

アカデミックプログラム [A講演] | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物, 新反応技術: 口頭A講演

📅 2025年3月28日(金) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2403(第4学舎 2号館 [4階] 2403)

[[F]2403-3pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物, 新反応技術

座長: 隅田 有人、西本 能弘

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2403-3pm-01]

Fusicoccin A の不斉全合成研究

○大島 陸斗¹、林 佳苗¹、中田 雅久¹ (1. 早大)

◆ 英語

13:10 ~ 13:20

[[F]2403-3pm-02]

Studies toward 1,2-*trans* selective mannosylation using 2-*O*-alkoxyalkyl donors○Malokhat Uktamova¹、松森 信明¹、鳥飼 浩平¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2403-3pm-03]

糖から誘導したWittig試薬を用いる光学活性シクロペンテンの立体選択的合成

○伊藤 優作¹、岡 夏央^{1,2,3} (1. 岐阜大院自然科技、2. 岐阜大iGCORE、3. 岐阜大COMIT)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2403-3pm-04]

アニオン性有機分子光触媒の設計

○稲葉 雷蔵¹、小島 直¹、前田 文平¹、大松 亨介¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2403-3pm-05]

光レドックス触媒とルイス酸触媒の協働によるビニルピリジンの位置選択的ヒドロ官能基化反応

○平田 翼¹、高橋 有紀¹、寄神 宗美¹、波多野 学¹ (1. 神戸薬科大)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2403-3pm-06]

ビス(スルホニル)ジフルオロメタンを用いたアレーンの直接C-Hスルホニルアルキル化反応

○生路 みのり¹、手塚 康予¹、南保 正和¹、キャサリン クラッデン^{1,2} (1. 名古屋大学、2. クイーンズ大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2403-3pm-07]

第2級アミン添加によるEDA錯体形成を利用したケトンカルボニルα位への可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

○菅野 日菜¹、柘植 亮子¹、矢島 知子¹ (1. お茶の水女子大学大学院)

14:10 ~ 14:30

休憩

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2403-3pm-08]

可視光レドックス触媒系を用いた脂肪族アミドの還元的C-N/C-O結合開裂反応の開発

○堀田 陸¹、太田 英介¹、山口 潤一郎¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2403-3pm-09]

ジルコノセン/可視光レドックス触媒によるエポキシドの環拡大反応

○原 敬祐¹、会田 和広¹、太田 英介¹、山口 潤一郎¹ (1. 早稲田大学)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2403-3pm-10]

光レドックス/Ni協働触媒によるアルコールのβ開裂に基づくアルキルラジカル形成を利用したCsp3-Csp2クロスカップリング反応

○高山 晃大¹、細谷 孝充¹、隅田 有人¹ (1. 東京科学大, 総合研究院, 生材研)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2403-3pm-11]

光PCETによる2級アルコールのβ開裂を利用したケトンのアルキル化

○濱野 航大¹、細谷 孝充¹、隅田 有人¹ (1. 東京科学大生体材料工学研)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2403-3pm-12]

ナノ多孔質金光触媒を用いたアルキルシランによるアルコール還元反応

○中村 拓巳¹、浅尾 直樹¹ (1. 信州大院総理工)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2403-3pm-13]

光照射下でのフラレーンの特性を利用した新規光ラジカル還元反応

○笹倉 耕介¹、村田 理尚²、隅野 修平³、松元 深³、岩井 利之³、伊藤 貴敏³ (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 大阪技術研)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2403-3pm-14]

可視光照射によるS-S結合のアルケンへの付加反応および酸触媒作用の解明

西本 能弘¹、○井野 涼介¹、安田 誠¹ (1. 大阪大学)

Fusicoccin A の不斉全合成研究

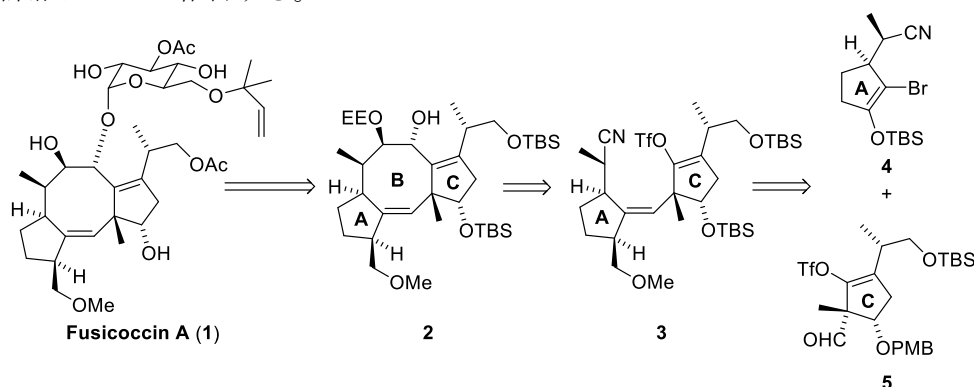
(早大院理工) ○大島 陸斗・林 佳苗・中田 雅久

Studies on Enantioselective Total Synthesis of Fusicoccin A (*Graduate School of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○Rikuto Oshima, Kanae Hayashi, Masahisa Nakada

Fusicoccin A (**1**) was isolated as a plant growth inhibitor in 1964, and has recently attracted attention as a novel cancer drug in combination with interferon- α .^{1), 2)} We have started enantioselective total synthesis of **1**, as the synthesis of new compounds that are difficult to derive from **1** could contribute to further structure-activity relationship studies as well as development of biological studies of **1**. The retro-synthetic analysis of **1** is shown below. The aglycon moiety **2** would be derived from **3**, which would be obtained by coupling the A-ring fragment **4** with the C-ring fragment **5**. The C-ring fragment **5** was successfully synthesized via stereoselective Michael reactions of organocopper reagents with enones which were synthesized from chiral building blocks prepared using baker's yeast reduction or CBS reduction. The details of the synthesis will be discussed.

Keywords : Fusicoccin A; Baker's Yeast Reduction; CBS Reduction; Stereoselective Michael Reaction; Enantioselective Synthesis

Fusicoccin A (**1**) は 1964 年に植物成長抑制物質として単離され、近年、インターフェロン- α との併用療法による新規がん治療薬として注目を集めている^{1), 2)}。我々は天然物からの誘導が困難な新規化合物の合成は、**1** の構造活性相関研究のみならず生物科学研究の進展に寄与すると考え、**1** の不斉全合成研究に着手した。Fusicoccin A の逆合成解析を下に示す。**1** のアグリコン部位 **2** は **3** から、**3** は A 環フラグメント **4** と C 環フラグメント **5** のカップリングを経由して得られるものとした。**5** はパン酵母還元または CBS 還元を利用して創製したキラルビルディングブロックから合成したエノンに対する有機銅試薬の立体選択的マイケル反応を経由して合成に成功したので、その詳細について報告する。



1) Ballio, A.; Mauri, M.; Chain, E.; Deleo, P.; Tonolo, A.; Erlanger, B. *Nature* **1964**, 203, 297.

