

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

📅 2025年3月27日(木) 15:45 ~ 17:15 📍 ポスター会場A-2(第4学舎 4号館 [B1階] 4001)

[[PA]-2vn] 10. 有機化学—有機金属化合物

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-24]

イリジウム触媒を用いた*N*-メチル基C-H結合のジビニルシランによるアルキル化を経る環化反応

○田中 克昌¹、西村 貴洋¹ (1. 大阪公立大学大学院)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-25]

キラルなアゾリウム塩からのNHC-M (M = Ir, Rh)錯体：合成、構造ならびに触媒反応

○松尾 将吾¹、坂口 聡¹ (1. 関西大化学生命工)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-26]

架橋Cp配位子を有した二核遷移金属錯体の合成と応用

○平田 裕己^{1,2}、東田 皓介²、吉野 達彦²、松永 茂樹^{1,2} (1. 北大、2. 京大)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-27]

イリジウム触媒を用いた温和な条件でのCO₂からのメタノール合成

○尾西 尚弥¹、姫田 雄一郎¹ (1. 産業技術総合研究所)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-28]

バリウムを用いたヒドロキシアルキル側鎖を有する一連の*N*-ヘテロサイクリックカルベン/遷移金属錯体の合成

○臼井 亮汰¹、松尾 将吾¹、真中 沙羅¹、坂口 聡¹ (1. 関西大化学生命工)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-29]

パラジウム触媒を用いたジアリールホスフィンの二つの炭素-水素結合切断を経るジベンゾホスホール誘導体の合成

○横溝 悠成¹、中山 泰生¹、服部 寛之¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-30]

パラジウム触媒および酸素を用いた飽和カルボン酸の脱水素化反応における配位子および添加剤の効果

○安藤 悠希¹、柴谷 彩花¹、佐々木 捷悟¹、浦 康之¹ (1. 奈良女子大学)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-31]

キラルな α -アミノ酸から誘導したベンズイミダゾリウム塩存在下、Cu触媒によるリン酸シンナミルとアルキル金属種のアリル位アルキル化反応

○中島 海斗¹、中東 祐希¹、黒川 優愛¹、坂口 聡¹ (1. 関西大化学生命工)

🇯🇵 日本語

[[PA]-2vn-32]

1-アルキル-3-アリアルベンズイミダゾリウム塩とAg₂Oの反応：ホルムアミド体とN-ヘテロサイクリックカルベン/Ag錯体の生成

○有嶋 海士¹、田崎 悠大¹、上田 翔太¹、坂口 聡¹ (1. 関西大化学生命工)

◆ 日本語

[[PA]-2vn-33]

レニウム触媒存在下、α-アルキル置換β-ジカルボニル化合物と有機ケイ素化合物の反応

○松田 裕也¹、森 慎太郎¹、西山 豊¹ (1. 関西大学)

◆ 日本語

[[PA]-2vn-34]

Rind基を有するジハロジゲルメンとNHCの反応性

○奥田 智久¹、生馬 翔太郎¹、太田 圭¹、松尾 司¹ (1. 近畿大学)

◆ 英語

[[PA]-2vn-35]

Borylation of Simple Arenes Enabled by π-Coordination.

○Relam Khalaf Mohamed^{1,2}, Yuichiro Mutoh², Sobi Asako², Laurean Ilies² (1. Saitama Univ., 2. RIKEN CSRS)

◆ 日本語

[[PA]-2vn-36]

アリルインジウム反応剤によるアゾ化合物への付加反応

○舟木 大翔¹、平下 恒久¹ (1. 名工大院工)

イリジウム触媒を用いた *N*-メチル基 C–H 結合のジビニルシランによるアルキル化を経る環化反応

(阪公大院理¹) ○田中 克昌¹・西村 貴洋¹

Iridium-catalyzed cyclization reaction via C–H alkylation of an *N*-methyl group with divinylsilanes (¹*Graduate School of Osaka Metropolitan University*) ○Katsumasa Tanaka,¹ Takahiro Nishimura¹

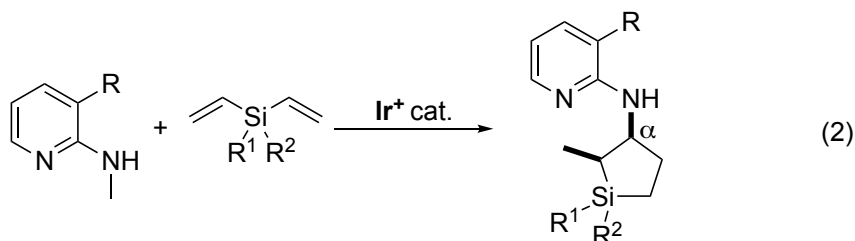
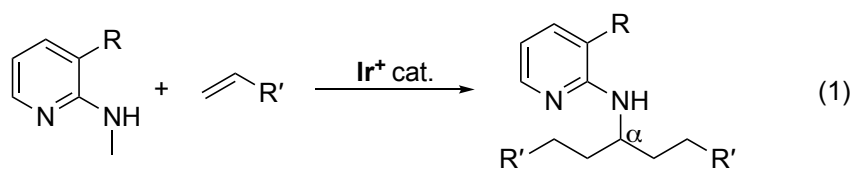
Transition metal-catalyzed direct C–H alkylation is one of the most efficient C–C bond formation reactions in terms of high atom- and step-economy. Therefore, it is attractive to synthesize cyclic structures, which are often found in bioactive compounds, by cyclization reaction via C–H alkylation.

Recently, we reported iridium-catalyzed C–H alkylation of an *N*-methyl group with terminal alkenes (Eq. 1).¹ In this reaction, a cationic iridium catalyst activates the sp³ C–H bond adjacent to the nitrogen atom, and two times C–H alkylations with alkenes gave dialkylated products. In this context, we next focused on the C–H alkylation of the *N*-methyl group with divinylsilanes aiming for the synthesis of silacyclopentane derivatives.

