

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29日(土) 9:00 ~ 11:40 🏢 [F]2101(第4学舎 2号館 [1階] 2101)

[[F]2101-4am] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：仙波 一彦、藤本 隼斗

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2101-4am-01]

銀塩を用いたC-CおよびN-Nカップリング反応

○周 子超¹、相良 海斗¹、佐々木 大空¹、松村 吉将¹、下村 修¹、大高 敦¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2101-4am-02]

銅触媒を用いたチオールからのチオスルホナートの合成

○谷口 暢一¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2101-4am-03]

 α' -ヒドロキシエノンに対する有機アルミニウム試薬の不斉共役付加反応による不斉四級炭素の構築○山本 太陽¹、山野本 健¹、遠藤 恆平¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2101-4am-04]

金触媒による1,6-エンインの付加環化を用いた連続不斉4級中心の構築

○西永 宗司¹、伊藤 繁和¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2101-4am-05]

金触媒による(ジフルオロメチレン)シクロプロパンを用いたフルオロナフタレンの構築法

○江渡 玲央¹、宮崎 大輔¹、市川 淳士²、湊辺 耕平¹ (1. 筑波大数理、2. 相模中研)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2101-4am-06]

Ag(I)触媒による酸フッ化物のC-F結合のアルキンへの付加反応：脂肪族基質への適用と反応機構研究

○延命 友哉¹、鳶巢 守^{1,2} (1. 阪大院工、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2101-4am-07]

銅(II)触媒を用いたフッ化ベンジルC-F結合のアルキンへの付加反応

○榎本 貴行¹、鳶巣 守^{1,2} (1. 阪大院工、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2101-4am-08]

求電子的エーテル化を鍵とするスチレンの銅触媒ポリルアルコキシ化反応

○藤原 杏輔¹、中村 彰吾¹、平野 康次¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2101-4am-09]

銅触媒による1,2-ジエンのボラカルボキシル化反応における反応機構の理論解析

○山極 剛¹、仙波 一彦¹、長谷川 淳也²、藤原 哲晶¹ (1. 京都大学、2. 北海道大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2101-4am-10]

銅触媒を用いたケトンのヒドロシリル化反応における周辺部がかさ高いホスファイトの配位子効果

○佐藤 吹¹、仙波 一彦¹、藤原 哲晶¹ (1. 京都大学)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 英語

11:00 ~ 11:10

[[F]2101-4am-11]

ナノポーラス金触媒による不活性エーテルC-O結合切断を伴うジアルキルエーテルのホウ素化反応

○趙 玉輝¹、Lacroix Charlie¹、佐藤 太久真¹、寺田 眞浩¹、金 鉄男¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2101-4am-12]

金触媒を用いたスルフィンアミジンの連続的なS-N結合開裂を伴う環化—転位反応

○齋藤 祐志郎¹、久保田 圭亮¹、寺田 眞浩¹、中村 達¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2101-4am-13]

銀触媒を用いた環化—転位反応によるニトロインドールの合成

○松岡 修斗¹、寺田 眞浩¹、中村 達¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2101-4am-14]

キラルNHC銅触媒を用いた不斉[1,3]-アルコキシ転位-Diels-Alder反応の開発

○小島 愛結¹、増川 和樹¹、佐藤 太久真¹、寺田 眞浩¹、中村 達¹ (1. 東北大学)

銀塩を用いた C-C および N-N カップリング反応

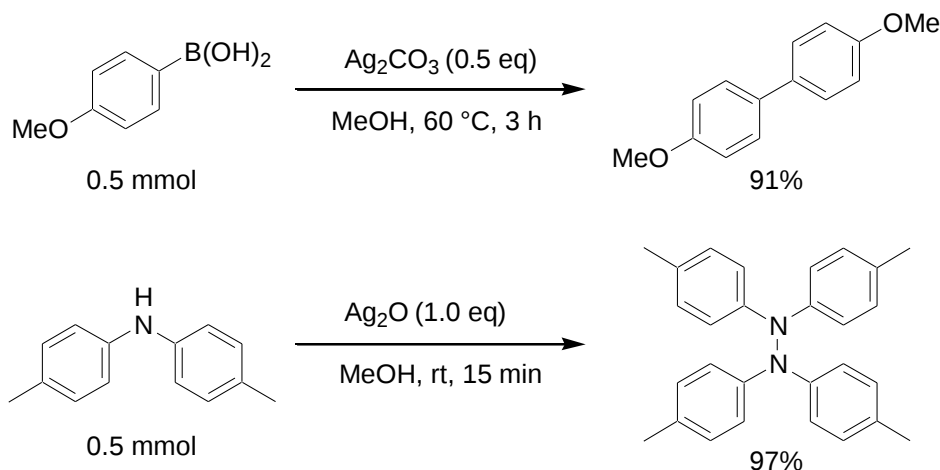
(阪工大工) ○周 子超・相良 海斗・佐々木 大空・松村 吉将・下村 修・大高 敦
C-C and N-N coupling reactions using silver salts (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Zichao Zhou, Kaito Sagara, Sora Sasaki, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

Relatively less expensive silver salts are employed in a variety of organic transformations, serving as Lewis acids, catalysts, cocatalysts, and single-electron oxidants. The use of silver salts as oxidants in organic reactions has long been known. For example, Grummitt *et al.* observed that alkylboronic acids, upon reaction with stoichiometric amounts of silver salts, undergo homocoupling, while arylboronic acids undergo only hydrodeboration.¹⁾ On the other hand, homocoupling reaction of carbazole using silver salts has been reported; however, this method demands high temperature and prolonged reaction times.²⁾

In this study, we present the efficient homocoupling reactions of arylboronic acids and diarylamines in methanol, using silver salts as a recyclable single-electron oxidant.

Keywords : Silver salts; C-C coupling; N-N coupling.

