

Academic Program [Oral A] | 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology- : Oral A

📅 Thu. Mar 27, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Thu. Mar 27, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️

[F]2403(2403, Bldg. 2, Area 4 [4F])

[[F]2403-2am] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

Chair: Yuuya Kawasaki, Haruki Mizoguchi

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-01]

Arylation of Silyl Enol Ethers with Aryl Iodides under Organophotoredox Catalysis

○Ikuya Fujii¹, Ryo Shintani¹ (1. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-02]

Development and Application of Highly Active Metal Thiophenoxide Catalysts

○Tomoya Hisada¹, Yuki Sato, Yasuhiro Yamashita, Shū Kobayashi (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-03]

Photoinduced Catalytic Alkenylation Reactions of Active Methylene Compounds with Alkynes

Yasuhiro Yamashita¹, ○Keisuke Okano¹, Yuki Sato¹, Tomoya Hisada¹, Shu Kobayashi¹ (1. The Univ. of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-04]

Development of a highly reactive amine HAT catalyst system and application for photoalkylation of active methylene compounds with alkenes

○Yuki Sato¹, Tomoya Hisada¹, Yasuhiro Yamashita¹, Shu Kobayashi¹ (1. The Univ. of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-05]

Dehydration of Water-soluble Compounds Using Solid Acid Catalysts in Deep Eutectic Solvents

Haruro Ishitani¹, ○Kohei Ito¹, Kota Takeno¹, Shū Kobayashi¹ (1. The University of Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-06]

Development of Diary Phosphine Sulfides into HAT Catalyst: Diastereoselective Hydroacetoxylation of Enamines

○Shota Tamazawa¹, Nakaba Akutsu¹, Hokuto Ishimaru¹, Qiang Zhao², Daisuke Uruguchi² (1. Grad. School Life Sci. Eng., Hokkaido Univ., 2. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2403-2am-07]

Development of Hypercoordinating Silylium Salts and Evaluation of their Photocatalytic Activity

○Ryuma Otsuka¹, Daisuke Uraguchi² (1. Grad. School Life Sci. Eng., Hokkaido Univ., 2. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-08]

Development of *N*-Alkylation of Indoles Using a Coordination-Saturated Borenium Salt as a Photocatalyst

○Kenichiro Fujioka¹, Daisuke Uraguchi² (1. Grad. School Life Sci. Eng., Hokkaido Univ., 2. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-09]

Azidoamination of Styrenes by Visible-Light Excitation of Hypervalent Iodine Reagents Containing a (Diarylmethylene)amino Group

○Koki Nakano¹, Kensuke Kiyokawa¹, Satoshi Minakata¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-10]

Denitrative Alkenylation of Nitroalkanes

○Kento Uemura¹, Shuji Murakami¹, Ayumi Osawa¹, Yoshiaki Nakao¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-11]

Denitrative Etherification of Nitroalkanes

○Maanashaa Balasubramanian¹, Ayumi Osawa¹, Yoshiaki Nakao¹ (1. Kyoto Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-12]

Scope and Limitations of a Radical Addition/Cyclization Cascade Reaction Using Photoexcited Palladium for the Synthesis of 5-membered Carbocyclic Boronates

○Takara Fukugaichi¹, Haruki Mizoguchi¹, Haruka Ikeda¹, Akira Sakakura¹ (1. Okayama University)

◆ Japanese

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

[[F]2403-2am-13]

Development of β,β -diborylalanine, a new borylated amino acid for peptide synthesis

○Naoyuki Nitta¹, Kenshin Nakai¹, Haruki Mizoguchi¹, Akira Sakakura¹ (1. Okayama University)

🇯🇵 Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[F]2403-2am-14]

Thiocarbonyl Compounds for Radical Covalent Catalysis

○Tatsuhiro Kawaguchi¹, Tsubasa Nakashima¹, Takashi Ooi^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University)

有機光レドックス触媒による芳香族ヨウ化物を用いたシリルエノールエーテルのアリール化反応

(阪大院基礎工) ○藤井郁哉・新谷亮

Arylation of Silyl Enol Ethers with Aryl Iodides under Organophotoredox Catalysis (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ikuya Fujii, Ryo Shintani

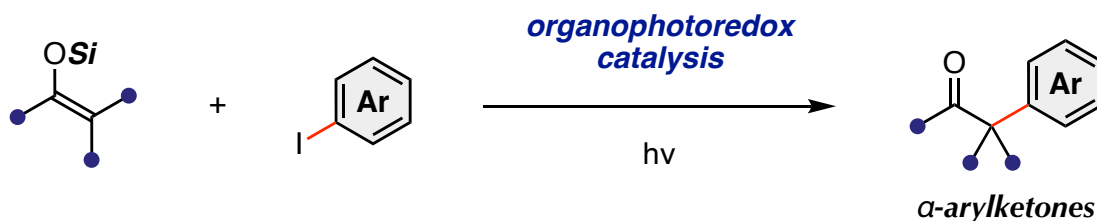
α -Aryl carbonyl compounds are key intermediates in the design of pharmaceutical molecules and luminescent materials. Although transition-metal catalysts and hypervalent iodine reagents have advanced their synthesis, existing methods often require harsh conditions, such as high temperatures in the presence of strong bases or the use of reactive oxidants. These challenges underscore the need for the development of more efficient, mild, and sustainable synthetic strategies.

Herein, we present an efficient method for the arylation of silyl enol ethers with aryl iodides to form α -aryl carbonyl compounds under organophotoredox catalysis.

Keywords: *Organophotoredox Catalysis; Silyl Enol Ether; C–C Bond Formation; α -Arylation*

α -アリールカルボニル化合物は、医薬品分子や発光材料の設計における重要な鍵中間体である。通常、これらの化合物は、遷移金属触媒を用いたカルボニル化合物に対する α -アリール化反応によって合成される¹⁾。しかし、これらの手法は強塩基や強力な酸化剤、さらには過酷な反応条件に依存することが多く、依然として改良の余地が残されている。

このような背景のもと、今回我々は、有機光レドックス触媒を利用して芳香族ヨウ化物とシリルエノールエーテルを反応させることにより、穏和な条件下で効率的に α -アリールケトン合成できることを明らかにした。



☐ *metal-free, base-free, oxidant-free, easily available substrates*

1) (a) T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1740. (b) M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11108. (c) B. C. Hamman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12382. (d) C. C. C. Johansson, T. J. Colacot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 676. (e) A. Bigot, A. E. Williamson, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13778. (f) J. S. Harvey, S. P. Simonovich, C. R. Jamison, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13782.

