

Academic Program [Oral A] | 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry- : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️

[F]2301(2301, Bldg. 2, Area 4 [3F])

[[F]2301-1vn] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

Chair: Yasuharu Yoshimi, Kyohei Yonekura

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[F]2301-1vn-01]

Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Diaryl Sulfides Accelerated by Photoirradiation

○Takumi Ariyada^{1,2}, Kyohei Yonekura^{1,2}, Eiji Shirakawa^{1,2} (1. Kwansei Gakuin University, 2. JST CREST)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[F]2301-1vn-02]

Photoinduced α -Aminoalkylation of Sulfonylheteroarenes with Amines and Aldehydes

○Mizuki Noda¹, Kohei Aoki¹, Kyohei Yonekura¹, Eiji Shirakawa^{1,2} (1. Kwansei Gakuin University, 2. JST CREST)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[F]2301-1vn-03]

The coupling reaction using sequential decarboxylation of malonic acid derivatives

○Ting Lin¹, Takuya Kurahashi¹ (1. Kwansei Gakuin University)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[F]2301-1vn-04]

Dehalogenation of Aryl Halides by 9-Fluorenyl Catalysis

○Shigeto Koike¹, Myuto Kashihara¹, Yoshiaki Nakao¹ (1. Kyoto University)

🇬🇧 English

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[F]2301-1vn-05]

The development of carbazol-3-olate photosensitizers with extended wavelength and enhanced reducing ability

○KUANG HUILONG¹, XIE WEIBIN¹, Yabuta Tatsushi¹, Fuki Masaaki¹, Higashi Masahiro², Kobori Yasuhiro¹, Sakai Nozomi¹, Akimoto Seiji¹, Hayashi Masahiko¹, Matsubara Ryosuke¹ (1. Kobe University, 2. Nagoya University)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[F]2301-1vn-06]

Generation of Methyl Radical via Photoinduced Deboronation and Decarboxylation by Using Two-Molecule Photocatalyst

○Ryoga Hashimoto¹, Yasuharu Yoshimi¹ (1. Grad. School of Eng., Univ. of Fukui)

◆ Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[F]2301-1vn-07]

Sequential Hydrolysis and Photoinduced Decarboxylation of Benzoic Acid Esters

○Yukina Suzuki¹, Yasuharu Yoshimi¹ (1. Univ. of Fukui)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[F]2301-1vn-08]

Effects of Electron Donor and Base in Photoinduced Decarboxylation of Aliphatic Carboxylic Acids

○Yuki Kawabata¹, Yasuharu Yoshimi¹ (1. University of Fukui)

光照射によって促進されるアリール亜鉛反応剤とジアリールスルフィドの電子触媒クロスカップリング反応

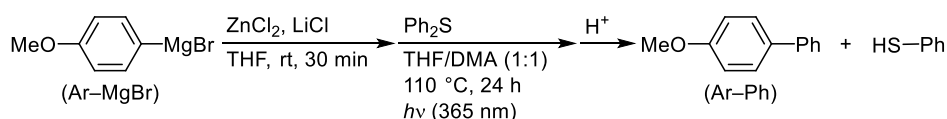
(関西学院大生命環境¹・CREST JST²) ○有屋田 巧¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Diaryl Sulfides Accelerated by Photoirradiation (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Takumi Ariyada,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Aryl halides have been mainly used as aryl electrophiles in the electron-catalyzed cross-coupling reaction with arylmetals to give biaryls, where the cross-coupling reaction of arylzinc reagents is accelerated by photoirradiation. Here we report that diaryl sulfides are applicable as aryl electrophiles in the electron-catalyzed cross-coupling reaction accelerated by photoirradiation.

