

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

🏠 Sat. Mar 29, 2025 1:00 PM - 3:40 PM JST | Sat. Mar 29, 2025 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏠 [F]2302(2302, Bldg. 2, Area 4 [3F])

[[F]2302-4pm] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

Chair: Kenta Tanaka, Kyohei Yonekura

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[[F]2302-4pm-01]

Fluorenol-Catalyzed Complete Decomposition of Sulfur Hexafluoride

○Shoma Ota¹, Shuta Moriyasu², Myuto Kashihara¹, Yasushi Nishihara², Yoshiaki Nakao¹ (1. Kyoto University, 2. Okayama University)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[[F]2302-4pm-02]

Synthesis of Boranil Derivatives via Demethylative Borylation and Their Physical Properties

○Ryo Magata¹, Koichi Mitsudo¹, Seiji Suga¹ (1. Okayama University)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[[F]2302-4pm-03]

Aziridination reaction via electrochemical activation of chloramines

○Kanon Nagamine¹, Eisuke Sato¹, Seiji Suga¹ (1. Okayama University)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[[F]2302-4pm-04]

Vinylcyclobutane Rearrangements by Hole Catalysis

○Jun Karasawa¹, Haruka Morizumi¹, Sota Adachi¹, Yoshikazu Kitano¹, Yohei Okada¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[[F]2302-4pm-05]

α -Aminoalkylation of Alkyl Halides with Amines and Aldehydes by Cathodic Reduction

○Mayu Kataoka¹, Kyohei Yonekura¹, Eiji Shirakawa^{1,2} (1. School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University, 2. CREST, JST)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[[F]2302-4pm-06]

α -Aminoalkylation of Aromatic Compounds with Amines and Aldehydes Using an Electrochemical Flow Reactor

○Hiroaki Kanda¹, Kyohei Yonekura¹, Eiji Shirakawa^{1,2} (1. Kwansei Gakuin university, 2. JST CREST)

🇯🇵 Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[[F]2302-4pm-07]

Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organometallic Compounds with Aryl Halides Accelerated by Ultrasound

○Memi Yoshioka¹, Takumi Ariyada¹, Kyohei Yonekura¹, Eiji Shirakawa^{1,2} (1. Kwansei Gakuin University, 2. JST CREST)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[[F]2302-4pm-08]

Electrochemical Borylation of Aromatic Halides using Electrocatalysts

○Hirotaka Hochi¹, Honoka Nakamura², Yuta Uetake^{2,3}, Hidehiro Sakurai^{2,3} (1. School of Engineering, Osaka Univ., 2. Graduate School of Engineering, Osaka Univ., 3. ICS-OTRI, Osaka Univ.)

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[F]2302-4pm-09]

Synthesis of D-A-D Type Fluorescent Molecules With Perfluorinated Oligophenylene as an Acceptor and Their Application to Electrochemical Polymerization

○Haruka Homma¹, Masafumi Kobayashi², Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech., 2. Kanto Denka Kogyo)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[F]2302-4pm-10]

Redox Properties of Phenylendiamines Having Water-soluble Functional Groups

○Kaori Miyakoshi¹, Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech.)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[F]2302-4pm-11]

Simple generation and reaction of densely trifluoromethylated radicals by a combination of organic photoredox and acid catalysis

Kaori Hirota¹, Shota Kiyatake¹, Naohiro Tatara¹, ○Takashi Koike¹ (1. Nippon Institute of Technology)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[[F]2302-4pm-12]

Organophotocatalytic phosphonation of aryl chlorides via single electron reduction

○Yuta Goto¹, Kenta Tanaka², Hiroyoshi Takamura³, Isao Kadota³ (1. School of Science, Okayama University, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, 3. Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[[F]2302-4pm-13]

Photocatalytic One-Electron Reduction of Aryl Chlorides for C-C Bond Forming Reaction

○Masato Oishi¹, Kenta Tanaka², Hiroyoshi Takamura³, Isao Kadota³ (1. School of Science, Okayama University, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, 3. Graduate School of

Natural Science and Technology, Okayama University)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[[F]2302-4pm-14]

A direct oxidative esterification of alcohols mediated by photochemical C-H bromination

○Atsuya Miyamoto¹, Kenta Tanaka², Hiroyoshi Takamura³, Isao Kadota³ (1. School of Science, Okayama, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, 3. Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[[F]2302-4pm-15]

Synthesis of Decomposable Polymers by Polymerization of Bifunctional Phenylpropanoid Monomers with Phosphonate Moieties

○Ryo Nagaya¹, Tatsuya Seko¹, Naoki Shida^{1,2}, Mahito Atobe¹ (1. Yokohama National University, 2. JST PRESTO)

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[[F]2302-4pm-16]

Development of β -O-4 Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds Based on Electrochemical Borrowing Hydrogen Method

○Kai Yamamoto¹, Ryo Nagaya¹, Naoki Shida^{1,2}, Mahito Atobe¹ (1. Yokohama national univ., 2. JST PRESTO)

フルオレノール触媒による六フッ化硫黄の完全分解反応

(京大院工¹・岡大院自然²・岡大院基礎研³) ○太田 翔万¹・森安 洲太²・柏原 美勇斗¹・西原 康師³・中尾 佳亮¹

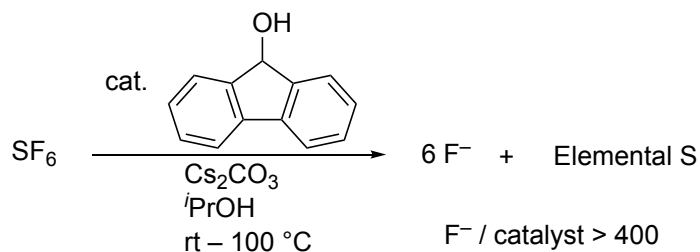
Fluorenol-Catalyzed Complete Decomposition of Sulfur Hexafluoride (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, ³*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*) ○Shoma Ota,¹ Shuta Moriyasu,² Myuto Kashihara,¹ Yasushi Nishihara,³ Yoshiaki Nakao¹

Sulfur hexafluoride (SF₆) is a highly insulating and non-toxic gas utilized in various industrial processes. Given its greenhouse effect approximately 23,000 times greater than that of carbon dioxide, along with chemical and thermal stability, developing an efficient method to decompose SF₆ is an urgent task to replace the current high-temperature decomposition process. There are only a few reports on the complete catalytic decomposition of SF₆, which requires expensive metal catalysts.¹⁾ In this study, we have demonstrated the efficient decomposition of SF₆ under ambient conditions by using 9-fluorenol as a simple single-electron reducing organocatalyst.²⁾

Keywords : Sulfur Hexafluoride; Greenhouse Gas; 9-Fluorenol; Organocatalyst; Single-Electron Transfer (SET)