銀は安価な貴金属であり、有機合成化学の分野ではルイス酸、触媒、共触媒や一電子酸化剤として様々な有機変換に利用されている。酸化剤としての銀塩の有機反応への利用は古くから知られており、例えば Grummitt らは銀塩を用いた有機ボロン酸のホモカップリング反応を報告している¹⁾。しかし、この反応はアルキルボロン酸に限られ、アリールボロン酸では水素化脱ホウ素化が進行しベンゼン誘導体が得られる。一方、銀塩を用いたカルバゾールのホモカップリング反応が報告されているものの、高温や長時間などの反応条件が必要とされる²⁾。本研究では再利用が容易な酸化剤である銀塩によるアリールボロン酸およびジアリールアミンのホモカップリング反応がメタノール中で容易に進行することを見出した。



1) Grummitt, O. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 66, 111.

2) Branch, G. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2405.

Copper-catalyzed synthesis of thiosulfonates using thiols

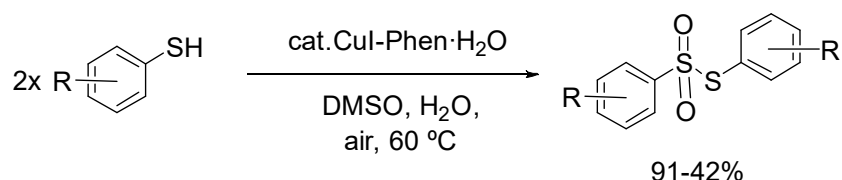
(Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Sciences and Global Education, Osaka Metropolitan University) ○Nobukazu Taniguchi

Keywords: Thiosulfonate; Thiol; Copper Catalyst; Oxidative Coupling; Aerobic Condition

A transition metal-catalyzed carbon-sulfur bond formation is an important methodology for organic synthesis. Numerous reactions have been developed to date.

In particular, thiosulfonates having sulfur-sulfone bond are employed as convenient intermediates. The synthetic methods are well investigated. To prepare thiosulfonates, an oxidation of thiols or disulfides is usually used. However, the oxidation of these requires using excess oxidants.¹ Regrettably, a transition metal-catalyzed reaction is very restricted.² Therefore, a development of a convenient method is required now.

To solve the problem, a transition metal-catalyzed synthesis of thiosulfonates via the oxidation of thiols in air was investigated. Fortunately, I found that aerobic copper-catalyzed reaction of thiols could produce the corresponding thiosulfonates in good yields. Herein, I would like to describe the developed methodology.



1) P. Natarajan, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 4131. 2) P. K. Shyam, Y. K. Kim, C. Lee, H.-Y. Jang, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 56. b) Z. Zhou, H. Xu, J. Ma, X. Zeng, Y. Wei, *Green Chem.* **2024**, 26, 4161. c) N. Iranpoor, H. Firouzabadi, A.-R. Pourali, *Tetrahedron*. **2002**, 58, 5179.

α' -ヒドロキシエノンに対する有機アルミニウム試薬の不斉共役付加反応による不斉四級炭素の構築

(東理大院) ○山本 太陽・山野本 健・遠藤 恆平

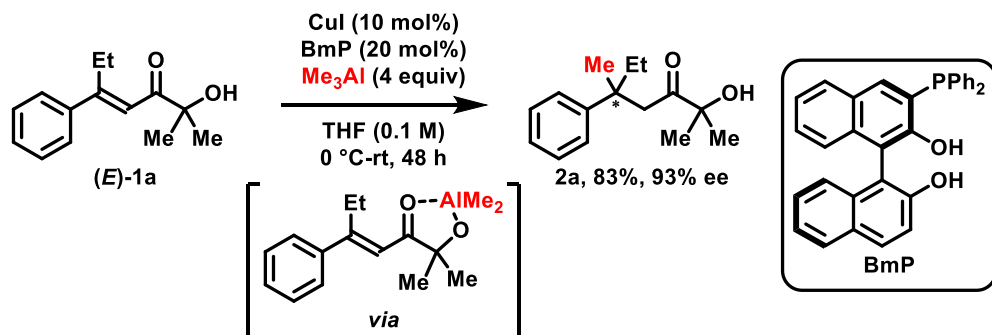
Creation of All-Carbon Quaternary Center via Asymmetric Conjugate Addition of Organoaluminum Reagent to α' -OH enones (Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Taiyo Yamamoto, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Directing groups play an important role for excellent reactivity and stereoselectivity owing to its spontaneous interaction with the catalyst and its activation of the substrate. α -Hydroxyketone motifs (e.g. **1a** in the figure) for the intramolecular activation of carbonyl groups can be converted to various carbonyl compounds such as aldehydes, ketones, carboxylic acids and esters. Palomo *et al.* reported the copper-catalyzed asymmetric conjugate addition of organozinc reagent to α' -oxyenones in which the TES protecting group at the hydroxy moiety is necessary. Furthermore, the creation of all-carbon quaternary stereocenter using α' -oxyenones is undeveloped.¹ We will present the formation of all-carbon quaternary stereocenter via multinuclear copper-catalyzed asymmetric conjugate addition of organoaluminum reagent to β -disubstituted α' -hydroxyenones.

Keywords : α' -hydroxyenones; Multinuclear Catalyst; All-Carbon Quaternary Center

分子内酸素官能基は触媒との積極的な相互作用と基質の活性化を同時に実現し、反応速度および立体選択性を向上させることが知られている。カルボニル基の分子内活性化を目的とした α -ヒドロキシケトン は酸化的 C-C 結合開裂によりカルボン酸やエステル、アルデヒドへと変換可能であることから生成物汎用性の拡大が見込める。過去の報告において α' -オキシエノンに対する銅触媒を用いた有機亜鉛試薬の不斉共役付加反応には TES 保護基が必要であり水酸基のまま用いた例はない。また、これまでに α' -オキシエノン誘導体を用いる不斉四級炭素の構築は達成されていない。¹

そこで本研究では独自に開発した多核金属錯体を用いた β 二置換 α' -ヒドロキシエノンに対する有機アルミニウム試薬の共役付加反応による不斉四級炭素の構築を報告する。(E)体の α' -オキシエノンを用いることで本反応は円滑に進行し高立体選択的に目的物を与えた。



(1) C. Palomo *et al.* *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8768-8771.

