

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]2102(2102, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2102-4pm] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Chair: Norikazu Miyoshi, Yohei Shimizu

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2102-4pm-01]

Copper-catalyzed Internal-selective Carboboration of Challenging Terminal Alkynes

○Masaki Takada¹, Masaaki Nakamoto¹, Takumi Tsushima¹, Hiroto Yoshida¹ (1. The Univ. of Hiroshima)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2102-4pm-02]

Triarylborane-catalyzed hydrogenation of *N*-substituted indoles

○Masakazu Tanigawa¹, Taiki Hashimoto¹, Yoichi Hoshimoto¹ (1. Osaka university)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2102-4pm-03]

Activation of Aryl Chlorides through π -Coordination for Radical Coupling with Arenes

○Keita Itonaga^{1,2}, Masaya Nagata¹, Yuichiro Mutoh², Kohei Endo¹, Laurean Ilies² (1. Tokyo Univ. of Science, 2. RIKEN CSRS)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2102-4pm-04]

Synthesis of zinc organophosphate complexes by aerobic oxidation and their application as oxidation catalysts

○Daiki Mori¹, Motoya Nii¹, Keiji Minagawa^{1,2}, Yukihiro Arakawa¹ (1. Department of Applied Chemistry, Tokushima University, 2. Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2102-4pm-05]

Development of novel reactions utilizing reaction intermediates formed by metallic strontium and aromatic conjugated compounds

○Chisato Kamada¹, Takahiro Nishizawa¹, Masaharu Ueno¹, Norikazu Miyoshi¹ (1. Faculty of Science and Technology, Tokushima 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]2102-4pm-06]

Curious reaction of aromatic Amides using a catalytic amount of strontium metal in the presence of sodium arenide

○Tatsuya Watanabe¹, Masaharu Ueno¹, Norikazu Mlyoshi¹ (1. Faculty of Science and Technology, Tokushima University)

◆ Japanese

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

[[F]2102-4pm-07]

Visible-light-induced Boron-catalyzed Alkyne-de Mayo Reaction

○Masaya Endo¹, Yukiho Yoshida¹, Yohei Shimizu^{1,2}, Masaya Sawamura^{1,2} (1. Department of chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

◆ Japanese

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

[[F]2102-4pm-08]

Visible-Light-Driven Boron-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of 1,3-Diketones

○Yukiho Yoshida¹, Yohei Shimizu^{1,2}, Masaya Sawamura^{1,2} (1. Faculty of Science, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

◆ Japanese

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

[[F]2102-4pm-09]

Reductive *anti*-1,2-Diboration of Alkenes Using Potassium Reductants

○Hiroki Hayashi¹, Ziwei Zhang¹, Takashi Kurogi¹, Hideki Yorimitsu¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

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

[[F]2102-4pm-10]

anti-Selective Unsymmetrical Difunctionalization of Alkynes by Potassium Reductants Using Flow Microreactors

○Ziwei Zhang¹, Takashi Kurogi¹, Hideki Yorimitsu¹ (1. kyoto university)

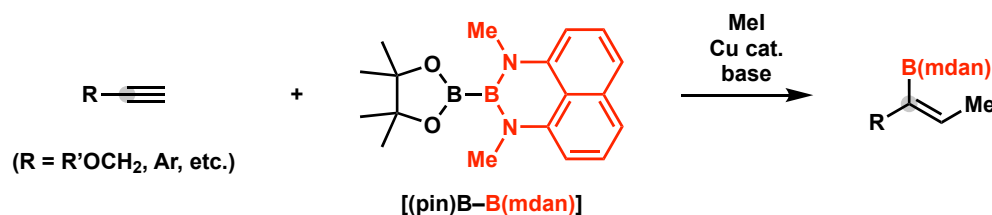
銅触媒を用いる高難度末端アルキンの内部選択的カルボホウ素化反応

(広島大学先進理工) ○高田 雅樹・中本 真晃・対馬 拓海・吉田 拡人
Copper-catalyzed Internal-selective Carboboration of Challenging Terminal Alkynes
(Hiroshima University) ○Takada Masaki, Nakamoto Masaaki, Tushima Takumi, Yoshida Hiroto

Copper-catalyzed three-component carboboration of alkynes with a diboron and carbon electrophiles is a potent method for synthesizing multisubstituted borylalkenes in regio- and stereo-defined manners. The boron functionality is usually installed into the terminal carbon of terminal alkynes with (pin)B–B(pin), and thus reversing this regioselectivity is still challenging. In such circumstances, there have been two reports on the copper-catalyzed internal-selective carboboration; however, the regioselectivity became uncontrollable with aromatic terminal alkynes and propargyl ethers. Herein we disclose that the internal-selective carboboration of these challenging terminal alkynes becomes feasible by using (pin)B–B(mdan) as a boron source.

