product.

Keywords : C-H Activation: Ruthenium: Cyclopentadienyl Ligand

Cp*配位子を有する錯体は、C-H 官能基化反応に広く用いられており、特に第9族高原子価遷移金属の錯体が主に利用されている。これらの錯体を用いた反応は、高原子価状態の金属中心が C-H 結合の酸性度を上昇させることで水素原子をプロトンとして引き抜く CMD 機構を経ることで達成される。一方、第8族遷移金属を有する Cp*Ru(II)錯体による、CMD 機構を経由した触媒的な C-H 官能基化反応はいまだ少ない¹。主な理由として、Cp*Ru(II)錯体は一般的に電子豊富で還元的な触媒種として利用されており、CMD 機構を経由した C-H 活性化には不向きであることが考えられる²。そこで我々は、反応系中で Cp*Ru(II)錯体への基質の酸化付加によってより高原子価である Cp*Ru(IV)錯体を発生させることで、Cp*Ru(II)触媒の還元力を生かしつつ、C-H 結合活性化が達成可能であると想定した。実際に基質として N-O 結合を有するオキシムエステル、反応剤としてアルキンを用い、触媒量の Cp*Ru(II)錯体存在下で反応させたところ、目的のイソキノリンが得られた。



1) Li, H.; Xie X.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4218.

2) Doerksen, Rosalie S., et al. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 4045.

外輪型キラル二核ルテニウム触媒によるアリルベンゼン誘導体への化学選択的不斉ベンジル位 C(sp³)-H アミノ化反応

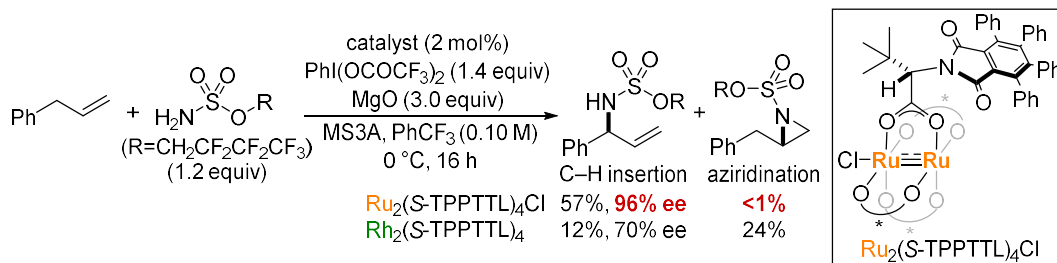
(北大院薬¹、京大院理²、京大白眉³) ○森 康平^{1,2}・牧野 思子^{1,2}・吉野 達彦^{2,3}・東田 皓介²・松永 茂樹^{1,2}

Chemoselective Asymmetric Benzylic C(sp³)-H Amination of Allylbenzene Derivatives under Chiral Paddle-Wheel Diruthenium Catalysis (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*, ³*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University*) ○Kohei Mori,^{1,2} Kotoko Makino,^{1,2} Tatsuhiko Yoshino,^{2,3} Kosuke Higashida,² Shigeki Matsunaga^{1,2}

Chiral amino compounds are abundant in natural products and pharmaceuticals, and, hence, the development of synthetic protocols for forming C–N bonds with a chiral center remains an important task. Intermolecular asymmetric oxidative amination reaction of C(sp³)-H bonds with metal-nitrenoid species is one of the most straightforward methods for preparing chiral amino compounds. However, amination of alkene-containing compounds is challenging due to the competitive oxidation of alkenes, giving undesired aziridines.¹ In this report, we introduce chemoselective C(sp³)-H amination of allylbenzene derivatives catalyzed by a chiral paddle-wheel diruthenium complex.² The corresponding chiral allyl amine was obtained with high enantioselectivity along with less than 1% of aziridine as a byproduct.