六フッ化硫黄 (SF₆) は高い絶縁性を有し人体に無毒なガスであり、ガス遮断器や半導体のエッチングに利用されている。しかし、二酸化炭素の約 23,000 倍にも及ぶ温室効果と高い熱的・化学的安定性のため、現行の高温分解に替わる簡便な分解手法の開発が求められている。これまでに触媒的な SF₆ の完全分解を達成した例は少なく、高価な金属触媒を用いるものしか報告されていない¹⁾。今回我々は単純な有機化合物である 9-フルオレノールを一電子還元触媒として用いることで²⁾、温和な条件で効率的に SF₆ の完全分解が進行することを見つけた。

実際に SF₆ 雰囲気下、9-フルオレノール触媒と炭酸セシウムをイソプロピルアルコール中、100 °C で加熱攪拌したところ、最大で 9-フルオレノールの 400 倍を超えるモル数のフッ化物イオンが生成した。また、反応後の混合物に酢酸鉛を添加したところ黒色沈殿が生じたことから、単体硫黄が生成しており、SF₆ の完全分解が進行していることが分かった。



1) V. A. Béland, N. Nöthling, M. Leutzsch, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 25409.

2) 9-Fluorenol-catalyzed single-electron reduction has been reported. M. Kashihara, K. Kosaka, N. Matsushita, S. Notsu, A. Osawa, Y. Nakao, *Synlett* **2023**, *34*, 1482.

脱メチル化を経る boranil 誘導体の効率的な合成法の開発

(岡山大自然院¹) ○間片 諒¹・光藤耕一¹・菅 誠治¹

Synthesis of Boranil Derivatives via Demethylative Borylation and Their Physical Properties
(¹Graduate School of Environmental, Life, Natural, Science and Technology, Okayama University) ○Ryo Magata,¹ Koichi Mitsudo¹, Seiji Suga¹

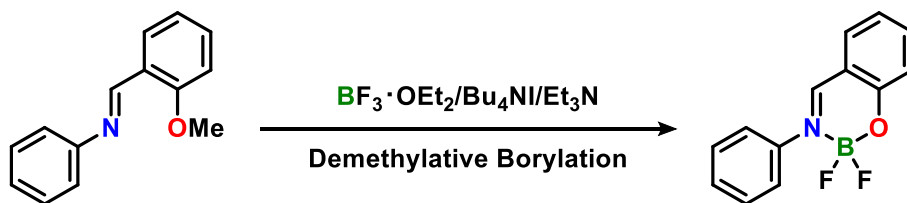
N,N-bidentate difluoroboron derivatives such as BODIPY have excellent luminescence properties, and the synthesis and properties of their derivatives have been extensively studied.¹ Recently, boranil derivatives, analogs of BODIPY, are attracting attention due to their large Stokes shift and excellent luminescence properties in both solution and solid states.² However, previous reports of boranils have been limited to methods using relatively unstable substrates with phenolic hydroxy groups.

In this work, we report the development of an efficient method for the synthesis of boranil derivatives via demethylation and difluoroborylation using methoxy group-substituted substrates which are stable and easy-to-handle. In the presence of Bu₄NI and Et₃N, the treatment of imines bearing a methoxy group with BF₃·OEt₂ afforded boranils in high yield. The reaction efficiency was highly influenced by the amounts of reactants and additives. The details of the reaction and the substrate scope, the basic properties of boranil derivatives will be presented.

Keywords : boranil, *N,O*-bidentate boron derivative, demethylation, fluorescence

BODIPY に代表される *N,N*-二座配位ジフルオロボロン誘導体は優れた蛍光特性を示す分子群であり、盛んに研究されている¹。BODIPY の類縁体である boranil 誘導体も Stokes シフトが大きく、溶液状態と固体状態の双方において優れた蛍光特性を示すため、近年注目を集めている²。しかしながら boranil 誘導体の従来の合成法は、フェノール性のヒドロキシ基を持つ比較的不安定な基質を用いる手法に限られていた。

今回我々は、安定で取り扱い容易なメトキシ基を持つ基質を用いて、脱メチル化を経るジフルオロボロン化により boranil 誘導体を合成したので報告する。メトキシ基を持つイミンに対して Bu₄NI、Et₃N 存在下、BF₃·OEt₂ を作用させたところ、boranil 誘導体を高収率で与えた。本反応の進行には、反応剤と添加剤の当量を適切に制御することが重要となる。本反応の詳細と得られた boranil 誘導体の基本的な物性について報告する。



¹ Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932. ² Ren, X.; Zhang F.; Luo, H.; Liao, L.; Song, X.; Chen, W. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2159–2162.

電気化学的なクロラミン類の活性化とアジリジン化反応

(岡山大学院自然¹⁾) ○長嶺 花音¹・佐藤 英祐¹・菅 誠治¹

Aziridination reaction via electrochemical activation of chloramines (¹*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Kanon Nagamine¹, Eisuke Sato¹, Seiji Suga¹

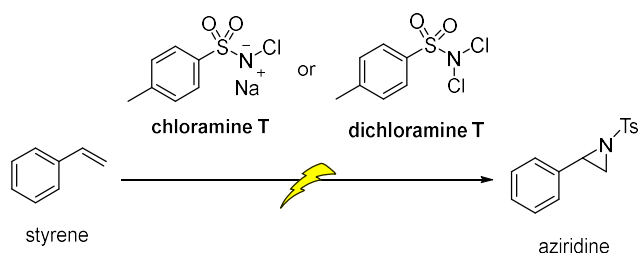
Nitrenes are highly reactive species widely utilized in C–H amination and aziridination reactions. Among various nitrene precursors, chloramine T and dichloramine T have been attracted due to their commercial availability, cost-effectiveness, and ease of handling. They are used as aziridination reagents by activation with transition metals or halogens.^{1,2} However, these approaches often require the use of excess reagents, and the reaction mechanisms have not been investigated well.

Organic electrochemical synthesis is an environmentally friendly method that includes the activation process of substrates and reactants by electron transfer between electrodes and compounds. In this research, we developed aziridination of styrene derivatives via the electrochemical activation of chloramine T and dichloramine T.

Keywords : *Electrochemical synthesis, Aziridine, Chloramine.*

ナイトレンは高い反応性を示し、C–H アミノ化やアジリジン化反応に用いられる有用な反応活性種である。我々は安価で取り扱いが容易なナイトレン源としてクロラミン T、ジクロラミン T に注目した。クロラミン T やジクロラミン T をハロゲン試薬や遷移金属触媒によって活性化することでアジリジン化反応が進行することが報告されているが、過剰量の反応剤を使用しており、詳細な反応機構の調査もなされていない^{1,2}。

有機電解合成法は、電極と化合物間での電子移動によって基質や反応剤を活性化する低環境負荷な合成法である。今回、我々はクロラミン T やジクロラミン T とスチレンの混合物に対して、通電を行うことでアジリジン化反応が進行することを見出したので報告する。



- 1) Jeong, U. J.; Tao, B.; Sagasser, I.; Henniges, H.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6844–6845.
- 2) Nadir, K. U.; Singh, A. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 1337–1347.

