

Academic Program [Oral A] | 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds- : Oral A

📅 Wed. Mar 20, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 20, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️

E1133(1132, Bldg. 11 [3F])

[E1133-3am] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Chair: Kei Murakami, Kohei Sekine

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[E1133-3am-01]

Visible-light-driven borylation of aryl halides by a phosphonium ylide organophotoredox catalyst

○Ren Yamaguchi¹, Masaya Iwasaki¹, Yasunori Toda¹, Hiroyuki Suga¹ (1. Shinshu University)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[E1133-3am-02]

Development of Pd-catalyzed phosphonium cyclopentadienylide (PCPY) synthesis through photo-irradiation

○Takaya Tomoike¹, Shoma Chiba¹, Bumpei Maeda¹, Kei Murakami¹ (1. Kwansei Gakuin University)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[E1133-3am-03]

Development of Radical Germinations Using Photocatalyst and Digermene

○Haruka Iimuro¹, Shiho Ishigaki, Tomonori Inoue¹, Yuki Nagashima¹, Ken Tanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[E1133-3am-04]

Photocatalytic 1,2-Phosphorus-Migrative [3+2] Cycloaddition of Tri(*t*-butyl)phosphine with Alkynes

○Yusuke Masuda¹, Daichi Ikeshita², Kosuke Higashida³, Masaki Yoshida¹, Naoki Ishida², Masahiro Murakami², Masaya Sawamura^{1,3} (1. Hokkaido University, 2. Kyoto University, 3. WPI-ICReDD)

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[E1133-3am-05]

Synthesis of Highly Condensed Benzophosphole Derivatives by Lewis-acid-assisted, Visible-light-promoted Mallory Reaction

○Ikki Kamiyoshi¹, Xu Shibo¹, Kosuke Yasui¹, Koji Hirano¹ (1. The Univ. of Osaka)

🇯🇵 Japanese

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

[E1133-3am-06]

Photocatalyzed Construction of Indole-Fused 1,4-Diazepine Derivatives

○Tatsushi Oishi¹, Tatsuhiro Uchikura¹, Takahiko Akiyama¹ (1. Gakushuin University)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-07]

π -Lewis Acidic Metal Catalyzed Photochemical Flow Reaction via Activation of Alkynes

○Zen Iwasaki¹, Ryohei Yazaki¹, Ren Obayashi¹, Jun Kikuchi², Shigenobu Umemiya¹, Masahiro Terada¹ (1. Grad. School of Science, Tohoku Univ., 2. Grad. School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku Univ.)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[E1133-3am-08]

Synthesis of Cyclic Imides Based on Visible-Light Induced Carbamoylarylation

○Taewoo Ko², Di Wu², Kohei SEKINE^{1,2}, Yoichiro KUNINOBU^{1,2} (1. IMCE, Kyushu Univ., 2. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.)

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[E1133-3am-09]

Aerobic Photooxidation of Alcohols Catalyzed by Azaborine

○Yuri Kikuri¹, Peiyuan Yang¹, Hiroki Fukumoto¹, Tomohiro Agou², Masaru Kondo³ (1. Ibaraki Univ., 2. Univ. of Hyogo, 3. Univ. of Shizuoka)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[E1133-3am-10]

Syntheses of heteropolycyclic aromatic compounds with tetrahydro-*b*-carboline structures

○Takuma Yuba², Yoshimitsu Tachi^{1,2}, Masatoshi Kozaki^{1,2} (1. Osaka Metropolitan University, 2. Osaka City University)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[E1133-3am-11]

Development of organic luminescent radicals with hydrophilic-group substituted carbazole donor

○Kosuke Anraku¹, Kenshiro Matsuda¹, Satoshi Miyata², Takuya Hosokai^{2,3}, Satoshi Okada⁴, Kazuhiro Nakamura¹, Kohei Nakao⁵, Ken Albrecht⁵ (1. Graduate School of Science and Engineering, Kyushu Univ., 2. Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Sci., 3. AIST, 4. Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Tech., 5. IMCE, Kyushu Univ.)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[E1133-3am-12]

A novel conversion of ionic liquids containing a diol unit in the cationic part to alkenylammonium salts

○Runa Sasakura¹, Takuji Kawamoto¹, Akio Kamimura¹ (1. Yamaguchi University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[E1133-3am-13]

Preparation of bicyclic dihydrosiloles via radical cascade reaction of 1,6-enynes.

○Yuki Kanda¹, Kanako Ishido¹, Takuji kawamoto¹, Akio Kamimura¹ (1. Yamaguchi University)

ホスホニウムイリドを可視光レドックス触媒として用いる芳香族ハロゲン化物のホウ素化反応

(信州大工) ○山口 礼・岩崎 将也・戸田 泰徳・菅 博幸

Visible-light-driven borylation of aryl halides by a phosphonium ylide organophotoredox catalyst (*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Ren Yamaguchi, Masaya Iwasaki, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

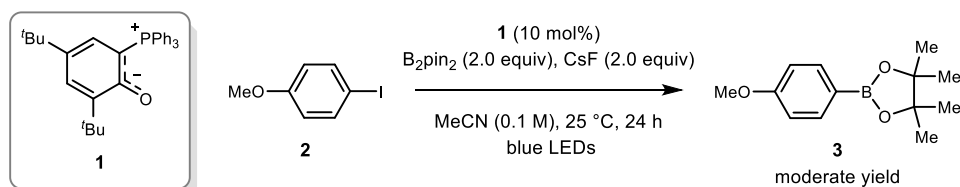
Aryl boronic esters are used as useful building blocks in organic synthesis. Recently, photoredox-catalyzed borylation reactions have been intensively studied and borylation reactions of aryl halide are well-known. Photoredox catalysts having strong reducing abilities can efficiently reduce aryl halides. The corresponding aryl radicals generated by the photoreduction undergo C–B bond formation to afford aryl boronic esters. Our group reported that phosphonium ylide **1** serves as a visible-light photoredox catalyst with a strong reducing power, enabling reductive transformations. In this study, we investigated the borylation of aryl halides by phosphonium ylide photoredox catalysis. At the outset of our study, the reaction of *p*-iodoanisole (**2**) with bis(pinacolato)diboron was carried out in the presence of **1** under visible light irradiation. As a result, we found that the desired aryl boronic ester **3** was obtained in relatively good yield.