Keywords : Iridium; C–H activation; Cyclization

遷移金属触媒を用いた直接的な C–H 結合のアルキル化反応は高い原子効率と反応工程数削減の観点から最も効率の良い C–C 結合形成反応の一つである。そのため、C–H 結合アルキル化反応を用いた環化反応は、生物活性物質によく含まれる環式構造を効率よく合成するための手段として魅力的である。

最近、我々はイリジウム触媒を用いた末端アルケンによる *N*-メチル基の連続的な C–H 結合アルキル化反応を開発した (式 1)¹。本反応はカチオン性のイリジウム触媒が、窒素原子に隣接する sp³ C–H 結合を活性化し、2 回の C–H アルキル化を経てジアルキル化体が生成する。今回、*N*-メチル基をジビニルシラン誘導体によって 2 回アルキル化することにより、シラシクロペンタン類を合成する反応を開発した (式 2)。



1) H. Hattori, T. Nishimura, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 4827-4831.

キラルなアゾリウム塩からの NHC-M (M = Ir, Rh)錯体：合成、構造ならびに触媒反応

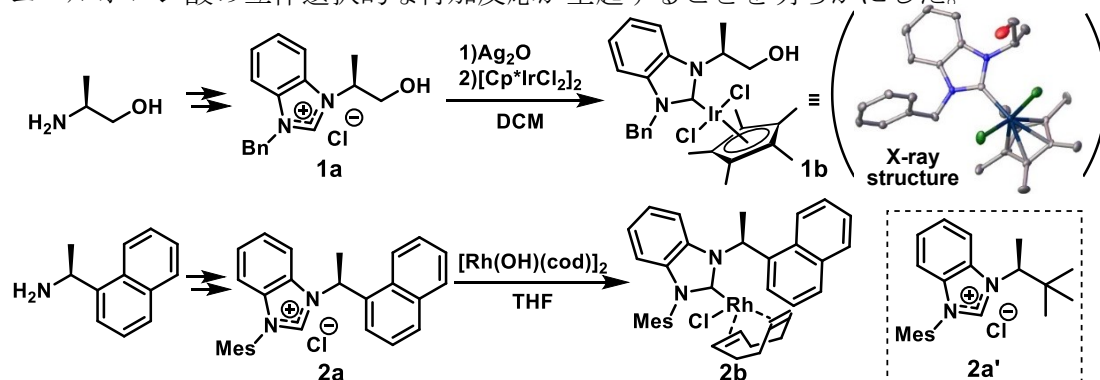
(関西大化学生命工) ○松尾 将吾・坂口 聡

NHC-M (M = Ir, Rh) Complexes Derived from Chiral Benzimidazolium Salts: Synthesis, Structure and Catalytic Reaction (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Shogo Matsuo and Satoshi Sakaguchi

Various NHC-M (M = Ir, Rh) complexes derived from chiral azolium salts were investigated. The chiral hydroxyalkyl-substituted azolium salt **1a** derived from (*S*)-1-amino-2-propanol was treated with Ag₂O to afford the NHC-Ag complex. Subsequently, the Ag complex was allowed to react with [Cp*IrCl₂]₂ to yield the Cp*IrCl₂(NHC) complex **1b**. The structure of **1b** was determined by elemental analysis and single-crystal X-ray diffraction studies. In contrast, the RhCl(NHC)(cod) complex **2b** was synthesized from the reaction of [Rh(OH)(cod)]₂ with the chiral azolium salt **2a** derived from (*S*)-1-(1-naphthyl)ethylamine. The characteristic C_{carbene} signals were observed in both **1b** and **2b** by the ¹³C-NMR measurements. Furthermore, the catalytic activity of RhCl(NHC)(cod) complexes was also investigated.

Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Chiral Amino Alcohol; Chiral Amine

一連の NHC-M 錯体(M = Ir, Rh)に関する研究を行った。*(S)*-1-アミノ-2-プロパノールから誘導した NHC 配位子前駆体であるキラルなヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩 **1a** を Ag₂O で処理して NHC-Ag 錯体に変換した後、[Cp*IrCl₂]₂ と反応させることで対応する Cp*IrCl₂(NHC)錯体 **1b** を得た。**1b** の構造は、¹³C-NMR 測定におけるカルベン由来の特徴的なシグナルの観測ならびに、元素分析および単結晶 X 線構造解析によって確認した。次に、先の年会にて発表した、アゾリウム塩と入手容易な [M(OR)(cod)]₂ を THF 中で直接反応させることによる、NHC-M 錯体の高効率的な合成法について検討を行った。¹⁾本研究では、*(S)*-1-(1-ナフチル)エチルアミン誘導体であるキラルアゾリウム塩 **2a** を新たに合成し、**2a** と市販の[Rh(OH)(cod)]₂ を反応させて対応する RhCl(NHC)(cod)錯体 **2b** を合成した。さらに、*(S)*-3,3-ジメチルブタン-2-アミンからのアゾリウム塩 **2a'**の使用により、Rh 触媒による 2-ナフトアルデヒドとフェニルボロン酸の立体選択的な付加反応が生起することを明らかにした。



1) 松尾、坂口, 日本化学会第104 春季年会, P2-3pm-04 (2024).

架橋 Cp 配位子を有した二核遷移金属錯体の合成と応用

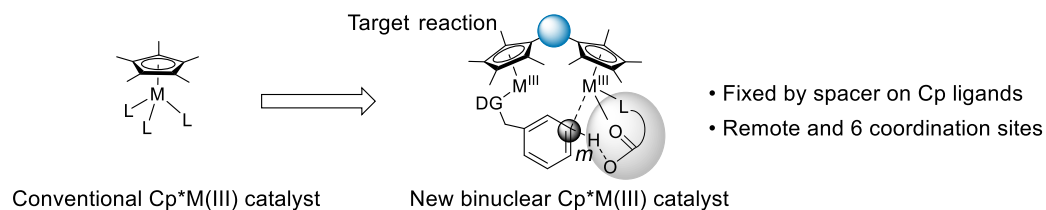
(北大院薬¹・京大院理²) ○平田 裕己^{1,2}・東田 皓介²・吉野 達彦²・松永 茂樹^{1,2}