Keywords : carboboration; copper catalyst; terminal alkynes; diboron; internal selectivity

銅触媒を用いたジボロンおよび炭素求電子剤によるアルキンの三成分カルボホウ素化反応は、位置・立体化学を規定しながら多置換ボリルアルケンを供給できる極めて重要な手法である。空气中安定で取り扱い容易な(pin)B–B(pin)がホウ素源として汎用されるが、末端アルキンでは一般に、ホウ素が末端炭素選択的に導入される場合が多い^{1,2)}。この位置選択性を逆転させることは現在でも高難易度であり、これまでに報告された2例の内部選択的カルボホウ素化反応では、芳香族末端アルキンやプロパルギルエーテルなど適用困難なものもある^{3,4)}。今回我々は(pin)B–B(mdan)⁵⁾を利用することで、広範な末端アルキンの内部選択的カルボホウ素化反応が進行することを見つけ、既存法では内部選択性を発現できない高難易度基質にも適用できることを明らかにした。



- 1) R. Alfaro, A. Parra, J. Alemañ, J. L. G. Ruano, M. Tortosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15165.
- 2) H. Yoshida, I. Kageyuki, K. Takaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 952.
- 3) W. Su, T.-J. Gong, Q. Zhang, Q. Zhang, B. Xiao, Y. Fu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6417.
- 4) Y. Gao, N. Kim, S. D. Mendoza, S. Yazdani, A. F. Vieira, M. Liu, A. Kendrock. IV, D. B. Grotjahn, G. Bertrand, R. Jazsar, K. M. Engle, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 7243.
- 5) T. Tsushima, H. Tanaka, K. Nakanishi, M. Nakamoto, H. Yoshida, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14381.

トリアリールホウ素触媒を用いた *N*-置換インドール誘導体の水素化反応の開発

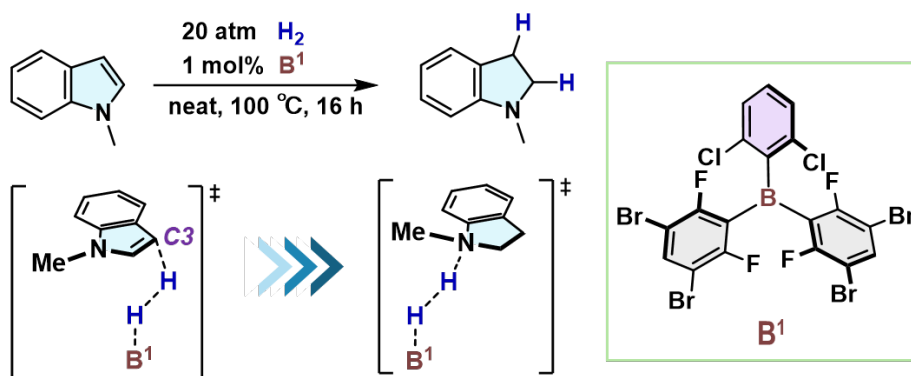
(阪大院工¹・阪大CFi²) ○谷川 真一¹・橋本 大輝¹・星本 陽一^{1,2}

Triarylborane-catalyzed hydrogenation of *N*-substituted indoles (¹*Faculty of Engineering, Osaka University*, ²*Center for Future Innovation (CFi), Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University*) ○ Masakazu Tanigawa,¹ Taiki Hashimoto,¹ Yoichi Hoshimoto^{1,2}

The construction of indoline moieties has attracted much attention in the pharmaceutical field owing to their unique structural features and biological properties. Herein, we report a hydrogenation of *N*-substituted indoles that proceeded efficiently in the presence of a catalytic amount of triarylboranes under solvent-free conditions. The mechanistic studies revealed that H₂ cleavage is initially mediated by a frustrated Lewis pair (FLP) comprising the indole olefin moiety and boron atom, which then switches to an FLP comprising the indoline nitrogen and boron atoms after the indoline formation.

