

Academic Program [Oral A] | 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds- : Oral A

📅 Fri. Mar 20, 2026 1:00 PM - 3:30 PM JST | Fri. Mar 20, 2026 4:00 AM - 6:30 AM UTC | 🏢 E1112 (1112, Bldg. 11 [1F])

[E1112-4pm] Oral A

Chair: Naoki Oku, Takumi Tsushima

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-01] Synthesis of Silicon-containing Cyclic Compounds by Silylative Cyclization of Arynes

○Shoya Moriyama¹, Masaaki Nakamoto¹, Takumi Tsushima¹, Hiroto Yoshida¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-02] SET Activation of Esters by Cooperation of Photocatalyst and Silicon Lewis Acid

○Ryota Takahashi¹, Yoshihiro Nishimoto¹, Makoto Yasuda¹ (1. The University of Osaka)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-03] Synthesis of Functional Disilane and Trisilane Compounds via Si–Si Bond Formation Reaction and Investigation of Their Optical Properties

○Ryohei Nakayama¹, Natsumi Hammyo², Hajime Ito^{3,4} (1. School of Engineering, Hokkaido University, 2. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, 3. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, 4. WPI-ICReDD)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-04] C(sp³)–H Bond Alkylation by Zirconium Photocatalysis

○Akane Tomita¹, Naoki Oku¹, Tomoya Miura¹ (1. Okayama University)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-05] Regio- and Diastereoselective Aldol Reaction Using Cyclic Germyl Dienolates from Allenolates with Ge(II) Salts

○Taishi Nojima¹, Akihito Konishi¹, Makoto Yasuda¹ (1. Graduate School of Engineering, The University of Osaka)

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[E1112-4pm-06] Stannylation of Aryl Chlorides with Stannylpotassium Reagents

○Yuto Aoki¹, Ryoka Hirata¹, Mao Maeda¹, Masaaki Nakamoto¹, Takumi Tsushima¹, Hiroto Yoshida¹ (1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-07] Niobium-catalyzed synthesis of amidines from nitriles and amines

○Motonari Obinata¹, Hato Wataru², Isomura Yuto², Uchida Akito², Yasushi Obora¹ (1. Department of Chemistry and Materials Engineering Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, 2. Daikin Finetech, LTD.)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-08] Constructions of Methylenecyclobutane Frameworks Using Sn(II) Salt as a Redox Catalyst

Taishi Nojima¹, ○Yuto Miura¹, Akihito Konishi¹, Makoto Yasuda¹ (1. Graduate School of Engineering, The University of Osaka)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-09] Mechanochemical Birch Reductive Silylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

○Shota Mikawa¹, Yoshifumi Toyama¹, Hideto Ito¹ (1. The Univ. of Nagoya)

◆ Japanese

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

[E1112-4pm-10] Exploring the Mechanochemical Generation of Tertiary Alkyl-Metal Nucleophiles

○Junichi Sugimoto¹, Yamato Fukuzawa¹, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2. Institute for Chemical Reaction Design and Discovery)

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

Break

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[E1112-4pm-11] Reductive Transformation of Thiophenes by Electron Injection

○Keigo Miki¹, Takashi Kurogi¹, Hideki Yorimitsu¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[E1112-4pm-12] Cleavage of ethers via mixed metal reductants under mechanochemical conditions

○Genki Naito¹, Keisuke Kondo¹, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2} (1. Hokkaido University Graduate School of Engineering, 2. Hokkaido University Institute for Chemical Reaction Design and Discovery)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[E1112-4pm-13] Stereocontrolled Reductive Difunctionalization of Alkynes by Heavy Alkali Metal Reductants

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

アラインを用いたシリル化環化反応によるケイ素含有環状化合物合成

(広島大院先進理工) ○森山 勝矢・中本 真晃・対馬 拓海・吉田 拡人
 Synthesis of Silicon-containing Cyclic Compounds by Silylative Cyclization of Arynes
 (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Shoya Moriyama, Masaaki Nakamoto, Takumi Tsushima, Hiroto Yoshida

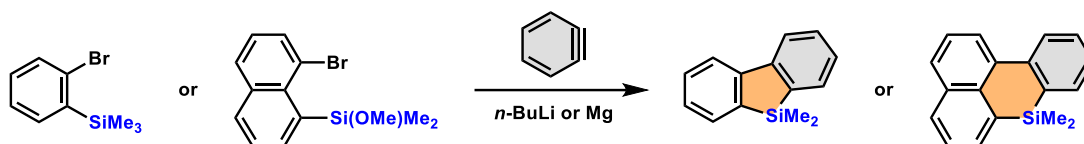
Silicon-containing cyclic compounds such as dibenzosiloles and silabenzene derivatives are useful as synthetic intermediates and functional molecules; developing new methods for synthesizing them has been an important subject. Dibenzosiloles are typically synthesized by capture of dianionic species generated from 2,2'-dibromobiaryls with dichlorosilanes; however, due to the difficulty in obtaining unsymmetrical 2,2'-dibromobiaryls, the synthesis of unsymmetrical dibenzosiloles via this route often becomes laborious. On the other hand, dibenzosiloles can also be synthesized by transition metal-catalyzed intramolecular cyclizations.

Herein, a novel silylative cyclization with arynes is demonstrated to occur under transition metal catalyst-free conditions, wherein an organolithium compound or magnesium metal is just utilized, allowing easy access to diverse silicon-containing cyclic compounds.

