

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04632

研究課題名(和文) 活性塩化学種を利用する有機合成化学

研究課題名(英文) Organic synthesis using reactive salt intermediate

研究代表者

藤岡 弘道 (Fujioka, Hiromichi)

大阪大学・薬学研究科・教授

研究者番号：10173410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ピリジニウム塩を利用する反応として、アセタールからのエーテル化合物合成法、MOM-エーテル類からの窒素原子がトリフルオロメチルチオメチル基で保護されたインドール誘導体、フルオロメチルエーテルおよびトリフルオロメチルチオメチルエーテルの合成法を確立した。ホスホニウム塩を利用する反応として、1置換エノン存在下で、ケトン、2置換エノン及び、不飽和エステルを選択的に変換するまた幾つかの新規in situ protection法の開発に成功した。またエノンと不飽和エステルを併せ持つ鎖状の基質から6工程の変換反応をone-potで行い、環状エーテル化合物を高収率で得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：As an organic synthesis using pyridinium salt intermediates efficient synthesis of ether compounds from acetals, N-CF₃SCH₂-indol derivatives, trifluoromethylthiomethyl ethers and fluoromethylethers from MOM-ethers has been developed. As an organic synthesis using phosphonium salt intermediates new in situ protection methodology, selective transformations of ketones, beta,beta-disubstituted enones, and alpha,beta-unsaturated ketones in the presence of beta-monosubstituted enone, has been developed. One-pot six steps procedure for cyclic ether compounds from the compounds having eone and alpha,beta-unsaturated ketone in the same molecule has also been developed.

研究分野：精密合成化学

キーワード：塩化学種 求核置換反応 フッ素化合物 ピリジニウム塩 in situ protection法 one-pot reaction
ホスホニウム塩

1. 研究開始当初の背景

申請者はアセタールを TMSOTf - コリジンで処理すると、ケタールの存在下でアセタールが選択的に脱保護されることを見出した。従来法とは全く逆の選択性を示す本法は、現在でも世界で唯一のものである。またその中間体がコリジニウム塩であることを明らかにした。は求電子性を示すカチオン性の塩であり、多くの求核種と反応して求核置換反応を起こす。従来のアセタールへの求核種導入は、酸に不安定な基質や求核剤を用いることができなかったが、本法は酸に不安定な官能基を持つ基質や求核剤を用いることができるため、基質、求核剤の種類を大きく拡大した。また水酸基のアセタール型保護基である THP-エーテル類、MOM-エーテル類、さらにはジオールの保護基であるメチレンアセタール類もピリジニウム型塩中間体を経て緩和な条件下での脱保護、更には種々の求核置換反応が進行することを明らかにした。

またアセタールを R_3SiOTf - PPh_3 で処理して生成するホスホニウム塩の反応性が低い事を利用し、他のカルボニル官能基の存在下にアルデヒド選択的に PPh_3 由来のホスホニウム塩を生成させ、後処理でホスホニウム塩をアルデヒドに再生する、反応性の高い官能基の存在下で反応性の低い官能基をワンポットで選択的に変換する *in situ* protection 法を開発した。

2. 研究の目的

活性塩化学種を用いる有機合成化学の確立を目指す。すなわち、アセタールまたはカルボニル基から生成するピリジニウム型塩およびホスホニウム塩を活性塩化学種として利用する様々な新規反応を開発してきた。そこで本研究では、そのさらなる展開として、ピリジニウム型塩中間体への求核置換反応を利用する分子プローブの新規連結法の開発ならびにフッ素化合物ライブラリーの合成を行う。またホスホニウム塩を反応系内での保護基として利用する *in situ* protection 法の展開、さらには塩中間体を経る新規な反応の開発を行う。

