

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[[F]2102(2102, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2102-1vn] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Chair: Shintaro Okumura, Tomohiro Iwai

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[F]2102-1vn-01]

Improved Si-H Borylation: Synthesis of Functionalized Silylboranes Enabled by Terminal Alkene Addition

○Kotomi Sawada¹, Rikuro Takahashi¹, Hajime Ito^{2,3} (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 3. WPI-ICReDD)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2102-1vn-02]

Photo-induced C-H Methoxylation of *N*-Alkylamides

○Keitaro Kato¹, Shintaro Okumura¹, Naoki Ishida¹ (1. Kyoto university)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[F]2102-1vn-03]

Visible-Light-Driven Nickel-Catalyzed Cross-Coupling with Organic Dye-Appended Bipyridine Ligands

○Takahiro Minoura¹, Tomohiro Iwai¹, Jun Terao¹ (1. Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2102-1vn-04]

Synthesis of Phenanthroline-Iminoquinone Ligands and Their Application to Nickel-Catalyzed Cross-Electrophile Coupling

○Hiroto Miyabe¹, Tomohiro Iwai¹, Jun Terao¹ (1. Grad. Sch. of Arts and Sci. The Univ. of Tokyo)

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2102-1vn-05]

α -alkoxylation of acrylamides *anti*-Michael-type hydroalkoxylation of acrylamides

○Keita Obata¹, Yuya Denda¹, Hirotsugu Suzuki¹ (1. University of Fukui)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[F]2102-1vn-06]

The effect of the secondary ligand in the nickel-bipyridine complex-mediated dehalogenative polycondensation of dibromofluorene

○Naoki Noda¹, Maho Umeda¹, Kentaro Okano¹, Atsunori Mori^{1,2} (1. Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University, 2. Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2102-1vn-07]

Catalytic Asymmetric Autoinductive Reaction Utilizing the Product as the Sole Source of Chirality

○Shumpei Ito¹, Kae Oshitani¹, Yusuke Matsumoto¹, Takeshi Yamamoto¹, Michinori Suginome¹ (1. Kyoto University)

アルケンの添加による Si-H ホウ素化の効率改善を利用したシリルボラン合成

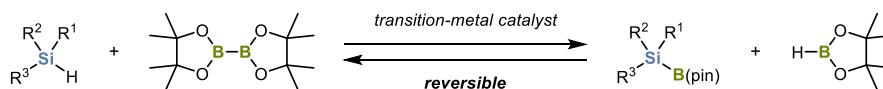
(北大院総化¹・北大院工²・WPI-ICReDD³) ○澤田 琴美¹・高橋 陸朗¹・伊藤 肇^{2,3}
 Improved Si-H Borylation: Synthesis of Functionalized Silylboranes Enabled by Terminal Alkene Addition (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ³*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Kotomi Sawada,¹ Rikuro Takahashi,¹ Hajime Ito^{2,3}

Silylborane compounds are synthetic intermediates for preparing both organoboron and organosilicon compounds. Transition metal-catalyzed Si-H borylation of hydrosilanes is a useful method for silylboranes synthesis.^{1,2} In this study, we demonstrated that the Si-H borylation includes a reverse reaction from the products, pinacolborane and silylborane, decreasing the product yields. We assumed that the addition of unsaturated hydrocarbon compounds could remove pinacolborane by *in-situ* hydroboration. Indeed, we successfully suppressed the reverse reaction and improved the efficiency of the Si-H borylation by adding terminal alkenes. Furthermore, we successfully achieved the Si-H borylation of functionalized hydrosilanes by using this improved reaction conditions.

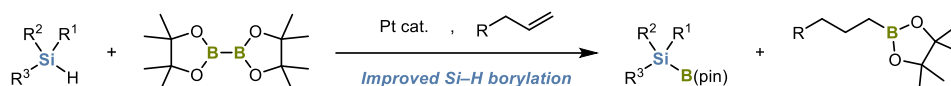
Keywords : Silylborane; Si-H Borylation; Diboron; Back Reaction; Hydrosilane

