

アカデミックプログラム [A講演] | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 会場 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-1am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：人見 穰、前多 肇

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[E1132-1am-01]

不活性アルケンを用いたケトンの触媒的アリル化反応

○有井 優¹、三ツ沼 治信¹、金井 求¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[E1132-1am-02]

ラジカル機構で進行するポリフルオロアレン類の光レドックス触媒的ホウ素化反応

○安川 直樹¹、川村 稜於¹、Daniele Leonori²、中村 修一¹ (1. 名古屋工業大学、2. アーヘン工科大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[E1132-1am-03]

核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性

○田中 陽¹、石塚 智也¹、小谷 弘明¹、小島 隆彦¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[E1132-1am-04]

可視光レドックス触媒を用いた芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応

○鈴木 大介¹、吉見 泰治¹ (1. 福井大院工)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[E1132-1am-05]

4位にオキサアルケニル基を有する2-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応

○玉木 心也¹、前多 肇¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[E1132-1am-06]

安息香酸の光反応により生成するカルボキシラジカルを用いた分子内HAT反応の開発

○長崎 慶太郎¹、吉見 泰治¹ (1. 福井大院工)

10:00 ~ 10:10

休憩

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[E1132-1am-07]

電荷移動錯体を用いた不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応の開発

○景山 那優¹、渡部 太登¹、嵯峨 裕¹、神戸 徹也¹、近藤 美欧^{2,1,3}、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[E1132-1am-08]

異種反応間で有機光増感剤の触媒活性を予測する転移学習法の開発

○國定 龍雅¹、納戸 直木²、Tabea Rohlf³、小島 諒介⁴、Olga Garcia Mancheño³、柳井 毅^{5,1}、斎藤 進^{2,1} (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. Organic Chemistry Institute, University of Münster、4. 京大院医、5. 名大ITbM)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[E1132-1am-09]

可視光照射によるチオアニソールの α 位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成

○雲林院 一樹¹、西田 知弘¹、Roy Pijush¹、小寺 政人¹、人見 穰¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[E1132-1am-10]

新規2分子系光レドックス触媒を用いたカルボン酸の光脱炭酸反応

○平井 清光¹、吉見 泰治¹ (1. 福井大院工)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[E1132-1am-11]

二級アミンと空気のみから*N*-ホルムアミド類を合成する可視光駆動型光触媒反応の開発

○湯浅 茉由¹、七條 慶太²、中島 結衣²、星野 友²、鳶越 恒² (1. 九州大学、2. 九大院工)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[E1132-1am-12]

アスパラギン酸側鎖の化学選択的脱炭酸触媒の開発研究

○井上 丈司¹、山次 健三²、三ツ沼 治信¹、金井 求¹ (1. 東京大学、2. 千葉大学)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[E1132-1am-13]

可視光照射によるチオアニソールの α 位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成に対する添加効果

○詫間 滉大¹、福島 大輝²、Pijush Roy²、小寺 政人²、人見 穰² (1. 同志社大理工、2. 同志社大院理工)

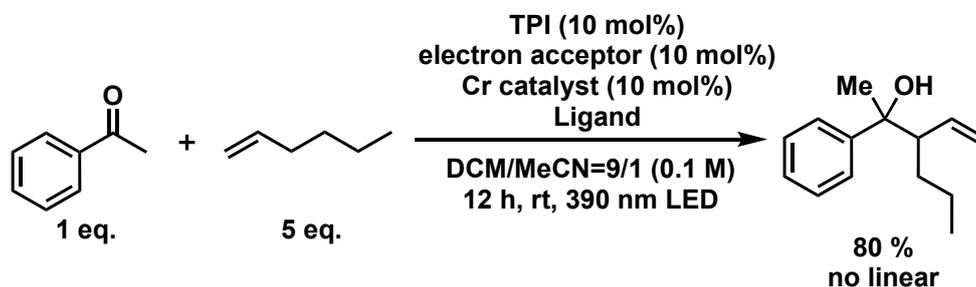
不活性アルケンを用いたケトンの触媒的アリル化反応

(東大院薬¹, JST さきがけ²) ○有井 優¹・陳 虹宇¹・三ツ沼 治信^{1,2}・金井 求¹
 Catalytic Allylation of Ketones Using Unactivated Alkenes (¹Graduate School of
 Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, Japan,²JST PRESTO, Japan) ○Suguru
 Arai,¹ Hongyu Chen,¹ Harunobu Mitsunuma,^{1,2} Motomu Kanai¹

Tertiary homoallylic alcohols are prevalent in pharmaceuticals and natural products. Their stereoselective synthesis necessitates the development of efficient methods. The nucleophilic addition of allyl metal species to ketones is a common approach, albeit requiring the preparation of allyl metal precursors and generating stoichiometric metal salt by-products. A solution to these problems is the catalytic allylation of ketones using C-H bond activation of simple alkenes, which are abundant as petroleum resources. Our group reported allylation of aldehydes with simple alkenes using a three-component catalyst system consisting of a photoredox catalyst, a thiophosphoric imide (TPI) hydrogen atom transfer catalyst, and a chromium catalyst. Through the combination of TPI, N-heteroaromatic ring acid/base pair catalysts, and chromium catalyst, we have identified the catalytic generation of a highly nucleophilic allylchromium species from simple alkenes. This species facilitates a branch-selective allylation of ketones under 390 nm LED irradiation, achieving high yield.