Keywords : ruthenium catalyst; asymmetric catalyst; nitrene; C–H amination

光学活性なアミンは天然物や医薬品に豊富に存在する部分構造であるため、不斉中心を導入しながら C–N 結合を構築する合成法の開発は重要である。金属-ナイトレノイド種を用いた不斉 C–H アミノ化反応は直接的な光学活性アミンの合成法であるが、アルケンを有する基質に対しては競合的にアジリジン化が進行するために本反応の適用が難しい¹。上記の背景のもと、我々はアリルベンゼン類縁体の C(sp³)-H アミノ化反応に対し外輪型キラル二核ルテニウム錯体を触媒として適用することで、アジリジン形成を抑制し化学選択的にアリルアミンが得られることを見出した²。同等の構造を有する外輪型キラル二核ロジウム錯体がアジリジン形成を優先的に触媒することから、本反応はルテニウム触媒の特性を活かした反応である。本発表では条件最適化と本触媒反応の基質適用範囲について報告を行う。



1) Chang, J. W. W.; Ton, T. M. U.; Chan, P. W. H. *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 331–357.

2) Makino, K.; Mori, K.; Kiryu, S.; Miyazawa, T.; Kumagai, Y.; Higashida, K.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2025**, *15*, 523–528.

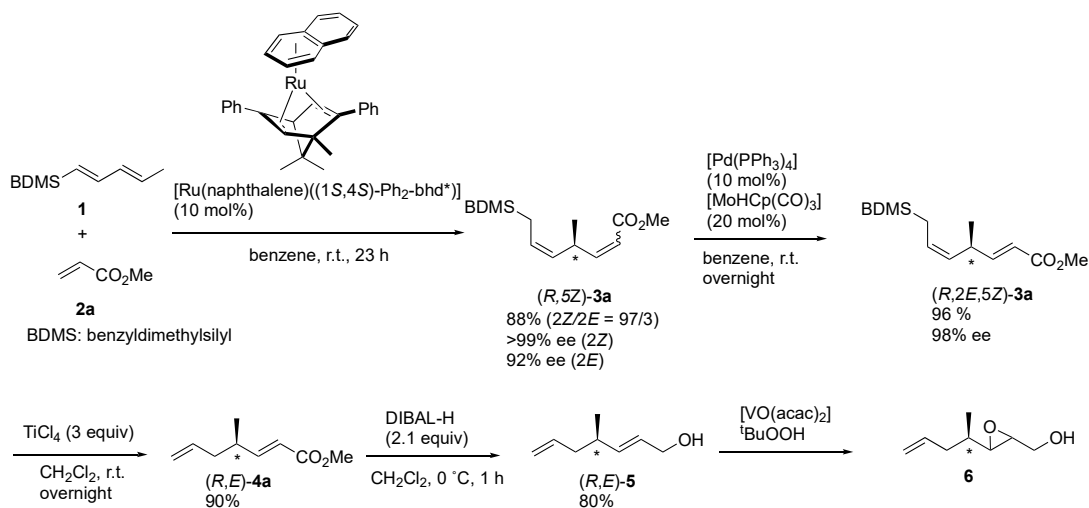
キラルシリル化スキップジエンを起点とした lophotoxin 前駆体の合成

(東農工大院工) ○谷川颯・橋本莉奈・小峰伸之・平野雅文

Synthesis of Lophotoxin Precursors Starting From Chiral Silyl Skipped Diene (Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Hayato Tanikawa, Rina Hashimoto, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

We have reported synthesis of $[\text{Ru}(\text{naphthalene})(\text{Ph}_2\text{-bhd}^*)]$ ¹ and applied it to the enantioselective cross-dimerization of 1-silylpenta-1,3-diene with acrylates giving (*R*)-**3** in >99% ee. In this paper, we disclose a synthetic application of the chiral skipped diene. A chiral silyl skipped diene (*R*,2*Z*,5*Z*)-**3** is transformed to (*R*,2*E*,5*Z*)-**3** catalyzed by Pd(0) complex with hydrido-molybdenum(II) complex. Proto-desilylation has been achieved by treatment of (*R*,2*E*,5*Z*)-**3** with TiCl_4 , and subsequent reduction of (*R*,*E*)-**4** by DIBAL-H produces a chiral allylic alcohol (*R*,*E*)-**5**. Note that Tokoroyama *et al.* have reported a racemic synthesis of *rac*-(*E*)-**5** as a precursor of a marine natural product lophotoxin.² We will also report epoxidation of (*R*,*E*)-**5** giving **6**.

