# 高還元力有機分子光レドックス触媒が拓く ラジカル的フルオロアルキル化の新展開

New development of radical fluoroalkylation by highly reducing organic photoredox catalysts



日本工業大学 基幹工学部 応用化学科(准教授) Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology (Associate Professor)

**KEYWORD** 

光レドックス触媒作用

有機フッ素化合物

有機分子触媒

### はじめに

フッ素は全元素中最大の電気陰性度を有し、フッ素原子を含む 有機化合物はユニークな性質を示す。とくにフッ素原子に起因す る化学安定性や代謝安定性、脂溶性の向上、水素原子のミミック 効果などから、医農薬分野において有機フッ素化合物の価値は 増し続けている<sup>1)</sup>。一方、フッ素のユニークさゆえに、良くも悪く も通常の合成戦略が有機フッ素化合物の合成に適用できないこ とが多い。すなわち、原料や試薬、反応性化学種、反応条件など の選択や反応設計には特有の制限があり、試行錯誤が必要であ る。そのため、簡便で高効率・高選択的な有機フッ素化合物の合 成は合成化学における重要な研究テーマとなっている。一方、こ の10年ほどはラジカル化学のルネサンスと呼べる期間であり、 ラジカル的分子変換法が急速に進展した2,その理由のひとつ は、2010年ごろから活発に研究されている光レドックス触媒作 用<sup>3</sup>がラジカル反応の開始システムとして強力なツールとなり、 合成化学の潮流となっていることが考えられる。その中で、多様 な構造の有機フッ素化合物をラジカル種経由で合成する好例が 多数報告されている4。有機フッ素化合物の合成は、フッ素化反 応とフッ素を含む有機基を導入する反応に大別されるが、フッ素 を含む炭素ユニット(フルオロアルキル基)を導入する手法は、最 近、フルオロアルキル源となる試薬の開発が進み、活発に研究さ れている。本稿では、光レドックス触媒作用を基盤とするラジカル 的なフルオロアルキル化反応を議論する。

#### 背景:光レドックス触媒作用を基盤とした ラジカル的トリフルオロメチル化

Ru錯体光触媒([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, bpy: 2,2'-bipyridine)を用いた 光レドックス触媒作用は、40年ほど前にKelloggらが単純なラジ カル反応に応用できることを報告し<sup>5)</sup>、その後散発的にいくつか のグループから研究が報告されていたが、状況が一変したのは 2010年ごろである。MacMillan、Yoon、Stephensonや著者ら のグループが相次いでRu触媒を用いたラジカル反応を報告し て以降<sup>6</sup>、爆発的に合成化学分野へと広がっていった。

本セクションではまず光レドックス触媒作用の基本的なコンセプ トについてRu錯体触媒を例に説明する。



図1 [Ru(bpy)3]<sup>2+</sup>の基本的な光レドックス触媒作用

図1に示すように基底状態のRu錯体は可視領域に吸収 帯を有し、可視光で容易に励起可能である。その励起状態 (\*[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)は発光性の三重項状態であり、化学反応(電 子移動やエネルギー移動)に利用できるだけの十分な寿命(1.1 µs)がある。励起状態はその電子配置から予想されるように、 エネルギーの低いSOMOが一種の正孔のように働き、外部 の電子豊富な化合物(D)を一電子酸化できる。触媒は還元状 態([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>)となり、外部の電子不足な化合物(A)に電子 を与え触媒を再生する。このプロセスを還元的消光サイクル と呼ぶ。エネルギーの高いSOMOの電子を使った外部の電 子不足な化合物(A)の一電子還元から始まり、酸化状態の触媒 ([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>)による電子豊富な化合物(D)の酸化で触媒を再 生するプロセスも可能である。こちらを酸化的消光サイクルと呼 ぶ。いずれのサイクルでも、ラジカル種(D・⁺, A・⁻)を系内に発生 できるのでラジカル反応を促進できる。とくに反応系を適切に設 計すれば過剰な酸化還元剤を必要としない連続した一電子移動 (SET)を基盤とするレドックスニュートラルな反応システムを構 築できる。