新規高活性金属チオフェノキシド触媒の開発と応用

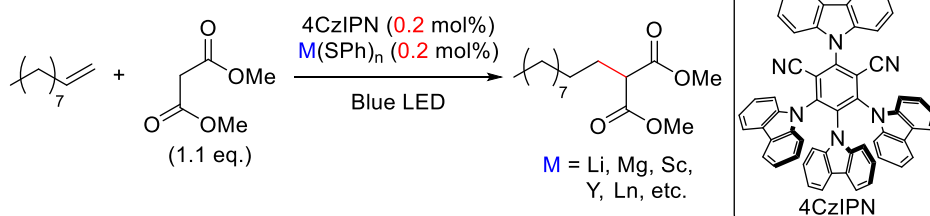
(東大院理) ○久田 智也・佐藤 佑樹・山下 恭弘・小林 修

Development and Application of Highly Active Metal Thiophenoxide Catalysts (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Tomoya HISADA, Yuki SATO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Photocatalytic reactions under visible-light irradiation have recently attracted significant attention as a method for activating less-reactive substrates in thermal reactions. For example, our research group has reported the photoinduced α -alkylation of active methylene compounds with simple alkenes. In this reaction, metal thiophenoxides act as Lewis acid/Brønsted base/hydrogen atom transfer (HAT) hybrid catalysts, and lithium thiophenoxide was found to be an effective catalyst. Recently, we discovered that magnesium thiophenoxide exhibits higher catalytic activity. Based on these results, we prepared various metal thiophenoxides and evaluated their catalytic activities. Consequently, rare-earth metal thiophenoxides exhibited even higher catalytic activities under certain conditions. This presentation will report the details of these investigations using various metal thiophenoxides.

Keywords: Photoreaction; Photoalkylation; Metal thiophenoxide; Active methylene compounds; Simple alkene

可視光レドックス触媒を用いた有機光反応は、熱反応では不活性な基質を活性化できる手法として、近年注目を集めている。例えば、当研究室では、可視光レドックス触媒を用いた、不活性アルケンによる活性メチレン化合物の α -アルキル化を報告している。この反応では、Lewis 酸/Brønsted 塩基/水素原子移動 (HAT) 一体型触媒として機能する金属チオフェノキシドが反応の進行に不可欠であり、リチウムチオフェノキシドが触媒活性を示すことを見出した¹⁾。近年、我々はマグネシウムチオフェノキシドがより高い触媒活性を示すことを見出した²⁾。そこで今回、新たに様々な金属チオフェノキシドを合成し、その触媒活性を評価した。その結果、特定の反応条件において、ランタンをはじめとする希土類元素のチオフェノキシドが、さらに高い触媒活性を示すことを見出した。本講演では、様々な金属チオフェノキシドを用いた検討の詳細について報告する。



1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.

2) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. Adv. Synth. Catal.* submitted.

アルキンを用いる活性メチレン化合物の触媒的アルケニル化反応

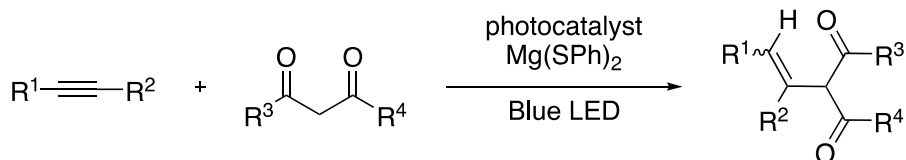
(東大院理) 山下恭弘・○岡野圭佑・佐藤佑樹・久田智也・小林修

Photoinduced Catalytic Alkenylation Reactions of Active Methylene Compounds with Alkynes (School of Science, The Univ. of Tokyo) Yasuhiro YAMASHITA, ○ Keisuke OKANO, Yuki SATO, Tomoya HISADA, Shū KOBAYASHI

The carbon-carbon bond formation reaction using active methylene compounds as carbon nucleophiles is an important reaction for constructing the basic structure of molecules. Recently, our laboratory has successfully developed photoalkylation reactions of active methylene compounds using non-activated alkenes as electrophiles in the presence of a photocatalyst and metal thiophenoxides, which act as Lewis acid/Brønsted base/hydrogen atom transfer (HAT) multifunctional catalysts.¹⁾ On the other hand, the photoalkenylation of active methylene compounds using alkynes as electrophiles is a useful reaction that enables the introduction of substituted vinyl groups at the reaction site, but there have been few reports on this reaction, leaving the field unexplored. We investigated this reaction using various metal thiophenoxides and found that $\text{Mg}(\text{SPh})_2$ exhibits high catalytic activity, with the reaction proceeding efficiently under mild conditions with visible light irradiation. This presentation will report the details of this study.

Keywords: Organophotocatalyst; Active methylene compound; Alkyne; Alkenylation; Visible light

活性メチレン化合物を炭素求核剤として用いる炭素-炭素結合生成反応は、分子の基本骨格を構築する上で重要な有機化学反応である。近年、当研究室では、光触媒と、ルイス酸・ブレンステッド塩基・水素原子移動 (HAT) 一体型触媒として機能する金属チオフェノキシド存在下、不活性アルケンを求電子剤として用いる活性メチレン化合物の光アルキル化反応の開発に成功している¹⁾。その一方で、アルキンを用いる活性メチレン化合物の光アルケニル化反応は、反応点に置換ビニル基を導入できる有用な反応であるが、その報告例は少なく、未開拓の分野である。そこで、様々な金属チオフェノキシドを用いてこの反応の検討を行ったところ、 $\text{Mg}(\text{SPh})_2$ が高い触媒活性を示すことを見出し、可視光照射下、温和な条件で効率的に反応が進行することを明らかにした。本発表では、これらの検討の詳細について報告する。



1) Yamashita, Y; Ogasawara, Y; Banik, T; Kobayashi, S *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.