ホール触媒によるビニルシクロブタン転位反応

(東農工大) ○唐澤 潤・森住 春香・安達 創太・北野 克和・岡田 洋平

Vinylcyclobutane Rearrangements by Hole Catalysis

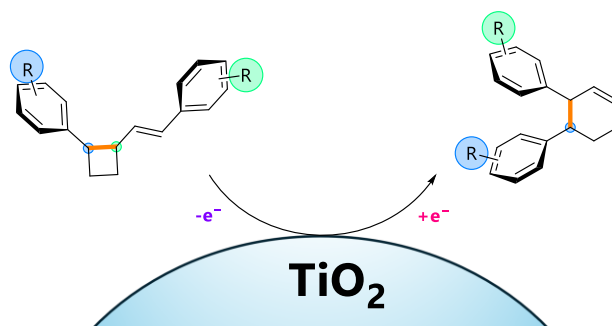
(Tokyo University of Agriculture and Technology)

○Jun Karasawa, Haruka Morizumi, Sota Adachi, Yoshikazu Kitano, Yohei Okada

Vinylcyclobutane rearrangements provide a unique way to construct cyclohexene scaffold. While vinylcyclopropane rearrangements under mild conditions have widely been studied, the number of reports on the vinylcyclobutane rearrangements is limited. We previously reported vinylcyclopropane rearrangements driven by single-electron transfer using electrodes and titanium oxide photocatalysts.^[1] In this study, we report that vinylcyclobutane rearrangements can also be made possible using single-electron transfer driven by titanium oxide photocatalysts. We also demonstrate that the vinylcyclobutane rearrangement is completed with a catalytic amount of electricity, suggesting the involvement the radical cation chain processes.

Keywords: Vinylcyclobutane; Rearrangement; Hole catalysis

ビニルシクロブタンの転位反応は、シクロヘキセン骨格を構築するユニークな方法論を提供する。穏やかな反応条件で実現可能なビニルシクロプロパンの転位反応の研究開発が広く進められてきたのに対して、ビニルシクロブタンの転位反応は報告例が限られている。我々はこれまで、電極および酸化チタン光触媒を用いて一電子移動を駆動力とするビニルシクロプロパンの転位反応を報告してきた^[1]。本研究では、同様に酸化チタン光触媒を用いた一電子酸化によって駆動されるビニルシクロブタンの転位反応を報告する。電極プロセスを用いた検討の結果、反応は触媒電気量で完結していることが示された。ラジカルカチオン連鎖機構の関与が示唆される。



- [1] a) G. Horiguchi, Y. Okada, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201022; b) N. Maeta, H. Kamiya, Y. Okada, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 6551–6566.

アミンおよびアルデヒドを用いる陰極還元によるハロゲン化アルキルの α -アミノアルキル化反応

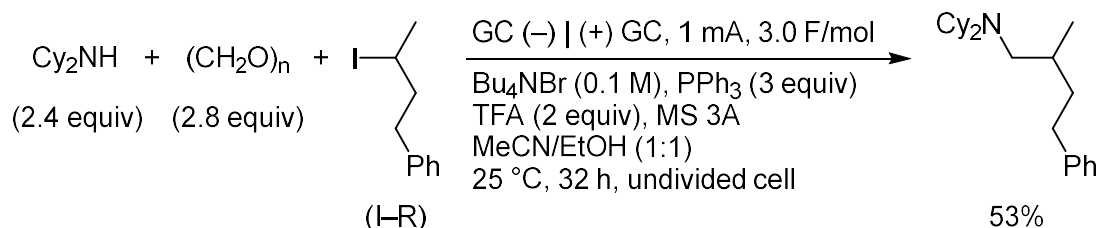
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○片岡 真優¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 α -Aminoalkylation of Alkyl Halides with Amines and Aldehydes by Cathodic Reduction
 (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Mayu Kataoka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already found the electroreductive α -aminoalkylation of sulfonylarenes with amines and aldehydes in the presence of an acid. Here we report that the α -aminoalkylation of alkyl halides proceeds through the alkyl radicals derived from the alkyl halides.

Keyword: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Cathodic Reduction; Three-Component Reaction

我々は既に、アミンとアルデヒドを用いる陰極還元によるスルホニルアレーンの α -アミノアルキル化を見つけている。ここではまず、アミンとアルデヒドの酸性条件下の脱水縮合によって生じたイミニウム塩が陰極で還元されることで α -アミノアルキルラジカルが生じる。これが還元メディエーターとなり、スルホニルアレーンが電子還元を受けることで生じたラジカルが、 α -アミノアルキルラジカルとカップリングし、続くスルフィン酸の脱離によって α -アリールアルキルアミンが得られる。今回、スルホニルアレーンの代わりにハロゲン化アルキルを用いることで、ハロゲン化アルキルの α -アミノアルキル化が進行することを見つけたので報告する。

両極にグラッシーカーボン (GC) 電極を備えた非分離型セル中、ジシクロヘキシルアミン (2.4 当量) とパラホルムアルデヒド (2.8 当量/ホルムアルデヒド)、3-ヨード-1-フェニルブタン (I-R) の Bu₄NBr (0.1 M) を含む MeCN/EtOH 混合溶液に、トリフェニルホスフィン (3 当量) とトリフルオロ酢酸 (TFA, 2 当量)、MS 3A を加えて 25 °C で 32 時間 1 mA を通電したところ、アミノメチル化体が収率 53% で得られた。I-R の還元体 (H-R) や還元的ホモカップリング体 (R-R) が副生したことから、I-R 由来のアルキルラジカル (R[•]) を経由して反応が進行していると考えられる。なお、通電しなければ、アミノメチル化体は全く生じない。



電解フローリアクターを用いるアミンおよびアルデヒドによる芳香族化合物の α -アミノアルキル化反応

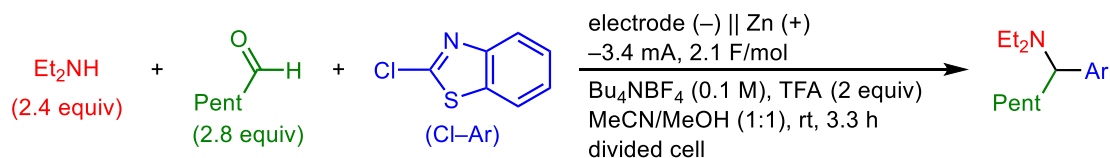
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○神田 裕章¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 α -Aminoalkylation of Aromatic Compounds with Amines and Aldehydes Using an Electrochemical Flow Reactor (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Hiroaki Kanda,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already found that the α -aminoalkylation of sulfonylarenes with amines and aldehydes in the presence of a Brønsted acid proceeds under electroreductive conditions. Here we report that the α -aminoalkylation of aryl halides proceeds by the use of an electrochemical flow reactor, which provides a high electrolysis efficiency due to a large surface area of the electrode.