Keywords : Phosphonium ylide; Photoredox catalyst; Aryl halide; Borylation; Radical

芳香族ボロン酸エステルは合成化学的に有用なビルディングブロックである。近年、光レドックス触媒を利用した芳香族化合物のホウ素化反応が活発に研究されている¹⁾。その一つとして、芳香族ハロゲン化物のホウ素化反応がよく知られている。強い還元力をもつ光レドックス触媒を用いると、芳香族ハロゲン化物を還元することができ、これにより生じたアリールラジカルがホウ素化試薬と反応して、芳香族ボロン酸エステルを与える。

一方、当研究室では、独自に開発したホスホニウムイリド **1** が還元的過程を担う可視光レドックス触媒として機能することを明らかにしている²⁾。本触媒の特長は強い還元力 (−2.38 V vs. SCE) をもつことである。今回、本触媒系による芳香族ハロゲン化物のホウ素化反応を検討した。

初期検討では *p*-ヨードアニソール (**2**; −2.25 V vs. SCE) を基質として、触媒 **1** および CsF 存在下、B₂pin₂ を可視光照射下で反応させた。その結果、望むホウ素化反応が進行し、芳香族ボロン酸エステル **3** が比較的良好な収率で得られることを見出した。



- 1) Tian, Y.-M.; Guo, X.-N.; Braunschweig, H.; Radius, U.; Marder, T. B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3561–3597.
- 2) Toda, Y.; Kobayashi, T.; Hirai, F.; Yano, T.; Oikawa, M.; Sukegawa, K.; Shimizu, M.; Ito, F.; Suga, H. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 9574–9578.

可視光照射と Pd 触媒が駆動するホスホニウムシクロペンタジエニリド合成法の開発

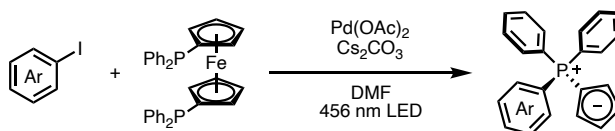
(関西学院大理工¹⁾) ○友池天哉¹・千葉将真¹・前田文平¹・村上慧¹

Development of Pd-catalyzed phosphonium cyclopentadienylide (PCPY) synthesis through photo-irradiation (¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Takaya Tomoike¹, Shoma Chiba¹, Bumpei Maeda¹, Kei Murakami¹

Phosphonium cyclopentadienylides (PCPYs) are known as stable ylides that contain a phosphonium cation and a cyclopentadienyl anion moieties. They are attractive compounds due to coordinating ability and unique reactivities derived from cyclopentadienyl anion. However, the synthetic methods of PCPYs have been limited. Consequently, the investigation of the properties and reactivities of PCPYs has been hindered by synthetic challenges. Herein, we report a new palladium-catalyzed synthesis of PCPYs that proceeds with blue light irradiation. Notably, the reaction enables the one-step synthesis of PCPYs from commercially available 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf) and iodoarene under mild conditions. Thus, the reaction tolerated various functional groups.

Keywords: Ylide, Palladium, Visible light irradiation, Phosphonium, Cyclopentadienyl anion

ホスホニウムシクロペンタジエニリド(PCPYs)は、ホスホニウムカチオンとシクロペンタジエニルアニオンの構造を有する安定イリドである。PCPYs はシクロペンタジエニルアニオンに由来する金属への配位能と特異な反応性を併せもつ興味深い化合物である^[1]。しかし従来の合成手法では、PCPYs を合成するために複数の合成段階が必要となるため、PCPYs の合成例も限られており、その物性や反応性についてはいまだ十分な調査がなされていない^[2]。このように、PCPYs の研究を加速するためにより簡便な合成法の開発が望まれている。今回我々は、パラジウム触媒と可視光照射を用いた PCPYs の新規合成反応の開発に成功した。本反応は 1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（dppf）とヨードアレンといった入手容易な原料を用いたカップリング反応であり、青色光照射のみといった穏和な条件下で反応が進行する。そのため本反応は様々なヨードアレンが適用可能である。



1) a) P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *J. J. Organomet. Chem.* **2014**, 767, 165. b) L. J. Higham, P. G. Kelly, D. M. Corr, H. Muller-Bunz, B. J. Walker, D. G. Gilheany, *Chem. Commun.* **2004**, 684.

2) a) F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 67. b) K. H. Kim, S. Lee, J. Lee, J. N. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4349.

光増感剤とジゲルマニウムを用いたラジカル的ゲルミル化反応の開発

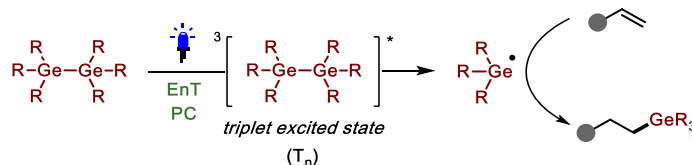
(東工大物質理工¹⁾) ○飯室遥香¹・石垣信穂¹・井上智仁¹・永島佑貴¹・田中健¹
 Development of Radical Germylations Using Photocatalyst and Digermane (¹*Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Haruka Iimuro,¹ Shiho Ishigaki,¹ Tomonori Inoue,¹ Yuki Nagashima,¹ Ken Tanaka¹)

Germanium, a homologous element to carbon (Group 14), is a high-period element that can form stable bonds with carbon. Organogermanium compounds have attracted attention as bioactive compounds and building blocks. Therefore, synthetic methods for diverse organic germanium compounds are required. Recently, diverse germylation reactions via in situ generations of germyl radicals were developed for synthesis of organogermanium compounds under mild conditions. On the other hand, we have developed photoinduced silylation reactions through photolysis of Si-B and B-B bonds by appropriate reaction designs^{1,2)}. Based on our previous research, we herein reported a new method for in situ generation of germyl radicals using digermane (Ge-Ge). This protocol enabled the visible-light-induced hydrogermylation reaction of alkenes under mild conditions through photolysis of digermane with a photocatalytic energy transfer process.