金触媒による 1,6-エンインの付加環化を用いた連続不斉 4 級中心の構築

(科学大物質理工) ○西永 宗司・伊藤 繁和

Construction of Contiguous Chiral Quaternary Centers Using Gold-Catalyzed Cycloaddition of 1,6-Enynes (School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo) ○Soshi Nishinaga, Shigekazu Ito

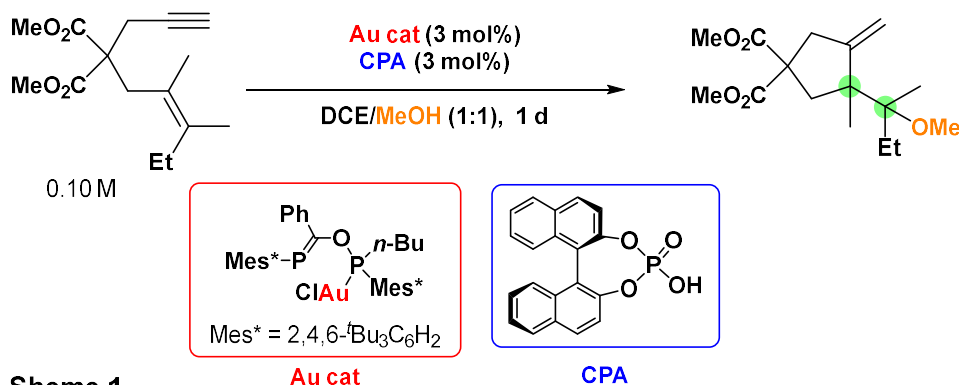
The authors reported that alcohol cycloaddition reactions of 1,6-enyne substrates with tetrasubstituted alkene moieties in the presence of Au cat, a gold chloride complex containing a unique phosphorus ligand with a P=C structure, and CPA, a chiral phosphate, yielded alcohol cycloaddition products with a quaternary chiral center in high yield and high enantioselectivity.¹⁾ A unique interaction between Au cat and CPA produces this catalytic activity.

Based on the abovementioned findings, in this study, we designed the tetrasubstituted alkene moiety of the 1,6-enyne substrate to develop a process that gives a product with a contiguous quaternary chiral center. In the reaction shown in Scheme 1, the alcohol cycloaddition of 1,6-enyne with two methyl groups and an ethyl group creates an all-carbon asymmetric quaternary center in the five-membered ring, and a new quaternary chiral carbon is built up next to the quaternary center. The actual methanol cycloaddition in the presence of Au cat and CPA gave the expected products almost quantitatively and with high enantioselectivity.

Keywords : Asymmetric Catalysis; Gold; Cyclization, Chiral Quaternary Centers

演者らは昨年の春季年会において、P=C 構造をもつ特徴的なリン配位子を導入した塩化金錯体 **Au cat** とキラルリン酸 **CPA** の共存下で、4 置換アルケン部位を導入した 1,6-エンイン基質のアルコール付加環化反応を検討し、4 級不斉中心をもったアルコール付加環化生成物が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られることを報告した¹⁾。この触媒活性は **Au cat** と **CPA** の間に特徴的な相互作用によって発現している。

これを踏まえて、本研究では 1,6-エンイン基質の 4 置換アルケン部位をデザインすることで、連続した 4 級不斉中心をもつ生成物を与えるプロセスを開発することとした。Scheme 1 に示した反応では、2 つのメチル基とエチル基をもつ 1,6-エンインのアルコール付加環化で五員環内に全炭素不斉 4 級中心が形成され、その隣に新たな 4 級不斉炭素が構築される。**Au cat** と **CPA** の共存下でメタノール付加環化反応を実際に行うと、ほぼ定量的に期待した生成物がジアステレオ選択的に得られ、また高いエナンチオ選択性も確認された。



1) 西永宗司、石原啓介、伊藤繁和、日本化学会第 104 春季年会 (E1111-1vn-04)

金触媒による(ジフルオロメチレン)シクロプロパンを用いたフルオロナフタレンの構築法

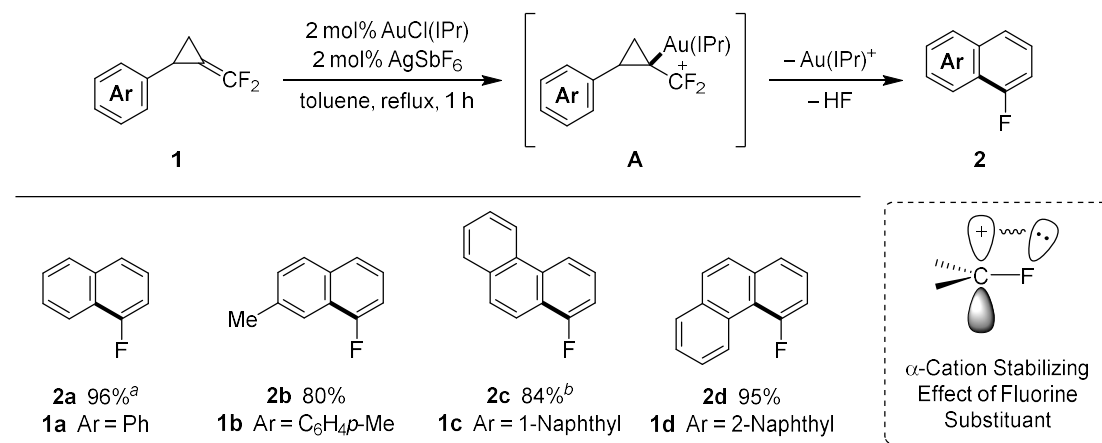
(筑波大数理¹・相模中研²) ○江渡 玲央¹・宮崎 大輔¹・市川 淳士²・湊辺 耕平¹
 Gold-Catalyzed Construction of Fluoronaphthalene Frameworks Using (Difluoromethylene)cyclopropanes (¹University of Tsukuba, ²Sagami Chemical Research Institute) ○Leo Eto,¹ Daisuke Miyazaki,¹ Junji Ichikawa,² Kohei Fuchibe¹

Fluoronaphthalenes were synthesized from (difluoromethylene)cyclopropanes, readily prepared from allenes, by gold-catalyzed regioselective cyclization. Fluorine-stabilized CF₂ cations were formed, and their intramolecular Friedel–Crafts cyclization followed by ring-opening of the cyclopropane ring afforded the products.

