

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

📅 2026年3月19日(木) 9:00 ~ 11:40 | 🏢 E1112 (11号館 [1階] 1112)

[E1112-3am] 口頭A講演

座長：山崎 賢、藤木 翔吾

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[E1112-3am-01] 超分子グラフェンの構築を志向した三角形NHC-Ag錯体の設計と合成

○川畑 壽輝¹、高橋 隼人²、須賀 健介¹、齊藤 尚平¹ (1. 大阪大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[E1112-3am-02] α -イソシアノエステルの銀触媒不斉マイケル反応に基づく多環式ピロリジンの合成○前田 翔¹、酒井 聡史¹、清水 洋平^{1,2,3}、澤村 正也^{1,2} (1. 北大院理、2. WPI-ICReDD、3. List-PF)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[E1112-3am-03] α' -ヒドロキシエノンに対する共役ホウ素化によるホウ素置換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

[E1112-3am-04] ルイス酸性抑制ジボロンを用いた末端アルキンの内部選択的銅触媒カルボホウ素化反応における反応機構への理論的アプローチ

○対馬 拓海¹、高田 雅樹¹、中本 真晃¹、吉田 拓人¹ (1. 広島大院先進理工)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[E1112-3am-05] 銅触媒によるアルケニルスルホキシミンの立体選択的ホウ素化反応

○馬場 皓生¹、安井 孝介¹、平野 康次¹ (1. 大阪大学)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[E1112-3am-06] 銅触媒を用いたビス(ピナコラト)ジボロンによるボリル置換1,3-ジエンの不斉1,2-ヒドロホウ素化反応の開発

○佐藤 大愛¹、西野 翼²、高柳 ひろ¹、奥 直樹¹、山崎 賢¹、三浦 智也¹ (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大工)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[E1112-3am-07] ビスオキオキサザボロリジノンを用いたアルキンへの還元的ホウ素化

○吉岡 亨桜¹、野尻 貴樹¹、西形 孝司¹ (1. 山口大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[E1112-3am-08] ボリル銅の付加を鍵とする2-ブロモスチレン誘導体からの2-ボリルスチレン誘導体の合成

○山極 剛¹、仙波 一彦¹、藤原 哲晶¹ (1. 京大院工)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[E1112-3am-09] 銅触媒によるアレニルホスフェートとアルキルボランのクロスカップリング反応

○鈴木 宏周¹、寺田 眞浩¹、近藤 梓¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[E1112-3am-10] リチウムビス（オルト-カルボラニル）キュプレートの合成とC-C結合形成反応への利用

○木元 晴太¹、久田 悠靖¹、星本 陽一^{1,2} (1. 大阪大学、2. 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 英語

11:00 ~ 11:10

[E1112-3am-11] 銅触媒による *N*-フルオロアニリンの[1,3]-フッ素転位反応

○Jaegon Kim¹, Mao Suzuki¹, Takuma Sato¹, Masahiro Terada¹, Itaru Nakamura¹ (1. Tohoku University)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[E1112-3am-12] 銅触媒を用いたパーフルオロアルキル化合物の脱フッ素水素化

○竹ヶ原 華歩¹、土井 良平¹、楠本 周平¹ (1. 東京都立大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[E1112-3am-13] $\beta^2,^2$ -アミノ酸を含むペプチド合成のための立体特異的シアノ化反応

○浦 恭瑛¹、松井 潤太¹、山本 哲大、土屋 直輝、岡村 俊孝¹、西形 孝司¹ (1. 山口大学)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[E1112-3am-14] 二核金属錯体触媒を用いたマクロ環化反応の検討

○中島 杏¹、遠山 祥史¹、伊藤 英人¹ (1. 名古屋大学)

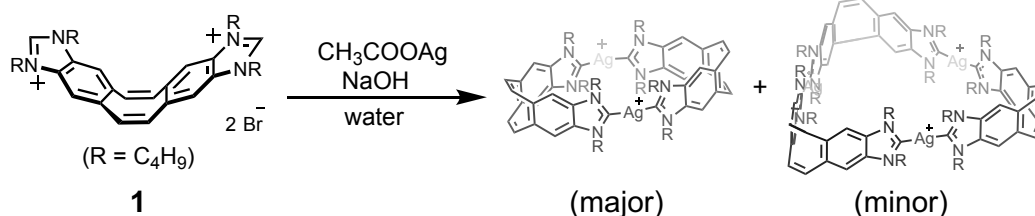
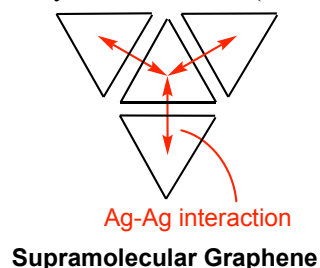
超分子グラフェンの構築を志向した三角形 NHC-金属錯体の設計と合成

(阪大院理¹・京大院理²) ○川畑 壽輝¹・高橋 隼人^{1,2}・須賀 健介¹・齊藤 尚平¹
 Design and synthesis of a triangle molecule based on the NHC-Ag complex for the construction of supramolecular graphene (¹*The University of Osaka*, ²*Kyoto University*)
 ○Kazuki Kawahata,¹ Hayato Takahashi,^{1,2} Kensuke Suga,¹ Shohei Saito¹

Graphene has attracted much attention due to its unique physical properties, but several challenges remain, including the difficulty of controlling its Fermi level after isolation and of processing under mild conditions. Therefore, many attempts have been made to obtain a graphene-like band structure by packing threefold symmetric molecules through strong intermolecular interactions; however, this has not been achieved. In this study, we designed and attempted the synthesis of a new triangular molecule bearing cyclooctatetraene (COT) as the vertices and NHC-Ag complexes as the edges, which reconciles the avoidance of intermolecular steric hindrance and strong intermolecular edge-edge interactions between the triangular molecules.