3. 研究の方法

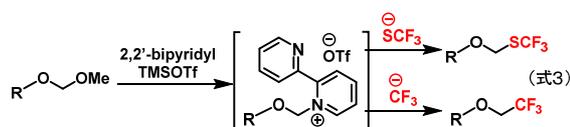
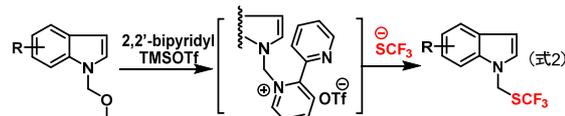
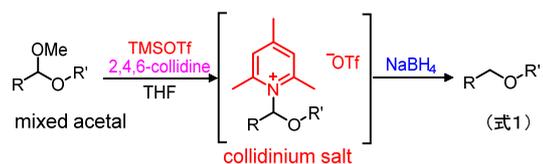
ピリジニウム型塩化学種を利用する有機合成化学として、ピリジニウム型塩に、水素アニオンを反応させる分子プローブの新規連結法の開発、フッ素アニオンを反応させる**フッ素化合物ライブラリー**の構築を行う。またホスホニウム塩化学種を利用する有機合成化学として、イノン、不飽和エステル、不飽和ラクトンなどの不飽和官能基の存在下に位1置換エノン選択的にホスホニウムシリルエノールエーテルとして保護し、残された不飽和官能基を選択的に変換し、位1置換エノン存在下での、他カルボニル官能基の one-pot での選択的変換法を開発する。さらにオキシニウムイオンを経る反応を塩化学種

を経る反応として開発するために、ヒドロキシオキシムの Beckmann 開裂により生成するオキシニウムイオン中間体を活性塩中間体として捕捉し、様々な求核種との反応を行う。

4. 研究成果

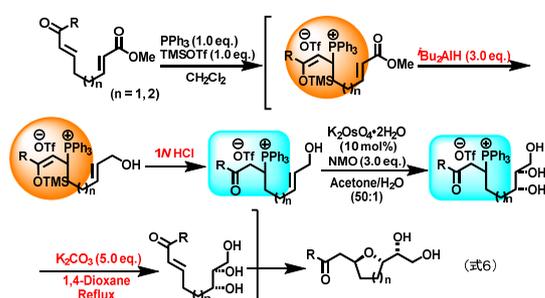
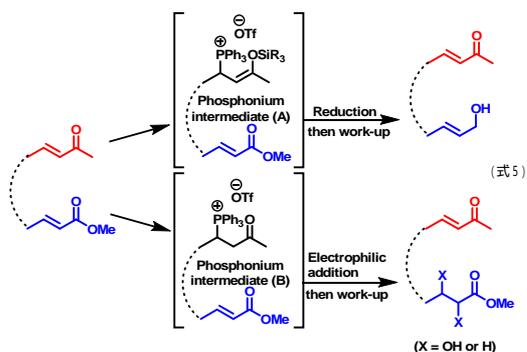
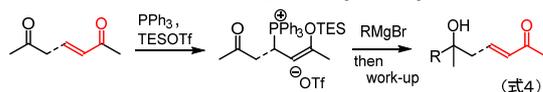
ピリジニウム型塩化学種を利用する有機合成化学: 1) エーテル結合で連結された分子プローブ構築のための基礎研究として、混合アセタールを TMSOTf (TESOTf) - コリジンで処理して生成するコリジニウム塩を $NaBH_4$ で還元することにより、官能基選択的かつ高収率で単一エーテル化合物を得ることに成功した (式1)。2) フッ素化合物ライブラリー構築を目的として研究を行い、インドール N-MOM 体を TMSOTf - 2,2'-bipyridil で処理して得られるピリジニウム塩を $CuSCF_3$ と反応させることにより、高収率でインドール N- CH_2SCF_3 体を得ることに成功した (式2)。また脂肪族アルコールの MOM-エーテル体を TMSOTf - 2,2'-bipyridil で処理して得られるピリジニウム塩を、TBAF や TASF と反応

させるとフルオロメチルエーテル体が、また $CuSCF_3$ と反応させるとトリフルオロメチルエーテル体が高収率で得られることを見出した (式3)。

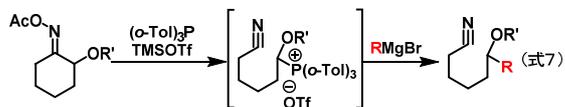


ホスホニウム塩化学種を利用する有機合成化学 (in situ protection 法の展開): エノンとケトンの混合物を TMSOTf - PPh_3 で処理してエノンを選択的に phosphonium silyl enole ether として保護して、残されたケトン体をアルキル化した後、エノンを再生することに成功し、同様の反応性を持つエノン存在下にケトンを選択的に変換する手法を確立した (式4)。またエノンと、不飽和エステル混合物を CH_2Cl_2 の様な非極性溶媒中で TMSOTf - PPh_3 処理するとエノンを選択的に phosphonium silyl enole ether が生成し、また水やメタノール等の極性溶媒中で TMSOTf - PPh_3 処理するとエノンを選択的に 3-oxoalkyltriphenylphosphonium 塩が生成することを見出し、それぞれの反応系で、残っ