Keywords : photocatalyst; ketone; HAT catalyst; C-H activation; chromium

第三級ホモアリルアルコールは医薬品・天然物に広く存在する構造であり、この不斉四置換炭素の効率的な構築法の確立は重要である。この合成法の1つに、ケトンに対するアリル金属種の求核付加反応が挙げられる。しかし、既存法ではアリル金属種の調製が必要であり、化学量論量の金属塩廃棄物が生成するため、理想的ではない。これを解決する方法として、石油資源として豊富に存在する単純アルケン为原料として用いたC-H結合活性化を経るケトンの触媒的アリル化反応が挙げられる。所属研究室では光レドックス触媒・チオリン酸イミド (TPI) 水素原子移動触媒・クロム触媒の三成分触媒系を利用し、単純アルケン为原料とするアルデヒドのアリル化反応を達成している。1 この三成分触媒系を応用し、TPIとNヘテロ芳香環の酸・塩基対触媒とクロム触媒の組み合わせで単純アルケンからアリルクロム種が生成し、390 nm LED照射下、ケトンのアリル化が高収率でbranch選択的に進行することを見出した。



1) Tanabe, S.; Mitsunuma, H.; Kanai, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12374.

ラジカル機構で進行するポリフルオロアレン類の光レドックス触媒的ホウ素化反応

(名工大院工¹・アーヘン工科大²) ○安川 直樹¹・川村 稜於¹・Daniele Leonori²・中村 修一¹

Photoredox-catalyzed borylation of polyfluoroarenes using radical approach (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ²Institute of Organic Chemistry, RWTH Aachen University) ○ Naoki Yasukawa,¹ Rio Kawamura,¹ Daniele Leonori,² Shuichi Nakamura¹

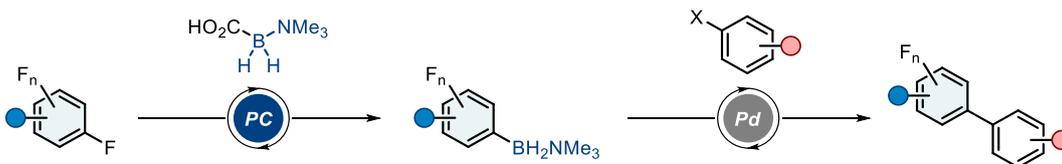
Polyfluoroarenes are useful as chemical motifs for various functional materials. Therefore, the development of borylation method of polyfluoroarenes has been desired to gain a foothold for further chemical transformation. Transition metal-catalyzed borylation has been widely explored, however, C-F borylation still remains challenging due to the robustness of the C-F bond. As an alternative strategy, photoredox-catalyzed reaction of polyfluoroarenes and boryl radicals has emerged. Recently, we developed photoredox-catalyzed radical borylation using bora-carboxylic acid as a boryl radical precursor.¹⁾ Herein, our ongoing interest was extended to the radical borylation of polyfluoroarenes based on our previous method.

As the result of the optimization, we found polyfluoroarenes can efficiently react with bora-carboxylic acid in the presence of photoredox catalyst and base under the blue LEDs irradiation conditions, affording borylated-products in good to excellent yields. Also, the obtained product can be converted to more valuable molecules by Suzuki-Miyaura cross coupling.

Keywords : borylation; polyfluoroarene; photoredox catalyst; boryl radical; Suzuki-Miyaura cross-coupling

ポリフルオロアレン類は様々な機能性物質に遍在する化学構造であり、化学変換の足掛かりとなるホウ素官能基の導入法の開発が重要である。遷移金属を用いたホウ素化は発展してきたが、ポリフルオロアレン類の強固な炭素-フッ素 (C-F) 結合のホウ素化は困難である。その代替法として、ラジカル機構で進行する光レドックス触媒的ホウ素化反応が注目されている。最近我々は、ボラカルボン酸をホウ素ラジカル前駆体とした光レドックス触媒的ホウ素化反応を開発した。¹⁾ 本研究では、この手法の更なる発展を目指し、ポリフルオロアレン類の C-F 結合のホウ素化を達成した。

詳細な検討の結果、ボラカルボン酸とポリフルオロアレン類を光レドックス触媒と塩基存在下、ブルーLED 照射下で反応することで、C-F 結合のホウ素化が効率良く進行し、目的のホウ素化体が高収率で得られることを見出した。更に、合成した有機ホウ素錯体を鈴木-宮浦クロスカップリング反応に適用することにも成功した。



1) N. Yasukawa, D. Leonori et al., manuscript in preparation.

核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性

(筑波大数物) ○田中陽・石塚智也・小谷弘明・小島隆彦

Formation and Photochemical Characteristics of Hydrogen-Bonded Supramolecules of Saddle-Distorted Porphyrins Bearing Nucleobase Moieties (*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Hiro Tanaka, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima

Diprotonated and saddle-distorted dodecaphenylporphyrin (H_4DPP^{2+}) functions as an electron acceptor¹ and metal complexes of DPP^{2-} (MDPP) work as electron donors.² Thus, combining H_4DPP^{2+} and MDPP can afford a unique photofunctional donor-acceptor system. In this work, we have introduced uracil (U) or guanine (G) moieties to H_4DPP^{2+} and adenine (A) or cytosine (C) moieties to $Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ at the *p*-position of one of the *meso*-aryl groups. We also have prepared supramolecules by integrating the H_4DPP^{2+} derivatives and the Sn^{IV} complexes of the DPP derivatives based on complementary hydrogen bonding (A-U and G-C pair). Among those, the association constant of the A-U pair was determined to be $(8 \pm 2) \times 10^2 M^{-1}$ in $CDCl_3$. In this presentation, we will report the formation of supramolecules and photoinduced electron transfer from the $[Sn^{IV}(DPP)]^{2+}$ moiety to the H_4DPP^{2+} moiety in the supramolecules.