Keywords : Ag complex; N-Heterocyclic Carbene (NHC); Metal-metal interaction; Two-dimensional tessellation; Macrocyclic molecules

グラフェンはその特異な物性により注目されているが単離後のフェルミ準位の制御は困難、温和な条件での分解・再生成が不可能等の課題がある。そのため、三回対称性の分子を強い相互作用により平面充填させてグラフェンと同様のバンド構造を獲得する試みがあるものの、実現には至っていない。本研究では、分子間の立体障害の回避と辺同士の強い相互作用を両立する分子として、頂点に cyclooctatetraene (COT)、辺に NHC-Ag 錯体を用いた新規三角形分子を設計し、合成を試みた。しかし、COT と 1,3-dibutylbenzimidazolium を縮環した水溶性化合物 **1** と酢酸銀を強塩基性条件で反応させると、主生成物として三量体ではなく対面型二量体を得られた。今後、生成した錯体の配位構造の解析や、金イオンに置換した場合の結果について調査する予定である。



α -イソシアノエステルの銀触媒不斉マイケル反応に基づく多環式ピロリジンの合成

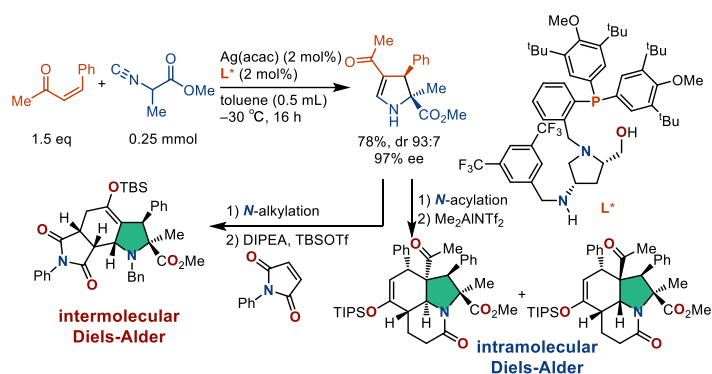
(北大院理¹, WPI-ICReDD², List-PF³) ○前田 翔¹・酒井 聡史¹・清水 洋平^{1,2,3}・澤村 正也^{1,2}

Synthesis of Polycyclic Pyrrolidines via Silver-Catalyzed Asymmetric Michael Reactions of α -Isocyanoesters (¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, ³List-PF) ○Kakeru Maeda¹, Satoshi Sakai¹, Yohei Shimizu^{1,2,3}, Masaya Sawamura^{1,2}

Polycyclic pyrrolidines are frequently occurring substructures in biologically active alkaloids. Hence, the development of efficient methods for their construction has been pursued in organic chemistry. We developed a silver-catalyzed asymmetric Michael reaction of α -isocyanoesters using a chiral aminoprolinol-phosphine ligand, affording chiral pyrrolines with high stereoselectivity.¹ Furthermore, by leveraging the reactivity of the alkene moiety in the chiral pyrroline, both intermolecular and intramolecular Diels-Alder reactions were achieved, providing various tricyclic pyrrolidines. In particular, intramolecular Diels-Alder reaction proceeded under the Lewis acidic conditions using $\text{Me}_2\text{AlNTf}_2$,² prepared from trimethylaluminum and bistrifluoromethanesulfonylimide, as a competent reagent, affording two diastereomers in 65% yield.

Keywords : silver; asymmetric reaction; Diels-Alder reaction; Lewis acid; pyrrolidine

多環式ピロリジンは生物活性を有するアルカロイドに頻出する部分構造であり、その効率的な構築法の開発が求められる。我々は、キラルアミノプロリノールホスフィン¹を配位子とする α -イソシアノエステルの銀触媒不斉マイケル反応が良好に進行することを見出し、キラルピロリンを高立体選択的に得た。さらに、ジエノフィル存在下、キラルピロリンのケトン部位をシリルエノールエーテルへと変換すると分子間 Diels-Alder 反応が円滑に進行し、三環式ピロリジンが高立体選択的に得られた。また、ピロリン環窒素のアシル化によってジエン部位を導入し、これを Lewis 酸条件に付すと分子内 Diels-Alder 反応が進行し、縮環様式の異なる三環式ピロリジンが得られた。特に、トリメチルアルミニウムとビストリフルオロメタンスルホニルイミドから事前調整した $\text{Me}_2\text{AlNTf}_2$ が高い活性を示し²、分離可能な2つのジアステレオマーを得ることができた。



- 1) Sakai, S.; Uchiyama, K.; Imai, K.; Yato, K.; Onizawa, M.; Higashida, K.; Sato, H.; Aoyama, Y.; Shimizu, Y.; Sawamura, M., *ACS Catal.* **2025**, *15*, 16039.
- 2) Michael E. Jung, Mikhail Guzaev, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5169.

α' -ヒドロキシエノンに対する共役ホウ素化によるホウ素置換不斉四級炭素の構築

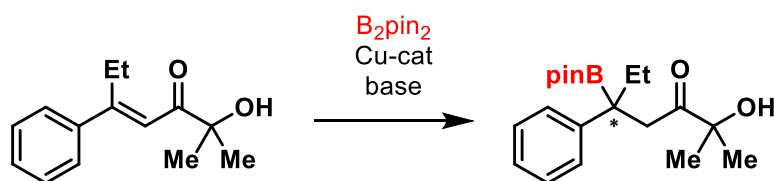
(東理大) ○山本 太陽・山野本 健・遠藤 恒平

Construction of a boron-substituted quaternary stereocenter by Cu-catalyzed conjugate borylation to α' -hydroxyenones (Tokyo University of Science) ○Taiyo Yamamoto, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

Highly functionalized sp^3 -carbon centers bearing a boronic ester have attracted significant attention as chiral building blocks, because the C–B bond can be transferred into C–C, C–O and C–N bonds with retention of stereocenters.¹ Additionally, α' -hydroxy enones have the potential to offer the numerous synthetic routs as they can be converted to various carbonyl compounds through oxidative cleavage of the C–C bond.² Conjugate borylation to β,β -disubstitued α,β -unsaturated carbonyl compounds have been reported³, however controlling the stereoselectivity in the acyclic system remains challenging due to the flexibility of the substrates. To overcome challenges and expand the synthetic utilities of α' -hydroxyenones, we will disclose the construction of a boron-substituted quaternary stereocenter by Cu-catalyzed conjugate borylation to α' -hydroxyenones.

