

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

📅 2025年3月28日(金) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2304(第4学舎 2号館 [3階] 2304)

[[F]2304-3pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：高橋 慎太郎、正田 浩一朗

📌 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2304-3pm-01]

アルデヒドを用いた2-ホスフィノスチレンの光触媒炭素鎖伸長反応

○森 晴菜¹、櫻田 彩佳¹、澤村 正也^{1,2}、増田 侑亮¹ (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

📌 英語

13:10 ~ 13:20

[[F]2304-3pm-02]

Synthesis and Applications of β -Vinylated Tri(1-adamantyl)phosphine○Aituar Tulipkaliyev¹, Yusuke Masuda¹, Masaya Sawamura^{1,2} (1. Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

📌 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2304-3pm-03]

ビス（ジフェニルホスフィノ）メタンとアルキンとの光触媒付加環化反応による環状ジホスホニウムモノイリドの合成

○増田 侑亮¹、劉 小武¹、澤村 正也^{1,2} (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

📌 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2304-3pm-04]

新規CF₃ボレートの合成単離とトリフルオロメチル化反応への応用○黄 宇恩¹、伊藤 繁和¹ (1. 東京科学大学)

📌 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2304-3pm-05]

Diels-Alder反応のメカノケミカル反応性に関する理論的研究

○堺 稚菜^{1,2}、ゴネ ロリ^{3,4}、春田 直毅^{1,2}、佐藤 徹^{1,2}、バロン ミシエル³ (1. 京大福井セ、2. 京大院工、3. アルビ国立高等鉱業学校、4. バーミンガム大)

📌 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2304-3pm-06]

ブレンステッド酸触媒によるチオールを用いた多置換アルケンのヒドロチオ化反応

○徳竹 遼¹、柴田 高範¹ (1. 早大先進理工)

📌 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2304-3pm-07]

超原子価ヨウ素を用いた含フッ素アルキンの高位置かつ高立体選択的オキシハロゲン化反応

○齋藤 大耀^{1,3}、笠井 香歩²、安井 基博²、山田 重之²、今野 勉² (1. 京都工芸繊維大学、2. 分子化学系、3. 応用化学課程)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2304-3pm-08]

フルオロアルキル化¹, 3-ブタジエン誘導体の高位置かつ高立体選択的合成とその応用

○吉岡 雄大^{1,3}、岸本 直人²、公文 達也²、安井 基博²、山田 重之²、今野 勉² (1. 京都工芸繊維大学、2. 分子化学系、3. 応用化学課程)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2304-3pm-09]

スルフィリミンを有するアミノ- λ^3 -ヨーダンの合成と求電子的アミノ化への利用

○成田 修佑¹、清川 謙介¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2304-3pm-10]

アミノベンズヨードキソロンを活用した β -ケトエステルの α 位アミノ化

○村岡 功太郎¹、川中 一輝¹、清川 謙介¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2304-3pm-11]

アルキニルスルホキシドの求電子的活性化を経るインドール類の簡便合成法の開発

○奥ノ蘭 大輝¹、中村 圭佑¹、小林 瑛宏¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2304-3pm-12]

NHCボランを用いたボロール誘導体の合成

○小松 稜¹、松原 浩²、川本 拓治¹ (1. 山口大院創成科学、2. 大阪公立大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2304-3pm-13]

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンの電子的性質を利用するNHC触媒によるアルデヒドの迅速空気酸化

○津村 奈央¹、遠藤 功基¹、芝原 文利¹ (1. 岐阜大学)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2304-3pm-14]

InI_3 触媒を用いたケテンシリルアセタールによるアジリジンの環化反応

○渡部 壮一朗¹、芝田 育也²、鈴木 至² (1. 大阪大学大学院、2. 大阪大学環境安全研究管理センター)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2304-3pm-15]

拡張トリプチル基を有する含ゲルマニウムおよびスズ不飽和化学種の合成

○若狭 優惟¹、箕浦 真生¹ (1. 立教大理)

アルデヒドを用いた 2-ホスフィノスチレンの光触媒炭素鎖伸長反応

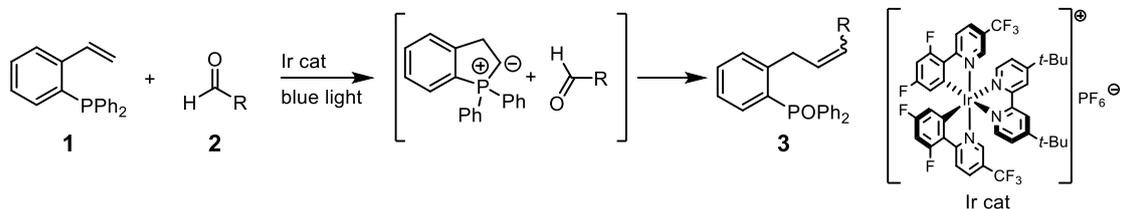
(北大院理¹, WPI-ICReDD²) ○森 晴菜¹・櫻田 彩佳¹・澤村 正也^{1,2}・増田 侑亮¹
 Photocatalytic Chain Elongation of 2-Phosphinostyrenes with Aldehydes (¹Graduate School of
 Science, Hokkaido University, WPI-ICReDD²) ○Haruna Mori,¹ Ayaka Sakurada,¹ Masaya
 Sawamura,^{1,2} Yusuke Masuda¹

We developed photocatalytic carbon chain elongation of phosphinostyrenes with readily available aldehydes. Typically, a solution of 2-diphenylphosphinostyrene, cyclohexanecarboxaldehyde, and an iridium photoredox catalyst in isopropyl alcohol was stirred at room temperature under blue LED irradiation. A phosphine oxide with an elongated carbon chain was obtained with high Z-selectivity. Based on mechanistic experiments, we propose a reaction mechanism involving a cyclic phosphonium ylide as an intermediate, which undergoes Wittig reaction with the aldehyde to give the product.