Keywords : *germyl radical; hydrogermylation; photolysis; organogermane compound; photoinduced reaction*

炭素と同じ第 14 族元素であるゲルマニウムは、高周期元素でありながら炭素と安定な結合を形成できる。また極めて毒性が低く、炭素元素と置き換えることで脂溶性・分子体積・3 次元構造を変化させることができるので、生理活性物質の部分構造として注目されてきた。さらに、炭素-ゲルマニウム結合はビルディングブロックとして有用であり、より多様な有機ゲルマニウム化合物の開発法が求められている。

有機ゲルマニウム化合物の温和な合成法として、ゲルミルラジカルを用いる方法は有用であり、これまでに様々な前駆体を用いたラジカル発生法が報告されてきた。一方、我々はこれまでに Si-B / B-B といった元素間結合を光励起により開裂させ、有機反応に利用してきた^{1,2)}。本研究ではこの知見を応用し、ジゲルマン (Ge-Ge) を前駆体としたゲルミルラジカルの新規発生法に取り組んだ。種々検討の結果、光増感剤によるエネルギー移動を利用することで、可視光照射下 Ge-Ge 結合の光開裂が進行し、ゲルミルラジカルが生成することを見出した。また本反応をアルケンに適用することで、幅広い基質に対し高収率でヒドロゲルミル化体が見出されることを見出した。



1) S. Ishigaki, Y. Nagashima, M. Uchiyama, K. Tanaka, *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14*, 652.

2) R. Arai, Y. Nagashima, T. Koshikawa, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 10371.

リン原子の 1,2-転位を伴うトリ(*t*-ブチル)ホスフィンとアルキンの光触媒的[3+2]付加環化反応

(北大理¹・京大院工²・WPI-ICReDD³) ○増田侑亮¹・池下大智²・東田皓介³・吉田真樹¹・石田直樹²・村上正浩²・澤村正也^{1,3}

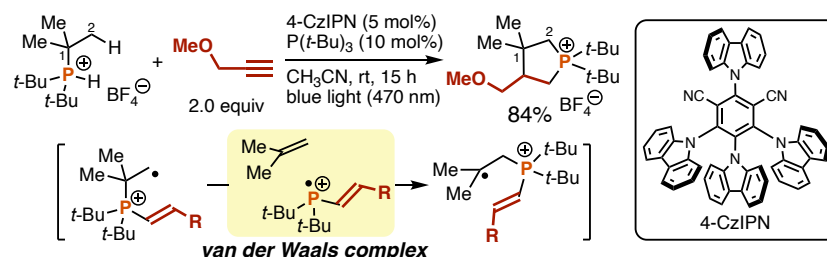
Photocatalytic 1,2-Phosphorus-Migrative [3+2] Cycloaddition of Tri(*t*-butyl)phosphine with Alkynes (¹*Hokkaido University*, ²*Kyoto University*, ³*WPI-ICReDD*) ○Yusuke Masuda,¹ Daichi Ikeshita,² Kosuke Higashida,³ Masaki Yoshida,¹ Naoki Ishida,² Masahiro Murakami,² Masaya Sawamura^{1,3}

Tri(*tert*-butyl)phosphine and terminal alkynes undergo 1,2-phosphorus-migrative [3+2] cycloaddition under photocatalytic conditions. The reaction exhibits broad functional group tolerance and affords substituted cyclic phosphonium salts, which are amenable to further derivatization by Wittig olefination. Experimental and theoretical studies suggest that the 1,2-phosphorus migration of a β -phosphonioalkyl radical proceeds through a phosphine radical cation–alkene van der Waals complex as a pseudointermediate.

Keywords : 1,2-migration, phosphonium salt, alkyne, cycloaddition, photoredox catalyst

アルキルラジカルは β 位原子の1,2-転位によって熱力学的により安定なアルキルラジカルを生成することが知られている¹⁾。アリール基やカルボニル基といった炭素原子のラジカル1,2-転位反応が広く研究されている一方で、ヘテロ原子の転位反応については報告例が限られている。中でもリン原子のラジカル1,2-転位反応はこれまでに報告されていない。

本研究では、トリ(*t*-ブチル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ(*t*-ブチル)ホスフィン、および末端アルキンの混合物に対して光酸化還元触媒(4-CzIPN)の存在下可視光を照射することで、リン原子の1,2-転位を伴う[3+2]付加環化反応が進行し、5員環ホスホニウム塩が得られることを見出した²⁾。実験と計算による反応機構解析の結果、 β -ホスホニオアルキルラジカルの1,2-リン原子転位は、ホスフィンラジカルカチオンとアルケンのファンデルワールス錯体を経由して進行することが示唆された。



1) For a selected review, see: X. Wu, Z. Ma, T. Feng, C. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 11577.

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

ルイス酸を利用した可視光駆動型 Mallory 反応による縮環ベンゾホスホール誘導体の合成

(阪大院工) ○神吉 一輝・Shibo Xu・安井 孝介・平野 康次

Synthesis of Highly Condensed Benzophosphole Derivatives by Lewis-acid-assisted, Visible-light-promoted Mallory Reaction (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Ikki Kamiyoshi, Shibo Xu, Kosuke Yasui, Koji Hirano

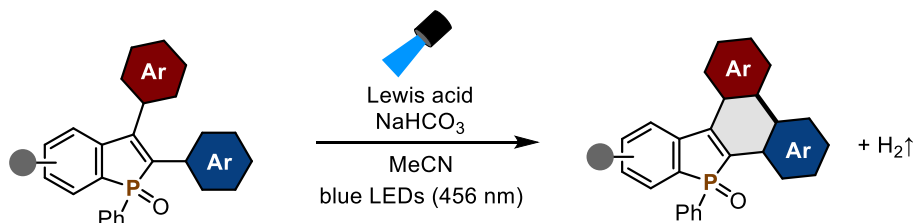
A benzophosphole is one of heterocycles with unique optical and electronic properties and has received much attention as a key skeleton for various organic functional materials such as photoelectric conversion materials. In particular, highly condensed phospholes with extended π -conjugated systems constitute an attractive class of compounds. One of representative synthetic methods for their preparation is Mallory reaction of aryl-substituted phospholes by UV light irradiation.

