

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

📅 2025年3月29日(土) 9:00 ~ 11:40 🏢 [F]2302(第4学舎 2号館 [3階] 2302)

[[F]2302-4am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：佐藤 英祐、信田 尚毅

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2302-4am-01]

Br⁺/Br⁻触媒を用いるフェノールの電気酸化的脱芳香族化反応○松井 開¹、ウヤヌク ムハメット¹、石原 一彰¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2302-4am-02]

陽極酸化と光照射の協働作用によって促進されるアリール亜鉛反応剤と塩化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

○米倉 恭平¹、三宅 祐輝¹、白川 英二^{1,2} (1. 関西学院大生命環境、2. JST CREST)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2302-4am-03]

芳香族置換エナミドの電解ジカルボキシル化反応を利用したアスパラギン酸無水物の合成

○仙北 久典¹、中本 高太郎¹、松野 秀俊¹、高桑 茉由¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2302-4am-04]

触媒量の電気によって進行する1,2-不飽和アルデヒドの多官能基化

○上野 七穂¹、藤井 麻由¹、佐藤 英祐¹、菅 誠治¹ (1. 岡山大院自然)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2302-4am-05]

電気化学的過程を経るOne-Pot C-O/C-S結合形成によるチエノフラン合成

○岡村 佑香¹、光藤 耕一¹、菅 誠治¹ (1. 岡山大院自然)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2302-4am-06]

インドールアルカロイド骨格形成を指向した陽極酸化による環化反応の開発

○中濱 智弘¹、野村 結佳²、佐藤 英祐¹、菅 誠治¹ (1. 岡山大院自然、2. 岡山大工)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2302-4am-07]

トルエン類の電解酸化によるベンジルトリフラート種の発生と反応

○工藤 拓満¹、芦刈 洋祐¹、永木 愛一郎¹ (1. 北大院理)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2302-4am-08]

電解還元条件下Ni触媒によるC-グリコシド合成における立体選択性の制御

○遠藤 大史¹、佐々木 紀彦¹、野上 敏材¹ (1. 鳥取大学)

◆ 英語

10:20 ~ 10:30

[[F]2302-4am-09]

効率的な反応条件探索のためのデータサイエンス駆動による電解酸化反応の予測

○YANG LIUYIYI¹、大野 雄史¹、佐藤 宏亮¹、稲木 信介¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2302-4am-10]

送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発

○桐野 凌汰¹、岩井 優¹、鈴木 倫太郎¹、Elena Villani¹、佐藤 宏亮¹、長谷川 丈二²、稲木 信介¹ (1. 東京科学大学、2. 名古屋大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2302-4am-11]

電解酸化を利用した弱配位性条件下における電解発生ルイス酸の生成とその応用

秋葉 郁実¹、信田 尚毅¹、○跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2302-4am-12]

配位性官能基を有する2,5-ジアリールチオフェン類の電解酸化およびレドックス挙動

○鄭 樹基¹、信田 尚毅^{1,2}、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2302-4am-13]

プロトン交換膜(PEM)型リアクターを用いたバイオオイル系芳香族化合物の脱メトキシ化および核水素化

○若杉 彩花¹、原田 珠里¹、信田 尚毅^{1,2}、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2302-4am-14]

 π 拡張構造を有する窒素中心ラジカル電極メディエータを用いたHAT反応の開拓○日高 凜¹、平間 暁月¹、鄭 樹基¹、信田 尚毅^{1,2}、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2302-4am-15]

C(sp³)-H結合への電気化学的CO₂挿入反応の開発○前地 友翔¹、小林 利通¹、嵯峨 裕¹、神戸 徹也¹、近藤 美欧^{2,1}、正岡 重行¹ (1. 大阪大学、2. 東京科学大学)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2302-4am-16]

量子ドットを光酸化還元触媒とするアシルヒドラジンとアミンの光駆動アミド化反応

○伊藤 美海¹、七條 慶太^{1,3}、上松 太郎^{2,3}、藤塚 守^{1,3} (1. 阪大産研、2. 阪大院工、3. 阪大ICS-OTRI)

Br⁺/Br⁻触媒を用いるフェノールの電気酸化的脱芳香族化反応

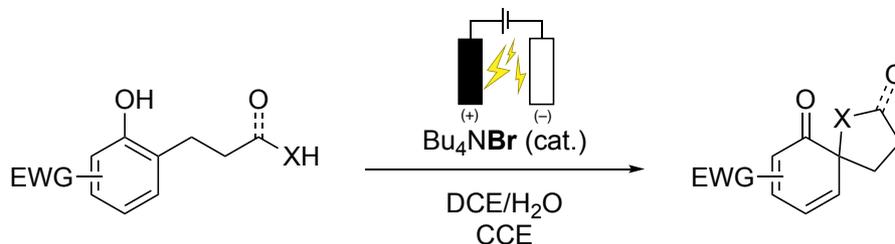
(名大院工) ○松井 開・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

Electrooxidative Dearomatization of Phenols Using Br⁺/Br⁻ Catalysis (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kai Matsui, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have developed an electrochemical approach for the oxidative dearomatization of electron-deficient phenols, using tetrabutylammonium bromide as a catalytic mediator under aqueous biphasic conditions. This method offers a safer alternative to stoichiometric chemical oxidants by eliminating their use while maintaining the efficiency of our previously reported hypobromite catalysis.¹ Compared to direct electrolysis methods,² this approach expands the substrate scope to include electron-deficient phenols, enabling oxidative dearomative spirocyclization reactions. Mechanistic studies using cyclic voltammetry suggest that bromide ions are oxidized at the anode to form bromine-based intermediates that are in equilibrium with hypobromite species, which ultimately mediate the oxidative dearomatization reaction.