高活性アミン HAT 触媒系の開発と活性メチレン化合物のアルケンによる光アルキル化反応への適用

(東大院理) ○佐藤佑樹・久田智也・山下恭弘・小林修

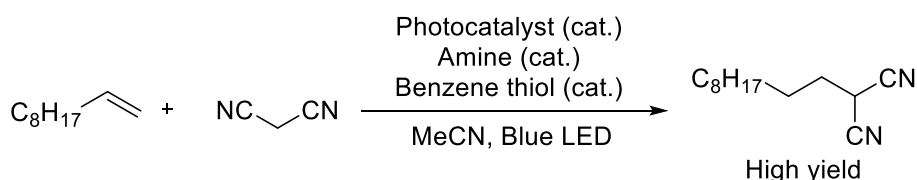
Development of a Highly Reactive Amine HAT Catalyst System and Application for Photoalkylation of Active Methylene Compounds with Alkenes

(School of science, The Univ. of Tokyo) ○Yuki SATO, Tomoya HISADA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Catalytic alkylation reactions that use alkenes as electrophiles are highly efficient carbon-carbon bond-forming reactions. We recently reported photoinduced alkylation reactions of 1,3-dicarbonyl compounds, such as malonates and β -ketoesters, using nonactivated alkenes without electron-withdrawing groups, with low amounts of a photocatalyst and a metal thiophenoxide.^{1),2)} Photoalkylation of active methylene compounds, such as malononitrile, is also applicable by the addition of dimethylaniline.³⁾ After further optimization, a tertiary amine and benzenethiol, which are hydrogen atom transfer (HAT) reagents, enabled efficient reactions under mild conditions without a metal thiophenoxide. As a result, we achieved a metal-free catalyst system by using an organophotocatalyst, a reactive amine, and a benzenethiol. Here, we report on the details of this study.

Keywords: Organophotocatalyst; Photoreaction; Photoalkylation; Nonactivated alkene; Amine catalyst

アルケンを求電子剤として用いる触媒的アルキル化反応は、原子効率に優れた有用な炭素骨格構築反応である。当研究室では、これまで、電子求引性基を有さない不活性アルケンを用いるマロン酸エステルや β -ケトエステル等の 1,3-ジカルボニル化合物の光アルキル化反応を報告しており¹⁾、有機光触媒と金属チオフェノキシドの触媒量低減にも成功している²⁾。また、マロノニトリル等の安定カルバニオン前駆体に対しても、ジメチルアニリンを添加することで、アルキル化反応が同様に進行することが確認された³⁾。今回、我々は反応条件をさらに精査し、金属チオフェノキシドを用いずに、三級アミンとベンゼンチオールのみを水素原子移動 (HAT) 触媒として用いることで、温和な条件下で目的物を高収率で得られることを見出した。その結果、有機光触媒、高活性アミン、ベンゼンチオールを利用したメタルフリーでの触媒サイクルが実現された。本講演では、この検討の詳細について報告する。



- 1) Yamashita, Y.; Kobayashi, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23160.
- 2) Hisada, T.; Kobayashi, S. *et al.* The 104th CSJ annual meeting E1142-4AM-05.
- 3) Sato, Y.; Kobayashi, S. *et al.* The 104th CSJ annual meeting E1142-4AM-06.

固体酸／深共晶溶媒を用いる水溶性化合物の脱水反応

(東大院理¹・東大院 GSC 社会連携講座²) 石谷暖郎²・○伊藤光平¹・武野晃太¹・小林修^{1, 2}

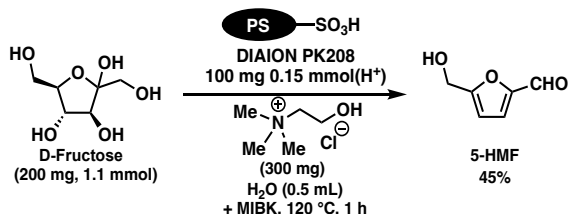
Dehydration of Water-soluble Compounds Using Solid Acid Catalysts in Deep Eutectic Solvents

(School of Science¹ and GSC Social Cooperation Laboratory², The Univ. of Tokyo)

Haruro ISHITANI², ○Kohei ITO¹, Kota TAKENO¹, Shū KOBAYASHI^{1,2}

While production of chemical substances mainly relies on fossil resources as a carbon source, utilization of renewable resources such as biomass is an important alternative. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) is counted as one of the biomass-derived chemical feedstock compounds; therefore, many efforts to synthesize it from glucose or fructose had been made so far. However, most of them were conducted under harsh conditions such as long reaction time or high temperature using highly polar organic solvents such as DMSO which is difficult to separate from the reaction product¹⁾. In this study, we attempted to apply relatively mild conditions by increasing the concentration of the starting material using a deep eutectic solvent system formed from fructose, and to search for a reaction system suitable for application of continuous-flow conditions using solid acid catalysts. We confirmed that a 2:3 mixture of fructose and choline chloride formed a highly viscous liquid, and became a fluid slurry when diluted with an equal amount of water. Using this aqueous mixture in a two-phase system with methyl isobutyl ketone, dehydration reaction catalyzed by sulfonic acid resin proceeded at 120 °C to afford the desired 5-HMF around 45% yield. **Keywords:** Heterogeneous Catalyst; Solid Acid; Dehydration Reaction; Continuous-flow Reaction; Biomass Conversion

現在の化成品製造は炭素源を化石燃料に依存しているが、バイオマスに代表される再生可能資源の原料化も重要な課題である。その代表例として、D-フルクトースから化成品原料となる 5-ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF) への変換が挙げられる。均一系、不均一系触媒を使用した研究が多数報告されているが、その多くは DMSO のような高極性溶媒を使用し、長時間・高温条件が適用される¹⁾。今回我々は、D-フルクトースから形成される深共晶溶媒系を利用して反応系を高濃度化し、比較的温和な条件の適用を試みるとともに、固体酸を使用する連続フロー条件の適用に適した反応系の探索を試みた。D-フルクトースと塩化コリンを重量比 2:3 で混合すると粘性の高い液体となり、これを同量の水で希釈すると流動性の高いスラリーとなった。これをメチルイソブチルケトンとの二相系とし、スルホン酸樹脂を触媒として反応を行うと、45%の収率で目的とする 5-HMF が得られることを明らかにした。



1) Grushin, V. et al. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2003-2005.

