

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

📅 2025年3月27日(木) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2101(第4学舎 2号館 [1階] 2101)

[[F]2101-2pm] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：鳥越 尊、藤本 隼斗

📌 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2101-2pm-01]

N-イソシアニドを用いたコバルト触媒による炭素原子挿入型シクロプロパン化反応○井町 和哉¹、藤本 隼斗^{1,2}、鳶巣 守^{1,2} (1. 阪大院工、2. 阪大ICS-OTRI)

📌 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2101-2pm-02]

ホスト-ゲスト相互作用を利用する芳香族化合物の位置選択的なC-Hボリル化反応の開発

○蘇 昊天¹、國信 洋一郎¹ (1. 九州大学)

📌 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2101-2pm-03]

イリジウム触媒を用いるトリアルキルシランのC-Hボリル化

○山本 駿太¹、大村 智通¹、鳥越 尊¹ (1. 京都工芸繊維大学)

📌 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2101-2pm-04]

アルカンC(sp³)-Hボリル化の反応効率向上を志向したIr/NNSi触媒の開発○奥田 智子¹、大村 智通¹、鳥越 尊¹ (1. 京都工芸繊維大学)

📌 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2101-2pm-05]

含窒素六員環および七員環の構築を特徴とする*o*-アルキルアニリンの触媒的分子内C(sp³)-H/N-Hカップリング○三木田 恭平¹、鳥越 尊¹、大村 智通¹ (1. 京都工芸繊維大学)

13:50 ~ 14:00

休憩

📌 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2101-2pm-06]

イリジウム触媒によるホルムアミドの化学選択的水素化分解

○安城 颯太¹、岩崎 孝紀¹、野崎 京子¹ (1. 東大)

📌 日本語

14:10 ~ 14:20

[[F]2101-2pm-07]

イリジウム触媒を用いた窒素を含む環状有機ケイ素化合物のC-Hアルキル化反応

○道端 涼介¹、山川 健太郎²、西村 貴洋² (1. 大阪市立大学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2101-2pm-08]

ロジウム触媒を用いたピリドン構造を持つ糖誘導体の合成

○梶本 拓夢¹、矢部 亮太¹、西村 貴洋¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2101-2pm-09]

1,4-ナフトキノンへのアリール基およびヒドロキシメチル基の触媒的連続導入反応および光分解性分子合成への展開

○隠岐 嘉将¹、河合 壯¹、森本 積¹ (1. 奈良先端大)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2101-2pm-10]

ジアリール金属カルベノイドを用いたイソベンゾフラン合成と環化付加反応

○森田 直樹¹、吉川 辰之介¹、山口 潤一郎¹ (1. 早稲田大学)

14:50 ~ 15:00

休憩

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2101-2pm-11]

N-イソシアニドを用いたロジウム触媒による炭素原子挿入型シクロプロパン化反応

○藤本 隼斗^{1,2}、原田 世唯¹、井町 和哉¹、小川 敏史¹、鳶巣 守^{1,2} (1. 大阪大学、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2101-2pm-12]

ホルムアルデヒドを用いたアレンーイン類のロジウム触媒環化ヒドロホルミル化反応

○荒木 勇希¹、工藤 真莉¹、河合 壯¹、森本 積¹ (1. 奈良先端大)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2101-2pm-13]

ロジウム触媒を用いるダブル環化反応を利用したマルチアリール化された縮合ヘテロ芳香族化合物の合成

○林 幹史朗¹、臼杵 克之助¹、佐藤 哲也¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2101-2pm-14]

カチオン性ロジウム(I)触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるテトラアリールベンゼンの合成

○印南 朱里蘭¹、田中 健¹ (1. 東京科学大学)

N-イソシアニドを用いたコバルト触媒による炭素原子挿入型シクロプロパン化反応

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○井町 和哉¹・藤本 隼斗^{1,2}・鳶巣 守^{1,2}

Cobalt-Catalyzed Cyclopropanation Using *N*-Isocyanides with Single Carbon Atom Doping

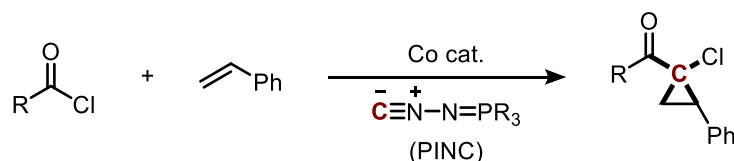
(¹*Graduate School of Engineering, Osaka University.*, ²*ICS-OTRI, Osaka University.*)

○Kazuya Imachi,¹ Hayato Fujimoto,^{1,2} Mamoru Tobisu^{1,2}

Although several reactions of naked atomic carbons generated by physical or chemical methods have been reported, their short lifetimes severely limit their use for practical synthetic purposes. We have previously reported the synthesis of γ -lactam derivatives by an atomic carbon transfer from *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to α,β -unsaturated amides. We have also reported a rhodium-catalyzed C–H insertion reaction employing (*N*-isocyanoimino)phosphorane (PINC) as an atomic carbon equivalent. We report herein a cobalt-catalyzed reaction of PINC with acyl chlorides and styrenes results in the formation of cyclopropanes through a single carbon atom doping strategy.