た、不飽和エステルのエステル部の還元反応または Grignard 反応によるアリルアルコールの生成や、不飽和エステルの二重結合部位の接触還元やジヒドロキシ化反応が収率良く進行することを見出した(式5)。さらにエノンと、不飽和エステルを同一分子内に持つ鎖状基質を用いて、2種類の塩中間体を使い分け、6工程 one-pot 反応によりオキササイクリック化合物を収率良く得る事にも成功した(式6)。



オキソニウムイオンを経る反応を塩化学種を経る反応として開発: Beckmann 開裂反応中間体をホスホニウム塩として捕捉し、grignard 試薬を反応させ、種々の炭素求核種を導入することに成功した(式7)。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 27 件)

- 1) K. Murai, D. Endo, N. Kawashita, T. Takagi and H. Fujioka. Oxidative rearrangement of cyclobutanone derived *N,O*-ketal leading to pyrrolidone derivative, *Chem. Pharm. Bull.* **2015**, **63**, 245-247.
- 2) H. Fujioka, T. Moriya, K. Okamoto, Y. Minamitsuji, Y. Ueyama, N. Matsumoto and K. Murai. Stereoselective Construction of 1 β -Azido- and 1 β -Cyano-2-Deoxyribose Derivatives, *Heterocycles* **2015**, **90**, 1142-1157. (invited)
- 3) H. Fujioka, N. Matsumoto, R. Ohta, M. Yamakawa, N. Shimizu, T. Kimura and K. Murai. Organic synthesis based on the Beckmann fragmentation: Generation of an electrophilic salt intermediate and successive C-C bond formation using Gilman reagents, *Tetrahedron Lett.* **2015**, **56**, 2656-2658.
- 4) M. Yamakawa, T. Kurachi, Y. Yoshikawa, M. Arisawa, Y. Okino, K. Suzuki and H. Fujioka. Stereoselective Construction of 2,7-Disubstituted *fused-Bis* Tetrahydro-furans Skeletons: Biomimetic-type Synthesis and Biological Studies of (\pm)- and (-)-Aplysiallene and Their Derivatives, *J. Org. Chem.* **2015**, **80**, 10261-10277.
- 5) N. Hoshiya, K. Fujiki, T. Taniguchi, T. Honma, Y. Tamenori, M. Xiao, N. Saito, M. Yokoyama, A. Ishii, H. Fujioka, S. Shuto, Y. Sato and M. Arisawa. Self-Assembled Multi-layer Stabilized Nickel Nanoparticle Catalyst for Ligand-Free Cross-Coupling Reactions: in situ Metal Nanoparticle and Nanospace Simultaneous Organization, *Advan. Synth. Catal.* **2016**, **358**, 2449-2459.
- 6) Y. Fujii, T. Takahara, T. Suzuki, H. Fujioka, S. Shuto, Y. Sato and M. Arisawa. One-Pot Olefin Isomerization/ Enamine Ring-closing Metathesis/1,3-Dipolar Cycloaddition for the Synthesis of Isoindolo[1,2-*a*]iso-quinolones, *Advan. Synth. Catal.* **2015**, **357**, 4055-4062.
- 7) K. Yamashita, Y. Fujii, S. Yoshioka, H. Aoyama, H. Tsujino, T. Uno, H. Fujioka and M. Arisawa. Development of an Enyne Metathesis/Isomerization/Diels-Alder One-pot Reaction for Novel Near-Infrared (NIR) Dye Core, *Chem. Eur. J.* **2015**, **21**, 17491-17494.
- 8) S. Takizawa, K. Kishi, M. A. Abozeid, K. Murai, H. Fujioka and H. Sasai. Enantioselective organocatalyst oxidation of ketamine, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, **14**, 761-767.
- 9) M. Xiao, N. Hoshiya, K. Fujiki, T. Honma, Y. Tamenori, S. Shuto, H. Fujioka and M. Arisawa. Development of a Sulfur-modified Glass-supported Pd Nanoparticle Catalyst for the Suzuki-Miyaura Coupling, *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, **64**, 1154-1160.
- 10) T. Nada, Y. Yonesige, Y. Ii, T. Matsumoto, H. Fujioka, S. Shuto and M. Arisawa. Non-metathesis Heterocycle Formation by Ruthenium-Catalyzed Intramolecular [2+2] Cycloaddition of Allenamide-enes to Azabicyclo[3.1.1]heptanes, *ACS Catal.* **2016**, **6**, 3168-3171.
- 11) K. Murai, K. Matsuura, H. Aoyama and H. Fujioka. Oxidative Rearrangement via *in Situ* Generated *N*-Chloroamine: Synthesis of Fused Tetrahydroisoquinolines, *Org. Lett.* **2016**, **18**, 1314-1317.
- 12) H. Fujioka, N. Matsumoto, Y. Kuboki, H. Mitsukane, R. Ohta, T. Kimura and K. Murai. Beckmann Fragmentation and Successive Carbon-Carbon Bond Formation Using Grignard Reagents via Phosphonium Salt Intermediates, *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, **64**, 718-722. Dedication paper to Satoshi Omura in celebration of his 2015 Nobel Prize.
- 13) K. Watanabe, R. Ohta, K. Morita, K. Yahata, M. Minami and H. Fujioka. *In situ* protection methodology for selective one-pot nucleophilic allylation and alkylation of ketones in the presence of α,β -unsaturated ketones, *Tetrahedron* **2016**, **72**, 2420-2428. Highlighted in