ケイ素-ホウ素結合を有するシリルボランは、有機ホウ素およびケイ素化合物の合成中間体として広く用いられている。シリルボランの有用な合成法として、遷移金属触媒を用いたヒドロシランのホウ素化反応がある^{1,2}。本研究ではこのホウ素化反応が可逆反応であり、反応で生成したピナコールボランとシリルボランが再び反応して原料へと戻る逆反応が存在することを明らかにした。また、この逆反応によってシリルボランの収率が低下する傾向にあることがわかった。そのうえで、不飽和化合物を添加してヒドロホウ素化反応を起こすことによりピナコールボランを除去して逆反応を抑えることを発想し、実際に末端アルケンの添加により目的物のシリルボランの収率を向上させることに成功した。さらに、末端アルケンの添加による効率改善を用いることにより、従来困難だったアルコキシ基などの官能基を有するヒドロシランのホウ素化反応を達成した。

a. Transition-metal-catalyzed Si-H borylation



b. This work: Improved Si-H borylation by adding terminal alkenes



1) Boebel, T. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics*. **2008**, 27, 6013.

2) Shishido, R.; Uesugi, M.; Takahashi, R.; Mita, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14125.

N-アルキルアミドの光誘起 C-H メトキシ化反応

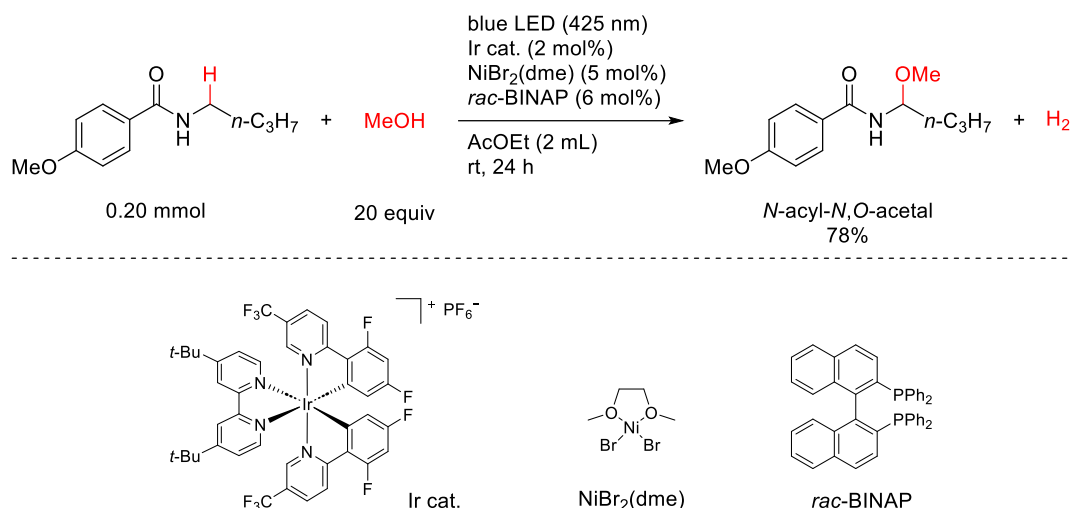
(京都大学) ○加藤 圭太郎・奥村 慎太郎・石田 直樹

Photo-induced C-H Methoxylation of *N*-Alkylamides (Kyoto University) ○Keitaro Kato, Shintaro Okumura, Naoki Ishida

The C-H alkoxylation of *N*-alkylamides affords an efficient access to *N,O*-acetals, iminium cation equivalents serving as versatile synthetic intermediates. Historically, this reaction has been carried out primarily by electrochemical methods¹⁾. In this study, we discovered that the photoinduced C-H methoxylation reaction proceeds by the co-catalytic action of iridium and nickel bromide. For instance, *N*-butyl-4-methoxybenzamide was reacted with methanol (20 equiv) in the presence of Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆ (2 mol%), NiBr₂(dme) (5 mol%), and *rac*-BINAP (6 mol%) catalysts under 425 nm light irradiation to afford the corresponding *N*-acyl-*N,O*-acetal in 78% yield. This reaction proceeded in the absence of any external oxidant, producing gaseous hydrogen as the sole byproduct.