Keywords: Anodic oxidation; Bromide; Electron-deficient phenols; Dearomatization; Oxidative coupling

当研究室では、既に次亜臭素酸塩触媒を用いたフェノール類の酸化的脱芳香族化反応を開発している。この手法は、従来の次亜ヨウ素酸塩触媒では適用が困難であった電子不足フェノールの酸化を可能にしたものの、依然としてオキソンなどの潜在的に爆発性を有する化学酸化剤を使用する点に課題が残されている。今回、我々はテトラブチルアンモニウム臭化物を触媒のメディエーターとして用い、電子不足フェノール類の電気酸化的脱芳香族化反応を開発した。本手法は、以前に報告した次亜臭素酸塩触媒¹の効率を維持しつつ、化学酸化剤の使用を回避するより安全な方法を提供する。また、直接電解法²と比較して、基質適用範囲を電子不足フェノール類にまで拡大することに成功した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた機構解析の結果、臭化物イオンの陽極酸化に由来する臭素種 (Br₂, Br₃⁻) が水存在下で生じる次亜臭素酸塩と平衡となり、次亜臭素酸塩が触媒活性種であることが示唆された。



- 1) Kato, T.; Sahara, N.; Akagawa, S.; Uyanik, M.; Ishihara, K.; *Org. Lett.* **2024**, *26*, 7255.
- 2) (a) Beigbaghlou, S. S.; Yafele, R. S.; Kalek, M. *Synthesis* **2023**, *55*, 4173. (b) Tomczyk, I.; Kalek, M.; *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303916.

陽極酸化と光照射の協働作用によって促進されるアリール亜鉛反応剤と塩化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

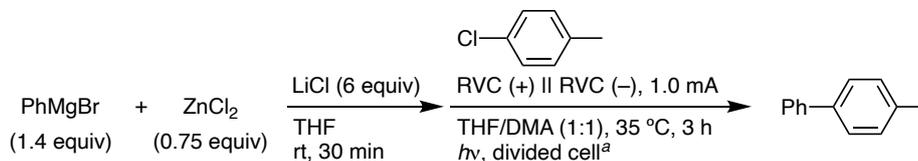
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○米倉 恭平¹・三宅 祐輝¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Chlorides Accelerated by Cooperation of Anodic Oxidation with Photoirradiation (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kyohei Yonekura,¹ Yuki Miyake,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already reported that the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides is accelerated by light, where aryl chlorides are not applicable. Here we report that aryl chlorides become applicable by supply of an electron catalyst by photoinduced electron transfer from an anion radical of the biaryl generated through anodic oxidation of an arylzinc reagent followed by the reaction with the arylzinc reagent.

Keywords: Anodic Oxidation; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoirradiation; Radical Mechanism

我々は、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応が光によって促進されることを報告している¹⁾。ここで光は、カップリング体のアニオンラジカルからハロゲン化アリールへの一電子移動を促進することで電子触媒サイクルを高速で回転させることが判っている。今回、アリール亜鉛反応剤の陽極酸化とそれに続くアリール亜鉛反応剤との反応で生じた、ビアリールのアニオンラジカルの光誘起電子移動によって電子触媒を供給することで、この反応を塩化アリールに適用することに成功したので報告する。

塩化リチウム (6 当量) 存在下フェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (0.75 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を *p*-クロロトルエンと 35 °C で 3 時間反応させてもカップリング体はほとんど得られず、365 nm の光照射下でもその収率は 10% に留まった (entries 1–2)。陽極室で RVC 電極から通電 (0.15 F/mol) することで反応が加速され、ここに光照射を組み合わせると反応が大幅に促進され収率は 95% にまで向上した (entries 3–4)。



entry	charge (F/mol)	$h\nu$ (nm)	conv. (%)	yield (%)
1	none	none	3	2
2	none	396	10	10
3	0.15	none	31	30
4	0.15	396	98	95

^a Cathodic chamber: ZnCl₂ (0.75 equiv) in THF/DMA (1:1).

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

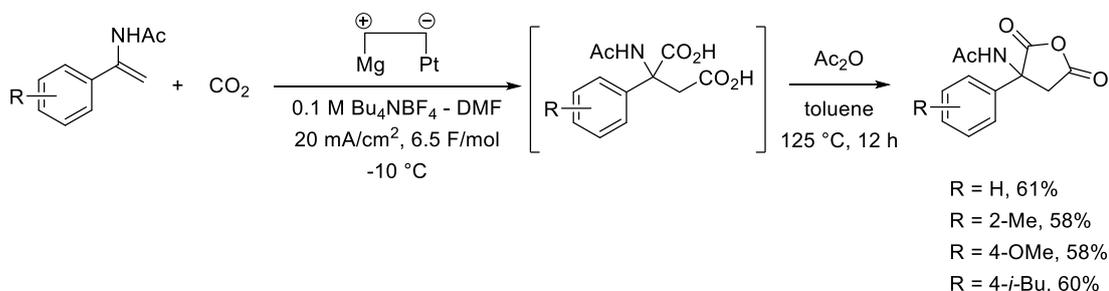
芳香族置換エナミドの電解ジカルボキシル化反応を利用したアスパラギン酸無水物の合成

(北大院工¹・北大工²・北大院総合化学³) ○仙北 久典¹・中本 高太郎²・松野 秀俊³・高桑 茉由³

Synthesis of Aspartic Anhydrides by the Use of Electrochemical Dicarboxylation of Aryl-substituted Enamides (¹Faculty of Engineering, Hokkaido University, ²School of Engineering, Hokkaido University, ³Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University) ○Hisanori Senboku,¹ Kotaro Nakamoto,² Hidetoshi Matsuno,³ Mayu Takakuwa³

We previously reported electrochemical dicarboxylation of α -(acetylamino)styrenes (aryl-enamides) yielding aspartic acid derivatives. However, due to their solubility in water, the produced aspartic acid derivatives could not be isolated and were only obtained as mixtures with DMF and Bu_4NBF_4 in the yields determined by $^1\text{H NMR}$. Recently, we succeeded in isolation of the product in electrochemical dicarboxylation of aryl-enamides, aspartic acid derivatives, as their anhydrides. Electrochemical dicarboxylation of aryl-enamides using a Pt anode and an Mg anode in DMF followed by the treatment of a crude mixture with acetic anhydride in toluene under reflux gave the corresponding aspartic anhydride after purification by silica gel column chromatography. This sequential two-step protocol with electrochemical dicarboxylation of aryl-enamides followed by acid anhydride formation provided 2-arylaspartic anhydrides having a functional group on the phenyl ring in moderate to good yields. *Keywords* : Aspartic Anhydrides; Electrochemical Dicarboxylation; Enamides; Amino Acids; Fixation of Carbon Dioxide

白金陰極とマグネシウム陽極を備えた一室型セルを用いて 0.1 M Bu_4NBF_4 を含む芳香族エナミド類の DMF 溶液 (0.1 M) を二酸化炭素存在下に定電流電解すると、エナミドのアルケン部位に二酸化炭素が二分子固定化されたアスパラギン酸誘導体が生成することは既に報告した。しかしながら、生成物は水溶性であるため支持電解質や DMF との混合物として得られ、 $^1\text{H NMR}$ による収率のみの報告であった。今回、混合物として得られた粗生成物を無水酢酸で処理することによりアスパラギン酸無水物として単離することに成功した。一部の例を下記に示す。エナミドからの 2 段階反応により 60% 程度の良好な収率でアスパラギン酸無水物を単離することに成功した。具体的な実験操作およびその他の基質を用いた結果等に関して報告する。