- Synth. Org. Chem. Jpn.* 2016, 74, 925.
- 14) Y. Yoshikawa, M. Yamakawa, T. Kobayashi, M. Arisawa, M. Sumimoto and H. Fujioka. First symmetric total synthesis and the structure determination of laurenidificin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, **19**, 2715-2718.
 - 15) T. Akiyama, T. Taniguchi, N. Saito, R. Doi, T. Honma, Y. Tamenori, Y. Ohki, N. Takahashi, H. Fujioka, Y. Sato and M. Arisawa. Ligand-Free Suzuki-Miyaura Coupling Using Ruthenium(0) Nanoparticles; a Continuously Irradiating Microwave System, *Green Chem.* **2017**, **19**, 3357-3369.
 - 16) S. Ohno, K. Takamoto, H. Fujioka and M. Arisawa. Cycloisomerization between Aryl Enol Ether and Silylalkynes under Ruthenium Hydride Catalysis: Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzofurans, *Org. Lett.* **2017**, **19**, 2422-2425.
 - 17) T. Maegawa, M. Nogata, S. Ohgami, Y. Hirose, A. Nakamura, Y. Miki and H. Fujioka. Transformation of Methylene Acetals to Bromoformates with a Combination of Trimethyl(phenylthio)silane and *N*-Bromosuccinimide, *J. Org. Chem.* **2017**, **82**, 7608-7613.
 - 18) S. Yoshioka, Y. Fujii, H. Tsujino, T. Uno, H. Fujioka and M. Arisawa. One-pot Enyne Metathesis/Diels-Alder/Oxidation to Six-membered Silacycles with a Multi-ring Core: Discovery of Novel Fluorophores, *Chem. Commun.* **2017**, **53**, 5970-5973.
 - 19) S. Takizawa, M. A. Abozeid, M. Sako, H. D. P. Wathasala, S. Hirota, K. Murai, H. Fujioka and H. Sasai. Enantio- and Regioselective Betti/aza-Michael Sequence: Single Operated Preparation of Chiral 1,3-Disubstituted Isoindolines, *Org. Lett.* **2017**, **19**, 5426 – 5429.
 - 20) K. Morita, R. Ohta, H. Aoyama, K. Yahata, M. Arisawa and H. Fujioka. Highly Discriminative Two-type Transformations of α,β -Unsaturated Esters in the Presence of Enones and Their Application to the Concise Synthesis of Oxacyclic Compounds, *Chem. Commun.* **2017**, **53**, 6605 – 6608.
 - 21) R. Ohta, Y. Kuboki, Y. Yoshikawa, Y. Koutani, T. Maegawa and H. Fujioka. Versatile and chemoselective synthesis of fluorinated methyl ethers from methoxymethyl ethers, *J. Fluorine Chem.* **2017**, **201**, 1-6.
 - 22) K. Takamoto, S. Ohno, N. Hyogo, H. Fujioka and M. Arisawa. Ruthenium- Catalyzed 1,6-Aromatic Enamide– Silylalkyne Cycloisomerization: A Facile Approach to 2,3-Disubstituted Indoles, *J. Org. Chem.* **2017**, **82**, 8733- 8742.
 - 23) T. Kawajiri, R. Ohta, H. Fujioka, Hironao Sajiki and Y. Sawama. Aromatic Aldehyde-Selective Aldol Addition with Aldehyde-Derived Silyl Enol Ethers, *Chem. Commun.* **2017**, **2017**, **54**, 374 – 377.