Keywords : Porphyrin; Photoinduced Electron Transfer; Hydrogen Bond; Supramolecule; Nucleobase

サドル型に歪んだ dodecaphenylporphyrin のジプロトン化体(H_4DPP^{2+})は電子受容体として機能し¹⁾、 DPP^{2-} の金属錯体(MDPP)は電子供与体として働く²⁾ことから、 H_4DPP^{2+} と MDPP を組み合わせることによりユニークな光誘起電子移動系が構築できると期待される。本研究では、 H_4DPP^{2+} のメソ位アール基のパラ位にウラシル(U)部位又はグアニン(G)部位を、 $Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ のメソ位アール基のパラ位にアデニン(A)部位又はシトシン(C)部位をそれぞれ導入した(図1)。それらのジプロトン化体と Sn^{IV} 錯体を、核酸塩基部位の

相補的な水素結合(A-U 対、G-C 対)により集積化した。その中で、 $CDCl_3$ 中における A-U 対に対する会合定数を $(8 \pm 2) \times 10^2 M^{-1}$ と決定した。また本発表では、得られた超分子中における $Sn^{IV}(DPP)$ から H_4DPP^{2+} への光誘起電子移動に関する詳細も報告する。
1) S. Fukuzumi and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 577. 2) S. Fukuzumi and co-workers, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3646.

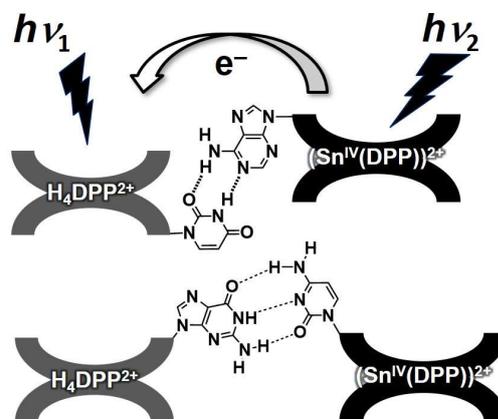


図1 核酸塩基対の相補的な水素結合を利用した H_4DPP^{2+} - $Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ 二量体における光誘起電子移動と核酸塩基対(A-U 対、G-C 対)の模式図。

可視光レドックス触媒を用いた芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を 経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応

(福井大院工) ○鈴木 大介・吉見 泰治

Generation of Aryl Radicals via Decarboxylation from Aromatic Carboxylic Acids and Their Addition to Alkenes Using Photoredox Catalysts (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Daisuke Suzuki, Yasuharu Yoshimi

We reported the generation of aryl radicals from benzoic acids by photoinduced reactions using two-molecule photoredox catalysts. This reaction did not require the use of toxic reagents or transition metals, but it required mild heating at 30°C. In this presentation, we will describe the generation of aryl radicals via decarboxylation from aromatic carboxylic acids at room temperature and their addition to electron acceptor alkenes.

Keywords : Photoredox Reaction; Aromatic Carboxylic Acids; Aryl Radicals

当研究室では過去に紫外光および可視光照射による光誘起電子移動を利用した安息香酸からの脱炭酸を経由したアリールラジカル生成に成功している¹⁾。この反応では有害な試薬や遷移金属を用いる必要はないが、30°Cの加熱が必要であった。本研究では反応条件の緩和を目指し、室温における芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成および電子アクセプター性アルケンへの付加について検討した。安息香酸 **1a** (20 mM) と可視光レドックス触媒である 9,10-ジシアノアントラセン (DCA, 5 mM)、電子ドナー分子であるビフェニル (BP, 5 mM)、アクリロニトリル **2** (100 mM)、塩基 (20 mM) を CH₃CN/H₂O = 9:1 に溶解させ、青色 LED (405 nm) を用いて光照射すると、光脱炭酸を経由して **2** に付加した付加体 **3a** が 71% で得られ、加熱を必要としなかった。様々な芳香族カルボン酸についても検討したので併せて報告する (Table 1)。

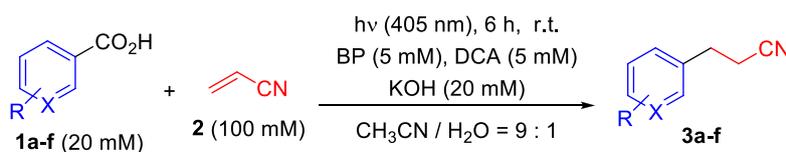


Table 1					
3a ; 71 %	3d ; 25 %, 64 % ^a	3c ; 40 %, 89 % ^a	3d ; 46 %, 79 % ^a	3e ; 76 %	3f ; 87 %

^aIrradiation time is 24 h.

1) S. Kubosaki, et. al., *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5362–5369.

4 位にオキサアルケニル基を有する 2-シアロナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応

(金沢大院自然科学) ○玉木 心也・前多 肇

Intramolecular photocycloaddition reactions of 2-cyanonaphthalene derivatives having an oxaalkenyl group at 4-position (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Shinya Tamaki, Hajime Maeda

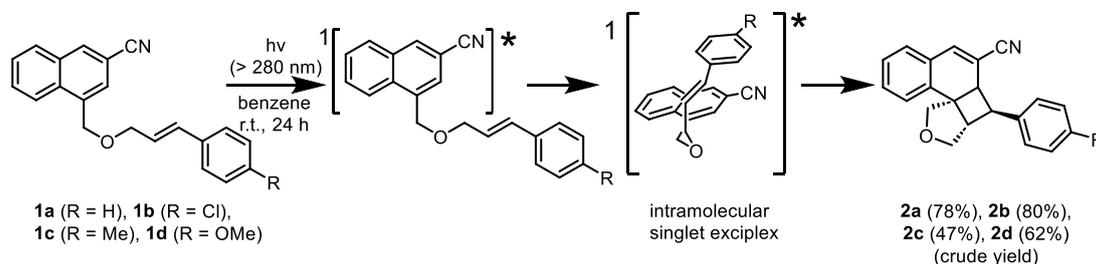
Photocycloaddition reactions between arenes and unsaturated bonds are often used to synthesize polycyclic compounds. Among them, intramolecular photocycloadditions of 2-cyanonaphthalene derivatives have been less reported. In this study, we investigated photoreactions of 2-cyanonaphthalene derivatives **1** having an oxaalkenyl group at the 4-position and aimed to synthesize new polycyclic compounds.