Keywords : α' -hydroxyenone, Borylation, Cu-catalysis

ホウ素原子が置換した不斉四級炭素は、C–B 結合を C–C 結合や C–O 結合、C–N 結合へと立体保持で変換できることから、キラルビルディングブロックとして注目を集めている。¹ さらに α' -ヒドロキシエノンは C–C 結合の酸化的開裂により種々のカルボニル化合物へと誘導可能であり有機合成戦略の幅を大きく広げる可能性を秘めている。² β 二置換 α, β -不飽和エノンに対する共役ホウ素化は報告されているが³, 柔軟な構造を有する鎖状エノンに対する立体選択的共役ホウ素化反応の制御は未だに難しい。本発表で我々は α' -ヒドロキシエノンに対する共役ホウ素化によるホウ素置換不斉四級炭素の構築を報告する。



(1) (a) Imao, D.; Glasspoole, B. W.; Laberge, V. S.; Crudden, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5024-5025. (b) Sonawane, R. P.; Jheengut, V.; Rabalakos, C.; Larouche-Gauthier, R.; Scott, H. K.; Aggarwal, V. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3760-3763.

(2) Palomo, C.; Oiari, M.; Garcia, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4150-4164.

(3) (e.g.) Radomkit, S.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 3455-3459.

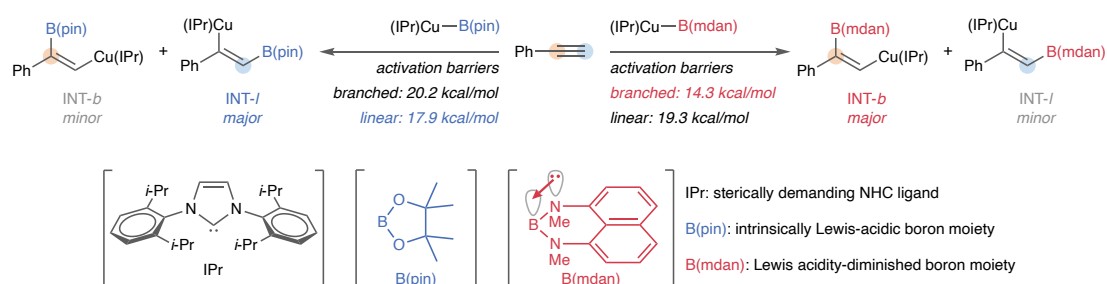
ルイス酸性抑制ジボロンを用いた末端アルキンの内部選択的銅触媒カルボホウ素化反応における反応機構への理論的アプローチ

(広島大院先進理工) ○対馬 拓海・高田 雅樹・中本 真晃・吉田 拡人

A Theoretical Approach to the Copper-Catalyzed Internal-Selective Carboboration of Challenging Terminal Alkynes with Lewis Acidity-Diminished Diboron (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Takumi Tsushima, Masaki Takada, Masaaki Nakamoto, Hiroto Yoshida

Copper-catalyzed three-component carboboration of alkynes using diborons and carbon electrophiles is a reliable approach for the regio- and stereodefined synthesis of multisubstituted borylalkenes; terminal alkynes predominantly yield linear products with $B_2(\text{pin})_2$. On the other hand, we have disclosed that the use of Lewis acidity-diminished borylcopper species bearing sterically demanding NHC ligands is the key to achieving internal selectivity. Herein, we have conducted DFT calculations on borylcupration steps, wherein terminal alkynes accept the addition of Lewis acidity-diminished (IPr)Cu–B(mdan) or (IPr)Cu–B(pin), demonstrating the decisive effect of the boron structures on the regiochemical outcomes. **Keywords** : Carboboration; Copper catalyst; Diboron; Regioselectivity; DFT calculation

ジボロンおよび炭素求電子剤を用いるアルキンの銅触媒三成分連結カルボホウ素化反応は、多置換ボリルアルケンを高位置・立体選択性で合成可能であり、 $B_2(\text{pin})_2$ と末端アルキンを用いた場合、一般に直鎖型生成物が優先する¹⁾。一方我々は、嵩高い配位子を持つルイス酸性抑制型ボリル銅の利用が、内部選択性達成の鍵であることを明らかにした^{2,3)}。今回 DFT 計算により、ルイス酸性抑制ジボロン[(pin)B–B(mdan)]から生成するボリル銅種[(IPr)Cu–B(mdan)], および(IPr)Cu–B(pin)が末端アルキンに付加する borylcupration 段階の詳細な反応機構を解析し、位置選択性発現におけるホウ素部位構造の影響を明らかにした。



- 1) A Whyte, A Torelli, B Mirabi, A Zhang, M Lautens, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11578.
- 2) T. Tsushima, H. Tanaka, K. Nakanishi, M. Nakamoto, H. Yoshida, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14381.
- 3) T. Tsushima, M. Nakamoto, H. Yoshida, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 12694.

銅触媒によるアルケニルスルホキシミンの立体選択的ホウ素化反応

(阪大院工) ○馬場 皓生・安井 孝介・平野 康次

Copper-Catalyzed Stereoselective Borylation of Alkenyl Sulfoximines (*Graduate School of Engineering, The University of Osaka*) ○Koki Baba, Kosuke Yasui, Koji Hirano

In principle, cross-coupling reaction of alkenyl (pseudo)halides proceeds with retention of original stereochemistry of substrates. In stark contrast, only one example of stereoinvertive cross-coupling has been reported by Sigman and coworkers.

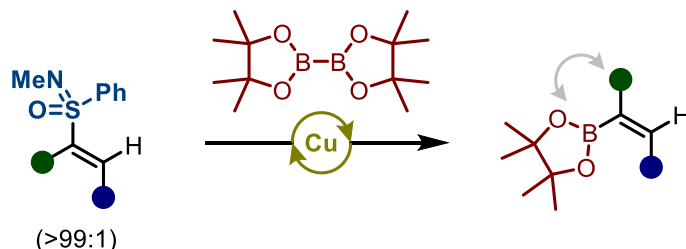
Recently, our group has explored the reactivity of alkenyl sulfoximines and found that Ni-catalyzed cross-coupling with organoboronic reagents proceeds with stereoinversion. This unusual stereochemical course is attributed to the nonredox Ni catalysis throughout the addition–elimination pathway.

Based on the hypothesis that any other transition metal favoring addition–elimination mechanism without oxidation state changes could enable stereoinvertive cross-coupling, we selected copper as a rational catalyst. This strategy allowed us to develop a copper-catalyzed stereoinvertive borylation of alkenyl sulfoximines.