2) de Vries-van Leeuwen, I. J.; Kortekaas-Thijssen, C.; Nzigou Mandouckou, J. A.; Kas, S.; Evidente, A.; de Boer, A. H. *Cancer Lett.* **2010**, 293, 198.

Studies Toward 1,2-*trans* Selective Mannosylation Using 2-O-Alkoxyalkyl Donors

(Graduate School of Science, Kyushu University)

○Malokhat Uktamova, Takayuki Kawai, Nobuaki Matsumori, Kohei Torikai

Keywords: Glycosylation; stereoselectivity; 1,2-*trans*; alkoxyalkyl; tetrahydropyranyl

To offer a novel 1,2-*trans* selective glycosylation method with high reactivity, we recently introduced a strategy using 2-O-alkoxymethyl (AM) donors tentatively through the neighboring group participation (Fig. 1a).¹ In contrast to successful equatorial 2-O-AM donors, axial 2-O-AM (e.g., mannosyl) derivatives did not exhibit satisfactory stereoselectivity (Fig. 1b). To expand the scope of application of our developed strategy to the axial 2-OH derivatives, 2-O-tetrahydropyranyl (THP) donors were explored.

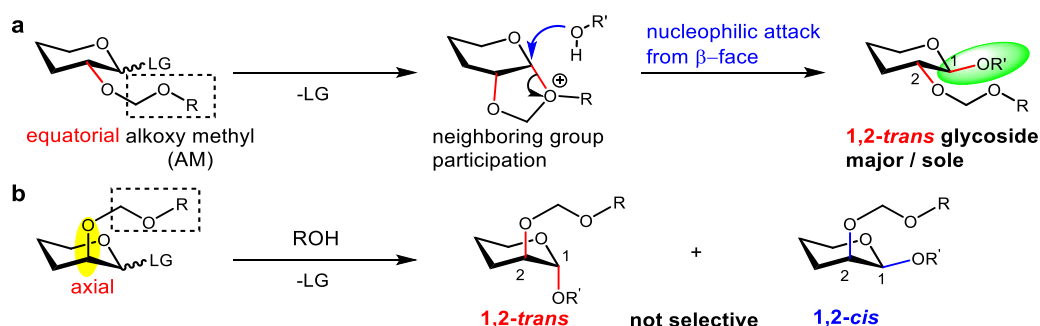


Fig. 1. a) 1,2-*trans* Selective glycosylation using equatorial 2-O-AM donors.

b) Relatively low 1,2-*trans* selective glycosylation using axial 2-O-AM donors.

Thioglycoside donor **1** was subjected to a glycosylation reaction with an acceptor (ROH), *N*-iodosuccinimide (NIS), and $\text{In}(\text{OTf})_3$ in CH_2Cl_2 at -60°C (Fig. 2). After removing THP to facilitate NMR analysis, the reaction was found to have given **2 α** and **2 β** (4.6 : 1) with a total yield of 73%. This result indicated that an axial 2-O-THP moiety rendered 1,2-*trans* selectivity to mannosylation. In our presentation, detailed results using various donors and acceptors would also be discussed.

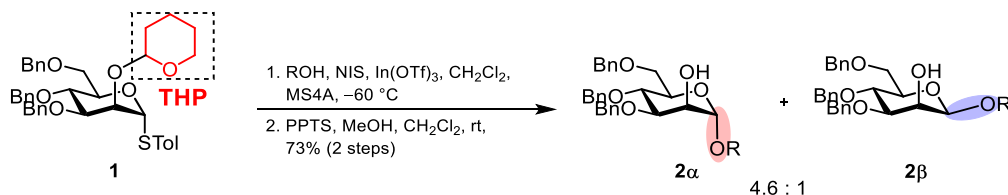


Fig. 2. 1,2-*trans* selective glycosylation using 2-O-THP mannosyl donors.

1) M. Karak, Y. Joh, M. Seunaga, T. Oishi, K. Torikai, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1221.

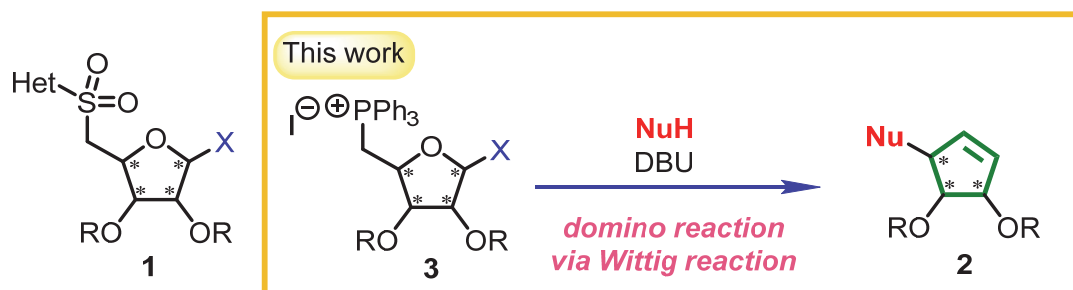
糖から誘導した Wittig 試薬を用いる光学活性シクロペンテンの立体選択的合成

(岐阜大院自然科技¹・岐阜大 iGCORE²・岐阜大 COMIT³) ○伊藤 優作¹・岡 夏央^{1,2,3}
 Stereoselective Synthesis of Optically Active Cyclopentene Derivatives Using Wittig Reagents Derived from Sugars (¹*Grad. Sch. Nat. Sci. Tech., Gifu Univ.*, ²*iGCORE, Gifu Univ.*, ³*COMIT, Gifu Univ.*) ○Yusaku Ito,¹ Natsuhisa Oka,^{1,2,3}

We have previously found that sugar-derived Julia–Kocienski sulfones **1** afford cyclopentenes **2** in one step by treatment with a base in the presence of a nucleophile (NuH). This transformation is a domino reaction consisting of the α -deprotonation of the sulfone **1**, the formation of an α,β -unsaturated sulfone and X^- , the Michael addition of X^- to the α,β -unsaturated sulfone, and the intramolecular Julia–Kocienski olefination.^{1,2} In this study, we synthesized Wittig reagents **3** from various sugars and studied their applicability to this domino reaction. The study demonstrated that the treatment of **3** with a nucleophile and a base also affords optically active cyclopentenes **2** in one step, presumably via a similar domino reaction. In this reaction, nucleophiles such as thiols, which induce the decomposition of Julia reagents **1**, can be used, allowing various substituents derived from thiols to be introduced into the cyclopentene.