On the other hand, we recently found that the Mallory reaction of some specific 2,3-diarylbzophosphole oxide derivatives proceeded even under visible light irradiation to give the corresponding condensed benzophosphole derivatives. In the present study, we developed the visible-light (456 nm blue LEDs)-promoted Mallory reaction of more general 2,3-diarylbzophospholes with the assistance of an appropriate Lewis acid to form the corresponding dehydrogenative cyclized products, highly condensed benzophosphole derivatives, in good yields.

Keywords : *Benzophospholes, Dehydrogenative cyclization, Mallory reaction, Visible light*

ホスホールは特異な光学および電子的特性を持つ複素環の一つであり、光電変換材料を始め様々な有機機能性材料の鍵骨格として注目されている。¹ 特に、パイ共役系が拡張された縮環ホスホール類は、魅力的な分子群である。その合成法の一つとして、アリアル置換ホスホールに対し紫外光を照射する Mallory 反応が挙げられる。²

一方最近我々は、いくつかの 2, 3-ジアリアルベンゾホスホールオキシド誘導体の Mallory 反応が、紫外光ではなく可視光照射によっても進行し、対応する縮環ベンゾホスホール誘導体を与えることを報告している。³ 本研究ではこの反応の一般化を目的とし、検討をおこなった。その結果、2, 3-ジアリアルベンゾホスホールオキシドに対し、適切なルイス酸を添加すると、可視光（青色、456 nm）であっても Mallory 反応が進行し、対応する脱水素環化生成物である縮環ベンゾホスホール誘導体が良好な収率で得られることを見出した。



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

2) Bouit, P.-A.; Escande, A.; Szűcs, R.; Szieberth, D.; Lescop, C.; Nyulász, L.; Hissler, M.; Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6524.

3) Nishimura, K.; Xu, S.; Nishii, Y.; Hirano, K. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1503.

光触媒を用いたインドール縮合 1,4-ジアゼピン誘導体の合成

(学習院大理) ○生石 達士・内倉 達裕・秋山 隆彦

Photocatalyzed Construction of Indole-Fused 1,4-Diazepine Derivatives

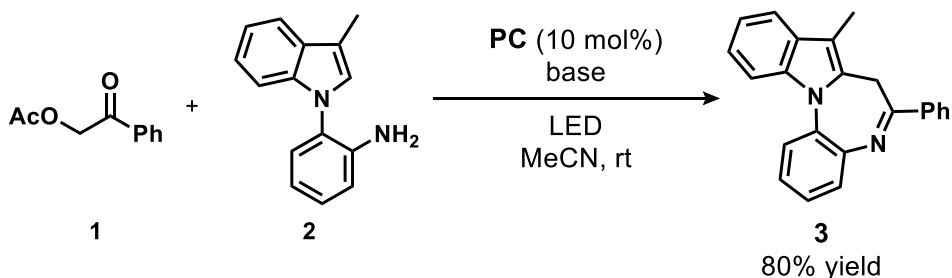
(Faculty of Science, Gakushuin University) ○Tatsushi Oishi, Tatsuhiko Uchikura, Takahiko Akiyama

Indole-fused diazepines have attracted much attention because of their unique biological activities and development of efficient synthetic method is desired. Although the photo-induced C-H alkylations of indole are well-studied, its application to synthesis of indole-fused diazepines is underdeveloped. In this study, we synthesized indole-fused 1,4-diazepine derivatives by a photoredox-catalyzed radical addition of phenacyl radical to *N*-arylindole, followed by cyclization. Upon treatment of *N*-(2-aminophenyl)indole **2** with α -acetoxy acetophenone (**1**) in the presence of PC and sodium carbonate under blue LED irradiation conditions, the desired indole-fused 1,4-diazepine derivatives **3** were obtained in good yields.

Keywords: Photocatalyst; Indole; Diazepine

インドール縮合ジアゼピンは、その特異的な薬理活性から注目を集めており、優れた合成法の開発は重要な研究課題とされている。近年、光酸化還元触媒(PC)の発展に伴い、可視光駆動型ラジカル付加によるインドール 2 位の C-H アルキル化反応の開発が活発に進められている。一方、本手法によるインドール縮合ジアゼピン化合物の合成例は限られている。本研究では PC を用いて、窒素上に *o*-アミノフェニル基を有するインドール誘導体に対するフェナシルラジカルの付加反応および、連続的な環化反応によるインドール縮合 1,4-ジアゼピン誘導体の合成を行った。

PC、炭酸ナトリウム存在下、 α -アセトキシアセトフェノン(**1**)とインドール誘導体 **2** をアセトニトリル中、紫外光照射下で反応させたところ、1,4-ジアゼピン誘導体 **3** が良好な収率で得られた。発表では基質一般性、推定反応機構についても報告する。



πルイス酸性金属触媒によるアルキンの活性化を起点とする光フロー反応

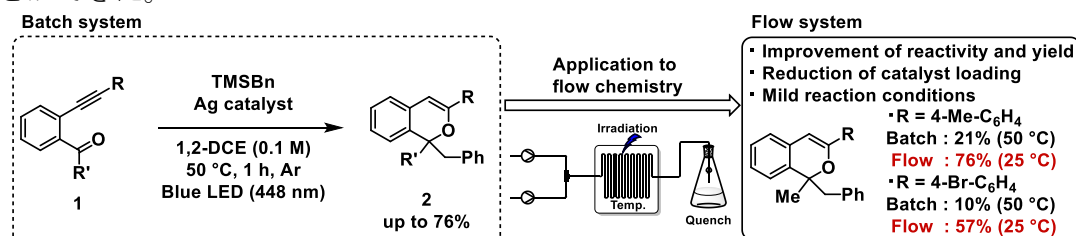
(東北大院理¹・東北大院薬²) ○岩崎 然¹・矢崎 亮平¹・大林 蓮¹・菊池 隼²・梅宮 茂伸¹・寺田 眞浩¹