触媒量の電気によって進行する 1,2-不飽和アルデヒドの多官能基化

(岡山大院自然¹) ○上野 七穂¹・藤井 麻由¹・佐藤 英祐¹・菅 誠治¹

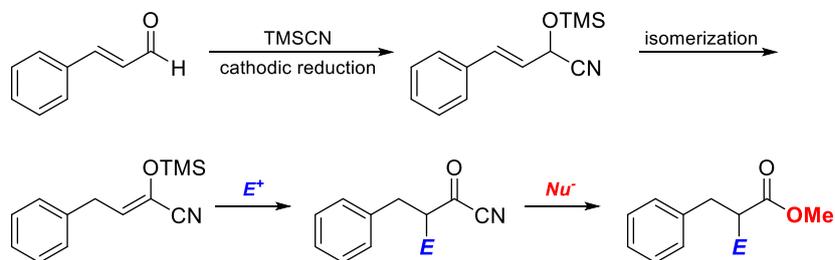
Multifunctionalization of 1,2-Unsaturated Aldehyde Promoted by Catalytic Cathodic Reduction (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) ○Nanaho Ueno¹, Mayu Fujii¹, Eisuke Sato¹, Seiji Suga¹

We have previously developed the electrochemical cyanosilylation of aldehydes promoted by catalytic cathodic reduction.¹ During the examination of the substrate scope, we could not confirm the reproducibility of cyanosilylation when 1,2-unsaturated aldehyde was used as a starting material. The isomerization of cyanohydrin trimethylsilyl ether, which gave silyl enol ether, seems to reduce reproducibility.² Taking advantage of it, we hypothesize that the silyl enol ether could be captured by electrophiles and nucleophiles to afford functionalized carboxylic acid derivatives. Herein, we will report that the sequential electrochemical cyanosilylation and isomerization proceeds by catalytic cathodic reduction, and the following reaction of electrophiles and nucleophiles with the silyl enol ether in one-pot. The transformation was also applied to the electrochemical flow system.

Keywords: electrochemical synthesis, 1,2-unsaturated aldehyde, trimethylsilyl cyanide, silyl enol ether, isomerization

我々は、ベンズアルデヒドと TMSCN の混合物に対し陰極還元を行うと、シアノシリル化反応が進行することを報告した¹。本反応における基質適用範囲の調査の中で 1,2-不飽和アルデヒドを出発物質に用いると、シアノシリル化反応の収率が低下するとともに、再現性が担保できなかった。この原因として、二重結合の異性化によるシリルエノールエーテルの生成が考えられた²。

我々は、1,2-不飽和アルデヒドの陰極還元により生成したシリルエノールエーテルに求電子剤や求核剤を作用させることで、連続的な官能基変換が可能であると考えた。実際にシナムアルデヒドと TMSCN の混合物に対して触媒量の電気量で陰極還元を行った後、求電子剤と求核剤を連続的に作用させたところ対応するカルボン酸誘導体が得られた。本年会では、この連続的な官能基変換の詳細に加えて、フロー合成についても紹介する。



- 1) Sato, E.; Fujii, M.; Tanaka, H.; Mitsudo, K.; Kondo, M.; Takizawa, S.; Sasai, H.; Washio, T.; Ishikawa, K.; Suga, S. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16035–16044.
- 2) Kawabata, H.; Hayashi, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5645–5647.

インドールアルカロイド骨格形成を指向した陽極酸化による環化反応の開発

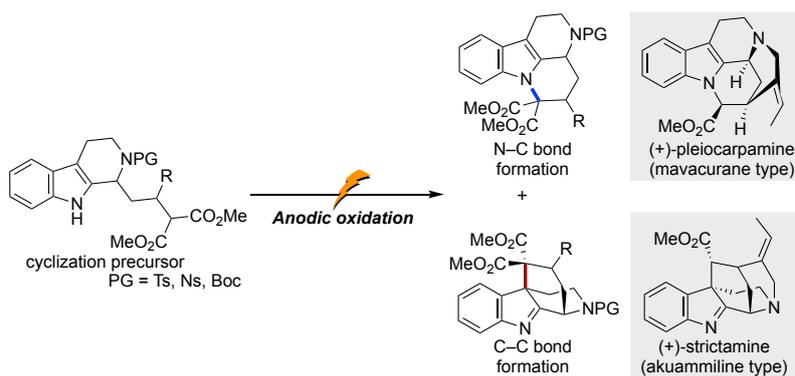
(岡山大院自然¹・岡山大工²) ○中濱 智弘¹・野村 結佳²・佐藤 英祐¹・菅 誠治¹
 Anodic cyclization toward monoterpene indole alkaloid skeleton (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University, ²School of Engineering, Okayama University) ○Tomohiro Nakahama,¹ Yuika Nomura,² Eisuke Sato,¹ Seiji Suga¹

Mavacurane and akuammiline alkaloids are subfamilies of monoterpene indole alkaloids which are attractive target of total synthesis due to their unique pentacyclic skeletons and potent bioactivities¹⁾. It has been hypothesized that the biosynthesis of these indole alkaloids proceeds by oxidative cyclization from a common intermediate²⁾. We have developed bioinspired cyclization reactions for these alkaloids that are facilitated by electrochemical methods. Mavacurane and akuammiline skeletons were selectively formed from a single precursor by changing the electrochemical reaction conditions.

Keywords : Organic Electrochemistry, Indole Alkaloid

モノテルペンインドールアルカロイドは多くのサブファミリーを有する化合物群である。なかでも五環式化合物であるmavacurane型インドールアルカロイドや籠型構造を持つakuammiline型インドールアルカロイドは複雑な構造や生物活性を有することから、多くの合成化学者から興味を持たれ、これまでに多様な合成法が報告されてきた。また、これらの化合物は共通中間体の酸化環化反応を経て生合成されると考えられており、この仮説に基づいた全合成研究も達成されている¹⁾。

有機電解合成法は電極と化合物間の電子の授受によって酸化・還元を引き起こし、望みの分子変換を達成する合成手法である³⁾。今回、我々は電解条件を変更することで、共通の環化前駆体から2種類のインドールアルカロイド骨格を作り分けることに成功したので報告する。



1) Pinar, M.; Hanaoka, M.; Hesse, M.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta.* **1971**, *54*, 15–43.