Keywords: *Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Cathodic Reduction; Three-Component Reaction; Electrochemical Flow Reactor*

我々は既に、陰極還元によるアミンとアルデヒドを用いるスルホニルアレーンの α -アミノアルキル化を見つけている。反応は、スルホニルアレーンと系中で形成されるイミニウム塩のそれぞれが一電子還元されることで生じるラジカル種同士のカップリングを含む機構で進行する。今回、電解フローリアクターを用いることで、この反応をスルホニルアレーンよりも入手容易なハロゲン化アリアルに適用できることを見つけたので報告する。

陰極と陽極にそれぞれグラッシーカーボン電極と亜鉛電極を備えた分離型セル中、 Bu_4NBF_4 (0.1 M) とトリフルオロ酢酸 (TFA, 2 当量) を含む、ジエチルアミン (2.4 当量) とヘキサナール (2.8 当量)、2-クロロベンゾチアゾールの MeCN/MeOH 混合溶液に室温で 3.3 時間通電 (-3.4 mA) しても、 α -アミノアルキル化体は収率 12% でしか得られない (entry 1)。これに対して、カーボンフェルト電極を備えた電解フロー分離型セルを用いて陰極室に 0.02 mL/min の速度で溶液を流し通電したところ、収率が 61% にまで向上した (entry 2)。なお、通電しなければ、 α -アミノアルキル化は全く進行しない (entry 3)。



entry	method	electrode (-)	electricity	conv. (%) ^a	yield (%) ^a
1	batch	glassy carbon	○	12	12
2	flow (0.02 mL/min)	carbon felt	○	75	61
3	flow (0.02 mL/min)	carbon felt	×	<1	<1

^a Determined by GC.

超音波照射によって促進される有機金属化合物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

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○吉岡 萌未¹・有屋田 巧¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

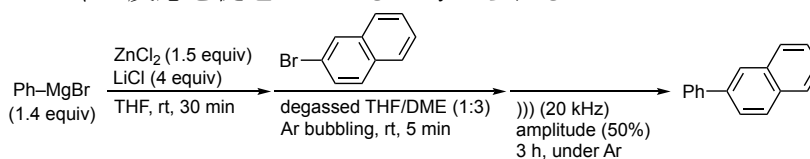
Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Organometallic Compounds with Aryl Halides Accelerated by Ultrasound (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Memi Yoshioka,¹ Takumi Ariyada,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already reported the electron-catalyzed cross-coupling reaction of various organometallic compounds with aryl halides, where a high temperature (>100 °C) is required for the reactions to proceed. Here we report that the reaction of arylzinc reagents with aryl halides was found to be accelerated by ultrasound irradiation.

Keywords: *Ultrasound Irradiation; Carbon–Carbon Bond Formation; Electron Catalysis; Radical Mechanism*

我々は既に、様々な有機金属化合物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を報告している¹⁾。有機金属化合物からハロゲン化アリールへの一電子移動によって電子触媒が供給されるが、その段階が遅いために反応の進行に 100 °C 以上の高温を要した。一方、超音波によって発生するキャビティの圧壊が、短寿命で局所的な高温・高圧の極限状態を産み出すことが知られている。今回、アリール亜鉛反応剤を用いる反応が、超音波照射によって促進されることを見つけたので報告する。

塩化リチウム (4 当量) 存在下のフェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) のトランスメタル化によって調製したフェニル亜鉛反応剤の THF/DME 溶液に、2-ブロモナフタレンを加え 5 分間アルゴンを送気したのち 70 °C で 3 時間攪拌しても 2-フェニルナフタレンは収率 17% でしか得られない (entry 1)。ここに超音波を照射すると 52% と収率が向上し、50 °C において収率が 75% に至るという温度変化による極大現象が見られることから (entries 2–4), 超音波によって生じるキャビティが反応を促進していると考えられる。



entry	temp.	)))	conv. (%) ^a	yield (%) ^a
1	70 °C	×	17	17
2	70 °C	○	54	52
3	50 °C	○	82	75
4	30 °C	○	34	33

^a Determined by GC.

1) E. Shirakawa, in *Science of Synthesis: Free Radicals: Fundamentals and Applications in Organic Synthesis*, ed. by L. Fensterbank, C. Oliver, Thieme, Stuttgart, 2021, pp. 135–158.

電極触媒を用いた芳香族ハロゲン化物の電解ホウ素化

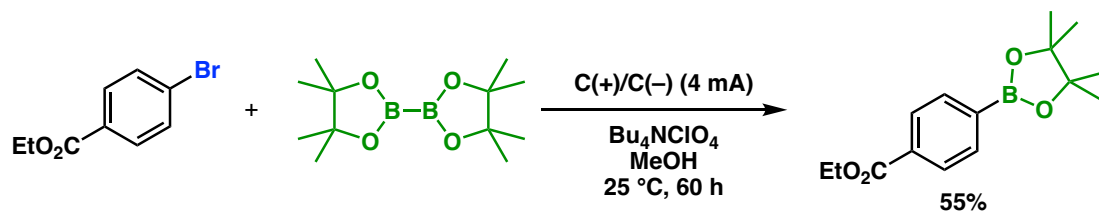
(阪大工¹・阪大院工²・阪大 ICS-OTRI³) ○保智 大陸¹・中村 帆花²・植竹 裕太^{2,3}・櫻井 英博^{2,3}

Electrochemical Borylation of Aromatic Halides using Electrocatalysts (¹*School of Engineering, Osaka Univ.*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*, ³*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Hiroataka Hochi,¹ Honoka Nakamura,² Yuta Uetake,^{2,3} Hidehiro Sakurai^{2,3}

Organic electrolytic synthesis has recently received renewed attention as a clean and powerful chemical synthesis method that does not require oxidants or reducing agents. In this study, the effect of electrocatalysts in the electrochemical borylation was investigated. Using a non-functionalized carbon paper as a cathode electrode, the borylation proceeded to give the corresponding borylarene in 55% yield without using an additional base. We then investigated the use of electrocatalysts, which were composed of metal nanoparticles immobilized on the activated carbon. The results showed that the products obtained varied depending on the electrocatalyst used. In particular, using Zn/C electrocatalyst resulted in selective hydrodehalogenation and the corresponding product was obtained in 69% yield.