Keywords : Carbocation; Fluorine; Gold catalysts; Methylenecyclopropanes; Naphthalenes

位置選択的にフッ素置換基を導入した多環式芳香族炭化水素(F-PAH)は、元の PAH ともフッ素多置換 PAH とも異なる有望な有機電子材料となる。一方、アレンから得られる(ジフルオロメチレン)シクロプロパンは、三員環に由来する歪みを有する高反応性ジフルオロアルケンである。我々は、(ジフルオロメチレン)シクロプロパンを四炭素供与体として用いる新たな F-PAH 構築法を開発した。

(ジフルオロメチレン)シクロプロパン **1** に対して、反応系内で調製したカチオン性金(I)触媒 Au(IPr)⁺SbF₆[−]を作用させ、トルエン中で1時間加熱還流した。これにより位置選択的な環化が進行し、フルオロナフタレン **2a, b** またはフェナントレン **2c, d** を得た。本反応では、まず(ジフルオロメチレン)シクロプロパン **1** とカチオン性金(I)触媒から、フッ素置換基により安定化された CF₂ カチオン **A** が生じる¹⁾。次に **A** の分子内 Friedel–Crafts 環化と、続くシクロプロパン環の開環および脱フッ化水素を経て、フルオロナフタレン骨格を構築している。



Isolated yield. IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene.
 a: ¹⁹F NMR (Tol₂C(CF₃)₂). b: ClCH₂CH₂Cl was used instead of toluene.

1) Fuchibe, K.; Abe, M.; Sasaki, M.; Ichikawa, J. *J. Fluorine Chem.* **2020**, 232, 109452.

Ag(I)触媒による酸フッ化物の C-F 結合のアルキンへの付加反応： 脂肪族基質への適用と反応機構研究

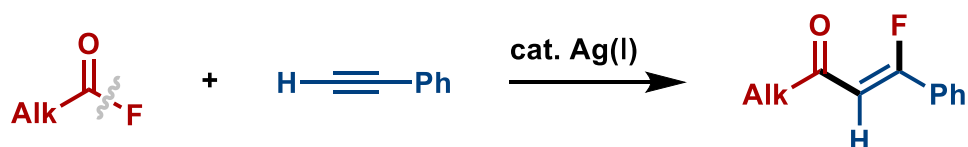
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○延命 友哉¹・鳶巢 守^{1,2}

Silver(I)-Catalyzed Intermolecular Addition of a C-F Bond in Acyl Fluorides across Alkynes: Applications to Aliphatic Substrates and Mechanistic Studies (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Tomoya Emmei,¹ Tobisu Mamoru^{1,2}

Given the widespread utility of organofluorine compounds in various fields, the development of new catalytic reactions introducing a fluorine atom into organic compounds is important. Among them, the insertion of unsaturated bonds into C-F bonds is appealing because it could convert existing organofluorine compounds into elaborate derivatives with a 100% atom economy. However, this reaction poses a considerable challenge, as it requires a catalyst capable of both cleaving and forming a C-F bond, which results in limited examples reported to date.¹⁾ Last year, we reported on the intermolecular carbofluorination reaction, in which alkynes insert into the C-F bonds of acyl fluorides using an Ag(I) catalyst. We report herein that aliphatic acyl fluorides, which were previously unreactive in intermolecular carbofluorination reactions, are now applicable. In addition, mechanistic studies revealed that the nature of the counter anion of the Ag(I) catalyst plays a pivotal role.

Keywords : *Silver(I); Carbofluorination; Organic Fluorine Compounds; Acyl Fluorides; C-F Bond Cleavage*

炭素-フッ素結合への不飽和化合物の挿入反応が達成できれば、既存の有機フッ素化合物を複雑な誘導体へと原子効率 100%で変換する有用な手法となる。しかし、C-F 結合の切断と形成を一つの触媒サイクルの中で必要とする困難な反応であるため、報告例は少ない¹⁾。昨年われわれは、Ag(I)触媒を用いることで、酸フッ化物の C-F 結合へアルキンを挿入する分子間カルボフルオロ化反応が進行することを報告した。今回われわれは、これまでの分子間カルボフルオロ化反応では不活性であった脂肪族の酸フッ化物が本反応に適用可能であることを明らかにした。また反応機構において銀触媒のカウンターアニオンの効果が重要であることがわかった。



1) Reviews: (a) Garg, A.; Haswell, A.; Hopkinson, M. N. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304229; (b) Deng, D.-S.; Tang, S.-Q.; Yuan, Y.-T.; Xie, D.-X.; Zhu, Z.-Y.; Huang, Y.-M.; Liu, Y.-L. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, *35*, 109417. Reports from our group: (c) Fujimoto, H.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17323; (d) Fujimoto, H.; Yamamura, S.; Takenaka, N.; Tobisu, M. *Synthesis* **2023**, *55*, 899. (e) Yoshida, T.; Ohta, M.; Emmei, T.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303657.