ジアリールホスフィンスルフィドの水素原子移動触媒機能創出： エナミンのジアステレオ選択的ヒドロアセトキシ化反応

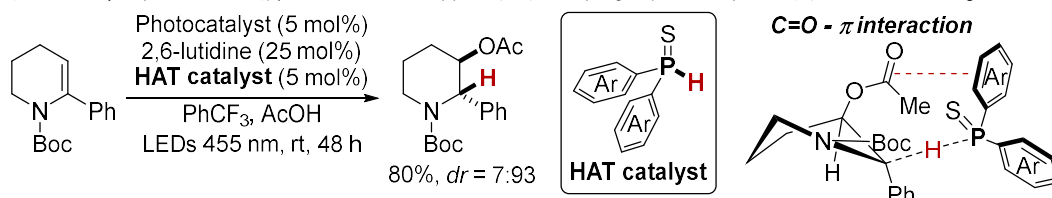
(北大院生命科学¹・北大触媒研²) ○玉澤 昇太^{1,2}・阿久津 央^{1,2}・石丸 北都^{1,2}
趙 強²・浦口 大輔²

Development of Diary Phosphine Sulfides into HAT Catalyst: Diastereoselective Hydroacetoxylation of Enamines (¹*Graduate School of Life Science, Hokkaido University*; ²*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Shota Tamazawa,^{1,2} Nakaba Akutsu,^{1,2} Hokuto Ishimaru,^{1,2} Qiang Zhao,² Daisuke Uraguchi²

Hydrogen Atom Transfer (HAT) catalysts play an essential role in photoredox catalysis by efficiently converting the in-situ generated radical intermediates to the products. Thiols have been extensively used as HAT catalysts due to its well-suited bond-dissociation energy (BDE) and pK_a . However, the stereoselective HAT catalyst is rare due to the difficulty in imparting stereoselectivity to thiols. Herein, we disclose that the diaryl phosphine sulfide efficiently works as a HAT catalyst in the photocatalyzed hydroacetoxylation of endocyclic enamides. Interestingly, the reaction highly favors the *trans*-selectivity in presence of the phosphorous-HAT catalyst. The distinctive high diastereoselectivity was elucidated by the DFT calculations, that arises from the interaction between the acetoxy group on the radical intermediate and the HAT catalyst.

Keywords : *Hydrogen Atom Transfer Catalyst; Photoredox; Diarylphosphine Sulfide; Diastereoselective; Hydroacetoxylation*

水素原子移動 (HAT) 触媒は、光酸化還元反応において反応中間体ラジカル種に水素原子を供与し効率的に生成物を得るために広く利用されている。ここで中間体ラジカル種がプロキラルである場合、HAT 過程において生成物の立体化学が決定されるが、HAT 触媒によって反応の立体化学を制御した例は限られている。これは、チオール類のような既存の HAT 触媒の構造自由度が低く、立体制御を可能とする分子構造を設計することが難しいことに起因する¹⁾。本研究では、立体制御能をもつ HAT 触媒の開発研究の端緒として、高い構造自由度と潜在的な水素原子供与能をもつリン酸誘導体に着目し、その HAT 触媒機能の創出に取り組んだ。検討の結果、環状エナミンのヒドロアセトキシ化反応 (下式)²⁾において、ジアリールホスフィンスルフィドが高い触媒活性とジアステレオ選択性を示すことを見出した。また、計算化学的解析を用いて、本 HAT 触媒によって立体選択性が発現する起源を明らかにした。



1) Bao, X.; Yu, W.; Wang, G. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 2299.

2) Holmberg-Douglas, N.; Choi, Y.; Aquila, B.; Huynh, H.; Nicewicz, D. A. *ACS Catal.* **2021**, 11, 3153-3158.

高配位化シリリウム塩の創製と光触媒機能評価

(北大院生命科学¹・北大触媒研²) ○大塚 隆馬¹・浦口 大輔²

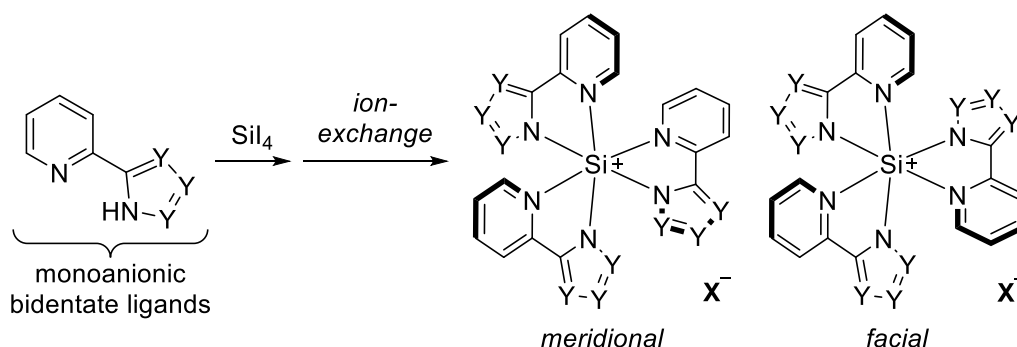
Development of Hypercoordinating Silylium Salts and Evaluation of their Photocatalytic Activity (¹Graduate School Life Science, Hokkaido University, ²Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Ryuma Otsuka¹, Daisuke Uraguchi²

In the radical chemistry of the photoredox catalysts, the photocatalyst is critical for the generation of reactive radical/radical ion species from substrates or reaction intermediates. However, the photocatalyst is generally considered innocent in controlling the selectivities in the photoreaction, because the photocatalyst doesn't interact efficiently with the reactive intermediates. For tackling this problem, we have developed a series of complexes consisting of the redox-inactive silylium ion and photoactive organic dyes, 2-azolyipyridines, as a new class of photocatalysts. The photophysical properties of the silylium salts were found to be sensitive to the geometric structure of the silylium core, their anionic components and solvents. In addition, the photocatalytic activity of the silylium salts was evaluated using the addition of a radical enolate to alkenes as a model reaction.