2) Kouklovsky, C.; Poupon, E.; Evanno, L.; Vincent, G. *Synlett* **2024**, *35*, 521–534.

3) Mitsudo, K.; Matsuo, R.; Yonezawa, T.; Inoue, H.; Mandai, H.; Suga, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803–7807.

トルエン類の電解酸化によるベンジルトリフラート種の発生と反応

(北大院理) ○工藤 拓満・芦刈 洋祐・永木 愛一郎

Generation and reactions of benzyl triflates by anodic oxidation of toluenes (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Takuma Kudo, Yosuke Ashikari, Aiichiro Nagaki

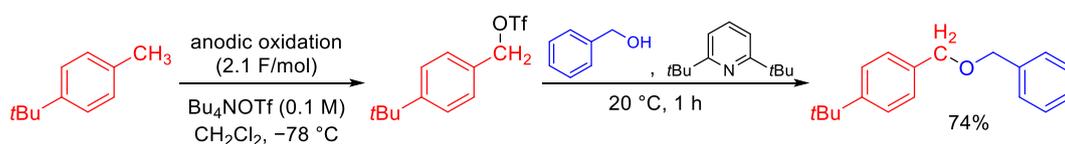
Benzyl C–H bond etherification is one of the most important reactions in organic synthesis. However, when etherification is carried out by oxidation reactions, over-oxidation occurs because there is no difference in the oxidation potentials of the resulting ether and the starting material. In this study, we focused on benzyl triflate species, which are oxidation-inactive, and worked on the conversion of toluenes to benzyl triflate species by anodic oxidation, and their etherification.

4-*tert*-Butyltoluene was anodically oxidized (2.1 F/mol) in CH₂Cl₂ at –78 °C with Bu₄NOTf as a supporting electrolyte. After electrolysis, benzyl alcohol and 2,6-di-*tert*-butylpyridine were added, and reacted at room temperature for 1 h to give the desired benzyl ether in good yield.

Keywords : Anodic oxidation; Benzyl triflate; Etherification

ベンジル位 C–H 結合のエーテル化は有機合成において重要な反応のひとつである。しかし化学酸化反応によってエーテル化を行うと、生じるエーテルの過剰酸化が起こってしまう。本研究では、カチオン性化学種であるベンジルトリフラート種に着目し、電解酸化によるトルエン類のベンジルトリフラート種への変換、およびそのエーテル化に取り組んだ。

4-*tert*-ブチルトルエンを、テトラブチルアンモニウムトリフラートを支持電解質としてジクロロメタン中、–78 °C で定電流電解した (2.1 F/mol)。通電後、ベンジルアルコールおよび 2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジンを加えて室温で 1 時間反応させたところ、良好な収率で目的物であるジベンジルエーテルが得られた。これは電解酸化によって発生したベンジルトリフラート種がカチオン中間体としてアルコール類と反応したためだと考えられる。実際、低温 NMR 測定を行ったところ、ベンジルトリフラート種の発生が確認された。本講演では、様々なトルエン類の電解酸化によるベンジルトリフラート種への変換および続くアルコール類との反応によるエーテル化を行ったのでその詳細について発表する。



電解還元条件下 Ni 触媒による C-グリコシド合成における立体選択性の制御

(鳥取大¹) ○遠藤 大史¹・佐々木 紀彦¹・野上 敏材¹

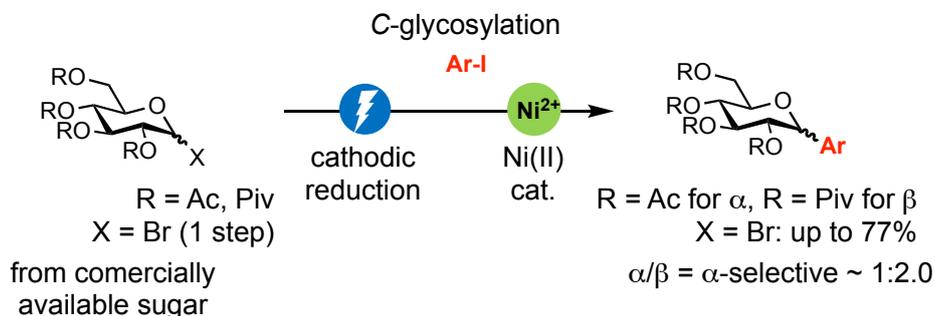
Stereochemical control in the nickel-catalyzed electrochemical reductive synthesis of C-glycosides

(¹Tottori University,) ○Hirofumi Endo,¹ Norihiko Sasaki,¹ Toshiki Nokami¹

C-glycosides are carbohydrate derivatives in which the glycosidic bond is replaced by a carbon atom instead of an oxygen. In particular, aryl C-glycosides are commonly found in medicines and natural products¹. Though the role of aryl C-glycosides is extensive, their synthesis requires lengthy process using organometal reagents or expensive photocatalysts². We envisioned that the electrochemical reactions, which have advantages in mild conditions and are inexpensive catalysts, can be used for C-glycosylation. We are developing nickel-catalyzed electrochemical reductive synthesis of C-glycosides. In this presentation, we report the influence of the protecting groups of carbohydrate hydroxyl groups on the stereochemistry of anomeric carbon.

Keywords : Synthetic organic electrochemistry, C-glycoside, Stereoselectivity, Nickel catalysis

C-グリコシドは、グリコシド結合の酸素原子が炭素原子へと置換された糖分子の総称であり、なかでもアノマー位に方向族化合物を有するアリアル C-グリコシドは医薬品や天然物によく見られる¹。アリアル C-グリコシドの用途は多岐にわたるものの、その合成には、長工程を必要とする有機金属試薬や高価な光触媒を必要としてきた²。我々は、温和かつ高価な触媒を必要としない点で優位性を持つ電解条件を C-グリコシル化へと展開できないかと着想した。そこで、我々は電解還元条件下においてニッケル触媒を用いた C-グリコシド合成を検討し、特に糖水酸基の保護基がアノマー位の立体選択性に与える影響について調べたので報告する。



1) T. Bililign, B. R. Griffith, J. S. Thorson, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 742.

2) T. Ghosh, T. Nokami, *Carbohydr. Res.* **2022**, 522, 108677.