Keywords : Cobalt Catalyst; Isocyanide; Acyl Chloride; Styrene; Single Carbon Atom Doping

これまで、一炭素増炭反応に用いる試薬が数多く開発されてきたが¹⁾、最も単純な C1 源である原子状炭素は、有機合成の観点からはほとんど検討されていない。物理的手法により発生した原子状炭素の反応²⁾や、不安定前駆体から原子状炭素を化学的に遊離させて反応させる例³⁾はあるが、原子状炭素の不安定性から実用的な合成展開には限界があった。最近われわれは、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) を原子状炭素等価体として用いる α,β -不飽和アミドから γ -ラクタム誘導体への変換反応を報告した⁴⁾。また、*N*-イソシアノイミノホスホラン (PINC) を原子状炭素等価体として用いたロジウム触媒による分子内 C–H 挿入反応の例も報告している⁵⁾。今回、コバルト触媒下で PINC と酸塩化物を反応させた後に、スチレンを加えることで、酸塩化物とスチレンに炭素原子が一つ挿入したシクロプロパン生成物が得られることを見出した。



1) Review: Castoldi, L.; Monticelli, S.; Senatore, R.; Ielo, L.; Pace, V. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6692.

2) For example: Armstrong, B. M.; Zheng, F.; Shevlin, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6007.

3) For example: Shevlin, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1379.

4) (a) Kamitani, M.; Nakayasu, B.; Fujimoto, H.; Yasui, K.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Science* **2023**, 379, 484. (b) Fujimoto, H.; Nakayasu, B.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 19518.

5) Fujimoto, H.; Nishioka, T.; Imachi, K.; Nishimura, R.; Tobisu, M. *ChemRxiv* **2024**, preprint DOI : 10.26434/chemrxiv-2024-666II

ホスト-ゲスト相互作用を利用する芳香族化合物の位置選択的なC-Hボリル化反応の開発

(¹九大先導研・²九大院総理工) 蘇 昊天²・國信 洋一郎^{1,2}

Host-Guest Interaction-Controlled Site-selective C-H Borylation of Aromatic Compounds (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*; ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) Haotian SU,² Yoichiro KUNINOBU^{1,2}

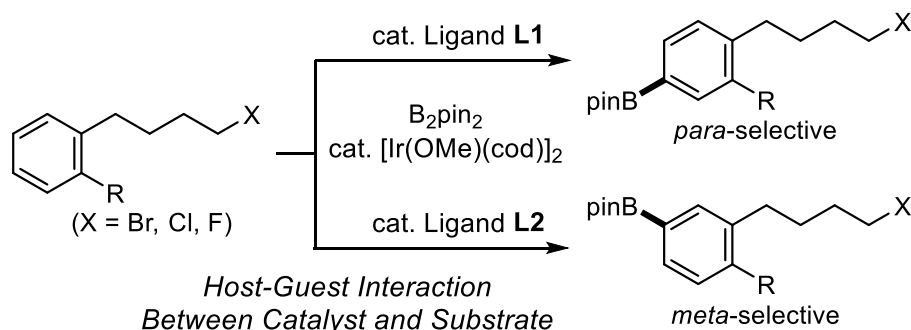
The host-guest interaction between a catalyst ligand and a substrate was used to develop site-selective C-H borylation of aromatic compounds. ¹H NMR experiments suggested that there is an interaction between the substrate and the ligand. In this reaction, the reaction sites (*meta*- and *para*-positions) can be switched by utilizing ligands with different structures. This reaction is the first example of controlling the site-selectivity of C-H transformation by host-guest interaction between the ligand and the substrate.

Under the optimized reaction conditions, the substrate scope was investigated. For all substrates, the yields and site-selectivity (*meta*- and *para*-) of the C-H borylated products were dramatically improved when our original ligands were used, compared to the reactions using the general ligands.

Keywords : Host-Guest Interaction; Site-selective; C-H Borylation; C-H Transformation; Non-covalent Interaction

触媒配位子と基質とのホスト-ゲスト相互作用を利用して、芳香族化合物の位置選択的なC-Hボリル化反応を開発した。¹H NMR実験により、基質が配位子と相互作用していることが示唆された。この反応では、異なる構造の配位子を用いることで、反応部位（メタ位およびパラ位）を切り替えることが可能である。本研究は、配位子と基質との間に働くホスト-ゲスト相互作用を利用してC-H変換の位置選択性を制御した初めての例である。

最適化された反応条件下で、基質適用範囲の検討を行った。すべての基質において、我々が開発した配位子を使用した場合、一般的な配位子を用いた反応と比較して、C-Hボリル化生成物の収率および位置選択性（メタ位およびパラ位）が大幅に向上した。



イリジウム触媒を用いるトリアルキルシランの C-H ボリル化

(京都工芸繊維大学) ○山本 駿太・大村 智通・鳥越 尊

Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Trialkylsilanes (*Kyoto Institute of Technology*)

○Shunta Yamamoto, Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe

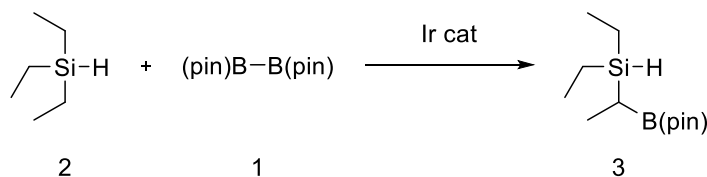
It is known that the Ir/dtbpv-catalyzed reaction of trialkylhydrosilanes with bis(pinacolato)diboron affords silylboronic esters through Si-H borylation. In this study, we reinvestigated this reaction with a focus on the catalyst. As a result, we found new reaction conditions in which borylation of the C(sp³)-H bond proceeds with retaining of the Si-H bond.

In the reaction of triethylsilane, borylation of the C(sp³)-H bond α to silicon proceeded selectively to afford hydrosilane having a 1-borylethyl group.

