

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

📅 Sat. Mar 29, 2025 1:00 PM - 2:50 PM JST | Sat. Mar 29, 2025 4:00 AM - 5:50 AM UTC 🏢 [F]2101(2101, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2101-4pm] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Chair: Shingo Harada, Gen Onodera

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-01]

Catalytic generation of carbene complex from 7-alkynyl norbornadiene and cationic gold complex

○Kenta Toei¹, Tomi Fumiaki, Ishida Kento¹, Sakai Norio¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-02]

Asymmetric Michael addition of α -substituted-cyanoacetic acids with chiral prolinol phosphine and copper catalyst

○Mai Onizawa¹, Satoshi Sakai¹, youhei shimizu^{1,2}, Masaya Sawamura^{1,2} (1. Hokkaido University Department of Chemistry, Faculty of Science, 2. WPI-ICReDD)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-03]

Photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation via kinetic resolution of secondary allylic phosphates.

○Kousei Nishimura¹, Yusuke Ueda¹, Yusuke Masuda¹, Masaya Sawamura^{1,2} (1. Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-04]

Cu-Catalyzed C5-Selective C-H Functionalization of Indoles

○Tomohiro Isono¹, Shingo Harada¹, Tetsuhiro Nemoto¹ (1. The Univ. of Chiba)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-05]

Copper-Catalyzed Regio- and Stereoselective Three-Component Coupling Reaction of Terminal Alkynes, Organoboranes, and Aldimines

○Sena Toyofuku¹, Gen Onodera¹, Tsutomu Fukuda¹, Masanari Kimura¹ (1. Nagasaki University)

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

Break

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2101-4pm-06]

Synthesis, Structure, and Reactions of Diarylzincs Derived from Arylboronates Having *ortho*-Directing Groups via Boron/Zinc Exchange.

○Kazuki Hirooka¹, Takuma Harada¹, Jun Takaya² (1. Science Tokyo, 2. Osaka University)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[F]2101-4pm-07]

Tungsten-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Cyclopentadienes from Internal Alkynes and 3,3-Disubstituted Cyclopropenes

○Takuya Akiyama¹, Akira Yamamoto¹, Tao Kasahara¹, Tetsuro Kusamoto¹, Hayato Tsurugi² (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[F]2101-4pm-08]

Three-Component Coupling Reaction of Azobenzene and Two Different Alkynes Catalyzed by Tungsten Complexes

○Tao Kasahara¹, Takuya Akiyama¹, Tetsuro Kusamoto¹, Hayato Tsurugi² (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ., 2. Graduate School of Engineering, Osaka Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2101-4pm-09]

Generation of Silyllithium Species from Functionalized Silylboranes and Their Use in Oligosilane Synthesis

○Natsumi Hammyo¹, 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, Hokkaido University)

◆ Japanese

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

[[F]2101-4pm-10]

Nucleophilic Substitution Reactions of Silylboranes with Leaving Group Using Organolithium Reagents and Their Mechanistic Study

○Ryohei Yamaguchi¹, Rikuro Takahashi², Hajime Ito^{3,4} (1. School of Engineering, Hokkaido University, 2. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 3. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 4. WPI-ICReDD)

カチオン性金錯体による 7-アルキニルノルボルナジエンからの触媒的カルベン錯体生成反応

(東理大創域理工) ○桐 栄 健太・富 文 聡・石田 健人・坂井 教郎

Catalytic generation of carbene complex from 7-alkynylbornadiene and cationic gold complex (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Kenta Toei, Fumiaki Tomi, Kento Ishida, Norio Sakai

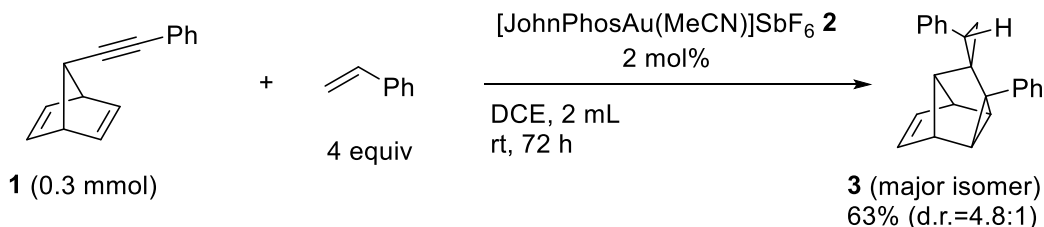
Construction of new carbon skeleton is an important challenge in organic chemistry. It has been known that treatment of 1,5- or 1,6-enyne compounds with a gold or platinum catalyst generates a cyclopropyl carbene complex through the electrophilic activation of the alkyne. This carbene complex affords diverse compounds with regeneration of the catalyst. To date, various complex carbon skeletons have been constructed by using method. In this study, we investigated the generation of the carbene complex from 7-alkynylbornadiene, which is an unprecedented 1,5-enyne.