我々はこれまでに $[\text{Ru}(\text{naphthalene})(\text{Ph}_2\text{-bhd}^*)]$ の合成¹とこの錯体を触媒に用いた 1-シリルペンタ-1,3-ジエンとアクリル酸メチルのエナンチオ選択的鎖状交差二量化により>99% ee の不斉収率でキラルスキップジエン(*R*)-**3**の合成に成功している。今回、このキラルスキップジエンを起点とした合成的応用を検討した。シリルキラルスキップジエン **3** は触媒量の Pd(0)錯体とヒドリドモリブデン(II)錯体により選択的に(*R*,2*E*,5*Z*)-**3a** への異性化が進行した。続いて四塩化チタンによりプロト脱シリル化が進行し、キラル 1,5-ジエン(*R*,*E*)-**4a** が生成した。さらにエステルの還元によりキラルなアリルアルコール誘導体(*R*,*E*)-**5** が生成した。なお、野老山らは別経路により *rac*-(*E*)-**5** を合成し、海洋天然物 lophotoxin 前駆体の合成を報告している²。アリルアルコール側での選択的エポキシ化による **6** の合成についても本講演で発表する。



- (1) M. Hirano, S. Machida, R. Abe, T. Mishina, N. Komine, H.-L. Wu, *Organometallics*, **40**, 3370 (2021).
- (2) A. Kondo, T. Ochi, H. Iio, T. Tokoroyama, M. Siro, *Chem. Lett.*, 1491 (1987).

ケトンから系中で調製したシリルエノラートをアルケニル求電子剤として用いたルテニウム触媒クロスカップリング反応

(東京工科大院工) ○畠山 浩平・川原 立幹・木暮 裕哉・上野 聡

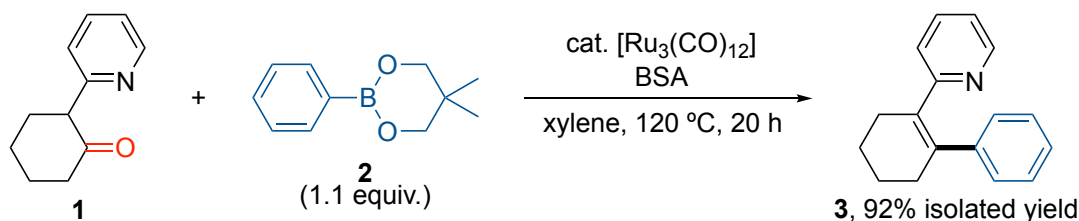
Ruthenium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Silyl Enolates Generated In Situ from Ketones as Alkenyl Electrophiles (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology*) ○Kohei Hatakeyama, Tatsuki Kawahara, Yuya Kogure, Satoshi Ueno

We have previously reported a ruthenium-catalyzed cross-coupling reaction of ketones with organoboronates via alkenyl carbon-nitrogen bond cleavage of enamines derived from ketones and amines. Herein, we report a cross-coupling reaction of silyl enolates generated *in situ* from ketones with an appropriate silylating reagent, proceeding via the cleavage of alkenyl carbon-oxygen bonds. This silylation approach has successfully improved yields and expanded the substrate scope compared to previous amine-based methods.

Keywords : Ruthenium Catalyst; Silyl Enolate; Alkenyl Carbon-Oxygen Bond Cleavage; Alkenyl Electrophile; Ketone

置換アルケンを合成する有用な手法として遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応は活発に研究されてきた。アルケニル求電子剤としてはアルケニルハライドだけでなくアルケニルトリフラートやアルケニルトシラートも利用される。しかし、これらのアルケニル求電子剤は高反応性の活性化剤(Br_2 , HBr , Ti_2O , TsCl)により調製され、単離してからクロスカップリング反応に利用される。2022 年、当研究室では 2-ピリジルケトンとアミンから系中で調製したエナミンを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¹。しかし、この反応では、過剰量(3.0 equiv.)の有機ホウ素化合物を必要としていた。今回、われわれはケトンと *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA) から系中で調製したシリルエノラートをアルケニル求電子剤として用いるカップリング反応を開発した。

ピリジルケトン **1** とフェニルボロン酸エステル **2** との反応について、触媒量の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒と BSA を用いて、120 度で 20 時間反応させた。その結果、目的のカップリング生成物が収率 92% で得られた。BSA を用いる本反応によって、基質適用範囲を大幅に拡張することに成功した。



- 1) (a) Y. Kogure, S. Ueno, *Org. Lett.* **2022**, 24, 9233. (b) Y. Kogure, K. Hatakeyama, K. Tsuchiya, Y. Kunii, S. Ueno, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 12463.