Synthesis and application of binuclear transition metal catalysts bearing tethered Cp ligands
(¹Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University, ²Graduate School of Science, Kyoto University) ○ Yuki Hirata,^{1,2} Kosuke Higashida,² Tatsuhiko Yoshino,² Shigeki Matsunaga²

C–H functionalization catalyzed by high-valent transition metals has been established as an atom- and step-economical method for converting C–H bonds into C–X bonds (X = C, N, O, etc.). To date, substrates bearing directing groups that compensate for reactivity are frequently employed in C–H functionalization, enabling proximal C–H activation relative to the directing group. While several research groups have achieved remote C–H functionalization, most approaches require specifically designed directing groups. Consequently, achieving C–H functionalization at remote positions in simple molecules remains a significant challenge. To address this limitation, we propose the modification of conventional mononuclear Cp^xM(III) catalysts into binuclear CpM(III) catalysts. These catalysts feature two metal centers immobilized by a diCp ligand. We expect that one metal center is coordinated by a directing group to capture the substrate, while the other facilitates C–H activation. This catalyst would enable remote C–H activation, dependent on the spatial distance between the two metal centers. In our presentation, we will discuss the synthesis of these binuclear catalysts and their application in C–H functionalization.

Keywords : C–H activation; Binuclear catalysts; Rhodium

遷移金属を用いた C–H 官能基化反応は、炭素–水素結合を炭素–ヘテロ原子結合へと直接変換できる原子効率に優れた反応として近年大きく発展を遂げている。本反応においては、反応性の向上を目的として配向基を有した基質が頻繁に利用されるため、配向基近傍の C–H 官能基化が主に進行し、遠隔位の官能基化が困難である。遠隔位官能基化を達成した例も存在してはいるが、そのほとんどにおいて特殊な配向基を必要としており改善の余地を残している。そこで我々は通常単核触媒として用いられる Cp^xM(III)触媒を、架橋型配位子により連結させた二核 CpM(III)錯体へと発展させ遠隔位の C–H 官能基化を試みた。一つの金属中心に配向基を配位させ、もう一つの金属中心で C–H 結合を切断することで、二つの金属中心間の距離に対応した遠隔位に位置する C–H 結合の活性化が可能であると考えた。本発表では、その錯体の合成と有機合成への応用を説明する。



- 1). Pd and template directing groups: D. Leow, G. Li, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *Nature* **2013**, 486, 518.
- 2). Pd templates: H.-J. Xu, Y. Lu, M. E. Farmer, H.-W. Wang, D. Zhao, Y.-S. Kang, W.-Y. Sun, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2200.
- 3). Cp^xRh(III) and template directing groups: Z. Zhang, K. Tanaka, J.-Q. Yu, *Nature*, **2017**, 543, 538.

イリジウム触媒を用いた温和な条件での CO₂ からのメタノール合成

(産総研) ○尾西 尚弥・姫田 雄一郎

Methanol synthesis from CO₂ under mild conditions using iridium catalyst (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Naoya Onishi, Yuichiro Himeda

In order to reduce CO₂ emissions, it is important to develop methods to convert CO₂ into value-added compounds. Among these, methanol obtained by CO₂ hydrogenation is an important compound in the chemical industry because it is a raw material for various chemical products. However, since CO₂ is a stable substance, high temperature and pressure conditions have been required to synthesize methanol directly from CO₂. This study reports on the direct synthesis of methanol from CO₂ under relatively mild conditions using iridium catalysts.

The authors previously reported that methanol can be synthesized by CO₂ hydrogenation using dinuclear iridium catalysts. In this study, several dinuclear iridium catalysts were synthesized and methanol synthesis from CO₂ hydrogenation was carried out under solvent-free conditions. As a result, it was confirmed that the introduction of an electron-donating substituent on the pyridine ring increases the catalytic activity.

Keywords : Iridium Catalyst; Methanol; CO₂ Hydrogenation

近年、二酸化炭素 (CO₂) の排出に伴う気候変動問題が世界的な緊急課題となっており、CO₂ を削減する技術の開発が望まれている。解決策の一つとして、CO₂ を付加価値の高い化合物へと変換する手法があげられる。中でも CO₂ 水素化によって得られるメタノールは、ホルムアルデヒド、酢酸、メチル *tert*-ブチルエーテル (MTBE)、ガソリン (MTG) などの重要な化成品の原料となるため、化学産業において重要な化合物である。しかしながら、CO₂ は安定な物質であるため、CO₂ から直接メタノールを合成するためには、高温・高圧条件が必要とされていた。本研究では、イリジウム触媒を使用した比較的温和な条件での CO₂ からのメタノールの直接合成について報告する。

筆者らは、以前に二核イリジウム触媒を用いることで、CO₂ 水素化によってメタノールを合成できることを報告した¹⁾。本研究では、いくつかの二核イリジウム触媒を合成し、無溶媒条件での CO₂ 水素化からのメタノール合成を実施した (図 1, 条件: 2 MPa H₂/CO₂ (3:1), T = 60°C) 結果、ピリジン環上に電子供与性の置換基を導入することで、触媒活性が上がることを確認した。

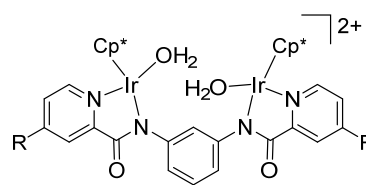
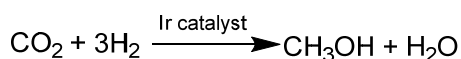


Figure 1. CO₂ Hydrogenation to MeOH Using Ir Catalysts.

1) R. Kanega et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1570-1576.