Photoirradiation (> 280 nm) of a benzene solutions of **1a-d** gave [2+2] photocycloadducts at 3,4-positions afforded compounds **2a-d** as the main products. UV-vis absorption spectra of **1a-d** in CH₂Cl₂ showed that **1a-d** have similar absorption bands with that of a reference compound, 2-cyano-4-methylnaphthalene. This result indicates that the cyanonaphthalene moiety is excited in this reaction. In the fluorescence spectra of **1a-d**, the monomer emission of cyanonaphthalene was quenched intramolecularly. From these results, it is considered that the photoreaction proceeds via intramolecular singlet exciplexes after the excitation of the cyanonaphthalene moiety.

Keywords : Photoreaction; Photocycloaddition; Exciplex; Naphthalene; Polycyclic Compound

芳香環と不飽和結合との光環化付加反応は多環式化合物を合成する際にしばしば用いられる¹⁾。この中で、2-シアロナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応は未だ報告例が少ない²⁾。本研究では、4位にオキサアルケニル基を有する2-シアロナフタレン誘導体 **1** の光反応を検討し、新規多環式化合物の合成を目指した。

1a-d のベンゼン溶液に光照射(> 280 nm)すると、3,4位で[2+2]光環化付加した化合物 **2** が主生成物として得られた。**1a-d** の CH₂Cl₂ 溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、比較物質である 2-シアノ-4-メチルナフタレンと同様の領域に吸収体を有していた。この結果は本反応においてシアノナフタレン部分が励起されることを示している。また、**1a-d** の蛍光スペクトルでは、シアノナフタレンのモノマー発光が大きく分子内消光されていた。以上より、本反応はシアノナフタレン部分が励起された後、分子内一重項エキシプレックスを経由して進行しているものと考えられる。



- 1) 前多 肇, 水野 一彦, 有機合成化学協会誌, **2018**, 76, 241-254.
- 2) Maeda, H.; Kubo, Y.; Nakashima, R.; Mizuno, K.; Furuyama, T.; Segi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201051.

安息香酸の光反応により生成するカルボキシラジカルを用いた分子内 HAT 反応の開発

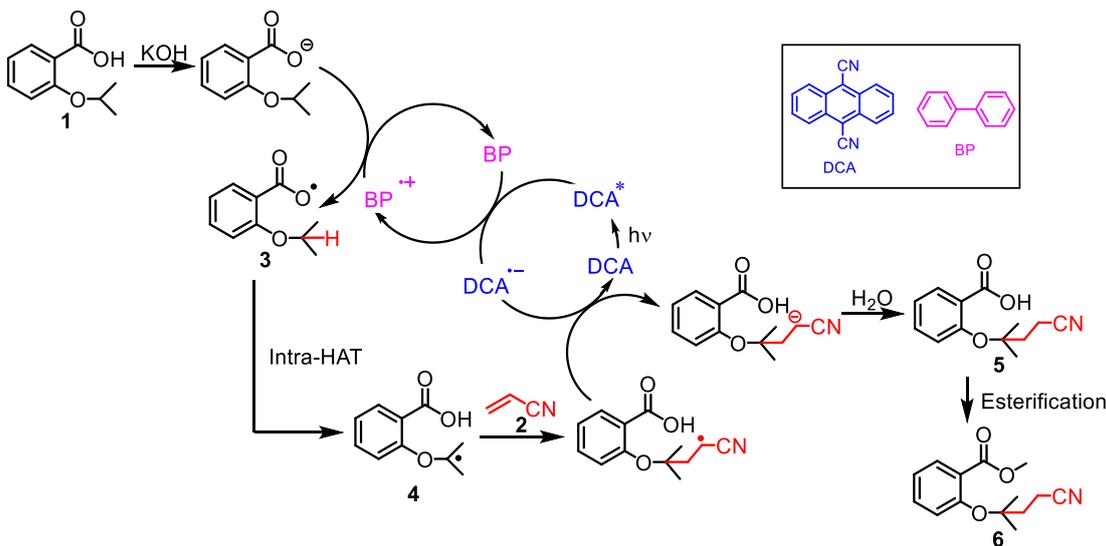
(福井大院工) ○長崎 慶太郎・吉見 泰治

Intramolecular HAT Reactions Using Carboxy Radicals Generated by Photoredox Reactions of Benzoic Acids (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Keitaro Nagasaki, Yasuharu Yoshimi

Recently, we reported the generation of carboxy radicals from benzoic acids by photoredox catalysts with visible light irradiation, followed by the generation of aryl radicals via decarboxylation. In this presentation, we served carboxy radicals in photoredox catalysis as intramolecular HAT reagent. Photoinduced electron transfer generates the radical cation of BP and the radical anion of DCA, and the radical cation of BP can oxidize the carboxylate ion of benzoic acid to form the corresponding carboxy radical. This carboxy radical intramolecularly abstracts the hydrogen atom to furnish the adduct with the electron deficient alkene.