π-Lewis Acidic Metal Catalyzed Photochemical Flow Reaction via Activation of Alkynes (¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University) ○Zen Iwasaki,¹ Ryohei Yazaki,¹ Ren Obayashi,¹ Jun Kikuchi,² Shigenobu Umemiya,¹ Masahiro Terada¹

Recently, the development of catalytic radical reactions by using excited cation species catalytically generated from organic cation intermediates via light irradiation has attracted much attention.¹ An efficient method to generate organic cation species is an intramolecular cyclization reaction by activation of alkynes using π-Lewis acidic metal catalysts.² Herein, we have developed a cyclization and successive intermolecular radical addition reaction of alkyne **1** with TMSBn, which is nonpolar pre-nucleophile under light irradiation conditions. The reaction of alkyne **1** and TMSBn in 1,2-DCE as a solvent at 50 °C for 1 h in the presence of Ag catalysts under blue light irradiation afforded the desired 2-benzopyran derivative **2** in good yield. Furthermore, the application to a flow reaction successfully improved the yield of the desired products due to suppress the decomposition of the products observed in the batch system.

Keywords : Radical Reaction; One-pot Reaction; Flow Chemistry; Excited Cation; C-C bond forming reaction

近年、有機カチオンを光励起することで励起カチオン種へと変換し、これを利用したドナー分子の一電子酸化を起点とするラジカル反応が注目を集めている¹⁾。有機カチオン種を効率的に発生させる方法の一つとして、πルイス酸性金属触媒を用いたアルキンの活性化による分子内環化反応が挙げられる²⁾。我々は、銀触媒により発生させた2-ベンゾピリリウムカチオンを光励起することで強い酸化力を有する励起カチオン種へと変換し、これとTMSBnの一電子酸化を起点とするラジカル反応を開発した。これにより、非極性化合物であるTMSBnの直接的な変換をワンポットで行うことに成功した。実際に、アルキン**1**とTMSBn、及び、銀触媒存在下、1,2-DCEを溶媒に用いて50 °Cで1時間、青色光を照射した場合、目的の2-ベンゾピラン誘導体**2**が最高収率76%で得られた。さらに、フロー反応へと展開することにより、反応時間の短縮のみならず、バッチ系で見られた生成物の分解が抑えられ、収率を改善することができた。



1) J. Kikuchi, S. Kodama, M. Terada, *Org. Chem. Front.*, **2021**, 8, 4153-4159.

2) N. Asao, S. S. Yudha, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5526.

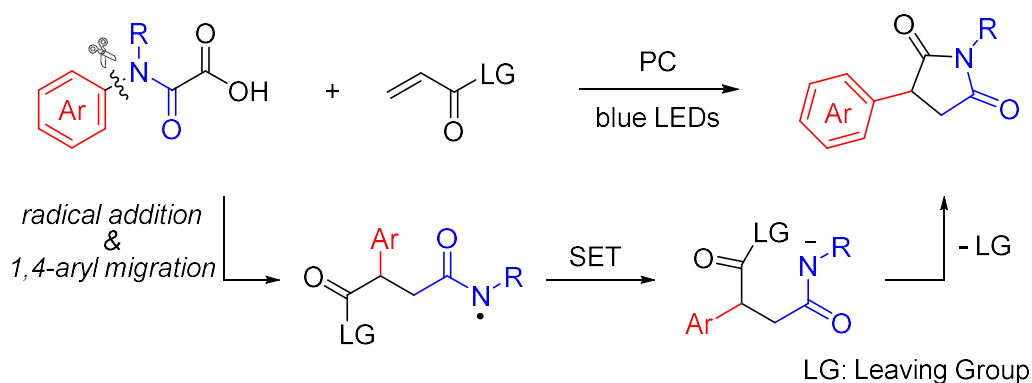
可視光駆動型カルバモイルアリール化反応を利用した環状イミドの合成

(九大先導研¹, 九大院総理工²) ○高 汰佑²・呉 迪²・関根 康平^{1,2}・國信 洋一郎^{1,2}
 Synthesis of Cyclic Imides Based on Visible-Light Induced Carbamoylarylation (¹IMCE, Kyushu University, ²IGSES, Kyushu University) ○Taewoo Ko,² Di Wu,² Kohei Sekine,^{1,2} Yoichiro Kuninobu^{1,2}

We have recently developed visible-light induced carbamoylarylation of alkenes. In the reaction, it is assumed that the addition of carbamoyl radicals to alkenes, resulting in 1,4-aryl migration with the cleavage of C(aryl)-N bond proceeded to afford the corresponding arylpropanamides. In this study, it was expected that when alkenes which have a leaving group at an appropriate position were used, cyclic imides could be obtained by the cyclization of amidates which were produced after the addition of carbamoyl radicals to alkenes, 1,4-aryl migration, and single electron transfer. In fact, when *N*-aryl oxamic acid and phenyl acrylate were used as starting materials, the desired reaction proceeded under visible-light irradiation using potassium carbonate and organic photocatalyst (PC) to give the corresponding 3-aryl succinimide in high yield.