バリンを用いたヒドロキシアルキル側鎖を有する一連の *N*-ヘテロサイクリックカルベン/遷移金属錯体の合成

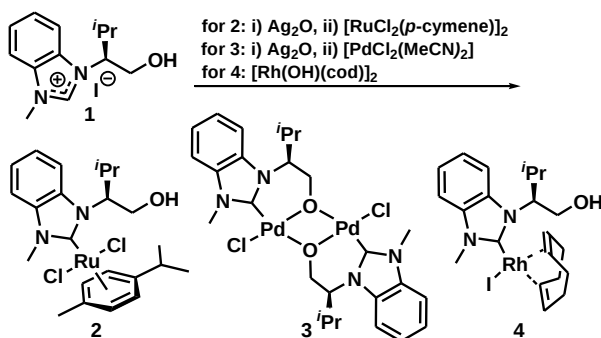
(関西大化学生命工) ○臼井亮汰・松尾将吾・真中沙羅・坂口 聡

Synthesis of A Series of Transition Metal Complexes Bearing *N*-Heterocyclic Carbene with Hydroxyalkyl Side-arm Using Valine (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Ryota Usui, Shogo Matsuo, Sara Manaka and Satoshi Sakaguchi

The synthesis of a series of *N*-heterocyclic carbene (NHC)/transition metal complexes using hydroxyalkyl-substituted azolium salt **1** derived from valine was performed. Treatment of **1** with Ag₂O produced the NHC/Ag(I) complex. Subsequently, the Ag complex was reacted with [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ to afford the monodentate NHC/Ru(II) complex **2**. When the Ag complex was allowed to react with PdCl₂(MeCN)₂, the bidentate anionic alkoxy-tethered NHC/Pd(II) complex **3** was obtained. Similar bidentate NHC/Pd(II) complexes could be synthesized from several hydroxyalkyl-substituted azolium salts derived from leucine and alanine. Additionally, **1** was treated with [Rh(OH)(cod)]₂ to yield the monodentate NHC/Rh(I) complex **4**.

Keywords: *N*-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; α -Amino Acid; Anionic Alkoxide Ligand

バリンから誘導したヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩 **1** を用いて、8 から 11 族遷移金属元素を利用した一連の *N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)/遷移金属錯体を合成した。**1** を Ag₂O で処理して生じる NHC/Ag 錯体を[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ と反応させると、単座配位型 NHC/Ru 錯体 **2** が生成した。一方、NHC/Pd 錯体を合成するために、**1** からの NHC/Ag 錯体と PdCl₂(MeCN)₂ の反応を行った。反応後の処理操作が重要であり、DCM/H₂O による抽出操作を 10 回行った。この操作により、H₂O が形成した NHC/Pd 種からの脱 HCl 化を促す塩基としてはたらくことを期待した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの精製を経て、二座配位型アニオン性アルコキシ NHC/Pd 錯体 **3** を得ることができた。**2** および **3** の ¹³C-NMR 測定において、特徴的なカルベンスシグナルがそれぞれ 185.3 および 155.4 ppm に観測された。また、¹H-NMR 測定における **2** のイソプロピル基中のメチン基のシグナルは、2.57 ppm に現れたのに対し、**3** のそれは 5.18 ppm となり、大きな低磁場シフトが観察された。そこでバリンの代わりに、ロイシンやアラニンを出発原料に用いてイソブチル基やメチル基を有する類似の二座配位型アルコキシ NHC/Pd 錯体も合成し、化学シフトに関する知見を得た。さらに、**1** を [Rh(OH)(cod)]₂ と反応させることによって、単座配位型 NHC/Rh 錯体 **4** を得た。**4** の ¹³C-NMR 測定において、カルベンのダブレットシグナルが 196.3 ppm (*J* = 50.8 Hz)に観測された。



パラジウム触媒を用いたジアリールホスフィンの二つの炭素–水素結合切断を経るジベンゾホスホール誘導体の合成

(理科大創域理工) ○横溝 悠成・中山 泰生・服部 寛之

Palladium-catalyzed intramolecular C–H/C–H coupling of diarylphosphines to synthesize dibenzophospholes (Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science)

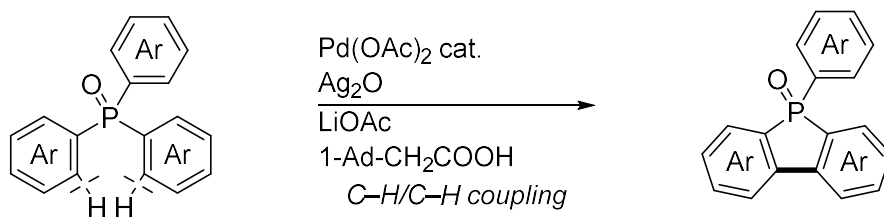
○Hisanari Yokomizo, Yasuo Nakayama, Hiroyuki Hattori

Dibenzophospholes have been expected as functional organic materials such as organic light-emitting diodes. Therefore, the development of efficient synthetic methods is an important issue. In recent years, palladium-catalyzed intramolecular cyclization reactions of diaryl phosphine derivatives have been reported, which are a useful methodology due to high availability of diaryl phosphines compared to biaryl phosphines as a common substrate. However, in these reactions, applicable substrates were limited to those bearing a 2-halogeno group or an indolyl group. In this study, we found that dibenzophospholes are synthesized from simple diaryl phosphines through an intramolecular cyclization reaction with the dual *ortho*-carbon–hydrogen bond cleavage.

Triphenylphosphine oxides were treated with Pd(OAc)₂ as a catalyst, Ag₂O as an oxidant, and LiOAc and 1-Ad-CH₂COOH as additives to obtain dibenzophospholes in moderate yields.
Keywords : Dibenzophosphole; Palladium catalyst; C–H bond functionalization

ジベンゾホスホールは有機発光ダイオードなどの機能性有機材料として期待されている¹⁾。そのため、効率的な合成法の開発は重要な課題である。近年では、パラジウム触媒を用いたジアリールホスフィン誘導体の分子内環化反応が報告されている^{2,3)}。これらの反応は、ビアリールホスフィンを用いる手法と比べて入手容易性が高いことから有用な方法論と言えるものの、適用できる基質は2位にハロゲン基を有する基質²⁾またはインドリル基を有する基質³⁾に制限されていた。本研究では、単純なジアリールホスフィン誘導体の二つのオルト位炭素–水素結合の切断を利用した分子内環化反応を経るジベンゾホスホール誘導体の合成法を見出した。

トリフェニルホスフィンオキシド誘導体に対して、触媒として酢酸パラジウム、酸化剤として酸化銀、さらに添加剤として酢酸リチウムおよび1-アダマンタン酢酸を加え反応させると、中程度の収率で目的のジベンゾホスホールオキシドが得られた。



1) Y. Matano, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1258.