Keywords : Iridium; Nickel; Photoredox catalyst; Amide

N-アルキルアミドの窒素隣接位のアルコキシ化反応は、合成中間体として有用な *N,O*-アセタールを与えるため合成化学的価値が高い。これまで、この反応は主に電気化学的手法によって行われてきた¹⁾。本研究ではイリジウム、臭化ニッケルの共触媒作用によって、光誘起 C-H メトキシ化反応が進行することを見出した。例えば、*N*-ブチル 4-メトキシベンズアミド、20 当量のメタノール、2 mol% の Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆、5 mol% の NiBr₂(dme)、6 mol% の *rac*-BINAP を含む酢酸エチル溶液に対し、425 nm の可視光を照射し、室温で 24 時間攪拌したところ、対応する *N*-アシル-*N,O*-アセタールが 78% の収率で生成した。酸化剤は不要であり、水素ガスを放出しながら進行した。



1) Jones, A. M.; Banks, C. E. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 3056-3072

有機色素連結ビピリジン配位子を用いた可視光駆動ニッケル触媒クロスカップリング

(東大院総合文化) ○箕浦 貴大・岩井 智弘・寺尾 潤

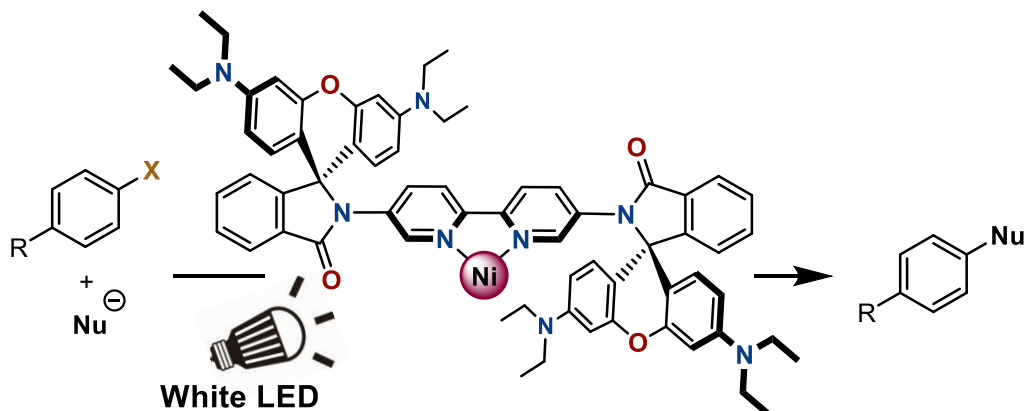
Visible-Light-Driven Nickel-Catalyzed Cross-Coupling with Organic Dye-Appended Bipyridine Ligands (Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo)

○Takahiro Minoura, Tomohiro Iwai, Jun Terao

In visible-light-driven Ni catalyzed cross-coupling, the use of inexpensive and readily available organic dyes instead of luminescent metal complexes as photosensitizers is desirable, but it is limited due to their short-lived excited state. In this study, we report that a new class of 2,2'-bipyridine ligands bearing rhodamine B-based dyes linked via amide bonds promotes visible-light-driven Ni-catalyzed cross-coupling of aryl halides with various nucleophiles. The addition of both the common bipyridine-Ni catalyst and rhodamine B separately resulted in low yields, indicating the importance of the linkage between the Ni catalyst and the organic dye.

Keywords : Rhodamine B, Bipyridine Ligand, Photocatalyst, Nickel Catalyst, Cross-Coupling

ニッケル触媒と光増感剤を組み合わせた可視光駆動クロスカップリングは、ニッケル触媒単独で実施する従来系よりも温和な条件下で反応が進行することから、近年盛んに研究されている¹⁾。光増感剤には、一般的に用いられる発光性金属錯体に代わり、安価で入手容易な有機色素の利用が望まれるが、励起寿命が短いことから制限されていた²⁾。今回我々は、汎用有機色素であるローダミンB誘導体と2,2'-ビピリジンをアミド結合で連結した配位子が、ハロゲン化アリールと種々の求核剤との可視光駆動ニッケル触媒クロスカップリングを促進することを見出した。一般的なビピリジン-ニッケル触媒とローダミンBを別々に添加すると低収率となったことから、ニッケル触媒と有機色素の連結が高活性化に重要である³⁾。



- 1) MacMillan, D. W. C. *et al. Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1485.
- 2) Reischauer, S.; Strauss, V.; Pieber, B. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13269.
- 3) Pignataro, L. *et al. ACS Catal.* **2024**, *14*, 18651.