Keywords : Photoredox catalyst, Phosphine, Aldehyde, Wittig reaction, Carbon Chain Elongation

アルケンの炭素鎖伸長反応は、炭素-炭素二重結合を保持したまま分子の多様性を拡張させることができるため、重要な分子変換である。近年では、光酸化還元触媒を用いたラジカル反応によるアルケンの炭素鎖伸長反応が報告されている¹⁾。しかし、光触媒的方法ではラジカル前駆体としてあらかじめ脱離基を付与した化合物を使用する必要があり、それに伴う化学的な廃棄物の副生に課題がある。

本研究では同一分子内にアルケニル基とラジカル前駆体となるホスフィノ基を持つホスフィノスチレン、および入手容易なアルデヒドを原料とした原子効率に優れたアルケン炭素鎖伸長反応を開発した。図に示すように、ジフェニルホスフィノスチレン **1** とアルデヒド **2**、イリジウム光酸化還元触媒を混合して得た溶液を青色LED照射下、室温で攪拌したところ、アルケンの炭素鎖が伸長したホスフィンオキシド **3** がZ体を主生成物として得られた。この反応は酸や塩基のような添加物を必要としない原子効率に優れた炭素鎖伸長反応である。特に嵩高いアルデヒドを用いたときに高いZ選択性でアルケン-ホスフィンオキシドを生成した。機構実験から、環状ホスホニウムイリドが中間体であり、これがアルデヒドとWittig反応を起こすことで生成物が得られたと考えられる。



1) (a) Zhang, H.; Huang, X. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3736–3742. (b) Zheng, C.; Cheng, W.-M.; Li, H.-L.; Na, R.-S.; Shang, R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2559–2563. (c) Yang, Z.-K.; Xu, N.-X.; Wang, C.; Uchiyama, M. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 5433–5439.

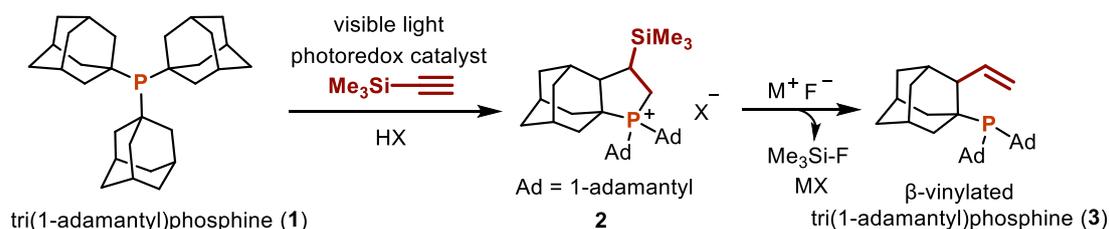
Synthesis and Applications of β -Vinylated Tri(1-adamantyl)phosphine

(¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○ Aituar Tulipkaliyev,¹ Yusuke Masuda,¹ Masaya Sawamura^{1,2}

Keywords: phosphine, photocatalyst, C-H activation, phosphonium salt, phosphine ligand

Tertiary phosphines are a class of organic compounds used in a variety of applications. Among them, tri(*tert*-alkyl)phosphines, in which all three *P*-substituents are tertiary alkyl groups, are particularly useful as ligands for transition metal catalysts and frustrated Lewis pairs,¹ owing to their steric hindrance and electron-rich character. However, synthetic methods for tri(*tert*-alkyl)phosphines are limited, with only a few examples available, such as tri(*tert*-butyl)phosphine and tri(1-adamantyl)phosphine (**1**).² To date, no bifunctional variants of tri(*tert*-alkyl)phosphines have been reported.

Our group previously reported the synthesis of cyclic phosphonium salt **2** through the photocatalytic cycloaddition of tri(1-adamantyl)phosphine (**1**) with an alkyne.³ Building on this finding, we attempted the synthesis of tri(1-adamantyl)phosphine featuring a vinyl group substituted at the β -position relative to the phosphorus atom by converting the phosphonium salt **2**. Specifically, cyclic phosphonium salt **2** was treated with a fluoride anion source. This reaction resulted in the elimination of fluorosilane, accompanied by the ring-opening of **2**, yielding β -vinylated tri(1-adamantyl)phosphine (**3**). The chemical structure of phosphine **3** was unambiguously confirmed by X-ray diffraction analysis of the corresponding phosphine sulfide. Various derivatives were synthesized by modifying either the phosphorus center or the vinyl group. The application of β -vinylated tri(1-adamantyl)phosphine as a ligand for transition metal complexes was also attempted.



1) Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018.

2) Chen, L.; Ren, P.; Carrow, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6392.

3) Masuda, Y.; Ikeshita, D.; Higashida, K.; Yoshida, M.; Ishida, N.; Murakami, M.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 19060.

ビス（ジフェニルホスフィノ）メタンとアルキンとの光触媒付加環化反応による環状ジホスホニウムモノイリドの合成

(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○増田侑亮¹・劉小武¹・澤村正也^{1,2}

Photocatalytic Cycloaddition of Bis(diphenylphosphino)methane to Alkynes for Synthesis of Cyclic Diphosphonium Mono ylides (¹Hokkaido University, ²WPI-ICReDD) ○ Yusuke Masuda,¹ Xiaowu Liu,¹ Masaya Sawamura^{1,2}

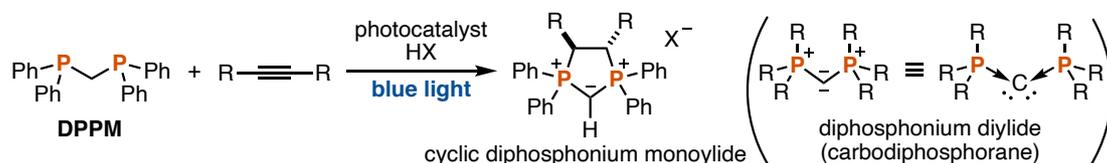
Diphosphonium mono ylides, compounds having two phosphonio groups attached to a negatively charged carbon center, serve as synthetic precursors to diphosphonium diylides (carbodiphosporanes), which are regarded as *P,P*-coordinated atomic carbon species.^[1] Cyclic diphosphonium mono ylides are also of interest due to their unique chemical properties, however, synthetic methods are currently limited to the reaction of bisphosphine compounds with dihaloalkanes, resulting in a lack of structural diversity.^[2]

We report that bis(diphenylphosphino)methane (DPPM) and alkynes undergo formal [3+2] cycloaddition to produce cyclic diphosphonium mono ylides under photocatalytic reaction conditions in the presence of a proton source. The chemical structure of the product was confirmed by X-ray diffraction analysis. The cyclic phosphonium ylides can be converted into the corresponding bis(diphenylphosphino)ethanes by treatment with water.