As a result, treatment of 7-alkynylbornadiene **1** with cationic gold complex **2** at room temperature in the presence of styrene afforded the desired product **3** via the cyclopropylcarbene complex in good yield. Examination with other substrates revealed wide generality of this reaction.

Keywords : enyne cyclization; cyclopropanation; cationic gold complex; carbene complex

新たな炭素骨格の構築は有機合成における重要な課題である。さて、1,5-エンインや1,6-エンインに対し、金や白金などの遷移金属錯体を作用させると、アルキンの求電子的活性化を契機としてシクロプロピルカルベン錯体が生成し、多様な化合物を与えることが知られている¹⁾。本反応は複雑な炭素骨格を比較的単純な分子から合成する良い手法の一つと言える。今回我々は1,5-エンインとしてこれまでに例のない、7-アルキニルノルボルナジエンを用い、カルベン錯体の生成とアルケンを用いたシクロプロパン化反応について検討した。

7-アルキニルノルボルナジエン **1** とスチレンを基質とし、1,2-ジクロロエタン溶媒中、室温でカチオン性金錯体 **2** を作用させた。その結果、目的のカルベン錯体を經由するシクロプロパン化体 **3** がジアステレオマー混合物として収率 63% で得られた。また、基質一般性の検討を行った結果、スチレン誘導体と 7-アルキニルノルボルナジエン誘導体のどちらの基質においても広い一般性があることが分かった。



- 1) (a) Bruneau, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2328–2334. (b) Dorel, R.; Echavarren, A. M. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9028–9072. (c) Fürstner, A.; Davies, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410–3449. (d) Fürstner, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208–3221. (e) Sohel, S. M. A.; Liu, R.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2269–2281.

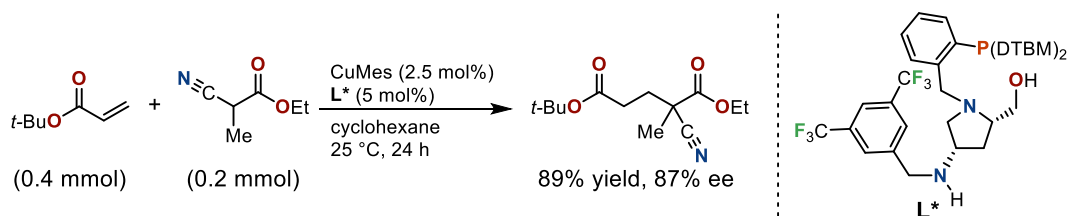
キラルアミノプロリノール-ホスフィン-銅触媒による α 置換シアノ酢酸エステルの不斉 Michael 反応

(1. 北大理、2. WPI-ICReDD)○鬼澤 舞衣¹、酒井 聡史¹、清水 洋平^{1,2}、澤村 正也^{1,2}
 Asymmetric Michael addition of α -substituted-cyanoacetic acids with chiral prolinolphosphine and copper catalyst (1. *Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*. 2. *WPI-ICReDD*)○Mai Onizawa¹, Satoshi Sakai¹, Yohei Shimizu^{1,2}, Masaya Sawamura^{1,2}

Asymmetric Michael reactions using esters as donors and acceptors are powerful reactions that give chiral 1,5-dicarbonyl compounds useful as synthetic intermediates for functional molecules. In particular, reactions using α -substituted cyanoacetates as donors are attractive because they produce quaternary chiral carbon centers substituted with a cyano group which can be converted to various functional groups. Although highly reactive vinyl ketones and acrolein were competent acceptors under the reported rhodium catalysis,^[1] reactions using acrylates as acceptors to produce 1,5-diester have not been realized. Herein, we developed a copper-catalyzed asymmetric Michael reaction of α -substituted cyanoacetates with acrylates. Using mesityl copper (2.5 mol%) and chiral prolinolphosphine ligand (5 mol%) in cyclohexane as a solvent, the reaction proceeded smoothly, affording the products in high enantioselectivity.