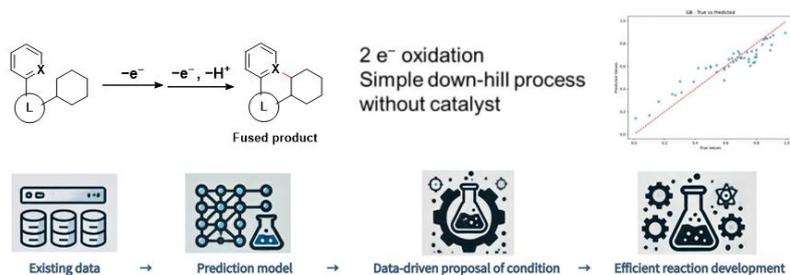
Data-Science-Driven Yield Prediction of Electrochemical Oxidation Reactions for Effective Condition Screening

(¹*Institute of Science Tokyo*) ○Liuyiyi Yang¹, Yushi Ohno¹, Kosuke Sato¹, Shinsuke Inagi¹

Keywords: Organic electrosynthesis, Electrochemical reaction, Machine learning, Density functional theory calculation, Descriptor calculation

Electrochemical synthesis is a powerful molecular transformation process that depends on multidimensional parameters such as current, potential, and electrolytes. However, efficient exploration and optimization of reaction conditions remain critical for practical applications. To address this challenge, we developed a comprehensive database of electrochemical oxidation reactions, which includes detailed reaction conditions, molecular descriptors, and DFT-calculated properties of reactants and mediators. This database serves as the foundation for training an ensemble decision-tree-based machine learning model to predict reaction yields. Through the use of descriptors derived from DFT calculations, we achieved a substantial improvement in prediction accuracy, with a mean absolute error (MAE) reduced to $\pm 10\%$. Among the tested models, the Extra Trees (ET) algorithm exhibited the best overall performance, demonstrating robust and reliable yield predictions with high consistency across datasets.

In addition to improving yield prediction, we constructed a virtual condition screening framework, which involved generating over 1000 reaction conditions by varying critical parameters such as solvent properties, reactant concentration, current density, reaction time, and electrode characteristics. This framework enabled the prediction model to identify optimal reaction conditions for unknown electrochemical oxidation reactions. The model's ability to propose high-yield conditions for experimental validation highlights its potential to accelerate the exploration of new electrochemical synthesis pathways and guide experimental efforts effectively.



送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発

(科学大物質理工¹・名古屋大²)○桐野 凌汰¹・岩井 優¹・鈴木 倫太郎¹・Elena Villani¹・佐藤 宏亮¹・長谷川 丈二²・稲木 信介¹

Development of an electricity-free electrochemiluminescence system driven by feeding solutions (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University*) ○Ryota Kirino,¹ Suguru Iwai,¹ Rintaro Suzuki,¹ Elena Villani,¹ Kosuke Sato,¹ George Hasegawa,² Shinsuke Inagi,¹

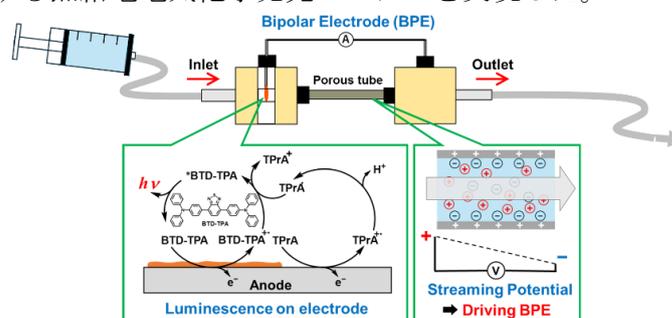
The bipolar electrode system, which utilizes the potential difference generated by flowing solution in a channel (streaming potential), has attracted significant attention as an environmentally friendly and straightforward reaction system. This system can minimize the use of supporting electrolyte and eliminate the need for an external power supply. In this study, we focused on coreactant type electrochemiluminescence (ECL) as an advanced application of the electricity-free flow electrolysis system driven by streaming potential.

The sufficient streaming potential for ECL was generated by the forced flow of solution through a porous channel. An organic luminophore with aggregation-induced emission property fixed on the electrode showed ECL detected by a photomultiplier tube. Through the investigation of porous materials, luminophores and coreactants, we successfully developed an electricity-free ECL system driven solely by feeding solutions.

Keywords : *Bipolar electrochemistry, Electrochemiluminescence, Aggregation induced emission, Flow electrochemistry, Streaming potential*

流路への溶液の送液によって生じる電位差（流動電位）によりバイポーラ電極を駆動することで実現する無給電バイポーラ電極系は、廃棄物となる支持電解質量を大幅に削減可能、電源装置が不要という特徴から、環境調和型かつ簡便な反応系として注目を集めている。本研究では、低バックグラウンドシグナル・高感度など多くの特徴を有する共反応物型電気化学発光（ECL）分析に該電解系を応用した。

多孔質材を充填した流路に、H₂O または MeCN/H₂O 混合溶媒を加圧条件下送液することで、流路上流と下流間に設置した電極間に ECL 進行に十分な流動電位を発生させた。発光体には凝集誘起発光特性をもつベンゾチアジアゾール-トリフェニルアミン（BTD-TPA）を用い、光電子増倍管によって発光を検出した。また、多孔質材・発光体・共反応物種の検討により、流動電位発生・ECL 条件を最適化することで、送液により駆動する無給電電気化学発光システムを実現した。



電解酸化を利用した弱配位性条件下における電解発生ルイス酸の生成とその応用

(横国大院理工) 秋葉 郁実・信田 尚毅・○跡部 真人

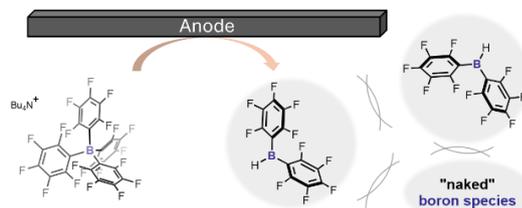
Formation and application of Electrogenerated Lewis acids by electrolytic oxidation under weakly coordinating conditions (*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University*) Ikumi Akiba, Naoki Shida, ○Mahito Atobe

In electrochemical reactions, the acid generated by anodic oxidation, electrogenerated acid (EGA), is known. The acidity of EGA is influenced by the composition of the electrolyte; for example, EGA generated under weakly coordinating conditions is highly acidic. Inspired by EGA chemistry, we hypothesized that the generation of Lewis acids by anodic oxidation, *i.e.*, electrogenerated Lewis acids (EGLA), could also be a viable concept. Therefore, we investigated the generation and utilization of EGLA in weakly coordinating electrolytes. We selected tetrakis(pentafluorophenyl)borate, $B(C_6F_5)_4^-$ as the precursor of EGLA. Whereas $B(C_6F_5)_4^-$ is known to be an extremely weakly coordinating anion, previous studies have not identified the utility as EGLA. In this study, we found that anodic oxidation of $B(C_6F_5)_4^-$ generates EGLA and uses it for various molecular transformations.