C-H 活性化を志向したピリドン連結型配位子を有する金属錯体の 開発

(京大院理¹・京大白眉²・北大院薬³) ○遠藤 智倫¹・東田 皓介¹・吉野 達彦^{1,2}・松永 茂樹^{1,3}

Development of metal complexes with pyridone-tethered ligands for C-H Activation (¹ Graduate School of Science, Kyoto University, ² The Hakubi Center for Advanced Research, ³ Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University) ○Tomonori Endo,¹ Kosuke Higashida,¹ Tatsuhiko Yoshino,^{1,2} Shigeki Matsunaga^{1,3}

High-valent transition metal complexes, such as [Cp*RhCl₂]₂ and [(arene)RuCl₂]₂, are widely used as catalysts for C-H functionalization reactions via the concerted metalation-deprotonation mechanism. We have designed and synthesized novel complexes, in which the cyclopentadienyl or arene ligands are linked with a pyridone moiety. These complexes are specifically designed with structural constraints that prevent the oxygen atom of the pyridone from coordinating to the central metal, which would lower the activation barrier for C-H activation. Their application in C-H functionalization reactions using less reactive substrates is now ongoing.

Keywords : C-H Functionalization; Rhodium; Ruthenium; Pyridone

協奏的メタル化脱プロトン化を経由した C-H 官能基化の触媒として、[Cp*RhCl₂]₂ や[(arene)RuCl₂]₂ 等の錯体が広く利用されている。我々はこれらの錯体上のシクロペンタジエニル配位子またはアレーン配位子にピリドンを連結させた新規錯体を設計・合成した。これらの錯体は構造的制約によりピリドンの酸素部位が中心金属に配位しないよう設計しており、C-H 活性化の活性化障壁を下げる事が可能であると推測している。この特性を活かし、これまで達成し得なかった反応性の低い基質を用いた C-H 官能基化への適用を試みている。

- 1) Selected review on Rh(III)-catalyzed C-H activation: Kuhl, N.; Schröder, N.; Glorius, F. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1443.
- 2) Selected review on Ru-catalyzed C-H activation: Singh, K. S. *Catalysts* **2019**, 9, 173.

コバルト触媒を用いた第三級アミン類への酸化的リン原子導入反応の開発

(東理大創域理工) ○勝又 菜々子・川村 圭祐・石田 健人・荻原 陽平・坂井 教郎
Cobalt-catalyzed oxidative phosphonation of tertiary amines (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Nanako Katsumata, Keisuke Kawamura, Kento Ishida, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

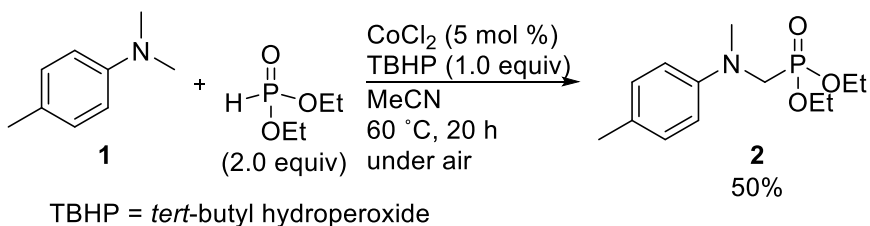
Functionalization of amines using a transition metal catalyst and an oxidant have attracted attention as an efficient molecular transformation method. α -Aminophosphonic acids are useful structural analogues of amino acids, and several syntheses that involve the oxidative introduction of a phosphorus atom into amines have been developed. In this study, we examined α -phosphonation of *N,N*-dimethylanilines using a cobalt catalyst.

As a result, the desired α -phosphonation of *N,N*-dimethylanilines proceeded in the presence of CoCl_2 catalyst. Details of the reaction will be presented in the meeting.