Keywords : Wittig Reaction, Domino Reaction, Cyclopentene, Sugar

我々は、糖から合成した Julia-Kocienski スルホン **1** をチオ酢酸等の求核剤及び塩基と反応させることで、求核剤由来の置換基が導入されたシクロペンテン **2** が高い *cis* 選択性で得られることを見出している^{1,2}。これは、スルホン α 位の脱プロトン化、脱離基 X の脱離と α,β -不飽和スルホンの生成、求核剤の Michael 付加、分子内 Julia-Kocienski 反応からなるドミノ反応を経由したと考えられる。本研究では、種々の糖から誘導した Wittig 試薬 **3** が、求核剤と塩基による同様のドミノ反応を経由して、光学活性シクロペンテン **2** へと誘導できることを見出した。本反応では、Julia 試薬 **1** の分解を引き起こすチオールを求核剤として用いることができ、チオール由来の様々な置換基をシクロペンテンに導入することができた。この様な光学活性シクロペンテンは、生物活性天然物や医薬品などの合成中間体としての利用が期待される。



Het = heteroaryl, R = protecting group, X = leaving group, NuH = nucleophile

- 1) Oka, N.; Kanda, M.; Furuzawa, M.; Arai, W.; Ando, K. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 16684.
- 2) Oka, N.; Kanda, M.; Furuzawa, M.; Arai, W.; Ando, K. *Curr. Protoc. Nucleic Acid Chem.* **2022**, 2, e398.

アニオン性有機分子光触媒の設計

(慶大理工) ○稲葉 雷蔵・小島 直・前田 文平・大松 亨介

Design of Anionic Organic Molecular Photocatalyst

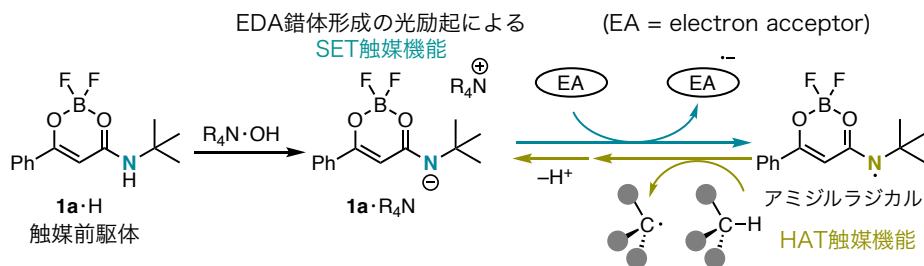
(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

○Raizo Inaba, Nao Kojima, Bumpei Maeda, Kohsuke Ohmatsu

Excitation of the electron donor-acceptor (EDA) complex facilitates an intracomplex single electron transfer (SET) from electron donor to electron acceptor to generate the radical ion pair. EDA complex photochemistry is attracting increasing interest because of its ease of operation and the possibility of activating colorless substances using visible light, without exogenous photoredox catalysts.¹ Within this emerging concept, xanthene dye and electron-rich sulfur-containing molecules have recently been exploited as electron donor as well as the precursors for radical catalysts, which can ultimately yield reactive radicals though hydrogen-atom transfer (HAT).² Here, we develop a novel anionic molecular catalyst that generates a HAT-active radical via the photoexcitation of EDA complex. Specifically, we devised a strategy utilizing nitrogen radicals, which exhibit high reactivity toward HAT processes and allow for easy modulation of electronic and steric properties of the catalysts.

Keywords : Catalyst design; Organic molecular photocatalyst; Ionic organic molecule; Radical reaction

電子供与-受容錯体 (EDA) 錯体の光励起は、電子供与体単独の光励起を起点とする一電子移動 (SET) と比較して低エネルギーで SET を起こしてラジカルを生成させる特長があり、有機合成への応用が盛んに研究されている¹⁾。近年では、キサントン系色素や電子豊富な含硫黄化合物を電子供与体として利用し、対応するラジカル種を水素原子移動 (HAT) 触媒として機能させる戦略が報告されている²⁾。今回我々は、EDA 錯体の光励起を起点として HAT 触媒機能を発揮する新しいアニオン性有機分子光触媒の開発に取り組んだ。特に、HAT に対する高い反応性を発揮し、電子的・立体的性質の調節が容易な窒素ラジカルを利用する戦略を考えた。優れた電子供与能をもち、EDA 錯体を形成するための充分な π 共役系を有すること、さらに、機能調節のためアミド窒素上にアルキル基を含む多彩な置換基を採用可能であることを要件として、アミドと 1,3-ジカルボニルホウ素錯体を融合させた分子 **1a**·H を設計した。**1a**·H の pK_a は MeCN 中で約 24 であり、第四級アンモニウムヒドロキシドと混合すると、アンモニウムアミデート (**1a**· R_4N^+) として単離可能である。**1a**· R_4N^+ は、電子不足アレーンや電子不足アルケン等と EDA 錯体を形成し、さらに錯体内 SET によって生じるアミジルラジカルは、各種炭化水素化合物と HAT を起こすことを見出した。



1) T. Tasnim, M. J. Ayodele, S. P. Pitre, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10555–10563.

2) a) V. Quint, F. Morlet-Savary, J.-F. Lohier, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7436–7441. b) H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kabori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, H. Mitsunuma, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6566–6574. c) E. Le Saux, M. Zanini, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 1113–1118.