Keywords : Photoredox Reaction; Hydrogen Atom Transfer Reaction; Benzoic Acid; Carboxy Radical

当研究室では光レドックス触媒としてビフェニル (BP) と 9,10-ジシアノアントラセン (DCA) を用い、可視光照射により安息香酸からカルボキシラジカル生成と、続く脱炭酸によるアリールラジカル生成を報告している。¹⁾ 本研究ではこの反応を応用し、基質として選択的に引き抜ける水素が存在するイソプロポキシ部分をオルト位に有する安息香酸誘導体 **1** を用い、アクリロニトリル **2**、水酸化カリウムを加えて、アルゴン雰囲気下、可視光 (405 nm) を照射したところ、**1** のカルボキシラジカル **3** が生成した。さらに、イソプロポキシ部分の水素が分子内で引き抜かれてアルキルラジカル **4** が生成した後、**2** と付加することで付加体 **5** が得られた。この **5** を単離しやすいようにメチルエステル化し、**6** を 80% の収率で得た。この反応における条件検討を行ったので併せて報告する。



1) S. Kubosaki, H. Takeuchi, Y. Iwata, Y. Tanaka, K. Osaka, M. Yamawaki, T. Morita, Y. Yoshimi, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5362–5369.

電荷移動錯体を用いた不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応の開発

(阪大院工¹・東工大院理²・JST さきがけ³) ○景山 那優¹・渡部 太登¹・嵯峨 裕¹・神戸徹也¹・近藤 美欧^{1,2,3}・正岡 重行¹

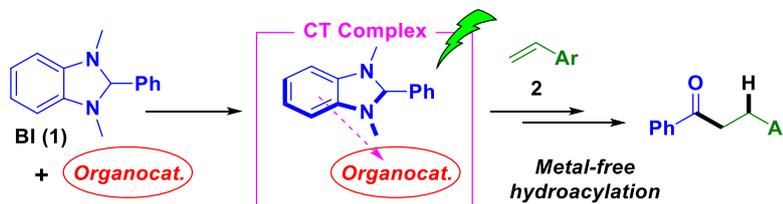
Visible-Light-Driven Hydroacylation of Unactivated Alkenes Using Charge Transfer Complex (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate school of sciences, Tokyo Institute of Technology, ³JST PRESTO) ○Nayu Kageyama,¹ Taito Watanabe,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,^{1,2,3} Shigeyuki Masaoka,¹

Photochemical reactions using charge transfer (CT) complexes are powerful transformations for expanding the potential of synthetic organic chemistry because active radical species can be generated under metal-free and mild conditions. In this study, we report the formation of a CT complex using an acyl source developed in our laboratory as an electron donor. Moreover, we achieve the first example of hydroacylation of unactivated alkenes using the CT complex as a catalyst under metal-free and green-light irradiation (525 nm) conditions.

Keywords : Charge transfer (CT) complexes; Metal Free; Visible-Light-Driven Radical Synthetic Chemistry; Hydroacylation

電荷移動 (CT) 錯体を利用した有機分子変換法は、安価で汎用的な有機分子群の多彩な組み合わせによって、金属フリー条件において活性ラジカル種を生成可能であり、有機合成化学の可能性を大幅に拡張しうる新規光化学的合成方法論として近年注目を集めている¹⁾。

当研究室では最近、ベンズイミダゾリン (BI) 類 (1) が新規アシル源として機能することを初めて見出し、従来困難であった不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応を達成した²⁾。しかしながら本反応は高価な Ir 金属が必要であり、より環境調和性の高い有機分子触媒を用いた新たな手法の開発は重要である。そこで我々は、上述の CT 錯体に着目し、電子ドナー1 と電子アクセプター有機触媒による CT 錯体形成と、続く錯体内 1 電子移動、アシルラジカル活性種の生成を経ることで所望の反応を金属フリー条件で実現できると考えた。種々検討の結果、安価かつ汎用的な有機分子触媒を用いることで、金属フリーかつ緑色光(525 nm)照射条件下における、不活性アルケンの可視光駆動ヒドロアシル化反応を世界で初めて実現した。反応検討や機構解析の詳細について発表する予定である。



1) For a review on EDA complexes: P. Melchiorre *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461–5476.

2) Y. Saga, Y. Nakayama, T. Watanabe, M. Kondo, S. Masaoka, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1136.

異種反応間で有機光増感剤の触媒活性を予測する転移学習法の開発

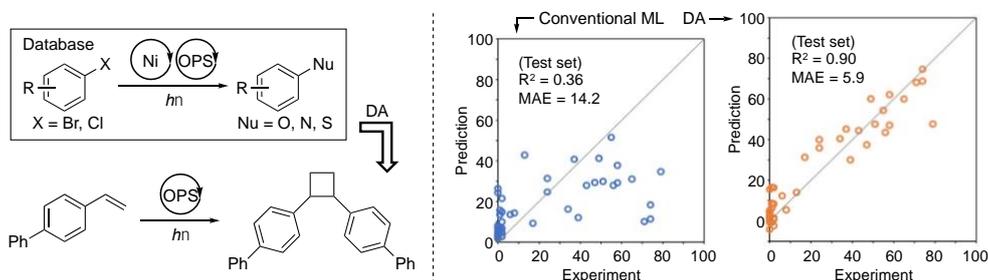
(名大院理¹・名大 IRCCS²・ミュンスター大有化研³・京大院医⁴・名大 ITbM⁵) ○國定 龍雅¹・納戸 直木²・Tabea Rohlf³・小島 諒介⁴・Olga Garcia Mancheño³・柳井 毅^{1,5}・齋藤 進^{1,2}

Development of transfer-learning methods among distinct photoreactions (¹Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ. ²IRCCS, Nagoya Univ., ³Org.-Chem. Ins., Univ. Münster, ⁴Grad. Sch. Med., Kyoto Univ., ⁵ITbM, Nagoya Univ.) ○Ryuga Kunisada,¹ Naoki Noto,² Tabea Rohlf,³ Ryosuke Kojima,⁴ Olga Garcia Mancheño,³ Takeshi Yanai,^{1,5} Susumu Saito^{1,2}

Proficient organic chemists have demonstrated an ability to predict suitable catalysts for newly explored catalytic reactions based on their past experiences with other reactions. Since it seems interesting to replicate this significant capacity of research experts through machine learning, we have developed a domain-adaptation (DA)-based transfer-learning method for sharing knowledge among diverse photocatalytic reactions. Specifically, we succeeded in improving the predictive performance for the catalytic activity of organic photosensitizers in a [2+2] cycloaddition reaction by transferring knowledge from a database derived from various nickel/photocatalytic cross-coupling reactions.