Keywords : DPPM, alkyne, photoredox catalyst, phosphonium, ylide

アニオン性炭素原子に2つのホスホニオ基が置換したジホスホニウムモノイリドは、*P,P*-配位型原子状炭素と見なすことができるジホスホニウムジイリド（カルボジホスホラン）の合成前駆体である^[1]。環状のジホスホニウムモノイリドについてもその化学的性質に興味を持たれるが、合成法はビスホスフィン化合物とジハロアルカンとの反応に限定されており、合成可能な分子の多様性に乏しいのが現状である^[2]。

本研究では、入手容易なビス（ジフェニルホスフィノ）メタン（DPPM）とアルキンの混合物に対して、光酸化還元触媒およびプロトン源の存在下で青色可視光を照射することで、環状ジホスホニウムモノイリドが合成できることを見出した。2つの sp^3 -炭素上置換基（R）のトランス配置は単結晶X線構造解析により確認した。さらに、得られた環状ジホスホニウムモノイリドを水で処理することで開環させ、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン誘導体へと変換することができた。



[1] Tonner, R.; Öxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.

[2] (a) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. Ring-Strained Carbodiphosporanes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555. (b) Aversa-Fleener, C. R.; Chang, D. K.; Liberman-Martin, A. L. *Organometallics* **2021**, *40*, 4050.

新規 CF₃ ボレートの合成単離とトリフルオロメチル化反応への応用(科学大物質理工¹⁾) ○黄 宇恩¹・伊藤 繁和¹Preparation and isolation of novel CF₃ borates and application for trifluoromethylation (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Yu-En Huang, Shigekazu Ito

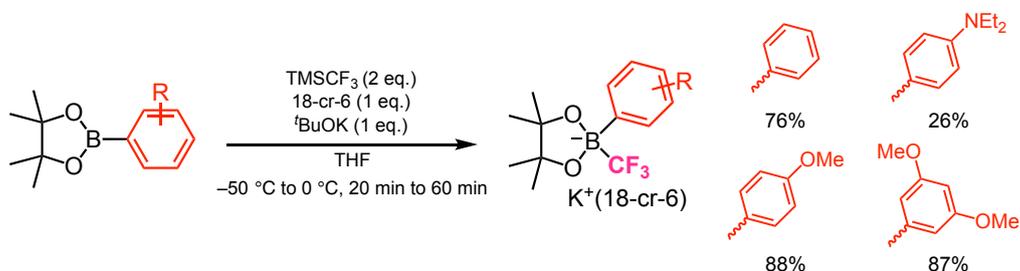
Previously we reported the synthesis of difluoromethylborates [pinB⁻(Ar)CF₂H][K⁺(18-cr-6)] as air-stable crystalline compounds. The one-electron oxidation of these borates revealed their potential as novel radical-based difluoromethylation reagents. Indeed, difluoromethyl radicals were successfully generated through the one-electron oxidation of difluoromethylborates using a photocatalyst, enabling the high-yield difluoromethylation of cyclic sulfonimines.

In this study, the synthesis of novel trifluoromethylborates attempted. Specifically, the Ruppert-Prakash reagent (TMSCF₃) was employed to synthesize and isolate the corresponding trifluoromethylborates. The products were isolated in high yields except for the *p*-diethylaminophenyl derivative, which exhibited slight instability and a low isolation yield. The structure of the borate derivative bearing a phenyl substituent was analyzed by X-ray crystallography. Subsequently, trifluoromethylation reactions of cyclic sulfonimines and related compounds via photocatalytic redox processes were also explored.

Keywords : Fluorine, Borates, Photoredox Catalysts, X-ray Structure

当研究室では以前、ジフルオロメチルボレート [pinB⁻(Ar)CF₂H][K⁺(18-cr-6)] を大気中安定な固体として合成単離している¹⁾。このボレートを一電子酸化することで新規なラジカル的ジフルオロメチル化試薬として利用できる可能性が見出され、実際に、光レドックス触媒を用いたジフルオロメチルボレートの一電子酸化によりジフルオロメチルラジカルが生成し、高収率で環状スルホンイミンをジフルオロメチル化することができた²⁾。

本研究では、CF₂H を CF₃ に置き換えた新規ボレート誘導体の合成を試みた。すなわち、Ruppert-Prakash Reagent (TMSCF₃) を使い、対応するトリフルオロメチルボレートを合成単離することができた。*p*-ジエチルアミノフェニル誘導体はやや不安定で低い単離収率にとどまった以外は、高収率で生成物が単離された。置換基としてフェニル基を持つボレートについては、X線の構造解析を行った。続いて、光レドックス触媒反応による環状スルホンイミンなどのトリフルオロメチル化反応を試みた。



- 1) A. Yokawa, S. Ito, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 3432.
- 2) 日本化学会第 104 春季年会 E1141-3am-11

Diels–Alder 反応のメカノケミカル反応性に関する理論的研究

(京大福井セ¹・京大院工²・アルビ国立高等鉱業学校³・バーミンガム大⁴)

○堺 稚菜^{1,2}・ゴネ ロリ^{3,4}・春田 直毅^{1,2}・佐藤 徹^{1,2}・バロン ミシエル³

Theoretical study on the mechanochemical reactivity in Diels–Alder reactions (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Université de Toulouse, IMT Mines Albi*, ⁴*School of Chemistry, University of Birmingham*)

○Wakana Sakai¹, Gonnet Lori^{3,4}, Naoki Haruta^{1,2}, Tohru Sato^{1,2}, Baron Michel³

Mechanochemical reactions are chemical reactions induced by mechanical forces, and their yields often differ from those under conventional solvent conditions. Although such mechanochemical reactivities depend on the reactions, the reason for the difference remains unclear. In this study, we take mechanochemical Diels–Alder reactions as examples and show that dimensionless mechanochemical reaction constants, which characterize changes in reaction barriers due to molecular deformations, positively correlate with the yields of the mechanochemical reactions.