フェナントロリン-イミノキノン配位子の合成とニッケル触媒交差求電子剤カップリングへの応用

(東大院総合文化) ○宮部 浩人・岩井 智弘・寺尾 潤

Synthesis of Phenanthroline-Iminoquinone Ligands and Their Application to Nickel-Catalyzed Cross-Electrophile Coupling (*Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo*)

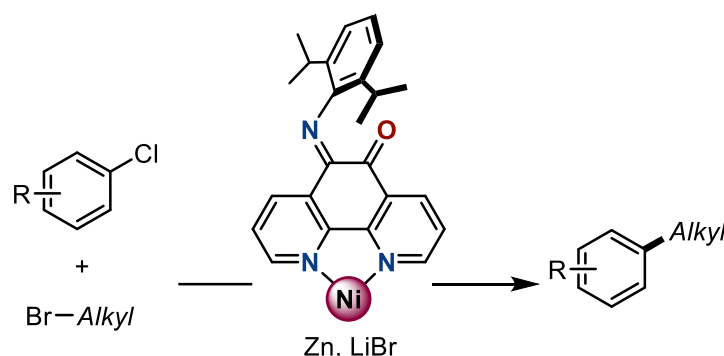
○Hiroto Miyabe, Tomohiro Iwai, Jun Terao

Transition-metal complex catalysts with redox-active ligands enable precise control of the catalytic properties based on various redox states of both the ligands and the metals. We are intrigued by an iminoquinone structure as a redox active site, which allows steric and electronic tuning by modification of the imine nitrogen substituent, and thus introduced this motif into strong *N,N'*-chelating 1,10-phenanthroline to develop a new redox-active ligand. Phenanthroline-iminoquinone bearing 2,6-diisopropylphenyl group exhibited superior ligand performance compared with common bipyridine-based ligands in Ni-catalyzed cross-electrophile coupling between aryl halides and alkyl halides using zinc metal as a reductant.

Keywords : Redox-Active Ligand, Iminoquinone, Phenanthroline, Nickel Catalyst, Cross-Electrophile Coupling

酸化還元活性配位子を有する遷移金属錯体は、配位子と金属原子の両方の酸化還元特性を利用できることから、多様な電子状態制御に基づく触媒機能の発現が期待される¹⁾。我々は、酸化還元活性部位としてイミノ基窒素原子上の置換基により立体的および電子的制御が可能なイミノキノン構造に着目し、これを強固なキレート配位能をもつ1,10-フェナントロリン骨格に組み込んだフェナントロリン-イミノキノン配位子を開発した。本発表では、この配位子の合成、性質、触媒反応への応用を報告する。

フェナントロリン-イミノキノン配位子は、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンと対応するアニリンとの縮合により合成した。イミン窒素原子上に2,6-ジイソプロピルフェニル基を有するフェナントロリン-イミノキノン配位子は、金属亜鉛を還元剤とするハロゲン化アリールとハロゲン化アルキルとのニッケル触媒交差求電子剤カップリング²⁾において、一般的なビピリジン系配位子よりも優れた配位子性能を示した。



1) Adhikari, D. *et al. ACS Catal.* **2022**, *12*, 13075.

2) Weix, D. J. *et al. Chem. Rev.* **2024**, *124*, 13397.

anti-Michael型付加反応によるヒドロアルコキシ化

(福井大工)○小畑 慶太・伝田 裕也・鈴木 弘嗣

Palladium-Catalyzed *anti*-Michael-Type Hydroalkoxylation (*School of Engineering, University of Fukui*) ○Keita Obata, Yuya Denda, Hirotsugu Suzuki