Keywords : Electrocatalysts; Borylation; Electrochemical synthesis

有機電解合成は、酸化剤や還元剤を必要としないクリーンかつ強力な化学合成法として近年再注目されている。ナノサイズの金属微粒子で修飾された電極触媒は、電池分野等で広く研究されているが、有機電解合成におけるその活用は限定的である。本研究では、芳香族ハロゲン化物の電解ホウ素化反応^{1,2)}に対する電極触媒の効果について検討を行った。ビス(ピナコラト)ジボロンをホウ素源とし、反応容器に divided cell、アノードおよびカソードに未修飾のカーボンペーパー電極を用いたところ、塩基を用いずとも対応するホウ素化体が収率 55% で得られることがわかった。続いて、種々の金属ナノ粒子を固定化した電極触媒を作成し^{3,4)}、それをカソードに用いて反応検討を行った。その結果、用いる電極触媒によって得られる生成物が変わることがわかり、特に Zn/C 電極触媒を用いると脱臭素水素化が選択的に進行し、対応する生成物が収率 69% で得られた。



- 1) Y. Lai, A. Halder, J. Kim, T. J. Hicks, P. J. Milner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, 40.
- 2) J. Hong, Q. Liu, F. Li, G. Bai, G. Liu, M. Li, O. S. Nayal, X. Fu, F. Mo, *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 347.
- 3) H. Miura, K. Ameyama, T. Shishido, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, 366, 62.
- 4) G. Bamos, S. Bebelis, D. I., Kondarides, X. Verykios, *Top. Catal.* **2017**, 60, 1260.

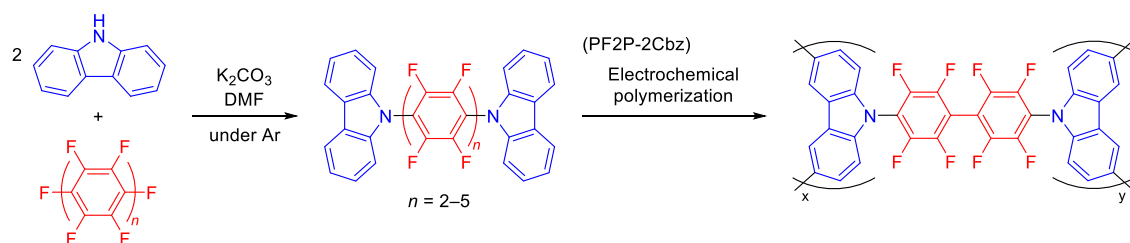
ペルフルオロオリゴフェニレンをアクセプターとする D-A-D 型蛍光分子の合成と電解重合への応用

(芝浦工大理工¹・関東電化工業²) ○本間 晴香¹・小林 政史²・田嶋 稔樹¹
 Synthesis of D-A-D Type Fluorescent Molecules With Perfluorinated Oligophenylene as an Acceptor and Their Application to Electrochemical Polymerization (¹*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*, ²*New Products Development Div., Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.*) ○Haruka Homma,¹ Masafumi Kobayashi,² Toshiki Tajima¹

In the current development of OLED materials (3rd generation), D-A or D-A-D type compounds, which utilize intramolecular charge transfer between the donor (D) and the acceptor (A), are the most representative. In this study, we synthesized D-A-D type fluorescent molecules (PF n P-2Cbz ($n = 2-5$)) based on perfluorinated oligophenylene (PF n P) as an acceptor and carbazole (Cbz) as a donor, and characterized their photoluminescence properties. As a result, they showed blue emission, and their photoluminescence quantum yields and stability improved with increasing the length of the perfluorinated phenylene chain. Furthermore, electrochemical polymerization of the synthesized PF2P-2Cbz was investigated to form its thin film.

Keywords : Donor; Acceptor; Intramolecular Charge Transfer; Electrochemical Polymerization

現在の有機 EL 材料（第 3 世代）の開発では、ドナー（D）とアクセプター（A）間の分子内電荷移動を利用した D-A 型または D-A-D 型化合物が最も代表的である。本研究では、ペルフルオロオリゴフェニレン（PF n P）をアクセプター、カルバゾール（Cbz）をドナーとする D-A-D 型蛍光分子（PF n P-2Cbz ($n = 2-5$)) を合成し、その発光特性を調査した¹⁾。その結果、PF n P-2Cbz ($n = 2-5$) はいずれも青色発光を示すとともに、ペルフルオロフェニレン鎖の長さは吸収および発光波長に大きな影響を与えないことが明らかになった。また、これらの化合物はペルフルオロフェニレン鎖が長いほど高い発光量子収率、励起光に対する高い安定性を示した。さらに、合成した PF2P-2Cbz の電解重合を行い、その薄膜化について検討を行った。



1) 田嶋稔樹, 小林政史, 特願 2024-037608.

水溶性官能基を有するフェニレンジアミン類の酸化還元特性

(芝浦工大院理工¹・芝浦工大工²) ○宮越 郁織¹・田嶋 稔樹^{1,2}

Redox Properties of Phenylendiamines Having Water-soluble Functional Groups (¹*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*, ²*College of Engineering, Shibaura Institute of Technology*) ○Kaori Miyakoshi,¹ Toshiki Tajima^{1,2}

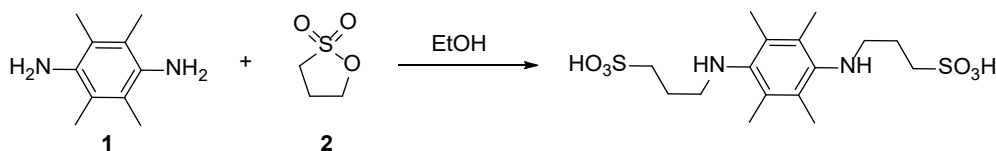
Quinones have been widely studied as organic redox active materials, but they have a serious problem of the limited solubility in water. On the other hand, quinonediimines, in which two carbonyl groups of quinones are replaced by imines, can introduce a functional group on the nitrogen of imines and have a reversible two-electron redox activity as well. The objective of this study was to introduce water-soluble functional groups into phenylenediamines and to evaluate phenylenediamine/quinonediimine redox properties in water.

2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine (**1**) and 1,3-propanesultone (**2**) were reacted in ethanol under argon atmosphere to introduce water-soluble functional groups. Electrochemical measurements of the products in water showed that the reversibility was not lost even after 300 potential sweeps. It was suggested that the steric hindrance of the water-soluble functional groups suppressed the nucleophilic attack of water.