Keywords : Phosphonation; Oxidation; Cobalt catalyst; Tertiary amines

遷移金属触媒と酸化剤を用いたアミン類への官能基導入反応は、効率の良い分子変換手法として注目されている。 α -アミノホスホン酸はアミノ酸の構造的類縁体として有用であり、アミン類への酸化的リン原子導入反応による合成がいくつか開発されている¹⁾。本研究では、コバルト触媒を用いて、*N,N*-ジメチルアニリン類の α -ホスホリル化を検討した。なお、酢酸コバルトと酸素を用いた反応は既に報告がなされている^{1c, 1d)}。

検討の結果、*N,N*-ジメチルパラトルイジン(**1**)に対し、アセトニトリル溶媒中、ホスホン酸ジエチルを2.0当量、 CoCl_2 を5 mol%、TBHPを1.0当量加え、60 °Cで加熱すると、目的の α -アミノホスホン酸誘導体**2**が50%の収率で生成することが分かった。発表では、条件検討の詳細と基質一般性の検討結果について述べる予定である。



- 1) (a) Baslé, O.; Li, C.-J. *Chem. Commun.* **2009**, 27, 4124–4126. (b) Han, W.; Ofial, R. A. *Chem. Commun.*, **2009**, 40, 6023–6025. (c) Lin, B.; Shi, S.; Lin, R.; Cui, Y.; Fang, M.; Tang, G.; Zhao, Y. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 6754–6761. (d) Patil, R. M.; Dedhia, P. N.; Kapdi, R. A.; Kumar, A. V. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 4477–4490.

ロジウム触媒的複素環交換反応を利用する非対称ビス複素環セレニドの合成

(九大院農¹) ○韓 魏¹・河合 靖貴¹・有澤 美枝子¹

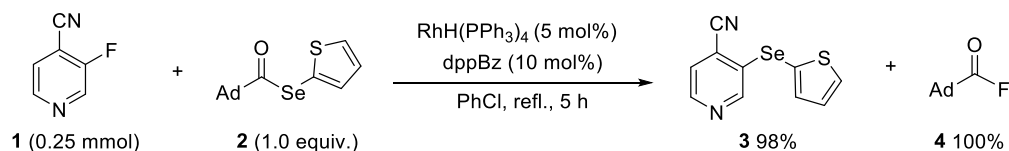
Rhodium-catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Bis(heteroaryl) Selenides Using Heteroaryl Exchange Reaction (¹*Faculty of Agriculture, Kyushu University*) ○Wei Han¹, Yasutaka Kawai¹, Mieko Arisawa¹

Unsymmetric diaryl selenides are widely used in the preparation of materials and pharmaceuticals, and their heteroaryl derivatives, unsymmetric bis(heteroaryl) selenides, are an interesting group of multiple heteroatom compounds, that exhibit notable chemical and biological functions. Unsymmetric bis(heteroaryl) selenides were synthesized by a rhodium-catalyzed heteroaryl exchange reaction of heteroaryl fluorides and Se-(heteroaryl) selenoesters. No base is required in this reaction, which has broad applicability, giving diverse unsymmetric bis(heteroaryl) selenides containing five- and six-membered heteroarenes.

Keywords : *Unsymmetric Bis(heteroaryl) Selenide; Rhodium Catalyst; Heteroaryl Exchange Reaction; Heteroaryl Fluorides; Heteroaryl Acyl Selenide*

非対称ビス複素環化合物は、剛直で多様な複素環部と回転可能なリンカーを有するので、擬ヘリックス構造を含む多様な構造を取ることができる。従って、タンパク質や核酸等の生体高分子と相互作用できると考えられる。当研究室ではこれまでに、周期表 16 族原子をリンカーに有する非対称ビス複素環エーテル及び非対称ビス複素環スルフィドのロジウム触媒合成法を開発した¹⁾。今回、非対称ビス複素環セレニドを、複素環フッ化物 C-F 結合と複素環アシルセレニド C-Se 結合間の切断交換反応によって収率よく合成した。