Keywords : copper catalyst, cyanoacetic acid ester, acrylic acid ester, asymmetric Michael addition, quaternary chiral carbon center

エステルをドナーおよびアクセプターとする不斉マイケル付加反応は、機能性分子の合成中間体として有用なキラル 1,5-ジカルボニル化合物を与える強力な反応である。とくに α 置換シアノ酢酸エステルをドナーとする反応は、官能基変換可能なシアノ基が置換した第 4 級不斉炭素中心を生成するため魅力的である。しかし、高反応性のビニルケトンやアクロレインをアクセプターとするロジウム触媒不斉反応が報告されている一方^[1]、アクリル酸エステルをアクセプターとして 1,5-ジエステルを生成する反応は報告されていない。我々はキラルプロリノールホスフィン-銅触媒による α 置換シアノ酢酸エステルとアクリル酸エステルの高エナンチオ選択的不斉マイケル付加反応を開発した。シクロヘキサン溶媒中、メシチル銅 2.5 mol%、キラルプロリノールホスフィン 5 mol%を用いる反応条件で円滑に反応が進行し、高いエナンチオ選択性で生成物が得られた。

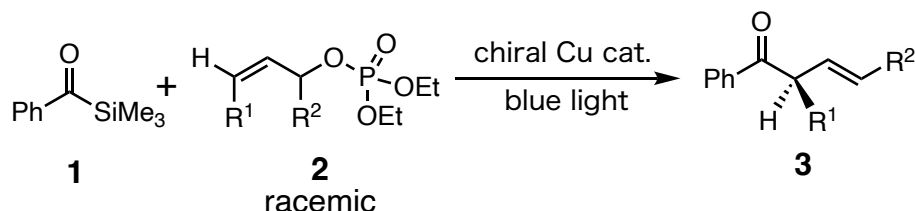


[1] Sawamura, M.; Hamashima, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295.

(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○西村 亘世¹、上田 悠介¹、増田 侑亮¹、澤村 正也^{1,2}
Photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation via kinetic resolution of
secondary allylic phosphates (¹*Faculty of Science, Hokkaido Univ.*, ²*WPI-ICReDD*) ○Kousei
Nishimura¹, Yusuke Ueda¹, Yusuke Masuda¹, Masaya Sawamura^{1,2}

Photoinduced transition metal catalysis has enabled novel molecular transformations for organic synthesis. We previously reported photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation of primary allylic phosphates with acylsilanes.¹⁾ Based on this finding, we applied photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation to secondary allylic phosphates. When a mixture of acylsilanes **1** and racemic secondary allylic phosphates **2** was irradiated with blue LED in the presence of a chiral copper catalyst, an allylic acylation reaction proceeded through kinetic resolution, yielding enantio-enriched β,γ -unsaturated ketones **3**. Mechanistic experiments suggested that the allylic acylation reaction proceeded in an *anti*-S_N2' manner.

遷移金属触媒の光励起を利用した反応は、新しい有機合成法の開発に大きく貢献した。特に、光学活性な金属触媒を用いた不斉合成法は、効率的に高付加価値分子を得ることができるため魅力的である。我々はこれまでの研究において、キラル銅触媒の光励起を利用することでアシルシランによるリン酸第1級アリルエステルの不斉アリル位アシル化反応が進行することを見出している¹⁾。この知見に基づき本研究では、リン酸第2級アリルエステルを基質とする速度論的光学分割を伴う立体選択的アリル位アシル化反応の開発に取り組んだ。検討の結果、キラル銅触媒と塩基の存在下でアシルシラン **1** とラセミ体リン酸第2級アリルエステル **2** の混合物に対して可視光を照射したところ、リン酸アリルエステルの光学分割を伴ってアリル位アシル化反応が進行し、 β,γ -不飽和ケトン **3** が立体選択的に得られた。光学活性なリン酸第2級アリルエステルを用いた機構実験の結果、アリル位アシル化反応が *anti*-S_N2'型で進行していることが示唆された。



- 1) Ueda, Y.; Masuda, Y.; Iwai, T.; Imaeda, K.; Takeuchi, H.; Ueno, K.; Gao, M.; Hasegawa, J.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2218–2224.