Keywords : C–N Bond Cleavage; Carbamoylarylation; Aryl Migration; Cyclic Imide; Organic Photochemical Reaction

我々は、最近、アルケンの可視光駆動型カルバモイルアリール化反応を開発した。この反応では、カルバモイルラジカルがアルケンへの付加、それに続く芳香族炭素-窒素結合の切断を伴う 1,4-アリール転位が進行し、アリールプロパンアミドが得られたと想定した。今回、適切な位置に脱離基を導入したアルケンを用いれば、カルバモイルラジカルがアルケンへの付加、1,4-アリール転位、一電子移動後に生じるアミダートが環化反応を起こすことで、環状イミドが得られると考えた。実際に、*N*-アリールオキサミン酸とアクリル酸フェニルに対して、有機光触媒 (PC) と炭酸カリウム存在下、可視光照射すると、目的の反応が進行し、3-アリールスクシンイミドが高収率で得られた。



アザボリン光触媒を用いたアルコールの空気酸化反応の開発

(茨大工¹・茨大院理工²・兵庫県大理³・静岡県大薬⁴) ○菊入 優里¹・楊 沛源²・福元 博基²・吾郷 友宏³・近藤 健⁴

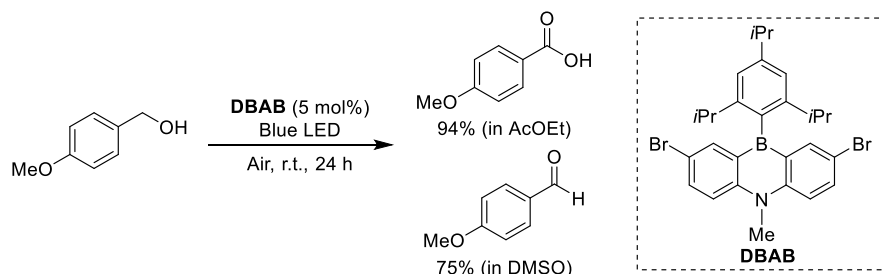
Aerobic Photooxidation of Alcohols Catalyzed by Azaborine (¹College of Engineering, Ibaraki University, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³Graduate School of Science, University of Hyogo, ⁴School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka) ○Yuri Kikuri,¹ Peiyuan Yang,² Hiroki Fukumoto,² Tomohiro Agou,³ Masaru Kondo⁴

Although selective oxidation of alcohols to aldehyde or carboxylic acids is one of fundamental reactions, highly toxic metal oxidants or explosive peroxides are often used. In recent, aerobic catalytic photooxidation of alcohols has attracted attention as a safe and inexpensive method. However, an expensive transition-metal photocatalyst and/or toxic solvent have been conventionally utilized for this transformation. Thus, aerobic organocatalytic photooxidation in a greener solvent is highly demanded. In our previous work, we reported aerobic photooxidation of phosphines and sulfides by dibenzo-fused 1,4-azaborine (DBAB), which is one of the useful light-emitting compounds¹⁾. Here, we develop the aerobic photooxidation of alcohols using the DBAB catalyst and a greener solvent. Under irradiation by blue LED, the photooxidation of *p*-anise alcohol in AcOEt afforded *p*-anise acid in 94% yield and in DMSO afforded *p*-anise aldehyde in 75% yield, respectively.

Keywords : Photocatalyst; Green Solvent; Selective Oxidation

アルコールの酸化によるアルデヒドやカルボン酸の選択的合成は重要な反応であるものの、従来の合成プロセスでは高毒性の金属酸化剤や爆発性の高い過酸化物が用いられることも多い。そのため、安全で安価な手法として、光触媒によるアルコールの空気酸化が注目を集めている。しかし、既存の方法では金属触媒や毒性の高い溶媒が用いられることが多く、環境低負荷溶媒中で有機分子触媒を用いる酸化反応の開発が求められている。

最近、我々は有機発光体の一つである Dibenzo-fused-1,4-azaborine を光触媒に用いることで、ホスフィンやスルフィドの空気酸化が温和な条件下で進行することを報告した¹⁾。本研究では、アザボリン光触媒と環境低負荷溶媒を用いたアルコールの空気酸化反応の開発を行った。青色光照射下、酢酸エチル中、室温で *p*-アニスアルコールの空気酸化を行ったところ、94%収率で *p*-アニス酸が得られた。また、DMSO 中、75%収率で *p*-アニスアルデヒドが得られた。



1) M. Kondo, T. Agou, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 5001.

テトラヒドロ-β-カルボリン構造を有するヘテロ含有縮合多環芳香族化合物の合成

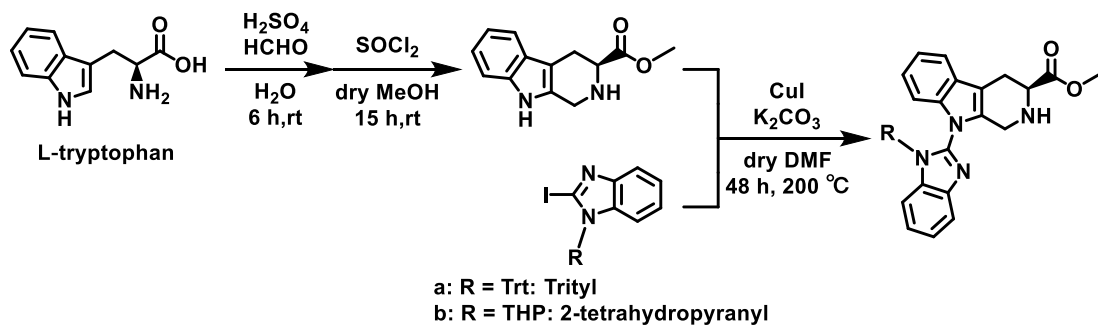
(阪公大院理¹・阪市大理²) ○弓場 拓真²・舘 祥光^{1,2}・小嵯 正敏^{1,2}

Syntheses of heteropolycyclic aromatic compounds with tetrahydro-β-carboline structures
(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ²Faculty of Science, Osaka City University) ○Takuma Yuba,² Yoshimitsu Tachi,^{1,2} Masatoshi Kozaki^{1,2}

Tetrahydro-β-carboline skeletons are types of nitrogen-containing tricyclic compounds, and they are important compounds in medical or pharmaceutical fields because of their biological activities¹⁾. On the other hand, they are less studied in material chemistry. We have conducted on the synthesis of polycyclic aromatic compounds using natural amino acids as starting materials. In this study, we focused on the β-carboline skeleton derived from L-tryptophan and designed extended π-conjugated systems with the β-carboline skeleton. We synthesized compounds with β-carboline structures from L-tryptophan by the Pictet-Spengler reaction¹⁾. We attempted to synthesize π-extended β-carbolines by bonding heteroatom-rich aromatic compounds such as imidazole, benzimidazole, and their analogues at the 9-position of carbolines by Ullmann coupling²⁾. We report the syntheses and physical properties of these compounds.