Keywords: Radical Mechanism; Biaryls; The Negishi Coupling; Diaryl Sulfides; Electron Catalysis

我々は既に、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応が光照射によって促進されることを報告している。アリール金属との電子触媒クロスカップリング反応によるビアリール合成では、これまで芳香族求電子剤として主にハロゲン化アリールが利用されてきたが、今回、アリール亜鉛反応剤を用いる電子触媒クロスカップリング反応における芳香族求電子剤としてジアリールスルフィドを適用できることを見つけ、この反応が光照射によって促進されることを明らかにしたので報告する。

塩化リチウム (6 当量) 存在下 4-メトキシフェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (2.8 当量) のトランスメタリ化によって調製したアリール亜鉛反応剤を、THF/DMA 混合溶媒中でジフェニルスルフィドと 365 nm の光照射下で反応させたところ、4-メトキシビフェニルが収率 46% で得られた (entry 1)。酸処理後に得られるチオフェノールの収率がジフェニルスルフィドの転化率よりも低いことから、脱離したチオフェノレートもフェニル求電子剤として反応していると考え、アリール亜鉛反応剤の量を倍にすると、収率は 62% にまで向上した (entry 2)。なお、光を照射しなければ、収率は 29% に低下する (entry 3)。



entry	amount (equiv)			<i>hν</i>	conv. (%)	yield (%)	
	Ar-MgBr	ZnCl ₂	LiCl			Ar-Ph	HS-Ph
1	1.4	2.8	6	○	53	46	27
2	2.8	5.6	12	○	60	62	16
3	2.8	5.6	12	×	32	29	8

1) E. Shirakawa, Y. Ota, K. Yonekura, K. Okura, S. Mizusawa, S. K. Sarkar, M. Abe, *Sci. Adv.* **2023**, 9, eadh3544.

アミンおよびアルデヒドを用いるスルホニルヘテロアレーンの光誘起 α -アミノアルキル化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○野田 瑞稀¹・青木 航平¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

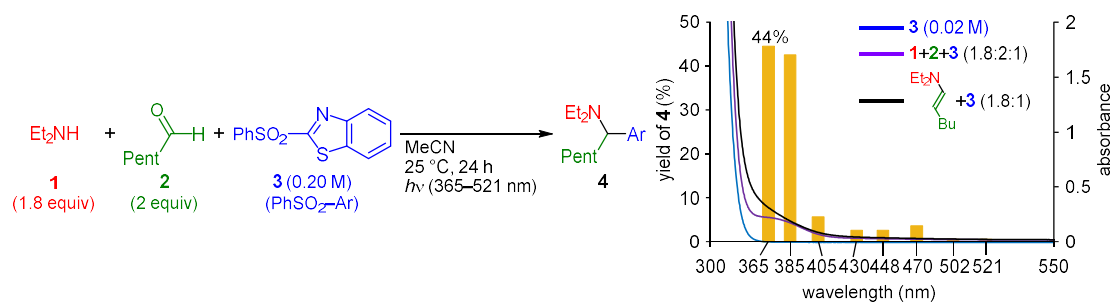
Photo-Induced α -Aminoalkylation of Sulfonylheteroarenes with Amines and Aldehydes (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Mizuki Noda,¹ Kohei Aoki,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

The reductive α -aminoalkylation of sulfonylheteroarenes with amines and aldehydes was found to proceed under photoirradiation. The reaction is considered to be initiated by photo-induced electron transfer within an electron donor–acceptor complex of a sulfonylheteroarene with an enamine, which is formed through dehydrative condensation of an amine with an aldehyde.

Keywords: *Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; EDA Complex; Three-Component Reaction*

我々は既に、Brønsted 酸存在下、陰極還元を用いるアミンとアルデヒドによるスルホニルヘテロアレーンの α -アミノアルキル化を見つけている。ここでは、系中で生じるイミニウム塩とスルホニルヘテロアレーンがそれぞれ陰極で一電子還元されることで発生したラジカル同士がラジカル–ラジカルカップリングを起こし、続くスルフィン酸の脱離によって、 α -アリアルアルキルアミンが得られる。今回我々は、同様の基質の組み合わせの反応が、通電しない光照射下で進行することを見つけたので報告する。