Keywords : *sulfoximine; copper catalyst; stereoselectivity; borylation*

一般に、アルケニル(擬)ハロゲン化物のクロスカップリング反応は基質の立体化学を保持した生成物を与える。一方、立体反転をとまなうクロスカップリングは Sigman らの報告した Ni 触媒によるアルケニルトシラートの鈴木・宮浦カップリング¹⁾のみである。これまで当研究室ではスルホキシミンの変換法を開発してきた²⁾。この過程で、Ni 触媒によるアルケニルスルホキシミンと有機ホウ素試薬とのクロスカップリングが基質の立体化学の反転をとまなうて進行することを見出した³⁾。本反応では Ni 触媒の価数変化を伴わず、付加脱離を経て進行する。

Ni のみならず価数変化しない遷移金属であれば、立体化学が反転した生成物を得られるのではないかと、という仮説に基づき、Cu を触媒として、反応を探索した。その結果、ボリル銅を活性種とする、アルケニルスルホキシミンの立体反転をとまなうホウ素化反応を見出した。



1) Sigman, M. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19078.

2) Yasui, K.; Yamazaki, K.; Hirano, K. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202420949.

3) 富島佑一郎, 安井孝介, 平野康次, 日本化学会第 105 春季年会, [F]2102-2am-07 (2025).

銅触媒を用いたビス(ピナコラト)ジボロンによるボリル置換 1,3-ジエンの不斉 1,2-ヒドロホウ素化反応の開発

(岡山大院環境生命自然¹・岡山大工²) ○佐藤 大愛¹・西野 翼²・高柳 ひろ¹・奥 直樹¹・山崎 賢¹・三浦 智也¹

Cu-Catalyzed Regio-, Diastereo-, and Enantioselective 1,2-Hydroboration of Boryl-Substituted 1,3-Dienes with B₂pin₂ (¹*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, ²*School of Engineering, Okayama University*) ○Hiroto Sato,¹ Tsubasa Nishino,² Hiro Takayanagi,¹ Naoki Oku,¹ Ken Yamazaki,¹ Tomoya Miura¹

The hydroboration of 1,3-dienes depends on controlling regio- and stereoselectivities because it can potentially produce various isomers.^{1,2} We present here a copper-catalyzed 1,2-hydroboration of boryl-substituted 1,3-diene with B₂pin₂ and *t*-BuOH. The reaction proceeds in a regio-, diastereo-, and enantioselective manner, yielding *vic*-diboryl compounds that are otherwise difficult to synthesize.

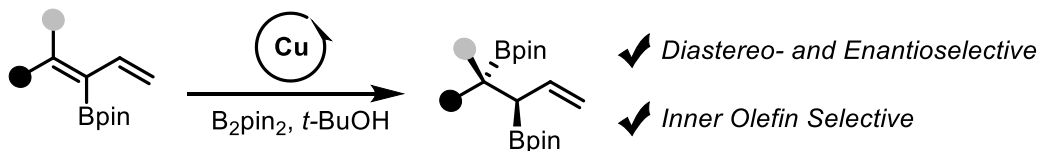
(*E*)-3-Boryl-4-phenylpenta-1,3-diene was subjected to a hydroboration with B₂pin₂ and *t*-BuOH in the presence of Cu/L* complex to give *vic*-diboryl compound in 82% isolated yield with high stereoselectivities (*anti:syn* = >20:1, 96% *ee*). Furthermore, since the reaction proceeded *anti*-selectively regardless of the *E/Z* geometry of 1,3-dienes, it is considered that the allyl copper intermediate formed in this reaction undergoes isomerization under the reaction conditions.

Keywords : Asymmetric reaction; Copper; 1,3-Dienes; Hydroboration

1,3-ジエンのヒドロホウ素化反応は、潜在的に様々な異性体を与えるため、位置および立体選択性の制御が鍵となる^{1,2)}。本発表では、銅触媒を用いた B₂pin₂ と *t*-BuOH によるボリル置換 1,3-ジエンの 1,2-ヒドロホウ素化反応を報告する。この反応は、位置および立体選択的（ジアステレオとエナンチオ選択的）に進行し、既存の方法では合成が困難な *vic*-ジボリル化合物を与える。

銅触媒の存在下で、(*E*)-3-ボリル-4-フェニル-1,3-ペンタジエンのヒドロホウ素化反応を行うと、*vic*-ジボリル化合物が単離収率 82%、*anti:syn* = >20:1、96% *ee* で得られた。また、原料の幾何によらず *anti* 選択的に反応が進行したことから、本反応で生じるアリル銅中間体は系中で異性化していると考えられる。

1,2-hydroboration



1) K. Semba, M. Shinomiya, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7125-7132.

2) W. B. Cao, L. Hu, J. Liu, G. Chen, G. Lu, M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e17863.

ビスオキサザボロリジノンを用いたアルキンへの還元的ホウ素化

(山口大工¹) ○吉岡 享桜¹・野尻 貴樹¹・西形 孝司¹

Reductive borylation of alkynes using bis(oxazaborolidinones)

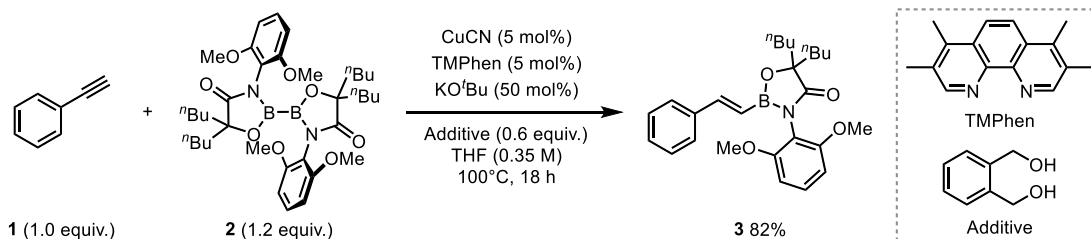
(¹Yamaguchi University) ○Michio Yoshioka,¹ Takaki Nojiri,¹ Takashi Nishikata¹

Oligo(phenylenevinylene) (OPV) can be effectively constructed with high sequence precision by iterative cross-coupling of B-protected bifunctional haloboronic acids. B(MIDA)¹ and B(dan)² are well established in iterative cross-coupling strategies, combining high stability under cross-coupling conditions with facile deprotection. However, their preparation generally requires multistep syntheses, posing a limitation from a practical standpoint. To address this limitation, To address this limitation, we developed oxazaborolidinone (OxB) as a new class of masked boronic acid suitable for iterative coupling processes., enabling direct access to alkenyl OxB derivatives.