Keywords : Triarylboranes; Indoles; H₂ cleavage; Hydrogenation; Frustrated Lewis Pairs

インドリン骨格は非共平面な二環式構造に由来する特異的な性質を持つため、近年ドラッグデザインの分野において注目されている。¹ 代表的なインドリンの合成法であるインドールの水素化反応では、従来、量論量の還元剤を用いた手法が取られていたが、² 環境負荷が高い点で課題が残されていた。また、遷移金属触媒と水素を用いた手法も開発されてきたが、² 典型元素触媒を用いた水素化手法には開発の余地が残されていた。本研究では無溶媒条件下、触媒量のトリアリールホウ素化合物 (**B**¹) を用いることで *N*-置換インドール誘導体の水素化反応が高効率にて進行することを見出し、当該反応系の触媒回転数は最大で 8,500 に達した。さらに、反応機構研究により、H₂ の不均一開裂に関与するルイス塩基がインドールのオレフィン部位から生成物であるインドリンの窒素原子へとスイッチすることを明らかにした。³



1) Wei, H.; Li, B.; Wang, N.; Ma, Y.; Yu, J.; Wang, X.; Su, J.; Liu, D. *ChemistryOpen* **2023**, 12, e202200235. 2) Nieto, M. J.; Lupton, H. K. *Curr. Med. Chem.* **2020**, 28, 4828. 3) Hashimoto, T.; Tanigawa, M.; Kambe, K.; Ogoshi, S.; Hoshimoto, Y. *Precis. Chem.* **2024**, ASAP. DOI: 10.1021/prechem.4c00090

塩化アリールの π 配位活性化を利用したアレーンとのラジカルカップリング

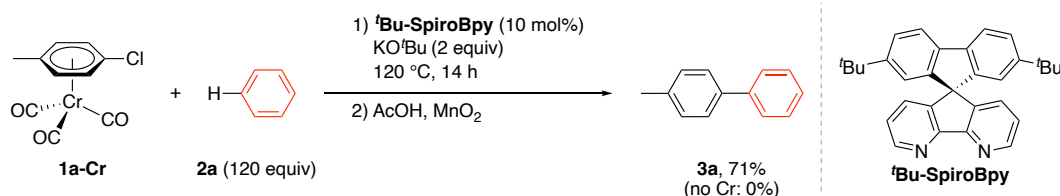
(東理大理¹・理研 CSRS²) ○糸永 圭汰^{1,2}・長田 真弥¹・武藤 雄一郎²・遠藤 恆平¹・イリエシュ ラウレン²

Activation of Aryl Chlorides through π -Coordination for Radical Coupling with Arenes (¹Faculty of Science Tokyo University of Science, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science) ○Keita Itonaga^{1,2}, Masaya Nagata,¹ Yuichiro Mutoh,² Kohei Endo,¹ Laurean Ilies²

Aryl iodides and bromides have typically been employed as substrates for radical cross-coupling reactions with arenes. In contrast, aryl chlorides, although widely available, have been less used in such reactions due to their lower reactivity.¹ It has been reported that the bond dissociation energy of C–Cl in aryl chlorides is decreased through π -coordination of an aryl chloride to $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, which facilitates radical reactions.² However, this effect has not been explored in organic synthesis. We found that the cross coupling between aryl chloride-chromium complexes and arenes proceeds in the presence of ***t***-Bu-SpiroBpy and KO^{*t*}Bu. For example, the reaction of 4-chlorotoluene complex **1a-Cr** with a solvent amount of benzene gave 4-methyl-1,1'-biphenyl (**3a**) in 71% yield after decomplexation.³ On the other hand, the reaction did not proceed with 4-chlorotoluene (**1a**), suggesting that π -coordination to chromium carbonyl is indispensable for the radical coupling.

Keywords : Chromium; π -Coordination; Radical Cross Coupling; Spirobipyridine

塩基および触媒量のプロモーターの存在下で電子移動を経るハロゲン化アリールとアレーンのクロスカップリングでは、ヨウ化アリールや臭化アリールが用いられているが¹, 入手容易な塩化アリールは利用されていない。また、クロムに π 配位した塩化アリールは、C–Cl結合解離エネルギーが低下し、ラジカル反応が促進されることが知られているが², 有機合成への応用はあまりなかった。これらを元に、我々は塩化アリール-クロム錯体とアレーンとのクロスカップリングが進行することを発見した。***t***-Bu-SpiroBpyとKO^{*t*}Buの存在下、4-クロロトルエン錯体 **1a-Cr**と溶媒量のベンゼンとの反応では、脱クロム後、4-メチル-1,1'-ビフェニル (**3a**) が収率71%で得られた³。一方、クロムカルボニルに配位していない4-クロロトルエン (**1a**)の反応は起こらなかった。このことから、クロムカルボニルへの π 配位は4-クロロトルエンのラジカルカップリングに必須であると考えられる。



- 1) A review: G. Nocera, J. A. Murphy, *Synthesis* **2020**, 52, 327.
- 2) H. Lin, Q. Chen, L. Cao, L. Yang, Y.-D. Wu, C. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3328.
- 3) M. Nagata, K. Itonaga, Y. Mutoh, K. Endo, L. Ilies, *Chem Lett.* **2024**, 53, upae233.