Keywords : Aryne; Cyclization; Silicon-containing cyclic compound; Silylation

ジベンゾシロールやシラベンゼン誘導体などのケイ素含有不飽和環状化合物は、合成中間体¹⁾や機能性分子²⁾として有用であり、その新しい合成法の開発は重要である。ジベンゾシロールの代表的合成法は、2,2'-ジブロモビアールから生じたジアニオン種をジクロロシランで捕捉するもの³⁾であるが、非対称ジブロモビアールの入手困難性ゆえ、本手法による非対称ジベンゾシロール合成は一般に難しい。また、遷移金属触媒を用いた分子内環化によるジベンゾシロール合成も報告されている⁴⁾。

今回我々は、遷移金属触媒を必要としないアラインの新奇シリル化環化反応の開発に成功した。本反応は、有機リチウムや金属マグネシウムなどのシンプルな反応剤のみで進行し、多様なケイ素含有環状化合物を簡便に合成できる。



- 1) K. Ozaki, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Org. Lett.* **2017**, 19, 1930.
- 2) Y. Koide, Y. Urano, K. Hanaoka, T. Terai, T. Nagano, *ACS Chem. Biol.* **2011**, 6, 600.
- 3) L. Britt, Y. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 26526.
- 4) T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14324.

光触媒とケイ素ルイス酸の協働によるエステルの還元的変換反応

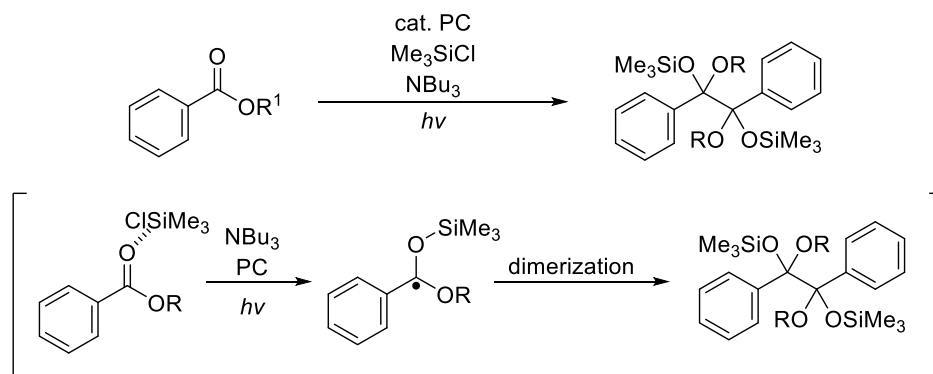
(阪大院工) ○高橋 亮太¹・西本 能弘¹・安田 誠¹

Reductive Transformation of Esters by Cooperation of Photocatalyst and Silicon Lewis Acid
(¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka) ○Ryota Takahashi,¹ Yoshihiro Nishimoto,¹ Makoto Yasuda,¹

Activation of esters by single-electron reduction has attracted considerable attention in organic chemistry. Photoredox catalysis has emerged as a powerful tool for reductive transformations of carbonyl compounds under mild conditions. Recently, photoredox-catalyzed reductions of esters to alcohols or aldehydes have been reported.^{1,2} However, C–C bond formation to afford ketone derivatives via single-electron reduction of esters remains challenging. Herein, we report the single-electron-transfer (SET) activation of aromatic esters through the cooperative action of a photocatalyst and a silicon Lewis acid. Coordination of the ester to Me₃SiCl lowers the LUMO energy of the ester, thereby facilitating single-electron reduction to generate an acetal radical. This radical species undergoes dimerization to afford a protected diketone.

Keywords : ester, silicon Lewis acid, reductive transformation

一電子還元によるエステルの活性化は、有機化学において注目を集めている。光酸化還元触媒は温和な条件下でカルボニル化合物の一電子還元を行うことができるために、有用な手法として確立されてきた。最近では光触媒を用いたエステルからアルコールまたはアルデヒドへの還元反応が報告されている^{1,2}。しかし、エステルの一電子還元後に C–C 結合の形成を伴うケトン誘導体の合成反応は未だに困難な課題である。本研究では、光触媒とケイ素ルイス酸の協働による芳香族エステルの一電子活性化を見出した。Me₃SiCl がエステルに配位することで、エステルの LUMO が低下し、一電子還元が促進される。生じたアセタールラジカル種は二量化を起こし、保護されたジケトンを与える。



1) S. Okumura and Y. Uozumi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16990.

2) K. Liang and C. Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202420084.

ケイ素-ケイ素結合形成反応による機能性ジシランおよびトリシランの合成と光物性調査

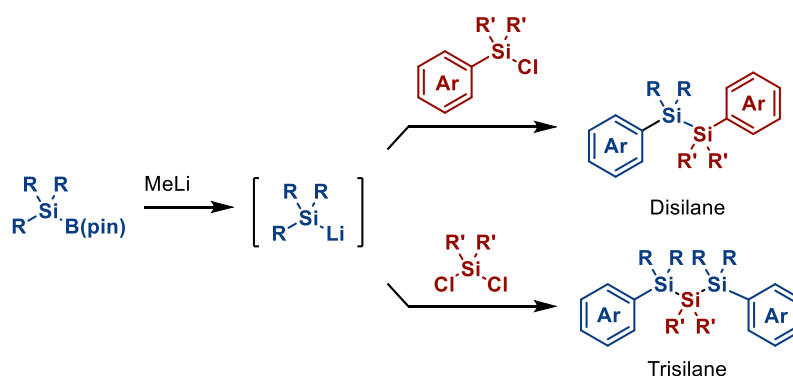
(北大工¹・北大院総化²・北大院工³・北大 WPI-ICReDD⁴) ○中山 遼平¹・半妙 夏海²・伊藤 肇^{3,4}

Synthesis of Functional Disilane and Trisilane Compounds via Si-Si Bond Formation Reaction and Investigation of Their Optical Properties (¹*School of Engineering, Hokkaido University*, ²*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, ³*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, ⁴*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Ryohei Nakayama,¹ Natsumi Hammyo,² Hajime Ito^{3,4}

Oligosilanes with aryl substituents exhibit σ -conjugation through the Si chain and σ - π conjugation between the aryl group and the Si group. These properties depend on their molecular conformation, and the effective conjugation occurs in oligosilanes with an *all-anti*-conformation.¹⁾ However, in general, conformationally constrained oligosilanes have been difficult to synthesize.²⁾ In this work, we synthesized novel pyrenyl-substituted disilane and trisilane compounds with various silicon chain structures via Si-Si bond formation reactions using silylboranes with nucleophilic activators.³⁾ We investigated their molecular structures by single-crystal XRD analyses and also studied their optical properties.