 - 24) Ohta and H. Fujioka. hemoselective Reduction and Alkylation of Carbonyl Functions using Phosphonium Salts as an *In Situ* Protecting Group, *Chem. Pharm. Bull. (Current Topics)* **2017**, **65**, 10-18.
 - 25) K. Takamoto, S. Yoshioka, H. Fujioka and M. Arisawa. Palladium-Catalyzed Seven- Membered Ring Construction; Hydroxy- cyclization of 1,7-Enyne to Give Benzosilepin Skeleton, *Org. Lett.* **2018**, **20**, 1173 –1776.
 - 26) K. Morita, R. Ohta, K. Watanabe and H. Fujioka. Selectivtr transformation of β -Disubstituted Enones and Ynones in the Presence of β -Monosubstituted Enones, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, **7**, 829- 835.
 - 27) K. Murai, T. Kobayashi, M. Miyoshi and H. Fujioka. Oxidative Rearrangement of Secondary Amines using Hypervalent Iodine (III) Reagent, *Org. Lett.* **2018**, **20**, 2333 –2337.
- 〔学会発表〕(計 51 件)
- 1) 第 13 回次世代を担う有機化学シンポジウム 2015 年 5 月 23 日(滋賀)、酸塩基組合せ条件を利用するアセタールへの高選択的求核置換反応、松本奈央、太田礼伊也、植山佳史、村井健一、藤岡弘道
 - 2) 第 41 回反応と合成 2015 年 10 月 26~27 日(大阪) 生体内ポリアミン標的 RNA アプター取得に向けたハイブシン誘導体の合成、太田礼伊也、小黑明広、西村和弘、有澤光弘、藤岡弘道
 - 3) 第 41 回反応と合成 2015 年 10 月 26~27 日(大阪)、エンインメタセシス/異性化/Diels-Alder ワンポット反応を用いた新規含窒素多環式化合物の合成とその機能解析、山下航平、藤居由基、吉岡祥平、藤岡弘道、有澤光弘
 - 4) 第 13 回国際有機化学京都会議: IKCOC-13 2015 年 11 月 9 ~ 13 日(京都) A Novel Synthesis of Alkyl Ethers via Pyridinium - Type Salt Intermediates、Reiya Ohta, Hiromichi Fujioka
 - 5) 第 13 回国際有機化学京都会議: IKCOC-13 2015 年 11 月 9 ~ 13 日(京都) A One-pot Olefin Isomerization / Aliphatic Enamine Ring-closing Metathesis (RCM) / Oxidation / 1,3-Dipolar Cycloaddition for the Synthesis of Isoindolo[1,2-*a*]isoquinolines、Yuki Fujii, Hiromichi Fujioka, Satoshi Shuto, and Mitsuhiro Arisawa
 - 6) 第 46 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2015 年 11 月 7、8 日(三重)ベンズアルデヒド誘導体に対する選択的求核導入反応、澤間善成、川尻貴大、相原真陽、本田彬恵、後藤諒太、門口泰也、太田礼伊也、藤岡弘道、佐治木弘尚
 - 7) 第 35 回若手セミナー 2015 年 8 月 1 日(京都)(招待講演)アセタールおよびカルボニル化合物の反応性の逆転・制御、藤岡弘道
 - 8) 第 35 回若手セミナー 2015 年 8 月 1 日(京都) *In situ* Protection 法を用いたエノン存在下でのケトン・イノン・位二置換エノンの選択的変換法の開発、渡邊圭・森田健太・太田礼伊也・巳浪真輝・八幡健三・藤岡弘道
 - 9) 第 65 回日本薬学会近畿支部総会 2015 年 10 月 17 日(神戸) Grubbs 触媒を用いた *N*-アレニル α -ビニルアニリン誘導体の分子内 [2+2]環化反応: 新規含窒素複素環アザビシクロ[3.1.1]ヘプタン骨格の構築とその化学変換、米重勇祐、名田智美、周東智、藤岡弘道、有澤光弘
 - 10) 第 65 回日本薬学会近畿支部総会 2015 年 10 月 17 日(神戸)、エノールエーテルの 1,6-エイン環化異性化反応の開発: 2,3-置換ベンゾフランの新規合成法、大野祥平、高本康平、藤岡弘道、有澤光弘
 - 11) 第 65 回日本薬学会近畿支部総会 2015 年 10 月 17 日(神戸)、ホスホニウム塩を一時的な保護基として用いた *in situ* Protection 法 エノン存在下での不飽和エステル類の選択的変換法の開発とその応用、 \circ 森田健太、太田礼伊也、藤岡弘道
 - 12) 第 65 回日本薬学会近畿支部総会 2015 年 10