光レドックス触媒とルイス酸触媒の協働によるビニルピリジンの位置選択的ヒドロ官能基化反応

(神戸薬大薬) ○平田 翼・高橋 有紀・寄神 宗美・波多野 学

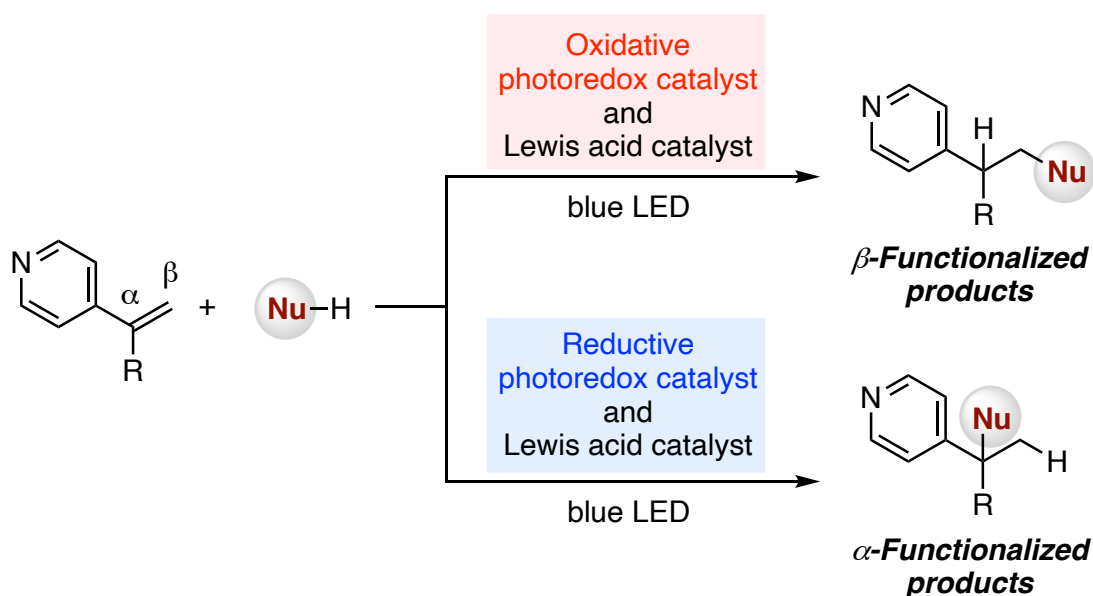
Regioselective Hydrofunctionalization of Vinylpyridines by Cooperative Photoredox and Lewis Acid Catalysts (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Pharmaceutical University*)

○Tsubasa Hirata, Yuki Takahashi, Motomi Yorikami, Manabu Hatano

The hydrofunctionalization of vinylpyridines is a pivotal reaction in the convenient synthesis of functionalized alkylpyridines. However, conventional nucleophilic addition reactions have yielded only β -functionalized alkylpyridines. In this study, we have developed a regioselective hydrofunctionalization of vinylpyridines with the cooperative use of photoredox catalysts and Lewis acid catalysts. This method affords α -functionalized alkylpyridines via reductive activation or β -functionalized alkylpyridines via oxidative activation in high yields.

Keywords: Cooperative catalysts; Hydrofunctionalization; Lewis acid; Photoredox catalyst; Regioselectivity

ビニルピリジンへのヒドロ官能基化反応は、官能基が導入されたアルキルピリジンを簡便に合成できる重要な反応である。しかし、従来は β 位への求核付加反応によるヒドロ官能基化に限られてきた。本研究では、適切な光レドックス触媒とルイス酸触媒を協働的に用いて、ビニルピリジンを還元的または酸化的に活性化することで、 α 位または β 位に官能基が導入されたアルキルピリジンを位置選択的に収率よく合成する手法を開発した。



ビス(スルホニル)ジフルオロメタンを用いたフォトレドックス触媒によるアレーンの直接 C–H スルホニルアルキル化反応

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・クイーンズ大学³) ○生路みのり¹・手塚康予²・南保正和^{1,2}・クラッデン キャサリン^{2,3}

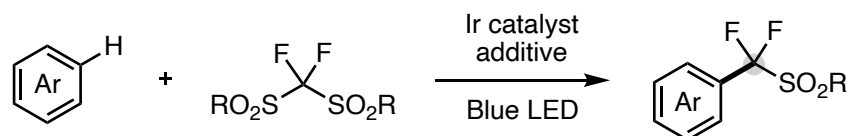
Photoredox-catalyzed Direct C–H Sulfonylalkylation of Arenes using Bis(sulfonyl)difluoromethane

(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²WPI-ITbM, Nagoya University, ³Queen's University) ○Minori Ikuji,¹ Yasuyo Tezuka,² Masakazu Nambo,^{1,2} Cathleen M. Crudden,^{2,3}

Sulfone compounds have attracted much attention as stable and easy-to-handle alkyl radical precursors in organic synthesis.¹ Our group has discovered desulfonylative transformations using alkyl radical species generated by single electron reduction of alkyl sulfones.² In the present work, we report a direct C–H sulfonylalkylation of arenes with bis(sulfonyl)difluoromethane as a new radical precursor by photoredox catalysts.³ This reaction proceeds smoothly by blue LED irradiation in the presence of a Ir catalyst to afford α -difluorobenzylsulfone derivatives. We found that the yield of products is improved by use of additives.

Keywords : Photoredox catalysis; Sulfone; C–SO₂ bond activation ; Radical; C–H functionalization

スルホン化合物は安定かつ取り扱い容易なアルキルラジカル前駆体として注目されている¹⁾。これまでに当研究室では、アルキルスルホンの1電子還元による炭素–スルホニル結合の開裂によってアルキルラジカル種を生じ、これを活用する分子変換反応を見出している²⁾。本発表ではビス(スルホニル)ジフルオロメタンをラジカル前駆体として用いることで、可視光レドックス触媒による芳香環の直接 C–H スルホニルジフルオロアルキル化反応を見出したので報告する³⁾。本反応は Ir 触媒存在下、青色 LED を照射することで進行し、 α -ジフルオロベンジルスルホン誘導体を与えた。さらに本反応は適切な添加剤を用いることで収率が改善することが明らかになった。



1) a) M. Nambo, Y. Maekawa, C. M. Crudden, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3013. b) J. Corpas, S. H. Kim-Lee, P. Mauleon, R. G. Arrayas, J. C. Carretero, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 6774.

2) a) M. Nambo, Y. Tahara, J. C.-H. Yim, D. Yokogawa, C. M. Crudden, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4866. B) M. Nambo, K. Ghosh, J. C.-H. Yim, Y. Tahara, N. Inai, T. Yanai, C. M. Crudden, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9526. c) R. Ohkura, M. Ohtsuka, J. C.-H. Yim, M. Nambo, C. M. Crudden, *Synlett* **2023**, *34*, 81.

3) a) Y. -M. Su, Y. Hou, F. Yin, Y. -M. Xu, Y. Li, X. Zheng, X. -S. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 11, 2958. b) E. Nobile, T. Castanheiro, T. Besset, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 12337.