Keywords : Organosilicon compounds; Disilane; Oligosilane; σ -Conjugation; σ - π Conjugation

アリール基を持つオリゴシラン化合物は、ケイ素鎖の σ 共役に加えアリール基とケイ素の間に σ - π 共役が起こる。これらの性質はオリゴシランの立体構造に影響され、*all-anti*の配座で効果的な共役が可能になる¹⁾。しかし、構造が制約されたオリゴシランは一般に合成が困難である²⁾。本研究では、ヒドロシランから合成したシリルボランおよびクロロシランを用い、求核的活性化剤を用いたケイ素-ケイ素結合形成反応³⁾により様々な側鎖を持つ新規ジピレニルジシラン、ジピレニルトリシラン化合物を合成した。また、単結晶X線構造解析を用いて、側鎖の違いがオリゴシラン主鎖の構造に与える影響を評価した。さらに、それらの光物性について調べた。



1) Fukazawa, A.; Tsuji, H.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6800-6801.

2) Tsuji, H.; Michl, J.; Toshimitsu, A.; Tamao, K. *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2002**, *60*, 762-773.

3) Kawachi, A.; Minamimoto, T.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1216-1217.

ジルコニウム光触媒を用いた C(sp³)-H アルキル化反応

(岡山大工¹・岡山大院環境生命自然²) ○富田 茜¹・奥 直樹²・三浦 智也²
 C(sp³)-H Bond Alkylation by Zirconium Photocatalysis (¹*School of Engineering, Okayama University*, ²*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Akane Tomita,¹ Naoki Oku,² Tomoya Miura²

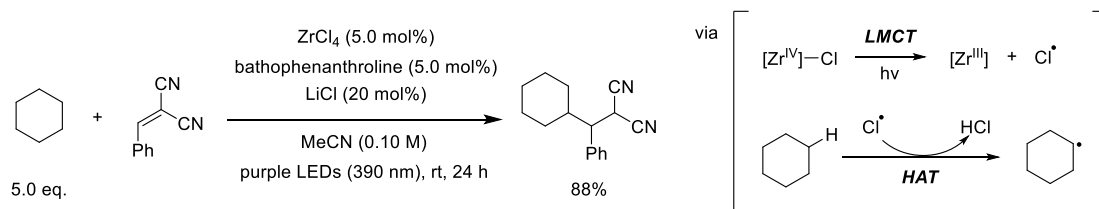
Photoredox catalysis is a convenient method to generate various radicals. However, photoredox catalysts often require expensive precious metals, such as iridium and ruthenium. Therefore, it is important to develop new catalysts based on earth-abundant and cost-effective metals. Zirconium is abundant in the Earth's crust, and its Clarke number is higher than that of copper and nickel. Herein, we report C(sp³)-H bond alkylation reaction using zirconium photoredox catalysis.

A mixture of cyclohexane (5.0 equiv), benzalmalononitrile (0.20 mmol), ZrCl₄ (5.0 mol%), bathophenanthroline (bphen, 5.0 mol%), and LiCl (20 mol%) in acetonitrile (2.0 mL) was stirred under purple LEDs (390 nm) irradiation at ambient temperature. After 24 hours, the alkylation product was formed in 88% isolated yield. Mechanistically, photoinduced LMCT of ZrCl₄ generated a chlorine radical, which abstracted a hydrogen atom from cyclohexane. Electron-deficient olefins captured the resulting alkyl radical.

Keywords : Photoredox Catalysis; Zirconium; Radicals; C(sp³)-H Functionalization

可視光酸化還元触媒は、簡便にラジカルを発生させる手法として有用である。一方で、それらの多くはイリジウムやルテニウムなど高価な希少金属に依存している。そのため、安価で入手容易な金属を用いた可視光酸化還元触媒の開発が重要な研究課題である。ジルコニウムは地殻中に豊富に存在する金属であり、その埋蔵量は銅やニッケルより豊富である。今回、我々はジルコニウム可視光酸化還元触媒を用いる C(sp³)-H 結合のアルキル化反応を開発したので報告する。

ジルコニウム触媒およびリチウム触媒の存在下、シクロヘキサンとベンザルマロノニトリルをアセトニトリル溶媒中、室温で可視光を照射しながら攪拌すると、アルキル化生成物が 88% 単離収率で得られた。本反応は、ジルコニウムの光誘起 LMCT 遷移により生じた塩素ラジカルが、シクロヘキサンから水素原子を引き抜き、アルキルラジカルを与える。ついで、電子不足オレフィンがアルキルラジカルを捕捉すると考えている。



二価 Ge 塩およびアレニルエステルから調製した環状 Ge ジエノラート種の位置・立体選択的アルドール反応

(阪大院工) ○野島 大嗣・小西 彬仁・安田 誠

Regio- and Diastereoselective Aldol Reaction Using Cyclic Germyl Dienolates from Allenolates with Ge(II) Salts (*Graduate School of Engineering, The University of Osaka*)