Keywords : Silylium salt; Photocatalyst; Hypercoordinate; Photoredox; Radical addition

近年の発展が著しい光酸化還元触媒を用いたラジカル反応の化学において¹⁾、光触媒は基質や反応中間体からラジカルあるいはラジカルイオンを発生させる役割を果たす。しかし一般に、反応活性種とは相互作用をもたずラジカル反応における選択性には影響を及ぼさないとみなされている。本研究では、反応制御に資する新たな光触媒分子の開発を目的として、複数の光活性な有機色素を酸化還元不活性なケイ素カチオンでつないだ錯体を創製し、その光触媒機能を評価した。

具体的には、一価二座型配位子である2-アゾリルピリジンをもつ高配位化シリリウム塩を設計・合成した。また、本分子の光物性がシリリウムイオンの幾何異性、アニオンおよび溶媒の影響により大きく変化することを明らかにするとともに、その光触媒能をエノラート前駆体のアルケンへのラジカル付加をモデル反応として明らかにした。



1) (a) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, 322, 77. (b) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.

配位飽和型ボレニウム塩を光触媒とするインドール *N*-アルキル化反応の開発

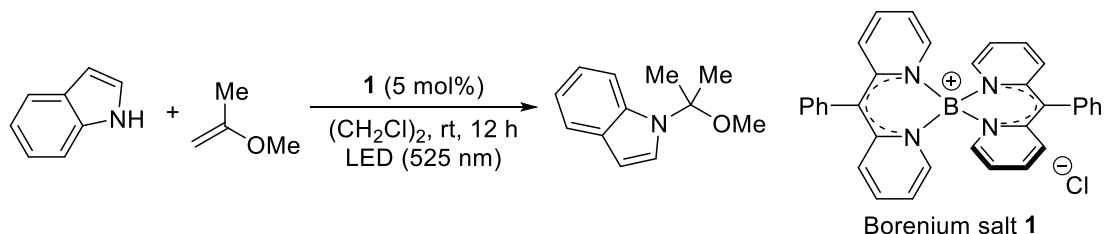
(北大院生命科学¹・北大触媒研²) ○藤岡 賢一郎¹・浦口 大輔²

Development of *N*-Alkylation of Indoles Using a Coordination-Saturated Borenium Salt as a Photocatalyst (¹*Graduate School of Life Science, Hokkaido University*, ²*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Kenichiro Fujioka,¹ Daisuke Uraguchi²

In contrast to metal-complex and organic-molecular catalysts, photocatalysts are regarded to be innocent in selectivity of bond-forming events of photoreaction. Therefore, molecular design of three-dimensional structure of photocatalysts have been remained to be a negligible topic. We hypothesized that three-dimensional organic fluorescent dyes could participate in the photocatalytic bond-formation and developed a coordination-saturated borenium salt inspired by the structure of boron-containing dyes. In evaluation of photocatalytic activity of the borenium salt, we found that the borenium salt is uniquely effective for a *N*-selective alkylation of indoles by vinyl ethers under visible light irradiation. Interestingly, the site selectivity of the reaction was influenced by the coordination ability of the anionic component of the borenium salt.

Keywords : Borenium salt; Organic dye; Photocatalyst; Indole; Alkylation

近年、光触媒を用いる有機分子変換が著しい進歩を見せている。一般に光触媒は、金属錯体や有機分子を触媒とする分子変換とは異なり、基質の活性化に必須である一方で結合形成段階に直接的に関わることはないと理解されている。このため、光触媒の構造修飾によって、光反応の立体・化学選択性等を制御することは困難であるとみなされている。本研究では、選択性制御能を備えた新たな光触媒の創製を念頭に、光活性なふたつの π 骨格を酸化還元不活性な典型元素カチオンで連結することで有機色素系光触媒に三次元的な構造を付与する戦略を立案した。具体的には、ホウ素系蛍光色素の分子構造を参考にジピリジルメタン骨格をスピロ型に配置した、配位飽和型ボレニウム塩 **1** を設計・合成した。また、ボレニウム塩 **1** が光触媒として機能する反応として、ビニルエーテルによる *N* 選択的なインドールのアルキル化反応を見出した。ここでは、求電子的反応におけるインドールの反応位置である 3 位炭素とは異なる位置選択性が発現したことに加え、ボレニウム塩 **1** のアニオンの配位性が高いほど生成物の *N* 選択性が高くなる傾向が見られた。



ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤の可視光励起を利用したスチレン類のアジドアミノ化

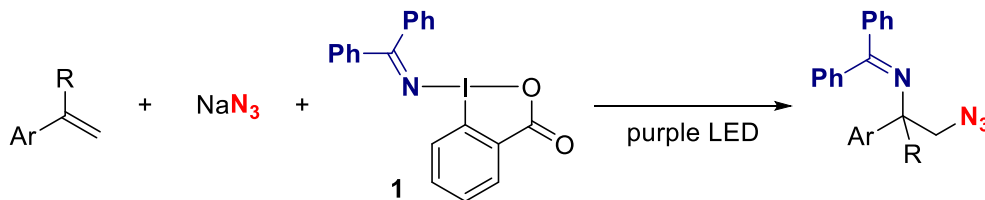
(阪大院工) ○中野 弘毅・清川 謙介・南方 聖司

Azidoamination of Styrenes by Visible-Light Excitation of Hypervalent Iodine Reagents Containing a (Diarylmethylene)amino Group (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Koki Nakano, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

Unsymmetrical vicinal diamination, which introduces two different nitrogen functional groups to readily available alkenes, is a useful method for constructing various 1,2-diamine motifs. Particularly, unsymmetrical diamination involving the introduction of an easily modifiable azide group gives synthetically useful 2-azidoamines. In this study, we achieved the azidoamination of styrenes using a hypervalent iodine reagent containing a (diarylmethylene)amino group that can be readily converted to a NH_2 group, and sodium azide under visible light irradiation, providing azidoaminated compounds with complete regioselectivity. In this reaction, the photoexcited hypervalent iodine reagent acts as both a single electron oxidant and an iminyl radical source, and the azide radicals and iminyl radicals participate in the addition to alkenes.