- 月 17 日 (神戸) 酸化的転位反応を利用したテトラヒドロイソキノリン誘導体の合成、村井健一、○松浦 螢、青山 浩、藤岡弘道
- 13) 第 45 回複素環化学討論会 (早稲田) 2015 年 11 月 19 ~ 21 日、ハロアミンの転位反応を利用する含窒素多環式芳香族化合物の新規合成法の開発、村井健一、○松浦 螢、青山 浩、藤岡弘道
- 14) 第 62 回有機金属討論会 (関西大学) 2015 年 9 月 7 日 ~ 9 日、新規オレフィン異性化/エナミン閉環メタセシス/1,3-双極子付加環化ワンポット反応を用いたイソインドロ [1,2-a]イソキノリンの合成、藤井由基、髙原綱吉、鈴木健之、藤岡弘道、周東智、有澤光弘
- 15) The 9th Seoul-Kyoto-Osaka Joint Symposium on Pharmaceutical Sciences for Young Scientists Seoul National University, Korea 2015 年 11 月 17 ~ 18 日、A novel alkyl ether synthesis via pyridinium-type salt intermediate、○Reiya Ohta and Hiromichi Fujioka
- 16) 第 33 回メディスナルケミストリーシンポジウム (千葉) 2015 年 11 月 25 日 ~ 27 日、(-)-Aplysiallene およびその誘導体合成と Na⁺/K⁺ ATPase 阻害活性研究、山川真希、吉川祐介、鈴木邦明、沖野雄一郎、有澤光弘、藤岡弘道
- 17) 日本薬学会第 136 年会 2016 年 3 月 26 日 ~ 29 日 (横浜) In situ protection 法を利用したエノン存在下での不飽和エステルオレフィン部位選択的変換法の開発、森田健太、太田礼伊也、藤岡弘道
- 18) 日本薬学会第 136 年会 2016 年 3 月 26 日 ~ 29 日 (横浜) メチレンアセタールからプロモホルメートへの変換反応、前川智弘、○野方美沙、中村光、藤岡弘道
- 19) 日本薬学会第 136 年会 2016 年 3 月 26 日 ~ 29 日 (横浜) O,P-アセタールを利用した分子内環化と HWE 反応によるイソクロマン誘導体の合成、前川智弘、○山本晃平、大竹和樹、中村光、藤岡弘道
- 20) 日本薬学会第 136 年会 2016 年 3 月 26 日 ~ 29 日 (横浜) ピリジニウム塩を介する芳香族アルデヒド選択的反応と応用、○川尻貴大、相原真陽、門口泰也、太田礼伊也、藤岡弘道、佐治木弘尚、澤間 善成
- 21) Molecular Chirality Asia 2016 (Osaka) 2016 年 4 月 20 - 22 日 Synthetic Study of Laurenidificin, Yoshikawa, Y.; Yamakawa, M.; Kobayashi, T.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 22) 17th Tetrahedron Symposium (Sitges, Spain) 2016 年 6 月 28 日 - 7 月 1 日 In situ protection methodology for selective one-pot allylation and alkylation of carbonyl functions in the presence of α,β -unsaturated ketones, Watanabe, K.; Morita, K.; Ohta, R.; Yahata, K.; Fujioka, H.
- 23) 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) Melbourne Australia 2016 年 7 月 17 - 22 日 Synthesis of novel polycyclic nitrogen-containing compounds via ruthenium-catalyzed one-pot metathesis / non-metathesis reaction, Fujii, Y.; Yamashita, K.; Yoshioka, S.; Shuto, S.; Fujioka, H.; Arisawa, M.
- 24) 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) Melbourne Australia 2016 年 7 月 17 - 22 日 Nickel-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes and Styrenes Using Sulfur-Modified Au-Supported Nickel Nanoparticles Catalyst, Taniguchi, T.; Saito, N.; Hoshiya, N.; Fujiki, K.; Shuto, S.; Fujioka, H.; Arisawa, M.; Sato, Y.