○Taishi Nojima, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

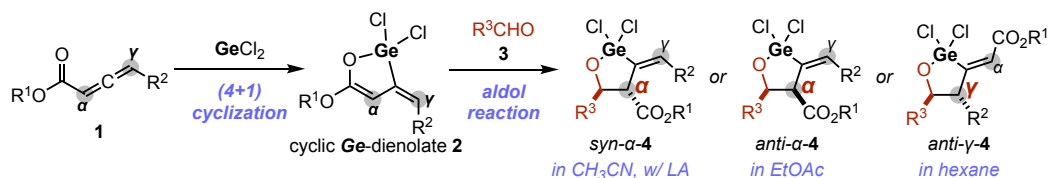
Dienolates are fundamental nucleophilic reagents for the synthesis of various natural products. Their two reactive sites make the control of regioselectivity a primary focus for synthetic chemists. However, achieving a selective aldol reaction of a dienolate with an aldehyde is challenging because it can produce up to eight possible regio- and stereoisomeric aldol adducts. In terms of the synthetic utility, accessing two or more specific isomers from the same dienolate is in high demand. Herein, the selective synthesis of three aldol adducts **4** using cyclic *Ge*-dienolates **2** through precise control of reaction conditions.

The cyclic *Ge*-dienolates **2** was obtained from the (4+1) cycloaddition of allenolates **1** with GeCl_2 salt. By the choice of the solvent and the presence of a Lewis acid, the selectivity of the aldol reaction of **2** with aldehydes **3** was precisely controlled, affording three specific isomers (*syn-α*, *anti-α*, *anti-γ*) with high regio- and diastereoselectivity. Furthermore, the functionalization of **4** enabled the synthesis of complex indene derivatives.

Keywords : Germylene; Allene; Aldol Reaction; Regioselectivity; Diastereoselectivity

ジエノラートは天然物合成で広く用いられる重要な求核剤である。2つの反応点を有するため、特にその位置選択性制御に焦点が当てられてきた¹⁾。しかしアルドール反応では、最大8種類もの位置・立体異性体が生成しうるため、選択性の制御は極めて困難である。また同一のジエノラート種による複数の異性体の作り分けは合成化学的に有用だが、大きな未到課題である²⁾。本研究では、環状骨格を有する *Ge* ジエノラート **2** を用い、3種のアルドール付加体 **4** の高選択的な作り分けに成功した。

アレニルエステル **1** に GeCl_2 塩を加え、(4+1)環化を経た環状 *Ge* ジエノラート **2** の生成を観測した。さらにジエノラート **2** は種々のカルボニル化合物 **3** とアルドール反応が進行し、アルドール付加体 **4** を高収率・高選択的に与えた。興味深いことに溶媒の変更、および Lewis 酸の有無により3種類の **4** (*syn-α*, *anti-α*, *anti-γ*) を作り分けることができた。さらに **4** は簡便に誘導化でき、多様なインデン誘導体を立体特異的に得た。



1) M. Oiarbide, C. Palomo, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 10226.

2) P. Ballester, A. Costa, A. Garcia-Raso, R. Mestres, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3853.

スタニルカリウムを用いる塩化アリールのスタニル化反応

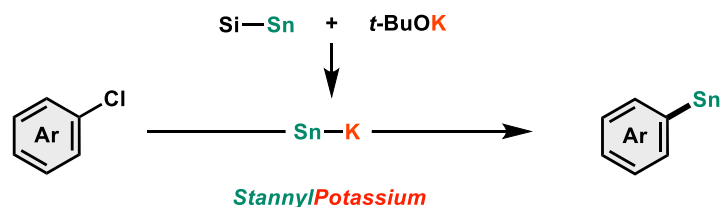
(広島大院先進理工) ○青木 優人・平田 涼夏・前田 磨緒・中本 真晃・対馬 拓海・吉田 拡人

Stannylation of Aryl Chlorides with Stannylpotassium Reagents (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Yuto Aoki, Ryoka Hirata, Mao Maeda, Masaaki Nakamoto, Takumi Tsushima, Hiroto Yoshida

Arylstannanes are versatile carbon nucleophiles in synthetic organic chemistry, with their practicality arising from high stability toward air and moisture, which can be utilized for a variety of chemoselective transformations, including the Migita–Kosugi–Stille cross-coupling. Nucleophilic stannylation using such stannyl anionic reagents as stannyllithium and stannylsodium are one of the representative methods for accessing them, and aryl iodides/bromides are generally employed as carbon electrophiles; the stannylation of less reactive aryl chlorides, in contrast, remains challenging. Herein, we disclose that diverse aryl chlorides can also be stannylated smoothly using highly nucleophilic stannylpotassium species generated from silylstannanes; even electron-rich amino-substituted aryl chlorides are efficiently convertible into the respective arylstannanes under visible light irradiation conditions.

Keywords : Stannylpotassium; Aryl chloride; Stannylation; Photo-excitation

右田-小杉-Stille クロスカップリング反応を始めとする多様な化学選択的反応へと利用可能な芳香族スズ化合物は、水や空気に安定で実用性にも優れるため、有機合成における重要炭素求核剤である。その合成法の一つとして、スタニルリチウムやスタニルナトリウムなどのスズアニオン種を用いる求核的スタニル化があげられるが、アリール求電子剤としてはヨウ化・臭化アリールが多用される。一方、より低反応性な塩化アリールのスタニル化は未だに高難易度であった。今回我々は、シリルスタナンから発生できる高求核性なスタニルカリウムを用いることで、塩化アリールの円滑なスタニル化が進行することを見つけた。さらに、アミノ基置換の電子豊富塩化アリールであっても可視光を照射することで効率的にスタニル化できることを明らかにした。



1) Y. Hiraoka, T. Imagawa, K. Nakanishi, H. Kawabe, M. Nakamoto, T. Tsushima, H. Yoshida, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 15152–15159.