Keywords : mechanochemical reaction; Density Functional Theory; Diels–Alder reaction

メカノケミカル反応は力学的な力によって引き起こされる化学反応であり、通常の溶媒条件とは異なる反応収率を示す¹⁻⁴。その増減の程度は反応毎に異なるが、そうした違いの原因は不明であった。メカノケミカル反応では、系に与えられる力学的エネルギーの一部が、分子変形に利用される。このとき、分子変形によって活性化障壁が大きく減少する反応ほど進行しやすくなると考えられる⁵。本研究では、5種類のDiels–Alder反応 (Fig. 1) を例に、分子変形による反応障壁の変化を特徴付ける無次元化メカノケミカル反応定数が、反応収率と正に相関することを示す⁶ (Fig. 2)。

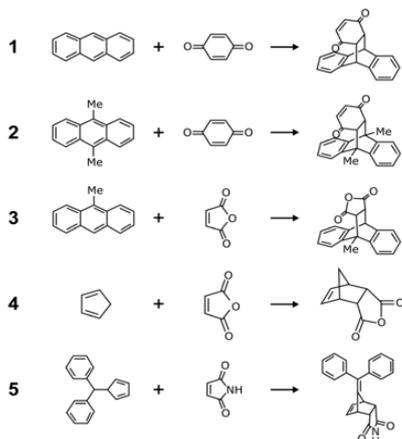


Fig. 1: The reported mechanochemical Diels–Alder reactions.¹⁻⁴

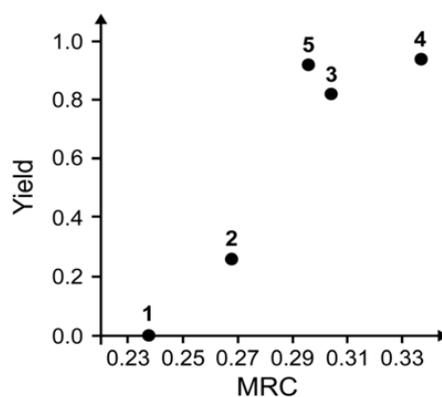


Fig. 2: The calculated mechanochemical reaction constants (MRCs) and the yields of the mechanochemical Diels–Alder reactions.¹⁻⁴

1) H. Watanabe *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 6815. 2) Z. Zhang *et al.*, *Synlett*, **2010**, 2895. 3) K. S. McKissic *et al.*, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 1628. 4) L. Gonnet *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, *9*, 4453. 5) W. Sakai *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 5790. 6) W. Sakai *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 873.

超原子価ヨウ素化合物を用いた含フッ素アルキンの高位置かつ高立体選択的オキシハロゲン化反応

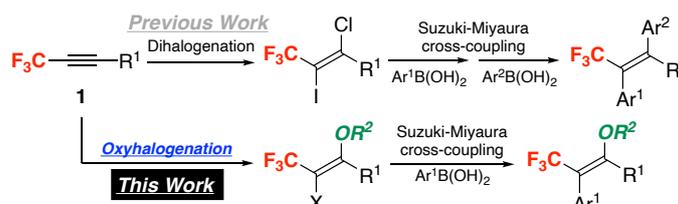
(京工織大工芸) ○齋藤大耀・笠井香歩・安井基博・山田重之・今野 勉

Highly Regio- and Stereoselective Oxyhalogenation of Fluorine-Containing Alkynes with Hypervalent Iodine Compound (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Taiyo Saito, Kaho Kasai, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

Treatment of 1.0 equiv. of fluorine-containing alkynes with 2.0 equiv. of Bu_4NI and 4.0 equiv. of $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ in THF/AcOH ($v/v = 1/1$) at 65°C for 18 h gave the corresponding oxyhalogenated alkenes with high regio- and stereoselectivity in high yields. Thus obtained adducts were subjected to Suzuki-Miyaura cross coupling reaction, affording the multi-substituted as well as stereocontrolled fluorine-containing alkenes in high yields.

Keywords : Fluorine; Highly regioselective; Highly stereoselective; Hypervalent iodine; Oxyhalogenation

含フッ素四置換アルケン骨格は、医薬品等にしばしば認められる重要な部分構造の1つであり、その立体選択的構築法が精力的に研究されている。当研究室では、これまでに含フッ素アルキンのジハロゲン化、続くクロスカップリング反応を駆使することで、置換基全てが炭素置換基である含フッ素四置換アルケンの簡便合成法を報告している (Scheme 1, *Previous Work*)。そこで本研究では、酸素置換基をもつ含フッ素四置換アルケンの合成法を開発すべく、含フッ素アルキンのオキシハロゲン化反応を検討した (Scheme 1, *This Work*)。



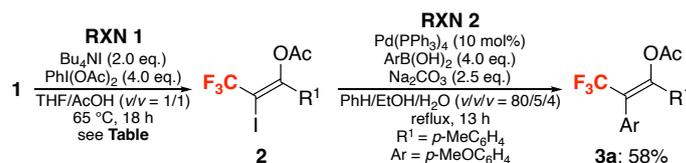
Scheme 1. Syntheses of multi-substituted fluorine-containing alkenes

ここで本研究では、酸素置換基をもつ含フッ素四置換アルケンの合成法を開発すべく、含フッ素アルキンのオキシハロゲン化反応を検討した (Scheme 1, *This Work*)。

反応条件を種々検討した結果、 THF/AcOH ($v/v = 1/1$) 混合溶媒中、1.0 当量の含フッ素アルキン **1a** ($\text{R}^1 = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) に対し、2.0 当量の Bu_4NI 、4.0 当量の $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ を加え、 65°C で 18 時間攪拌したところ、対応するオキシハロゲン化アルケン **2a** が高位置かつ高立体選択的に得られた (Scheme 2, RXN 1 & Table, Entry 1)。 R^1 置換基が、電子供与基や電子求引基をもつ芳香族置換基、あるいはアルキル基の場合でも、目的の **2b**, **2d**, **2e** が、高位置かつ高立体選択的に得られ、収率も概ね良好であった (Table, Entries 2, 4, 5)。一方、 R^1 置換基が $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ 基の場合、**2c** の収率は 74% と高く、位置選択性も高いが、立体選択性が著しく低下した (Table, Entry 3)。

得られた **2a** は、鈴木一宮浦クロスカップリング反応を介して、目的の含フッ素多置換アルケン **3a** へと比較的良好な収率で変換できた (Scheme 2, RXN 2)。

Scheme 2. Oxyhalogenation and subsequent cross-coupling



Table

Entry	R^1	<i>E/Z</i>	Yield/% of 2
1	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (a)	>99/1	79 (74)
2	$p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ (b)	>99/1	86 (81)
3	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (c)	49/51	74 (74)
4	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (d)	>99/1	54 (37)
5	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_3$ (e)	>99/1	quant. (93)

Isomeric ratios and yields are determined by ^{19}F NMR. Values in parentheses show isolated yields.