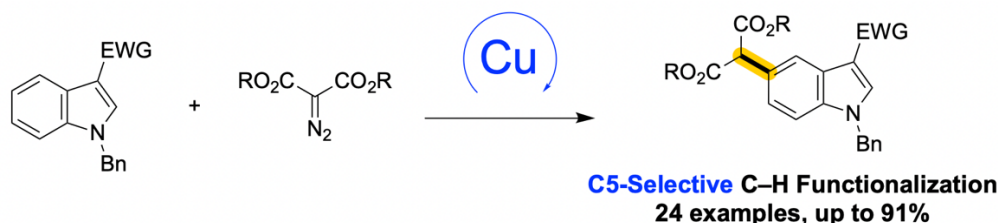
銅カルベン種を用いたインドール 5 位選択的 C-H 官能基化反応の開発

(千葉大院薬¹⁾) ○磯野 友宏¹・原田 慎吾¹・根本哲宏¹Cu-Catalyzed C5-Selective C-H Functionalization of Indoles (¹*Graduate School of Pharmaceutical Science, Chiba University*) ○Tomohiro Isono¹, Shingo Harada¹, Tetsuhiro Nemoto¹

The indole skeleton is contained in many pharmaceuticals, and the development of reactions that enable the synthesis of various indole derivatives is an extremely important research topic in medicinal chemistry. C-H functionalization catalyzed by highly active metal carbene species is a useful method to reduce the number of steps. But existing functionalization reactions for benzenoid moiety which is less reactive than the pyrrole moiety leave room for improvement in regioselectivity and yield. As we have reported about C4-selective C-H functionalization catalyzed by rhodium carbene species, we succeeded in developing C5-selective C-H functionalization of indoles catalyzed by copper carbene species in this study. Various C5-substituted indole derivatives were obtained by this reaction in good yield, and its reaction mechanism was analyzed based on computational chemistry.

Keywords: Metal carbenoid; Copper catalyst; C-H Functionalization; Indole

インドール骨格は医薬品構造中に数多く含有されており、その様々な誘導体の合成を可能とする反応開発は創薬化学において極めて重要な研究課題である。高活性な金属カルベン種を用いた C-H 官能基化反応は、ハロゲン等を用いた事前の官能基化を必要としないため、工程数を削減するために有用な方法として近年盛んに研究が行われている。しかし、ピロール部位と比較して反応性に乏しいベンゼノイド部位に対する既存の官能基化反応はその位置選択性や収率に改善の余地を残している。当研究室では、以前にロジウムカルベン種を用いたインドール 4 位選択的官能基化反応について報告したが¹⁾、本研究では銅カルベン種を用いることでインドール 5 位選択的な C-H 官能基化反応を開発する事に成功した。この反応から様々なインドール 5 位置換体が良好な収率で得られた他、計算化学に基づいた反応機構解析を行なった。



1) Harada, S.; Yanagawa, M.; Nemoto, T. *ACS Catal.* **2020**, 10, 11971-11979

銅触媒を用いた末端アルキン、有機ホウ素、アルドイミンの位置及び立体選択的三成分連結反応

(長崎大院工¹・長崎大院総合生産科学²・長崎大環境保全セ³) ○豊福 世夏¹・小野寺 玄²・福田 勉^{2,3}・木村 正成²

Copper-Catalyzed Regio- and Stereoselective Three-Component Coupling Reaction of Terminal Alkynes, Organoboranes, and Aldimines (¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University, ²Graduate School of Integrated Science and Technology, Nagasaki University, ³Environmental Protection Center, Nagasaki University) ○Sena Toyofuku,¹ Gen Onodera,² Tsutomu Fukuda,^{2,3} Masanari Kimura²

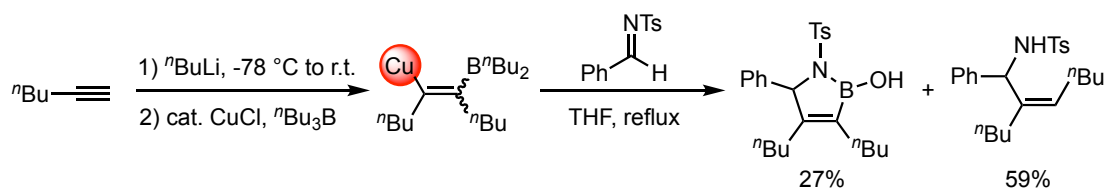
Alkynylborates formed by the reactions of terminal alkynes and organoboranes with base are converted to the stereodefined alkenylboranes *via* 1,2-migration of the substituents on boron atom serving as the key intermediates for the cross-coupling reactions.

We have found that the three-component coupling reactions of terminal alkynes, organoboranes, and aldimines proceed to give five-membered azaboroles along with allyl amines in the presence of Cu catalyst and base. In this case, it is likely that alkynylborates derived from terminal alkynes and organoboranes undergoes 1,2-migration and β -carbon coordinates to a copper center to form the borylalkenylcopper intermediates. The nucleophilic coupling reaction with aldimine at the carbon atom adjacent to the copper atom of this key intermediates gave the corresponding products.

