

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

📅 Thu. Mar 19, 2026 9:00 AM - 11:40 AM JST | Thu. Mar 19, 2026 12:00 AM - 2:40 AM UTC | 🏢 E1133 (1133, Bldg. 11 [3F])

[E1133-3am] Oral A

Chair: Yosuke Ashikari, Kyohei Yonekura

◆ Japanese

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

[E1133-3am-01] Introduction of Densely Trifluoromethylated Alkyl Groups to Indoles by Photocatalysis

○Hina Taguchi¹, Kaori Hirota¹, Naohiro Tataru¹, Takashi Koike¹ (1. Nippon Institute of Technology)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-02] Generation and reactions of cyclic thionium ions by indirect cation pool method

○Moe Adachi¹, Yosuke Ashikari¹, Aiichiro Nagaki¹ (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-03] Photoreaction Using a Boron-Doped Diamond Electrode

○Yuga Fujita¹, Yutaka Hitomi¹ (1. Doshisha Univ.)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-04] Integration of electrochemical oxidation with flowmicroreactor enabling the generation and reactions of ribosyl cations

○Takuma Kudo¹, Yosuke Ashikari¹, Moe Adachi¹, Masahiro Takumi¹, Aiichiro Nagaki¹ (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-05] One-Pot Electrooxidative Allylation of a Carbamate in the Presence of Solid-Supported Acids

○Haruka Homma¹, Natsumi Honjo¹, Akihiro Takabayashi¹, Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech.)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-06] One-Pot Electrooxidative Allylation of Carbamates in the Presence of H₂O and HBF₄

○Natsumi Honjo¹, Haruka Homma¹, Aika Mochizuki¹, Kaori Miyakoshi¹, Misaki Aketo¹, Kohei Funatsu¹, Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech.)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-07] Synthesis and Electrochemical Evaluation of Novel Quaternary Ammonium Fluoride-HFIP Complexes

○Misaki Aketo¹, Haruka Homma¹, Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech.)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-08] Electrochemical Measurements of Bipyridine Derivatives in the Presence of CO₂○Mayuko Hiroi¹, Kaori Miyakoshi¹, Haruka Homma¹, Toshiki Tajima¹ (1. Shibaura Inst. of Tech.)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[E1133-3am-09] Development of photochemical thioesterification of aldehydes via C–H bromination

○Yusuke Kanesaka¹, Kenta Tanaka², Hiroyoshi Takamura³, Isao Kadota³ (1. School of Science, Okayama University, 2. Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University, 3. Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-10] Electrochemical Carboxylation of C(sp³)-H bonds with CO₂ Using Reductively Generated Hydrogen Atom Transfer Species○Yuto Maeji¹, Toshimichi Kobayashi¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Mio Kondo³, Shigeyuki Masaoka¹ (1. The University of Osaka, 2. University of Tsukuba, 3. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-11] Preparation of a Porphyrin-Conjugated HaloTag Protein and Evaluation of Its Electronic Properties

○Ayane Sugimoto¹, Reiya Yabuki¹, Dazhou Cheng¹, Naoto Matsumoto¹, Takuya Terai¹, Koki Nishimura¹, Robert Earl Campbell^{1,3}, Nobuhiro Yanai^{1,2} (1. Grad. Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo, 2. CREST, JST, 3. CERVO, Brain Research Center)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-12] Evaluation of electrochemical properties and mixed-valence states of triarylamine dimers with a benzothiadiazole bridge

○Tomoki Ooishi¹, Keishiro Tahara¹ (1. The Univ. of Kagawa)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-13] Synthesis of Allylic Amines from an Amine, an Aldehyde and a Sulfonylalkene by Cathodic Reduction

○Hiroaki Kanda¹, Naoto Nakahara¹, Yurina Koedra¹, Kyohei Yonekura¹, Eiji Shirakawa¹ (1. School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-14] Development of Thia-azabenzindanium Photoredox Catalysts

○Takuma Imuta¹, Shintaro Okumura¹, Naoki Ishida¹ (1. Kyoto university)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-15] Electrochemical C(sp³)-H Functionalization Using Methyl Radicals and Pentanuclear Metal Complexes

○Reiji Tada¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Shigeyuki Masaoka¹ (1. The University of Osaka, 2. University of Tsukuba)

◆ Japanese

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

[E1133-3am-16] Organohalogenochromism of A-D-A Type Pyridinium Dyes

○Hiroto Nagai¹, Kumpei Kozuka¹, Keiichi Imato¹, Kenji Komaguchi¹, Yousuke Ooyama¹ (1. Hiroshima University)

光触媒作用を基盤としたインドール類への高密度トリフルオロメチル基導入反応

(日本工業大学) ○田口 陽風・弘田 香織・多々良 尚弘・小池 隆司

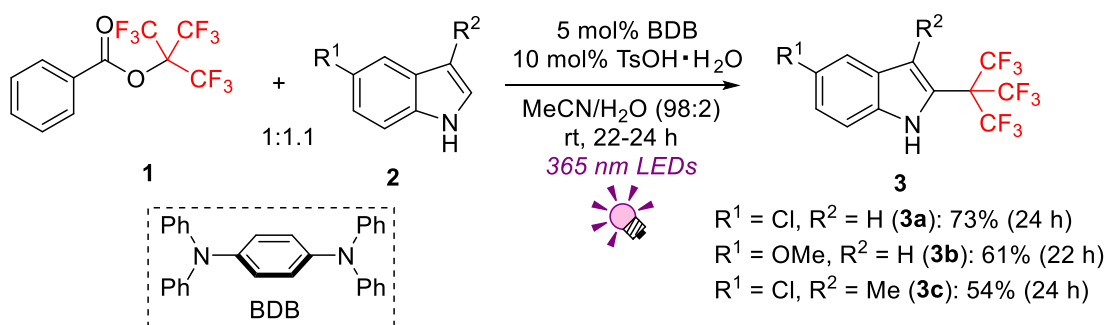
Introduction of Densely Trifluoromethylated Alkyl Groups to Indoles by Photocatalysis
(*Nippon Institute of Technology*) ○Hina Taguchi, Kaori Hirota, Naohiro Tatara, Takashi Koike

Densely trifluoromethylated alkyl substituents such as nonafluoro-*tert*-butyl group are unique structural motifs in terms of electronic and steric properties. In the present work, simple generation of densely trifluoromethylated alkyl radicals from the readily available corresponding fluorinated alkyl benzoates by a combination of organic photocatalysis and acid catalysis has been developed. The scope of reactions with indoles will be discussed.