本触媒作用は触媒種が引き起こす酸化還元反応を基盤としているが、その酸化還元電位は中心金属や配位子によって チューニング可能である。例えば、頻用される光触媒である [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>とfac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (ppy: 2-pyridylphenyl)の励起 状態に関連した酸化還元電位を図2に示した。また、金属触媒だ けでなく有機分子光レドックス触媒(OPC)の研究も近年大きく 進展している。なかでも福住、大久保らによって開発されたアクリ ジニウム塩触媒(福住・大久保触媒:Acr<sup>+</sup>-Mes)は、金属錯体光触 媒の酸化力を超える触媒として多くの反応に用いられている革 新的な触媒である<sup>7</sup>。これらも基本的には図1の連続した一電子 酸化還元反応を実現できる。



図2 本稿に関連する触媒の光レドックス特性

CF<sub>3</sub>I、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Naをトリフルオロメチルラジカル源 としたトリフルオロメチル化反応は古くから知られていた<sup>8)</sup>が、上 述した光レドックス触媒作用をラジカル的トリフルオロメチル化 反応に展開した先駆的な研究が報告されている。MacMillan、 Stephenson、Nicewiczらは電子受容型トリフルオロメチルラ ジカル源としてCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>ClやCF<sub>3</sub>Iを、電子供与型トリフルオロメ チルラジカル源としてCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Naを用いた反応系をそれぞれ開 発した<sup>9)</sup>。

また、著者らのグループは、fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>](0.5 mol%)を光 触媒として用い、芳香族アルケン類(**2**)と求電子的トリフルオ ロメチル化剤として知られる梅本試薬(**1a**)からradical-polar crossover型のヒドロキシートリフルオロメチル化反応を見出し 報告した<sup>10</sup>。本反応は図3に示すように、まず光励起されたイリジ ウム触媒(\*fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>])が梅本試薬(1a)へ一電子移動(SET) しCF<sub>3</sub>ラジカルが生じる。生じたラジカルが芳香族アルケン類 (2)と反応し、ラジカル中間体(A)を選択的に生成する。最初の 電子移動で高酸化状態にある触媒(fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>)がラジカル 中間体を酸化し、生成するカルボカチオン中間体(B)に系内に存 在する水が求核攻撃することで進行していると考えている。一見 すると二重結合にCF<sub>3</sub>基と水酸基を一工程で導入する単純な分 子変換に見えるが、当時このようなアルケン類からトリフルオロ メチルアルコール類(3)を簡便に得る反応は前例がなかった。本 反応系は水以外のアルコールやカルボン酸などの酸素求核剤に も適用可能で、対応するCF<sub>3</sub>基を含むエーテルやエステル合成に も展開できる。



図3 芳香族アルケン類の光触媒的ヒドロキシートリフルオロメチル化反応

さらに光レドックス触媒(PC)、求電子的トリフルオロメチル化剤 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>)、求核剤または求核ユニット(Nu)の組み合わせを適切に 設計すると、図3のカルボカチオン中間体(B)を鍵中間体とする 二重結合へのCF3基の導入と様々なヘテロ官能基化が可能であ る(図4)<sup>11)</sup>。適切な位置に求核部位(Nu: カルボン酸やアミドな ど)を有するアルケニル基質を設計すれば、二重結合部位をCF3 化するとともにカルボカチオン中間体(B)に環化反応が進行し、 CF<sub>3</sub>基を有するヘテロ環化合物(4)が簡便に合成可能である<sup>12)</sup>。 また、溶媒をアセトン系から水をわずかに含む有機ニトリルや DMSOに変えると、有機ニトリルが求核剤となるRitterアミノ化 やDMSOが求核剤となるKornblum酸化がCF3化とともに二重 結合に対して進行し、アミノートリフルオロメチル化生成物(5)13) やケトートリフルオロメチル化生成物(6)14が得られる。本稿で は、図4に示すようなフルオロアルキルラジカル種のオレフィン 類への付加とカチオン種(B)の反応を鍵とするradical-polar crossover型の反応を議論する。



図4 オレフィン類のトリフルオロメチル二官能基化反応

これまでの研究は、適切なポテンシャルを有する光触媒と電 子供与または受容型フルオロアルキルラジカル源を選択す ると、フルオロアルキルラジカル種の発生を伴って、様々な含 フッ素有機化合物を合成できることを示唆している。現在ま でに、多くのグループから光触媒的トリフルオロメチル化反 応が報告された<sup>15)</sup>。とくに著者のグループでは、最近、高い還 元力を有する有機分子光レドックス触媒(OPC)系(図2に示し たBDA(9,10-bis(diphneylamino)anthracene)誘導体、 BDN(1,4-bis(diphenylamino)naphthalene)誘導体、BDB (1,4-bis(diphenylamino)benzene))に着目し、電子受容型 フルオロアルキル化試薬を用いることで、オレフィン類のフルオ ロアルキル二官能基化に展開している。以下のセクションで概説 する。