Keywords : C-H Activation; Borylation; Organoboron Compound; Iridium Catalyst; Organosilicon Compound

Ir/dtbpv 触媒を用いてトリアルキルシラン R₃Si-H とビス(ピナコラート)ジボロン (**1**)を反応させると、Si-H 結合のボリル化が進行し、シリルボラン R₃Si-B(pin)が生成することが知られている¹⁾。今回、触媒を中心に本反応系の再検討を行った。その結果、Si-H 結合を保持したまま C(sp³)-H 結合のボリル化が進行する新たな反応条件を見出したので報告する。

イリジウム触媒存在下、トリエチルシラン(**2**)と **1** をシクロヘキサン中で加熱したところ、ケイ素の α 位 C(sp³)-H 結合のボリル化が選択的に進行し、1-ボリルエチル基を有するヒドロシラン **3** が生成した。



1) T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2008**, 27, 6013–6019.

アルカン C(sp³)-H ボリル化の反応効率向上を志向した Ir/NNSi 触媒の開発

(京都工芸繊維大学) ○奥田 智子・大村 智通・鳥越 尊

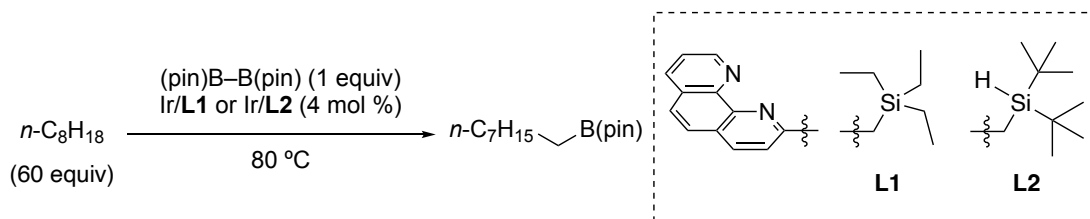
Development of Ir/NNSi Catalysts for Efficient Alkane C(sp³)-H Borylation (*Kyoto Institute of Technology*) ○Satoko Okuda, Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe

Iridium-catalyzed C(sp³)-H borylation is an attractive method to convert simple alkanes into alkylboron compounds. We previously reported that an iridium complex bearing an NNSi tridentate ligand worked as a catalyst for C(sp³)-H borylation and it could be generated from trialkylsilyl-substituted diamines through cleavage of the Si-C bond. Herein, we describe a new Ir/NNSi catalyst bearing ethyl groups on the silicon atom. This catalyst promoted C(sp³)-H borylation of *n*-octane efficiently at 80 °C.

Keywords : Iridium Catalyst; C-H Bond Activation; Borylation; Pincer Ligand; Silicon

イリジウム触媒による C(sp³)-H ボリル化は、単純アルカンからアルキルホウ素化合物を直接得る魅力的な分子変換である。我々は、NNSi 三座配位子を有するイリジウム錯体がこの分子変換に有効な触媒となることを報告している¹⁾。また、昨年の春季年会において、ケイ素上が全て有機基で置換された 2-(シリルメチル)-1,10-フェナントロリンが、Si-C 結合の切断を伴って Ir と錯形成すること、ならびに生成した Ir/NNSi 錯体が C(sp³)-H ボリル化を促進する触媒になることを報告した²⁾。今回、この知見を基に、ケイ素上の置換基に焦点を絞り、さまざまなシリル基を検討した。その結果、優れた触媒を与える新たなシリル基構造を見出した。

2-(シリルメチル)-1,10-フェナントロリンとイリジウム錯体から系中で Ir/NNSi 触媒を形成させ、*n*-オクタンとビス(ピナコラート)ジボロン[(pin)B-B(pin)]の反応を 80 °C で行った。*tert*-ブチル基の置換した **L2** を配位子に用いた場合には、反応はほとんど進行しなかった。一方、エチル基の置換した **L1** では C(sp³)-H ボリル化が効率よく進行し、1-ボリルオクタンが得られた。



1) R. Kawazu, T. Torigoe, Y. Kunitobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202202327.

2) 奥田, 大村, 鳥越, 日本化学会第 104 春季年会 (2024), E1112-1am-12.

含窒素六員環および七員環の構築を特徴とする *o*-アルキルアニリンの触媒的分子内 C(sp³)-H/N-H カップリング

(京都工芸繊維大学) ○三木田 恭平・鳥越 尊・大村 智通

Catalytic Intramolecular C(sp³)-H/N-H Coupling of *o*-Alkylanilines for Construction of Nitrogen-Containing Six- and Seven-Membered Rings (*Kyoto Institute of Technology*)

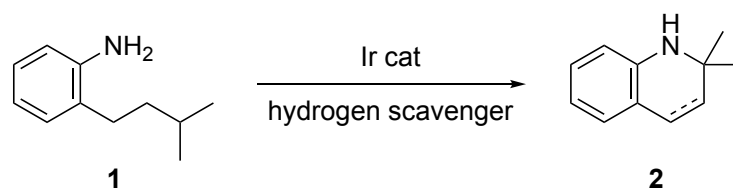
○Kyohei Mikita, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

In the presence of an iridium catalyst and a hydrogen scavenger, 2-(3-methylbutyl)aniline (**1**) was heated in mesitylene. Intramolecular C(sp³)-H/N-H coupling took place to afford nitrogen-containing six-membered ring **2**, indicating that the reaction proceeded through dehydrogenation of the alkyl group to form C-C double bond at the alkyl terminus, and following intramolecular N-H addition afforded **2**. In the reaction of 2-(4-methylpentyl)aniline, nitrogen-containing seven-membered ring was formed.