Keywords : cyclic organoboron compounds; reductive borylation; copper-catalyzed reaction;

オリゴフェニレンビニレン (OPV) は、芳香環とアルケンが交互に連結した共役骨格を有し、機能性 π 共役分子の合成研究において重要な構造単位である。その精密合成には、芳香環およびアルケン部位を位置選択的かつ段階的に導入可能な手法が不可欠となる。この観点から、保護型アルケニルボロン酸を用いた反復型カップリングは有効な戦略といえる。代表的な保護基として B(MIDA)¹ や B(dan)² が知られており、対応するモジュールはフェニルアセチレン誘導体の還元的ホウ素化により合成される。しかし、これら電子的に安定化された保護基を用いる場合、この変換を基盤とする反復型合成に用いる保護型アルケニルボロン酸を効率的に与える一般的手法はいまだ確立されていない。そこで、以前我々が開発した立体保護型ボロン酸であるオキサザボロリジノンを用いることで、モジュールの合成を達成できると考えた。

実際に、フェニルアセチレン **1** と [OxB]₂ **2** をモデル基質とし、CuCN を触媒、TMPhen を配位子として作用させたところ還元的ホウ素化反応が進行し、スチリル OxB **3** が良好な収率で得られた。本発表では、反応条件検討の詳細や基質適用性、反復型カップリングへの応用について報告する。



1) Gillis, E. P.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716–6717.

2) Noguchi, H.; Hojo, K.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758–759.

3) Tsuchiya, N.; Nojiri, T.; Nishikata, T. *Chem. Eur. J.* **2023**, e202303271.

ボリル銅の付加を鍵とする 2-ブロモスチレン誘導体からの 2-ボリルスチレン誘導体の合成

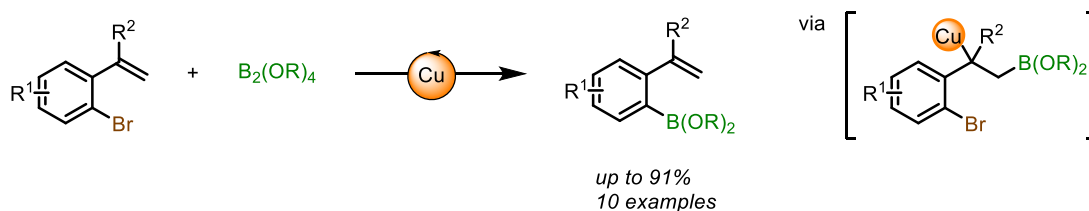
(京大院工) ○山極 剛・仙波 一彦・藤原 哲晶

Borylcupration-Enabled Synthesis of 2-Borylstyrene Derivatives from 2-Bromostyrene Derivatives (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Go Yamagiwa, Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara

Arylboronates are valuable synthetic intermediates for synthesizing drugs and organic materials via Suzuki-Miyaura cross coupling. Transition metal-catalyzed borylation of aryl halides has been recognized as an efficient method to provide arylboronates. Among them, the borylation of aryl halides using copper catalysts is an attractive reaction due to its relative inexpensiveness and abundance.¹ However, it is difficult to access arylboronates bearing vinyl moiety from the corresponding aryl halides because the borylcopper intermediate can preferentially add to the C–C double bond of the substrate.² In this study, we succeeded in synthesizing 2-borylstyrene derivatives from 2-bromostyrene derivatives via borylcupration followed by 1,3-halogen migration³ of the alkyl copper intermediate. We also elucidated the reaction mechanism in detail by control experiments and DFT calculations.

Keywords : Copper Catalyst; Borylation; Borylcopper; Styrene; DFT Calculation

アリールボロン酸エステルは、鈴木—宮浦クロスカップリング反応による医薬品や機能性材料の合成に用いられる重要な合成中間体である。遷移金属触媒を用いたハロゲン化アリールのホウ素化反応は、アリールボロン酸エステル合成における優れた反応の一つである。近年、比較的安価で豊富に存在する銅触媒を用いたハロゲン化アリールのホウ素化反応が注目を集めている¹⁾。しかし、芳香環上にビニル基を有する基質ではボリル銅の二重結合への付加²⁾が競合し、目的のボリル化体を選択的に得るのは困難である。今回我々は、2-ブロモスチレンへのボリル銅の付加と続くアルキル銅中間体の 1,3-ハロゲン転位³⁾を経る 2-ボリルスチレンの合成法を開発した。いくつかの対照実験および DFT 計算を用いて本反応の詳細な反応機構解析を実施した。



- 1) a) Kleeberg, C.; Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5350–5354. b) Yoshida, H.; Takemoto, Y.; Kamio, S.; Osaka, I.; Takaki, K. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1215–1219.
- 2) Laitar, D. S.; Tsui, E. Y.; Sadighi, J. P. *Organometallics* **2006**, 25, 2405–2408.
- 3) a) Grigg, R. D.; Van Hoveln, R.; Schomaker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16131–16134 b) Van Hoveln, R.; Hudson, B. M.; Wedler, H. B.; Bates, D. M.; Le Gros, G.; Tantillo, D. J.; Schomaker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5346–5354.