第2級アミン添加による EDA 錯体形成を利用したケトンカルボニル α 位への可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

(お茶女大院理) ○菅野日菜・柘植亮子・矢島知子

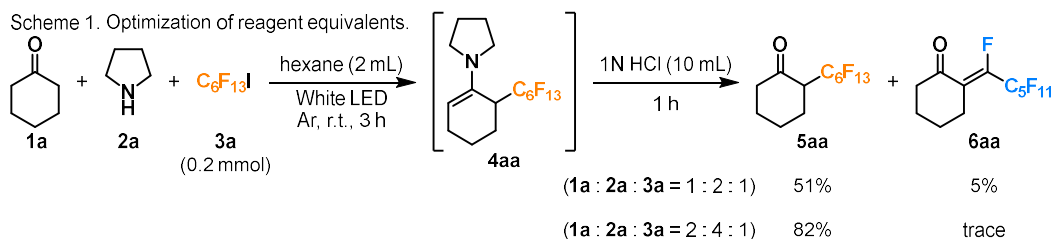
Visible-Light-Induced α -Perfluoroalkylation of Ketones via EDA Complex Formation with Secondary Amines (*Department of Chemistry, Ochanmizu University*) ○Haruna Kanno, Ryhoko Tsuge, Tomoko Yajima

Fluorine-containing organic compounds have fluorine atom-derived properties; therefore, these are widely used as pharmaceuticals, pesticides and functional materials. Hence, there is a high demand for the development of simple synthetic methods for these compounds. Herein we report the visible light induced α -perfluoroalkylation of ketones via the formation of an EDA (Electron Donor-Acceptor) complexes with enamine and a fluorine source (RfI). Since this reaction does not require expensive and toxic metal reagents, it can be considered a simple and eco-friendly method.

Keywords : EDA Complex (Electron Donor Acceptor Complex); Photo Radical Reaction; Visible Light Perfluoroalkylation; Fluorine-containing Organic Compounds; α -Perfluoroalkyl Ketone

含フッ素有機化合物はフッ素原子由来の性質を有することから、医・農薬品や機能性材料として有用であり、その簡便な合成法の開発が求められている。本発表では、エナミンとフッ素源による EDA 錯体形成を利用した、ケトンのカルボニル α 位に対する可視光ペルフルオロアルキル化反応を報告する。本反応は、高価で環境負荷の高い遷移金属試薬を必要とせず、安価で安全な試薬のみで進行する環境適用型の簡便な合成法である。

Ar 雰囲気下、シクロヘキサノン (**1a**) 0.2 mmol のヘキサン溶液 (2 mL) に対し、ピロリジン (**2a**) 2 当量、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**3a**) 1 当量を添加し室温で白色 LED による光照射および攪拌を 3 時間行った (Scheme 1)。この時、反応後の溶液にてエナミン **4aa** の生成を確認したため、1 規定塩酸を用い 1 時間加水分解を行った。その結果 51% の収率で目的化合物 **5aa** を得た。またこの時、フルオロオレフィン **6aa** が 5% の収率で副生した。そこで、目的化合物 **5aa** の収率向上及び選択的合成のため当量数の検討を行ったところ、ヨウ化ペルフルオロヘキシル (**3a**) 0.2 mmol に対しシクロヘキサノン (**1a**) 2 当量、ピロリジン (**2a**) 4 当量を添加した際に、最も良好な収率で選択的に目的化合物 **5aa** を得た。



可視光レドックス触媒系を用いた脂肪族アミドの還元的 C-N/C-O 結合開裂反応の開発

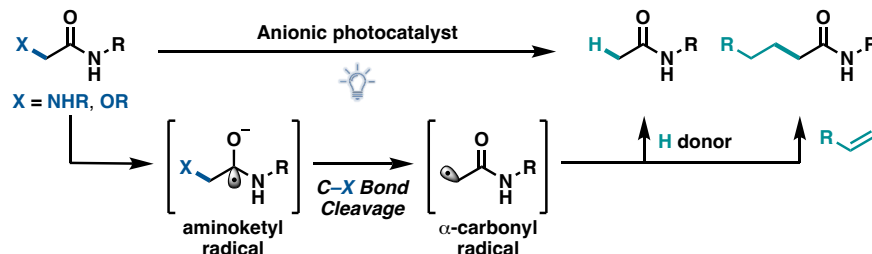
(早大院先進理工¹・早大高等研²) ○堀田 陸¹・太田 英介²・山口 潤一郎¹
 Reductive C-N/C-O Bond Cleavage of Aliphatic Amides Enabled by Photoredox Catalysis
 (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ²Institute for Advanced Study, Waseda University)○Riku Hotta,¹ Eisuke Ota,² Junichiro Yamaguchi¹

We have developed a C-N bond cleavage reaction of aliphatic amides using a highly reducing anionic organic photocatalyst. Under violet light irradiation, single-electron reduction of the amide group generates an aminoketyl radical intermediate, which undergoes C-N bond cleavage. The resulting α -carbonyl radical reacts with a hydrogen atom donor or an alkene to afford the corresponding hydrogenated or alkylated products. The reaction is compatible with various *N*-acyl amino acid derivatives, providing the corresponding deaminated products. Additionally, this catalytic system was also applicable to C-O bond cleavage of α -hydroxy amides, demonstrating its versatility.

Keywords : Photoredox catalyst; Radical; Deamination; Deoxygenation; Aliphatic amides

α 位に窒素原子をもつカルボニル化合物は、天然に豊富に存在し、合成中間体として広く利用される。これらの C-N 結合開裂は、アルキルラジカルの生成を経て、極性機構とは異なる官能基を導入可能なため、精力的に研究されている。近年、カルボニル基の一電子還元を起点とした可視光駆動型の触媒的 C-N 結合開裂が多数開発されたが、その対象は主に還元の容易なケトンやエステルである。一方、脂肪族アミドの一電子還元は困難であり、C-N 結合開裂に成功した例は限られる¹⁾。

今回、我々は高い還元力をもつアニオン性有機光触媒²⁾を用い、脂肪族アミドの C-N 結合開裂反応を開発した。本反応では、紫色光照射下、光触媒によるアミド基の一電子還元が進行し、アミノケチルラジカルが生成する。このラジカルが C-N 結合を開裂し、生成した α -カルボニルラジカルが水素原子供与体やアルケンと反応して、目的の生成物が得られたと考えられる。本反応は多様な α -アミノ酸誘導体に適用可能で、対応する脱アミノ化生成物を得ることができた。また、この触媒系は C-N 結合だけでなく、 α -ヒドロキシアミドの C-O 結合の開裂にも適用可能であった。



- 1) Chen, L.; Qu, Q.; Ran, C. K.; Wang, W.; Zhang, W.; He, Y.; Liao, L. L.; Ye, J. H.; Yu, D. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202217918.
- 2) Wu, S.; Schiel, F.; Melchiorre, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202306364.