フルオロアルキル化 1,3-ブタジエン誘導体の高位置かつ高立体選択的合成とその応用

(京工織大工芸)○吉岡雄大・岸本直人・公文達也・安井基博・山田重之・今野勉
Highly Regio- and Stereoselective Synthesis of Fluoroalkylated 1,3-Butadiene Derivatives and Their Applications (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yudai Yoshioka, Naoto Kishimoto, Tatsuya Kumon, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

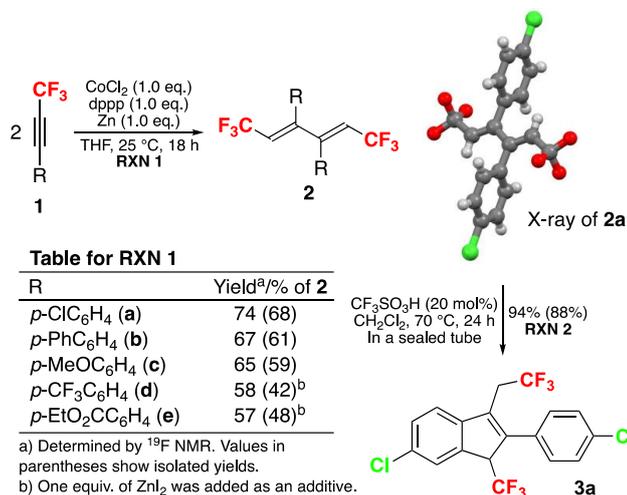
Treatment of 1-aryl-3,3,3-trifluoroprop-1-yne with 1.0 equiv. each of CoCl_2 , dppp, and Zn in THF at ambient temperature for 18 h gave the corresponding dimerization products, fluoroalkylated 2,3-diaryl-1,3-butadiene derivatives with high regio- and stereoselectivity in high yields. Subsequently, exposure of the 1,3-butadienes with 20 mol% trifluoromethanesulfonic acid in CH_2Cl_2 at 70 °C for 24 h resulted in a smooth intramolecular Friedel-Crafts reaction, affording the indene derivatives in high yields.

Keywords : Fluorine-containing internal alkynes; Dimerization; 1,3-Butadiene derivatives; Intramolecular Friedel-Crafts reaction; Indene derivatives

1,3-ブタジエンユニットは、天然物や医薬品の構造中に広く認められる骨格であり、古くからその骨格の効率的合成法の開発が活発に行われてきた。この1,3-ブタジエン骨格にフルオロアルキル基を導入することで、フッ素原子の特異な性質に起因して、興味ある分子機能の発現が大いに期待されるが、そうした含フッ素1,3-ブタジエンの合成法はこれまでほとんど報告されていない。そこで本研究では、含フッ素アルキンの二量化反応を基盤とするフルオロアルキル化1,3-ブタジエン誘導体の新規合成法を検討した。

反応条件を精査したところ (RXN 1), THF 中, 含フッ素アルキン **1** に対して, 1.0 当量の CoCl_2 , dppp, ならびに金属亜鉛を作用させ, 室温で18時間攪拌することで, 対応する二量化生成物である 1,3-ブタジエン誘導体 **2** が, 高位置かつ高立体選択的に, 良好な収率で得られることがわかった (Table)。この際, 置換基 R として, 強力な電子求引基である CF_3 基や CO_2Et 基を有する芳香族置換基の場合,

1.0 当量の ZnI_2 を添加剤として加えることで, 目的生成物が良好な収率で得られた。また, 耐圧管中, 得られた 1,3-ブタジエン誘導体 **2a** の CH_2Cl_2 溶液に 20 mol% の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を作用させ, 70 °C で 24 時間攪拌したところ, 分子内 Friedel-Crafts 反応が進行し, 対応するインデン誘導体 **3a** が高収率で得られることもわかった (RXN 2)。



スルフィリミンを有するアミノ- λ^3 -ヨードンの合成と求電子的アミノ化への利用

(阪大院工) ○成田 修佑・清川 謙介・南方 聖司

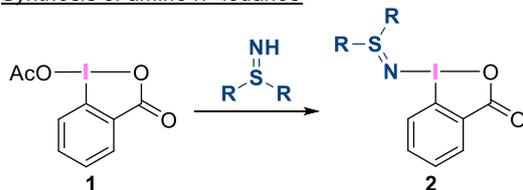
Synthesis of Amino- λ^3 -iodanes Bearing Sulfilimines and Their Application to Electrophilic Amination (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Shusuke Narita, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

Sulfilimines are an important class of compounds that serve not only as ubiquitous building blocks in natural products, pharmaceuticals, and agrochemicals but also as precursors for a nitrene and nitrogen radicals. For the *N*-functionalization of sulfilimines, a method using NH-sulfilimines as nucleophilic aminating reagents has been reported. However, a method for electrophilic amination has not yet been reported. In this context, we focused on hypervalent iodine reagents (amino- λ^3 -iodanes) bearing sulfilimines as electrophilic aminating reagents. Herein, we report the synthesis of amino- λ^3 -iodanes bearing sulfilimines and their synthetic application in electrophilic amination. The target amino- λ^3 -iodanes were efficiently synthesized by the reaction of NH-sulfilimines with an acetoxy-substituted hypervalent iodine compound. The iodine reagents were successfully employed for the electrophilic amination of β -ketoesters in the presence of a base, enabling the introduction of sulfilimine moiety at the α -position.

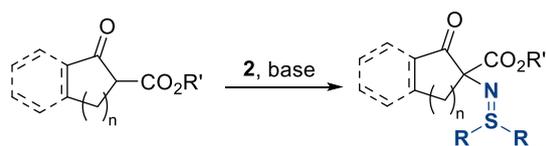
Keywords : Amination; β -Ketoesters; Hypervalent Iodine; Sulfilimines

スルフィリミンは、天然物や医薬品中に見られるだけでなく、ナイトレンや窒素ラジカル前駆体としても利用される有用な化合物である。スルフィリミンの *N* 修飾法として、これまでに NH-スルフィリミンを求核的なアミノ化剤として用いる手法が報告されている¹⁾。一方、求電子的なアミノ化による手法は報告されておらず、新手法の開発は多様なスルフィリミン類の合成につながると期待できる。そこで、本研究では求電子的なアミノ化剤として、スルフィリミンを有する超原子価ヨウ素反応剤 (アミノ- λ^3 -ヨードン) に着目し、新規反応剤の合成とそれらを活用するアミノ化の開発に取り組んだ。アセトキシ基が置換した超原子価ヨウ素化合物 **1** に対して、NH-スルフィリミンを作用させることで、目的のアミノ- λ^3 -ヨードン **2** を効率的に合成することができた。合成した **2** に対して、種々の β -ケトエステルを塩基存在下で作用させることにより、求電子的アミノ化が進行し、 α 位にスルフィリミン部位を導入できることが判った。

Synthesis of amino- λ^3 -iodanes



Electrophilic amination



1) Y. Tamura, H. Matsushima, M. Ikeda, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 431.