Keywords : Photoredox Catalysis; Radical Reactions; Organofluorine Compounds

ノナフルオロ-*tert*-ブチル (C(CF₃)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。当研究室では、入手容易な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、高密度トリフルオロメチルアルキルラジカル種の簡便な発生が可能であることを見出した²⁾。本発表では、インドール類への高密度トリフルオロメチルアルキル基直截導入反応に関して議論する。

有機分子光触媒 BDB (5 mol%)、酸触媒 TsOH・H₂O (10 mol%)、ノナフルオロ-*tert*-ブチルベンゾエート (**1**)、インドール (**2**) のアセトニトリルと水 (98:2) の反応溶液に 365 nm の光照射を行った。その結果、C(CF₃)₃ 基がインドール骨格 2 位に選択的に導入された化合物 **3** が良好な収率 (単離収率 54–73%) で得られた。本発表ではおもにインドール骨格上の置換基が反応に及ぼす影響について発表し、反応機構についても議論する。



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

2) K. Hirota, S. Kiyatake, N. Tatara, T. Koike, *The 105th CSJ Annual Meeting 2025*, [F]2302-4pm-11.

インダイレクトカチオンプール法による環状チオニウムイオンの発生と反応

(北大院理) ○足立 萌衣・芦刈 洋祐・永木 愛一郎

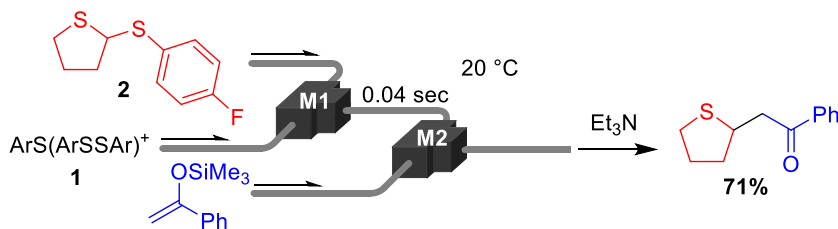
Generation and reactions of cyclic thionium ions by indirect cation pool method (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Moe Adachi, Yosuke Ashikari, Aiichiro Nagaki

Herein we report the generation and reaction of cyclic thionium ions via electrochemical oxidation to afford cyclic sulfur, which are ubiquitous in biological molecules. Initial attempt with a direct oxidation of dithioacetal **2** resulted in a low yield, suggesting that the thionium ions were unstable. Thus, we tried indirect cation pool method,² which allows a rapid generation of onium cations. The sulfur cation **1**, which were generated from a low-temperature electrolytic oxidation of ArSSAr (Ar = 4-F-C₆H₄), was reacted with **2** followed by a reaction with carbon-nucleophile formed the desired product in a moderate yield. Furthermore, we found that the indirect cation flow method,³ which utilizes a flow microreactor, increased the yield of the product.

Keywords : anodic oxidation; indirect cation pool method; cyclic thionium ion

環状スルフィドは生理活性物質によく見られる構造であるが、環状チオニウムイオンを用いて求核剤と反応させる場合は、ルイス酸を用いた求核剤共存下での平衡反応に限られる¹。本研究では、求核剤非共存条件における反応を達成するため、電解酸化による不可逆的な環状チオニウムイオンの発生と反応に取り組んだ。

当初、直接酸化を検討したがチオニウムイオンが不安定であることが示唆されたため、速やかなカチオン発生が可能なインダイレクトカチオンプール法²を適用した。すなわち ArSSAr (Ar=4-F-C₆H₄) の低温電解酸化により ArS(ArSSAr)⁺ (**1**) を発生させ、ジチオアセタール **2** に反応させると中程度の収率で目的物が得られた。さらにフローマイクロリアクター³を用いて本反応を行うことにより、71%と良好な収率で目的生成物を得ることができた。これはフローマイクロリアクターによる滞留時間制御により、生じたチオニウムイオンが分解する前に求核剤と反応させることができたためだと考えられる。



1) Smith, L. H. S.; Coote, S. C.; Sneddon, H. E.; Procter, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5832.

2) Suga, S.; Matsumoto, K.; Ueoka, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7710.

3) Saito, K.; Ueoka, K.; Matsumoto, K.; Suga, S.; Nokami, T.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5153.

ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いた光反応

(同志社大理工¹⁾) ○藤田 悠雅¹・人見 穰¹

Photoreaction using Boron-doped Diamond electrodes (¹*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Yuga Fujita,¹ Yutaka Hitomi¹

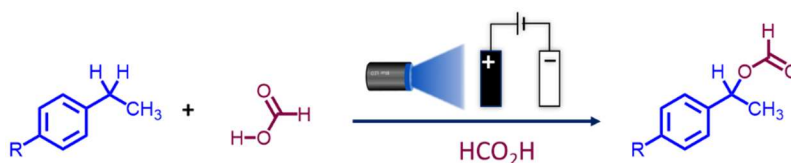
We investigated the electrooxidation of ethylbenzene to 1-phenylethyl formate in neat formic acid under supporting-electrolyte-free conditions. Electrolysis was conducted at constant current (20 mA; 2 F mol⁻¹) with a substrate concentration of 50 mM, employing periodic polarity reversal every 1 min. Three anode materials—graphite, glassy carbon, and Boron-doped Diamond (BDD)—were evaluated, and the BDD electrode afforded the highest Faradaic efficiency. Notably, irradiation at 370 nm enhanced the Faradaic efficiency. We also discuss the UV-assisted electrooxidation of a series of para-substituted ethylbenzene derivatives.

Keywords : *Boron-doped Diamond; Electrolytic Oxidation; Photoreaction; Benzylic C–H Acyloxylation*

近年、電解酸化を利用したベンジル位 C(sp³)–H 結合の直接官能基化が注目されており、特にカルボン酸を用いたアシロキシ化反応は、環境調和型の酸化法として報告例が増えている^{1,2)}。一方で、電極材料や光照射の影響を詳細に検討した報告は限られている。そこで本研究では、支持電解質を添加しないギ酸溶媒系におけるエチルベンゼンの電解酸化を対象とし、電極材料および紫外光照射の効果を系統的に検討した。

陽極にグラファイト電極、ガラス状カーボン電極、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極を用いて、支持電解質無添加のギ酸中で、基質濃度 50 mM、定電流 20 mA、通電量 2 F mol⁻¹の条件下、エチルベンゼンの電解酸化によるベンジル位酸化生成物である 1-phenylethyl formate の生成を評価した。

その結果、BDD 電極が最も高いファラデー効率を示すことが明らかとなった。さらに、370 nm の LED 光源 (Kessil 370 nm Gen 2) を用いて実験を行った結果、ファラデー効率が向上することを見出した。4 位に置換基を有する一連のエチルベンゼン誘導体についても光照射下で電解酸化を行ったので、その効果を議論する。



1) A. P. Atkins *et al. Org. Lett.* **2022**, 24, 5105. 2) A. Li *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202500275.

