

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03057

研究課題名(和文) 11族金属フッ化物への挿入を基盤とするパーフルオロ金属活性種の革新的調製法の創出

研究課題名(英文) Preparation of Perfluorinated Transition-Metal Active Species via Insertion of Group 11 Transition-Metal Fluorides into Perfluorinated Organic Compounds

研究代表者

大橋 理人 (OHASHI, Masato)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60397635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：11族金属フッ化物に対するパーフルオロ化合物の挿入を基盤とするパーフルオロ遷移金属活性種の発見法を創出するとともに、この活性種を用いた新たな分子変換反応を開発した。すなわち、四フッ化エチレンに対する1,10-フェナントロリンを支持配位子とする銅(I)フルオリド錯体の付加を基盤とするペンタフルオロエチル銅錯体の発見法を確立し、これを鍵中間体とするヨードアレーン類の触媒的ペンタフルオロエチル化反応を開発した。さらに、フッ化銀とパーフルオロ酸フルオリドとの反応から調製できるパーフルオロアルコキシド銀錯体と有機ハロゲン化物との反応から、種々のパーフルオロアルコキシ化された有機分子の構築に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パーフルオロアルケンやパーフルオロ酸フルオリドに対する11族遷移金属フルオリドのフルオロメタル化を基盤とする遷移金属パーフルオロアルキル、および、パーフルオロアルコキシ活性種の発見法を確立するとともに、これらの活性種が有機ポリフルオロ化合物の調製に有用であることを実証した一連の成果の意義は大きい。また、本研究成果は、機能性材料・医薬品の分野でますます需要が高まっている分子内に複数のフッ素を有する複雑な含フッ素有機化合物を簡単に調製する手法として実用化に繋がるものであり、その波及効果は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have established a rational preparation method for perfluorinated transition-metal complexes via the insertion of group 11 transition-metal fluorides into perfluorinated organic compounds. We have also developed catalytic transformations for the synthesis of perfluorinated organic compounds in which such a group 11 perfluorinated transition-metal complex was a key reaction intermediate.

研究分野：有機金属化学、錯体化学、触媒化学

キーワード：フルオロメタル化 パーフルオロアルキル化 パーフルオロアルコキシ化 11族遷移金属 遷移金属錯体活性種

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

医薬品や機能性材料など多岐に渡る含フッ素化成品は、日々の生活を快適に過ごす上で欠かせないものとなっている。近年では、複数のフッ素を有する複雑な有機化合物を簡単に合成しうる新手法の開発が望まれている。研究代表者は、工業的に入手容易なパーフルオロ化合物の誘導体化を基盤とする「含フッ素有機化合物の自在合成法の創製」を着想し、含フッ素樹脂の基幹工業原料である四フッ化エチレン (TFE; $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) の分子変換反応の開発に取り組んできた。TFE をはじめとする比較的入手容易なパーフルオロアルケンやパーフルオロ酸フルオリドから遷移金属パーフルオロアルキル錯体やパーフルオロアルコキシド錯体を発生させる汎用的な手法を確立するとともに、生じた錯体を鍵活性種とする種々の有用含フッ素有機化合物の合成法が開発されれば極めて有用な方法論となるが、未だ確立されたとはいえないのが現状である。

2. 研究の目的

フルオロメタリ化 (不飽和化合物に対する M-F の付加) を鍵過程とする遷移金属パーフルオロアルキル、および、遷移金属パーフルオロアルコキシド活性種の発生法を創出するとともに、得られた活性種を鍵中間体とする新しい分子変換反応の開発を通じて、入手容易なパーフルオロ化合物から複雑な含フッ素有機化合物を短工程で構築する方法論を確立する。具体的には、以下の項目を実施する。

- (1) フルオロキュプレーションを基盤とするパーフルオロアルキル銅試薬の調製法の創出とこれを用いたフルオロアルキル化反応の創製
- (2) パーフルオロ酸フルオリドのフルオロメタリ化を基盤とするパーフルオロアルコキシド錯体の革新的調製法の創出