Keywords : Iridium Catalyst; C-H Activation; Cyclization; Dehydrogenative Coupling; Heterocyclic Compound

アルキル基とアミノ基から 2 つの水素原子を取り去りつつ含窒素環を形成する分子内 C(sp³)-H/N-H カップリングは、環状アミン化合物合成の工程数削減に寄与する有用な手法と考えられ、この反応を促進する効果的な触媒の開発と適用可能な基質の拡張が強く望まれている。前回の春季年会において我々は、2-アルキルアニリンのイリジウム触媒分子内 C(sp³)-H/N-H カップリングを報告した¹⁾。この反応では含窒素五員環が構築され、インドールおよびインドリンを得ることができた。今回、含窒素六員環ならびに七員環を構築する分子内 C(sp³)-H/N-H カップリングに研究を展開した。

イリジウム触媒と水素捕捉剤の存在下、2-(3-メチルブチル)アニリン(**1**)をメシチレン中で加熱したところ、分子内 C(sp³)-H/N-H カップリングが効率よく進行し、含窒素六員環 **2** が生成することを見出した。**1** の脱水素化によりアルキル基末端に生じた炭素-炭素二重結合に対し、分子内 N-H 付加が連続的に進行し、**2** に至ったと考えられる。一炭素炭素鎖の長い 2-(4-メチルペンチル)アニリンの反応では、含窒素七員環の形成が進行することもわかった。



1) 三木田, 丸谷, 八木, 鳥越, 大村, 日本化学会第 104 春季年会(2024), E1112-1am-13.

イリジウム触媒によるホルムアミドの化学選択的水素化分解

(東大工¹・東大院工²) ○安城 颯太¹・岩崎 孝紀²・野崎 京子²

Chemoselective Hydrogenolysis of Formamides by Iridium Catalyst

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

○Sota Ajiro,¹ Takanori Iwasaki,² Kyoko Nozaki²

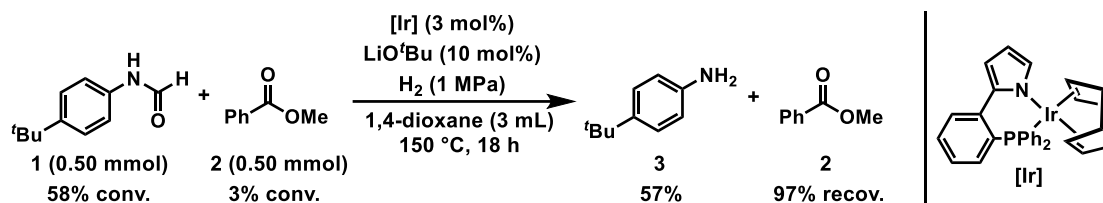
Hydrogenolysis of carbonyl compounds using molecular hydrogen is being developed as an economical reaction with high atom efficiency. However, chemoselective hydrogenolysis of less reactive carbonyl compounds by reversing their inherent reactivity order has rarely been achieved. In particular, esters and amides are ubiquitous compounds. Therefore, chemoselective hydrogenolysis of amides in the presence of esters could provide a novel approach in synthetic chemistry.

In this study, we found that combined use of Ir complex with a phosphine-pyrrolide ligand and LiO^tBu as an additive catalyzed chemoselective hydrogenolysis of formamides over esters. The competitive reaction of formamide **1** with benzoate ester **2** using Ir complex (3 mol%) and LiO^tBu (10 mol%) gave aniline **3** in 57% yield, and 97% of benzoate ester **2** was recovered.

Keywords : Hydrogenolysis; Chemoselectivity; Formamide; Metal-ligand cooperation

分子状水素を用いたカルボニル化合物の水素化分解は、原子効率の高い経済的な反応として開発が進められている。しかし、カルボニル化合物の本来の反応性の序列¹を覆し、反応性の低いカルボニル化合物を化学選択的に水素化分解した例は限られている²。特にエステルとアミドは多様な化合物に遍在する官能基であることから、これらの水素化反応における反応性を逆転させ、エステル共存下においてアミドを選択的に水素化分解することができれば、合成化学における新機軸を与えることが期待される。

今回我々は、ホスフィンピロリド配位子を有する Ir 触媒³と添加剤 LiO^tBu を組み合わせることで、より反応性が高いエステルが共存する条件下でホルムアミドを化学選択的に水素化分解できることを明らかにした。実際に Ir 触媒を 3 mol%、LiO^tBu を 10 mol%用いて、ホルムアミド **1** と安息香酸エステル **2** の競争反応を行った結果、アニリン **3** が収率 57%で得られ、97%の安息香酸エステル **2** が回収された。



Scheme 1. Chemoselective hydrogenolysis of formamide over ester

1) Dub, P. A.; Ikariya, T. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1718-1741.

2) Iwasaki, T.; Nozaki, K. *Nat. Rev. Chem.* **2024**, 8, 518-534.

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

イリジウム触媒を用いた窒素を含む環状有機ケイ素化合物の C-H アルキル化反応

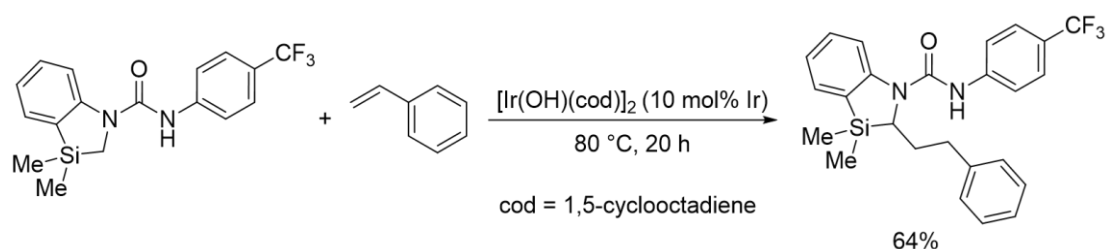
(阪市大理¹・阪公大院理²) ○道端 涼介¹・山川 健太郎²・西村 貴洋^{1,2}

Iridium-Catalyzed C-H Alkylation of Silaazacycles (¹*Faculty of Science, Osaka City University*, ²*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Ryosuke Michibata,¹ Kentaro Yamakawa,² Takahiro Nishimura^{1,2}

Silaazacycles, which contain both nitrogen and silicon atoms in the ring, sometimes have greater cell penetration and greater biological activity in comparison to the corresponding carbon analogs. The silaazacycles, therefore, are considered as useful bioisosteres of carboazacycles, and the development of the efficient synthetic methods is highly desirable.¹ Herein, we report iridium-catalyzed direct C-H alkylation of silaazacycles. In this reaction, the α -C-H alkylation of silaazacycles with the terminal alkenes proceeded to give the alkylated silaazacycles.