電解酸化とフローマイクロリアクターの集積によるリボース型オキソニウムカチオンの発生と反応

(北大院理) ○工藤 拓満・芦刈 洋祐・足立 萌衣・宅見 正浩・永木 愛一郎

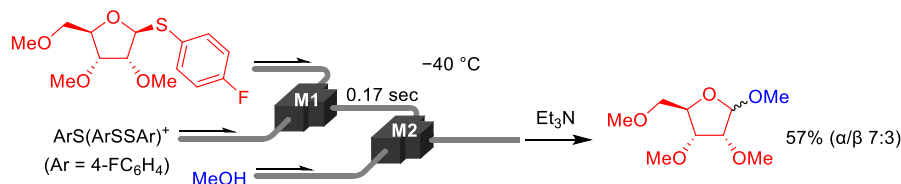
Integration of electrochemical oxidation with flowmicro reactor enabling the generation and reactions of ribosyl cations (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Takuma Kudo, Yosuke Ashikari, Moe Adachi, Masahiro Takumi, Aiichiro Nagaki

We herein report the generation and reactions of the oxonium cations from riboses by low temperature anodic oxidation (cation pool method) to achieve their reactions with various nucleophiles. Contrary to expectations, similar conditions to those used for glycosylation¹ yielded almost no pentose-derived products; only decomposition products were recovered. This is probably because pentose-cations are extremely unstable. Therefore, we employed a flow microreactor, which allows the utilization of highly reactive species. Using the indirect cation flow method,² $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ was reacted with thioglycosides in the flow microreactor at -40°C . After 0.17 seconds, this mixed solution was reacted with a nucleophile, yielding the desired product in 57% yield. We also report studies using flash electrolysis.³

Keywords : Ribosyl cation; Low-temperature anodic oxidation; Flowmicro synthesis

近年、遺伝子を標的とした医薬品として核酸類縁体が注目されており、特にリボース類の 1-位への官能基導入が研究されている。我々は、低温電解酸化（カチオンプール法）によりオキソニウムイオンを発生・蓄積することによりリボース類の 1-位へ種々の求核剤を結合可能であると考え研究を行った。

予想に反し、グリコシル化と同様の条件¹ではペントース由来の生成物はほとんど得られず分解物が回収されたのみであった。これはペントースカチオンが極めて不安定なためだと考えられる。そこで高反応性活性種の反応利用が可能なフローマイクロリアクターを活用した。実際、インダイレクトカチオンフロー法²により、すなわちフローマイクロリアクター中、 $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+$ を -40°C でチオグリコシドに作用させ、その 0.17 秒後に求核剤と反応させたところ、目的物が 57%の収率で得られた。また、フラッシュ電解法³の検討も行ったので、本講演ではその詳細についても述べる。



1. Suzuki, S.; Matsumoto, K.; Kawamura, K.; Suga, S.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3755.
2. Saito, K.; Ueoka, K.; Matsumoto, K.; Suga, S.; Nokami, T.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5153.
3. (a) Takumi, M.; Sakaue, H.; Nagaki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202116177. (b) Ashikari, Y.; Yao, Y.; Kudo, T.; Takumi, M.; Nagaki, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, e202500038.

固体酸存在下におけるカルバメートのワンポット電解酸化的アリル化

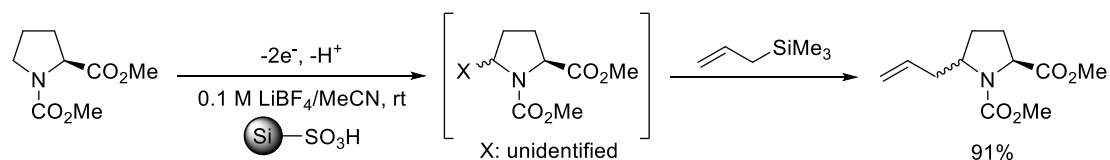
(芝浦工大院理工¹・芝浦工大工²) ○本間 晴香¹・本城 夏美¹・高林 明洋¹・田嶋 稔樹^{1,2}

One-Pot Electrooxidative Allylation of a Carbamate in the Presence of Solid-Supported Acids (¹*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*, ²*College of Engineering, Shibaura Institute of Technology*) ○Haruka Homma,¹ Natsumi Honjo,¹ Akihiro Takabayashi,¹ Toshiki Tajima^{1,2}

The anodic oxidation of amides and carbamates in methanol yields the corresponding *N,O*-acetals (Shono oxidation). This method is highly useful in organic synthesis because *N,O*-acetals undergo carbon-carbon bond formation in the presence of Lewis acids. On the other hand, we have successfully demonstrated the anodic oxidation of a carbamate in the presence of 3-propylsulfonic acid-functionalized silica gel (Si-SCX-2) and subsequent allylation without the use of Lewis acids. We found that the HBF₄ generated by the cation exchange reaction between the supporting electrolyte LiBF₄ and the Si-SCX-2 plays an important role in this reaction system.

Keywords : *Electrooxidative Allylation; N-Acyliminium Ion; Solid-Supported Acid; Cation Exchange*

メタノール中でアミドまたはカルバメートの電解酸化（庄野酸化）を行うことで、対応する *N,O*-アセタールが生成することが知られている。さらに、電解終了後に *N,O*-アセタールにルイス酸を作用させることで *N*-アシルイミニウムイオンが再生し、種々の炭素求核剤と反応することで窒素のα位の官能基化が達成される。これに対し、本研究では、固体酸存在下においてカルバメートの電解酸化を行い、電解終了後にアリルトリメチルシランを加えることで対応するアリル化生成物が高収率で得られることを見出した (Scheme 1)。¹⁾ また、本反応系において、支持塩である LiBF₄ と固体酸のカチオン交換反応によって生成した HBF₄ が非常に重要な役割を果たしていることを明らかにした。



Scheme 1

1) H. Homma, N. Honjo, A. Takabayashi, T. Tajima, *Electrochemistry* **2025**, 93, 067003.

H₂O および HBF₄ 存在下におけるカルバメート類のワンポット電解酸化的アリル化反応

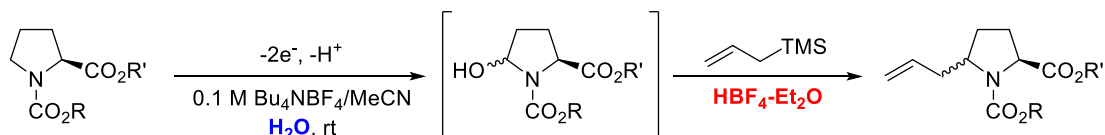
(芝浦工大院理工¹・芝浦工大工²) ○本城 夏美¹・本間 晴香¹・望月 愛華¹・宮越 郁織¹・明戸 美沙樹²・船津 航平¹・田嶋 稔樹^{1,2}

One-Pot Electrooxidative Allylation of Carbamates in the Presence of H₂O and HBF₄ (¹Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology, ²College of Engineering, Shibaura Institute of Technology) ○Natsumi Honjo,¹ Haruka Homma,¹ Aika Mochizuki,¹ Kaori Miyakoshi,¹ Misaki Aketo,² Kohei Funatsu,¹ Toshiki Tajima^{1,2}

The one-pot electrooxidative allylation of carbamates was successfully demonstrated in the presence of HBF₄ and H₂O. Anodic oxidation of carbamates produced the corresponding α -hydroxylated intermediates in the presence of H₂O. After the electrolysis, these intermediates reacted with allyltrimethylsilane in the presence of HBF₄ to produce the corresponding α -allylated products with high yields. This reaction has been found to be applicable to several carbamates, except those with an acid-labile Boc protecting group.