Keywords : Organic Redox Active Materials, Quinone, Phenylenediamine

キノン類は有機活物質として広く研究されているが、水への低い溶解性が課題である¹⁾。一方、キノン類の2つのカルボニル基をイミンに置き換えたキノンジイミン類は、イミンの窒素上に官能基を導入可能であり、キノン類と同様に2電子の可逆的な酸化還元活性を有する。本研究では、フェニレンジアミン類に水溶性官能基を導入し、水中でのフェニレンジアミン/キノンジイミン類の酸化還元特性の評価を目的とした。

2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine (**1**)と 1,3-propanesultone (**2**)をエタノール溶液中、アルゴン雰囲気下で反応させ、水溶性官能基を導入した。生成物の電気化学測定を水系で行ったところ、300回電位掃引を行っても可逆性が失われなかった。また、水溶性官能基の立体障害によって水の求核攻撃が抑制されたことが示唆された。



1) C. Friebe, A. Lex-Balducci, U. S. Schubert, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 4093-4115.

有機分子光・酸触媒の協同作用による高密度トリフルオロメチルアルキルラジカル種の発生と反応

(日本工業大学) 弘田 香織・喜屋武 翔太・多々良 尚弘・○小池 隆司

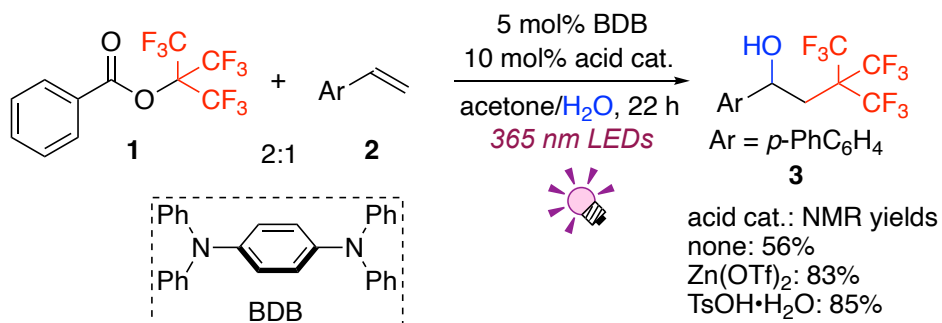
Simple Generation and Reaction of Densely Trifluoromethylated Radicals by a Combination of Organic Photoredox and Acid Catalysis (*Nippon Institute of Technology*) Kaori Hirota, Shota Kiyatake, Naohiro Tatara, ○Takashi Koike

Densely trifluoromethylated substituents such as the nonafluoro-*tert*-butyl group are structural motifs that are expected to have high electrophilicity and lipophilicity. In the present study, generation of densely trifluoromethylated radicals from the readily available corresponding fluorinated alkyl benzoates by a combination of organic photocatalysis and acid catalysis. In this presentation, the scope of radical reactions will be discussed.

Keywords : Photoredox Catalysis; Radical Reactions; Organofluorine Compounds

ノナフルオロ-*tert*-ブチル ($\text{C}(\text{CF}_3)_3$) 基のような高密度トリフルオロメチルアルキル置換基は、高い求電子性と脂溶性が期待できる構造モチーフである。一方で高密度トリフルオロメチル構造の構築方法は限られている¹⁾。本研究では、入手容易な対応するフッ素化アルキルベンゾエート類に有機分子光触媒と酸触媒を作用することで、簡便に高密度トリフルオロメチルアルキルラジカル種の発生が可能であることを見出した。

有機分子光触媒 BDB (5 mol%) とノナフルオロ-*tert*-ブチルベンゾエート (**1**)、4-ビニルピフェニル (**2**) のアセトンと水の混合溶媒 (98:2) に 22 時間 365 nm の光照射を行った。その結果、アルケンに $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 基と水酸基が導入された RPCO (Radical Polar Crossover) 型の生成物 **3** が 56% NMR 収率で得られた。反応系にルイス酸である $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ や TsOH を 10 mol% 加えると顕著な反応加速効果がみられ、良好な収率で **3** が得られた。本反応では光励起状態の BDB が強力な一電子供与剤²⁾として、酸触媒はエステル官能基を活性化し、電子移動過程を促進するとともに、炭素-酸素結合の切断過程に関与していると考えている。基質の適用範囲や反応機構に関して本発表で議論する。



1) Z. Wei, L. Wen, K. Zhu, Q. Wang, Y. Zhao, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22281.

2) T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe, M. Akita, *ChemCatChem*, **2023**, *15*, e202201311.

有機光触媒による塩化アリールの一電子還元を鍵とするリン酸エステル化反応

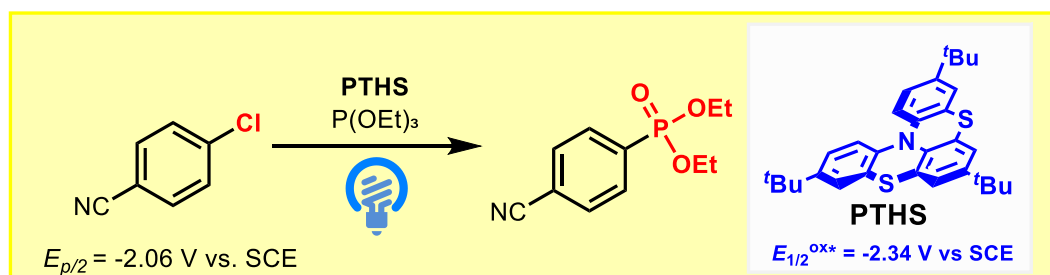
(岡山大理¹・岡山大基礎研²・岡山大院自然³) ○後藤 優大¹・田中 健太²・高村 浩由³・門田 功³

Organophotocatalytic phosphonation of aryl chlorides via single electron reduction (¹*School of Science, Okayama University*, ²*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*, ³*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Yuta Goto,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura,³ Isao Kadota³

Aryl halides are widely used substrates in organic chemistry, especially, aryl chlorides are commercially available substrates compared to aryl iodides and bromides. However, the low reduction potential of allyl chlorides makes it difficult to apply photoredox catalysis. Recently, we have developed the design and synthesis of phenothiazine organophotoredox catalysts (PTHS), which have low excited state oxidation potentials ($E_{1/2}^{\text{ox}*} = -2.34 \text{ V vs SCE}$)¹⁾. Based on the above, we report PTHS catalyzed phosphonation of aryl chlorides via single electron reduction.

Keywords : Photoredox catalysis; Phosphonation; Aryl chlorides; Visible light; Phenothiazine

ハロゲン化アリールはカップリング反応などの基質として有機合成反応に広く使用される有用な化合物である。その中で塩化アリールは還元電位が低いことから光触媒反応に適応することが難しい基質であることが知られている。当研究室ではこれまで有機フォトレドックス触媒を独自に設計・開発し様々な光触媒反応の開発に成功している¹⁾。さらに最近では、低い励起酸化電位を有するフェノチアジン触媒(PTHS)を開発することに成功している²⁾。このような背景から、本研究では高い還元力を有するフェノチアジン有機フォトレドックス触媒による塩化アリールのリン酸エステル化反応の開発について検討した。



1) a) Ando, H.; Kodaki, S.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, DOI: 10.1039/d4ob01237b. b) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, 34, 2525. c) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K.; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 3319.