銅(II)触媒を用いたフッ化ベンジル C-F 結合のアルキンへの付加反応

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○榎本貴行¹・鳶巣 守^{1,2}

Copper(II)-Catalyzed Addition of a C-F Bond in Benzyl Fluorides across Alkynes

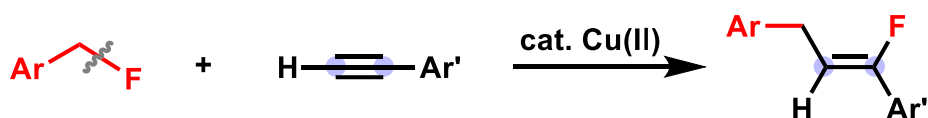
(¹ Graduate School of Engineering, Osaka University ²ICS-OTRI, Osaka University

) ○Takayuki Enomoto,¹ Mamoru Tobisu^{1,2}

Organofluorine compounds are integral to pharmaceuticals, agrochemicals, and advanced materials owing to their unique properties. Therefore, method development for these compounds has been the subject of intense studies. The addition reaction of a C-F bond of simple organofluorine compounds across alkenes or alkynes represents a powerful method that enables the synthesis of complex organofluorine compounds with a 100% atom efficiency. However, achieving such transformations requires a catalyst that can mediate both cleavage and formation of a C-F bond, which poses a daunting challenge in this field.¹ Herein, we report on intermolecular carbofluorination of alkynes using benzyl fluorides via C-F bond cleavage, which is catalyzed by a copper(II) salt.

Keywords : Copper Catalyst; C-F Bond Cleavage; Fluorination; Alkyne; Benzyl Fluoride;

有機フッ素化合物はフッ素特有の性質を示すため、医農薬品化学・材料化学など様々な分野で広く用いられている。そのため有機化合物にフッ素を導入する方法は重要な研究課題である。なかでも、単純な有機フッ素化合物の C-F 結合を切断しアルケンやアルキンへ付加する反応は、原子効率 100%で複雑な有機フッ素化合物の合成を可能とする強力な手法となる。しかし、そのような反応を達成するには C-F 結合の切断と形成の両方を担うことのできる触媒が必要であり、達成例は限定的である¹⁾。本研究では、Cu(II)触媒によって、フッ化ベンジル C-F 結合へのアルキンの挿入をともなう新規分子間カルボフルオロ化反応を達成した。



- 1) Reviews: (a) Grag, A.; Haswell, A.; Hopkinson, M, N. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202304229. (b) Deng, D.-S.; Tang, S.-Q.; Yuan, Y.-T.; Xie, D.-X.; Zhu, Z.-Y.; Huang, Y.-M.; Liu, Y.-L. *Chin Chem Lett.* **2024**, 35, 109417. Related works from our group: (c) Fujimoto, H.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17323. (d) Fujimoto, H.; Yamamura, S.; Takenaka, N.; Tobisu, M. *Synthesis* **2023**, 55, 899. (e) Yoshida, T.; Ohta, M.; Emmei, T.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202303657.

求電子的エーテル化を鍵とするスチレンの銅触媒ボリルアルコキシ化反応

(阪大院工) ○藤原 杏輔・中村 彰吾・平野 康次

Copper-Catalyzed Borylalkoxylation of Styrenes Based on Electrophilic Etherification
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Kyosuke Fujiwara, Shogo Nakamura, Koji Hirano

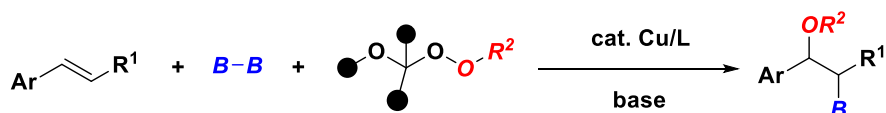
An ether is one of basic and important oxygen-containing functional groups in organic molecules and ubiquitously found in both fine and bulk chemicals. In addition to the conventional nucleophilic etherification using oxygen nucleophile, an umpolung-enabled electrophilic etherification using oxygen electrophiles is theoretically possible in ether synthesis. However, traditional electrophilic ether synthesis methods suffer from the low functional group compatibility and are restricted in the structural diversity of products. Thus, there still remains a large demand for further development of electrophilic etherification.

Our laboratory has recently reported several novel carbon-nitrogen bond formation reactions focusing on the concept of nitrogen umpolung as the key to electrophilic amination. In this study, we aim to extend the chemistry of electrophilic amination to electrophilic etherification by designing peroxides based on acetals as new electrophilic alkoxylation reagents. As a result, we have developed the copper-catalyzed borylalkoxylation of styrenes with diborons and peroxides. The details of the substrate scope and derivatization of the product will be presented.

Keywords : Copper catalysts; Electrophilic etherification; Styrenes; Borylalkoxylation; Peroxides

エーテルは最も基本的な含酸素化合物の一つであり、合成化学や生化学において重要な役割を果たしている。エーテル合成において、酸素を求核的に用いる従来の求核的エーテル化反応に加え、極性転換の概念に基づく、求電子的エーテル化もまた可能である。しかし、従来の求電子的エーテル化では、官能基許容性に課題があり、得られる生成物の構造多様性が乏しいものである。したがって求電子的エーテル化反応はさらなる発展の余地がある。^{1), 2)}

当研究室ではこれまで、窒素の極性転換の概念に着目した求電子的アミノ化を鍵とする新規炭素-窒素結合形成反応をいくつか報告している。³⁾ 本研究では求電子的アミノ化の化学を求電子的エーテル化へと拡張することを目指し、新たな求電子的酸素化試薬として、アセタールを基盤とする過酸化物をデザインした。これとジボランを用いることで、銅触媒存在下、スチレンのボリルアルコキシ化反応が進行することを見出した。基質適用範囲の詳細ならびに誘導化について報告する。



- 1) E. Orentas et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 9157.
- 2) N. Chiba et al., *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 1869.
- 3) K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 198.