ジルコノセン/可視光レドックス触媒によるエポキシドの環拡大反応

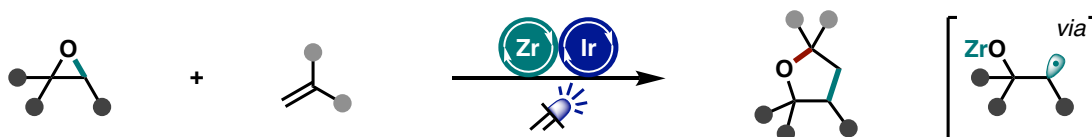
(早大院先進理工¹・早大高等研²) ○原 敬祐¹・会田 和広¹・太田 英介²・山口 潤一郎¹

Ring Expansion of Epoxides Using Zirconocene and Photoredox Catalysis (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Institute for Advanced Study, Waseda University*) ○Keisuke Hara¹, Kazuhiro Aida¹, Eisuke Ota², Junichiro Yamaguchi¹

We have developed a ring expansion of epoxides enabled by zirconocene and photoredox catalysis. Under visible light irradiation, epoxides react with styrenes in the presence of zirconocene and photoredox catalysts to afford tetrahydrofurans. This method is applicable to a wide range of epoxides and styrenes, enabling the synthesis of multi-functionalized tetrahydrofurans in moderate to good yields. Notably, the reaction involves regioselective C–O bond cleavage at the less substituted carbon atom, forming a less stable radical intermediate. **Keywords** : Zirconocene, Photoredox catalyst, Epoxide, Ring expansion, Tetrahydrofuran

多置換テトラヒドロフランは糖類やテルペノイド類などの天然物に頻出する重要な環状構造である。近年、C–H 官能基化の進展により、テトラヒドロフラン環の α 位への多様な置換基導入は可能となったが、 β 位の修飾に関する報告例は限られる¹⁾。また、分子内環化による多置換テトラヒドロフラン合成は、前駆体の調製に多工程を要するため、簡便で効率的な合成手法の開発が求められている²⁾。

今回我々は、ジルコノセンおよび可視光レドックス触媒を用いたエポキシドの環拡大反応を開発した。青色光照射下、エポキシドとオレフィンとの分子間反応により、多置換テトラヒドロフランを効率的に合成することができる。本反応は様々なエポキシドおよびスチレン誘導体に適用可能であり、中程度から高収率で目的の化合物が得られた。特筆すべき点として、本反応は先行研究³⁾と同様に、より不安定なラジカル中間体を生成するようにエポキシドが開環する。



- 1) (a) Lisky, C. W.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12422–12425. (b) Ohmura, T.; Torigoe, T.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6333–6336. (c) Oeschger, R.; Su, B.; Yu, I.; Ehinger, C.; Romero, E.; He, S.; Hartwig, J. *Science* **2020**, *368*, 736–741. (d) Sang, R.; Han, W.; Zhang, H.; Saunders, C. M.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15207–15217.
- 2) (a) Zhang, L.; Zhang, W.; Liu, J.; Hu, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2850–2853. (b) Watanabe, K.; Hamada, T.; Moriyama, K. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5803–5807. (c) Wang, B.; Gandamana, D. A.; Rayo, D. F. L.; Gagosz, F.; Chiba, S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9179–9182.
- 3) Aida, K.; Hirao, M.; Funabashi, A.; Sugimura, N.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Chem* **2022**, *8*, 1762–1774.

光レドックス/Ni 協働触媒によるアルコールの β 開裂に基づくアルキルラジカル形成を利用した $\text{Csp}^3\text{--Csp}^2$ クロスカップリング反応

(東京科学大 IIR 生材研) ○高山晃大、細谷孝充、隅田有人

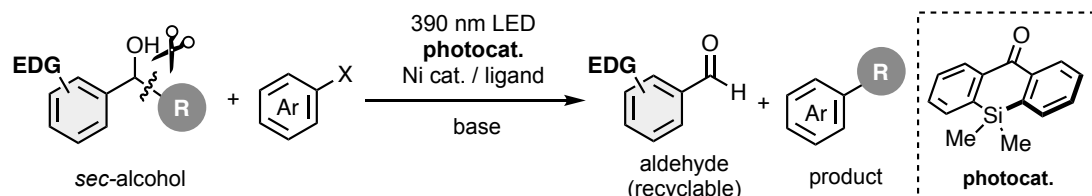
Photoredox/Ni cocatalyzed $\text{Csp}^3\text{--Csp}^2$ cross-coupling triggered by alkyl radicals generated via β -scission of alcohols

(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo) ○Kodai Takayama, Takamitsu Hosoya, Yuto Sumida

The metallaphotoredox catalysis enables mild cross-coupling reactions using alkyl radicals. However, synthetic approaches involving C–C bond cleavage remain limited due to its high stability. Proton-coupled electron transfer (PCET) process provides a novel method for generating alkyl radicals from alcohols. We developed a cross-coupling reaction using secondary alcohols via a PCET process. A silicon-bridged benzophenone photoredox catalyst and a nickel catalyst facilitated efficient alkyl radical-mediated cross-coupling under mild conditions. Experimental results indicated base-free, unimolecular PCET-driven radical formation. We also discuss the reaction mechanism with insights from quantum chemical calculations and machine learning.

Keywords : photo-PCET, C–C bond cleavage, secondary alcohol, cross-coupling, machine learning

クロスカップリング反応は、有機合成化学における強力な方法論として広く用いられている。特に最近、光レドックス/金属協働触媒を用いることで穏和な条件下で進行するアルキルラジカルを用いたクロスカップリングが注目されている。しかし、炭素–炭素 (C–C) 結合の切断を伴う合成は、その高い安定性のため報告例が少なく、特に室温かつ中性条件での $\text{Csp}^3\text{--Csp}^3$ 結合切断は極めて限定的である。プロトン共役電子移動 (PCET) は、生体模倣型の電子移動プロセスであり、アルコールをアルキルラジカルへと変換する手法を提供する¹。そこで本研究では、光 PCET 機構を利用した α 位に電子豊富な芳香環を持つ第 2 級アルコールを起点とするクロスカップリング反応の開発に取り組んだ。検討の結果、ケイ素架橋型ベンゾフェノン²を光触媒として、ニッケル触媒との協働作用により、穏和な条件下でのアルキルラジカル発生を介したクロスカップリングを達成した。本反応で副生するアルデヒドは、容易に分離・回収できる³。本発表では、塩基を用いない単分子 PCET 機構によるラジカル生成を示唆する実験結果と、量子化学計算と機械学習を用いた詳細な反応機構を議論する。



1) Rueping, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3532.