Keywords : *N*-Acyliminium Ion; Carbamate; Electrooxidative Allylation; One-Pot Electrosynthesis

アミドやカルバメートの電解酸化をメタノール中で行うことで対応する *N,O*-アセタールが生成し（庄野酸化）、これにルイス酸を作用させて再生した *N*-アシルイミニウムイオンを種々の炭素求核剤と反応させることで炭素-炭素結合形成反応が進行する。一方、我々は固体酸存在下でカルバメートの電解酸化を行い、電解終了後にアリルトリメチルシランを加えることで、対応するアリル化生成物が高収率で得られることを見出した。¹⁾ また、支持塩と固体酸のカチオン交換反応によって生成した HBF₄ が反応系で重要な役割を果たしていることが明らかになった。これに対し、本研究では、HBF₄ 存在下におけるカルバメートの電解酸化とそれに続くアリル化反応を検討した。その結果、カルバメートの電解酸化には H₂O が必要であり、後続のアリル化反応には HBF₄ が必要であることが明らかになった（Scheme 1）。²⁾ これらより、 α -ヒドロキシ化体が反応中間体であることが示唆された。この方法は、酸分解性 Boc 保護基を有するものを除き、種々のカルバメートに適用可能であることが明らかとなった。



Scheme 1.

1) H. Homma, N. Honjo, A. Takabayashi, T. Tajima, *Electrochemistry* **2025**, 93, 067003.

2) H. Homma, A. Mochizuki, K. Miyakoshi, N. Honjo, M. Aketo, K. Funatsu, T. Tajima, *Electrochemistry* **2026**, 94, 017001.

新規第四級アンモニウムフルオリド-HFIP 錯体の合成と電気化学的評価

(芝浦工大工¹・芝浦工大院理工²) ○明戸 美沙樹¹・本間 晴香²・田嶋 稔樹^{1,2}
 Synthesis and Electrochemical Evaluation of Novel Quaternary Ammonium Fluoride-HFIP Complexes (¹*College of Engineering, Shibaura Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*) ○ Misaki Aketo,¹ Haruka Homma,¹ Toshiki Tajima^{1,2}

We have successfully synthesized quaternary ammonium fluoride-HFIP complexes ($R_4NF(HFIP)_3$, $R = Me, Et, Pr, Bu$) using an ion exchange reaction between KF and quaternary ammonium bromide in HFIP. On the other hand, a variety of $R_4NF(HFIP)_3$ were synthesized and electrochemically evaluated in this study. Linear sweep voltammetry measurements of 0.1 M and 1.0 M $Bu_4NF(HFIP)_3/MeCN$ and neat $Bu_4NF(HFIP)_3$ revealed that they were electrochemically stable up to 2.5 V vs. $Ag|Ag^+$ on the oxidation side. In addition, the weight change of $Bu_4NF(HFIP)_3$ was measured under atmospheric conditions. As a result, it was revealed that $Bu_4NF(HFIP)_3$ has significantly lower hygroscopicity than KF.

Keywords : *Quaternary Ammonium; Fluoride; HFIP*

フッ化カリウム (KF) が 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に高濃度で溶解することを利用し、我々は HFIP 中での KF と第四級アンモニウムブロミドのイオン交換反応に基づき、高収率で第四級アンモニウムフルオリド-HFIP 錯体 ($R_4NF(HFIP)_3$, $R = Me, Et, Pr, Bu$) を合成することに成功した¹⁾。一方、本研究では種々の $R_4NF(HFIP)_3$ の合成とその電気化学的評価を目的とした。合成した $Bu_4NF(HFIP)_3$ の LSV 測定を行った結果、酸化側に 2.5 V vs. $Ag|Ag^+$ 付近まで電気化学的に安定であることが明らかになった。また、 $Bu_4NF(HFIP)_3$ の吸湿性を評価するために、大気圧下で保管し、重量変化を測定した。その結果、 $Bu_4NF(HFIP)_3$ は KF と比較して顕著に吸湿性が低いことが明らかになった。

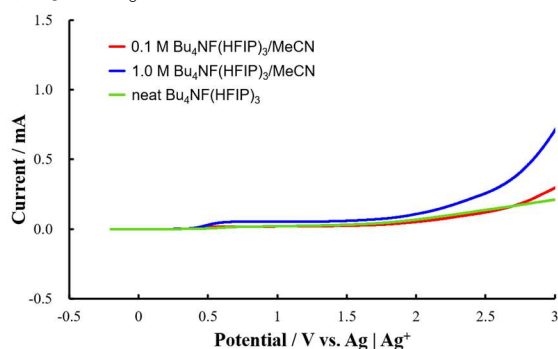


Figure 1. Linear sweep voltammograms of 0.1 M and 1.0 M $Bu_4NF(HFIP)_3/MeCN$ and neat $Bu_4NF(HFIP)_3$, recorded at a Pt disk electrode ($\phi = 1$ mm). The scan rate was 100 mV s^{-1} .

1) H. Homma, A. Mochizuki, M. Aketo, N. Takahashi, N. Kitajima, T. Tajima, *Chem. Commun.* **2025**, 61, 7600–7603.

CO₂ 存在下におけるビピリジン誘導体の電気化学測定

(芝浦工大工¹・芝浦工大院理工²) ○廣井 万結子¹・宮越 郁織²・本間 晴香²・田嶋 稔樹^{1,2}

Electrochemical Measurements of Bipyridine Derivatives in the Presence of CO₂ (¹*College of Engineering, Shibaura Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology*) ○Mayuko Hiroi,¹ Kaori Miyakoshi,² Haruka Homma,² Toshiki Tajima^{1,2}

Electrochemical CO₂ absorption and desorption have been reported by utilizing the reversible redox reactions of quinones and Lewis bases containing sp² nitrogen atom(s). Furthermore, extending the conjugated system or introducing electron-withdrawing groups can positively shift their redox potentials, enabling CO₂ absorption and desorption at lower energies. With these facts in mind, we focused on the bipyridine skeleton to verify electrochemical CO₂ absorption and desorption in this work. CV measurements of 4,4'-bipyridine (**1**) in the presence of CO₂ suggested CO₂ absorption and desorption (Figure 1(a)). In contrast, no CO₂ absorption or desorption was observed in the CV measurements of perfluoro-4,4'-bipyridine (**2**) (Figure 1(b)).