酸素酸化による有機リン酸亜鉛錯体の合成と酸化触媒としての応用

(徳島大院理工¹・徳島大教養²) ○森 大騎¹・新居 源也¹・南川 慶二^{1,2}・荒川 幸弘¹
 Synthesis of Zinc Organophosphate Complexes by Aerobic Oxidation and Their Application
 as Oxidation Catalysts

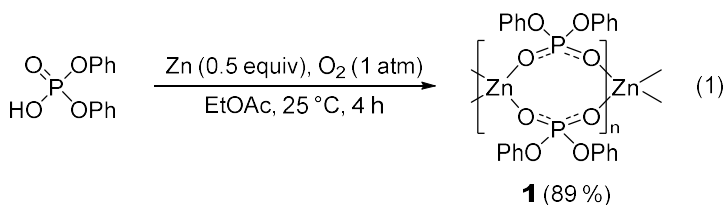
(¹Department of Applied Chemistry, ²Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima University) ○Daiki Mori,¹ Motoya Nii,¹ Keiji Minagawa,^{1,2} Yukihiro Arakawa¹

Zinc organophosphate complexes such as $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ have attracted attention as organic-inorganic hybrid materials with various potential applications, including protective layer on metal parts, gas storage, and catalytic applications. Conventionally, they have been synthesized by the reaction of Zn^{2+} with organophosphorus compounds, but high temperature and pressure conditions and expensive zinc salt reagents are often required. Herein, we present a simple method for synthesizing $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ by aerobic oxidation under mild conditions using inexpensive metallic zinc and phosphoric acid diesters and their application as catalysts for oxidation reactions.

Keywords : Zinc; Phosphoric acid diester; Aerobic oxidation; Oxidation catalyst; Coordination polymer

$\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ などの有機リン酸亜鉛錯体は金属部品の保護膜やガス貯蔵、触媒利用など様々な応用が期待される有機無機ハイブリッド材料として注目されている。従来、これらは Zn^{2+} と有機リン化合物との反応によって合成されてきたが、高温高压条件や高価な亜鉛塩試薬がしばしば必要であった^{1,2}。

本研究では、安価な金属亜鉛 (Zn) とリン酸ジエステルを用いた温和な条件での酸素酸化による $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ の合成法を確立した。例えば、Zn 粉末と 2 当量のリン酸ジフェニルを酢酸エチル中、1 気圧の酸素雰囲気下、25 °C で 4 時間反応させたところ、対応する有機リン酸亜鉛錯体 **1** が収率 89% で得られた (式 1)。一方、同様の反応を窒素雰囲気下で行ったところ、反応はほとんど進行しなかった (収率 2%)。また、リン酸ジフェニルの不在下にて Zn と O_2 を同条件で混合しても Zn 塩の生成は観察されなかった。これらのことから、本反応は Zn からリン酸ジエステルへの電子移動が起点となる酸素酸化機構によって進行していると考えられる。発表では、これらの詳細に加え、得られた有機リン酸亜鉛錯体の酸素酸化 Baeyer-Villiger 反応やスルフィドの酸素酸化反応における酸化触媒作用についても報告する。



1) M. Dębowski *et al.*, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6735–6746.

2) A. L. Jonson *et al.*, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 4770–4785.

金属ストロンチウムと芳香族共役系化合物による反応中間体を用いた新規反応の開発

(徳島大院理工) ○鎌田 知里・西澤 高宏・上野 雅晴・三好 徳和

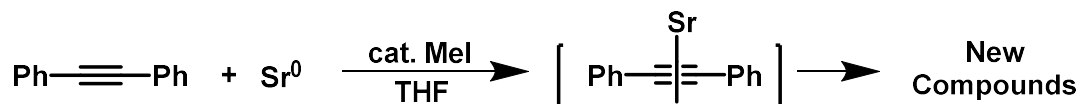
Development of Novel Reactions Utilizing Reaction Intermediates Formed by Metallic Strontium and Aromatic Conjugated Compounds (*Graduate School of Science and Technology, Tokushima University*) ○Chisato Kamada, Takahiro Nishizawa, Masaharu Ueno, Norikazu Miyoshi

It has been suggested that aromatic conjugated compounds reacted with metallic strontium to afford metallacycle intermediates. These intermediates are stable under an inert gas atmosphere and react with electrophiles such as active protons to obtain reduced products, indicating the formation of dianions or their equivalents. Upon thoroughly examining the properties and reaction of various metallacycle intermediates with several electrophilic reagents, some interesting findings were obtained.