Keywords : Machine learning, Photosensitizer, Energy transfer, Domain adaptation (DA)

熟練した有機化学者は自身の豊富な経験から、新たに取り組む反応においても有効な触媒等を推測することが可能である。著者らは、このような化学者の能力を機械学習により再現することは興味深い取り組みであると考え、有機光増感剤の触媒活性予測における異種反応間での知識共有の可能性に関する調査を行った¹⁾。具体的には、独自に構築した光触媒的クロスカップリング反応のライブラリーとドメイン適応 (DA) を組み合わせることで、[2+2]環化付加反応における有機光増感剤の触媒活性の予測精度を向上することに成功した。また、開発した DA に基づく転移学習法を応用することで、他のエネルギー移動型光反応においても、通常の機械学習法と比較して合理的な予測を行うことが可能であることを見出した。発表では、データベース構築や DA に関する検討の詳細に関して議論を行う²⁾。



1) Studies of machine learning for organic photosensitizers: a) X. Li, P. M. Maffettone, Y. Che, T. Liu, L. Chen, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10742. b) N. Noto, A. Yada, T. Yanai, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219107. 2) *Manuscript in preparation.*

可視光照射によるチオアニソールの α 位 C-H 結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成

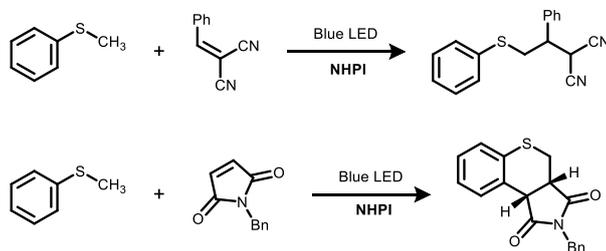
(同志社大理工¹・同志社大院理工²) ○雲林院 一樹¹・西田 知弘²・Roy Kanti Pijush²・小寺 政人²・人見 穰²

Carbon-Carbon Bond Formation through α -Position C-H Bond Activation of Thioanisole under Visible Light Irradiation (¹*Department of Science and Engineering, Doshisha University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Kazuki Ujii, Tomohiro Nishida, Roy Kanti Pijush, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi

A plethora of studies have documented bond formation reactions initiated by charge-separated states, which arise from photoirradiation of charge-transfer absorption bands in Electron Donor-Acceptor (EDA) complexes constituted by electron-rich donor and electron-deficient acceptor molecules [1]. In our work, we report the formation of carbon-carbon bonds via the generation of α -thioalkyl radicals induced by blue-light irradiation of EDA complexes formed between thioanisole and electron-deficient alkenes [2]. Additionally, under the presence of titanium dioxide and employing maleimide derivatives as electron-deficient alkenes, we have observed that irradiation with blue light facilitates the progression of two distinct carbon-carbon bond formations [3]. This study presents the effects of adding *N*-hydroxyphthalimide derivatives on these reactions.

Keywords: Photochemistry, Thioanisole, Titanium dioxide,

電子豊富なドナー分子と電子不足のアクセプター分子から形成される Electron Donor-Acceptor (EDA) 錯体が形成する電荷移動吸収帯への光照射を行うことで生じる電荷分離状態を起点とする結合形成反応が多く報告されている[1]。我々は、チオアニソールと電子不足アルケンが形成する EDA 錯体に青色光を照射することで、 α -チオアルキルラジカルの形成を介して、炭素 - 炭素結合が形成されることを報告している[2]。また、酸化チタンの存在下、電子不足アルケンとしてマレイミド誘導体を用いると、青色光の照射下、2つの炭素 - 炭素結合形成が進行することを報告している[3]。本講演では、これらの反応に加え、これらの反応に対する *N*-ヒドロキシフタルイミド類の添加効果について報告する。



- 1) G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
- 2) P. K. Roy, Y. Hitomi, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300378.
- 3) P. K. Roy, S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitom, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 4556.

新規 2 分子系光レドックス触媒を用いたカルボン酸の光脱炭酸反応

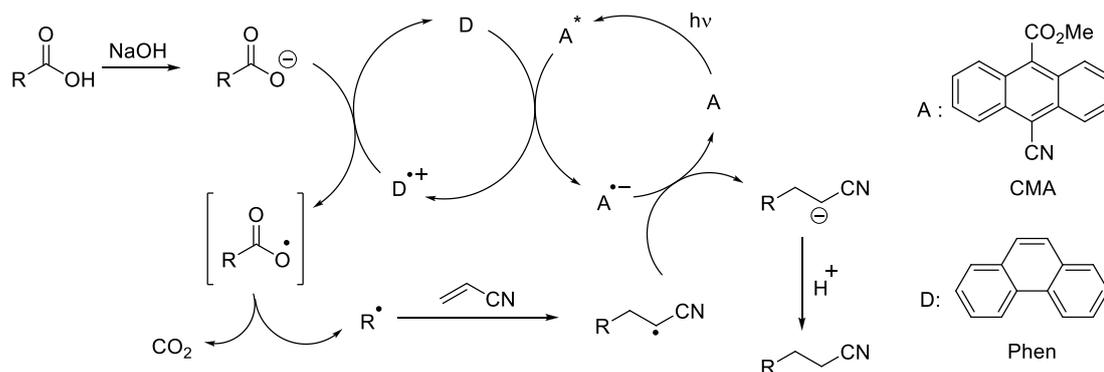
(福井大院工) ○平井 清光・吉見 泰治

Photoinduced Decarboxylation of Carboxylic Acids Using a New Type of Two-molecule Photoredox Catalysts (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Kiyomitsu Hirai, Yasuharu Yoshimi

The use of photoredox catalysts has garnered attention in recent years due to its ability to facilitate a wide range of functional group transformations under mild conditions. In our laboratory, we have reported the photoinduced decarboxylation of carboxylic acids using a two-molecule photoredox system, resulting in the generation of radicals, followed by addition to alkenes. In this study, we investigated the use of new type of visible-light photoredox catalysts based on anthracene and chrysene derivatives in the two-molecule photoredox system.