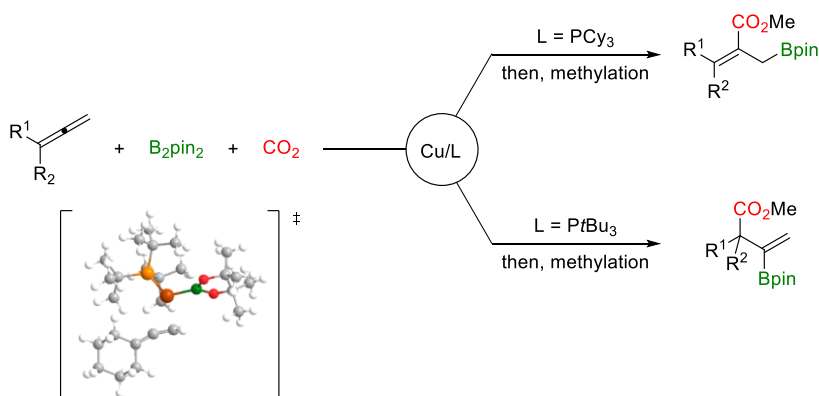
銅触媒による 1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応における反応機構の理論解析

(京大院工¹・北大触媒研²) ○山極 剛¹・仙波 一彦¹・長谷川 淳也²・藤原 哲晶¹
 Theoretical Study of Regiodivergent Boracarboxylation of 1,2-Dienes by Copper Catalysis
 (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Go Yamagiwa,¹ Kazuhiko Semba,¹ Jun-ya Hasegawa,² Tetsuaki Fujihara¹

Boracarboxylation of unsaturated hydrocarbons is a useful method for introducing boryl and carboxyl groups onto C–C multiple bonds in one step with carbon dioxide. To date, Cu-catalyzed boracarboxylations of alkynes¹, styrene derivatives², and 1,3-dienes³ have been reported. We have achieved the regiodivergent boracarboxylation of 1,2-dienes by a choice of suitable phosphine ligands on boryl copper.⁴ In this study, we clarified that steric repulsion between the ligand and 1,2-diene was the main factor for controlling the regioselectivity by DFT calculation.

Keywords : DFT Calculation; Regiodivergent; Carbon Dioxide; Borylation; 1,2-Diene

ボラカルボキシ化反応は炭素–炭素多重結合にホウ素官能基と、二酸化炭素由来のカルボキシ基を一段階で導入できる優れた反応である。これまでに、銅触媒によるアルキン¹⁾、スチレン誘導体²⁾、および 1,3-ジエン³⁾のボラカルボキシ化反応が報告されている。我々は最近、1,2-ジエンのボラカルボキシ化反応において、適切なリン配位子によって生成物の位置選択性を制御できることを見出した⁴⁾。本研究では、ボリル銅の 1,2-ジエンへの付加段階について DFT 計算による反応経路探索を実施し、ボリル銅上の配位子と 1,2-ジエンとの立体反発が位置選択性を決定する要因であることを明らかにした。



- 1) Zhang, L.; Cheng, J.; Carry, B.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14314–14317.
- 2) Knowlton, S. W.; Popp, B. V. *Organometallics* **2022**, *41*, 1883–1891.
- 3) Yao, H.; Ji, W.; Feng, Y.; Qian, C.; Yue, C.; Wang, Y.; Huang, S.; Wang, M.-Y.; Ma, X. *Chin. Chem. Let.* **2024**, doi: 10.1016/j.ccl.2024.110076.
- 4) Yamagiwa, G.; Kiyohara, K.; Fujihara, T. The 103th CSJ Annual Meeting, K406-4am-05, **2023**.

銅触媒を用いたケトンのヒドロシリル化反応における周辺部がかさ高いホスファイトの配位子効果

(京大院工) ○佐藤 吹・仙波 一彦・藤原 哲晶

Ligand Effect of Periphery-Arranged Bulky Phosphites on Cu-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ibuki Satoh, Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara

Ligands play important roles for determining the reaction efficiency and selectivity in homogeneous transition-metal-catalyzed reactions. Ligand structures have been mainly modified and optimized around the metal center. In contrast, we have designed periphery-functionalized ligands to enhance catalytic efficiency. In the Cu-catalyzed hydrosilylation, it is well-known that aggregation of copper species significantly reduces the reaction efficiency.^{1,2)} This has led to efforts to improve the reaction efficiency by introducing bulky substituents at distal positions.^{3,4)}

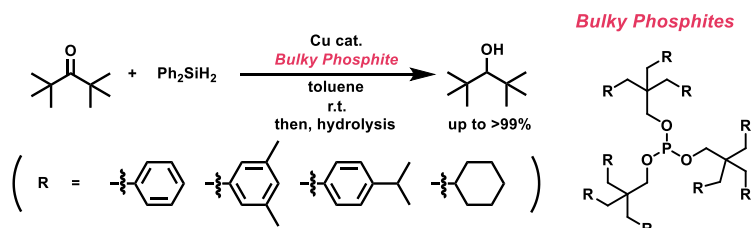
In this study, we synthesized periphery-arranged bulky phosphites and found them to be highly effective in Cu-catalyzed hydrosilylation of ketones.

Keywords : Ligand Effect; Phosphite; Hydrosilylation; Copper; Keonte

均一系遷移金属錯体触媒反応において重要な配位子の開発は、その多くが反応中心である金属近傍を修飾し、最適化する設計で進められてきた。一方、我々は配位子周辺部にかさ高い置換基を導入することで、遷移金属錯体触媒の機能向上を目指す研究を進めている。

銅触媒を用いたヒドロシリル化反応では、活性種である銅化学種の凝集により反応効率が大幅に低下することが知られている^{1,2)}。そこで、遠隔位にかさ高い置換基を導入した配位子により、反応効率を向上させる試みがされてきた^{3,4)}。

本研究では、周辺部がかさ高い新たなホスファイトを合成し、本ホスファイトを銅触媒によるケトンのヒドロシリル化反応の配位子として応用したところ、反応が高効率で進行することを見出した。



1) Costa, G.; Reisenhofer, E.; Stefani, L. *Inorr. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 2581–2584.

2) Churchill, M. R.; Kalra, K.; *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1065–1074.

3) Fujihara, T.; Semba, K.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1472–1476.

4) Carroll, T. G.; Ryan, D. E.; Erickson, J. D.; Billock, R. M.; Tran, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 30, 13865–13873.