Keywords : *Strontium; Metallacycle; Aromatic conjugated compounds*

金属ストロンチウムは、比較的安価で市販されており、手に入れやすいにもかかわらず、ストロンチウムを有機合成反応に用いた報告例は非常に少ない。そこで、ストロンチウムを用いた新規かつ新奇な有機合成反応を開発することができれば、有用であるのではないかと考えた。今回、芳香族共役系化合物と金属ストロンチウムがメタラサイクル中間体を生成していることが示唆された。芳香族共役系化合物と金属ストロンチウムがメタラサイクル中間体を生成している知見は、真島¹⁾や Rieke²⁾の 1,4-Diphenyl-1,3-butadiene 類似化合物以外に、ストロンチウムメタラサイクル中間体の報告例はない。我々が見出したこれらの中間体は、不活性ガス雰囲気下では安定に存在し、求電子剤と反応すると共に、活性プロトンと反応し還元体を与えることから、ジアニオン或いはその等価体が生成していると考えられる。

種々メタラサイクル中間体の性質を精査するとともに、幾つかの求電子試剤との反応を試みたところ、検討途中で興味ある知見が得られた。さらに、ジフェニルアセチレンと金属ストロンチウムとの反応を行った際、ブラックライトにて蛍光を発する化合物が良好な収率で得られた。これらの詳細について報告する。



- 1) K. Mashima, H. Sugiyama, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6977 (1994).
- 2) M. S. Sell, R. D. Rieke, *Synthetic Commun.*, **25**, 4107 (1995).

ナトリウム-アレーニド存在下金属ストロンチウムを用いた芳香族アミドに対する新奇反応の開発

(徳島大院理工) ○渡邊 達哉・上野 雅晴・三好 徳和

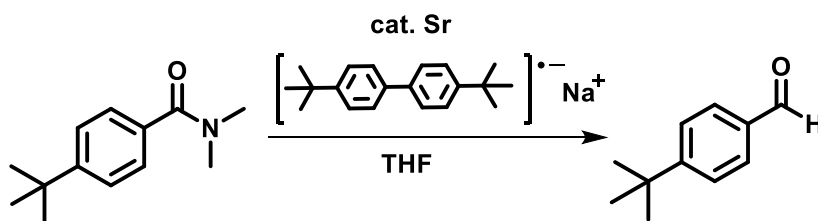
Curious reaction of Aromatic Amides Using a Catalytic Amount of Strontium Metal in the Presence of Sodium Arenide (*Graduate School of Science and Technology, Tokushima University*) ○Tatsuya Watanabe, Masaharu Ueno, Norikazu Miyoshi

We are developing a new synthetic method using strontium metal. We have found that aldehydes are obtained in high yields using *N,N*-dimethylbenzoic amides and strontium metal. During the investigation of this reaction, we obtained aromatic aldehydes from the amide in high yield in the presence of a catalytic amount of strontium metal using sodium arenide. We will report on this reaction in detail.

keywords ;Strontium; Reduction; Amide

Grignard 試薬に代表されるアルカリ土類元素を用いた有機金属試薬に関する研究は数多くあるが、有機ストロンチウム化合物の調製と反応性に関する研究は、我々の研究以外ではほとんど報告されていない。一方我々は、ストロンチウム化合物を用いた有機合成反応を研究し、ストロンチウム金属の独特で有用な性質による新規かつ新奇有機合成反応を見出してきた¹⁻⁴⁾。

当研究室では *N,N*-ジメチル安息香酸アミド、金属ストロンチウムを用いて高収率でアルデヒドが得られることを見出している。この反応のメカニズムの解明を試みた際、アルデヒド部分の水素源が基質のアミド由来であることが判明した。その知見を基に反応機構を考えたところ、一電子還元反応が進行していると推定された。また金属ストロンチウムの半還元が金属ナトリウムを用いたアシロイン縮合より速いことが明らかになった。そこで一電子還元剤で知られているナトリウム-アレーニド存在下で触媒量の金属ストロンチウムを用いても芳香族アミドをアルデヒド化合物に半還元が可能ではないかと予測した。その結果、半還元されたアルデヒドが高収率で得られた。この反応について詳細に報告する。