Keywords : Copper; Terminal Alkyne; Organoborane; Aldimine; Three-Component Coupling Reaction

アルキニルボレートは立体選択的にアルケニルボランを構築する際の重要な中間体である。塩基存在下、末端アルキンと有機ホウ素から系中で調製されるアルキニルボレートは、ホウ素上の置換基の 1,2-転位によって立体選択的にアルケニルボランへと変換される。

本研究では、銅触媒存在下、末端アルキンと有機ホウ素、アルドイミンの三成分連結反応によって、環状のアザボロールと共にアリルアミンが生成する新規反応を見出した。1-ヘキシンを $n\text{BuLi}$ で処理し、塩化銅(I)、トリブチルボラン、*N*-トシルアルドイミンを順次添加して反応させるとアザボロールが 27%、アリルアミンが 59%の収率で得られた。本反応では、末端アルキンと有機ホウ素から調製されるアルキニルボレートのホウ素上の置換基の 1,2-転位によって新たな C-C 結合を形成し、 β 位炭素が銅に結合することでボリラルケニル銅中間体が生成する。この銅-炭素結合がアルドイミンへ求核攻撃することによって反応が進行すると考えている。



ホウ素/亜鉛交換反応によるジアリール亜鉛の効率的合成とその利用

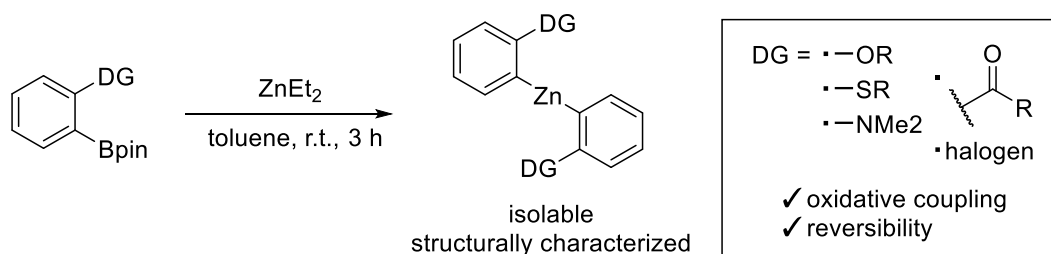
(Science Tokyo¹・阪大基礎工²) ○廣岡 和樹¹・原田 拓馬¹・鷹谷 絢²

Synthesis, Structure, and Reactions of Diarylzincs Derived from Arylboronates Having *ortho*-Directing Groups via Boron/Zinc Exchange. (¹*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kazuki Hirooka¹, Takuma Harada¹, Jun Takaya²

We previously reported that the double boron/zinc exchange reaction of *o*-phosphinophenylboronate with ZnEt₂ proceeded efficiently to afford diarylzinc having two phosphorus side arms selectively. In this presentation, we report that this method is successfully applicable to arylboronates having various *ortho*-directing groups, enabling selective and efficient synthesis of diarylzincs without generation of inorganic salts. The obtained diarylzincs undergo oxidative coupling in the presence of Mn(acac)₃, affording biaryls via C–C bond formation. Furthermore, it is demonstrated that a particular boron reagent induces the reverse boron/zinc exchange reaction to regenerate arylboronate, thus demonstrating unique reactivity of C–Zn bonds as a dynamic covalent bond equipped with reactivity for further molecular transformation.

Keywords : Transmetallation; Zinc; Boron; Directing groups, Self-organization

我々は以前、オルト位に配位性官能基としてジフェニルホスフィノ基を持つアリーールボロン酸エステルに対してジエチル亜鉛を作用させると、ホウ素/亜鉛交換反応が円滑に進行し、ジアリール亜鉛が選択的に生成することを報告した¹。本研究では、本ホウ素/亜鉛交換反応のオルト位配位性官能基の適応範囲について調査を行い、エーテルやスルフィド、アミン、カルボニル基、さらにはハロゲンをもつアリーールボロン酸エステルに対しても本反応が進行することを見出した。これは、従来法では合成が困難な官能基化ジアリール亜鉛を選択的かつ Salt-free に合成する手法として合成化学的有用性が高い。また、ジアリール亜鉛に対し Mn(acac)₃ を作用させると酸化のカップリングが進行し、種々のビアリールが合成できることを示した。さらに、ジアリール亜鉛に対しホウ素反応剤を作用させると逆反応が進行することも見出し、炭素–亜鉛結合が炭素–炭素結合形成可能な反応性を兼ね備えた動的共有結合であることを明らかにした。



1) K. Fukuda, T. Harada, N. Iwasawa, J. Takaya, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 7035.