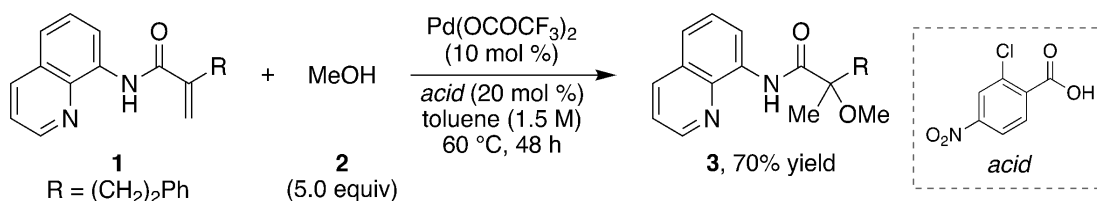
Anti-Michael-type addition represents an unusual α -addition of nucleophiles to α,β -unsaturated carbonyl compounds, enabling the direct synthesis of α -substituted carbonyl compounds in a single step. Despite its utility and broad applicability, *anti*-Michael-type additions remain underexplored due to the inherent electronic bias of the alkene moiety. To address this challenge, we hypothesized that the regioselectivity of the addition step could be controlled by a transition metal catalyst through the formation of a stable five-membered palladacycle as a key reaction intermediate. Treatment of *N*-(quinolin-8-yl)acrylamide with methanol in the presence of $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ at 60 °C for 48 h afforded the corresponding alkoxyated product in 70% yield. Moreover, various α -substituted acrylamides were successfully employed in the reaction, generating products with an α -quaternary carbon center in good yields.

Keywords: Palladium, Alcohol, α,β -unsaturated carbonyl compounds

anti-Michael 型付加反応とは、 α, β -不飽和カルボニル化合物の α 位に求核剤が付加する反応を指す。この反応は通常困難とされているが、進行すれば α -置換カルボニル化合物を一段階かつ高い原子効率で合成できる強力な方法となる。しかし、 α, β -不飽和カルボニル化合物への付加反応の位置選択性は、主にアルケン部位の電子的な偏りにより制御されるため、*anti*-Michael 型付加反応の探索は十分には行われていない¹⁾。

この課題を解決するため、遷移金属を用いて位置選択性を逆転させる方法を検討した。具体的には、安定な五員環パラダサイクル中間体の形成が位置選択性を決定する駆動力となり、電子的に不利な α 位での付加反応が進行すると仮説立てた。

実際に、*N*-(キノリン-8-イル)アクリルアミド**1**とメタノール**2**を、 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ の存在下、トルエン溶媒中で60 °C、48時間反応させたところ、 α -メトキシカルボン酸**3**アミドを70%収率で得た。さらに、この反応は様々な α 位置置換アクリルアミドに適用可能であり、 α 位に第四級炭素を持つカルボニル化合物の効率的な合成を実現した。



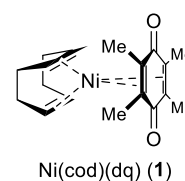
1) (a) Suzuki, H.; Moro, R.; Matsuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 13697–13702; (b) Suzuki, H.; Yamanokuchi, S.; Moro, R.; Matsuda, T. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 6444–6448.

The Effect of the Secondary Ligand in the Nickel-mediated Dehalogenative Polycondensation of Dibromofluorene

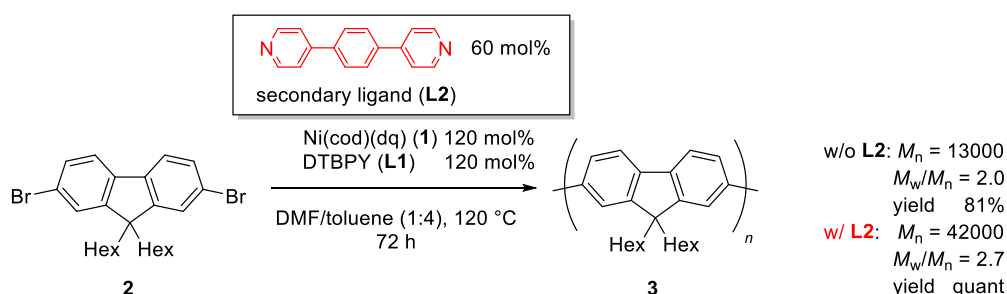
(¹Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Naoki Noda,¹ Maho Umeda,¹ Kentaro Okano,¹ Atsunori Mori^{1,2}

Keywords: nickel(0) complex, 2,2'-bipyridine, 1,4-bis(4-pyridyl)benzene, π -conjugated polymer, polyfluorene

We have reported the dehalogenative polyfluorene synthesis using Ni(cod)(dq) (**1**) (COD: 1,5-cyclooctadiene, DQ: duroquinone) as a nickel(0) complex and DTBPY (**L1**) (4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine) as a bipyridine ligand.¹ Herein, we describe the effect of the secondary ligand on the dehalogenative polycondensation.