3. 研究の方法

(1-1) フルオロキュプレーションを基盤とするフルオロアルキル銅試薬の調製法の創出：
フッ素脱離や フッ素脱離を経て容易に分解することが知られている遷移金属フルオロアルキル錯体の高効率かつ汎用的な調製法の創出を目指し、フッ素化学産業の基幹原料である四フッ化エチレン (TFE) をはじめとする種々のフルオロアルケン類と銅フルオリドとの反応 (フルオロキュプレーション) を検証し、フルオロアルキル銅錯体の高効率調製法を確立する

(1-2) 銅触媒存在下、フルオロアルケンを用いたフルオロアルキル化反応の創製：
TFE をはじめとする工業的に安価なフルオロアルケンから調製したフルオロアルキル銅錯体を鍵活性種とする触媒的なパーフルオロアルキル化反応を創出する

(2) パーフルオロ酸フルオリドのフルオロメタリ化を基盤とするパーフルオロアルコキシド錯体の革新的調製法の創出：

パーフルオロ酸フルオリドに対する 11 族遷移金属のフルオロメタレーションが遷移金属パーフルオロアルコキシド錯体の調製法として有用であることを実証するとともに、特に得られた銀錯体を用いて種々の有機分子骨格中にパーフルオロアルコキシ基を導入する手法を確立する

4. 研究成果

1) フルオロキュプレーションを基盤とするフルオロアルキル銅試薬の調製法の創出とこれを用いたフルオロアルキル化反応の創製

1,10-フェナントロリン (phen) を支持配位子とする銅(I)フルオリド錯体 (phen)CuF の塩化メチレン溶液に四フッ化エチレン (TFE; $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) を作用させたところ、銅 - フッ素結合に対する TFE の挿入 (フルオロキュプレーション) が進行し、ペンタフルオロエチル銅(I)錯体 (phen)CuC₂F₅ を単離収率 54% で得るとともに、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。一方、多様なフルオロアルキル銅錯体の効率的な調製法の確立を目指し、(phen)CuF とヘキサフルオロプロピレンとの反応を検討したところ、2 種類の錯体を含む混合物が生成物として得られ、そのうちの一方はパーフルオロイソプロピル銅(I)錯体 (phen)Cu(*i*-C₃F₇) であることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。上述のペンタフルオロエチル銅(I)錯体の DMF 溶液を 60 °C にて加熱した際も TFE や (phen)CuF の再生や原料錯体の分解は一切認められなかったことから、この溶液にヨードベンゼンをさらに加えた後に 60 °C で 5 時間加熱したところ、ペンタフルオロエチルベンゼンを収率 85% で与えることを確認した。また、この過程で副生した (phen)CuI を DMF 中、フッ化セシウムで処理したところ、銅(I)フルオリド錯体 (Phen)CuF が再生することを分光学的手法から明らかにした。これらの量論反応の結果を踏まえ、四フッ化エチレンのフルオロキュプレーションを鍵過程とする、ヨードアレーン類の触媒的ペンタフルオロエチル化反応を確立した。このように、銅フルオリドと入手容易な四フッ化エチレンから調製できるペンタフルオロエチル銅錯体を鍵活性種として用いることにより、有用なポリフルオロ化

合物を触媒的に合成する手法を創製した一連の成果の意義は大きい。

さらに、上述の触媒反応の機構を精査する過程で、四フッ化エチレンとフッ化セシウムからペントフルオロエチルセシウムが生じていることを確認した。この既知反応は吸熱過程であり、それ故、ペントフルオロエチルセシウムの生成は熱力学的には不利であるが、これを何らかの形で捕捉し熱力学的に安定な別の化合物へ誘導することにより、一連の反応を進行させる駆動力となる。理論化学計算を用いた反応経路解析を含め種々検討した結果、ペントフルオロエチルアニオン等価体は速やかに酸フルオリドへ付加することを見出し、ペントフルオロエチルセシウムを鍵活性種とする多種多様なペントフルオロエチルケトン誘導体の合成法の確立を達成した。