タングステン錯体を触媒とするアルキンとシクロプロペンの[2+2+1]-環化付加反応によるシクロペンタジエン誘導体の合成

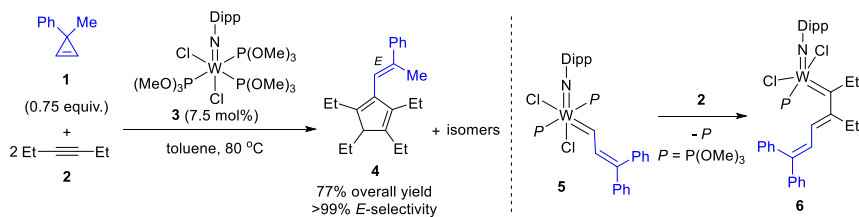
(阪大院基礎工¹・阪大院工²) ○秋山 拓弥¹・山本 晶¹・笠原 汰央¹・草本 哲郎¹・
 劔 隼人²

Tungsten-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Cyclopentadienes from Internal Alkynes and 3,3-Disubstituted Cyclopropenes (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Takuya Akiyama,¹ Akira Yamamoto,¹ Tao Kasahara,¹ Tetsuro Kusamoto,¹ Hayato Tsurugi²

Schrock-type alkylidene complexes have attracted much attention in the field of organometallic chemistry due to their high reactivity as catalysts and reagents for C-C multiple bond-forming reactions. [2+2+1]-Cycloaddition reactions of metal alkylidene complexes and two equiv. of alkynes are particularly interest for synthesizing multisubstituted cyclopentadienes, although a catalytic protocol for the cyclopentadiene formation has rarely been investigated. Herein, we report that imidotungsten(IV) complex catalyzes a [2+2+1]-cycloaddition reaction of 3,3-disubstituted cyclopropenes and two equiv. of alkynes, leading to multisubstituted cyclopentadienes. DFT calculations and isolations of reaction intermediates revealed the reaction mechanism, in which following two reactions, C-C bond cleavage of the cyclopropene by low-valent tungsten complex to form (imido)tungsten alkenylalkylidene complex and subsequent metathesis with alkynes, are involved during the catalytic cycle.

Keywords : Tungsten; Alkylidene complex; Cyclopentadiene; Cycloaddition reaction; Cyclopropene

シュロック型アルキリデン錯体は不飽和結合とのメタセシス反応に対して高い反応性を示し、オレフィンメタセシス反応やアルキンのメタセシス重合など、多岐にわたる有機変換反応の触媒あるいは当量試薬として広く利用されてきた。一方、金属アルキリデン錯体と 2 分子のアルキンとのカップリング反応では [2+2+1]-環化付加反応が進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体を与えるものの、その触媒化に成功した例はごくわずか見られるのみである¹。今回われわれは、四価タングステンイミド錯体 **3** を触媒とすることでアルキン **2** とシクロプロペン **1** の [2+2+1]-環化付加反応が進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体 **4** が得られることを見出した。さらに、ジフェニルシクロプロペンと **3** から得られるアルケニルアルキリデン錯体 **5** はアルキン **2** とのメタセシス反応によりジエニルアルキリデン錯体 **6** を与えることから、アルキリデン錯体とアルキンのメタセシス反応が本触媒反応の素反応として含まれることを明らかにした。



1) Akiyama, T.; Kusamoto, T.; Mashima, K.; Tsurugi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 33338-33348.

タングステン触媒を用いたアゾベンゼンと二種のアルキンの三成分カップリング反応による多置換ピロール誘導体の合成

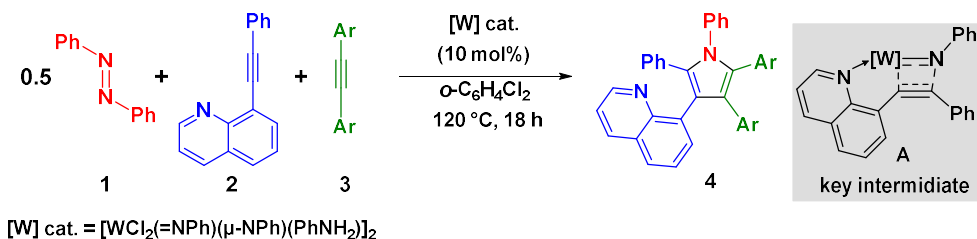
(阪大院基礎工¹・阪大院工²) ○笠原 汰央¹・秋山 拓弥¹・草本 哲郎¹・劔 隼人²
 Synthesis of Multi-substituted Pyrrole Derivatives via Three-Component Coupling Reaction of Azobenzene and Two Different Alkynes Catalyzed by Tungsten Complexes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University)