Keywords : Carbon dioxide; Absorption; Desorption

キノン類¹⁾や sp²窒素有するルイス塩基²⁾の可逆的な酸化還元反応を利用することで、電気化学的な CO₂ の吸収・脱離法が報告されている。また、共役系の伸長や電子求引基の導入により、それらの酸化還元電位をポジティブシフトさせることで、より低エネルギーで CO₂ の吸収と脱離を行うことができる²⁾。これに対し、本研究ではビピリジン骨格に着目し、電気化学的な CO₂ の吸収・脱離を検証した。CO₂ 存在下で 4,4'-ビピリジン(**1**)の CV 測定を行ったところ、CO₂ の吸収・脱離が示唆された (Figure 1(a))。一方、ペルフルオロ-4,4'-ビピリジン (**2**) の CV 測定では、CO₂ の吸収・脱離は全く観測されなかった (Figure 1(b))。

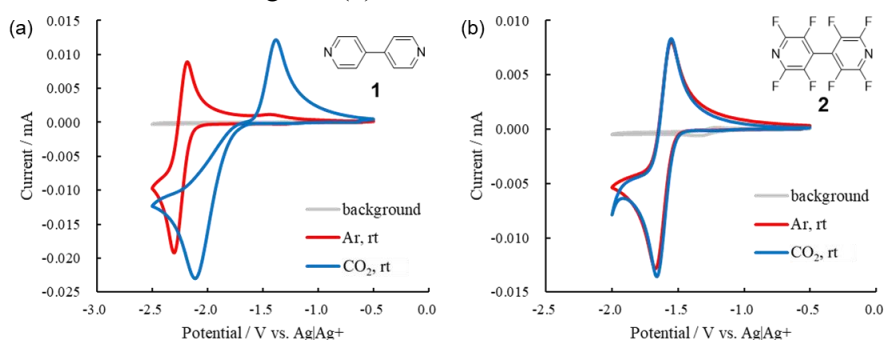


Figure 1. Cyclic voltammograms of 0.01 M (a) **1** and (b) **2** in 0.1 M Bu₄NPF₆/DMF in the absence and presence of CO₂.

【参考文献】

- 1) F. Simeon *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 1389–1399.
- 2) X. Li *et al.*, *Nat. Energy* **2022**, 7, 1065–1075.

C-H 臭素化を基盤とするアルデヒドを原料とした光チオエステル化反応

(岡山大理¹・岡山大基礎研²・岡山大院自然³) ○金坂勇亮¹・田中健太²・高村浩由³・門田功³

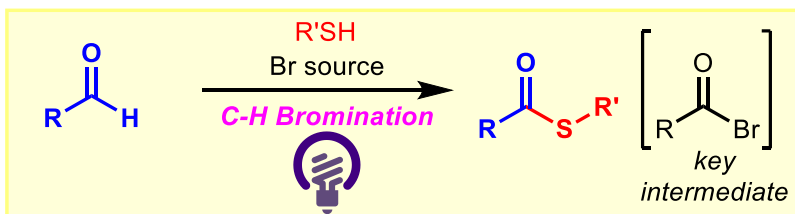
Development of photochemical thioesterification of aldehydes via C-H bromination

(¹*School of Science, Okayama University.* ²*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University.* ³*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University.*) ○Yusuke Kanesaka,¹ Kenta Tanaka,² Hiroyoshi Takamura,³ and Isao Kadota³

Thioesters are important structural units in various bioactive compounds. Conventional synthesis of thioesters typically involves the nucleophilic substitution reactions between carboxylic acid derivatives and thiols. In addition, while thioesterification of aldehydes has been reported to employ metal catalysts or oxidants, photochemical thioesterification remains less explored. In this background, we have developed a photochemical thioesterification of aldehydes with thiols via C-H bromination.

Keywords: Thioesterification; C-H bromination; Photochemical Reaction; Thioester

チオ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。アルデヒドを原料とする従来のチオエステル化反応は金属触媒や酸化剤を用いた反応が数多く報告されている一方で、光エネルギーを活用したチオエステル化反応は極めて限られている。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取り組んでおり、最近では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やマクロラクトン化反応の開発に成功している^{1,2)}。このような背景から、本研究ではC-H臭素化を基盤とするアルデヒドを原料とした光チオエステル化反応を目的として研究を行った。



- 1) (a) Miyamoto, A.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Chem. Commun.* **2025**, 61, 17364. (b) Mizutani, A.; Momo Kondo, M.; Itakura, S.; Takamura, H.; Hoshino, Y.; Nishikawa, M.; Kadota, I.; Kusamori, K.; Tanaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, 98, uoaf044.
- 2) (a) Ando, H.; Kodaki, S.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 22, 9032. (b) Kodaki, S.; Ando, H.; Takamura, H.; Kadota, I.; Tanaka, K. *Precis. Chem.* **2025**, doi/10.1021/prechem.5c00095.

電気化学的還元によって生成した水素原子移動活性種の開発と C(sp³)-H 結合の CO₂ カルボキシル化への展開

(阪大院工¹・筑波大数理物質²・東京科学大理³) ○前地 友翔¹・小林 利通¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也^{1,2}・近藤 美欧³・正岡 重行¹

Electrochemical Carboxylation of C(sp³)-H bonds with CO₂ Using Reductively Generated Hydrogen Atom Transfer Species (¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ²Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ³School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Yuto Maeji, ¹Toshimichi Kobayashi, ¹Yutaka Saga, ¹Tetsuya Kambe, ^{1,2}Mio Kondo, ³Shigeyuki Masaoka¹

Direct carboxylation of C(sp³)-H bonds with CO₂ is an attractive reaction since it can directly produce value-added carboxylic acids. Very recently, Qiu et al reported the first electrochemical carboxylation of C(sp³)-H bonds with CO₂. However, this system relies on the anodically-generated hydrogen atom transfer (HAT) species, thereby requiring inter-electrode diffusion of reactive intermediates. Here, we report an electrochemical strategy that enables carboxylation of C(sp³)-H bonds using HAT species reductively generated at the cathode. In contrast to anodic HAT systems, our system enables all the elementary steps to occur at the same cathode. Consequently, the reaction proceeds efficiently under mild conditions (room temperature, 1 atm CO₂) without any sacrificial redox reagents, affording carboxylation products in good yields (up to 69%). A set of mechanistic studies supports a plausible reaction pathway. This work offers a practical platform for electrochemical C(sp³)-H bond functionalization.

Keywords : Carboxylic acid; CO₂ carboxylation; C(sp³)-H bonds; Electrochemical synthesis; Hydrogen Atom Transfer (HAT)

C(sp³)-H 結合の CO₂ カルボキシル化は、汎用原料から価値の高いカルボン酸骨格を 1 段階で直接合成できる魅力的な反応である。最近、酸化的電気化学手法により本反応を達成した初の例¹が報告された。しかしながら本手法では、水素原子移動(HAT)過程とカルボキシル化が異なる電極上で進行し、反応中間体が陽極から陰極へ拡散する必要がある点に改善の余地を残している。本研究では還元的に HAT 種を生成し、同一電極上で反応が完結する、ベンジル位 C(sp³)-H 結合の電気化学的 CO₂ カルボキシル化を達成した²。加えて、各種機構解析実験 (CV 測定、CV シミュレーション、参照電極を用いた 3 極系反応等)を行うことにより、還元的 HAT 種生成を鍵とする想定反応機構を提唱した。当日は電気化学的還元による HAT 種生成検討、CO₂ を用いた C(sp³)-H 結合へのカルボキシル化反応検討、機構解析実験の詳細について発表する予定である。

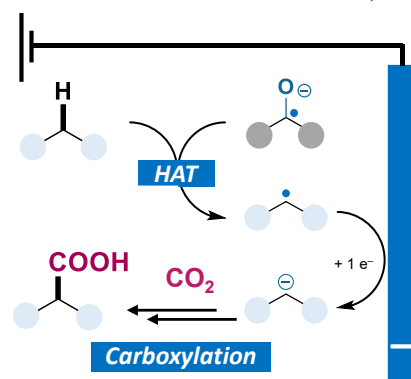


Fig. 1 HAT 活性種の電気化学還元的生成と CO₂ カルボキシル化

1) Y. Qiu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 13461–13470.