2) a) L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 238–239; b) Y. Cui, L. Fu, J. Cao, Y. Deng, J. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1217–1222; c) J. Kang, K. Ding, S. M. Ren, B. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301628.

3) K. Saito, P. K. Chikkade, M. Kanai, Y. Kuninobu, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8365–8368.

パラジウム触媒および酸素を用いた飽和カルボン酸の脱水素化反応における配位子および添加剤の効果

(奈良女大理) ○安藤 悠希・柴谷 彩花・佐々木 捷悟・浦 康之

Effects of Ligands and Additives on Dehydrogenation of Saturated Carboxylic Acids Using a Palladium Catalyst and Oxygen (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Yuki Ando, Ayaka Shibatani, Shogo Sasaki, Yasuyuki Ura

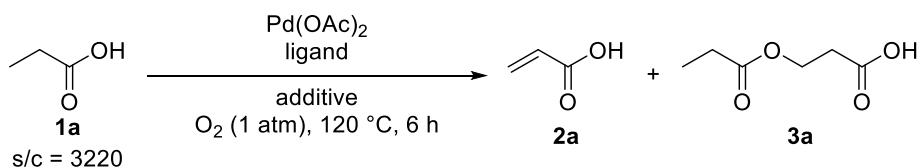
α,β -Unsaturated carboxylic acids are useful compounds that exhibit various reactivity. However, there are few examples of dehydrogenation from saturated carboxylic acids, which are renewable raw materials. In our laboratory, we have previously developed a dehydrogenation from saturated carboxylic acids using a $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{pyridine}$ catalyst system and oxygen as an oxidant.¹ In this study, we investigated various ligands and additives to improve the catalytic activity of this dehydrogenation.

Catalytic dehydrogenation of propionic acid **1a** was investigated under the standard conditions shown in the equation. The total TON of **2a** and **3a** was 63.5 by using 1 eq. of 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (dhbpy) as a ligand and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as an additive, respectively. For the ligands, compounds with substructures similar to dhbpy were also examined. We also considered that dehydrogenation could be efficiently promoted by combining Diels-Alder reaction as a subsequent reaction. Dehydrogenation in the presence of dienes was attempted, and TONs of Diels-Alder adducts increased.

Keywords : palladium; dihydroxybipyridine; oxygen; dehydrogenation; saturated carboxylic acids

α,β -不飽和カルボン酸は様々な反応性を示す有用な化合物であるが、再生可能原料である飽和カルボン酸からの脱水素化による合成例は少ない。当研究室では、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{pyridine}$ 触媒系および酸化剤として酸素を用いた飽和カルボン酸からの脱水素化反応を以前に開発している¹⁾。本研究では、この脱水素化反応の触媒活性の向上を目指して種々の配位子や添加剤の検討を行った。

下式の条件を標準条件としてプロピオン酸 **1a** の触媒的脱水素化を検討した。配位子として 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (dhbpy), 添加剤として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ触媒に対して 1 当量用いると **2a** と **3a** の合計 TON は 63.5 となった。配位子については dhbpy と類似の部分構造をもつ化合物も検討した。また、後続反応として Diels-Alder 反応を組み合わせることで効率よく脱水素化を促進できると考え、ジエンを共存させて脱水素化を試みたところ Diels-Alder 付加体の TON の向上がみられた。



1) Shibatani, A.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 3285–3289.

キラルな α -アミノ酸から誘導したベンズイミダゾリウム塩存在下、Cu 触媒によるリン酸シンナミルとアルキル金属種のアリル位アルキル化反応

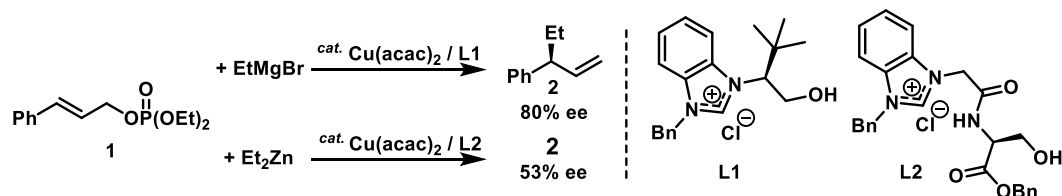
(関西大化学生命工) ○中島海斗・中東祐希・黒川優愛・坂口 聡

Asymmetric Cu-catalyzed Allylic Substitution Reactions of Cinnamyl Phosphate with Alkylmetal Species Using Azolium Salts Derived from Chiral Amino Acids (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○ Kaito Nakashima, Yuki Nakahigashi, Yua Kurokawa and Satoshi Sakaguchi

Cu-catalyzed asymmetric allylic alkylation (AAA) reactions are important for C-C bond formation reactions producing chiral building blocks. The AAA reaction is a versatile transformation in asymmetric synthesis, and new catalysts are generally tested in this benchmark reaction. Now, we studied the Cu-catalyzed AAA reaction of diethyl (*E*)-cinnamyl phosphate (**1**) with alkylmetal species in the presence of chiral azolium salts derived from leucine and serine. The combination of Cu(acac)₂ with the azolium salt **L1** prepared from *tert*-leucinol promoted the AAA reaction of **1** with EtMgBr to afford optically active 3-phenyl-1-pentene (**2**) with 80% enantiomeric excess (ee). In contrast, the Cu-catalyzed AAA reaction of **1** with Et₂Zn under the influence of the chiral azolium salt **L2** derived from serine benzyl yielded **2** with 53% ee.

Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Allylic Alkylation Reaction

Cu 触媒による不斉アリル位アルキル化反応(AAA 反応)は、キラルなビルディングブロックを生成するための炭素-炭素結合形成反応としても最も有用な反応の一つである。AAA 反応は触媒的不斉合成反応における汎用性の高い変換反応であり、新しく開発された触媒系の活性を調査するために、AAA 反応がしばしばベンチマーク反応として利用されている。本研究では、ロイシンやセリンなどから誘導したアゾリウム塩存在下、Cu 触媒によるりん酸ジエチル(*E*)-シンナミル(**1**)とアルキル金属種の AAA 反応について検討した。*tert*-ロイシノールから合成したキラルなアゾリウム塩 **L1** を適当な Cu 塩と組み合わせることによって、**1** と EtMgBr の反応が生起し、3-フェニル-1-ペンテン(**2**)が 80%の不斉収率で得られた。一方、セリンベンジルから誘導したキラルなアゾリウム塩 **L2** を用いた Cu 触媒系は、**1** と Et₂Zn の AAA 反応を促進し、**2** が 53%の不斉収率で生成した。



1) L. Kong, J. Morvan, D. Pichon, M. Jean, M. Albalat, T. Vives, S. Colombel-Rouen, M. Giorgi, V. Dorcet, T. Roisnel, C. Crévisy, D. Nuel, P. Nava, S. Humbel, N. Vanthuyne, M. Mauduit, H. Clavie, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 93-98.

1-アルキル-3-アリールベンズイミダゾリウム塩と Ag_2O の反応 : ホルムアミド体と *N*-ヘテロサイクリックカルベン/ Ag 錯体の生成

(関西大化学生命工) ○有嶋海士・田崎悠大・上田翔太・坂口 聡

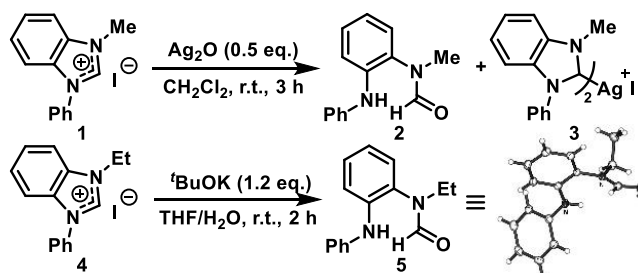
Reactions of 1-Alkyl-3-arylbenzimidazolium Salts with Ag_2O : Formation of a Ring-Opening Formamide Derivative and a Ag Complex with a *N*-Heterocyclic Carbene Ligand (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Kaishi Arishima, Yudai Tasaki, Shota Ueda and Satoshi Sakaguchi

To date, the most widely adopted method for preparing *N*-heterocyclic carbene (NHC) species involves deprotonation at the C_2 position of an azolium salt with an appropriate Ag base to form a NHC/ Ag complex. In a pioneering study, Lin *et al.* introduced a procedure using Ag_2O to afford a Ag complex bearing 1,3-diethylbenzimidazol-2-ylidene. Now, we studied the reactions of several 1-alkyl-3-arylbenzimidazolium salts with Ag_2O . Treating 1-methyl-3-phenylbenzimidazolium iodide (**1**) with Ag_2O produced the ring-opened formamide derivative *N*-[2-(phenylamino)-phenyl]-*N*-methylformamide (**2**) together with the corresponding NHC/ Ag complex **3**. The hydrolysis reaction of **1** was also found to be promoted under the influence of $t\text{BuOK}$ in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ to afford **2** in almost quantitative yield.

Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Formamide Derivative; Silver Complex

今日、*N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)種の調製方法として最も広く利用されている方法は、アゾリウム塩の C_2 位の脱プロトン化を適当な Ag 塩基で促し、対応する NHC/ Ag 錯体を合成するという方法である。先駆的な研究は、Lin らによって行われ、彼らは塩基として Ag_2O を利用して 1,3-ジエチルベンズイミダゾール-2-イリデンを有する Ag 錯体の合成を報告した。¹⁾本研究では、一連の 1-アルキル-3-アリールベンズイミダゾリウム塩を合成し、それらと Ag_2O との反応について系統的な検討を行った。ヨウ化 1-メチル-3-フェニルベンズイミダゾリウム(**1**)と Ag_2O を室温下 3 時間反応させたところ、当初期待していた対応する NHC/ Ag 錯体 **3** は副生成物として得られ、開環生成物であるホルムアミド体 **2** が 60%程度の収率で生成することがわかった。なお、**2** は **1** の加水分解反応生成物であるが、特筆すべきことに **1** の加水分解反応において生成すると考えられる 2 種類のホルムアミド体のうち、**2** のみが生成した。そこで 1-アルキル-3-アリールベンズイミダゾリウム塩の加水分解反応について検討したところ、 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ の混合溶媒中、 $t\text{BuOK}$ 存在下で反応が効率よく進行した。一例として、ヨウ化 1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾリウム(**4**)からは、対応するホルムアミド体 **5** が定量的な収率で得られた。**5** の構造は NMR、元素分析および X 線結晶構造解析により決定している。

1) H. Wang, I. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.



レニウム触媒存在下、 α -アルキル置換 β -ジカルボニル化合物と有機ケイ素化合物の反応

(関西大化学生命工) ○松田 裕也・森 慎太郎・西山 豊

Rhenium-catalyzed reaction of α -alkyl substituted β -dicarbonyl compounds with organosilicon compounds (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Yuya Matsuda, Shintaro Mori, Yutaka Nishiyama

We investigated the rhenium-catalyzed reaction of α -alkyl substituted β -dicarbonyl compounds and organosilicon compounds. When 2-benzhydryl-1,3-diphenylpropane-1,3-dione was reacted with allyltrimethylsilane in the presence of $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ catalyst, the allylation proceeded through the elimination of the β -dicarbonyl unit to form 4,4-diphenyl-1-butene in good yield. When triethylsilane instead of allyltrimethylsilane was used as organosilicon compound, the reduction product, diphenylmethane, was obtained in good yield.

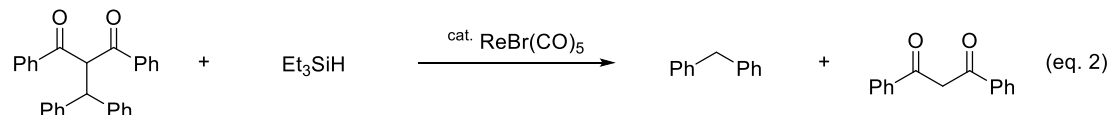
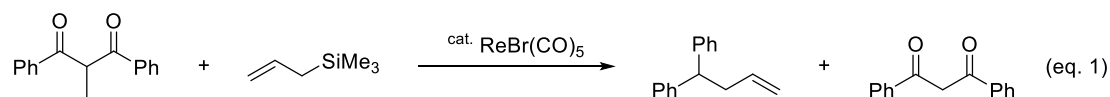
In this presentation, we will show the results of the rhenium-catalyzed reaction of α -alkyl substituted β -dicarbonyl compounds with allylsilanes and hydrosilanes.