ニオブ触媒を用いたニトリルとアミンのアミジン合成

(関西大化学生命工¹・ダイキンファインテック株式会社²) ○大日方 基就¹・波濤 航²・磯村 優仁²・内田 暁人²・大洞 康嗣¹

Niobium-catalyzed synthesis of amidines from nitriles and amines (¹*Kansai University, Department of Chemistry and Materials Engineering Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering*, ²*Daikin Finetech, LTD.*) ○Motonari Obinata,¹ Wataru Hato,² Yuto Isomura,² Akito Uchida,² Yasushi Obora¹

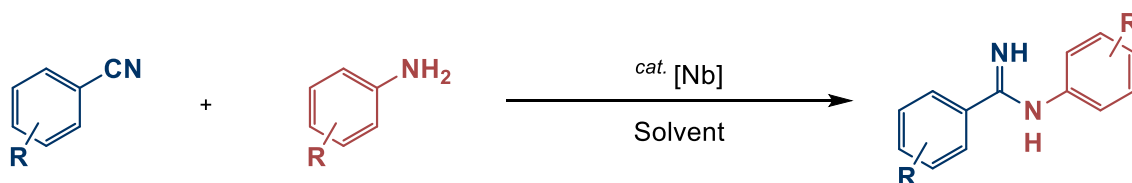
Amidine is important intermediates for pharmaceuticals and functional materials.¹⁾ Therefore, the development of efficient and sustainable synthetic methods is a significant challenge in organic chemistry. Conventional methods often require stoichiometric amounts of metal salts²⁾ or expensive catalysts such as lanthanides,³⁾ resulting in environmental concerns and poor atom efficiency. Accordingly, we focused on niobium, an earth-abundant element. In particular, niobium pentachloride has been widely employed as a catalyst in various reactions owing to its strong Lewis acidity.⁴⁾

In this study, we developed a novel catalytic reaction for the synthesis of amidines from nitriles and amines using niobium pentachloride as a catalyst precursor. This catalytic system exhibited high selectivity toward the target amidine, minimizing the formation of byproducts. Furthermore, it successfully converted substrates that were difficult to transform under conventional conditions into the corresponding amidine with high yields. This presentation reports the optimized reaction conditions, substrate scope and discusses the reaction mechanism.

Keywords : Niobium, Amidine, Nitrile, Amine, Catalytic reaction

アミジンは医薬品や機能性材料など多様な化合物の中間体として重要であり,¹⁾ 効率的な合成法の開発は有機化学における重要課題である。しかし従来の合成法は、金属塩を等量用いる必要がある点やランタノイドなどの高価な金属触媒に依存する。^{2,3)} それゆえ環境負荷や原子効率の点で課題が残されている。そこで我々は、ニオブに着目した。特に五塩化ニオブは高いルイス酸性により多くの反応の触媒種として用いられている。⁴⁾

本研究では、五塩化ニオブを触媒前駆体としてニトリルとアミンからアミジンを合成する新規触媒反応を開発した。本触媒系は高い選択性で目的生成物を得られ、副生成物が極めて少ないことを特徴とする。また、従来法では合成困難であった直鎖のニトリルなどに対しても高収率で目的生成物を与えた。本発表では、本反応の条件最適化、基質拡張、および反応機構について報告する。



- 1) J. Limwongyut, A. S. Moreland, K. X. Zhang, M. Raynor, S. Chattagul, T. A. Fitzgerald, Y. Breton, D. V. Zurawski, G. C. Bazan, *J. Med. Chem.* **2023**, 66, 14303.
- 2) P. A. Koutentis, S. I. Mirallai, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5134.
- 3) J. Wang, F. Xu, T. Cai, Q. Shen, *Org. Lett.* **2008**, 10, 445.
- 4) Y. Satoh, Y. Obora, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7771.

二価スズ塩をレドックス触媒として用いたメチレンシクロブタン骨格の構築

(阪大院工) 野島 大嗣・〇三浦 勇斗・小西 彬仁・安田 誠

Constructions of Methylenecyclobutane Frameworks Using Sn(II) Salt as a Redox Catalyst
(Graduate School of Engineering, The University of Osaka) Taishi Nojima, 〇Yuto Miura, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

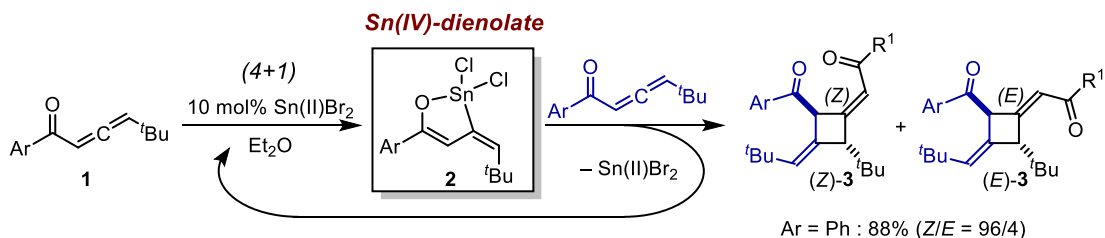
Two-electron redox catalysis based on main group elements has attracted attention. While group 15 elements have been actively explored owing to their bistable redox behavior, the application of group 14 elements remain less explored because of the instability of redox processes. Herein, we describe dimerization of allenone catalyzed by Sn(II) salts.

Treatment of allenone **1** with catalytic amount of SnBr₂ in Et₂O gave methylenecyclobutane derivatives **3**. Notably, the product **3** was obtained in high yield with high stereoselectivity. Further, we confirmed the generation of a high reactive Sn(IV)-dienolate **2** as a key intermediate by trapping experiment. The derivatizations of **3** constructed the spirocyclic and fused frameworks featuring the four-membered ring. Additionally, we applied this reaction to the cross dimerization of allenones with α,β -unsaturated carbonyls.