銅触媒によるアレニルホスフェートとアルキルボランのクロスカップリング反応

(東北大院理) ○鈴木 宏周、寺田 眞浩、近藤 梓

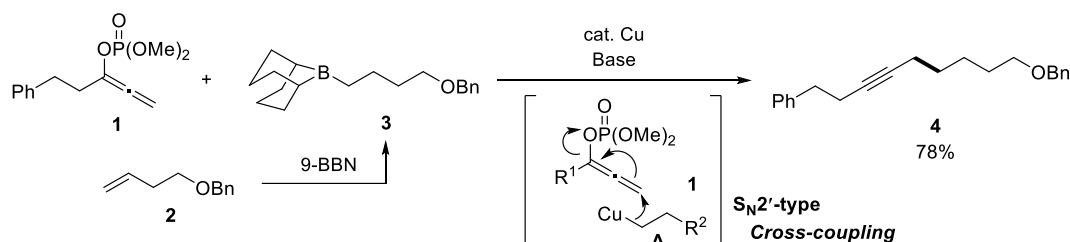
Copper-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Allenylphosphates with Alkylboranes
(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Hirochika Suzuki, Masahiro Terada, Azusa Kondoh

Propargyl compounds are versatile synthetic intermediates having a carbon–carbon triple bond. The S_N2' -type cross-coupling reaction of allenyl electrophiles, such as allenyl halides, is one of highly promising methodologies for the synthesis of densely functionalized propargyl compounds. However, due to limited availability of allenyl halides, such cross-coupling reactions are still underdeveloped. In this context, we investigated the S_N2' -type cross-coupling reaction using allenylphosphates instead of allenyl halides, which can be readily prepared utilizing the [1,2]-phospha-Brook rearrangement. As a result, we found that the cross-coupling reaction of allenylphosphates with alkylboranes efficiently proceeded under copper catalysis, affording the corresponding propargyl compounds in good yields.

Keywords : Copper Catalysis; Cross-Coupling; Propargyl Compound; Boron Compound; Phospha-Brook Rearrangement

プロパルギル化合物は、多様な分子変換に利用可能な炭素-炭素三重結合を有し、合成中間体として極めて有用である。官能基化されたプロパルギル化合物を合成する潜在性の高い方法論の一つとして、ハロゲン化アレンのような脱離基を有するアレンを用いた S_N2' 型のクロスカップリング反応が挙げられる¹⁾。しかしながら、ハロゲン化アレンの入手容易性の低さから、これまでに十分な検討が行われていなかった。そこで本研究では、ハロゲン化アレンの代わりに[1,2]-phospha-Brook 転位²⁾によって簡便に合成可能なアレニルホスフェートを用いた S_N2' 型のクロスカップリング反応の開発に取り組んだ。

銅触媒および塩基存在下、アレニルホスフェート **1** に対し、アルケン **2** のヒドロホウ素化により調製したアルキルボラン **3** を作用させた。その結果、トランスメタル化により触媒的に生じたアルキル銅種 **A** とアレニルホスフェート **1** の間で S_N2' 型のクロスカップリング反応が進行し、プロパルギル化合物 **4** が良好な収率で得られた。



1) A. M. Caporusso *et al.*, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1902–1910.

2) A. Kondoh, M. Terada, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300003.

リチウムビス（オルト-カルボラニル）キュプレート合成と C–C 結合形成反応への利用

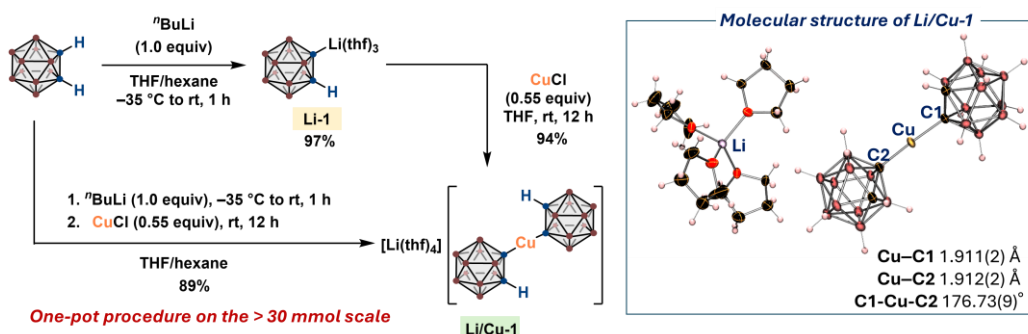
(阪大院工¹・阪大CFI²) ○木元 晴太¹・久田 悠靖¹・星本 陽一^{1,2}

Synthesis of Lithium Bis(*ortho*-carboranyl)cuprate and Its Application to C–C Bond-Forming Reactions (¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ²Center for Future Innovation (CFI), Graduate School of Engineering, The University of Osaka) ○Seita Kimoto¹, Yusei Hisata¹, Yoichi Hoshimoto^{1,2}

o-Carboranyl arenes benefit from carborane's exceptional properties, such as 3D aromaticity and thermal/chemical stability, and are thus broadly explored for their applications in medicine, materials, and coordination chemistry. Nevertheless, the reported procedures to form C–C bonds between *o*-carborane and aryl iodides required multi-step experiments with poor reproducibility. Herein, we synthesized and isolated lithium bis(*o*-carboran-1-yl)cuprate **Li/Cu-1**, which enables the preparation of a variety of carboranyl arenes via C–C bond-forming reactions with (hetero)aryl bromides and chlorides. Isophthalonitrile was found to act as a ligand for the Li center and to improve reaction efficiency.

Keywords : Carborane; Copper complex; C–C bond formation; Nitriles

o-カルボラニルアレーンは *o*-カルボランに起因する 3 次元芳香族性や高い耐熱・化学耐久性を有しており、医薬品や材料、錯体化学への応用が期待される¹⁾。既報の C–C 結合形成による *o*-カルボラニルアレーンの合成は *o*-カルボラニル Li 種や Mg 種の系中発生、遷移金属とのトランスメタル化、そしてヨードアレーンとのクロスカップリングという多段階行程が必要であり、その収率や再現性も低かった²⁾。本研究では *o*-カルボラニルリチウムキュプレート種 (**Li/Cu-1**) を合成・単離し、臭化および塩化アリアルとのカップリングによる *o*-カルボラニルアレーンの合成法を開発した。特に、イソフタルニトリルを Li の配位子として添加することで、*o*-カルボラニルアレーンの収率が向上することを見出した³⁾。



1) Shi, J.; Li, M.; Xu, S.; Chen, M.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Wu, L.; Ji, L. *Cryst. Growth Des.* **2024**, 24, 9440–9446. 2) Qiu, Z. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 963–971. 3) Hisata, Y.; Morishita, D.; Hoshimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 37677–37687.