In our previous report, the polymerization of dibromofluorene **2** with Ni(cod)(dq) (**1**) and **L1** resulted in affording polyfluorene **3** ($M_n = 13000$) in 81% yield.¹ When 60 mol% 4,4'-bipyridine was employed as a secondary ligand, the molecular weight of **3** was decreased to $M_n = 5100$. However, the molecular weight of **3** was remarkably improved to $M_n = 42000$ with 1,4-bis(4-pyridyl)benzene (**L2**) (60 mol%) as a secondary ligand. In contrast, the polymerization hardly proceeded with 60 mol% of **L2** in the absence of bipyridine ligand **L1**.



Reference

1. Noda, N.; Umeda, M.; Okano, K.; Horie, M.; Mori, A. *ChemRxiv* **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-1rfzp.

生成物を唯一のキラル源とする自己誘起不斉触媒反応

(京大院工) ○伊藤 駿平・押谷 花衣・松本 祐輔・山本 武司・杉野目 道紀
Catalytic Asymmetric Autoinductive Reaction Utilizing the Product as the Sole Source of Chirality (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Shumpei Ito, Kae Oshitani, Yusuke Matsumoto, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

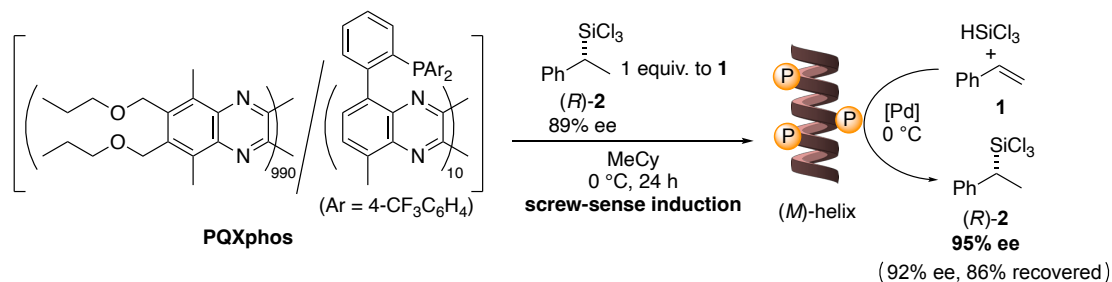
Pd-catalyzed asymmetric hydrosilylation of styrene in the presence of achiral helical macromolecular phosphine ligand (**PQXphos**) was achieved by using separately prepared enantioenriched hydrosilylation product as a sole source of chirality. In this autoinductive asymmetric reaction, the hydrosilylation product induced single-handed screw-sense to **PQXphos** effectively.

Keywords : Helical Polymer, Dynamic Chirality, Polymer Catalyst, Non-Covalent Interaction, Asymmetric Amplification

触媒的不斉合成では、一般的に不斉触媒が反応のキラル源として用いられる。一方、不斉触媒のようなキラル源が存在しなくても、キラル生成物自体がキラル源となる自己不斉誘起触媒反応が進行することが知られている。このような反応は新たな触媒的不斉合成の可能性を示す例として注目されるが、キラル生成物の不斉構造情報を触媒反応における立体選択性に結びつける反応設計が難しく、その例は極めて限られていた。

当研究室では、様々なキラル化合物との非結合性相互作用によって、アキラルなポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の主鎖に動的らせん不斉を誘起できることを見出し、不斉高分子触媒反応へと応用できることを報告している^[1]。本研究では、動的らせん高分子触媒のらせん不斉を反応のキラル生成物によって誘起することで、キラル生成物が反応系中で唯一のキラル源となる自己不斉誘起触媒反応を実現した。

別途合成した 89% ee の(*R*)-**2** のメチルシクロヘキサン溶液に動的らせん高分子配位子である **PQXphos** を溶解させると、**PQXphos** に左巻きのらせん不斉が誘起された。ここにパラジウム触媒前駆体とスチレンおよびトリクロロシランを加えることでスチレンの不斉ヒドロシリル化反応が定量的に進行し、92% ee の(*R*)-**2** が得られた。不斉源としてスチレンと等量添加した(*R*)-**2** を考慮すると、反応により生成した(*R*)-**2** は 95% ee と見積もられ、光学純度の増幅が観測された。



[1] Y. Nagata, R. Takeda, M. Suginome, *ACS Cent. Sci.*, **2019**, 5, 1235.