Keywords : Sn(II) salt; Allenone; [2+2] Cycloaddition; Methylenecyclobutane; Stereoselectivity

酸化数変化を伴う典型元素触媒の利用が注目されている。特に 15 族元素は複数の酸化数を安定にとるため、広範な研究がされてきた¹⁾。一方で、14 族元素では 4 価種がとりわけ安定であるため、酸化数変化が不可逆となり触媒系への応用は限定的であった。今回我々は、スズ塩の酸化還元を鍵としたアレニルケトンの触媒的自己二量化について発表する。

ジエチルエーテル中、アレニルケトン **1** に対して触媒量の二臭化スズ(II)を添加すると、形式的な[2+2]環化反応が進行し、高収率・高立体選択的にメチレンシクロブタン誘導体 **3** を与えた。高反応性のスズ(IV)ジエノレート **2** 中間体の生成を起点に反応が進行したと示唆された。得られたメチレンシクロブタン誘導体 **3** は四員環を含むスピロ骨格および縮環骨格への変換が可能であった。さらに、アレニルケトンと α,β -不飽和カルボニルとの交差二量化反応へ展開できた。



1) J. M. Lipshultz, G. Li, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1699.

多環芳香族炭化水素のメカノケミカル Birch シリル化

(名大院理) ○三河 咲太・遠山 祥史・伊藤 英人

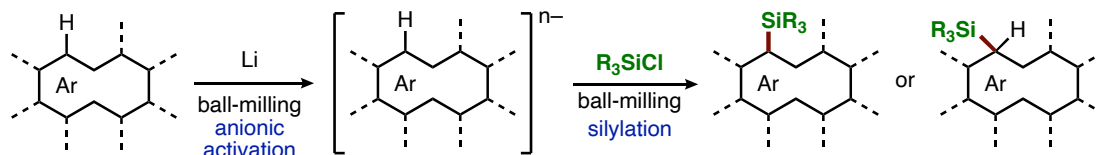
Mechanochemical Birch Reductive Silylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Shota Mikawa, Yoshifumi Toyama, Hideto Ito

Silicon-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (Si-PAHs) are promising luminescent materials, as silicon substitution often enhances fluorescence quantum yields.^[1] However, the synthesis of Si-PAHs remains limited by the poor solubility and less availability of halo-substituted PAH precursors. Birch reductive transformations one of complementary reactions directly providing Si-PAHs from unfunctionalized PAHs via anionic activation of PAH by alkali metal.^[2] We have previously reported a lithium(0)-mediated mechanochemical Birch reductive arylation of PAHs,^[3] in which efficient generation of anionic species is achieved by direct ball-milling of bulk lithium. Herein, we report a mechanochemical Birch reductive silylation of PAHs by ball-milling PAHs with lithium(0), followed by reaction with chlorosilanes. This protocol enables the rapid silylation of various PAHs without the need for prefunctionalized substrates. In this presentation, we will discuss the efficient synthesis of various Si-PAHs, along with their substrate scope and photophysical properties.

Keywords : Polycyclic aromatic hydrocarbons; Mechanochemical reactions; Birch reduction; Silyl group; Lithium

ケイ素置換基を有する多環芳香族炭化水素(ケイ素含有 PAH)は無置換 PAH と比べ高い蛍光量子収率を示すことから、発光材料などへの応用が期待されている化合物群である^[1]。一方で、原料となるハロゲン化 PAH は溶解性が低い上、ハロゲン基の位置によっては入手が困難であることから合成可能なケイ素含有 PAH は限りがあった。無置換 PAH からケイ素含有 PAH を合成する手法の一つに、芳香環にアルカリ金属を作用させ、生じた芳香環アニオン種と求電子剤とを反応させる、Birch 還元的官能基化が挙げられる^[2]。これに関連して 2025 年、当研究室ではボールミルを用いた PAH のメカノケミカル Birch 還元的アリール化法を開発している^[3]。本反応では、通常溶液中では反応性が低い金属リチウム片をメカノケミカル反応で混和することで芳香環アニオン種が効率的に発生し、続くフルオロアレーンの添加により進行する。

今回我々は金属リチウムによる多環芳香族化合物のメカノケミカル法を用いた芳香環アニオン種の生成に加えて、逐次的にクロロシランを作用させることで、様々な PAH に対して Birch 還元的シリル化が進行することを見出した。発表では、本手法を用いた様々な構造のシリル化 PAH の迅速合成と基質適用範囲、光物性などについても報告する。



[1] T. Karatsu, R. Hazuku, M. Asume, A. Nihsigaki, S. Yagai, Y. Suzuri, H. Kita, A. Kitamura, *Org. Electron.* **2007**, 8, 357.

[2] (a) H. Gilmax, R. L. Harrell, C. L. Smith, K. Shixa, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 3, 387. (b) K. Kanno, Y. Maemura, N. Kobayashi, S. Kyushin, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 112.

[3] Y. Toyama, A. Yagi, K. Itami, H. Ito, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 5044.