#### 戦略①: 電子受容型フルオロアルキル化試薬

03

セクション2で述べたように、著者らのグループではRuやIr金属 錯体光触媒と電子受容型のトリフルオロメチル化剤を組み合わ せたオレフィン類のトリフルオロメチル官能基化(図3と4)を開発 した。次の段階として、トリフルオロメチル基以外のフルオロアル キル基導入への展開を考えた。



図5 関連する電子受容型フルオロアルキルラジカル前駆体の還元電位

図5には、著者らのグループで使用した電子受容型のフルオロ アルキル化剤とその還元電位を示した。例えば、梅本試薬と類 似のスルホニウム塩型試薬に関しては、フッ素の数が減ると還 元されにくくなることがわかる(**1b-d**)。くわえて、β位にフッ素を 有するスルホニウム塩型CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>試薬(**1e**)においても還元され にくくなることがわかる。スルホニウム塩型試薬の特徴として求 電子性の高さがあるが、スルホニウム塩型のモノフルオロメチル (CH<sub>2</sub>F)化試薬(**1d**)では、一電子還元を受けるとS-CH<sub>2</sub>F結合 とS-C(aryl)結合の両方が非選択的に切断されることがわかった <sup>16)</sup>。そのため、新たな電子受容型試薬の設計が必要となった。著 者らのグループでは、スルホキシイミン型のフルオロアルキル試 薬が光触媒の還元作用でフルオロアルキルラジカル源となるこ とを報告した<sup>17)</sup>。スルホキシイミン型の試薬(**1f**, **g**)は固体で取り 扱い容易であるが、電荷的に中性であり難還元性であることが わかる。さらに、β位にフッ素を有するアルコール類は、カルボニ ル化合物のフルオロメチル化で容易に合成可能であり、フルオロ アルキル源として有望と考える。このようなフルオロアルキルア ルコール類から簡便に誘導可能なベンゾエート(**1m**)が、一電子 還元によってフルオロアルキルラジカル前駆体となることを最 近著者らが見出した(セクション4)<sup>18)</sup>。いずれにしても、これらの 試薬を用いてラジカル発生を実現するためには高い還元力を有 する光触媒が必要である。

著者らのグループでは元素戦略的に有望な環境調和型の触媒 系として、有機分子光レドックス触媒(OPC)に注目している。とく に、高い酸化力を有する触媒として頻用されている福住・大久保 触媒(Acr<sup>+</sup>-Mes)に対して高い還元力を有する触媒の開発に注 力してきた。

#### 戦略②:高い還元力を有する 芳香環架橋型ジアリールアミノ光触媒

著者らのグループでは、小さな芳香環に架橋されたジアリール アミノ化合物が高い還元力を有する光触媒として機能すること を見出した<sup>19</sup>。ペリレンなどの芳香族化合物をOPCとして用いる 研究例<sup>20</sup>はあるが、単純な芳香族化合物は酸化還元反応の繰り 返し(光レドックス触媒サイクル)に対して頑健であるとは言えな い。繰り返される電子移動に対する安定性は触媒設計の重要な 指針と考える。トリアリールアミン構造は光増感剤によく見られ る構造単位であり、実際に、適切に設計されたトリアリールアミン 構造は電気化学的測定で繰り返し可逆な酸化還元挙動を示す<sup>21)</sup>。 本稿ではアントラセン型の触媒をBDA、ナフタレン型の触媒を BDN、ベンゼン型の触媒をBDBと呼ぶが、これらの励起状態に おける還元力(*E*<sub>ox</sub>\* vs. Cp<sub>2</sub>Fe)を図2に示した。還元力は架橋部 位の芳香環がアントラセン、ナフタレン、ベンゼンと小さくなるに つれて強力になる。

アントラセン型の触媒4<sup>i</sup>Bu-BDAは、イリジウム触媒の還元力 に匹敵することがわかる。実際に、図6に示すように4<sup>i</sup>Bu-BDA を光触媒に用いて、スルホニウム塩型の試薬(**1c**, **e**)を使ったフ ルオロアルキル化反応が可能である<sup>22)</sup>。光励起された4<sup>i</sup>Bu-BDA (\*[4<sup>i</sup>Bu-BDA])は、**1c**や**1e**に対する十分な還元力を有してい る。\*[4<sup>i</sup>Bu-BDA]からのSETによって·CF<sub>2</sub>Hや·CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(·R<sub>F</sub>)が発 生し、スチレン(**2a**)に付加するとラジカル中間体(**A**)、続くSET によってカルボカチオン中間体(**B**)を経由してRitter型アミノ化 反応を受けるとアミノーフルオロアルキル化生成物(**5ca**: 66% yield, **5ea**: 77% yield)を与える。