Keywords : Two-Molecule Photoredox Catalyst; Photoinduced Decarboxylation

光レドックス触媒を用いた光反応は、穏和な条件でラジカルなどの活性中間体を生成させることができ、幅広い官能基変換が可能であることから近年注目を集めている。我々の研究室では 2 分子系光レドックス触媒(例えばフェナントレン(Phen)や 9-シアノ-10-メトキシカルボニルアントラセン(CMA))を用いたカルボン酸の光脱炭酸によるラジカルの生成、続くアルケンへの付加反応を報告している(Scheme 1)。¹⁾ Ir や福住触媒を用いる 1 分子系レドックス反応とは違い、2 分子系レドックス反応では遅い逆電子移動のため、反応性や生成物が異なってくる。²⁾ 本研究では新規可視光レドックス有機触媒としてアントラセン誘導体やクリセン誘導体の合成を試み、その反応性を検討したので報告する。



Scheme 1

1) Y. Tajimi, et. al., *J. Org. Chem.*, **2022**, 87, 7405–7413.

2) Y. Yoshimi, *Rec. Chem.*, **2023**, e202300326.

二級アミンと空気のみから *N*-ホルムアミド類を合成する可視光駆動型光触媒反応の開発

(九州大学¹・九大院工²) ○湯浅 茉由¹・七條 慶太²・中島 結衣²・星野 友²・寫越 恒²
 Development of a Visible Light-driven Photocatalytic Reaction for the Synthesis of *N*-Formamides Solely from Secondary Amines and Air (¹Kyushu University, ²Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Mayu Yuasa,¹ Keita Shichijo,² Yui Nakashima,² Yu Hoshino,² Hisashi Shimakoshi²

N-Formamides are valuable compounds used as reagents and catalysts in organic synthesis. Existing synthetic methods typically require formylating reagents or C₁ sources, along with strong bases or high temperature conditions. In this study, we propose a new, simple method for the synthesis of *N*-formamides using only secondary amines and oxygen in air as the starting system. A visible light-driven photocatalyst, metal ion-modified titanium dioxide, is employed as a catalyst to achieve *N*-formylation of secondary amines under mild conditions.

Keywords : Titanium dioxide; Secondary amine; Formylation; Visible light

N-ホルムアミド類は、生物活性分子の合成に有用な中間体、有機合成の試薬や触媒として利用される有用化合物である。これまでに報告された *N*-ホルムアミド類の合成法の多くは、ホルミル化剤や C₁ 源となる添加物の存在、さらに強塩基や高温条件を必要としてきた^[1,2]。本研究では、二級アミンと空気中の酸素のみを始源系とした、添加剤フリーでシンプル反応系による *N*-ホルムアミド類の合成法を見出した。触媒として可視光駆動型光触媒である金属イオン修飾酸化チタン (Mⁿ⁺/TiO₂)^[3]を採用し、常温常圧の温和な条件での二級アミンのホルミル化を達成した。

本反応は、① 二級アミンの酸化と酸素の還元 (光 Duet 反応)、② 二級アミンの分解により生じたアルデヒドと系中に残る二級アミンとの反応、③ 中間体のエナミンの酸化と酸素の還元 (光 Duet 反応)の3つの過程を経て進行していると考察している。本発表では、基質の適用範囲や反応機構の詳細について報告する。

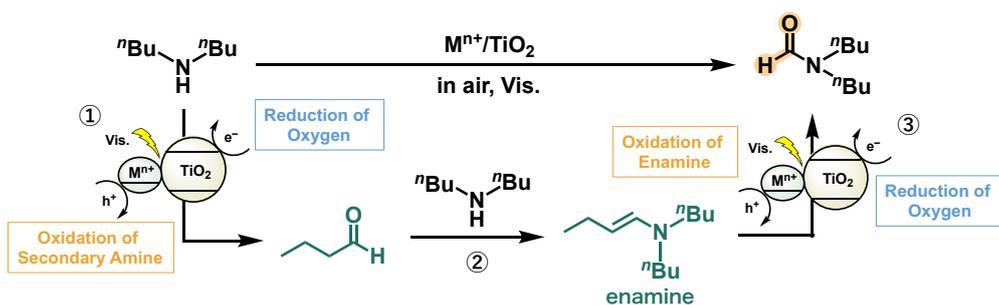


Fig. 1 Visible light-driven *N*-formylation of dibutylamine with Mⁿ⁺/TiO₂ in air.

(1) W. Li; X. F. Wu, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 14943–14948.

(2) C. Zhang; Z. Xu; T. Shen; G. Wu; L. Zhang; N. Jiao, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2362–2365.

(3) K. Shichijo; H. Shimakoshi, *J. Photochem. Photobiol.*, **2023**, *14*, 100170.