アミノベンズヨードキシロンを活用した β -ケトエステルの α 位アミノ化

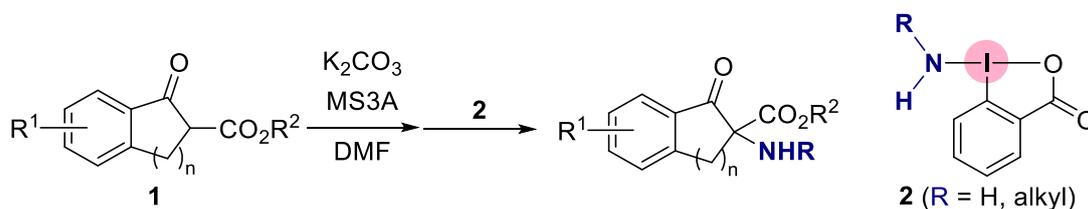
(阪大院工) ○村岡 功太郎・川中 一輝・清川 謙介・南方 聖司

α -Amination of β -Ketoesters Using Aminobenziodoxolones (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kotaro Muraoka, Kazuki Kawanaka, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

α -Amination of carbonyl compounds is an efficient method for synthesizing α -aminocarbonyl compounds frequently found in pharmaceuticals and biologically active compounds. Although one such reaction, oxidative α -amination of β -ketoesters using hypervalent iodine reagents containing amino functionality (aminoiodanes) has been reported, the method is limited to introducing benzylamine moieties. We have recently developed a simple method for the synthesis of benziodoxolones containing various amino groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$). In this study, we employed these reagents to synthesize diverse α -amino- β -ketoesters. The target α -amination was achieved by mixing β -ketoesters with potassium carbonate in the presence of molecular sieve in DMF, followed by the addition of aminobenziodoxolones.

Keywords : Amination; Amines; Hypervalent Iodine; β -Ketoesters

カルボニル化合物の α 位アミノ化は、医薬品や生物活性物質に広く見られる α -アミノカルボニル化合物の効率的な合成法である。その一例として、窒素官能基を有する超原子価ヨウ素反応剤(アミノヨードン)を利用した β -ケトエステルの酸化的な α 位アミノ化が報告されているが、ベンジルアミン部位の導入に限定されていた¹⁾。最近、当研究室では、様々なアミノ基($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$)を有するベンズヨードキシロン**2**の簡便な合成法を見出している²⁾。本研究では、それらを活用することで、多様な α -アミノ- β -ケトエステルの合成を目指した。DMF 溶媒中、モレキュラーシーブ(MS3A)存在下、 β -ケトエステル**1**に対して炭酸カリウムを加えた後、**2**を作用させることで目的の α 位アミノ化が効率良く進行することが判った。



1) D. L. Poeira, A. C. R. Negrão, H. Faustino, J. A. S. Coelho, C. S. B. Gomes, P. M. P. Gois, M. M. B. Marques, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 776.

2) a) K. Kiyokawa, K. Kawanaka, S. Minakata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319048. b) S. Narita, K. Kawanaka, K. Kiyokawa, S. Minakata, The 104th CSJ Annual Meeting, E1141-3pm-07 (2024).

アルキニルスルホキシドの求電子的活性化を経るインドール類の簡便合成法の開発

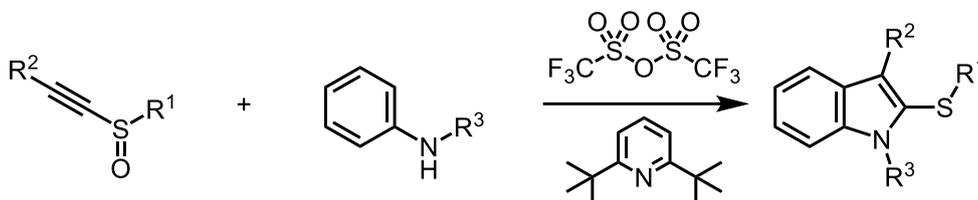
(東理大先進工) ○奥ノ菌 大輝・中村 圭佑・小林 瑛宏・吉田 優

Facile Synthesis of Diverse Indoles via Electrophilic Activation of Alkynyl Sulfoxides (*Tokyo University of Science*) ○Hiroki Okunoso, Nakamura Keisuke, Kobayashi Akihiro, Suguru Yoshida,

Indoles are of great importance in pharmaceutical science and organic materials chemistry. Although indoles can be synthesized from diverse starting materials, it is not easy to synthesize multisubstituted indoles. Herein, we developed a facile synthetic method of indoles from anilines and alkynyl sulfoxides via electrophilic activation with acid anhydride.

Keywords : Alkynyl sulfoxides; Anilines; Indoles; Sulfoxides; Electrophilic activation

インドール類は、医薬品や有機半導体材料として重要な化合物群である。これまでに様々なインドール類の合成法が開発されてきたものの、多置換インドール類を合成するのは容易ではない。これに対して、今回我々はアルキニルスルホキシドの酸無水物による活性化に着目し、アニリン類との反応によって、多彩な置換基を有するインドール類の簡便合成法の開発に成功した。具体的には、アニリン類とアルキニルスルホキシド¹⁾に対して、2,6ジ(*t*-ブチル)ピリジン存在下、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を作用させると、スルホキシドの求電子的活性化を経て、インドール類を簡便に合成できることを明らかにした。本反応によって多置換インドールを効率的に合成できることから、創薬科学や材料化学などで本手法が役に立つと期待される。



1) A. Kobayashi, T. Matsuzawa, T. Hosoya, S. Yoshida, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 839; A. Kobayashi, S. Tabata, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4545.