メカノケミカル法によるアダマンチルカルシウム求核剤の合成の試み

(北海道大学大学院工学研究院¹・北海道化学反応創生研究拠点²) ○杉本純一¹・福澤大和¹・久保田浩司^{1,2}・伊藤肇^{1,2}

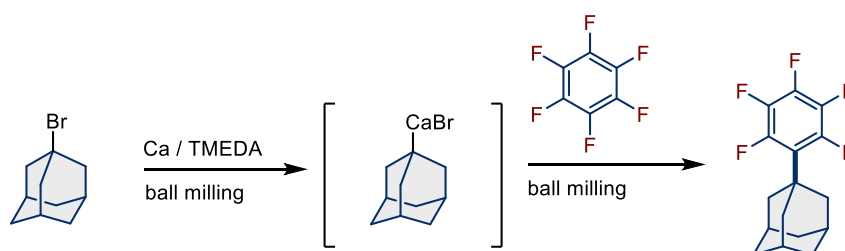
Exploring the Mechanochemical Generation of Tertiary Alkyl-Metal Nucleophiles (¹ Faculty of Engineering, Hokkaido University, ² Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (ICReDD)) ○Junichi Sugimoto¹, Yamato Fukuzawa¹, Koji Kubota^{1,2}, Hajime Ito^{1,2}

Direct metalation of tertiary alkyl halides with zero-valent metals is generally challenging due to the relatively high stability of the radical intermediates and the substantial steric hindrance around the reaction site. We previously demonstrated that mechanochemical activation using ball milling enables the highly efficient direct synthesis of a variety of organometallic species¹⁻⁴. In this study, we extended this approach to the preparation of tertiary alkyl-metal nucleophiles. We found that reaction of adamantyl bromide with commercial Ca metal in the presence of TMEDA, followed by reaction with hexafluorobenzene, resulted in the formation of an aromatic nucleophilic substitution product.

Keywords : Mechanochemistry; Ball mill ; Direct synthesis; Organometallic; Solid-state reaction

0 価金属を用いた第三級アルキルハライドの直接メタル化反応は、中間体として発生するラジカルの比較的高い安定性および反応点周りの立体障害などのため、効率よく進行させることは困難である。我々は以前、様々な有機金属化合物の直接法による合成が、ボールミルを用いたメカノケミカル法により大幅に加速することを見出している¹⁻⁴。本研究では、この方法を第三級アルキル金属求核剤の調製へと展開した。

検討の結果、臭化アダマンタンを TMEDA 存在下、市販の Ca 金属とともにボールミル処理した後、ヘキサフルオロベンゼンを作用させることで、芳香族求核置換型反応が進行することを見出した。



- 1) P. Gao, J. Jiang, S. Maeda, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202207118.
- 2) Y. Gao, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217723.
- 3) K. Kondo, K. Kubota, K. H. Ito, *Nature Synth.* **2025**, 4, 744.
- 4) K. Kondo, M. Lowe, N. Davison, P. G. Waddell, R. J. Armstrong, E. Lu, K. Kubota, K. H. Ito, *Nature Synth.* **2025**, Accepted.

電子注入によるチオフェン類の還元的変換

(京大院理) ○三木 啓吾・黒木 堯・依光 英樹

Reductive Transformation of Thiophenes by Electron Injection (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Keigo Miki, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

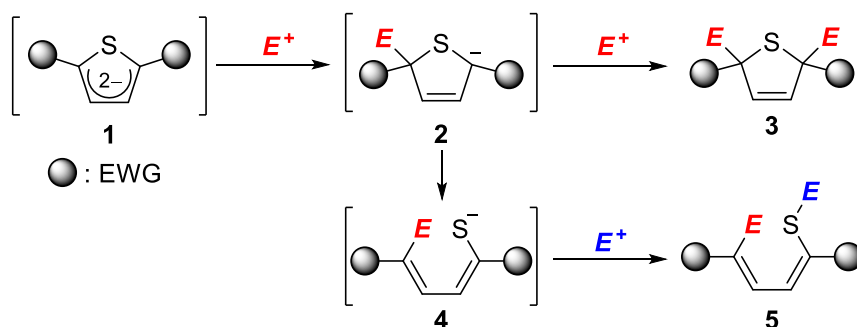
We have previously developed aromatic metamorphosis of thiophenes via reductive cleavage of the two C–S bonds by electron injection with alkali metal reductants¹⁾. Herein, we report reductive transformations of thiophenes bearing electron-withdrawing groups.

Reduction of thiophenes bearing electron-withdrawing groups, such as amides, at 2- and 5-positions with alkali metal reductants resulted in the formation of dianionic species **1** quantitatively. Treatment of the dianionic species **1** with two equivalents of an electrophile led to the Birch-type introduction of two functional groups, giving dihydrothiophenes **3**. The monoanionic species **2** formed by the reaction with one equivalent of an electrophile underwent C–S bond cleavage to afford the ring-opened intermediates **4**, which were trapped with a different electrophile to yield 1,3-dienes **5**.

Keywords : Thiophenes; Lithium; Reduction

我々はこれまでに、チオフェン類に対する電子注入により 2 本の C–S 結合の還元的切断を鍵とした芳香環メタモρφォシスを報告した¹⁾。今回我々は、電子求引性置換基を有するチオフェンを基質として用いれば、電子注入と続く求電子剤による捕捉により、Birch 型還元体および開環生成物が得られることを見いだした。

2, 5 位にアミドなど電子求引性置換基を有するチオフェンに対しアルカリ金属還元剤による電子注入を行ったところ、ジアニオン種 **1** が定量的に生成した。ジアニオン種 **1** と 2 当量の求電子剤の反応により、ジヒドロチオフェン誘導体 **3** が得られた。また、1 当量の求電子剤と反応させるとモノアニオン中間体 **2** が生じた。モノアニオン中間体 **2** は C–S 結合開裂を起こし開環体 **4** が生じた。この開環体 **4** を別の求電子剤で捕捉することで 1,3-ジエン **5** が得られた。



1) A. Kaga, H. Iida, S. Tsuchiya, H. Saito, K. Nakano, H. Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4567.