Keywords: Natural amino acid; Fused ring system; Heterocycles; β-carboline; Heteroatom rich

テトラヒドロ-β-カルボリン類は含窒素三環式化合物の一種で、その生理活性から、医学・薬学分野において重要な化合物である¹⁾。一方、これらの化合物を機能性材料として応用する研究はほとんどない。本研究では、天然アミノ酸を出発物質とした多環芳香族化合物の合成を目指し、L-tryptophan から誘導されるβ-カルボリン構造に注目した。Pictet-Spengler 反応によって、L-tryptophan からβ-カルボリン構造を有する化合物を合成した²⁾。β-カルボリンの9位にイミダゾール、ベンズイミダゾールやその類縁体等のヘテロ原子豊富な芳香族化合物を Ullmann カップリング³⁾により導入することで、π 共役系を拡張した機能性化合物の設計・合成を試みた。これらの化合物の合成と物性について報告する。



- 1) Ohta, Y. et. al. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1979-1982.
- 2) Singh, D. et. al. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4859-4864.
- 3) Fang, Z. et. al. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15397-15404.

親水性置換基を導入したカルバゾールドナーを有する水溶性有機発光ラジカルの創製

(九大院総理工¹・東理大院創域理工²・産総研³・東工大化生研⁴・九大先導研⁵) ○安楽 滉允¹・松田 健志郎¹・宮田 哲²・細貝 拓也^{2,3}・岡田 智⁴・中村 和宏¹・中尾 晃平⁵・アルブレヒト 建⁵

Development of organic luminescent radicals with hydrophilic-group substituted carbazole donor (¹Graduate School of Science and Engineering, Kyushu Univ., ²Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Sci., ³AIST, ⁴Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Tech., ⁵IMCE, Kyushu Univ.) ○Kosuke Anraku¹, Kenshiro Matsuda¹, Satoshi Miyata², Takuya Hosokai^{2,3}, Satoshi Okada⁴, Kazuhiro Nakamura¹, Kohei Nakao⁵, Ken Albrecht⁵

Air-stable organic luminescence radicals have potential applications in bioimaging due to their red to near-infrared photoluminescence and paramagnetic properties. Their actual use in bioimaging applications is rarely reported because they are hydrophobic materials. A limited number of reports demonstrated that amphiphilic polymers can make *tris*(2,4,6-trichlorophenyl)methyl (TTM) radical derivatives water-soluble. However, intrinsically water-soluble organic luminescence radicals have not been reported. In this study, we developed and evaluated a water-soluble TTM radical derivative that consists of a carbazole donor with polyethylene glycol (PEG) chain. An aqueous solution of the water-soluble TTM radical showed fluorescence, and the longitudinal relaxation time (T_1) of the water was shorter than that of pure water.

Keywords : *Trityl radical; Polyethylene glycol (PEG); Luminescent radical; Carbazole*

大気下で安定な有機発光ラジカルは赤-近赤外域の発光が得やすく常磁性分子であるという点からバイオイメーシングへの応用が期待されている。TTM ラジカルのドナー・アクセプター型誘導体である TTM-Cz はその優れた発光特性と光耐久性から特に注目されているが、本質的に疎水性であることから水系での使用が必要となるバイオイメーシングへの応用が難しく、その誘導体を界面活性剤で内包して水溶化する手法のみ報告されている¹⁾²⁾。本研究で合成した TTM-Cz 誘導体である TTM-PEG3 は界面活性剤等を用いずに分子単独で水溶性を示す有機発光ラジカルであることを見出した(Fig. 1)。TTM-PEG3 は水中で近赤外発光を示し、H₂O のプロトンの縦緩和時間(T_1)を短縮する効果があることを確認した。

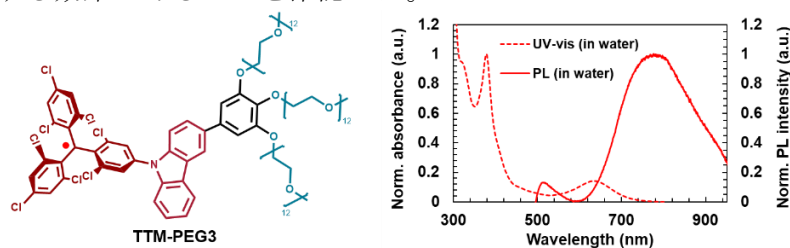


Fig.1. Chemical structure of water-soluble organic luminescent radical (left), UV-vis absorption and PL spectra of TTM-PEG3 in water (right).

1) X. Bai, W. Tan, A. Abdurahman, X. Li, and F. Li, *Dyes Pigm.*, **2022**, 202, 110260.

2) Y. Xu, C. Teng, H. Dang, D. Yin, and L. Yan, *Talanta*, **2024**, 266, 124948.

カチオン部にジオールを持つイオン液体からアルケニルアンモニウムへの新規変換反応

(山口大工) ○笹倉瑠那・川本拓治・上村明男

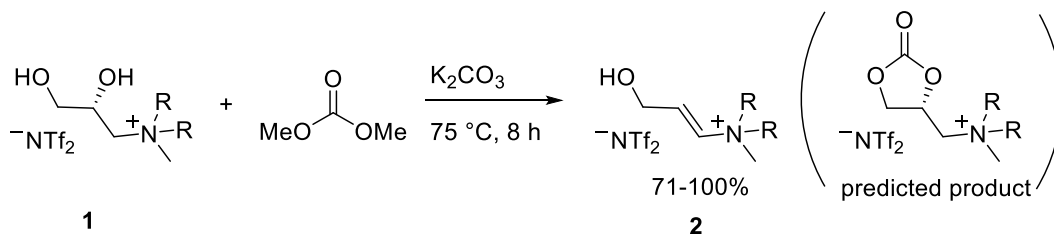
A novel conversion of ionic liquids containing a diol unit in the cationic part to alkenylammonium salts (*Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University*) ○Runa SASAKURA, Takuji KAWAMOTO, Akio KAMIMURA

During the course of our study on solubility-switchable ionic liquids, we coincidentally found a novel conversion of the diol unit in the cation part to alkenylammonium salt. We will discuss on this novel reaction from the viewpoint of mechanism and optimization of the reaction.