365 nm の光照射下、ジエチルアミン (**1**: 1.8 当量) とヘキサナール (**2**: 2 当量), 2-(ベンゼンスルホニル)ベンゾチアゾール (**3**) をアセトニトリル中 25 °C で 24 時間反応させたところ、対応する α -アリアルアルキルアミン (**4**) が収率 44% で得られた。なお、遮光下では **4** は全く生じない。三つの基質全て、あるいは、対応するエナミンと **3** を混合すると長波長側に新しい吸収ピークが現れ、この吸光度と各照射波長における収率の間にある程度の相関関係が認められることから、反応はアミンとアルデヒドの脱水縮合により生じたエナミンとスルホニルヘテロアレーンからなる EDA 錯体内の光誘起電子移動によって開始されていると考えられる。



マロン酸誘導体の連続脱炭酸を用いるカップリング反応

(関西学院大院理工) ○林 婷・倉橋 拓也

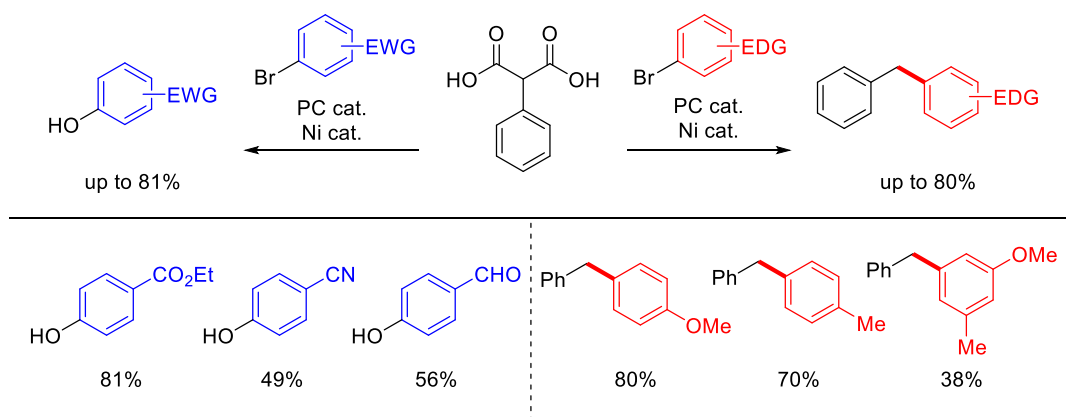
The coupling reaction using sequential decarboxylation of malonic acid derivatives

(Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University) ○Ting Lin, Takuya Kurahashi

Decarboxylative coupling of carboxylic acids has previously been achieved through cooperative catalysis using a photocatalyst and a Ni catalyst under visible light. However, coupling reactions utilizing malonic acid derivatives have not yet been reported. Specifically, there are no reported examples of C–C bond formation by applying radicals generated from malonic acid derivatives. In this study, we investigated a decarboxylative coupling reaction of aryl halides with malonic acid derivatives through sequential decarboxylation under mild conditions, using a photocatalyst and a Ni catalyst as co-catalysts. In this presentation, we will report the detailed reaction conditions and the results of coupling reactions with various types of aryl halides.

Keywords : Radical reaction; Photoredox catalyst; Ni catalyst

可視光下で光触媒と Ni 触媒を用いる協同触媒により、カルボン酸の脱炭酸カップリングがこれまでに報告されている^{1,2)}。しかし、マロン酸誘導体を活用したカップリング反応は未だ報告例がない³⁾。すなわち、マロン酸誘導体から生成したラジカルを炭素–炭素結合形成に応用した例はいまだない。そこで本研究では、光触媒と Ni 触媒の協同触媒による、マロン酸誘導体の連続脱炭酸によるハロゲン化アリールとの脱炭酸カップリング反応を検討した。発表では、反応条件の詳細や異なる種類のハロゲン化アリールを用いたカップリング反応の結果に関して報告する。



1) N. Adam, S.J. McCarver, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 624–627.

2) Z. Zuo, D. Ahneman, L. Chu, J. Terrett, A. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science*. **2014**, *345*, 437–440.