NHC ボランを用いたボロール誘導体の合成

(山口大院創成科学¹・阪公大院理²) ○小松 稜¹・松原 浩²・川本 拓治¹
 Synthesis of borol derivatives using NHC borane (¹Yamaguchi University, ²Osaka Metropolitan University) ○Ryo Komatsu¹, Hiroshi Matsubara², Takuji Kawamoto¹

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widely used in electronic materials due to their low HOMO-LUMO gap and high electronic conductivity. As exemplified by 9-borafluorenes, doping PAHs with boron can enhance their potential utility in molecular devices by utilizing the vacant orbitals of boron. Although the synthesis of 9-borafluorenes has been reported for decades, the available methods remain rather limited. Recently, we discovered the radical borylation of aryl sulfones via the nucleophilic addition of a boryl radical. In this work, we investigated the synthesis of 9-borafluorenes from dibenzothiophene dioxide through a ring-opening radical borylation reaction, followed by intramolecular cyclization.

Keywords : NHC borane; sulfone; radical reaction; borafluorene

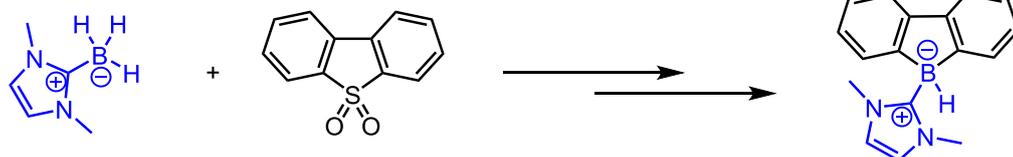
多環芳香族炭化水素 (PAHs) はその低い HOMO-LUMO ギャップと高い導電性により、電子材料に広く用いられている。9-ボラフルオレン類などに代表されるように、PAHs にホウ素をドーピングすると、ホウ素の空軌道により分子デバイスにおける潜在的な有用性を高めることができる¹⁾。9-ボラフルオレン類の合成は古くから報告されているが、その手法は限定的である^{2,3)}。例えば、ジリチオビフェニル試薬とホウ素試薬との反応により 9-ボラフルオレンの合成が報告されている⁴⁾。

最近、当研究室では NHC ボランとアリールスルホンを用いたボリルラジカルの求核付加を鍵とするホウ素化反応を見いだした⁵⁾。本研究では、ジベンゾチオフェンジオキサイドと NHC-ボランを用いた、開環ラジカルホウ素化反応に続く分子内環化反応を経た 9-ボラフルオレン合成を検討した。

Our previous work



This work



- (1) Su, X.; Bartholome, T. A.; Tidwell, J. R.; Pujol, A.; Yruegas, S.; Martinez, J. J.; Martin, C. D. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4147–4192.
- (2) van Veen, R.; Bickelhaupt, F. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 33–38.
- (3) Narula, C. K.; Nöth, H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131–134.
- (4) Biswas, S.; Oppel, I. M.; Bettinger, H. F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499–4506.
- (5) Komatsu, R.; Morioka, T.; Kamimura, A.; Matsubara, H.; Curran, D. P.; Kawamoto, T. *ChemRxiv* **2024**, 10.26434/chemrxiv-2024-zbfbj.

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンの電子的性質を利用する NHC 触媒によるアルデヒドの迅速空気酸化

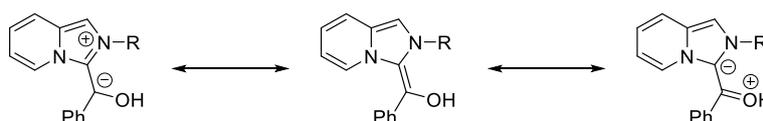
(岐阜大工) ○津村 奈央・遠藤 功基・芝原 文利

NHC-catalyzed Rapid Aerobic Oxidation of Aldehydes Using Electronic Properties of Imidazo[1,5-*a*]pyridine Carbene (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Nao Tsumura, Koki Endo, Fumitoshi Shibahara

The reaction of nitrogen-containing heterocyclic carbenes (NHCs) and aldehydes furnishes the Breslow intermediate that acts as umpolung for carbonyl groups. Recently, we found that imidazo[1,5-*a*]pyridine carbenes (IPCs) exhibit higher π -accepting properties than conventional NHCs. With this feature, the anionic charge in the IPC-Breslow intermediate may delocalize in the imidazopyridine ring, which possesses different reactivity from conventional Breslow intermediates. In this study, we investigated the rapid aerobic oxidation of aldehydes to reveal the utility of this feature.

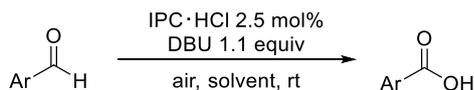
Keywords : Organocatalysts; Aerobic Oxidation; Ring-fused NHC

古くからビタミン B₁であるチアミンは、芳香族アルデヒドの2分子縮合反応であるベンゾイン縮合の触媒として働くことが知られている。この反応は Breslow 中間体と呼ばれるアルデヒドに対する含窒素複素環カルベン (NHC) の付加物の生成が鍵であり通常求電子部位であるアルデヒドのカルボニル炭素が極性転換し求核種として働くことが特徴である。一方、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン (IPC) は NHC に比べ高い π -アクセプター性を持つことが明らかになっており、IPC-Breslow 中間体において、ケト形中間体を形成した際に生じるアニオン電荷がイミダゾピリジン環内で非局在化するため分極が変わり、異なる反応挙動を示すことが期待された (Scheme 1)。



Scheme 1. IPC-Breslow 中間体における負電荷の非局在化

実際に、アルデヒドに IPC をアルコール共存下、酸化剤と共に作用させると、ケト中間体に対するアルコールの求核攻撃を経たと考えられる酸化的なエステル化が速やかに進行した。本研究はこの反応を応用し、アルデヒドの迅速空気酸化反応に展開した。この触媒系では、電子不足な芳香族アルデヒドの酸化が速く、また電子不足な IPC が活性な触媒となった。



- 1) T. Ukai, R. Tanaka, T. Dokawa *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1943**, *63*, 296.
- 2) Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1810.