Cu-catalyzed [1,3]-Fluorine Rearrangement Rearrangement Reactions of N-Fluoroanilines

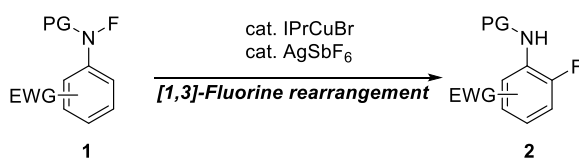
(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University) ○Jaegon Kim,¹ Mao Suzuki,¹ Takuma Sato,¹ Masahiro Terada,¹ Itaru Nakamura^{1,2}

Keywords: Copper; NHC ligand; Rearrangement; Fluorine; Anilines

Fluoroarenes are valuable structural motifs in pharmaceutical chemistry because fluorine atoms can enhance drug-like properties such as biological activity and lipophilicity. Among them, the selective synthesis of *ortho*-fluoroanilines remains challenging, as achieving regioselective C–H fluorination is inherently difficult. Electrophilic fluorination of aniline derivatives typically produces mixtures of *ortho*- and *para*-isomers due to activation at both positions by the amino group, which limits regioselective control.

In our previous studies, cationic copper catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands were found to promote highly regioselective [1,3]-rearrangements of *N*-alkoxyanilines, providing *ortho*-alkoxyanilines with excellent selectivity.¹ Inspired by this transformation and the close relationship between oxygen and fluorine, we envisioned that a similar rearrangement strategy could be applied to nitrogen–fluorine bonds.

Herein, we report a copper-catalyzed rearrangement of *N*-fluoro-*N*-sulfonylanilines **1** that furnishes the corresponding 2-fluorosulfonanilides **2** in good to acceptable yields under mild conditions. The reaction proceeds through a site-selective [1,3]-migration of the fluorine atom from nitrogen to the *ortho*-carbon of the aromatic ring. This method provides a new and regioselective approach to *ortho*-fluoroaniline derivatives distinct from traditional electrophilic fluorination strategies.



1) a) I. Nakamura, T. Jo, Y. Ishida, H. Tashiro, M. Terada, *Org. Lett.* **2017**, 19, 3059. b) I. Nakamura, M. Tachibana, R. Konta, H. Tashiro, M. Terada, *Molecules*, **2023**, 28, 4521. c) I. Nakamura, R. Konta, Y. Ishida, M. Tachibana, M. Terada, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 4677.

銅触媒を用いたパーフルオロアルキル化合物の脱フッ素水素化反応

(都立大理¹⁾ ○竹ヶ原華歩¹・土井良平¹・楠本周平¹

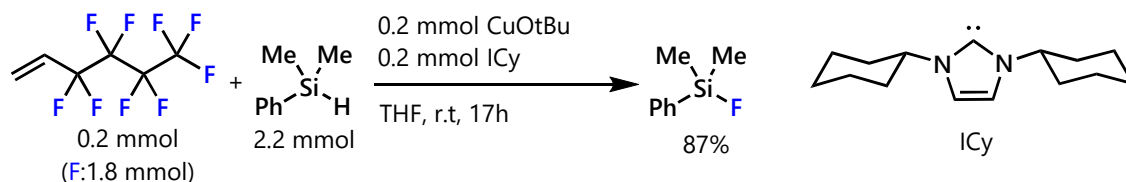
Copper-Catalyzed Hydrodefluorination of Perfluoroalkyl Compounds (¹*Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Kaho Takegahara,¹ Ryohei Doi,¹ Shuhei Kusumoto¹

Perfluoroalkyl compounds have a wide range of applications. Their exceptional chemical stability renders them highly resistant to degradation. The development of efficient defluorination reactions is strongly desired to establish the circular economy of fluorine.¹⁾ We have previously reported a nickel-catalyzed hydrodefluorination of perfluoroalkyl arenes using hydrosilanes.²⁾ In reactions using 2-(pentafluoroethyl)naphthalene as a substrate, fluorosilanes and 2-ethylnaphthalene were obtained in high yields. However, increasing the chain length of the perfluoroalkyl group resulted in a significant decrease in the yield of fluorosilanes. Mechanistic studies indicated that alkenes generated via defluorination are important intermediates. In the present study, aiming at the defluorination of longer-chain perfluoroalkyl compounds, we found that reaction of alkenes bearing perfluoroalkyl groups with hydrosilanes in the presence of a copper/N-heterocyclic carbene catalyst afforded fluorosilanes in 87% yield based on the fluorine content of the substrate. The reaction efficiently proceeded at ambient temperature.

Keywords: Defluorination; Copper catalyst; Perfluoroalkyl; Hydrosilane; N-heterocyclic carbene

パーフルオロアルキル化合物は幅広い用途を有する一方で、化学的に極めて安定であり分解が困難である。そのため、廃棄物処理や資源循環の観点から、効率的な脱フッ素化反応の開発が求められている¹⁾。我々はこれまでに、ニッケル触媒とヒドロシランを用いた脱フッ素水素化反応を報告した²⁾。2-(ペンタフルオロエチル)ナフタレンを用いた反応では、フルオロシランとエチルナフタレンが高収率で得られた。しかし、パーフルオロアルキル基の鎖長を伸ばすとフルオロシランの収率が大きく低下した。反応機構解析の結果、脱フッ素化により生じるアルケンが反応の重要な中間体であることが示唆された。

そこで本研究では、基質としてパーフルオロアルキル基を有するアルケンを用いて、より長鎖のパーフルオロアルキル化合物の脱フッ素化の達成を目指し、種々の検討を行った。その結果、銅/N-ヘテロ環状カルベン触媒存在下、ヒドロシランとパーフルオロアルキル基を有するアルケン室温条件下で反応させることで、87%の収率にてフルオロシランが得られることを見出した。



1) R. Doi, S. Ogoshi *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, e202301229.

2) R. Doi, M. Yasuda, N. Kajita, K. Koh, S. Ogoshi *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11449–11456.