Keywords : *Ionic liquids, Alkenylammonium salts, Diol, Carbonate ester, Mechanistic study*

イオン液体はカチオンとアニオンからなる常温で液体である塩であり、水や有機溶媒とは異なった物性や化学性を有する第三の液体として多くの化学者から興味を持たれている。一方でイオン液体の分離除去は困難であり、この問題に対する解決法が必要とされてきた。最近我々は、簡単かつ穏和な条件でイオン液体の脂溶性と水溶性の変換が可能となれば、その分離除去に新たな方法論を展開できると考えた。そしてアセタールとジオールの保護基の脱着によって溶解性を劇的に変化できるイオン液体を開発し、これをスイッチングイオン液体と名付けた。この化学は他の保護基を活用することでさらなる展開ができると考え、ジオール-環状炭酸エステルの変換を検討したところ、予想外にもジオールからの脱水反応が進行し合成しづらいアルケニルアンモニウム塩の新規合成法を見出したので報告する。

カチオン部位に 1,2-ジオールを有するアンモニウム型イオン液体 **1** に対して、グリセリンを環状炭酸エステルに変換する一般的条件である炭酸ジメチル-炭酸カリウム条件で反応を検討したところ、期待した環状炭酸エステルは得られず、代わりにアルケニルアンモニウム **2** が高収率で単一の生成物として得られた。アルケニルアンモニウムは付加環化やカップリング反応で興味を持たれている化合物群であるが、その合成方法は限られており新規な合成方法となると期待できる。発表ではこの脱水の反応機構についても述べる。



1) A. Kamimura, Y. Shiramatsu, K. Murata, T. Kawamoto, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1079; A. Kamimura, K. Yanagisawa, N. Kaneko, T. Kawamoto, K. Fujii, *ACS Omega* **2022**, 7, 48540.

1,6-エンイン化合物のラジカルカスケード反応による二環性ジヒドロシロールの合成

(山口大工) ○神田裕樹・石堂加奈子・川本拓治・上村明男

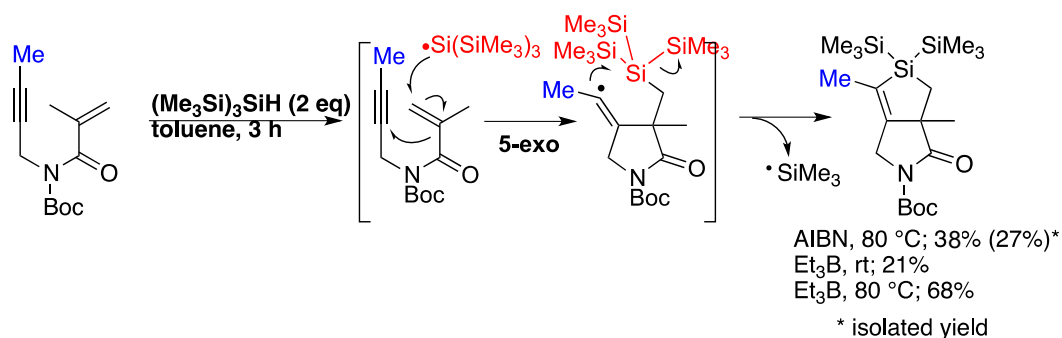
Preparation of bicyclic dihydrosiloles via radical cascade reaction of 1,6-enynes (*Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University*) ○Yuki KANDA, Kanako ISHIDO, Takuji KAWAMOTO, Akio KAMIMURA

The reaction between 1,6-enyn and tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS) progressed smoothly to give bicyclic dihydrosiloles in good yields. Use of AIBN as an initiator produced the desired bicyclic dihydrosilole, but the yield was low. Et₃B worked as a good initiator of the reaction and the product was obtained in 80% yield. We will discuss about the details of the reaction.

Keywords : Radical reaction, Mechanistic study, 1,6-enyne, Silyl radical, Dihydrosiloles

アミド型 1,6-アザエンインはラジカル環化を経て種々の複素環に変換できる有用な前駆体である。最近我々はスズラジカルを用いることで、アルケンとアルキンの置換様式によって、二環性ジヒドロスタノール、ピペリジン、アゼピンがそれぞれ生じることを見いだした¹⁾。この反応はスズラジカルがアルケン末端を攻撃することで進行すると考えられる。同様のヘテロ原子中心ラジカルとして(Me₃Si)₃SiH から発生できるシリルラジカルがある。我々は過去にこのラジカルも同様のラジカルカスケード反応を進行させて二環性ジヒドロシロールを与えることを見いだしている²⁾。そこで今回アミド型 1,6-アザエンインに対して(Me₃Si)₃SiH を作用させたところ、二環性ジヒドロシロールが得られたので報告する。

環化前駆体 **1** はこれまでに報告した方法で合成した¹⁾。前駆体 **1** に対してスズラジカルでの反応でよい結果を与えた AIBN を開始剤として反応させたところ、期待通りに環性ジヒドロシロール **2** が得られることがわかった。しかし収率が低かったので開始剤を Et₃B に変更して反応させたところ、目的のシロールが高収率で得られることがわかった。



1) A. Kamimura, K. Kohno, K. Ishido, N. Kamohara, T. Kawamoto, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, e202300223

2) K. Miyazaki, Y. Yamane, R. Yo, H. Uno, A. Kamimura, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 1326.