メカノケミカル法を用いた異種金属混合系によるエーテルの切断反応

(北大院工¹・北大化学反応創成研究拠点²) ○内藤 元希¹・近藤 恵祐¹・久保田 浩司^{1,2}・伊藤 肇^{1,2}

Cleavage of Ethers via Mixed Metal Reductants under Mechanochemical Conditions

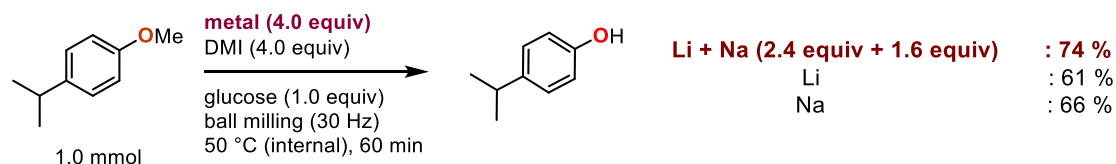
(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, Hokkaido University) ○Genki Naito,¹ Keisuke Kondo,¹ Koji Kubota,^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Ether bond cleavage reactions using alkali metals enable the facile scission of chemically inert C–O bonds and thus represent a synthetically useful methodology. However, under conventional solution-based conditions, these reactions typically require a large excess of alkali metals and complicated reaction set-ups under an inert atmosphere, and often proceed with low yields.^{1,2)}

In this study, we found that, in the mechanochemical demethylation of anisole derivatives using a ball mill, the simultaneous use of two different metals as reductants exhibited superior reducing performance compared to the use of a single bulk metal. This phenomenon suggests that mechanochemical treatment promotes the mixing and interaction of different metals, leading to the formation of a new mixed-metal-based reducing system. We systematically investigated the effects of various combinations of metal reductants on the reaction efficiency.
Keywords : Mechanochemistry; Ball Mill; Alkali Metal; Reductant; Bond Cleavage

アルカリ金属を用いたエーテル結合開裂反応は、化学的に安定な C–O 結合を切断可能であり、合成化学的に有用な手法である。しかし、従来の溶液系条件では、大過剰量のアルカリ金属の使用や不活性ガス下での煩雑な操作を要する点、さらに多くの場合で反応が低収率にとどまる点が課題であった^{1,2)}。

本研究では、ボールミルを用いたアニソール誘導体のメカノケミカル脱アルキル化反応において、単一のバルク金属を還元剤として用いる場合と比較し、異種金属を組み合わせて同時に作用させることで、より優れた還元性能が得られることを見出した。本現象は、メカノケミカル処理によって異種金属が混合・相互作用し、新たな金属還元系が形成された可能性を示唆している。本研究では、各種金属還元剤の組み合わせが反応効率に及ぼす影響について詳細に調査した。



- 1) Maercker, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 972.
- 2) Bhatt, M. V.; Kulkarni, S. U. *Synthesis*, **1983**, 4, 249.

重アルカリ金属還元剤によるアルキンの還元的二重官能基化の立体制御

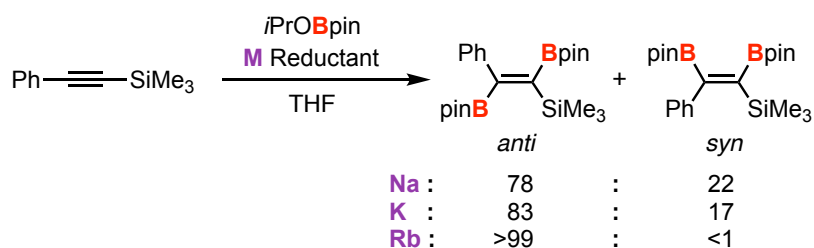
(京大院理) ○張 紫薇・黒木 堯・依光 英樹

Stereocontrolled Reductive Difunctionalization of Alkynes by Heavy Alkali Metal Reductants
(Graduate School of Science, Kyoto University) ○Ziwei Zhang, Takashi Kurogi, Hideki Yorimitsu

Alkali-metal-mediated reductive functionalization of alkynes is an important transformation in organic synthesis. We have developed reductive *syn*-difunctionalization of alkynes using alkali metal reductants and trialkoxyborane.^{1,2} Recently, we found the crucial role of the alkali metal cation for the stereoselectivity in the reductive difunctionalization of alkynes.³ Here, we report the investigation on the stereoselectivity of the reductive difunctionalization of various alkynes using heavy alkali metal reductants, such as potassium and rubidium. Reduction of silylacetylene with sodium and potassium reductants afforded an *anti/syn* mixture of the diborated product, while reduction with rubidium reductants resulted in the exclusive formation of the *anti*-diborated product.

Keywords : Organorubidium; Stereocontrol; Single-electron reduction

アルカリ金属によるアルキンの還元的変換反応は有機合成における重要な変換反応である。我々はトリアルコキシボラン共存下でアルキンにアルカリ金属還元剤を作用させることによる還元的 *syn*-二重官能基化反応を報告した^{1,2}。さらに最近、還元剤のアルカリ金属カチオンの違いがアルキンの還元的二重官能基化における立体選択性に大きな影響を与えることを見いだした³。今回、カリウムやルビジウムなどの重アルカリ金属還元剤を用いたアルキンの還元的二重官能基化反応における立体選択性を調査した。例えば、シシル基を有するアセチレンの還元的二重ホウ素化において、ナトリウムおよびカリウム還元剤を用いる場合には二重ホウ素化生成物の *anti/syn* 混合物が得られるのに対し、ルビジウム還元剤を用いる場合には *anti* 選択的な二重ホウ素化が進行した。



1. S. Ito, M. Fukazawa, F. Takahashi, K. Nogi, H. Yorimitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 92, 1171.
2. Y. Jiang, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2024**, 3, 192.
3. Z. Zhang, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *ChemRxiv*. **2025**. doi:10.26434/chemrxiv-2025-j4kw.