Keywords : Weakly Coordinating Anion; Lewis Acid; Electrosynthesis; Catalysis

電解反応において、陽極周辺ではプロトン発生による電解発生酸(EGA)の存在が知られている。EGAの酸性度は電解液の素性が強く影響しており、弱配位性条件下では強酸性となる。同様に陽極酸化によるルイス酸発生、電解発生ルイス酸 (EGLA) の概念も成り立つ。これまで陽極酸化により発生した化学種がルイス酸的に作用した報告例は存在するものの¹、EGLAの体系的な研究例はなく、今後開拓が望まれている。

このような背景から、本研究では弱配位性有機電解液におけるEGLAの発生と利用に関して調査を行った。EGLAの前駆体としては、極めて配位性の弱いアニオンである一方、電解酸化により分解され得ることが報告されている $B(C_6F_5)_4^-$ を選択した²。本研究では、 $B(C_6F_5)_4^-$ の電解酸化によりEGLAが生成することを明らかにし、これを脱フッ素化反応等多様な分子変換に利用した³。



1) K. T. Nam, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *45*, 19200-19208.

2) D. Didier, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4341-4348.

3) I. Akiba, *et al.* *Electrochim Acta.* **2024**, *508*, 145261.

配位性官能基を有する 2,5-ジアリールチオフェン類の電解酸化およびレドックス挙動

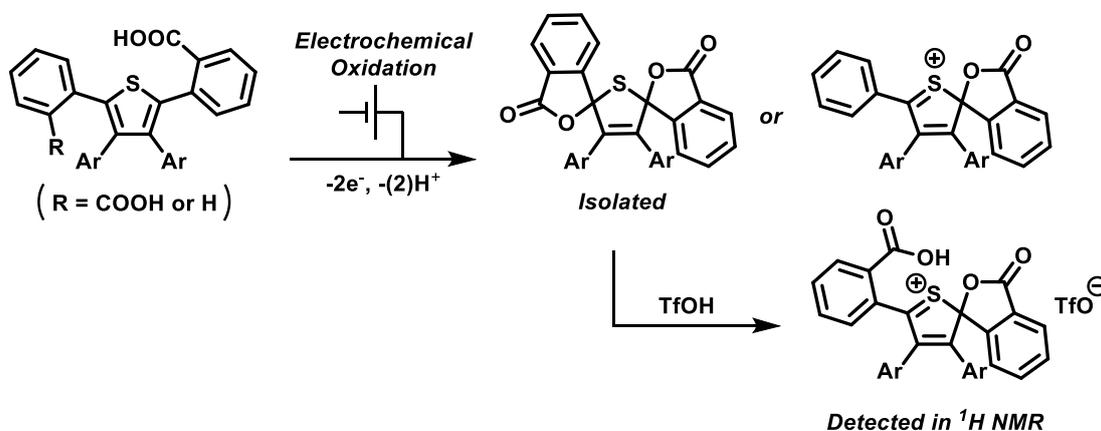
(横浜国立大¹・JST さきがけ²) ○鄭 樹基¹・信田尚毅^{1,2}・跡部真人¹

Electrooxidation and redox behavior of 2,5-diarylthiophenes bearing coordinating groups (¹Yokohama National University, ²JST PRESTO) ○Su-Gi Chong,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Ato¹

Thiophenes are known as an electron-enriched hetero-aromatic ring and widely used as substrates for electrosynthesis, such as electrochemical polythiophene synthesis. Recently, our laboratory found that two-electron oxidation of thiophenes is induced as the coordinating ability of anions of supporting electrolytes increase. Based on such background, we newly designed and synthesized thiophenes bearing coordinating groups. The cyclic voltammograms of them showed two-electron oxidation peaks and return peaks appeared about 1 V away from the oxidation peaks. Electrochemical oxidation of them gave not hypervalent sulfur(IV) species with bond formation between sulfur and oxygen atom at apical positions, but spiro compounds accompanying a dearomatization of thiophene ring. In addition, the spiro compound was treated with TfOH to detect the corresponding thiophenium salt quantitatively in ¹H NMR analysis.

Keywords : Electrosynthesis, Redox Chemistry

チオフェン類は電子豊富ヘテロ芳香環として知られ、ポリチオフェンの電解重合など、電解合成における基質としても広く用いられる。当研究室ではチオフェン類の電解酸化にて、支持塩由来アニオンの硫黄中心への配位性が増大するにつれて2電子酸化が誘起されることを見出だしている。以上の背景のもと、新たに分子内に配位基を有したチオフェン類を設計・合成した。CV測定では一波2電子の酸化波に対し、戻りの還元波が約1Vほど離れた電位に観測された。実際の電解酸化では、アピカル位で硫黄中心と酸素原子が結合した超原子価硫黄(IV)ではなく、チオフェン環の脱芳香族化を伴ったスピロ体が得られている。さらに、スピロ体に対してTfOHを作用させると、対応するチオフェニウム塩の定量的な発生がNMRで確認された。



プロトン交換膜(PEM)型リアクターを用いたバイオオイル系芳香族化合物の脱メトキシ化および核水素化

(横国大理工¹・JST さきがけ²) ○若杉 彩花¹・原田 珠里¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹

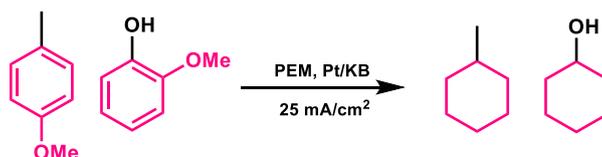
Demethoxylation and nuclear hydrogenation of bio-oil-based aromatic compounds using a Proton-Exchange Membrane (PEM) reactor (¹*Department of chemistry and life science, Yokohama National University*, ²*JST PRESTO*) ○Ayaka Wakasugi,¹ Juri Harada,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Ato¹

Lignin-derived bio-oil, considered a promising chemical feedstock, is recognized as an important clean resource for producing high-value-added chemicals. The reduction of lignin-derived bio-oil using electrochemical methods has been typically performed in batch-type cells, which often required the addition of acids or supporting electrolytes. However, from environmental and economic perspectives, the use of in-solution electrolytes is undesirable. In this study, we envisioned the electrochemical hydrogenation of lignin-derived bio-oil without supporting electrolytes in solution using a proton exchange membrane (PEM) reactor. Using 4-methoxytoluene as a model compound, we conducted parameter investigations by flowing it to the cathode chamber of the PEM reactor. By employing a carbon-supported platinum as the cathode catalyst, we successfully obtained methylcyclohexane with high selectivity. Furthermore, the study demonstrated desired reactions for other bio-oil-derived aromatic compounds.