Keywords : *Rhenium catalyst; β -Dicarbonyl compounds; Organosilicon compound*

炭素-炭素結合は非常に安定な結合であるため、選択的な炭素-炭素結合の開裂による官能基変換は有機合成において困難な反応である。

我々の研究室ではレニウム触媒存在下 α -アルキル置換 β -ジカルボニル化合物とアルケン、アルキンとの反応においては、 β -ジカルボニルユニットの脱離を伴い反応が進行し、インデン、インダンが生成することを報告している¹⁾。今回、レニウム触媒存在下、 α -アルキル置換 β -ジカルボニル化合物とアリルシランならびにヒドロシランとの反応を検討したのでその結果を発表する。

触媒量の $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ 存在下、2-ベンズヒドリル-1,3-ジフェニルプロパン-1,3-ジオンとアリルトリメチルシランの反応を行ったところ、 β -ジカルボニルユニットの脱離を伴いアリル化反応が進行し 4,4-ジフェニル-1-ブテンが得られた。(eq. 1) また、トリエチルヒドロシランを用いた際には、同様に β -ジカルボニルユニットの脱離を伴い反応が起こり、還元生成物のジフェニルメタンが得られた。(eq. 2)



本発表では、レニウム触媒存在下、 α -アルキル置換 β -ジカルボニル化合物と様々なアリルシランやヒドロシランとの反応結果について述べる。

1) S. Mori, T. Takagishi, C. Kurihashi, I. Osaka, S. Tsuda, Y. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2024**, 147, 155212.

Rind 基を有するジハロジゲルメンと NHC の反応性

(近畿大理工) ○奥田 智久・生馬 翔太郎・太田 圭・松尾 司

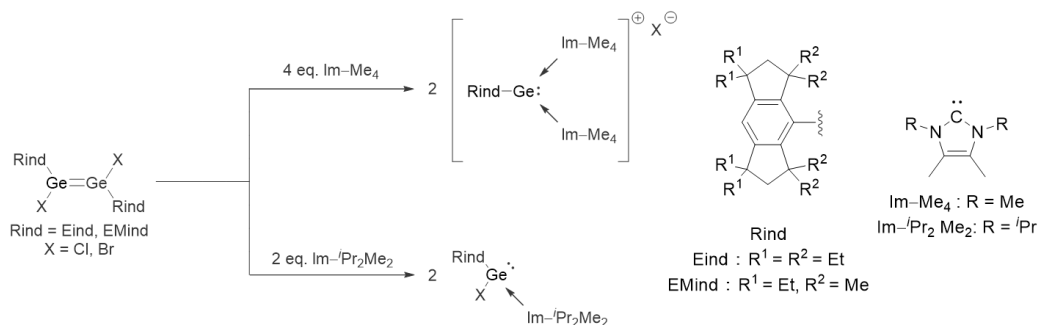
Reactivity of Rind based (substituted) 1,2-Dihalodigermenes with NHCs (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Tomohisa Okuda, Shoutarou Ikoma, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We have been studying the low-coordinate germanium compounds using the fused-ring bulky Rind groups. Previously, we reported the synthesis, structures, and reactivity of the Rind-based 1,2-dihalodigermenes, (Rind)XGe=GeX(Rind) (X = Br and Cl). The reaction of the 1,2-dibromodigermene, (Eind)BrGe=GeBr(Eind), with aryllithiums (ArLi) produced a variety of π -conjugated 1,2-diaryldigermenes, (Eind)ArGe=GeAr(Eind). Herein we report the reaction of the Rind-based 1,2-dihalodigermenes with *N*-heterocyclic carbenes (NHCs). We obtained the halogermylene-NHC adducts, [(Rind)XGe: $\leftarrow$ NHC], and germyliumylidene cations, [(Rind)Ge(NHC) $_2$] $^+$ [X $^-$], whose structures were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. We are now investigating the reaction chemistry and performing theoretical calculations to further understand these NHC-stabilized Ge(II) compounds.

Keywords : Germanium; Germynes; Germyliumylidene Cations; *N*-Heterocyclic Carbenes; Fused Ring Steric Protecting Groups

我々は、かさ高い縮環型立体保護基である Rind 基を用いてゲルマニウム上に反応活性なハロゲンが置換した 1,2-ジハロジゲルメンの研究を行っている¹⁾。以前に 1,2-ジハロジゲルメンとアリールリチウムとの反応により π 共役系 1,2-ジアリールジゲルメンを合成し、構造や光物性について報告している²⁾。

今回、ジハロジゲルメンと *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応について調査し、ハロゲルミレン・モノ NHC 付加体やゲルミリリウムイリデンカチオン・ビス NHC 付加体を合成したので報告する。またこれらの化合物の反応性について調査中である。



- 1) N. Hayakawa, T. Sugahara, Y. Numata, H. Kawaai, K. Yamatani, S. Nishimura, S. Goda, Y. Suzuki, T. Tanikawa, H. Nakai, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, *Dalton Trans*, **2018**, 47, 814
- 2) S. Yagura, N. Hayakawa, A. Kuroda, Kei. Ota, R. Tanishita, G. Urasaki, T. Nakahodo, H. Nakai, M. Hoshino, D. Hashizume, T. Matsuo *Dalton Trans*, **2022**, 51, 18633