3) Jeremy D. Griffin, Mary A. Zeller, and David A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11340–11348

9-フルオレノール触媒による芳香族ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応

(京大院工) ○小池 慈人・柏原 美勇斗・中尾 佳亮

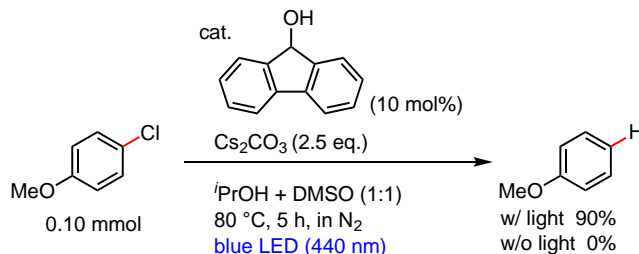
Dehalogenation of Aryl Halides by 9-Fluorenone Catalysis (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Shigeto Koike, Myuto Kashiara, Yoshiaki Nakao

Organocatalysts are generally advantageous compared to transition metal catalysts in respect to cost, toxicity, and ease of handling. Despite their applications in environmentally friendly processes, however, there are only limited reports of organocatalysts involved in reversible electron transfer steps, especially in reductive transformations.¹⁾ Our research group has previously demonstrated the catalytic reducing activity of simple 9-fluorenone in radical generation from nitroalkanes.²⁾ In this study, we have discovered that photoexcitation of the active species derived from 9-fluorenone significantly enhances the reducing power, enabling reductive dehalogenation of less reactive chloroarenes. Under blue light irradiation (440 nm), the reaction of *p*-chloroanisole with 9-fluorenone (10 mol%) and cesium carbonate (2.5 eq.) in a mixed solvent of isopropyl alcohol and DMSO at 80 °C afforded the dehalogenated product anisole in 90% GC yield.

Keywords: 9-Fluorenone; Photoredox Catalyst; Visible Light; Single-Electron Reductant; Dehalogenation

有機触媒は、一般に安価、低毒性、取り扱いが容易であるといった利点を有し、環境調和型プロセスでの利用が期待されている。しかし、遷移金属に比べて可逆的な電子の授受が進行しにくいと、特に有機還元触媒の報告は非常に少ない¹⁾。我々の研究室ではこれまでに、9-フルオレノールが一電子還元剤としてニトロアルカンからのアルキルラジカルの生成を触媒することを報告している²⁾。9-フルオレノールは、穏和な条件で用いられる有機還元触媒として有力であるが、その還元力は比較的強く、より広範な還元反応に適用するためには還元力の向上が必要であった。本研究では、9-フルオレノールから生じる触媒活性種を光励起することで、酸化力の低いクロロアレーンの還元的脱ハロゲン化が進行することを見つけた。

実際に、9-フルオレノール (10 mol%) 及び炭酸セシウム (2.5 eq.) の存在下、*p*-クロロアニソールをイソプロピルアルコール/DMSO 共溶媒中 80 °C で青色光 (440 nm) を照射しながら反応させたところ、脱ハロゲン化体であるアニソールが GC 収率 90% で得られた。光照射をしなかった場合、目的物は全く得られなかったことから、可視光励起により還元力が向上していることが分かった。



1) S. Rohrbach, R. S. Shah, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11454.

2) M. Kashiara, K. Kosaka, N. Matsushita, S. Notsu, A. Osawa, Y. Nakao, *Synlett* **2023**, 34, 1482.

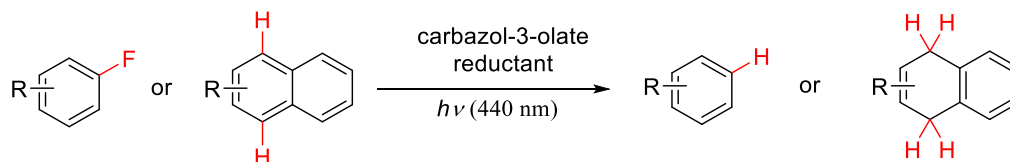
The development of carbazol-3-olate photosensitizers with extended wavelength and enhanced reducing ability

(¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Graduate School of Informatics, Nagoya University) ○ Kuang Huilong,¹ Xie Weibin,¹ Yabuta Tatsushi,¹ Fuki Masaaki,¹ Higashi Masahiro,² Kobori Yasuhiro,¹ Sakai Nozomi,¹ Akimoto Seiji,¹ Hayashi Masahiko,¹ Matsubara Ryosuke¹

Keywords: Organic photosensitizer; Long absorption wavelength; Potent reducing ability; Hydrodefluorination; Birch-type reductions.