2) Ando, H.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4765.

塩化アリールの光触媒的一電子還元による炭素-炭素結合形成反応

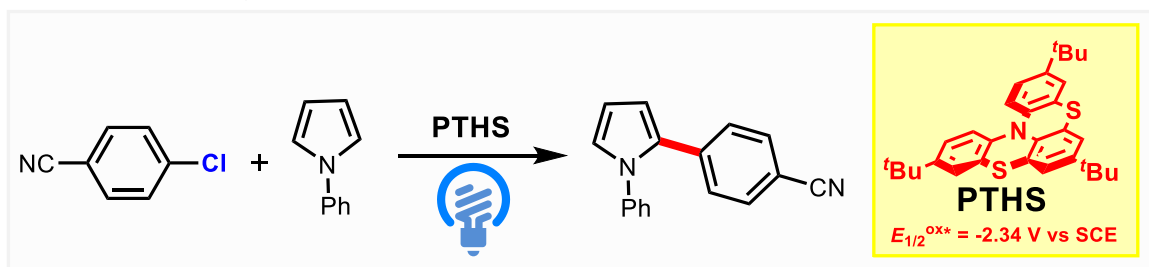
(岡山大理¹・岡山大基礎研²・岡山大院自然³) ○大石 誠人¹・田中 健太²・高村 浩由³・門田 功³

Photocatalytic One-Electron Reduction of Aryl Chlorides for C-C Bond Forming Reaction (¹*School of Science, Okayama University.* ²*Research Institute for Interdisciplinary Science.* ³*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University.*) ○Masato Oishi,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura³ and Isao Kadota³

In recent years, various C-C bond forming reactions using visible light and photoredox catalysts have been reported. Aryl chlorides are commercially available substrates compared to aryl iodides and bromides. However, the low reduction potential of allyl chlorides makes it difficult to apply photoredox catalysis. Recently, we have developed the design and synthesis of phenothiazine organophotoredox catalysts (PTHS), which have low excited state oxidation potentials ($E_{1/2}^{ox*} = -2.34$ V vs SCE)¹⁾. Based on the above, we report PTHS catalyzed phosphonation of aryl chlorides via single electron reduction.

Keywords : Photoredox catalysis; C-C Bond Forming Reaction; Aryl chlorides; Visible light; Phenothiazine

近年、可視光とフォトレドックス触媒を組み合わせた多様な炭素-炭素結合形成反応が報告されている。その一方で、塩化アリールは低い還元電位が低いことからフォトレドックス触媒反応に用いることが難しい基質であり、その利用は限定的であった。当研究室では可視光を利用した様々な光触媒反応の開発に取り組んできた¹⁾。さらに最近では、低い励起酸化電位を有するフェノチアジン触媒(PTHS)を独自に設計・開発することに成功している。そこで本研究では、当研究室で開発した高い還元力を有する PTHS を利用したハロゲン化アリールの光触媒的一電子還元による炭素-炭素結合形成反応について検討した。



1) a) Ando, H.; Kodaki, S.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, DOI: 10.1039/d4ob01237b. b) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, 34, 2525. c) Tanaka, K.; Kishimoto, M.; Tanaka, Y.; Kamiyama, Y.; Asada, Y.; Sukekawa, M.; Ohtsuka, N.; Suzuki, T.; Momiyama, N.; Honda, K.; Hoshino, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 3319.

2) Ando, H.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4765.

C-H臭素化を鍵とするアルコールを原料とした 酸化的光エステル化反応

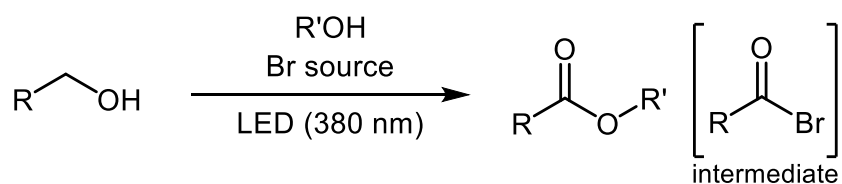
(岡山大¹・岡山大基礎研²・岡山大院自然³) ○宮本篤弥¹・田中健太²・高村浩由³・門田功³

Chemo-selective C-H bromination mediated esterification of alcohols (¹*School of Science, Okayama University*. ²*Research Institute for Interdisciplinary Science*. ³*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*.) ○Atsuya Miyamoto,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura,³ and Isao Kadota³

Since esters are important chemical structures found in many bioactive substances, the development of various efficient synthetic methods has been investigated. Conventional esterification reactions involve the use of condensing agents for carboxylic acids and alcohols, and carboxylic acids must be derived from the corresponding alcohols by two-step oxidation¹. Our laboratory has so far succeeded in various synthetic reactions utilizing visible light². More recently, we have succeeded in synthesizing esters under light irradiation using readily available aldehydes as substrates. Against this background, the objective of this study was to develop oxidative photoesterification reactions from alcohols using C-H bromination as a key step.

Keywords: C-H bromination; esterification of alcohols; Visible light

エステルは多くの生理活性物質に含まれる重要な化学構造であることから、様々な効率的な合成手法の開発が研究されている。従来エステル化反応はカルボン酸及びアルコールに対して縮合剤を用いた反応であり、カルボン酸は対応するアルコールから2段階酸化により誘導する必要があった¹。当研究室ではこれまでに、可視光を活用した様々な合成反応に成功している²。さらに最近では、入手容易なアルデヒドを基質とする光照射下におけるエステルの合成に成功している。このような背景から、本研究ではC-H臭素化を鍵とするアルコールを原料とした酸化的光エステル化反応を開発することを目的とした。



- 1) Shiina, I.; Kubota, M.; Ibuka, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7535.
- 2) a) Ando, H.; Kodaki, S.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, DOI: 10.1039/d4ob01237b. b) Ando, H.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4765., c) Nohara, S.; Iwai, S.; Yamaguchi, N.; Asada, Y.; Kamiyama, Y.; Tanaka, Y.; Tanaka, K.; Hoshino, Y. *Synlett* **2023**, 34, 2525.