○Tao Kasahara¹, Takuya Akiyama¹, Tetsuro Kusamoto¹, Hayato Tsurugi²

Multi-substituted pyrrole derivatives are synthetically valuable heteroaromatic compounds in terms of their versatility as building blocks of pharmaceuticals, natural products, functional materials, and dyes. Herein, we report on the synthesis of multi-substituted pyrrole derivatives *via* the selective three-component coupling reaction between azobenzene, alkyne with quinoline moiety, and dialkyl- or diarylacetylenes catalyzed by tungsten complexes. DFT calculation revealed that the interaction between the quinoline, which is bound to one of the alkyne substrates, and the tungsten center induced lowering the transition state energy for the selective quinolylalkyne incorporation over dialkyl- and diarylacetylene in the initial metathesis step. The imido tungsten complexes with a η^2 -alkyne ligand derived from **2** and other *ortho*-substituted alkynes were also synthesized to verify their reactivity.

Keywords: Tungsten complex; Pyrrole; Alkyne; Azobenzene; DFT study

多置換ピロール誘導体は医薬品や生理活性化合物、染料として幅広く用いられている有用な有機化合物であり、それらを選択的かつ短工程で合成する新手法の開発が盛んに研究されている。われわれは、2分子のアルキンと窒素源として作用するアゾベンゼンを一つの反応で連結してピロール環を構築する環化カップリング反応に着目し、高活性を示す前周期遷移金属触媒の開発を行ってきた¹。今回、触媒量のタングステン錯体の存在下、アゾベンゼン (**1**)、キノリン環の8位にアルキニル基を有するアルキン **2**、ジアリールアセチレン **3** の三成分を基質とする交差カップリング反応が進行し、位置選択的にピロール **4** が得られることを見出した。また、触媒活性種として生じるビス(イミド)タングステン錯体に対して種々のアルキンが[2+2]環化付加を起こす際の活性化エネルギーを計算化学的手法により明らかにし、本反応が交差選択的、かつ位置選択的に進行する要因がキノリン環のタングステン中心に対する配位による遷移状態 **A** の形成にあることを見出した。アルキン **2** を配位子とするイミドタングステン錯体を合成し、その反応性についても検討したので発表する。



- (a) Tsurugi, H.; Tonks, I. A.; Mashima, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4194. (b) Tsurugi, H.; Akiyama, T.; Frye, C. W.; Kakiuchi, Y.; Mashima, K.; Tonks, I. A. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 3037.

官能基をもつシリルボランからのシリルリチウム発生法とオリゴシラン合成

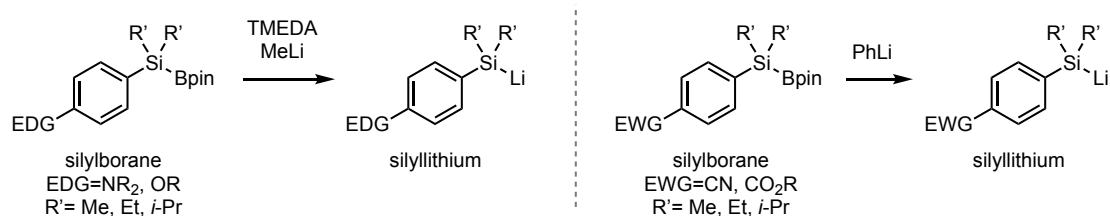
(北大院総化¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○半妙 夏海¹・高橋 陸朗¹・伊藤 肇^{2,3}

Generation of silyllithium species from functionalized silylboranes and their use in oligosilane synthesis (¹Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ³WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Natsumi Hammyo,¹ Rikuro Takahashi,¹ Hajime Ito^{2,3}

Silyllithiums are organometallic reagents widely used as silicon nucleophiles. Classically, they are generated by the reduction of chlorosilane or disilane compounds; however, these methods are limited to only a narrow range of substrates.^{1,2)} In 2001, Tamao reported a novel approach for silyllithium generation through a boron-metal exchange reaction using silylborane.³⁾ In this reaction, an alkylmetal reagent such as MeLi activates the silylborane to form a boron ate complex, followed by a boron-metal exchange reaction that produces the corresponding silyllithium species. Despite its utility, this method exhibits limited functional group tolerance. In this study, we present a general strategy to generate silyllithium species from functionalized silylboranes bearing either electron-rich or electron-poor groups. We further demonstrate their utility as silicon nucleophiles in the synthesis of novel complex oligosilanes.