- 25) 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016) Melbourne Australia 2016 年 7 月 17 - 22 日 Non-metathesis heterocycle formation by ruthenium-catalyzed intramolecular [2+2] cycloaddition of allenamide-enes to azabicyclo[3.1.1]heptanes, Arisawa, M.; Yoneshige, Y.; Nada, T.; Shuto, S.; Fujioka, H.
- 26) 第 36 回有機合成若手セミナー 京都 2016 年 8 月 9 日 硫黄修飾金担持型ルテニウムナノ粒子触媒の開発とリガンドフリー鈴木-宮浦反応への応用, Akiyama, T.; Honma, T.; Fujioka, H.; Sato, Y.; Arisawa, M.
- 27) 第 36 回有機合成若手セミナー 京都 2016 年 8 月 9 日 ケトホスホニウム塩形成を利用したエノン存在下での α, β -不飽和エステルのオレフィン部位選択的変換法の開発, Morita, K.; Ohta, R.; Aoyama, H.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 28) 第 46 回 複素環化学討論会 金沢 2016 年 9 月 26 - 28 日 エノン存在下 α,β 不飽和エステル選択的変換法の開発と環状エーテル合成への応用, Morita, K.; Ohta, R.; Aoyama, H.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 29) 第 66 回 日本薬学会近畿支部総会・大会 高槻 2016 年 10 月 15 日 β 位置換様式の異なるエノン間の識別的変換反応の開発とその応用, Morita, K.; Ohta, R.; Watanabe, K.; Aoyama, H.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 30) 第 66 回 日本薬学会近畿支部総会・大会 高槻 2016 年 10 月 15 日 ピリジニウム型塩中間体に対する含フッ素求核種導入反応, Yoshikawa, Y.; Kuboki, Y.; Ohta, R.; Fujioka, H.
- 31) 第 42 回反応と合成の進歩シンポジウム 静岡 2016 年 11 月 7-8 日 (+)-Laurenidificin の全合成と構造決定, Yoshikawa, Y.; Yamakawa, M.; Kobayashi, T.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 32) 第 34 回メディスナルケミストリーシンポジウム つくば 2016 年 11 月 30 日-12 月 2 日 Aplysiallene の新規合成法の開発と Na⁺/K⁺A 阻害活性研究 Yoshikawa, Y.; Yamakawa, M.; Kobayashi, T.; Suzuki, K.; Okino, Y.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 33) 日本薬学会第 137 年会、2017 年 3 月 26-27 日 (仙台) ピリジン環への位置選択的トリフルオロメチル化反応の開発、Kuboki, Y.; Ohta, R.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 34) 日本薬学会第 137 年会 仙台 2017 年 3 月 24-27 日 ホスホニウム塩中間体を用いた one-pot エーテル環 合成法の開発、Morita, K.; Ohta, R.; Aoyama, H.; Arisawa, M.; Fujioka, H.
- 35) 日本薬学会第 137 年会 仙台 2017 年 3 月 24-27 日 インドール基質での酸化的転位反応の検討、○村井 健一、松浦 螢、藤岡 弘道
- 36) 第 10 回 Seoul-Kyoto-Osaka Joint Symposium (大阪) 2017/5/23-24 Highly Discriminative Two-types Transformations of α,β -Unsaturated Esters in the Presence Enones and Concise Synthesis of Oxacyclic Compounds, Kenta Morita, Reiya Ohta, Hiroshi Aoyama, Mitsuhiro Arisawa, Hiromichi Fujioka
- 37) 第 10 回 Seoul-Kyoto-Osaka Joint Symposium (大阪) 2017/5/23-24 Total Synthesis of (+)-Laurenidificin, Yusuke Yoshikawa, Maki Yamakawa, Tetsuya Kobayashi, Kenichi Murai, Mitsuhiro Arisawa, Hiromichi Fujioka
- 38) 第 15 回次世代シンポ (東京) 2017/5/27 (+)-Laurenidificin の構造決定ならびに (-)-Aplysiallene の新規合成法の開発とその Na⁺/K⁺ ATPase 阻害活性研究、○吉川祐介、山