Keywords : *Electrocatalysis; Electrochemical hydrogenation; PEM reactor; Metal-supported catalyst; Lignin*

化学原料として有望視されているリグニン由来バイオオイルは、高付加価値化学物質を生産するための重要なクリーン資源と考えられている。電気化学的手法を用いたリグニン由来バイオオイルの還元は一般的にバッチ式セルで行われており、多くの場合、酸や支持電解質の添加を必要とする。¹⁾しかし、環境調和や経済性の観点からこれらの添加は望ましくない。本研究では、プロトン交換膜(PEM)型リアクターを用いて、溶液中に支持塩を添加することなく、リグニン由来バイオオイルを電気化学的に水素化することを想定した。

モデル化合物として、4-メトキシトルエンを用いて、PEM型リアクターのカソード側に流通させ、様々なパラメータ検討を行った。炭素担持白金触媒を電極触媒に用いることで、選択性良くメチルシクロヘキサンを得ることに成功した。また、他のバイオオイル系芳香族化合物についても良好に反応が進行することを明らかにした。



1) Yanuar Philip Wijaya, *et al.*, *Journal of Applied Electrochemistry*. **2021**, *51*, 51-63.

π 拡張構造を有する窒素中心ラジカル電極メディエータを用いた HAT 反応の開拓

(横国大理工¹・JST さきがけ²) ○日高 凜¹・平間 暁月¹・鄭 樹基¹・信田 尚毅^{1,2}・跡部 真人¹

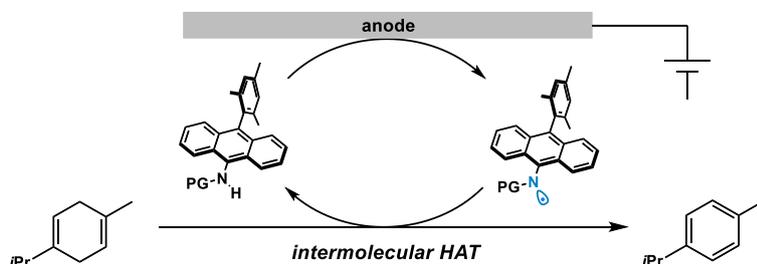
Electrochemical hydrogen atom transfer (HAT) reactions using π-extended nitrogen-centered radical mediator (¹*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,* ²*JST PRESTO*) Rin Hidaka,¹ Atsuki Hiramata,¹ Su-Gi Chong,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Atobe¹

Nitrogen-centered radicals (NCRs) can cleave C-H bonds via hydrogen atom transfer (HAT), enabling direct C-H functionalization. Electrochemical oxidation of NCRs allows oxidative functionalization of inert C-H bonds under mild conditions. However, reported electrochemical HAT reactions using NCRs require stoichiometric catalysts, likely due to NCRs instability. This study stabilizes NCRs with π-extension structures and develops a new electrochemical HAT system using them as mediators. Various derivatives of 9-amino-10-arylanthracene were synthesized and used for the oxidation of γ-terpinene, affording *p*-cymene in moderate yield. Modifying the amine and aryl groups allowed fine-tuning of mediator properties.

Keywords : Hydrogen Atom Transfer, Nitrogen-centered radicals, mediator, anthracene

窒素中心ラジカル(NCR)は、水素原子移動(HAT)反応により C-H 結合を均等開裂する性質を持ち、有用な官能基への直接変換を可能とする。また、NCR の発生を電解酸化で行えば、温和な反応条件で不活性な C-H 結合の酸化的官能基化が可能となる。しかし、既存の NCR を利用する電気化学的 HAT の報告例の多くは化学量論量以上の触媒を用いている。このことは、NCR の不安定性に起因していると考えられる。そこで、本研究ではπ拡張構造によって NCR を安定化し、これをメディエータとして用いる新たな電気化学的 HAT 反応系の開発に取り組んだ。

9-アミノ-10-アリールアントラセンを基本骨格とし、アミン上に各種保護基を導入したものを各種合成し、メディエータとして用いた。反応基質としてγ-テルピネンを使用することで、HAT 反応の生成物である *p*-シメンを中程度の収率で得ることに成功した。また電気化学測定により、アントラセン骨格の 9,10 位のアミンとアリール基を変更することでメディエータの特性が調整可能であることを見出した。発表においては触媒的 HAT 反応に加え、メディエータの特性についての詳細を報告する。



1) S. Zhang, M. Findlater, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 8731–8751.

C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応の開発

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○前地 友翔¹・小林 利通¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧²・正岡 重行¹

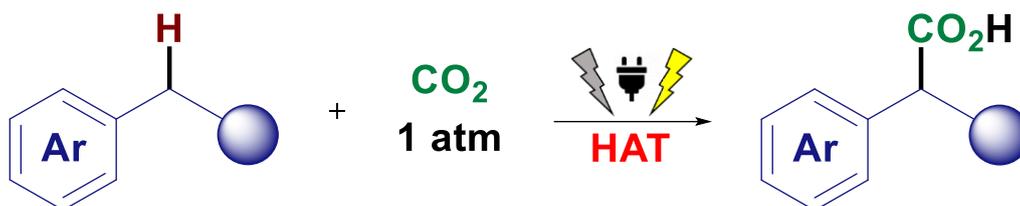
Electrochemical insertion of CO₂ into C(sp³)-H Bonds (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Yuto Maeji,¹ Toshimichi Kobayashi,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,² Shigeyuki Masaoka¹

CO₂ is an attractive C1 resource as it is abundant, inexpensive and non-toxic. Particularly, CO₂ insertion reactions into organic molecules are promising techniques that can provide various carboxylic acids in a single step. However, there have been only a few examples of direct CO₂ insertion into inert C(sp³)-H bonds, due to the high energy barrier to cleave C(sp³)-H bonds. Here, we achieve the first electrochemical CO₂ insertion into inert C(sp³)-H bonds. Our electrochemical system combined with Hydrogen Atom Transfer (HAT) reagents allows CO₂ insertion reaction under mild conditions (i.e., at room temperature, under 1 atm of CO₂).