2) Y. Maeji, T. Kobayashi, Y. Saga, M. Hirahara, M. Kondo, T. Kambe, S. Masaoka, *submitted*.

ポルフィリン結合 HaloTag タンパク質の作製と電子特性評価

(東大院理¹・CERVO²・JST CREST³) ○杉本 采音¹・矢吹 怜也¹・程 大洲¹・松本 尚士¹・寺井 琢也¹・西村 亘生¹・Robert E. Campbell^{1,2}・楊井 伸浩^{1,3}

Preparation of a Porphyrin-Conjugated HaloTag Protein and Evaluation of its Electronic Properties (¹*Grad. Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo*, ²*CERVO, Brain Research Center*, ³*CREST, JST*) ○Ayane Sugimoto,¹ Reiya Yabuki,¹ Dazhou Cheng,¹ Naoto Matsumoto,¹ Takuya Terai,¹ Koki Nishimura,¹ Robert E. Campbell,^{1,2} Nobuhiro Yanai^{1,3}

Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR) enables highly sensitive detection of external environments by exploiting spin properties of quantum sensors. However, molecular quantum sensors often have short polarization lifetimes in solution due to molecular motion, which limits their applications. While combining dyes with proteins can suppress molecular motion, previous dye-binding proteins rely on native binding pockets. This restricts them to specific dyes that often exhibit low photostability. To overcome this limitation, we employed the HaloTag protein, which allows covalent attachment of chloroalkane-bearing molecules. We synthesized a ligand containing a photostable porphyrin derivative and prepared its HaloTag complex. Notably, an extension of the porphyrin triplet lifetime was observed in this complex, indicating the successful suppression of molecular motion.

Keywords : *Optically Detected Magnetic Resonance (ODMR), quantum sensor, triplet state*

光検出磁気共鳴 (ODMR) は、外的環境に敏感なスピン特性を発光により検出できることから高感度な量子計測手法として注目されている。しかしながら、分子量子センサーは生体内を含む溶液中では分子運動によりスピン偏極寿命が短くなるという課題がある。蛍光タンパク質を用いることで色素部位の運動性を抑制し、優れた生体適合性を持つ量子センサーが報告されている¹。一方、色素結合タンパク質は天然の結合ポケットに依存するため、利用可能な色素は光安定性の低いものに限定されている。そこで本研究では、従来より

も優れた安定性を有するタンパク質量子センサーを開発することを目的とし、そのプラットフォームとして様々な色素分子を共有結合可能である HaloTag タンパク質に着目した²。光安定性の高いポルフィリン誘導体を含むリガンドを合成し、更にそのリガンドと HaloTag との複合体を作製することに成功した (図)。得られた複合体の過渡吸収測定を行ったところ、ポルフィリンの光励起三重項の寿命が HaloTag と複合化することで長くなっており、ポルフィリンの運動性を抑制出来ていることが示唆された。当日はこの複合体のスピン特性について詳細に報告する予定である。



図. ポルフィリン-HaloTag 複合体の概念図

1) J. S. Feder, B. S. Soloway, S. Verma, *et al.*, *Nature* **2025**, 645, 73–79.

2) G. V. Los, L. P. Encell, M. G. McDougall, *et al.*, *ACS Chem. Biol.* **2008**, 3, 373–382.

ベンゾチアジアゾールで架橋したトリアリールアミン二量体の電気化学的性質と混合原子価状態の評価

(香川大創造工) ○大石 知輝・田原 圭志朗

Evaluation of electrochemical properties and mixed-valence states of triarylamine dimers with a benzothiadiazole bridge (*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University*) ○Tomoki Ooishi, Keishiro Tahara

Mixed-valence (MV) compounds refer to compounds possessing different redox centers within a single molecule exhibiting intervalence charge transfer (IVCT) between the redox centers. In this study, the MV states of triarylamine dimers with a benzothiadiazole π -bridging moiety were characterized in both the ground and excited states in detail. Charge-separated MV states, generated by photoexcitation of the dimers, exhibited IVCT absorptions in the femtosecond transient absorption spectra. The IVCT absorptions significantly red-shifted compared to those in the ground state, suggesting the decrease in reorganization energy in the excited state.

Keywords : *thiadiazole ring; triarylamine; mixed-valence; electronic coupling*

混合原子価(MV)化合物は、異なる酸化数のレドックス中心を持つ化合物であり、有機MV化合物ではトリアリールアミン(NAr_3)二量体が盛んに研究されてきた。我々は、二量体の片方の末端に電子アクセプター性のホウ素置換基を導入することで、光励起によって MV 状態を生成できることを見出している¹⁾。本研究では、 π 架橋部位にベンゾチアジアゾール(BTD)を導入した二量体 **1**, **2** を合成し(Figure 1a)、基底状態と励起状態で MV 状態を生成させ、 NAr_3 間の原子価間電荷移動(IVCT)特性を調査した。

マジックブルーによる **1**, **2** の化学酸化で生成させた 1^+ , 2^+ は、近赤外領域に IVCT 遷移吸収を示した。この IVCT 吸収は、 π 架橋部位を伸長させることで長波長シフトした(Figure 1b)。IVCT 吸収を解析したところ、BTD 架橋体 1^+ の電子カップリングは、参照のフェニレン架橋体に比べて減少したが、 2^+ の電子カップリングは、参照のフェニレン架橋体と同等であった。また、 NAr_3 部位から BTD 部位への分子内電荷移動で **1**, **2** を光励起させ、フェムト秒過渡吸収スペクトルを測定したところ、電荷分離状態における IVCT 吸収を観測した(Figure 1c)。この励起状態の IVCT 極大吸収波長を基底状態と比較すると、**1a**, **1b** とともに約 270 nm 長波長側にシフトしていた。電荷分離と MV 状態が共存する状態では、再配向エネルギーが小さくなることを見出した。

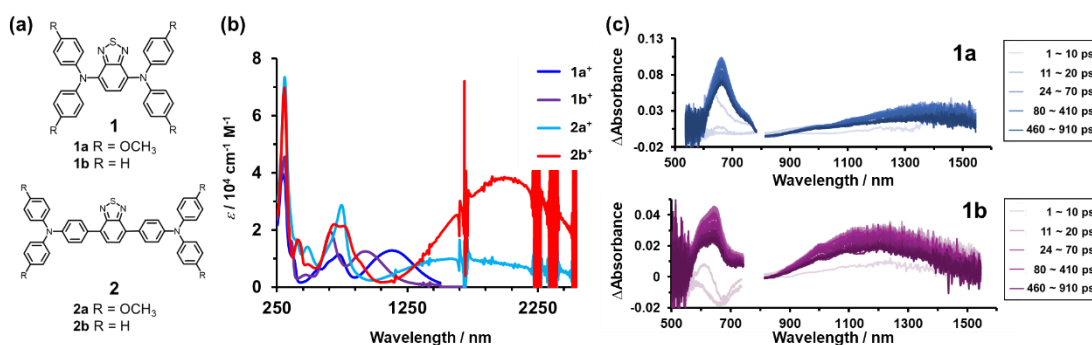


Figure 1. (a) トリアリールアミン誘導体の構造. (b) ジクロロメタン中での 1^+ , 2^+ の吸収スペクトル. (c) トルエン中において 450nm で光励起させた **1a**, **1b** の過渡吸収スペクトル.