ホスホネート骨格を有する二官能性フェニルプロパノイドモノマーの重合による可分解性高分子の合成

(横国大院工¹・JST さきがけ²) ○長屋 亮¹・瀬古 達矢¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹

Synthesis of Decomposable Polymers by Polymerization of Bifunctional Phenylpropanoid Monomers with Phosphonate Moieties (¹*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University*, ²*JST PRESTO*) ○Ryo Nagaya,¹ Tatsuya Seko,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Atobe¹

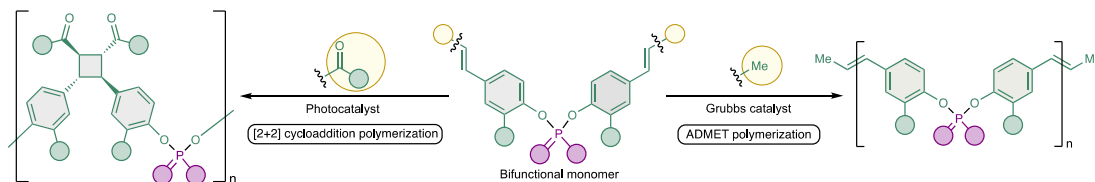
Phenylpropanoids are promising sustainable polymer feedstocks due to their availability and low cost. However, conventional polymerization methods have focused on polystyrene-like polymers, limiting structural diversity and degradability. This study aimed to synthesize novel, degradable polymers with unique structures by selectively employing [2+2] cycloaddition and metathesis reactions based on monomer structure.

21 monomers were synthesized by coupling two phenylpropanoid units with phosphonates. Monomers with a carbonyl group adjacent to the olefin were polymerized using an Ir-based photocatalyst under blue light, achieving yields of 59% to 92%. For monomers with a methyl group, polymerization was carried out using the second-generation Grubbs catalyst in 1,2,4-trichlorobenzene at 60 °C under reduced pressure, yielding 21% to 99%. Additionally, the polymers exhibited favorable degradation under basic conditions, highlighting their potential for sustainable applications. Details on polymer structures and polymerization conditions will be discussed in the presentation.

Keywords: Phenylpropanoids; Cycloaddition Polymerization; ADMET Polymerization; Biomass Bifunctional Monomer

フェニルプロパノイドは、入手容易性や価格の観点から持続可能なポリマー原料として期待されている。他方、従来のフェニルプロパノイドの重合手法は、ポリスチレン骨格を有するポリマー合成に焦点を当てており、多様性や分解性に課題があった^{1),2)}。そこで本研究では、[2+2]環化付加反応やメタセシス反応に着目し、それらをモノマーの構造に応じて使い分けることで、特異な構造を有するポリマーの合成を目指した。

はじめに効率的な単独重合を実現すべく、フェニルプロパノイド2分子をホスホネートにより結合した21種類の二官能性モノマーを合成した。合成したモノマーに対して、オレフィンの隣接位にカルボニル基を有するモノマーはIr系光触媒を添加し、青色光を照射することで重合した。一方、メチル基を有するモノマーは、第二世代Grubbs触媒を添加し、1,2,4-trichlorobenzene中、減圧条件下、60℃で重合した。その結果、前者では収率59-92%、後者では収率21-99%で良好な分子量を有するポリマーが得られた。さらに、ポリマーを塩基性条件下で反応したところ、良好な分解挙動も確認された。発表ではポリマーの構造や詳細な重合条件についても議論する。



1) K. Sato *Polym. J.* **2015**, 47, 527-536.

2) M. Imada, Y. Takenaka, H. Hatanaka, T. Tsuge, H. Abe, *Commun. Chem.* **2019**, 2, 109.

電気化学的 Borrowing Hydrogen 法に基づくリグニンモデル化合物の β -O-4 結合開裂反応の開発

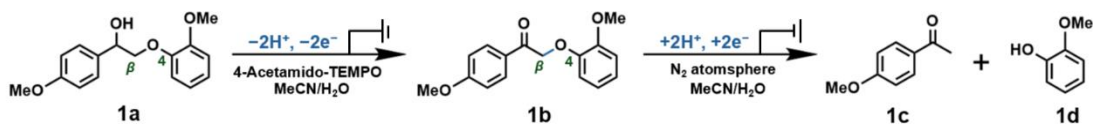
(横国大院工¹・JST さきがけ²) ○山本花生¹・長屋 亮¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹
 (¹Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, ²JST PRESTO) ○
 Kai Yamamoto,¹ Ryo Nagaya,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Atobe¹

Lignin, the second most abundant biomass resource after cellulose, is a promising renewable source of aromatic compounds, offering an alternative to petroleum-derived chemicals. Since β -O-4 aryl ether bonds constitute the majority of ether linkages in lignin,¹⁾ selective cleavage of these bonds is crucial for effective lignin depolymerization. This study aimed to achieve selective β -O-4 bond cleavage in a lignin model compound (**1a**) using a formal Borrowing Hydrogen approach involving sequential electrolytic oxidation and reduction. Optimized electrochemical oxidation of **1a** in a mixed solvent of acetonitrile and water, with 4-acetamido-TEMPO as a mediator, provided the ketone intermediate (**1b**) in high yield. Subsequent direct electrolysis of **1b** under nitrogen produced the desired cleavage products **1c** and **1d**. In a continuous two-step process, oxidation followed by reduction without post-treatment also resulted in efficient β -O-4 cleavage, enabling borrowing hydrogen-type reactivity.

Keywords : Organic Electrosynthesis; Biomass; Lignin

リグニンはセルロースに次いで豊富に存在する木質バイオマス資源である。これを適切に分解し含芳香族低分子化合物を得ることができれば、様々な化成品の原料を石油資源に依存せずに入手可能となる。リグニン中に多数存在するエーテル結合の 2/3 は β -O-4 結合と呼ばれるアリールエーテル結合であるため¹⁾、 β -O-4 結合の選択的開裂手法は、リグニンの低分子化における最も重要な課題といえる。本研究では、低分子リグニンモデル (**1a**) を対象とし、電解酸化と電解還元を連続で行う形式的な Borrowing Hydrogen 法により、 β -O-4 結合の選択的な開裂を目指した。

1a の電解酸化、およびケトン体 (**1b**) の電解還元をそれぞれ条件最適化した。電解酸化では、アセトニトリルと水の混合溶媒を用い、4-acetamido-TEMPO 存在下で間接電解を行うことで、所望の **1b** が高収率で得られた。電解還元では、窒素雰囲気下で **1b** の直接電解を行い、所望の分解生成物 **1c**, **1d** がそれぞれ得られた。さらに、連続的な電解合成では、二室セルにおいて 4-acetamido-TEMPO と塩基を添加して **1a** の電解酸化を行った後、後処理することなく電解還元を行うことで **1c**, **1d** の生成を確認し、電気化学的 Borrowing Hydrogen 法による β -O-4 結合の開裂を達成した。



1) T. Vangeel, W. Schutyser, T. Renders, B. F. Sels, *Top. Cur. Chem.* **2018**, 376, 30.