Keywords : Iridium; C-H Bond Activation; Alkylation; Cyclic Compound; Silaazacycle

環内に窒素原子とケイ素原子の両方を含む環状化合物シラアザサイクルは、対応する炭素類似体に比べて細胞への浸透性が高く、生物活性が高い場合がある。したがって、シラアザサイクルは炭素環アザサイクルの有用な生物学的等価体と考えられ、効率的な合成法の開発が強く望まれている¹。本講演では、イリジウム触媒を用いたシラアザサイクルの直接 C-H アルキル化反応について述べる。この反応では、末端アルケンによる窒素 α 位の C-H アルキル化が進行し、アルキル化シラアザサイクルが得られた。



1) K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 388–405.

ロジウム触媒を用いたピリドン構造を持つ糖誘導体の合成

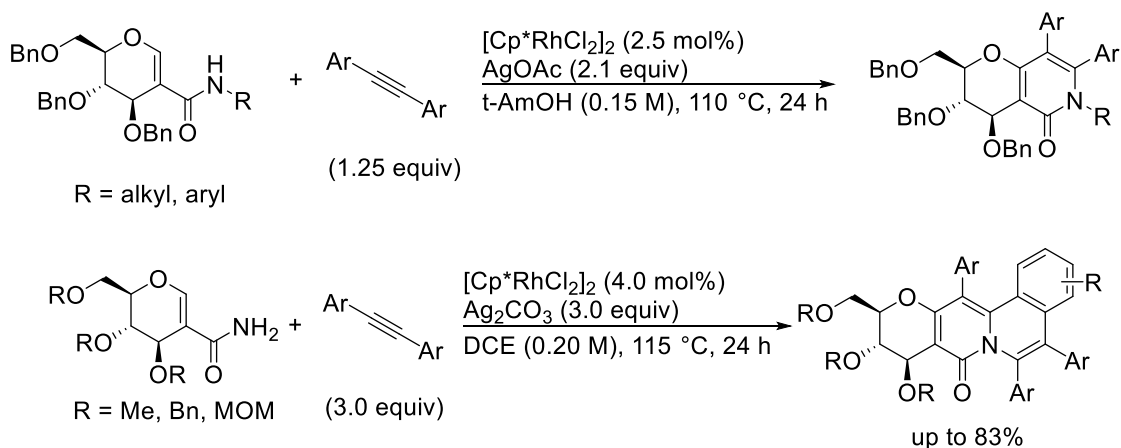
(阪公大院理) ○梶本 拓夢・矢部 亮太・西村 貴洋

Rhodium-catalyzed synthesis of sugar derivatives with pyridone structure (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Takumu Kajimoto, Ryota Yabe, Takahiro Nishimura

Transition-metal-catalyzed annulation of benzamides with alkynes by C–H activation can provide an atom-economical synthetic method of 2-pyridone derivatives, which are important structural motifs in various biologically active compounds. In this study, we aimed to synthesize sugar derivatives with a pyridone structure by annulation of glycal derivatives with alkynes. We succeeded in synthesizing sugar derivatives with a pyridone structure by annulation using a rhodium(III) catalyst and an appropriate oxidant.

Keywords : Rhodium; Annulation; Glycal; Pyridone

遷移金属触媒を用いたベンズアミドとアルキンの C–H 活性化による環化反応は、様々な生物活性化合物の重要な構造モチーフである 2-ピリドン誘導体のアトムエコノミカルな合成法である。本研究では、グリカル誘導体とアルキンの環化反応により、ピリドン構造を有する糖誘導体の合成を目指した。ロジウム(III)触媒と適切な酸化剤を用いた環化反応により、ピリドン構造を有する糖誘導体の合成に成功した。



1,4-ナフトキノンへのアリール基およびヒドロキシメチル基の触媒的連続導入反応および光分解性分子合成への展開

(奈良先端大物質) ○隠岐嘉将・河合 壯・森本 積

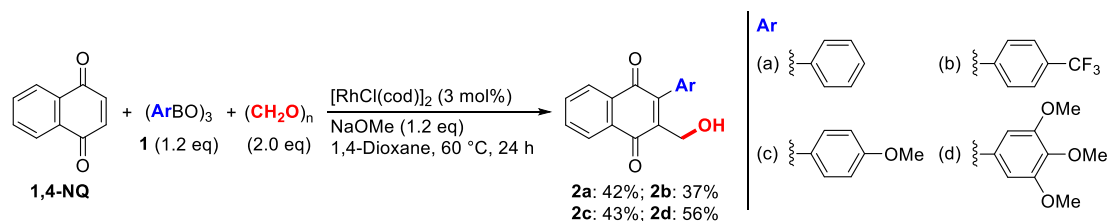
Catalytic Sequential Introduction Reactions of Aryl and Hydroxymethyl Groups into 1,4-Naphthoquinone and Its Application to the Synthesis of Photolabile Molecules (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Yoshimasa Oki, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto

We have developed a catalytic reaction for the sequential introduction of an aryl group and a hydroxymethyl group into 1,4-naphthoquinone (1,4-NQ) using palladium and rhodium complexes as a catalyst. The reaction of 1,4-NQ with arylboronic acid derivatives and aldehydes in the presence of a complex catalyst leads to the successive introduction of an aryl group at the 2-position and a hydroxymethyl group at the 3-position of the 1,4-NQ skeleton.