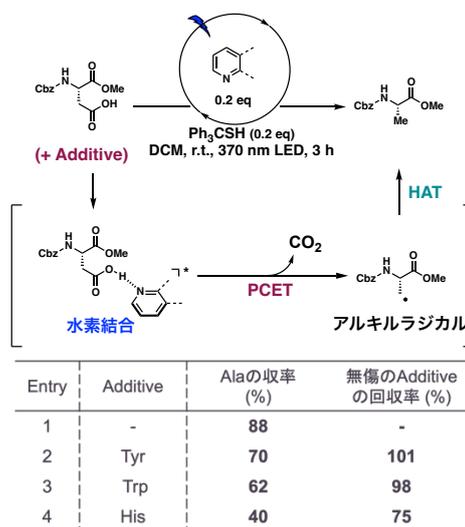
アスパラギン酸側鎖の化学選択的脱炭酸触媒の開発研究

(東大院薬¹・千葉大院薬²・JST PRESTO³) ○井上 丈司¹・山次 健三²・三ツ沼 治信^{1,3}・金井 求¹

Development of catalytic chemo-selective decarboxylation of aspartic acid. (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, ³JST PRESTO) ○Takeshi Inoue¹, Kenzo Yamatsugu², Harunobu Mitsunuma^{1,3}, Motomu Kanai¹

Small molecular catalyst systems that artificially modify proteins are promising not only as biochemical tools but also as new therapeutic strategies¹⁾. In this study, we are focusing on the decarboxylation reaction of aspartic acid side chain to convert it into other residues such as alanine. Utilizing PCET (proton-coupled electron transfer) mechanism, we successfully developed a small molecular catalyst for the chemo-selective decarboxylation of aspartic acid side chain under a light irradiation. Investigations of reactions under buffer conditions using peptides and proteins as substrates are ongoing. *Keywords* : Photocatalyst; Chemo-selectivity; Decarboxylation reaction; Aspartic acid; Proton-coupled electron transfer

生体内においてタンパク質修飾を可能にする人工触媒は、生化学的ツールとしてだけでなく、様々な疾患の新規治療戦略としても有用である¹⁾。そこで今回、タンパク質のアスパラギン酸側鎖を脱炭酸してアラニンなどの他アミノ酸に変換する低分子触媒の開発に着手した。穏和な条件下において本変換を可能とする戦略として、光レドックス触媒を用いたカルボン酸の一電子酸化が利用できると考えた。様々な光触媒を用いた脱炭酸反応が報告されているが^{2),3)}、これらの多くは一電子酸化の過程における化学選択性が低く、酸化に弱い残基を多数含む生体内タンパク質を基質とできる反応は未開発であった。そこで、化学選択的な一電子酸化の機構として PCET (Proton-coupled electron transfer) 機構の応用を検討した。その結果、Cbz-Asp-OMe を基質として、独自に開発した触媒が PCET 機構による一電子酸化で、脱炭酸反応を収率よく進行させることが分かった。また、チロシンやトリプトファンを反応に加えても、これらの他アミノ酸に優先して、カルボン酸選択的な一電子酸化を行えることが確認された。さらに、バッファー条件下においても中程度の収率を達成している。今後は、さらなる光触媒と反応条件の検討によって、ペプチド・タンパク質を基質として、バッファー条件下で高収率を与える反応系の確立を目指す。



1) Kanai, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **2023**, *131*, 155.

2) Xuan, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15632.

3) Bloom, S. *et al. Nat. Chem.* **2018**, *10*, 205.

可視光照射によるチオアニソールの α 位 C-H 結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成に対する添加効果

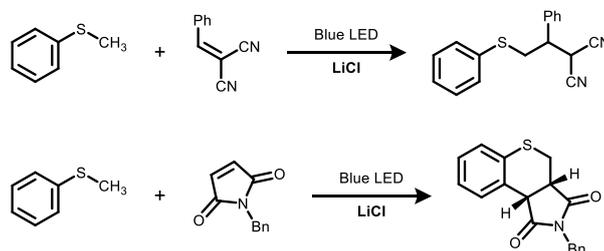
(同志社大理工¹・同志社大院理工²) ○詫間 滉大¹・福島 大輝²・Roy Kanti Pijush²・小寺 政人²・人見 穰²

Additive Effects on Carbon-Carbon Bond Formation Using α -Position C-H Bond Activation of Thioanisole under Visible Light Irradiation (¹*Department of Science and Engineering, Doshisha University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○ Koudai Takuma, Daiki Fukushima, Pijush Roy Kanti, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi

Numerous studies have reported bond-formation reactions initiated by charge-separated states generated upon illumination of Electron Donor-Acceptor (EDA) complexes formed between electron-rich donor molecules and electron-deficient acceptor molecules [1]. In our research, we have demonstrated the formation of carbon-carbon bonds through the generation of α -thioalkyl radicals induced by blue light irradiation of EDA complexes formed between thioanisole and electron-deficient alkenes [2]. Furthermore, in the presence of titanium dioxide and using maleimide derivatives as electron-deficient alkenes, we have shown that the irradiation with blue light promotes the formation of two carbon-carbon bonds [3]. This study reports on the effects of lithium chloride addition in these reactions.

Keywords: Photochemistry, Thioanisole, Titanium dioxide,

電子豊富なドナー分子と電子不足のアクセプター分子から形成される Electron Donor-Acceptor (EDA) 錯体が形成する電荷移動吸収帯への光照射を行うことで生じる電荷分離状態を起点とする結合形成反応が多く報告されている[1]。我々は、チオアニソールと電子不足アルケンが形成する EDA 錯体に青色光を照射することで、 α -チオアルキルラジカルの形成を介して、炭素 - 炭素結合が形成されることを報告している[2]。また、酸化チタンの存在下、電子不足アルケンとしてマレイミド誘導体を用いると、青色光の照射下、2つの炭素 - 炭素結合形成が進行することを報告している[3]。本研究では、これらの反応に対する塩化リチウムの添加効果について報告する。



- 1) G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
- 2) P. K. Roy, Y. Hitomi, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300378.
- 3) P. K. Roy, S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitom, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 4556.