Borylation of Simple Arenes Enabled by π -Coordination

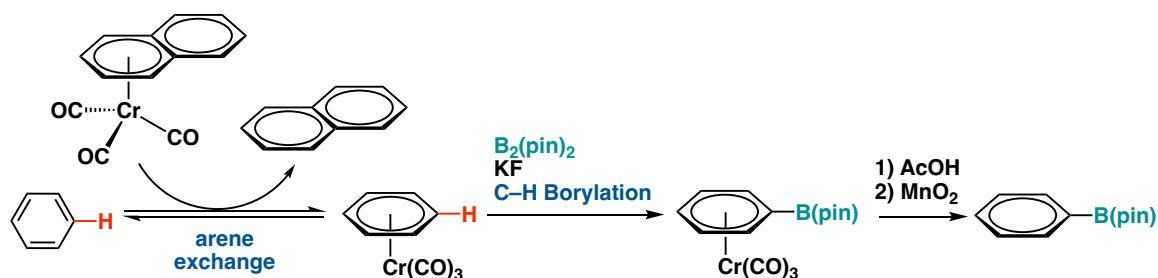
(¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science) ○ Relam Khalaf Mohamed,^{1,2} Yuichiro Mutoh,² Sobi Asako,² Laurean Ilies²

Keywords: Chromium; π -coordination; Borylation; Arenes

The direct C–H functionalization of simple arenes is a significant challenge in organic synthesis due to the need for strongly coordinating functional groups or electronic bias. To address this challenge, we developed a π -coordination strategy using tricarbonylchromium η^6 -arene complexes ($[\text{Cr}(\eta^6\text{-arene})(\text{CO})_3]$) to activate arenes for C–H functionalization.¹ The $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ fragment decreases electron density on the arene, thus enhancing its reactivity. For example, Larrosa demonstrated the C–H arylation of chromium arene complexes under palladium/silver catalysis, but the synthesis and isolation of the starting complexes was required.²

As part of our efforts to utilize π -coordination for organic synthesis,³ we describe here a method for borylating electron-rich arenes using bis(pinacolato)diboron ($\text{B}_2(\text{pin})_2$) and a base (K_2CO_3 or KF), yielding borylated products after oxidative removal of chromium. The reaction proceeds without a transition-metal catalyst, albeit a catalytic amount of $\text{Cr}(\text{acac})_3$ slightly improved the yield. π -Coordination was essential, as uncomplexed arenes showed no reactivity. Simple arenes can also undergo borylation via a tricarbonylchromium complex precursor ($[\text{Cr}(\eta^6\text{-NP})(\text{CO})_3]$), which generates the arene complex in situ through arene exchange (Scheme 1).

Mechanistic studies suggested an anionic pathway, where a nucleophilic borate species attacks the π -coordinated arene. This transition-metal-free strategy provides an atom economical approach for functionalizing simple arenes, expanding the scope of C–H borylation reactions.



Scheme 1. Borylation of simple arenes via exchange with a chromium complex precursor.

- 1) Williams, L. J.; Bhonoah, Y.; Wilkinson, L. A.; Walton, J. W. *Chem.—Eur. J.* **2020**, *27*, 3650–3660.
- 2) (a) Ricci, P.; Krämer, K.; Cambeiro, X. C.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13258–13261.
(b) Ricci, P.; Krämer, K.; Larrosa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18082–18086.
- 3) Nagata, M.; Itonaga, K.; Mutoh, Y.; Endo, K.; Ilies, L. *Chem Lett.* **2024**, *53*, upae233.

アリルインジウム反応剤によるアゾ化合物への付加反応

(名工大院工) ○舟木 大翔・平下 恒久

Allylation of azo compounds with allylic indium reagents (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Hiroto Funaki, Tsunehisa Hirashita

Allylindium reagents have emerged as a reagent capable of allylating carbonyl compounds under both aqueous and organic conditions. Although allylindation of carbon-carbon unsaturated bonds has hitherto been documented, the allylation of nitrogen-nitrogen double bonds remains unexplored. We report on the efficient allylation of azobenzenes with an allylindium reagent prepared from indium metal and allyl iodide. For most of the azobenzene derivatives bearing a substituent on a single benzene ring, no regioselectivity of allylation was observed. However, introducing a methoxy group at the ortho-position resulted in regioselective allylation.

Keywords : Indium; Azobenzene; allylation; 1,2-diphenyl-1-(2-propenyl)hydrazine; 1,2-diphenylhydrazine

アリルインジウム反応剤はカルボニル化合物をはじめ、種々の炭素-炭素、炭素-窒素不飽和結合へのアリル化が報告されているが、窒素-窒素不飽和結合へのアリル化は未だに報告されていない。金属インジウムとヨウ化アリルから調製したアリルインジウム反応剤をアゾベンゼン類と反応させたところ、効率よくアリル化が進行したので報告する。

ヨウ化アリルとアゾベンゼン誘導体 **1a-1h** を金属インジウム存在下、DMF 中において、アルゴン雰囲気下、80 °C で反応を行った。原料消失あるいは、最大 7 時間で反応を止めた。生成物には対応する 1,2-ジフェニル-1-アリルヒドラジン **3a-3h** とともにヒドラジン **4a-4f** が含まれていた (Table 1)。オルト位にメチル基を有する場合は、**4** の生成が優先した。非対称な **1** に対するアリル化では位置選択性が見られなかったが、オルト位にメトキシ基を導入した場合には顕著に短時間で反応が進行し、位置選択的に **3h** が高収率で得られた。また、パラ位にシアノ基やニトロ基のような電子吸引性置換基を導入した場合には、複雑な混合物を与えた。

Table 1. Indium-mediated allylation of azobenzene derivatives

R	Time (h)	¹ H NMR yield (%) 3 (ratio) 4
H	4	3a : 68 4a : 20
<i>p</i> -F	4	3b : 41 (1:1) ^a 4b : 34
<i>o</i> -F	4	3c : 59 (1:1) ^a 4c : 36
<i>p</i> -Cl	2	3d : 70 ^b 4d : 15
<i>p</i> -Me	7	3e : 70 (1:1) ^c 4e : 12
<i>o</i> -Me	7	3f : 6 ^b 4f : 53
<i>p</i> -OMe	7	3g : 31 (1:1) ^c 4g : 0
<i>o</i> -OMe	0.25	3h : 97 4h : 0

^aDetermined by ¹⁹F NMR. ^bNot determined. ^cDetermined by ¹H NMR.