スルホキシイミン型のモノフルオロメチル化試薬(1f)は、電荷的に中性であり、RuやIr触媒では還元が難しい電子受容型試薬である。ナフタレン型の触媒BDNは、Ir触媒よりも高い還元力を励起状態で実現でき(図2)、1fを用いたラジカル的モノフル

オロメチル化反応が可能である(図7)<sup>16.23)</sup>。本反応は、図3に示したイリジウム光触媒のヒドロキシートリフルオロメチル化と同様の機構で進行していると考えており、芳香族アルケン類(2)からー工程でγ-フルオロアルコール類(3f)を合成できる(35例、30-84% yields)。本反応は官能基許容性が高く、図7に示すように対応するアルケン類から含フッ素estrone、bexarotene、flavonoid誘導体が得られた。



図6 スルホニウム塩型ジフルオロメチル化、トリフルオロエチル化試薬を用 いた4'Bu-BDAによるスチレンのアミノーフルオロアルキル化反応



図7 BDN触媒による芳香族アルケンのヒドロキシーモノフルオロメチル化

スルホキシイミン型試薬は様々な誘導体の合成が報告されて いる<sup>24)</sup>。α-モノフルオロアルキル誘導体(**1g-l**)は**1f**から調製 可能である。対応する含フッ素スルホキシイミン試薬に高い還 元力の2<sup>'</sup>Bu-BDNを触媒として作用すると、発生したα-モノフ ルオロアルキルラジカル種(·R<sub>e</sub>)経由でフッ素が結合したキラル 炭素骨格を構築できる。図8に示すようにアルケニルアセテート (**2b**)をラジカルアクセプターとして用いると、合成化学的に有 用なβ-モノフルオロケトン(**6gb-6lb**)が良好な収率(56-76% yield)で得られた<sup>25</sup>。

モノフルオロメチル化は、フッ素化反応では得ることが難しい含 フッ素化合物を得る方法として研究されている<sup>26)</sup>。今後、光触媒



図8 ラジカル的α-モノフルオロアルキル化によるβ-モノフルオロケトン類の合成

的に発生可能なモノフロメチルラジカル種やα-モノフルオロア ルキルラジカル種と、オレフィン類以外のラジカルアクセプター との反応で多様な含フッ素化合物の合成が期待される。

ベンゼン型の触媒BDBは、可視光領域に吸収帯がほとんどないため紫外光の照射(365 nm)が必要であるが、難還元性のフルオロアルキルベンゾエート類(**1m-o**)の一電子還元から対応するフルオロアルキルラジカル種を発生できる。アルキルベンゾエートの一電子還元をトリガーに、炭素一酸素結合の切断を経たアルキル化反応はMarkó-Lam反応と呼ばれ、電解やサマリウム塩を使った方法が知られている<sup>27)</sup>。しかし、電解やサマリウム塩を用いた条件ではラジカル反応だけでなく、カルボアニオン種を経由した反応が起こる。本反応系は光触媒の制御されたSETを基盤とするため、選択的にアルキルラジカル種を発生できる特徴が有り、入手容易なβーフルオロアルキルアルコール類からベン ゾエートを合成し、ラジカル的フルオロアルキル化反応に適用できる(図9)<sup>18)</sup>。

まだ詳細な反応機構は明らかになっていないが、励起された BDB(\*BDB)は図2に示すように高い還元力を示し、ベンゾエー トを一電子還元しアニオンラジカル種(1・)を与える。1・からの 炭素-酸素結合切断を経た三級アルキルラジカル種の発生は熱 力学的に有利な反応である。生じたラジカル種は図3の反応機構 と同様に4-ビフェニルビニル(2c)に付加し、その後、一電子酸化 によって生じるカルボカチオン中間体(B)と水の反応を経て、フ ルオロアルキルアルコール類(3c)となる。