Keywords : Organosilicon compounds; Silylborane; Silyllithium; Oligosilane

クロロシランやジシランの還元によるウルツ型のシリルリチウム発生法は、古くからシリルリチウムの調製に用いられてきた一般的な手法である¹⁾。しかし、この方法は適用可能な基質が限られていた²⁾。2001年、玉尾らはシリルボランを用いた新たなシリルメタル種発生法を報告している³⁾。この手法ではシリルボランに対し MeLi などの活性化剤を作用させ、ホウ素-金属交換反応によりシリルリチウム種が生成する。しかし、この反応も官能基許容性が低いため、官能基を有するシリルリチウム種を発生させる手法はほとんど確立されていなかった。本研究では、電子豊富または電子不足な官能基を有する多様なシリルボランから対応するシリルリチウム種を発生させる一般的な手法を開発し、それらを用いた新規オリゴシランの合成について報告する。



- 1) George, M. V.; Peterson, D. J.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 403–406. Pulikkottil, F. T.; Balakrishnan, V.; Chandrasekaran, R.; Murugesan, V. Rasappan, R.; *Synthesis* **2024**, 56, 2183–2212.
- 2) Lee, T. W.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3337–3339.
- 3) Kawachi, A.; Minamimoto, T.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2001**, 30, 1216–1217.

脱離基を有するシリルボランを用いた有機リチウム試薬による求核置換反応と機構研究

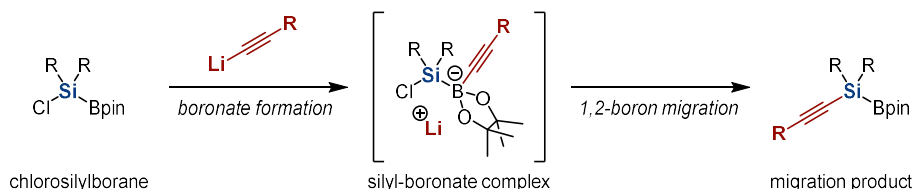
(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴) ○山口 凌平¹・高橋 陸朗²・伊藤 肇^{3,4}

Nucleophilic Substitution Reactions of Silylboranes with Leaving Group Using Organolithium Reagents and Their Mechanistic Study (¹*School of Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ³*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ⁴*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Ryohei Yamaguchi,¹ Rikuro Takahashi,² Ito Hajime^{3,4}

1,2-Boron migration is a rearrangement reaction in which a substituent on a boron atom migrates to an adjacent carbon center in a boronate complex containing an α -leaving group. This transformation is one of the most important reactions in the transformations of boron compounds and has been widely utilized in organic synthesis. However, 1,2-boron migration reactions involving a silicon center have remained largely unexplored. Therefore, we focused on silylboranes bearing a leaving group and investigated the development of 1,2-boron migration reactions at a silicon center. Herein, we report the first successful demonstration of 1,2-boron migration at a silicon center using chlorosilylborane as the substrate and an alkynyl lithium reagent, which not only stabilizes the silyl-boronate complex but also possesses moderate nucleophilicity. Mechanistic studies using spectroscopic analysis and DFT calculations suggest that this reaction proceeds through a boronate complex-mediated 1,2-boron migration pathway.

Keywords: *Silylboranes; DFT Calculation; Silyl-Boronate Complex; Boron-Metal Exchange; Organoboron Compounds*

1,2-ホウ素転位とは、 α 位に脱離基を有するホウ素アート錯体においてホウ素上の置換基が隣接する炭素中心に転位する反応である。この反応はホウ素化合物の変換反応において最も重要な反応の一つであり、有機合成に広く用いられてきた¹⁾。一方で、ケイ素中心において、1,2-ホウ素転位が起こる反応は、これまでほとんど研究が行われていない。そこで、我々は脱離基を有するシリルボランに着目し、ケイ素中心での1,2-ホウ素転位反応の開発に取り組んだ。本研究では、ホウ素アート錯体の安定化が可能であり、かつ適度な求核性を有するアルキニルリチウム試薬を用いることで、クロロシリルボランを基質としたケイ素中心での1,2-ホウ素転位を初めて達成した。分光学的手法とDFT計算による反応機構解析から、この反応はホウ素アート錯体を介した1,2-ホウ素転位によって進行していると推定される。



1) Wang, H.; Jing, C.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16859.