- 1) N. Miyoshi, A. Miyoshi, Y. Miyazaki, S. Kubo, M. Ueno, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 6312-6315.
- 2) N. Miyoshi, S. Kimura, S. Kubo, S. D. Ohmura, M. Ueno, *Asian J. Org. Chem.*, **2020**, 9, 1660-1664.
- 3) S. D. Ohmura, M. Ueno, N. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 2268-2271.
- 4) S. D. Ohmura, Y. Miyazaki, D. Kanehiro, Y. Yamaguchi, S. Kitakata, S. Tateda, T. Nishizawa, R. Shimoda, G. Nagaoka, M. Ueno, N. Miyoshi, *Asian J. Org. Chem.*, **2017**, 6, 821-824.

ホウ素触媒を用いた可視光駆動アルキン-de Mayo 反応の開発

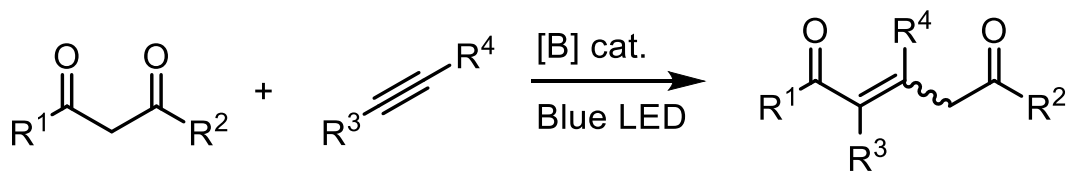
(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○遠藤雅也¹・吉田薫穂¹・清水洋平¹・澤村正也^{1,2}

Visible-light-induced boron-catalyzed alkyne-de Mayo reaction (¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Masaya Endo,¹ Yukiho Yoshida,¹ Youhei Shimizu,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

de Mayo reaction is a classical photoreaction in which an alkene is inserted into the C1–C2 bond of a 1,3-dicarbonyl compound. On the other hand, analogous reactions with alkynes instead of alkenes (alkyne-de Mayo) have been limited to low-yielding intermolecular reactions¹ or intramolecular reactions.² It is partly due to the product's susceptibility to degradation under UV irradiation conditions. Herein, we developed visible-light-induced boron-catalyzed alkyne-de Mayo reaction, circumventing the product's degradation. In particular, the reaction of 1,3-diketones and diarylacetylenes proceeded in high yield using triethyl borate as a catalyst with blue LED irradiation. Without the boron catalyst, only trace amounts of the product were obtained, suggesting that the boron catalyst plays a role in the formation of the active species that can be excited by visible light.

Keywords : Boron Catalysis, Photochemical Reaction, Insertion Reaction, Alkyne, Visible Light

de Mayo 反応は、1,3-ジカルボニル化合物の C1–C2 結合にアルケンが挿入し、1,5-ジカルボニル化合物を与える古典的な光反応である。一方、アルケンにかえてアルキンを用いる類縁反応（アルキン-de Mayo）は、低収率の分子間反応¹、もしくは分子内反応²に限られていた。これは、エノン構造をもつ生成物が紫外線によって損壊されてしまうことに一因がある。可視光の利用によってこの問題を回避できると考え検討を行ったところ、ホウ素化合物を触媒として用いると、青色 LED 照射によってアルキン-de Mayo 反応が円滑に進行することを見出した。特にトリエチルボレートを触媒として用いると 1,3-ジケトンとジアリールアセチレンとの反応によって高収率で生成物が得られた。ホウ素触媒非存在下では、痕跡量の生成物が得られるのみであり、ホウ素触媒が可視光励起可能な活性化学種の生成に関与していると考えられる。



1) Marino, C.; Francesco, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1480.

2) Ulf, B.; Jonas, G.; Maecel, S.; Ljuba, I.; David, T.; Martin, H. *J. Org. Chem.*, **2024**, 89, 939.