2) Sumida, Y., Ohmiya, H. *et al.*, *Chem. Sci.* **2025**, *in press* (DOI: 10.1039/D4SC07048H).

3) Brindle, C. S. *et al.*, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1394.

光 PCET による 2 級アルコールの β 開裂を利用した ケトンのアルキル化

(東京科学大 IIR 生材研)・○濱野 航大・細谷 孝充・隅田 有人

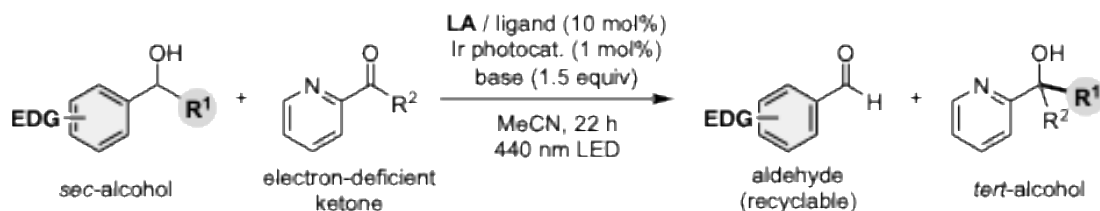
Alkylation of ketones using secondary alcohols based on photo-PCET process

(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo) ○Kodai Hamano, Takamitsu Hosoya, Yuto Sumida

Tertiary alcohols are important class of compounds widely found in pharmaceuticals and natural products. However, their synthesis largely relies on the nucleophilic addition of organometallic reagents to ketones, which is difficult to apply to the synthesis of complex alcohols. Although alkyl radicals possess unique reactivity potential for expanding the substrate scope, additions to carbonyl groups generally do not proceed. In this study, we developed a method for synthesizing tertiary alcohols from ketones using readily available secondary alcohols as alkyl radical precursors. Under photoirradiation, photoredox/Lewis acid (LA) cocatalysis system enabled to afford tertiary alcohols from electron-deficient ketones, such as heteroaromatic ketones, by employing secondary alcohols having an electron-rich aryl group at the α -position, from which alkyl radicals generate via C–C bond cleavage induced by proton-coupled electron transfer (PCET).

Keywords : photo-PCET, C–C bond cleavage, secondary alcohol, tertiary alcohol, alkyl radical

第 3 級アルコールは、医薬品や天然物骨格に多く含まれる重要な化合物である。その合成は、有機金属試薬のケトンへの求核付加反応に大きく依存しているが、官能基許容性が乏しいため、複雑なアルコール分子の合成は困難である。一方、アルキルラジカルは、その特異な反応性から従来とは異なる基質範囲を展開できる潜在性を秘めているものの、カルボニル基への付加反応は基本的に進行しない。最近、ルイス酸 (LA) 触媒で活性化されたケトンを一電子還元してケチルラジカルに変換することで、交差ラジカルカップリングによる第 3 級アルコール合成法が報告されている¹。また、プロトン共役電子移動 (PCET) は、アルコールから一電子酸化することで C–C 結合を切断し、アルキルラジカルを生成するプロセスとして知られている²。そこで本研究では、入手容易な第 2 級アルコールをアルキルラジカル源として、ケトンから第 3 級アルコールを合成する手法の開発に取り組んだ。検討の結果、 α 位に電子豊富な芳香環を持つ第 2 級アルコールに対して、光照射下、光レドックス/ルイス酸協働触媒を用いることにより、ヘテロ芳香族ケトンなどの電子不足ケトンから第 3 級アルコールを合成できることを見出した。



1) Feng, X *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22140.

2) Knowles, R. R. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10794.

ナノ多孔質金光触媒を用いたアルキルシランによるアルコール還元反応

(信州大院総理工¹⁾) ○中村 拓巳¹・浅尾直樹¹

Direct reduction of alcohols with alkylsilanes using nanoporous gold photocatalysts

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Takumi Nakamura,¹ Naoki Asao¹

Nanoporous gold is a gold nanomaterial consisting of a sponge-like structure constructed by a network of gold nanowires of around 30 nm in diameter, which can be easily prepared by dealloying gold alloys. Recently, we found that this material behaved as a photocatalyst in a dehydrative etherification of alcohols effectively probably due to its visible light absorption ability by localized surface plasmon resonance.¹⁾ Here, we report that this material works as an efficient reusable photocatalyst in the direct reduction of alcohols with alkylsilanes.

The reactions of alcohols, such as benzyl and tertiary alcohols, with alkylsilanes proceed smoothly at room temperature in the presence of nanoporous gold photocatalysts under blue LED irradiation, giving the corresponding alkanes in good to high yields. The reaction was stopped when the catalyst was removed during the reaction, which confirms that this material acts as a heterogeneous catalyst. Nanoporous gold can be recovered easily and reused repeatedly without any significant loss of catalytic activity.

Keywords: Nanoporous gold; Reduction of alcohols; Alkylsilanes; Heterogeneous catalysts; Photocatalysis

ナノ多孔質金は、直径 30nm 程度の金ナノワイヤーがネットワークを組んだスポンジ構造から成る金ナノ材料であり、金合金の脱合金化から容易に作製可能である。本材料は、局在表面プラズモン共鳴による可視光応答性を有しており、最近我々は本材料を光触媒とするアルコールからの脱水型エーテル化反応を見出している¹⁾。今回我々は、有機シランによるアルコールの直接還元反応において、本材料が優れた光触媒として機能することを見出したので報告する。

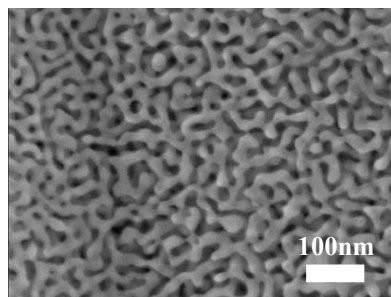
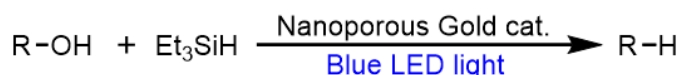


Fig. SEM image of Nanoporous Gold

ナノ多孔質金材料存在下、アルコールとトリエチルシランの混合溶液に室温で青色LEDを照射したところ反応が進行し、対応するアルカンが収率よく得られた。アルコールはベンジルアルコール誘導体や第3級アルコールが利用可能である。反応中に触媒を除くと反応が停止することから、本材料が不均一系触媒として機能することを確認した。また本触媒を回収して再利用しても触媒活性に変化は見られなかった。



- 1) Photocatalytic dehydrative etherification of alcohols with a nanoporous gold catalyst. M. Miyauchi, T. Hiraoka, V. S. Raut, N. Asao, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 1221-1224.