RhH(PPh₃)₄ 触媒 (5 mol%) と 1,2-ビスジフェニルホスフィノベンゼン (dppBz, 10 mol%) 存在下、3-フルオロ-4-シアノピリジン **1** (0.25 mmol) と 1-アダマンタンカルボニル 2-チエニルセレノエステル **2** (1.0 equiv.) をクロロベンゼン中加熱還流下 5 時間反応させると、4-シアノピリジル-2-チエニルセレニド **3** と 1-アダマンタンカルボニルフルオリド **4** がそれぞれ収率 98% と 100% で得られた。本法は、様々な 5 員環および 6 員環非対称ビス複素環セレニドの合成に適用できた。また、複素環フッ化物の代わりに複素環エーテルまたは複素環スルフィドを利用した場合にも、複素環交換反応を経て本生成物を合成できる。



1) (a) Review: M. Arisawa, S. Tani, T. Tazawa, M. Yamaguchi, *Heterocycles*, **2017**, 94, 2179. (b) M. Arisawa, *Phosphorus sulfur silicon relat. elem.*, **2019**, 194, 643. (c) Review: M. Arisawa, *J. of SJWS.*, **2022**, 22, 69.

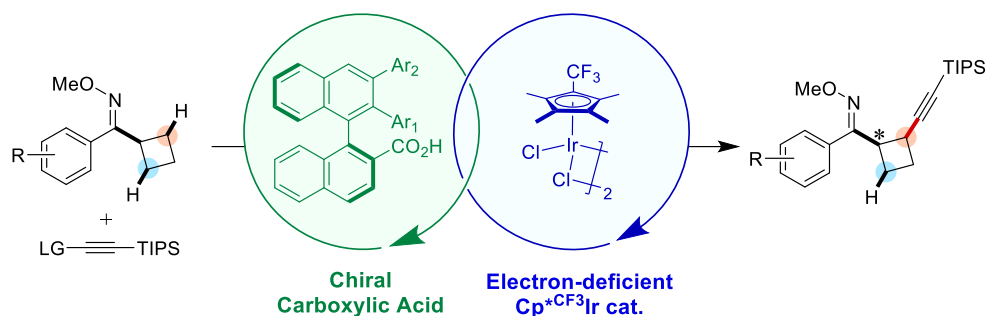
電子不足な Ir(III)触媒を用いた内部 C(sp³)-H 官能基化反応の開発と不斉反応への展開

(京大院理¹・北大院薬²) ○木邨俊介¹・平田裕己^{1,2}・東田 皓介¹・吉野 達彦¹・松永 茂樹^{1,2} Development of electron-deficient Ir(III)-catalyzed internal C(sp³)-H functionalization and its asymmetric variant (¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University) ○Shunsuke Kimura¹, Yuki Hirata^{1,2}, Kosuke Higashida¹, Tatsuhiko Yoshino¹, Shigeki Matsunaga^{1,2}

Internal C(sp³)-H bond functionalization with high-valent group 9 transition metals is a challenging task due to the steric hindrance and low acidity of C(sp³)-H bond. It has been discovered that catalysts with electron-deficient metal centers enable the activation of low reactive C-H bonds. This suggests that internal C(sp³)-H bonds functionalization may also be achievable by adjusting the electron density of the metal center. In this study, we employed an electron-deficient Cp^{*}CF₃Ir catalyst and achieved internal C(sp³)-H alkynylation of cyclobutane derivatives using oxime ethers as substrates. We also developed asymmetric C-H alkynylation by the combination of the iridium catalyst and a chiral carboxylic acid as a chiral ligand, which furnished the desired chiral products in moderate enantioselectivity.

Keywords : C-H functionalization, iridium, cyclobutane, oxime ether

第9族高原子価遷移金属のCp^{*}M(III)錯体によるC-H官能基化反応において、内部C(sp³)-H結合の活性化は、結合周辺の立体障害や低い酸性度により挑戦的な課題である。一方、電子不足金属中心を有する触媒によって高難易度なC-H活性化が可能となることが見出されており、金属中心の電子密度を調整することで内部C(sp³)-H結合官能基化も達成可能であることが想定される。今回我々は、CF₃基が導入された電子不足なCp^{*}CF₃配位子とルイス酸性の高いイリジウムを組み合わせたCp^{*}CF₃Ir触媒²を用いて、オキシムエーテルを基質としたシクロブタン誘導体の内部C(sp³)-Hアルキニル化を達成した。また、Cp^{*}M(III)触媒系ではキラルカルボン酸を利用することでエナンチオ選択性の制御が可能であることに着目し、キラルカルボン酸を不斉配位子として用いることで、中程度の選択性ながらも不斉アルキニル化も達成した。



- 1) Shibata, Y. Kudo, E. Sugiyama, H. Uekusa, H. Tanaka, K. *Organometallics* **2016**, 35, 1547.
- 2) Zhang, P. Guo, Y. J. Chen, J. Zhao, Y. R. Chang, J. Junge, H. Beller, M. Li, Y. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 332.