1) K. Tahara *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 8910-8920.

陰極還元によるアミン・アルデヒド・スルホニルアルケンからのアリルアミン合成

(関西学院大生命環境¹⁾) ○神田 裕章¹・中原 尚斗¹・古寺 百合菜¹・米倉 恭平¹・白川 英二¹

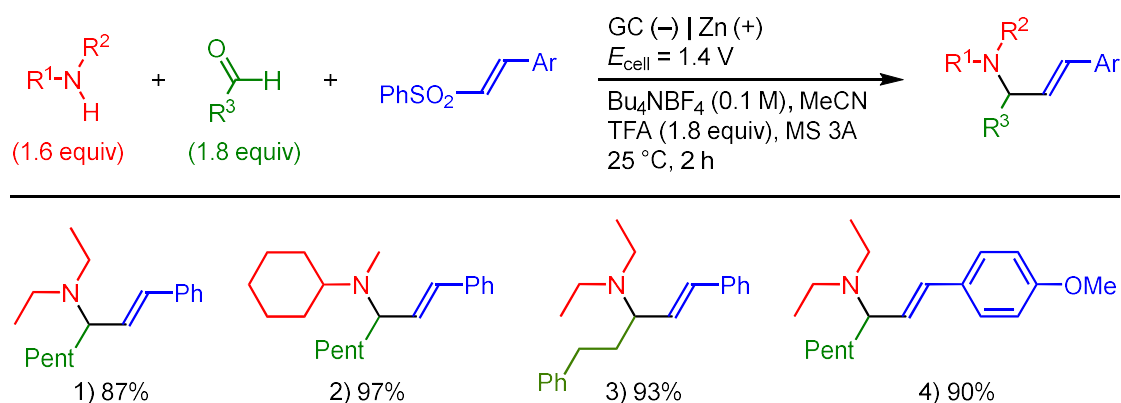
Synthesis of Allylic Amines from an Amine, an Aldehyde and a Sulfonylalkene by Cathodic Reduction (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*)
○Hiroaki Kanda,¹ Naoto Nakahara,¹ Yurina Kodera,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa¹

Allylic amines were found to be obtained by electrification of a mixture of an amine, an aldehyde and a sulfonylalkene in the presence of an acid. The reaction is considered to proceed through a radical-radical coupling between an α -aminoalkyl radical generated by cathodic reduction of an iminium salt and a radical generated by reduction of a sulfonylalkene.

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

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報告している¹⁾。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、同様の条件下での、スルホニルアルケンの α -アミノアルキル化に成功したので報告する。

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非分離型セル中、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (0.1 M) とトリフルオロ酢酸 (TFA: 1.8 当量) を含む、ジエチルアミン (1.6 当量) とヘキサナール (1.8 当量)、 β -(ベンゼンスルホニル) スチレンのアセトニトリル溶液に MS 3A を加え、25 °C で 2 時間通電したところ、シンナミルアミン誘導体が収率 87% で得られた (entry 1)。本反応は、様々な第二級アミン・アルデヒド・スルホニルアルケンに適用可能である (entries 2-4)。



1) K. Yonekura, K. Sekinishi, H. Kanda, E. Shirakawa, *Org. Lett.* **2025**, 27, 12154.

チア-アザベンゾインダニウム光酸化還元触媒の開発

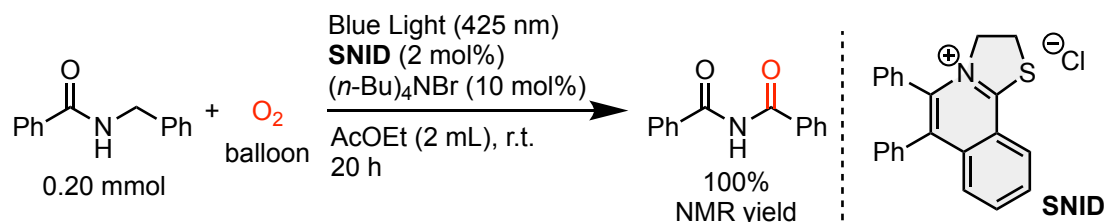
(京都大学) ○藺牟田 拓磨・奥村 慎太郎・石田 直樹

Development of Thia-azabenzindanium Photoredox Catalysts (*Kyoto University*)○Takuma Imuta, Shintaro Okumura, Naoki Ishida

Oxidation is a fundamental transformation widely employed in synthetic chemistry. However, most conventional oxidation methods require an excess of oxidants, resulting in significant waste generation. While aerobic oxidation is more desirable from the perspective of atom economy, it often necessitates high temperatures and elevated pressures. In contrast, photoinduced aerobic oxidation has gained significant attention as a mild and sustainable alternative. Consequently, the development of efficient photocatalysts for this purpose is highly sought after. Herein, we report a novel cationic π -conjugated molecule, thia-azabenzindanium (**SNID**). We demonstrate that **SNID** effectively photocatalyzes the aerobic oxidation of *N*-alkylamides in the presence of catalytic bromide ions under visible-light irradiation, providing the corresponding imides in high yields.

Keywords : Photoredox catalysts; Oxidation; Amides; Cationic π -conjugated compounds

酸化は、有機合成化学において欠くことのできない基礎的な反応の一つである。すでに確立されている酸化反応の多くは酸化剤を必要とする。酸素酸化反応についても研究が進んでいるが、高温、加圧を要する点が課題となっている。一方、光エネルギーを利用した酸素酸化反応は、環境調和性に優れた温和な手法として期待されており、その実現に向けた高効率光触媒の開発が求められている。本研究では、窒素と硫黄原子を有するカチオン性 π 分子であるチア-アザベンゾインダニウム (**SNID**) を新たに開発し、これが *N*-アルキルアミドの炭素-水素結合の酸素酸化反応において高い光触媒活性を示すことを見出した。**SNID** は、2-フェニルチアゾリンとジフェニルアセチレンを原料としたロジウム触媒による電解環化反応により一段階で合成した。**SNID** は可視光を吸収し、基底・励起状態における高い酸化力 (E_{ox} , $E_{red}^* = +2.0, +2.1$ V (vs. SCE)) と十分な還元力 (E_{red} , $E_{ox}^* = -1.1, -1.1$ V (vs. SCE)) を有していた。*N*-アルキルアミド (0.20 mmol) を基質として、酸素 (balloon) 雰囲気下、触媒量の **SNID** (2 mol%) と臭化物イオン (10 mol%) を含む酢酸エチル溶液に青色光を照射したところ、酸化反応が円滑に進行し、対応するイミドが定量的に得られた。



メチルラジカルと金属五核錯体を活用した電気駆動 C(sp³)-H 結合官能基化反応

(阪大院工¹・筑波大数理物質²) ○多田 礼志¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也^{1,2}・正岡 重行¹
 Electrochemical C(sp³)-H Functionalization Using Methyl Radicals and Pentanuclear Metal Complexes (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Department of Chemistry, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba) ○Reiji Tada,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,^{1,2} Shigeyuki Masaoka¹

We recently achieved the first C(sp³)-H bond functionalization reaction using an electrochemically generated methyl radical from acetic acid. In this study, we aim to develop a new cooperative system that combines pentanuclear metal complexes with methyl radical, enabling control of the reactivity of methyl radical and thereby improving reaction yields and substrate generality. As a result, we achieved enhanced reactivity in reactions of substrates bearing a monobenzylic C(sp³)-H bond that showed little reactivity under the previous systems.