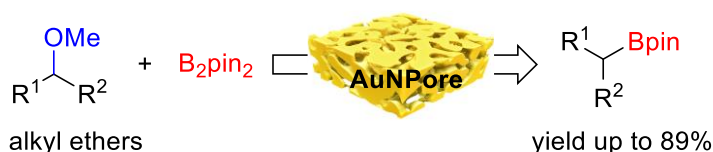
Borylation of Dialkyl Ethers via Cleavage of Inert Etheric C–O Bonds Enabled by Unsupported Nanoporous Gold Catalyst

(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Yuhui Zhao, Charlie Lacroix, Takuma Sato, Masahiro Terada, Tienan Jin

Keywords: Nanoporous Gold, Etheric C–O Bond Cleavage, Borylation, Heterogeneous Catalysis, Alkylborane Compound

Alkylboron compounds are valuable intermediates with flexible reactivity in organic synthesis, enabling diverse transformations to access useful bioactive molecules and functional organic materials. Among the reported synthetic strategies,¹ substitution borylation via cleavage of the activated C–O bond of the protected alcohols has emerged as a new strategy for the selective synthesis of these alkylboron compounds compared to the classical addition borylation of the C=C bond. However, successful examples of substitution borylation of ethers with inert C–O bonds are rare due to their large bond dissociation energies, despite the abundance of ether feedstocks in nature and petrochemicals. On the other hand, recent studies in our group have shown that nanoporous gold (AuNPore), free of metal oxide supports, is able to cleave the B–B bond of bis(pinacolato)diboron (B_2pin_2), enabling the diboration of alkynes and methylenecyclopropanes.² Herein, we demonstrate that AuNPore show remarkable heterogeneous catalytic activity in the selective substitution borylation of unactivated etheric C–O bonds with B_2pin_2 .

Borylation of (3-methoxybutyl)benzene with B_2pin_2 in the presence of AuNPore (10 mol%) at 100 °C in toluene for 6 h afforded the corresponding alkylboron product in 80% yield. This selective borylation showed broad substrate scope, accommodating acyclic and cyclic ethers as well as acetals to produce various alkylboronic esters and diesters. The mechanism of this heterogeneous catalytic substitution borylation will be discussed based on experimental results and DFT calculations. Additionally, the heterogeneous nature of AuNPore allows for facile recovery and reuse, maintaining catalytic activity over multiple cycles.



1. M. Wang, Z. Shi, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348.

2. a) Q. Chen, J. Zhao, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Jin, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5766. b) Q. Chen, X. Zhang, S. Su, Z. Xu, N. Li, Y. Li, H. Zhou, M. Bao, Y. Yamamoto, T. Jin, *ACS Catal.* **2018**, *7*, 5901.

金触媒を用いたスルフィニアミジンの連続的な S-N 結合開裂を伴う 環化—転位反応

(東北大院理¹、東北大高教機構²) ○齋藤祐志郎¹・久保田圭亮¹・寺田眞浩¹・中村達^{1,2}

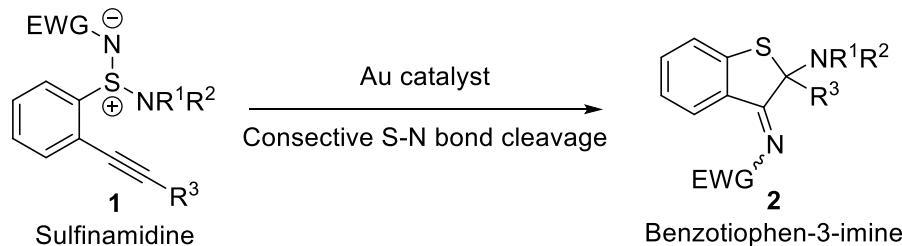
Au-Catalyzed cyclization-rearrangement reaction of sulfinamidines via consecutive S-N bond cleavage (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*, ²*Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University*)

○Yushiro Saito, Keiryo Kubota, Masahiro Terada, Itaru Nakamura

Previously, we reported that π -Lewis acidic metal-catalyzed cyclization-rearrangement reactions of alkynes, which have a sulfinyl imine and sulfinate ester as nucleophilic functional groups, proceeded via formation of α -oxo metal carbenes through S-O bond cleavage followed by carbene insertion into σ bonds^{1, 2}. In this presentation, we report that the gold-catalyzed cyclization-rearrangement reaction of *ortho*-alkynylbenzenesulfinamidines **1** produced benzothiophen-3-imines **2** via consecutive cleavage of S-N bonds through α -imino gold carbene intermediate.

Keywords : Au catalyst; alkyne; sulfinamidine; sulfur-containing heterocycle; rearrangement reaction

分子内に求核性官能基を有するアルキンの π ルイス酸金属触媒を用いた触媒的環化—転位反応は多置換ヘテロ環を一段階で構築できる有用な反応である。これまでに当研究室は求核性官能基としてスルフィニルイミンやスルフィン酸エステルを有するアルキンが S-O 結合の切断による α オキソ金属カルベンの形成と求核性官能基由来の σ 結合へのカルベン挿入を経て多置換ヘテロ環へと変換される触媒的環化—転位反応を報告した^{1, 2}。今回、我々はスルフィニアミジンに求核性官能基として用いることで、 α イミノカルベンを経てイミン部位を有する多置換ヘテロ環が構築できると考えた。検討の結果、オルト位にアルキニル基を有するスルフィニアミジン **1** に対し金触媒を作用させることで連続的な S-N 結合の連続的開裂を経てベンゾチオフェン-3-イミン **2** が合成できることを明らかにした。



参考文献

- 1) H. Tashiro, M. Terada, I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 12248.
- 2) K. Kubota, M. Terada, I. Nakamura, 日本化学会第 104 春季年会, E1112-3am-04

銀触媒を用いた環化－転位反応によるニトロインドールの合成

(東北大院理¹, 東北大高教機構²) ○松岡 修斗¹, 寺田 眞浩¹, 中村 達²

Synthesis of nitroindoles by silver-catalyzed consecutive cyclization-rearrangement