ホウ素触媒と可視光による脱炭酸を利用した 1,3-ジケトンのアルキル化反応の開発

(北大院理¹・WPI-ICReDD²) ○吉田 薫穂¹・清水 洋平^{1,2}・澤村 正也^{1,2}

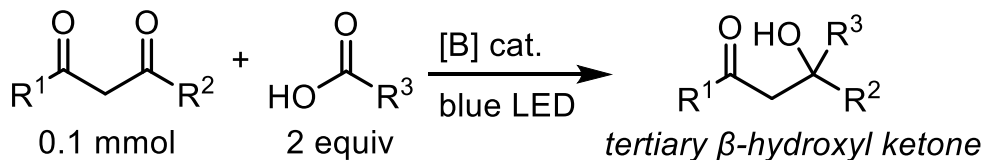
Visible-Light-Driven Boron-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of 1,3-Diketones

(¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University,) ○Yukiho Yoshida,¹ Yohei Shimizu,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

In recent years, novel photochemical reactions utilizing stoichiometric organoboron compounds have been developed. We have developed a visible light-driven carboxylic acid functionalization using boron compounds as catalysts. Herein, we have developed a visible light-driven decarboxylative alkylation of 1,3-diketones by extending the reported boron catalysis. A boron catalyst with blue LED irradiation promoted the reaction, giving tertiary β -hydroxy ketones. Control experiments confirmed that both the boron catalyst and photoirradiation are indispensable for the reaction. Several mechanistic studies suggested that the in situ generated boron-diketone complex, which shows visible light absorption, is considered to be the active species. The boron-diketone complex possessing high oxidative potential in its excited state would oxidize a carboxylate via single-electron transfer. Subsequent formation of an alkyl radical by decarboxylation would result in alkylation of the diketone, affording the tertiary β -hydroxy ketone.

Keywords : boron catalysis; radical; carboxylic acid; decarboxylation; photochemical reaction

近年、有機ホウ素化合物が示す特徴的な光特性を利用した反応開発が進んでいる。我々も、ホウ素化合物を触媒として用いる可視光駆動型カルボン酸修飾反応を開発してきた^{1,2}。今回、このホウ素触媒系を発展させ、カルボン酸の脱炭酸を利用した1,3-ジケトンのアルキル化反応を開発した。青色LED照射下、ホウ素触媒を用いることで反応が進行し、第3級 β -ヒドロキシケトンが得られる。いくつかの機構解析実験から、本反応ではカルボン酸ではなく1,3-ジケトンがホウ素触媒と可逆的に錯体を形成し、これの可視光励起を経由して反応が進行することが示唆された。励起状態で高い酸化力を有するホウ素-ジケトン錯体がカルボキシレートを一電子酸化し、脱炭酸を経て生成するアルキルラジカルがジケトンに付加してアルキル化が進行したと考えられる。



[1] K. Sun, M. Ueno, K. Imaeda, K. Ueno, M. Sawamura, Y. Shimizu, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9722.

[2] K. Sun, Y. Heike, M. Sawamura, C.-Y. Huang, Y. Shimizu, *ChemRxiv.* **2024**, doi:10.26434/chemrxiv-2024-6vjqd

カリウム還元剤を用いたアルケンの *anti* 二重ホウ素化

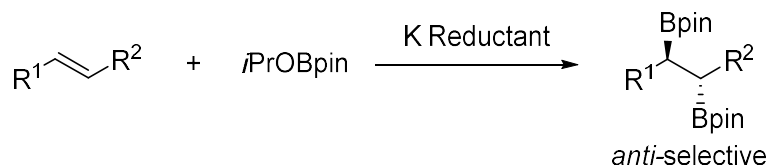
(京大院理) ○林 大樹・張 紫薇・黒木 堯・依光 英樹

Reductive *anti*-1,2-Diboration of Alkenes Using Potassium Reductants (Graduate School of Science, Kyoto University) ○ Hiroki Hayashi, Ziwei Zhang, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

Our group has been working on the development of reductive functionalizations of unsaturated bonds by alkali metal reductants. Among these, we have developed reductive *syn*-1,2-diboration of alkenes and alkynes using sodium reductants in the presence of trialkoxyborane as a reduction-resistant electrophile.¹ Recently, we found that the use of potassium reductants, instead of sodium, for the reductive diboration of alkynes resulted in reversal of stereoselectivity of the diboration to yield *trans*-1,2-diborylalkenes.² Herein, we report *anti*-selective 1,2-diboration of alkenes using potassium reductants in the presence of *i*PrOBpin.