Keywords : CO₂ insertion; Inert C-H bonds; HAT(Hydrogen Atom Transfer); Electrochemical synthesis

豊富に存在し、安全・安価で入手可能な CO₂ ガスは、石油などの化石資源に代わりうる C1 炭素源として非常に魅力的である。その C1 炭素源としての利活用の中でも、特に C-C 結合形成反応による有機分子への CO₂ 挿入反応は、多種多様なカルボン酸誘導体を 1 段階で直接合成可能であり、環境負荷の高い CO₂ の削減や合成経路の短縮といった観点からも非常に魅力的な反応である。活性化された C-X 結合 (X=ハロゲン等)、C(sp²)-H 結合および C(sp³)-H 結合への CO₂ 挿入反応は多くの報告例¹が存在するが、不活性 C(sp³)-H 結合(ベンジル位、アリル位等)への CO₂ 挿入反応は最難関の化学変換であり、報告例は数例²に留まっている。

本研究では酸化還元過程がより容易に制御でき、かつ環境調和性の高い電気化学的手法に着目し³、有機分子 Hydrogen Atom Transfer(HAT)試薬を活用した、世界初のベンジル位 C(sp³)-H 結合への電気化学的 CO₂ 挿入反応を達成した。当日は、反応開発検討、基質一般性について詳細を発表する予定である。



- 1) (a) B. König *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13426.
 (b) J. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 5257.
 (c) B. König *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3198.
- 2) (a) Y. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6094.
 (b) B. König *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 11393.
 (c) D.-G. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*, 28350.
 (d) T. F. Jamison *et al.*, *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, 453.
 (e) Y. Kondo *et al.*, *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 4825.
- 3) P. S. Baran *et al.*, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 13230.

量子ドットを光酸化還元触媒とするアシルヒドラジンとアミンの光駆動型アミド化反応

(阪大産研¹・阪大院工²・阪大 ICS-OTRI³) ○伊藤 美海¹・七條 慶太^{1,3}・上松 太郎^{2,3}・藤塚 守^{1,3}Light-Driven Amidation of Acyl Hydrazines with Amines Promoted by Quantum Dots (¹SANKEN, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University, ³ICS-OTRI, Osaka University) ○Miu Ito,¹ Keita Shichijo,^{1,3} Taro Uematsu,^{2,3} Mamoru Fujitsuka^{1,3}

Oxidative C–N bond formations, converting acyl hydrazines into valuable amides, have gained significant attention in the field of synthetic organic chemistry. However, conventional methods require harsh conditions^{1,2}. Herein, we report a visible light-driven amidation of acyl hydrazines with amines catalyzed by CdSe quantum dots (QDs) without using excessive chemical oxidants (**Fig. 1**). The visible light-driven amide synthesis was performed using benzoyl hydrazine, piperidine and CdSe QDs ($d_{\text{ave}} = 3.74 \text{ nm}$) at room temperature in ambient pressure under blue LED irradiation for 24 hr. The *N*-benzoylpiperidine was formed in 74% yield with turnover number (TON) of 828. When the larger sized QDs were used as photocatalyst, the yield of *N*-benzoylpiperidine decreased, indicating that the smaller QDs exhibit superior catalytic activity. Control experiments confirmed crucial roles of both the light irradiation and QDs. These findings highlight the potential of QDs as visible light-driven photocatalysts for developing environmentally-friendly amides synthesis from acyl hydrazines.

Keywords : Quantum Dots; Acyl Hydrazines; Amides; Photo-redox

近年、アシルヒドラジンから有用なアミドへの変換を可能とする酸化的 C–N 結合形成反応が熱心に研究されているが、さらなる環境調和性の向上が望まれている^{1,2}。本研究では、過剰な化学酸化剤を用いることなく、持続可能な光エネルギーを利用してアシルヒドラジンをアミドへと変換する可視光駆動型反応の開発を行った。具体的には、可視光応答性を有する CdSe 量子ドット (QDs) を触媒とし、アシルヒドラジンとアミンからアミドを効率的に合成する方法を確立した。ベンゾイルヒドラジンとピペリジン、CdSe QDs ($d_{\text{ave}} = 3.74 \text{ nm}$) を含む溶液に、室温・常圧で青色 LED を 24 時間照射して反応を行った。その結果、目的の *N*-ベンゾイルピペリジンが収率 74%、触媒回転数 (TON) 828 で得られた。また、サイズが大きい QDs を利用すると、目的物の収率が減少した。これは、粒子径が小さい QDs ほど触媒能が高い優れた触媒であることを指示している。光照射や QDs を省くと反応はほとんど進行せず、光触媒作用の有用性が示された。本成果は、光をエネルギー源とするグリーンかつ持続可能なプロセスであり、環境調和型アミド合成手法の新たな可能性を示すものである。

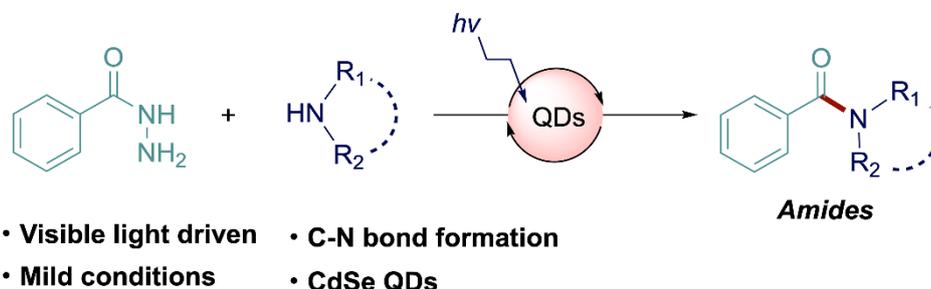


Figure 1. CdSe QDs を触媒とするアシルヒドラジンとアミンの可視光駆動型アミド化

1) S. Wang, G. Zhang, A. Shoberu, J. Zou *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9067–9075.

2) T. Alam, A. Rakshit, H. N. Dhara, A. Palai, B. K. Patel *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6619–6624.