Keywords : Hypervalent Iodine; Sodium Azide; Azidomination; Photochemical Reaction; Radical Reaction

入手容易なアルケンに対して二つの異なる窒素官能基を導入する非対称ビシナルジアミノ化は、多様な 1,2-ジアミン骨格を構築するための有用な手法である。中でも、変換容易なアジド基の導入を伴う非対称ジアミノ化は合成中間体として有用な 2-アジドアミンを与える。本研究では、可視光照射下、スチレン類に対して、 NH_2 基に容易に変換可能なジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤 **1**²⁾とアジ化ナトリウムを作用させることでアジドアミノ化が進行し、 β 位にアジド基、 α 位にジアリールメチレンアミノ基が導入された化合物が位置選択的に得られることを見出した。本反応は、光励起された超原子価ヨウ素反応剤が一電子酸化剤かつイミニルラジカル源として作用し、酸化により生じたアジドラジカルとイミニルラジカルがアルケンに付加することで進行する。



- 1) a) S. Makai, E. Falk, B. Morandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21548. b) Y. Xu, B. Wang, J. Wang, X. Zhou, J. Chen, X. Guo, G.-J. Deng, W. Shao, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 8716.
- 2) a) K. Kiyokawa, D. Okumatsu, S. Minakata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8907. b) D. Okumatsu, K. Kiyokawa, L. Tran Bao Nguyen, M. Abe, S. Minakata, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 1069.

ニトロアルカンの脱ニトロアルケニル化反応

(京大院工) ○上村 健登・村上 柊二・大澤 歩・中尾 佳亮

Denitrative Alkenylation of Nitroalkanes (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Kento Uemura, Shuji Murakami, Ayumi Osawa, Yoshiaki Nakao

The photo-induced single-electron reduction represents a powerful strategy for C–C bond formation, owing to its capability to generate alkyl radicals from a wide range of radical precursors under mild conditions. However, the synthesis of functionalized radical precursors often requires multi-steps including the introduction of redox-active groups.

Nitroalkanes readily undergo deprotonation under mild conditions to form nitronate ions, which enables various α -functionalization reactions. Furthermore, the single-electron reduction of nitroalkanes can directly generate alkyl radicals without the need for additional transformations.

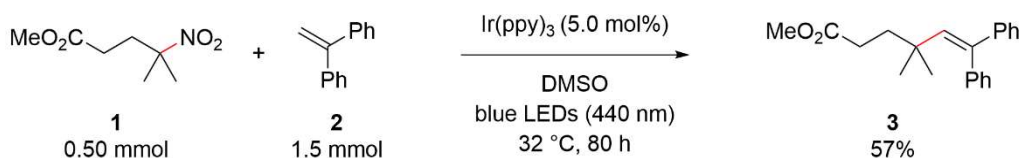
In this study, we demonstrate that photo-induced single-electron reduction facilitates the generation of alkyl radicals from nitroalkanes, enabling denitrative alkenylation reactions.

Keyword: Nitroalkane; Radical; Alkenylation; Photoredox; Denitrative transformation

光誘起一電子還元は、穏和な条件下でさまざまなラジカル前駆体からアルキルラジカルを生成できるため、炭素–炭素結合形成反応に広く利用されている。しかしながら、官能基化されたラジカル前駆体の合成は容易ではなく、酸化還元活性基の導入を必要とするなど解決すべき課題が多い¹⁾。

ニトロアルカンは、穏和な条件でニトロナートイオンを生成し、これが求電子剤と反応することで α 炭素を様々な官能基化することができる。さらに、適切な条件で一電子還元すると、炭素–窒素結合の切断を伴ってアルキルラジカルが生成するので、これを炭素–炭素結合形成反応に利用できる²⁾。しかしながら、適用できるニトロアルカンや反応形式に制限があった。今回我々は、光誘起一電子還元によってニトロアルカンからアルキルラジカルを生じさせ、脱ニトロアルケニル化反応が進行することをみつけた³⁾。

ニトロアルカン **1** (0.50 mmol) とアルケン **2** (1.5 mmol) を、DMSO 中、Ir(ppy)₃ (5.0 mol%) 存在下、青色光を照射しながら 32 °C で 80 時間反応させたところ、脱ニトロアルケニル化生成物 **3** が収率 57% で得られた。



1) Overman *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3091. 2) (a) Kornblum *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 725. (b) Ono *et al. Tetrahedron* **1985**, *41*, 4013. (c) Nakao *et al. Synlett* **2023**, *34*, 1482. 3) Nakao *et al. Org. Lett.* **2024**, *26*, 10218.

ニトロアルカンの脱ニトロエーテル化反応

(京大院工) ○バラスブラマニアン マナシャ・大澤 歩・中尾 佳亮

Denitrative Etherification of Nitroalkanes (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

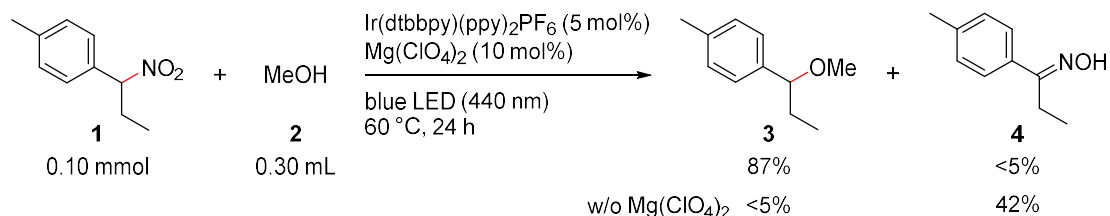
○Maanashaa Balasubramanian, Ayumi Osawa, Yoshiaki Nakao