Here in, we have challenged to expand molecular structure of boroxine and aldehydes, aiming for preparing wide variety of photolabile molecules, and understanding their reactivity. **Keywords** : Sequential Catalysis; 1,4-Naphthoquinone; Arylboronic Acid; Aldehyde; Photolabile Molecule

カルボニル基などの電子求引基で活性化されたアルケンの 1,4-カルボメタレーション、続くアルデヒドとのアルドール反応は、単一の反応操作で新たに 2 つの炭素-炭素結合を形成でき、重要な有機合成反応の一つである¹⁾。最近我々は、ロジウム(I)錯体触媒の存在下で、1,4-ナフトキノン(1,4-NQ)をトリフェニルボロキシシン、ホルムアルデヒドと反応させることで、1,4-NQ の 2-および 3-位にそれぞれフェニル基、ヒドロキシメチル基を同時に導入する反応を見出し、生成物を光応答部位とした新規光分解性分子を報告した²⁾。今回、多様な光分解性分子の合成と反応性の解明を目的として、この触媒反応に適用できるボロキシシンやアルデヒドの拡大を検討した。

電子的効果の異なる様々なトリアリールアリールボロキシシン **1** を用いて、1 価ロジウム触媒による 1,4-NQ への 1,4-付加・アルドール反応の連続反応を検討した。その結果、無置換(a)、電子求引基(b)、電子供与基(c、d)など様々な置換基を有する **1a-d** から、**2a-d** の合成に成功した。さらに、**1a** の反応において、1 価ロジウム触媒に対して 1 当量の BINAP を添加することにより、**2a** の収率は 56%まで向上した。



1) For a representative example, see: T. Hayashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10984. 2) Liu, *et al. Synthesis*, **2023**, 55, 150.

Rh カルベン錯体を経由したイソベンゾフラン合成と環化付加反応

(早大先進理工) ○森田 直樹・吉川 辰之介・山口 潤一郎

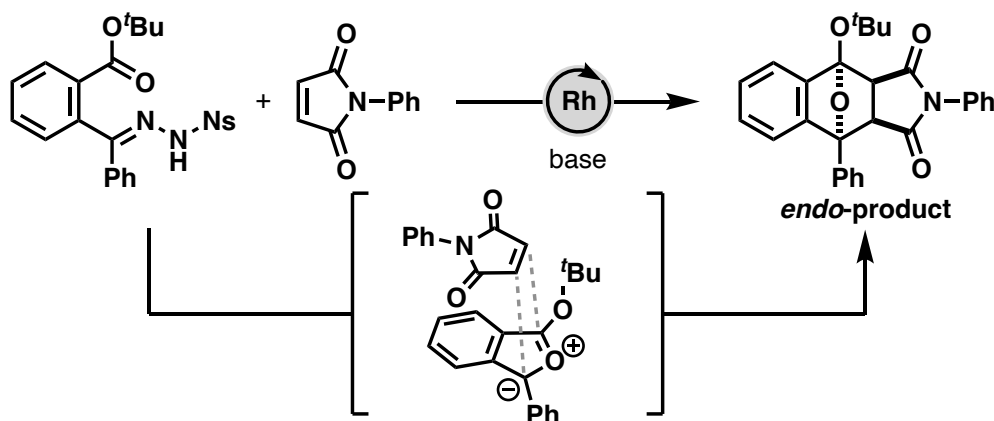
Rh-catalyzed synthesis of isobenzofurans and cycloaddition reaction (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Naoki Morita, Shinnosuke Yoshikawa, Junichiro Yamaguchi

We developed a novel method for the synthesis of isobenzofurans using donor-type metal carbenoids. Treatment of nosylhydrazone with a rhodium catalyst and a base generated a rhodium carbenoid which underwent intramolecular cyclization with an ester to form an isobenzofuran. Subsequent reaction with maleimide via a cycloaddition selectively afforded the *endo*-product.

Keywords : Isobenzofurans; Metal carbenoids; Donor-type; Rhodium; Cycloaddition

イソベンゾフランは高い反応性をもつ環化付加反応基質であり、*o*-キノジメタン等価体として利用されている^[1]。数ある合成法のうち、金属カルベノイドを用いれば、ジアゾ化合物から容易にイソベンゾフランを調製することができる^[2]。しかし、合成しやすい α -ジアゾカルボニル化合物を用いる例が多く、基質が限られていた^[3]。

今回、我々は電子求引性基をもたないドナー型金属カルベノイドを利用したイソベンゾフラン合成法の開発に着手し、ドナー型金属カルベノイドの新たな有用性を示すことを目的とした。ノシルヒドラゾンに対してロジウム二核錯体と塩基を作用させ、マレイミドを加えることで、*endo* 選択的に環化付加体が生成した。ノシルヒドラゾンからロジウムカルベノイドが生じ、エステルとの分子内環化によってイソベンゾフランが生成する。続いて、マレイミドとの環化付加反応が進行したと考えられる。



- 1) Tobia, D.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3849.
- 2) Hamaguchi, M.; Ibata, T. *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 287.
- 3) (a) Zhu, D.; Chen, L.; Fan, H.; Yao, Q.; Zhu, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 908. (b) Bergstrom, B. D.; Nickerson, L. A.; Shaw, J. T.; Souza, L. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 6864. (c) Zhang, X.; Liu, Z.; Sivaguru, P.; Bi, X. *Chem. Catal.* **2021**, *1*, 599.