$\beta^{2,2}$ -アミノ酸を含むペプチド合成のための立体特異的シアノ化反応

(山口大院創成¹) ○浦 恭瑛¹・松井 潤太¹・山本 哲大・土屋 直輝・岡村 俊孝¹・西形 孝司¹・

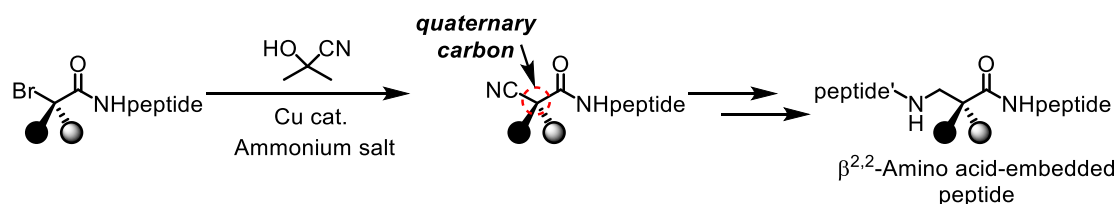
Stereospecific Cyanation for the Synthesis of Peptides Containing $\beta^{2,2}$ -Amino Acids (¹Graduate School of Sciences and Technology, Yamaguchi University) ○Yasuaki Ura,¹ Junta Matsui,¹ Tetsuhiro Yamamoto, Naoki Tsuchiya, Toshitaka Okamura,¹ Takashi Nishikata¹

The introduction of bulky, chiral non-natural amino acids into peptide molecules is expected to enable the creation of peptides with novel functions. However, the stereoselective synthesis of $\beta^{2,2}$ -amino acids bearing sterically bulky functional groups remains challenging due to steric hindrance. Therefore, this study conceived a $\beta^{2,2}$ -amino acid synthesis strategy using a cyanation reaction of α -bromocarbonyl compounds as the key step, followed by conversion to an amine. Specifically, by designing a copper-catalyzed reaction system using cyanohydrin as the CN source, we achieved stereospecific CN coupling of chiral α -bromocarbonyl compounds bearing a tert-alkyl group.

Keywords : stereospecific; CN coupling; α -halocarbonyl compounds; peptide; chiral $\beta^{2,2}$ -amino acids

ペプチドは、創薬における新たなモダリティとして注目を集めている。ペプチドを構成するアミノ酸の中でも、立体的にかさ高い $\beta^{2,2}$ -アミノ酸は、天然アミノ酸にはない構造的特徴から創薬に有用な分子になると期待される。しかし、 $\beta^{2,2}$ -アミノ酸の四級不斉炭素の構築は、その立体障害により選択的合成は困難である¹⁾。一方、当研究室ではこれまで、 α -ブロモカルボニル化合物を基質とする立体特異的反応の開発に取り組んできた²⁾。そこで本研究では、 α -ブロモカルボニル化合物に対するシアノ化を鍵工程とし、続くアミンへの変換による $\beta^{2,2}$ -アミノ酸合成を着想した。

検討の結果、シアノヒドリンをシアノ化剤として用い徐々に滴下することが重要であった。滴下により、シアノヒドリンが主反応以外で分解することを防ぎつつ、中間体であるシアン化銅を効率的に生成することができる。その結果、キラルな α -ブロモカルボニル化合物に対して、立体保持型のCNカップリングを実現した。本発表では基質適用性や詳細な機構解析について議論する。



- 1) Noda, H.; Shibasaki, M, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2350–2361., Weiner, B.; Szymanski, W.; Janssen, D. B.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1656–1691.
- 2) Akagawa, H.; Tsuchiya, N.; Morinaga, A.; Katayama, Y.; Sumimoto, M.; Nishikata, T. *ACS Catal.* **2022**, 12, 9831–9838., Tsuchiya, N.; Yamamoto, T.; Akagawa, H.; Nishikata, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202301343.

二核金属錯体触媒を用いたマクロ環化反応の検討

(名大院理) ○中島 杏・遠山 祥史・伊藤 英人

Investigation on dinuclear metal complex catalyzed macrocyclization

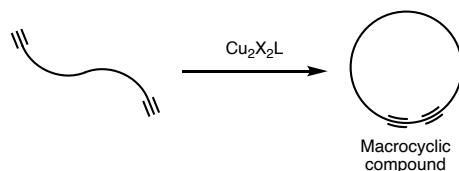
(Graduate School of Science, Nagoya University) ○Ko Nakashima, Yoshifumi Toyama, Hideto Ito

Macrocyclic structure is commonly found in natural products and pharmaceuticals.^[1] In general, the formation of macrocyclic compounds is achieved by intramolecular cyclization (macrocyclization) from linear precursors. However, macrocyclization of linear molecules is entropically unfavorable, and often leads to undesired intermolecular oligomerizations, which limits applicable substrates and reaction conditions.^[2]

Herein, we report the investigation on catalyst designs for accelerating macrocyclization in Glaser–Hay coupling. Based on the reaction mechanism that the reaction proceeds via a copper acetylide dimer intermediate,^[3] we envisioned that the use of a dinuclear copper complex can bring the dual reaction sites into proximity and to suppress undesired intermolecular reactions. In this presentation, we will present the catalytic effect of using dinuclear metal complex for Glaser–Hay macrocyclization with substrates possessing terminal dialkynyl units.

Keywords : *Glaser–Hay coupling, Copper catalyst, Alkyne, Dinuclear metal complex, Macrocyclization*

天然物や医薬品に多く見られる大環状化合物は、古くから重要な研究対象とされてきた^[1]。一般に大環状化合物は、直鎖前駆体の分子内環化（マクロ環化）反応によって構築されるが、この過程はエントロピー的に不利であり、分子間反応との競合により効率的な合成は困難である^[2]。本研究では、マクロ環化の素反応として Glaser–Hay カップリングに着目し、分子内反応を優先的に進行させる触媒設計を検討した。Glaser–Hay カップリングにおいて提唱されている銅アセチリド二量体中間体の形成過程において^[3]、反応点同士の近接効果および分子間反応の抑制が可能な触媒として二核金属錯体を用いた。その結果、両末端にアルキンを含む基質の分子内 Glaser–Hay 反応が効率的に進行することがわかった。発表では、二核金属錯体の合成・構造や環サイズにおける収率の相関についても論じる。



[1](a) F. Liu, X. Min, *Tetrahedron lett.* **2025**, 169, 155760. (b) C. M. Madsen, M. H. Clausen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3107.

[2] V. Martí-Centelles, M. D. Pandey, M. I. Burguete, S.V. Luis, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8736.

[3] F. Bohlmann, H. Schonowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 794.