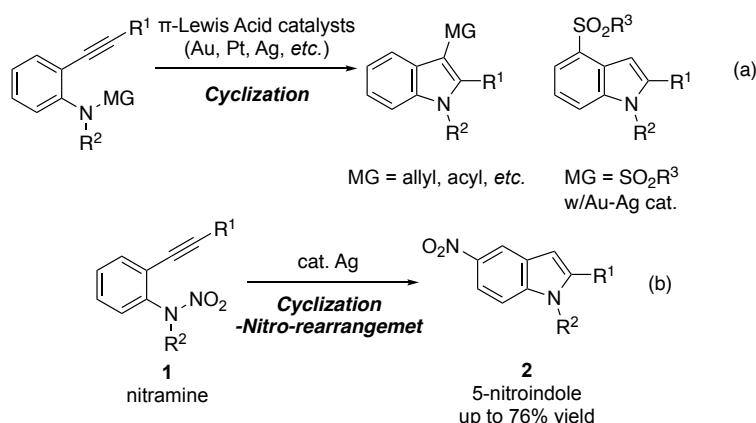
(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Institute for excellence in higher education, Tohoku University) ○Shuto Matsuoka¹, Masahiro Terada¹, Itaru Nakamura²

Recently, it has been reported that the reactions of ortho-alkynylanilines which have a migrating group such as allyl, acyl, and sulfonyl in the presence of π -Lewis acidic metal catalysts yield indoles which have the migrating group at the 3 position, via cyclization followed by the rearrangement¹⁾ (**Scheme 1a**). In addition, our research group has recently discovered that 4-sulfonylindoles can be selectively synthesized when substrates with sulfonyl groups at the nitrogen atom are subjected to a cooperative gold-silver catalytic system²⁾. Based on this background, we investigated the reaction of substrate **1**, which has a nitro group as an electrophilic substituent. As a result, we found that the treatment of **1** with a silver catalyst selectively and efficiently produces 5-nitroindole **2** (**Scheme 1b**).

Keywords : Rearrangement reaction, Indole, Cyclization

近年、窒素原子にアリルやアシル、スルホニルなどの求電子性転位基 (MG) を有するオルトアルキニルアニリンに対し、 π -ルイス酸性金属触媒を作用させることで環化－転位反応を経由して 3 位に転位基が導入されたインドールを合成する手法が開発されている¹⁾ (**Scheme 1a**)。さらに最近、当研究室では窒素原子上にスルホニル基を有する基質に対して金・銀協働触媒系を作用させると 4-スルホニルインドールが選択的に合成されることを見出している²⁾。このような背景のもと、我々は新たな求電子性転位基としてニトロ基が導入された基質 **1** の反応を検討した結果、銀触媒を作用させた場合に、5-ニトロインドール **2** が選択的かつ効率的に得られることを見出した(**Scheme 1b**)。

Scheme 1



- 1) Fürstner, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785.; Yamamoto, Y. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10546.; Nakamura, I. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2284.
- 2) Jia Chunbo、中村 達、寺田 眞浩 日本化学会年会第 104 回春季年会 E1112-2vn-01

キラル NHC 銅触媒を用いた不斉[1,3]-アルコキシ転位-Diels-Alder 反応の開発

(¹ 東北大院理・² 東北大高教) ○小島 愛結¹・増川 和樹¹・佐藤 太久真¹・寺田 眞浩¹・中村 達^{1,2}

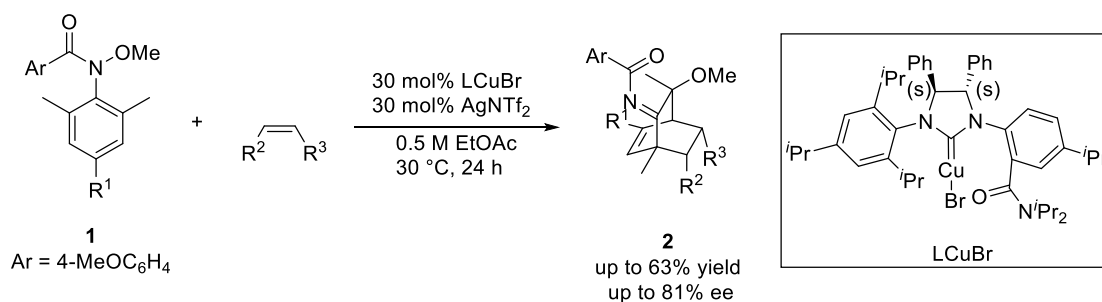
Development of catalytic asymmetric [1,3]-alkoxy rearrangement-Diels-Alder reactions by chiral NHC-Cu complex (¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University) ○ Amu Kojima¹・Kazuki Masukawa¹・Takuma Sato¹・Masahiro Terada¹・Itaru Nakamura^{1,2}

Keywords : Copper catalyst, aniline, rearrangement, N-O bond, Diels-Alder reaction

Chiral *ortho*-quinol derivatives are key intermediates for the synthesis of quinol-based three-dimensional compounds. We previously reported that the [1,3]-alkoxy rearrangement reaction of *N*-alkoxyanilines in the presence of chiral NHC-Cu catalyst afforded *ortho*-quinol imines with good level of enantioselectivities. In this presentation, we report that the cascade reaction with dienophile yielded the three-dimensional compounds in good yields with excellent enantio-, diastereo-, and regioselectivities.

Keywords : Copper catalyst, rearrangement, chiral NHC ligand, Diels-Alder reaction

キラルオルトキノール誘導体は、複雑な構造を有する生理活性物質や天然物の合成に汎用される重要な中間体である。我々は、カチオン性キラル NHC 銅触媒存在下、オルト位に電子供与基が導入された *N*-アルコキシアニリンの[1,3]-アルコキシ転位反応により、オルトキノールイミンが良好なエナンチオ選択性で得られることを報告している^[1]。今回我々は、アミド基を有するキラル NHC 配位子を用いて、Diels-Alder 反応とのカスケード反応へと展開することで、三次元分子 2 をエナンチオ選択的かつ良好な収率で合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. [1,3]-alkoxy rearrangement-Diels-Alder cascade reaction

[1] 増川 和樹、寺田 眞浩、中村 達 日本化学会年会第 103 回春季年会 K406-4am-14