本稿で述べたように、小さな芳香環に架橋されたジアリールア ミノ化合物は架橋部位の芳香環によって劇的に還元力が変化す る。それに対してジアリールアミノ基のアリールの構造が触媒性 能に及ぼす影響は現在調査中であるが、本稿で示した。Bu基は触 媒の安定性の向上に効果があると考えている。また、有機分子光 触媒は遷移金属錯体光触媒に比べて励起状態寿命が短いこと が多い。本系でも励起状態寿命は<10ns程度である。短い励起 状態寿命にも関わらず、効率よく反応が進行していることは特筆 すべきことである。今後、短寿命過渡種の時間分解解析などで電 子移動過程を明らかにしていきたいと考えている。



図9 難還元性フルオロアルキルベンゾエートをフルオロアルキルラジカル源とし た光触媒的フルオロアルキル化反応

3oc: 64%

3nc: 75%

3mc: 70%

## まとめと展望 05

含フッ素有機化合物を合成する手法として、ラジカル的フルオ ロアルキル化は強力なツールである。とくに本稿で述べたよう に、光レドックス触媒のレドックス能を拡張することで、新たなフ ルオロアルキル化剤による反応を実現できる点は有望である。 本稿では触れなかったが、高い酸化力を有する酸化チタン光触 媒でトリフルオロ酢酸をトリフルメチルラジカル源とする反応が 報告されている28)。今後、さらなるレドックス窓を拡張した光触媒 系やフルオロアルキル源の開発は、より実用的な含フッ素有機化 合物の合成戦略になると考えている。加えて、現代有機合成化学 において反応系の環境調和性や反応の操作性はとても重要であ る。本稿で述べた有機分子光レドックス触媒反応は、汎用ガラス 器具に長寿命のLED光源を組み合わせて実施できるため、環境 調和性や操作性に優れた方法と言える。また、有機フッ素化合物 を合成する際のフッ素源の入手や取り扱いは大きな課題である が、本稿で紹介したベンゾエート型やスルホキシイミン型のフル オロアルキル源は、入手容易な原料の利用や新しい簡便な合成 法の進展により、合成原料としての利用価値がより一層高まるこ とが期待される。