Organic photosensitizers, as a novel material with promising potential for photonic energy conversion, have garnered significant attention due to their low toxicity, cost-effectiveness, and easy accessibility. Despite the rapid advancement of organic photosensitizers, developing photosensitizers with extended wavelengths and robust reducing ability remains a challenge. In recent years, many studies have reported the use of photosensitizers to facilitate hydrodehalogenation through single-electron transfer (SET) under visible light. However, the utilization in hydrodefluorination and Birch reduction reactions, which necessitate an extremely low reducing potential, remains a formidable challenge. These reactions typically rely on highly reactive alkali metals under stringent conditions. Melchiorre group developed a multifunctional, readily accessible indole thiolate that serves multiple purposes, including hydrodefluorination, Birch reduction, borylation, and phosphorylation. Nevertheless, it is still constrained by the difficulty of preparation and the relatively lower visible absorption wavelength.¹

In this work, we developed a novel photosensitizer carbazol-3-olate by replacing one of methoxy groups of 3,6-dimethoxy-9-phenyl-carbazole with oxygen anion. Compared to conventional non-anionic carbazole photosensitizers, the oxygen-anion containing photosensitizer exhibits a longer absorption wavelength, improved reducing ability, and prolonged fluorescence lifetime. The carbazole-3-olate photosensitizer can efficiently catalyze inert hydrofluorination and Birch reduction reactions under 440 nm visible light with catalyst equivalent of 2 mol% and 5 mol%, respectively. In addition, we also investigated the reaction mechanism of hydrofluorination and Birch reduction reactions. Fluorescence quenching experiments demonstrated that electron was transferred from carbazole-3-olate to 4-fluoroanisole and naphthalene under 440 nm illumination, confirming single-electron transfer (SET) mechanism.



1) Wu, S.; Schiel, F.; Melchiorre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *135*, e202306364.

二分子系光レドックス触媒による光脱ボロン化および光脱炭酸反応を経由したメチルラジカル生成反応

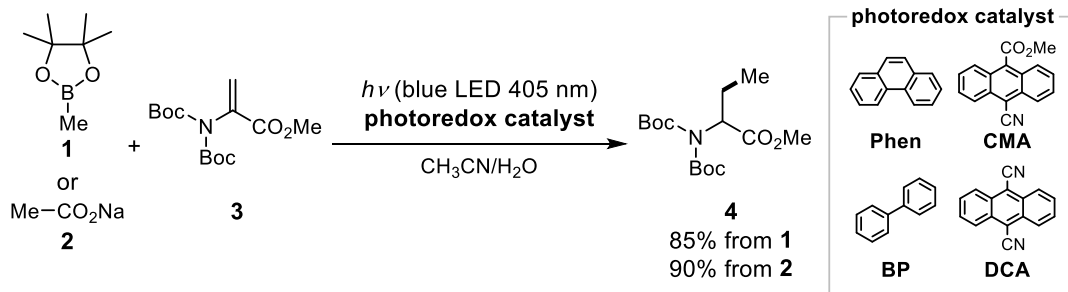
(福井大院工) ○橋本 凌河・吉見 泰治

Generation of Methyl Radical via Photoinduced Deboronation and Decarboxylation by Using Two-Molecule Photocatalyst (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Ryoga Hashimoto, Yasuharu Yoshimi

Methyl radical is useful reactive intermediate that introduce methyl group. However, methyl radical has higher reactivity than that of alkyl radicals because methyl radical is not stabilized by hyper-conjugation. The generation of methyl radical typically requires both stoichiometric amounts of sensitive substrates and toxic transition metals, such as peroxyacetic acid, Ni, and Fe. In this presentation, I will report the mild generation of methyl radical via photoinduced deboronation and decarboxylation by using two-molecule photoredox catalyst. The advantage of this method is using inexpensive photocatalysts and readily available substrates.