InI₃触媒を用いたケテンシリルアセタールによるアジリジンの環化反応

(阪大院工¹・環境安全研究管理センター²) ○渡部 壮一郎¹・鈴木 至²・芝田 育也^{1,2}
 InI₃-Catalyzed Annulation of Aziridines with Ketene Silyl Acetals (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Research Center for Environmental Preservation, Osaka University) ○Soichiro Watanabe¹, Itaru Suzuki², Ikuya Shibata^{1,2}

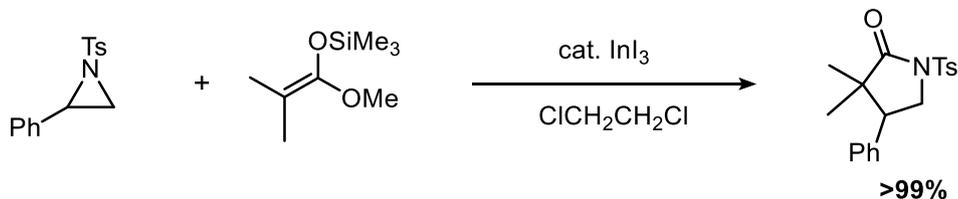
Pyrrolidones or γ -lactams are important compounds used in a variety of fields, including pharmaceuticals, food, and industrial products, and many synthetic methods have been studied. One method for synthesizing pyrrolidones is to use aziridines as a starting material, but the methods reported to date are limited in terms of substrate compatibility and require harsh conditions. We have previously reported a reaction in which some pyrrolidones are produced from 2*H*-azirines and ketene silyl acetals (KSAs) in the presence of indium iodide¹. This reaction is thought to proceed via ring-opening of the intermediate *N*-silylated aziridine, but the *N*-silylated aziridine is difficult to ring-open with indium iodide, resulting in low yields and limited substrate compatibility.

In this study, we therefore used aziridines protected by a *N*-tosyl group as starting substrates and reacted them with KSA in the presence of indium iodide. As a result, we were able to obtain the corresponding pyrrolidones in high yields and found that this reaction can be applied to many kinds of substrates.

Keywords : Aziridine; Ester; Enolate; Indium Catalyst

ピロリドン、または γ -ラクタムは、医薬品や食品、工業製品など様々な分野で用いられる重要な化合物であり、これまで多くの合成法が研究されてきた。合成法の1つとしてアジリジンを原料として用いる方法が知られているが、現在報告されているものは適用できる基質が少ない。我々はこれまでヨウ化インジウム存在下で2*H*-アジリンとケテンシリルアセタール(KSA)の反応から一部ピロリドンが生成する結果を報告している¹⁾。この反応では中間体として生成する*N*上がシリル化されたアジリジンの開環を経由すると考えられるが、*N*上がシリル化されたアジリジンは開環されにくいため収率が低く、また適用できる基質も限られていることが分かった。

本研究ではヨウ化インジウム触媒の存在下で、シリル基とは異なるトシル基を*N*上にもつアジリジンを出発基質として用いてKSAとの反応を行った。その結果、高い収率で対応するピロリドンを得ることができ、また多くの基質に適用できることが分かった。



1) I. Suzuki, Y. Takenaka, Y. Morishita, I. Shibata, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 9-12.

拡張トリプチル基を有する含ゲルマニウムおよびスズ不飽和化学種の合成

(立教大理) ○若狭 優惟・箕浦 真生

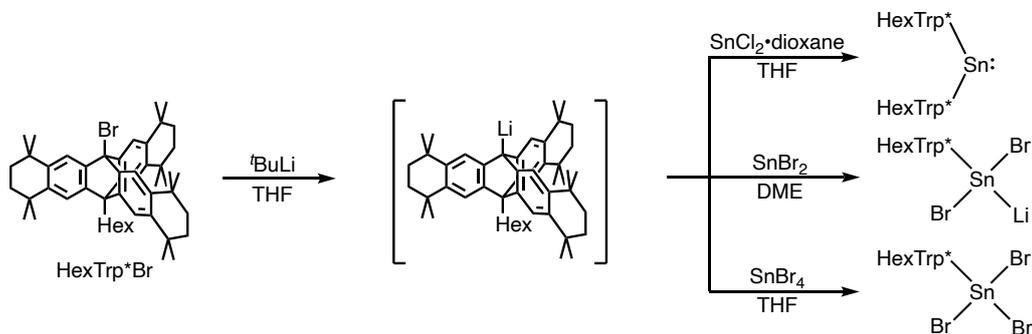
Synthesis of Unsaturated Ge/Sn Species Having Extended Triptycyl Group (*College of Science, Rikkyo University*) ○Yui Wakasa, Mao Minoura

In contrast to the stability of unsaturated species of carbon-based organic compounds, the corresponding heavy group 14 elements compounds are known to be highly reactive. Therefore, to isolate highly reactive species, it is important to use kinetic stabilization by introducing bulky substituents around the reactive chemical bond. We have developed extended triptycyl groups with small electronic perturbations for the isolation of highly reactive species. The isolation of bromostannylene complex having HexTrp* group [HexTrp*(Br)Sn:•LiBr] was achieved as a thermally stable and highly reactive compound. We will report the synthesis and reactivities of bromostannylene complexes.

Keywords : Triptycene; Kinetic Stabilization; Crystal Engineering
X-ray Single Crystal Analysis

高周期 14 族元素の不飽和化学種は、炭素のものとは対照的に非常に高い反応性を示すことが知られ、現在までにかさ高い置換基の導入により合成単離が行われてきた。これら化学種の有用な出発原料として、メタリレン($R_2E:$)やハロメタリレン[$R(X)E:$]がある。しかし、速やかに二量化することが知られおり、単量体としての単離例は少なく、それらはかさ高い芳香族置換基を有している¹。我々は優れた立体保護能と良好な溶解性・結晶性を併せ持つアルキル置換基(HexTrp*)を開発している。これを用いることで、現在までに高周期 14 族元素二価化学種($HexTrp*_2E:$, $E = Ge, Sn, Pb$)の合成単離と系統的な比較を達成している。本研究では、HexTrp*基を用いた高反応性含ゲルマニウムおよびスズ不飽和化学種の合成およびそれらの反応性について報告する。

HexTrp*Li と $SnCl_2 \cdot dioxane$ との反応では、対応するスタンニレン($HexTrp*_2Sn:$)を与え、 $SnBr_2$ との反応ではブロモスタンニレンの等価体である $[HexTrp*(Br)Sn: \cdot LiBr]$ を得た。それらの構造、反応性について報告する。



1) L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5602-5606; Y. Numata, Y. Nishikawa, K. Inoue, H. Ohnishi, S. Konaka, T. Tanikawa, D. Hashizume, T. Matsuo, *Organometallics*, **2021**, *40*, 1956-1965.