- 川真希, 小林哲也, 鈴木邦明, 沖野雄一郎, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 39) 18th Tetrahedron Symposium, Melbourne, Australia 2017/7/22-28 Design and Synthesis of (+)-Hypusine Analogue to Obtain its RNA Aptamers, Ohta, R., Oguro, A., Nishimura, K., Fujioka, H., Arisawa, M
- 40) 日本プロセス化学会 2017 サマーシンポジウム 大阪 2017/8/4 *In situ* protection 法を用いた one-pot エーテル環合成法の開発, ○森田健太, 太田礼伊也, 青山 浩, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 41) 第 37 回有機合成若手セミナー 京都 2017/8/9 ピリジニウム塩を用いたピリジン環への直接的 CF₃ 化反応の開発とその展開, 窪木勇一, 柳原瑞士, 太田礼伊也, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 42) 26th ISHC Hetero, Regensburg, Germany 2017/9/2-9 One-pot synthesis of cyclic ethers using phosphonium salts, Kenta Morita, Reiya Ohta, Kenichi Murai, Mitsuhiro Arisawa, Hiromichi Fujioka
- 43) 26th ISHC Hetero, Regensburg, Germany 2017/9/2-9 Total Synthesis of (+)-Laurenidificin, Yusuke Yoshikawa, Maki Yamakawa, Tetsuya Kobayashi, Kenichi Murai, Mitsuhiro Arisawa, Hiromichi Fujioka
- 44) 26th ISHC Hetero, Regensburg, Germany 2017/9/2-9 Trifluoromethylation of Pyridines via N-methoxymethylpyridinium Salt Intermediate, Yuichi Kuboki, Reiya Ohta, Mizushi Yanagihara, Kenichi Murai, Mitsuhiro Arisawa and Hiromichi Fujioka
- 45) HAL CHEM□ (第 8 回ハロゲン化学国際会議 (犬山市) 2017/9/12-15 Chemoselective Synthesis of Fluorinated Methyl Ethers from Methoxymethyl Ethers, Reiya Ohta, Yuichi Kuboki, Yuki Yoshikawa, Yasuyuki Koutani, Tomohiro Maegawa, Mitsuhiro Arisawa and Hiromichi Fujioka
- 46) HAL CHEM□ (第 8 回ハロゲン化学国際会議 (犬山市) 2017/9/12-15 Oxidative rearrangement reactions of spiro amine compounds using PhI(OAc)₂, Kenichi Murai, Tetsuya Kobayashi, Ryo Miyoshi, and Hiromichi Fujioka
- 47) 第 67 回 日本薬学会近畿支部総会・大会 (神戸) 2017/10/14 *In situ* protection 法を用いたエノン存在下でのイノン選択的変換法の開発, 森田健太, 太田礼伊也, 渡邊圭, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 48) 第 67 回 日本薬学会近畿支部総会・大会 (神戸) 2017/10/14 ピリジニウム塩中間体の含フッ素求核剤との反応研究, ○窪木勇一, 柳原瑞士, 太田礼伊也, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 49) 第 35 回メディスナルケミストリーシンポジウム (名古屋) 2017/10/25-27 置換インドールの物性・代謝及び IDO 阻害活性評価: インドール窒素原子への効率的なトリフルオロメチルチオメチル化反応の開発, 窪木勇一, 有澤光弘, 太田克美, 浅井章良, 藤岡弘道
- 50) 第 43 回反応と合成の進歩シンポジウム(富山) 2017/11/6-7 ピリジニウム塩中間体を用いた含フッ素化合物の合成研究, ○窪木勇一, 太田礼伊也, 柳原瑞士, 前川智弘, 村井健一, 有澤光弘, 藤岡弘道
- 51) 第 112 回有機合成シンポジウム 2017 年【秋】(東京) 12/6-7 超原子価ヨウ素試薬を用いる酸化的転位反応による含窒素化合物合成法の開発 (阪大院薬) 村井健一, ○小林哲也, 三好諒, 藤岡弘道

〔図書〕(計 3 件)

- 1) 藤岡弘道.
第 2 6 章, 酸化法,
第 2 版有機合成実験法ハンドブック, 2015, 920-948 (丸善)
- 2) K. Murai and H. Fujioka.
O,P-acetals,
Science of Synthesis Knowledge Updates 2016, 2016, 295-320. (Thieme Chemistry)
- 3) 藤岡弘道, 村井健一.
トリスイミダゾリンの分子認識能を利用する不斉触媒システムの開発,
有機分子触媒の開発と工業利用, 2018, 71-79 (シーエムシー出版)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
藤岡 弘道 (FUJIOKA HIROMICHI)
大阪大学・薬学研究科・教授
研究者番号: 10173410

(2) 研究分担者
有澤 光弘 (ARISAWA MITSUHIRO)
大阪大学・薬学研究科・准教授
研究者番号: 40312962

(3) 連携研究者 ()

研究者番号:

(4) 研究協力者 ()