Keywords : Methyl Radical; Two-Molecule Photoredox System

メチルラジカルは置換基による安定化を受けることができないため、反応性が非常に高く生成方法が限定される。従来の方法は、過酢酸を基質として用いる方法や、Ni や Fe を用いる方法がある。これらの方法では、爆発性を有する試薬や遷移金属を用いる必要がある。当研究室では過去に、二分子系光レドックス反応による光脱ボロン化および光脱炭酸反応を経由することで、メチルラジカルと同様に不安定であるアリールラジカル生成に成功している。¹⁾ 本研究ではこの方法を応用し、メチルボロン酸エステルおよび酢酸からメチルラジカル生成が進行するか検討を行った。基質にメチルボロン酸エステル **1** を用いる場合は、光レドックス触媒としてフェナントレン (**Phen**) と 9-シアノ-10-メトキシカルボニルアントラセン (**CMA**) を使い 405 nm の青色 LED で光照射を行うと付加体 **4** を 85% の収率で得た。また、基質に酢酸ナトリウム **2** を用いる場合は、光レドックス触媒をビフェニル (**BP**) と 9,10-ジシアノアントラセン (**DCA**) に置き換えることで付加体 **4** を 90% の収率で得ることができたので報告する。



1) Y. Tajimi, Y. Nachi, R. Inada, R. Hashimoto, M. Yamawaki, K. Ohkubo, T. Morita, Y. Yoshimi, *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 7405–7413.

安息香酸エステルによる連続的な加水分解と光脱炭酸反応

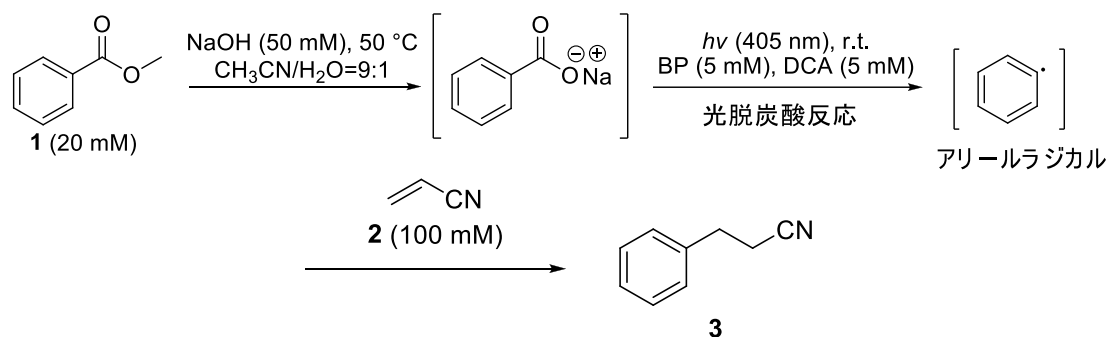
(福井大院工) ○鈴木 幸奈・吉見 泰治

Sequential Hydrolysis and Photoinduced Decarboxylation of Benzoic Acid Esters (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Yukina Suzuki, Yasuharu Yoshimi

Previously, we reported the photoinduced decarboxylation of benzoic acid by UV and visible light irradiation using two-molecule photoredox catalysts such as biphenyl (BP) and 9,10-dicyanoanthracene (DCA). Generated aryl radicals added to alkenes to furnish adduct in high yields. In addition, the sequential hydrolysis and photoinduced decarboxylation of aliphatic carboxylic acid esters was successful. I will describe the one-pot hydrolysis and photoinduced decarboxylation from benzoic acid esters to generate aryl radicals under strongly basic conditions.