Keywords : Hydrogen Atom Transfer; Radical Reaction; Methyl Radical; Multinuclear Complex

C(sp³)-H 結合の直接官能基化は、事前の官能基化を含む多段階の合成を必要とせず、エネルギー消費や廃棄物の削減につながることから、グリーンケミストリーの観点で重要な反応である。強固な化学結合である C(sp³)-H 結合の切断にあたり、メチルラジカルは非常に大きな結合解離エネルギー(105 kcal/mol)を有し、多種多様な C(sp³)-H 結合官能基化への適用可能性を秘めている。そのような背景の下我々は最近、メチルラジカルを酢酸から電気駆動で生成し、低環境負荷条件で C(sp³)-H 結合直接官能基化反応に利用する手法を初めて報告した¹⁾。

本研究ではこの成果を基盤として、我々の研究室で精力的に研究している金属 5 核錯体を触媒として導入しメチルラジカルと協奏させる新たな反応系を構築した。我々の先行研究での反応機構解析において、副反応経路によるメチルラジカルの失活が示唆されていた。そこで我々は金属 5 核錯体を添加することでメチルラジカルの失活を抑制し、反応制御による収率・反応性の向上が可能ではないかと考えた。検討の結果、先行研究ではほとんど反応が進行しなかった、モノベンジル位 C(sp³)-H 結合を有する基質において、金属五核錯体を触媒量添加することで反応性の向上を達成した。当日は、各種金属 5 核錯体の効果及び反応検討の詳細を発表する予定である。

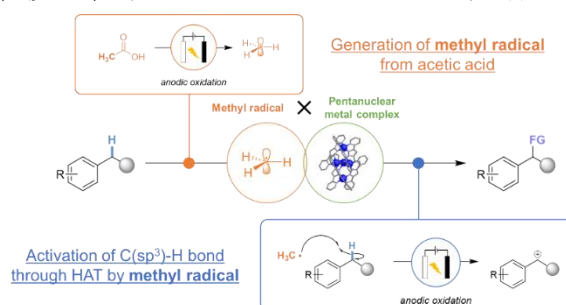


Fig. 1 金属 5 核錯体-メチルラジカル協奏系の開発とそれを用いた電気駆動 C(sp³)-H 結合官能基化反応

- 1) Y. Morii, T. Watanabe, Y. Saga, T. Kambe, M. Kondo, S. Masaoka, *ChemElectroChem*, **2024**, *11*, e202400061.

A-D-A 型ピリジニウム色素のオルガノハロゲノクロミズム

(広島大工¹・広島大院先進理工²) ○永井 大翔¹・小塚 訓平²・今任 景一²・駒口 健治²・大山 陽介²

Organohalogenochromism of A-D-A type pyridinium dyes (¹*School of Engineering, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
○Hiroto Nagai,¹ Kumpei Kozuka,² Keiichi Imato,² Kenji Komaguchi,² Yousuke Ooyama²

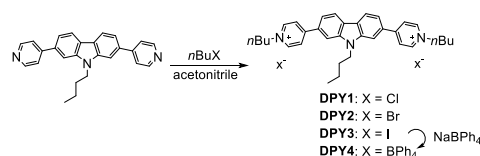
Organohalogenochromism (OHC) is a photophysical phenomenon that induces a significant hypsochromic or bathochromic shift of photoabsorption bands of organic dyes in halogenated solvents, compared with those in nonhalogenated solvents. The development of highly sensitive and fast-responsive organohalogen sensors based on OHC allows the visualization and real-time monitoring of volatile organohalogen compounds (VOHCs). In this study, in order to search for dye skeletons expressing OHC, we synthesized A-D-A type pyridinium dyes **DPY1-4** bearing various counter anions and evaluated their photophysical properties. It was found that the photoabsorption bands of **DPY2** bearing Br⁻ as a counter anion in a halogenated solvent (CH₂Br₂) showed bathochromic shift by 12 nm, compared with that in a non-halogenated solvent (CH₃CN). In this presentation, we report an evaluation of the OHC of **DPY1-4** based on the photoabsorption spectra, cyclic voltammetry, and ESR spectra.

Keywords : Organohalogenochromism; Pyridinium Dyes; Halogenated Solvent; Photoabsorption Spectra

オルガノハロゲノクロミズム(OHC)は、ハロゲン溶媒中で有機色素の光吸収帯が非ハロゲン溶媒中のものと比べてシフトする現象である^{1,2)}。OHCを有する色素を用いて有機ハロゲンセンサーを開発できれば、揮発性有機ハロゲン化合物(VOHCs)を、迅速・高感度・リアルタイムかつ目視で検出・識別できると期待される。本研究では、OHCを有する色素骨格を探索するために、種々のカウンターアニオンを有する A-D-A 型ピリジニウム色素 **DPY1-4** を合成し、光学特性を調査した。

実際に、Br⁻をカウンターアニオンに有する **DPY2** は非ハロゲン溶媒(CH₃CN)中に比べ、ハロゲン溶媒(CH₂Br₂)中において、光吸収帯が 12 nm 長波長シフトした。本発表では、光吸収スペクトル、サイクリックボルタンメトリーおよび ESR スペクトルから **DPY1-4** の OHC を評価した結果を報告する。

1) T. Higashino *et al.*, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1530–1533; 2) K. Kozuka *et al.*, *ChemPhotoChem*, **2025**, 9, e202400187.



Scheme 1 Synthesis of A-D-A type pyridinium dyes **DPY1-4**

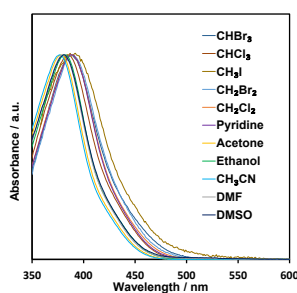


Fig. 2 Photoabsorption spectra of **DPY2** in various solvents

Table 1 Photophysical data of **DPY2**

Solvent	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ / nm
CHBr ₃	387
CHCl ₃	385
CH ₃ I	390
CH ₂ Br ₂	389
CH ₂ Cl ₂	388
Pyridine	388
Acetone	378
Ethanol	383
CH ₃ CN	377
DMF	380
DMSO	381