光照射下でのフラーレンの特性を利用した新規光ラジカル還元反応

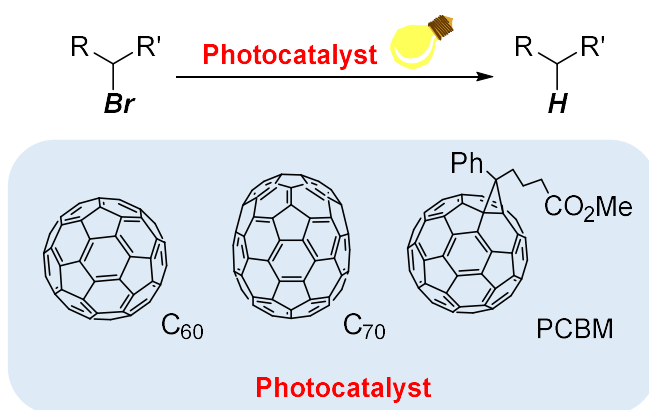
(阪工大院工¹・阪工大工²・大阪技術研³) ○笹倉 耕介¹・村田 理尚²・隅野 修平³・松元 深³・岩井 利之³・伊藤 貴敏³

Photo Radical Reduction using Property of Fullerene under Photo Irradiation (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ²*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ³*ORIST*) ○Kosuke Sasakura,¹ Michihisa Murata,² Shuhei Sumino,³ Fukashi Matsumoto,³ Toshiyuki Iwai,³ Takatoshi Ito³

Fullerene, an allotrope of carbon, is very stable and highly electro-receptive. Therefore, it has attracted attention in various fields. Recently, our research group has developed a photosynthetic method of soluble fullerene derivative PCBM. In this reaction, it was suggested that fullerene was like to be responsible for intermolecular electron transfer. In this poster, we report photo radical reduction in which fullerenes act as photocatalyst.

Keywords : Fullerene; Photocatalyst; Photo Radical Reduction

炭素の同素体であるフラーレンは非常に安定な化合物であり、電気受容性が高いことから様々な分野で注目されている。最近、我々の研究グループで開発した PCBM を含むフラーレン誘導体の光合成法において、光照射下にてフラーレンが分子間の電子の授受を担っている可能性が示唆された¹⁾。このような光照射下におけるフラーレンの挙動から着想を得て、本研究ではフラーレンを光触媒として利用することによる新規光ラジカル還元反応の開発を検討した。臭素化物を触媒量のフラーレン C₆₀ および還元剤存在下、白色 LED 照射下にて攪拌することで、還元体を高収率で得ることに成功した。また、本光ラジカル還元反応はフラーレン C₆₀ だけでなく、同じフラーレン類である C₇₀ や PCBM も光触媒として機能することが明らかとなった。発表では詳細を述べる。



1) (a) S. Sumino, F. Matsumoto, T. Iwai, T. Ito, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 8500. (b) S. Sumino, Y. Tanaka, M. Murata, F. Matsumoto, T. Iwai, T. Ito, *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae219.

可視光照射による S-S 結合のアルケンへの付加反応および酸触媒作用の解明

(阪大院工) 西本 能弘・○井野 涼介・安田 誠

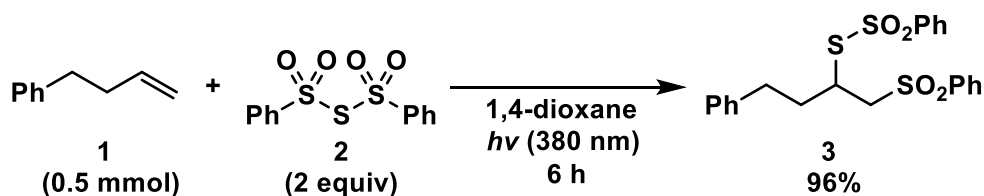
The Visible-light Mediated Addition of S-S Bond to Alkenes and Investigation of Effect of Acid Catalysts (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Yoshihiro Nishimoto, ○Ryosuke Ino, Makoto Yasuda

Organic sulfur compounds are important because they are widely used in pharmaceutical and other fields. Therefore, a lot of synthetic methods for organosulfur compounds have been reported. The addition of S-S bond to alkenes is a useful protocol for the synthesis of compounds with vicinal sulfur functional groups. However, most of the reactions require rare metal or highly toxic metal catalysts. In this study, we have disclosed that an S-S bond added to alkenes under photoirradiation (380 nm) without catalysts. Furthermore, it was revealed that Brønsted acid or Lewis acid catalyzed the addition reaction even under photoirradiation (456 nm), and the investigation of the effect of acid is ongoing.

Keywords : Photo reaction, Sulfur compound, Addition reaction, Brønsted acid, Lewis acid

有機硫黄化合物は、医薬品などに幅広く用いられる重要な化合物群である。S-S 結合のアルケンへの付加反応¹⁾は、隣接する二つの硫黄官能基を有する化合物を合成できる点で有用である。しかし、多くの S-S 結合のアルケンへの付加反応は、希少な金属や毒性の高い金属を必用とし、環境負荷の観点から課題が残されている。本研究では、可視光照射下においてビススルホニルスルフィドがアルケンへと付加することを見出した。また、ブレンステッド酸またはルイス酸の添加により、より長波長光の利用でも本反応が加速されることが判明し、その酸の効果について解明を行った。

380 nm の可視光照射下、4-フェニル-1-ブテン **1** とビススルホニルスルフィド **2** との反応が効率よく進行し、付加生成物 **3** が高収率で得られた。紫外可視吸収測定および蛍光・りん光発光測定より、**2** の基底一重項から励起三重項への直接遷移が反応の進行に関わっていることが判明した。また、456 nm の可視光照射下では本付加反応はほとんど進行しなかったが、ルイス酸またはブレンステッド酸を触媒量添加することで生成物 **3** が生成したことから、酸による加速効果が認められた。



1) Selected papers; (a) X. Ren, Q. Ke, Y. Zhou, J. Jiao, G. Li, S. Cao, X. Wang, Q. Gao, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202302199. (b) H. Li, C. Shan, C. Tung, Z. Xu, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2610. (c) X. Zhou, Z. Peng, P. Wang, Q. Liu, T. Jia, *Org. Lett.* **2021**, 23, 1054.