Keywords : Two-Molecule system; Photoredox Reaction; Benzoic Acid Esters

当研究室では過去に二分子系光レドックス触媒を用いた紫外光および可視光照射による安息香酸の光脱炭酸反応を報告しており、アリールラジカルの生成およびアルケンへの付加に成功している¹⁾。さらに、脂肪族カルボン酸エステルの連続的な加水分解と光脱炭酸によるアルキルラジカル生成とアルケンへの付加にも成功した²⁾。本研究では強塩基性条件下、安息香酸エステルからワンポットで加水分解と光脱炭酸を連続で行い、アリールラジカルが生成できるか検討した。安息香酸メチル **1** (20 mM) と NaOH (50 mM) を CH₃CN/H₂O = 9:1 に溶解させ、加熱により加水分解し、安息香酸のカルボキシアニオンを生成させる。そこに、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) を加え、青色 LED (405 nm) を用いて光照射すると、光脱炭酸を経由してアクリロニトリルに付加した付加体 **3** が得られた。このワンポット光反応における置換基効果についても検討したので、報告する。



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

2) H. Saito, et. al., *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1645–1648.

脂肪族カルボン酸の光脱炭酸における電子ドナー分子とカウンターカチオンの影響

(福井大院工) ○川端 優生・吉見 泰治

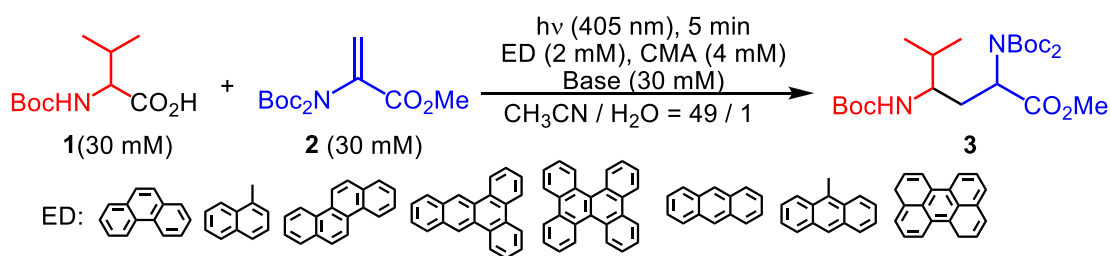
Effects of Electron Donor and Base in Photoinduced Decarboxylation of Aliphatic Carboxylic Acids (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Kawabata Yuki, Yoshimi Yasuharu

We have successfully generated radicals through the photoinduced decarboxylation of carboxylic acids in two molecules photoredox system combination between an electron donor (ED) and an electron acceptor (EA). However, the reactivity with different EDs has not been elucidated in the photoinduced decarboxylation of carboxylic acids. Therefore, we investigated the influence of EDs and counter cations on photodecarboxylation of aliphatic carboxylic acids to estimate the oxidation potential of aliphatic carboxylate ions.

Keywords : Photoinduced Decarboxylation; Aliphatic Carboxylic Acids; Electron Donor

当研究室では、酸や塩基に強く、安価な電子ドナー分子 (ED)と電子アクセプター分子 (EA)の二分子を用いた光レドックス反応によるカルボン酸の光脱炭酸を経由したラジカル生成に成功した。¹⁾しかし、異なる ED を用いた場合の反応性については明らかにしていなかった。そこで、本研究では様々な酸化電位を有する ED とともに EA に 9-シアノ-10-メトキシカルボニルアントラセン (CMA)を用い、脂肪族カルボン酸における ED とカウンターカチオンの影響について検討した。その反応性の違いを検討することで脂肪族カルボン酸の酸化電位の推定も行うことができる。

N-Boc L-Val-OH **1** とアルケンとして **2**、異なる電位を有する ED を用いて検討をしたところ、酸化電位が低い 9-メチルアントラセン (9-MAnth)では反応が進行しないことが分かった。これ以外にも、3 級、2 級脂肪族カルボン酸における ED やカウンターカチオンの影響について検討したので、あわせて報告する。



Yield of 3 (%)									
Base	none	Phen (+ 1.50)	1-MNA (+ 1.43)	Chry (+ 1.35)	DBA (+1.25)	DBC (+1.17)	Anth (+ 1.09)	9-MAnth (+ 0.96)	Pery (+ 0.85)
NaOH	19	66	70	89	29	68	24	0	0
KOH	25	93	88	87	41	74	45	0	0

1) Y. Yoshimi, *Chem. Rec.*, **2024**, 24, e202300326.