Nitroalkanes serve as useful synthetic intermediates to synthesize functionalized amines and carbonyl compounds through α -functionalization, followed by reduction or hydrolysis. On the other hand, the substitution of the nitro group with nucleophiles offers access to a wide range of functionalized compounds but remains underdeveloped. In this study, we present the denitrative etherification of nitroalkanes using alcohols as nucleophiles by photoredox catalysis. **Keywords** : Nitroalkanes; Etherification; Photoredox reaction; Radical

ニトロアルカンは、 α 位を様々な修飾したのち、ニトロ基の還元反応や加水分解によってアミンやカルボニル化合物に変換できる有用な合成中間体である。一方、ニトロ基を脱離基とする置換反応によっても、ニトロアルカンから様々な変換が可能だが、そのような例は限られていた。特に、酸素求核剤を用いてエーテルへ変換する反応は一般性に乏しく、カルボニル化合物を経由する従来法では多段階の工程が必要であった。

我々の研究室では最近、ニトロアルカンの脱ニトロアルケニル化反応を報告した¹⁾。本反応では、光励起された光酸化還元触媒がニトロアルカンを一電子還元することで、アルキルラジカルが生じることを明らかにしている。また、長尾・大宮らは、光酸化還元触媒を用いて酸化還元活性エステルからアルキルラジカルを経由してカルボカチオンを生じさせ、これをアルコールと反応させてエーテルを合成できることを報告している²⁾。今回我々は、光酸化還元触媒とアルコールを用いるニトロアルカンの脱ニトロエーテル化反応について報告する。

光酸化還元触媒 $\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2\text{PF}_6$ (5 mol%), および $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (10 mol%) 存在下、青色光を照射しながら 1-メチル-4-(1-ニトロプロピル)ベンゼン (**1**, 0.10 mmol) とメタノール (**2**, 0.30 mL) を 60 °C で 24 時間反応させたところ、脱ニトロアルコキシ化生成物 **3** が NMR 収率 87% で得られた。 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ を添加しない条件ではオキシム **4** が NMR 収率 42% で得られ、**3** は全く得られなかった。



1) Nakao *et al. Org. Lett.* **2024**, 26, 10218.

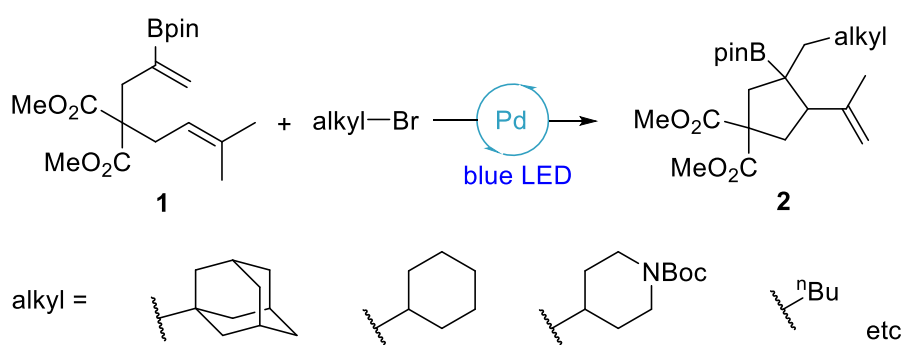
2) Nagao, Ohmiya, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1211.

光活性化パラジウムを用いるラジカル付加－環化カスケード反応による環式ボロン酸エステル合成における一般性の調査

(岡山大院環境生命自然¹⁾) ○福垣内 堯良¹・池田 遥香¹・溝口 玄樹¹・坂倉 彰¹
 Scope and Limitations of a Radical Addition/Cyclization Cascade Reaction Using Photoexcited Palladium for the Synthesis of 5-membered Carbocyclic Bronates
 (¹Okayama University) ○Takara Fukugaichi,¹ Haruka Ikeda,¹ Haruki Mizoguchi,¹ Akira Sakakura¹

We have developed radical coupling/cyclization cascade reaction of alkyl halides with vinyl boronate-containing 1,6-dienes using photoexcited palladium complexes. Substrate **1** was reacted with various primary, secondary and tertiary alkyl bromides in the presence of [Pd(allyl)Cl]₂, DPEphos, and cesium carbonate under blue LED irradiation. As a result, five-membered carbocyclic **2** with various substituents was obtained in good yield. In addition, to gain insight into a substrate scope and reaction mechanism, we have investigated the cascade reaction of vinylboronic esters with different substituent patterns.

多種多様な結合へと変換できるボロン酸構造を有する炭素環やヘテロ環は医薬品や天然物など複雑な構造を持つ化合物への合成中間体として有用である。第 104 春季年会において我々は、可視光と Pd 触媒を用いる、ビニルボロン酸を含む 1,6-ジエンとアルキルハライドとのラジカル付加－環化カスケード反応による炭素五員環ボロン酸の合成を報告した。今回、ビニルボロン酸エステル **1** を基質とし、[Pd(allyl)Cl]₂、DPEphos、炭酸セシウム存在下、青色 LED 照射条件において様々なアルキルブロミドとの反応を検討した。その結果、1 級、2 級および 3 級アルキル基が導入された 5-*exo* 環化体 **2** を得た。また、置換基の数や位置の異なるビニルボロン酸エステルを用いることで多様な環化体を得るとともに、反応機構に関する知見が得られたため併せて報告する。



- 1) 福垣内堯良, 池田遥香, 溝口玄樹, 坂倉彰, 日本化学会第 104 回春季年会, 2024, E1143-3am-02

β,β -ジボリルアラニンの開発とペプチド合成への展開

(岡山大学院環境生命自然¹) ○新田 直之¹・中井 謙心¹・溝口 玄樹¹・坂倉 彰¹

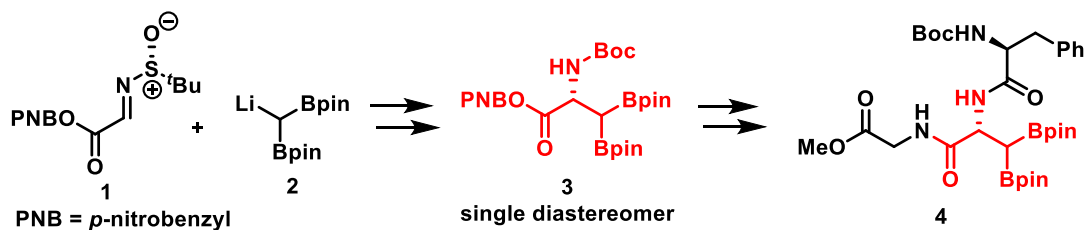
Development of β,β -diborylalanine, a new borylated amino acid for peptide synthesis (¹Okayama University) ○Naoyuki Nitta,¹ Kenshin Nakai,¹ Haruki Mizoguchi,¹ Akira Sakakura¹