謝辞 06

本稿で紹介した研究内容は、著者が東京工業大学科学技術創成研究院に助教として在籍していた際のものであり、当時研究室

#### を主宰されていた穐田宗隆教授、本研究に関わった学生諸氏ら に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1. I. Ojima (Ed.), Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology, Wiley-Blackwell, 2009.
- (a) A. Studer and D. P. Curran, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 58-102. (b) D. Leifert and A. Studer, Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59, 74-108.
- C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon and D. W. C. MacMillan (Eds.), Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry, Wiley-VCH, 2018.
- (a) P. Kirsch (Ed.), Modern Fluoroorganic Chemistry, Wiley-VCH, 2013. (b) D. Cahard and J.-A. Ma (Eds.), Emerging Fluorinated Motifs, Wiley-VCH, 2020. (c) K. J. Szabó and N. Selander (Eds.), Organofluorine Chemistry, Wiley-VCH, 2021.
- 5. D. M. Hedstrand, W. M. Kruizinga and R. M. Kellogg, Tetrahedron Lett., 1978, 19, 1255-1258.
- (a) D. A. Nicewicz and D. W. C. MacMillan, Science, 2008, 322, 77-80. (b) M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du and T. P. Yoon, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 12886–12887. (c) T. Koike and M. Akita, Chem. Lett., 2009, 38, 166–167. (d) J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker and C. R. J. Stephenson, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8756-8757.
- S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenk and H. Lemmety, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 1600-1601.
- (a) R. N. Hazeldine, J. Chem. Soc., 1949, 2856–2861. (b) N. Kamigata, T. Fukushima and M. Yoshida, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989, 1559–1560. (c) B. R. Langlois, E. Laurent and N. Roidot, Tetrahedron Lett., 1991, 32, 7525–7528.
- (a) D. A. Nagib, M. E. Scott and D. W. C. MacMillan, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 10875-10877. (b) J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska and C. R. J. Stephenson, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 4160-4163. (c) D. A. Nagib and D. W. C. MacMillan, Nature, 2011, 480, 224–228. (d) D. J. Wilger, N. J. Gesmundo and D. A. Nicewicz, Chem. Sci., 2013, 4, 3160-3165.
- 10. Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 9567-9571.
- 11. T. Koike and M. Akita, Acc. Chem. Res., 2016, 49, 1937-1945.
- (a) Y. Yasu, Y. Arai, R. Tomita, T. Koike and M. Akita, Org. Lett., 2014, 16, 780-783. (b) N. Noto, K. Miyazawa, T. Koike, M. Akita, Org. Lett., 2015, 17, 3710-3713. (c) N. Noto, T. Koike and M. Akita, J. Org. Chem., 2016, 81, 7064-7071.
- 13. Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, Org. Lett., 2013, 15, 2136-2139.
- 14. R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 7144-7148.
- (a) T. Koike and M. Akita, Top. Catal., 2014, 57, 967-974. (b)
  S. Barata-Vallejo, S. M. Bonesi and A. Postigo, Org. Biomol. Chem., 2015, 13, 11153-11183. (c) E. Cho, J. Chem. Rec., 2016, 16, 47-63.
- N. Noto, T. Koike and M. Akita, ACS Catal., 2019, 9, 4382-4387.
- (a) Y. Arai, R. Tomita, G. Ando, T. Koike and M. Akita, Chem. Eur. J., 2016, 22, 1262-1265. (b) T. Koike, Chem. Rec., 2023, DOI: 10.1002/tcr.202300032.
- 18. T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe and M. Akita, ChemCatChem, 2023, 15, e202201311.
- 19. T. Koike, Synlett, DOI: 10.1055/a-2126-1897.
- (a) C. D. McTiernan, S. P. Pitre and J. C. Scaiano, ACS Catal., 2014, 4, 4034-4039.
   (b) G. M. Miyake and J. C. Theriot, Macromolecules, 2014, 47, 8255-8261.
   (c) S. Okamoto, K. Kojiyama, H. Tsujioka and A. Sudo, Chem. Commun., 2016, 52, 11339-11342.
   (d) N. Noto, T. Koike and M. Akita, Chem. Sci., 2017, 8, 6375-6379.
   (e) Y. Iwata, Y. Tanaka, S. Kubosaki, T. Morita and Y. Yoshimi, Chem. Commun., 2018, 54, 1257-1260.
- (a) C. Lambert, C. Risko, V. Coropceanu, J. Schelter, S. Amthor, N. E. Gruhn, J. C. Durivage and J.-L. Brédas, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 8508-8516. (b) Y. Su, X. Wang, Y. Li, Y. Song, Y. Sui and X. Wang, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 1634-1637. (c) M. Uebe, T. Kato, K. Tanaka and A. Ito, Chem. Eur. J., 2016, 22, 18923-18931.

- 22. N. Noto, Y. Tanaka, T. Koike and M. Akita, ACS Catal., 2018, 8, 9408-9419.
- 23. N. Noto, K. Takahashi, S. Goryo, A. Takakado, K. Iwata, T. Koike and M. Akita, J. Org. Chem., 2020, 85, 13220–13227.
- 24. (a) J. F. Lohier, T. Glachet, H. Marzag, A. C. Gaumont and V. Reboul, Chem. Commun., 2017, 53, 2064-2067. (b) S. Chaabouni, J.-F. Lohier, A.-L. Barthelemy, T. Glachet, E. Anselmi, G. Dagousset, P. Diter, B. Pégot, E. Magnier and V. Reboul, Chem. Eur. J., 2018, 24, 17006-17010.
- 25. R. Taniguchi, N. Noto, S. Tanaka, K. Takahashi, S. K. Sarkar, R. Oyama, M. Abe, T. Koike and M. Akita, Chem. Commun., 2021, 57, 2609–2612.
- (a) J. Hu, W. Zhang and F. Wang, Chem. Commun., 2009, 7465-7478. (b) T. Koike and M. Akita, Org. Biomol. Chem., 2019, 17, 5413-5419. (c) M. Reichel and K. Karaghiosoff, Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59, 12268-12281. (d) M. Colella, P. Musci, M. Andresini, M. Spennacchio, L. Degennaro and R. Luisi, Org. Biomol. Chem., 2022, 20, 4669-4680.
- 27. (a) K. Lam and I. E. Markó, Org. Lett., 2008, 10, 2773–2776. (b) K. Lam and I. E. Markó, Org. Lett., 2009, 11, 2752–2755. (c) K. Lam and I. E. Markó, Chem. Commun., 2009, 95–97. (d) K. Lam and I. E. Markó, Tetrahedron, 2009, 65, 10930–10940.
- 28. J. Lin, Z. Li, J. Kan, S. Huang, W. Su and Y. Li, Nat. Commun., 2017, 8, 1453–1459.