N-イソシアニドを用いたロジウム触媒による炭素原子挿入型シクロプロパン化反応

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○藤本 隼斗^{1,2}・原田 世唯¹・井町 和哉¹・小川 敏史¹・鳶巣 守^{1,2}

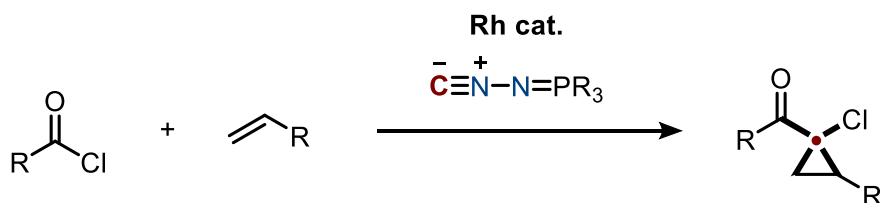
Rhodium-Catalyzed Cyclopropanation Using *N*-isocyanides with Single Carbon Atom Doping (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*.)

○Hayato Fujimoto,^{1,2} Sei Harada,¹ Kazuya Imachi,¹ Satoshi Ogawa,¹ Mamoru Tobisu^{1,2}

Atomic carbon remains a challenging species for organic synthesis, despite its potential to form four covalent bonds in a single step. We have previously reported the synthesis of γ -lactam derivatives by an atomic carbon transfer from *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to α,β -unsaturated amides.¹⁾ Recently, we have also reported a rhodium-catalyzed C–H insertion reaction treating *N*-isocyanides as an atomic carbon equivalent.²⁾ We report herein a rhodium-catalyzed reaction of *N*-isocyanides with acyl chlorides and styrene derivatives results in the formation of cyclopropanes via single carbon atom doping reaction.

Keywords : Rhodium Catalyst; Isocyanide; Acyl Chloride; Single Carbon Atom Doping

原子状炭素は結合を一本も持たない炭素種であり、一段階で四本の結合を形成可能なことから、反応中間体として注目されている。最近われわれは、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) を原子状炭素等価体として用いる α,β -不飽和アミドから γ -ラクタム誘導体への変換反応を報告した¹⁾。また、*N*-イソシアニドを原子状炭素等価体として用いたロジウム触媒による分子内 C–H 挿入型の炭素原子挿入反応も報告している²⁾。今回、ロジウム触媒下で *N*-イソシアニドと酸塩化物を反応させた後に、スチレンを加えることで、酸塩化物とスチレンに炭素原子が一つ挿入したシクロプロパン生成物が得られることを見出した。



1) (a) M. Kamitani.; B. Nakayasu.; H. Fujimoto.; K. Yasui.; T. Kodama.; M. Tobisu. *Science* **2023**, 379, 484. (b) H. Fujimoto.; B. Nakayasu.; M. Tobisu. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 19518.

2) H. Fujimoto.; T. Nishioka.; K. Imachi.; R. Nishimura.; M. Tobisu. *ChemRxiv* **2024**, preprint DOI : 10.26434/chemrxiv-2024-666II

ホルムアルデヒドを用いたアレン-イン類のロジウム触媒環化ヒドロホルミル化反応

(奈良先端大物質) ○荒木勇希・工藤真莉・河合 壯・森本 積

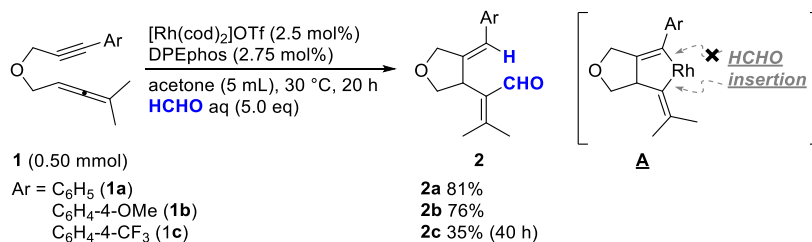
Rhodium-Catalyzed Cyclohydroformylation Reactions of Allene-yne with Formaldehyde
(Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○Yuki Araki, Mari Kudo, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto

We describe the rhodium(I)-catalyzed cyclohydroformylation reactions of 1,6-allene-yne with formaldehyde. The catalytic reactions worked only when a cationic rhodium(I) complex was used, yielding aldehydes of a complex structure. Rhodacyclopentene intermediate seems to be formed from the oxidative cyclization of a 1,6-allene-yne with a cationic rhodium(I) complex. Formaldehyde is selectively inserted into the Rh-C_{sp2} bond formed between the rhodium center and the *sp*-carbon of the allene during the formation of this intermediate, ultimately yielding the aldehyde in a single step.

Keywords : Rhodium; Cyclohydroformylation; Allene-yne; Formaldehyde

従来の合成ガス(CO+H₂)を用いるヒドロホルミル化反応では、環化反応を誘導することは不可能であった。最近我々は、ホルムアルデヒドを用いて1,6-エンイン類¹⁾やアレン-イン類²⁾の環化ヒドロホルミル化に成功した。本研究では、その拡張を目指して多様なアレン-イン類の反応を検討し、反応性、生成物選択性を調査した。

アレン-イン **1a** をホルムアルデヒドと、触媒量の[Rh(cod)₂]OTfおよびDPEphos存在下アセトン中 30°C、18 時間反応させたところ、**1a** は全て消費され、生成物 **2a** が単離収率 81%で得られた。**1a** が Rh 触媒へ酸化的環化し生じるロダサイクル中間体 **A** 中の 2 種類の Rh-C_{sp2} 結合のうち、アレン中心炭素由来の Rh-C_{sp2} 結合に選択的にホルムアルデヒドが挿入され、環化ヒドロホルミル化物 **2a** が得られる。アルキン末端の芳香環(Ar)へ電子的効果の異なる OMe 基、CF₃ 基は、反応性に影響したもの、生成物の選択性には影響しなかった (**2b** および **2c**)。さらに、本反応の生成物選択性に対してアレン末端置換基が与える立体的影響を検討している。



- 1) Erin Hayashi, Naoto Akiyama, Kiyomi Kakiuchi, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto, *Chem. Asian J.* **2023** 18, e202201241.
- 2) 工藤真莉, 林映杉, 河合壯, 森本積, 日本化学会第104 春季年会, E1112-1vn-05.