Keywords : Potassium; Organopotassium; Diboration; Reduction

当研究室では、アルカリ金属を用いた不飽和結合の還元的変換手法の開発を行っている。例えば、トリアルコキシボラン共存下でナトリウム還元剤を用いたアルケンおよびアルキンの還元的 *syn* 二重ホウ素化反応を報告した¹⁾。最近、アルキンの還元的二重ホウ素化反応において還元剤をナトリウム還元剤からカリウム還元剤とすることで、二重ホウ素化の立体選択性が *syn* から *anti* へ逆転する現象を見つけた²⁾。今回、カリウム還元剤を用いてアルケンの二重ホウ素化を行ったところ、ナトリウム還元剤を用いた場合とは二重ホウ素化の立体選択性が逆転することを発見した。すなわち、アルケンに対し *i*PrOBpin の共存下でカリウム還元剤を作用させたところ、*anti*-二重ホウ素化が進行し、*erythro* 体の 1,2-ジボリルアルカンが選択的に得られた。



1) a) M. Fukazawa, F. Takahashi, K. Nogi, T. Sasamori, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2020**, 22, 2303. b) S. Ito, M. Fukazawa, F. Takahashi, K. Nogi, H. Yorimitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 92, 1171.

2) 張紫薇, 黒木堯, 依光英樹, 日本化学会第 104 春季年会, E1111-4am-03.

フローマイクロリアクターを利用したカリウム還元剤によるアルキンの非対称な *anti*-二重官能基化

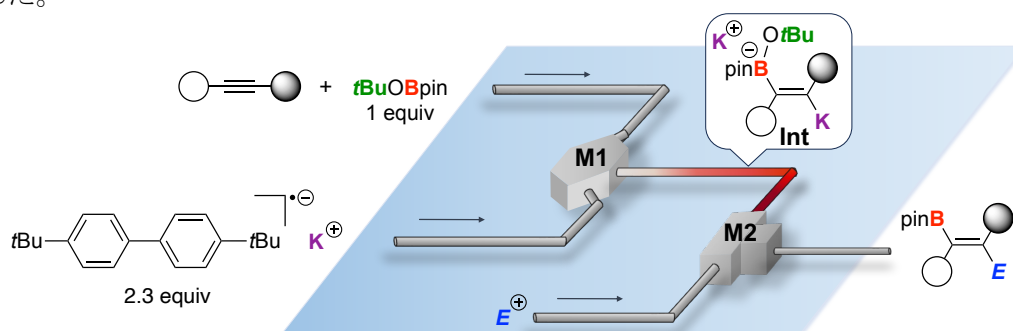
(京大院理) ○張 紫薇・黒木 堯・依光 英樹

anti-Selective Unsymmetrical Difunctionalization of Alkynes by Potassium Reductants Using Flow Microreactors (Graduate School of Science, Kyoto University) ○Ziwei Zhang, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

Alkali-metal-induced reductive functionalization of alkynes is an important transformation in organic synthesis. We have developed reductive *syn*-diboration of alkynes using lithium and sodium reductants with trialkoxyborane as a reduction-resistant electrophile.^[1] Additionally, sequential introduction of boryl and another functional group in a *syn*-fashion was achieved by performing the reaction in flow microreactors.^[2] Recently, the reversal of stereoselectivity in the reductive diboration reaction of alkynes was discovered by using potassium reductants.^[3] Herein, we report *anti*-selective unsymmetrical difunctionalization of alkynes by a combination of potassium reductants and flow microreactors.

Keywords : Flow Microreactor; Organopotassium; Reduction; Stereocontrol

アルカリ金属によるアルキンの還元的変換反応は有機合成における重要な変換反応である。我々はリチウムまたはナトリウム還元剤およびトリアルコキシボランを用いたアルキンの *syn*-二重ホウ素化反応を報告した^[1]。さらに、フローマイクロリアクターを用いることでボリル基および他の官能基の *syn* 選択的な逐次的導入にも成功した^[2]。最近、アルキンの還元的二重ホウ素化反応においてカリウム還元剤を用いることで *anti*-二重ホウ素化生成物が得られる立体選択性の逆転現象を見つけた^[3]。今回、カリウム還元剤とフローマイクロリアクターを組み合わせることで、2つの異なる官能基をアルキンへ *anti* 選択的に導入することに成功した。アルキンと1当量の *t*BuOBpin の混合溶液を均一系カリウム還元剤の溶液とマイクロミキサー **M1** 内で高速混合することで、ボリルカリウム化アルケン **Int** が効率的に発生する。続くミキサー **M2** 内で **Int** と種々の求電子剤を反応させることでボリル基および他の異なる官能基を *anti* 選択的に導入した四置換アルケンが得られた。



[1] S. Ito, M. Fukazawa, F. Takahashi, K. Nogi, H. Yorimitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 92, 1171.

[2] Y. Jiang, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2024**, 3, 192.

[3] 張紫薇, 黒木堯, 依光英樹, 日本化学会第 104 春季年会, E1111-4am-03.