Boronic acids are known to contribute to various molecular assemblies through boronic ester formation, hydrogen bonding, and Lewis acid-base interactions. We envisioned that introducing boronic acid-containing amino acid to peptide would trigger non-natural interactions to form a novel three-dimensional structure and might be useful for the exploration of functional materials. To add an ability to possess multiple interactions, we designed β,β -diborylalanine (Ala^{BB}). Ala^{BB} has a *gem*-diboryl group at the β -position of amino acid and is expected to have interactions with peptide structure in two different directions.

In this study, we have developed a procedure to synthesize Ala^{BB} stereoselectively using Ellman's imine as a chiral auxiliary. We also investigated the method to introduce Ala^{BB} into peptide structure and achieved condensations with other amino acids at both C- and N- terminal. **Keywords** : Amino acid; Boronic Acid; Peptide; Functional Molecules; Three-dimensional structure

ボロン酸は水酸基とのボロン酸エステル形成や、水素結合、ルイス酸—塩基相互作用などを通じて、様々な分子集合に寄与することが知られている。また、ペプチドは複数のアミノ酸の縮合により形成される中分子であり、分子内・分子間相互作用により多様な三次元構造とそれに由来する機能を発現する。通常は存在しない相互作用部位をもつアミノ酸をペプチドに組み込むことができれば、非天然型の高次構造を形成できるため、機能性分子の探索に有用であると考えられる。そこで我々は β 位に複数のホウ素を持つアミノ酸として β,β -ジボリルアラニンを設計した。ボロン酸を介して二方向への結合形成が可能なこのアミノ酸は、ペプチド主鎖近傍に分岐型の相互作用部位を導入できることから、新奇な三次元構造の形成が期待される。

今回、エルマンイミン **1** へのジボリルメチルリチウム **2** の付加によるジボリルアラニン **3** の立体選択的合成に成功した。また、C および N 末端側での縮合条件の検討を行い、トリペプチド **4** など、 β,β -ジボリルアラニンを導入したオリゴペプチドの合成プロセスを開発できた。



チオカルボニル化合物のラジカル共有結合触媒としての機能開拓

(名大院工¹・名大 ITbM²) ○川口 竜寛¹・中島 翼¹・大井 貴史^{1,2}

Thiocarbonyl Compounds for Radical Covalent Catalysis (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University)

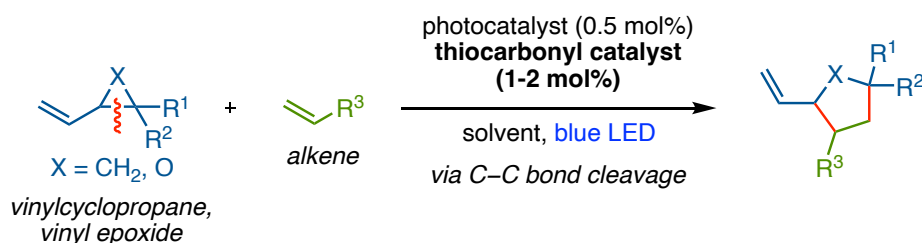
○Tatsuhiko Kawaguchi,¹ Tsubasa Nakashima,¹ Takashi Ooi^{1,2}

Thiocarbonyl compounds show unique reactivities based on the reversible bond formation with radical species, as seen in the RAFT polymerization, due to the weakness of C=S double bonds. On the other hand, there have been scarce examples of employing thiocarbonyl compounds as catalysts for radical reactions, and therefore exploration of novel catalyst structures and development of distinctive catalytic systems utilizing characteristic properties of thiocarbonyl groups is ever sought after. In this work, we pursued the possibility of exploiting electrophilic nature of thiocarbonyl radical cations for radical covalent catalysis, revealing that the rational structural modification leads to enhance their robustness and catalytic activity. In particular, we found that [3+2] radical cycloaddition of vinylcyclopropanes and vinyl epoxides with alkenes proceeded efficiently through the addition of thiocarbonyl radical cations and consecutive C-C bond cleavage by the combination with visible-light photoredox catalyst, providing highly substituted cyclopentane and tetrahydrofuran scaffolds.

Keywords : Radical covalent catalysis; Radical cation; Thiocarbonyl; Photoredox

チオカルボニル化合物は、C=S 二重結合の弱さのため、RAFT 重合などに見られるラジカル種との可逆的な結合形成に基づく特異な反応性を示す。一方で、チオカルボニル化合物をラジカル反応の触媒として利用した例は極めて限られており、さらなる触媒構造の探究や独自の性質を利用した触媒反応の開発が求められている。本研究では、チオカルボニル化合物の一電子酸化により発生させたラジカルカチオンの求電子的な性質とラジカル共有結合触媒¹⁾としての機能を追究し、適切な分子構造の賦与がラジカルカチオンの堅牢性と触媒活性の向上につながることを見出した。

具体的には、チオカルボニル触媒と光レドックス触媒を適切に組み合わせることで、ビニルシクロプロパンおよびビニルエポキシドのアルケンとの[3+2]ラジカル付加環化反応を進行させ、多置換シクロペンタンおよびテトラヒドロフランを高い効率で得ることに成功した。特に、ビニルエポキシドの C-C 結合の均等開裂を伴う触媒的な変換反応はこれまでに例がなく²⁾、本触媒システムの独自性を示す結果と言える。



1) Xiao, W.; Wu, J. *ChemCatChem*. **2023**, *15*, e202300541.

2) He, J.; Ling, J.; Chiu, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7783.