ロジウム触媒を用いるダブル環化反応を利用したマルチアリール化された縮合ヘテロ芳香族化合物の合成

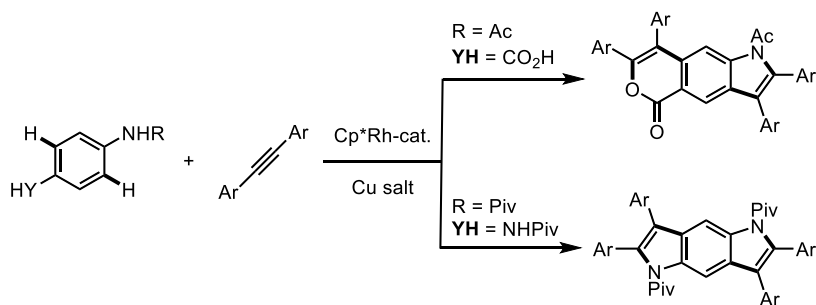
(阪公大院理¹⁾) ○林 幹史朗¹・臼杵 克之助¹・佐藤 哲也¹

Synthesis of Fused Heteroaromatics with Multiple Aryl Substituents via Rhodium-Catalyzed Double Annulation (¹*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Mikishiro Hayashi,¹ Yoshinosuke Usuki,¹ Tetsuya Satoh¹

Our group previously reported that benzoic acids react with internal alkynes through the rhodium-catalyzed dehydrogenative coupling to produce the isocoumarin derivatives. In this work, it has been found that treatment of aromatic substrates possessing two directing groups with diarylacetylenes under rhodium catalysis leads to double annulation to construct polycyclic fused heterocycle frameworks with multiple aryl substituents.

Keywords : *Dehydrogenative Coupling; Rhodium; Polycyclic fused heterocycle; double C-H Functionalization; Directing Group*

我々のグループでは以前、ロジウム触媒存在下で安息香酸と内部アルキンを反応させると、炭素-水素結合切断を経るカルボキシ基を配向基とした脱水素カップリングが起こり、イソクマリン骨格が構築できることを報告している¹⁾。今回、同様のロジウム触媒存在下、4-アセトアミド安息香酸のような二つの配向基を有する芳香族基質とジアリールアセチレンの反応について検討を行ったところ、二度の脱水素カップリング反応を経て複数のアリール基により高度に置換された多環式縮合ヘテロ環が合成できることを見出したので、報告する。



1) a) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1407. b) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5362.

カチオン性ロジウム(I)触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるテトラアリアルベンゼンの合成

(科学大物質理工) ○印南 朱里蘭・田中 健

Synthesis of Tetraarylbenzenes by Cationic Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition
(School of Materials and Chemical Technology, Institute of science Tokyo) ○Shurika Innami, Ken Tanaka

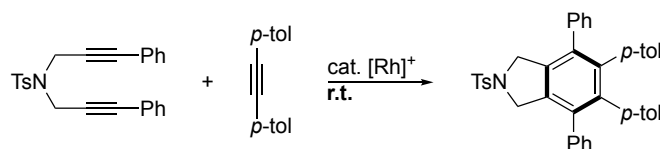
The [2+2+2] cycloaddition of 1,6-diynes with monoynes is a valuable method for synthesizing polysubstituted benzenes, and reactions using various conditions and substrates have been developed. However, when using bulky substrates, the reaction is hard to proceed due to the steric hindrance. Compounds with multiple aryl groups introduced into the benzene ring are useful but difficult to synthesize. In this study, we found that even when a more flexible diyne is used, [2+2+2] cycloaddition reactions with monoynes proceeded at room temperature to yield 1,2,3,4-tetraarylbenzenes.

We used 1,6-diphenyldiyne and di-*p*-tolylacetylene of the NTs linker as model substrates and performed the reaction at room temperature in the presence of cationic rhodium(I) catalyst to yield 1,2,3,4-tetraarylbenzenes in good yield.

Keywords : [2+2+2] Cycloaddition; Rhodium; Tetraarylbenzenes; 1,6-Diynes; Monoynes

1,6-ジインとモノインを用いた[2+2+2]付加環化反応は、多置換ベンゼン合成法として有用であり、さまざまな条件及び基質を用いた反応が開発されてきた。しかしながら、嵩高い基質を用いた場合には、その立体障害から反応が進行しにくく、特にベンゼン環に複数のアリアル基を導入した化合物は、有用であるが合成が困難であった。これまでに合成に成功した例としては、ジインのリンカーにナフタレン骨格を組み込むことによって剛直な分子とし、ホモカップリング反応が進行しない基質を用いた場合に限られていた^{1,2)}。今回我々は、カチオン性ロジウム触媒を用いると、より柔軟なジインを用いた場合においても、室温条件下でモノインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、1,2,3,4-テトラアリアルベンゼンが得られることを見出した。

モデル基質として NTs リンカーの 1,6-ジフェニルジインとジ *p*-トリルアセチレンを用い、カチオン性ロジウム(I)触媒存在下室温にて反応を行ったところ、良好な収率で 1,2,3,4-テトラアリアルベンゼンを得ることができた。



- 1) Wu, Y.-T.; Hayama, T.; Baldrige, K. K.; Linden, A.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6870.
- 2) Abe, R.; Nagashima, Y.; Tanaka, J.; Tanaka, K. *ACS. Catal.* **2023**, *13*, 1604.