カゴ型アルミニウム触媒によるエステルのアミド化

(阪大院工¹・ICS-OTRI²) ○筒井 裕哉¹・内山 雄太¹・小西 彬仁^{1,2}・安田 誠^{1,2}

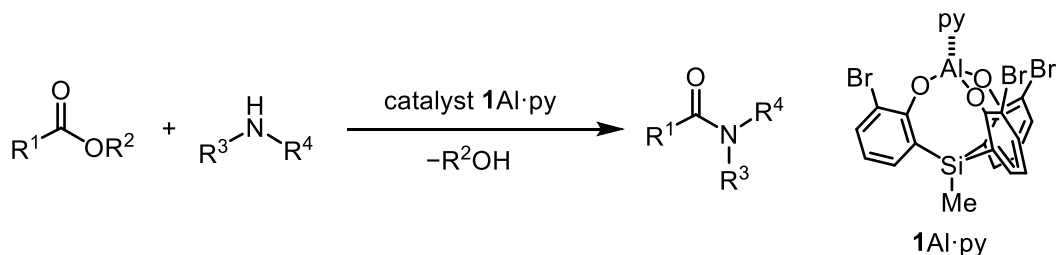
Catalytic Amidation of Esters Using Cage-Shaped Aluminum Complex (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University*) ○Yuya Tsutsui,¹ Yuta Uchiyama,¹ Akihito Konishi,^{1,2} Makoto Yasuda^{1,2}

Amidation of esters has emerged as a promising environmentally friendly transformation. Although the reactions catalyzed by transition metal complexes and organic bases have been reported, these strategies are often suffering from limiting substrate scope. In this study, we successfully developed amidation of esters catalyzed by cage-shaped aluminum complex **1Al·py**. The complex **1Al·py** worked as a Lewis acid catalyst and exhibited high catalytic performance for the amidation of substrates having unsaturated bonds and cyclopropyl moieties. Moreover, **1Al·py** demonstrated the effectiveness in the amidation of triglycerides such as tributyrin and triolein. The catalytic activity of aluminum complex and detailed reaction mechanism will be presented.

Keywords : Lewis Acid Catalyst; Amidation; Aluminum Complex

エステルを原料とするアミド化は、環境調和性の高い反応として注目されている。近年では遷移金属錯体¹⁾や有機塩基²⁾を触媒とするアミド化が報告されているが、その基質一般性には改善の余地が残されていた。

これまで我々は、中程度のルイス酸性を持つカゴ型アルミニウム錯体 **1Al·py** の触媒機能を探索してきた³⁾。本研究では、**1Al·py** をルイス酸触媒として利用したエステルのアミド化反応を開発した。錯体 **1Al·py** は、通常のルイス酸では触媒的活性化が困難な不飽和結合やシクロプロパン骨格を有するエステルのアミド化を高効率で触媒した。また、錯体 **1Al·py** はトリグリセリドのアミド化にも有効であり、トリブチリンやトリオレインの効率的な分解を可能にした。錯体の触媒能および反応メカニズムについて発表する。



1) (a) C. Han, J. P. Lee, E. Lobkovsky, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10039. (b) L. Hie, N. F. F. Nathel, X. Hong, Y. Yang, K. N. Houk, N. K. Garg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2810.

2) K. E. Price, C. L. Aboussafy, B. M. Lillie, R. W. McLaughlin, J. Mustakis, K. W. Hettenbach, J. M. Hawkins, R. Vaidyanathan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2003.

3) D. Tanaka, Y. Kadonaga, Y. Manabe, K. Fukase, S. Sasaya, H. Maruyama, S. Nishimura, M. Yanagihara, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17466.