2) パーフルオロ酸フルオリドのフルオロメタル化を基盤とするパーフルオロアルコキシ銀錯体の革新的調製法の創出と分子変換への応用

研究代表者らは、上述のパーフルオロアルケンへのフルオロキュブレーションの知見を参考に、パーフルオロ酸フルオリドから多種多様なパーフルオロアルコキシドを発生し得る汎用的な手法の創出に着手した。パーフルオロ酸フルオリド $C_5F_{11}COF$ に対してフッ化銅錯体 $(phen)CuF$ を作用させると想定された銅パーフルオロアルコキシド錯体 $(phen)CuO(CF_2)_5CF_3$ が生じるものの、これに臭化ベンジルを作用させてもパーフルオロアルコキシ化は進行せず、フッ化ベンジルが生成するのみであった。一方、銅フルオリドの代わりにフッ化銀を用いたところ、対応する銀パーフルオロアルコキシド錯体 $AgO(CF_2)_5CF_3$ が定量的に生じること、さらに、同族の金フルオリドを本系に適用することにより、対応する金パーフルオロアルコキシド錯体 $(SIPr)AuO(CF_2)_5CF_3$ が生じることを明らかにするとともに、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。

得られた銀パーフルオロアルコキシド錯体と臭化ベンジルや臭化アリル、酸ハライドとの反応では対応するパーフルオロアルコキシ化体が良好な収率 (65 ~ 84%) で得られることを確認した。一方、芳香環へのパーフルオロアルコキシ基の導入を企図し種々反応条件を検討した結果、アレーンジアゾニウムクロライドを用いた際に中程度の収率で目的の化合物を得た。さらに、銀パーフルオロアルコキシド錯体は他の遷移金属パーフルオロアルコキシド錯体を調製する際のトランスメタル化剤として有用であり、例えば、二価のパラジウムハライド錯体を先述の銀パーフルオロアルコキシド銀錯体で処理することにより、トランスメタル化が進行しパラジウム上にパーフルオロアルコキシ基が導入された錯体を良好な収率で得た。このように、一連の 11 族遷移金属フルオリドとパーフルオロ酸フルオリドとの反応から、対応する遷移金属パーフルオロアルコキシド錯体を得る新たな方法論を確立するとともに、特に銀錯体が種々の有機化合物にパーフルオロアルコキシド基を導入する化学種として有用であることを実証したこれら一連の成果の意義は大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shirataki Hiroshi, Ono Takafumi, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 21
2. 論文標題 Ni(0)-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and N-Sulfonyl-Substituted Imines with Silanes via Aza-Nickelacycles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 851 ~ 856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b03674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shirataki Hiroshi, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 2019
2. 論文標題 Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes via Oxa-Nickelacycles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1883 ~ 1887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201801721	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohashi Masato, Adachi Takuya, Ishida Naoyoshi, Kikushima Kotaro, Ogoshi Sensuke	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Fluoroalkyl Copper Complexes by the Oxycupration of Tetrafluoroethylene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11911-11915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703923	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakaguchi Hironobu, Uetake Yuta, Ohashi Masato, Niwa Takashi, Ogoshi Sensuke, Hosoya Takamitsu	4. 巻 139
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Regioselective Monofluoroborylation of Polyfluoroalkenes en Route to Diverse Fluoroalkenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12855-12862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b08343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakaguchi Hironobu, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 57
2. 論文標題 Fluorinated Vinylsilanes from the Copper-Catalyzed Defluorosilylation of Fluoroalkene Feedstocks	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 328-332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201710866	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawashima Takuya, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 139
2. 論文標題 Nickel-Catalyzed Formation of 1,3-Dienes via a Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene, Styrenes, Alkynes, and Ethylene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17795-17798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b12007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohashi Masato, Ishida Naoyoshi, Ando Kota, Hashimoto Yu, Shigaki Anna, Kikushima Kotaro, Ogoshi Sensuke	4. 巻 24
2. 論文標題 CuI-Catalyzed Pentafluoroethylation of Aryl Iodides in the Presence of Tetrafluoroethylene and Cesium Fluoride: Determining the Route to the Key Pentafluoroethyl CuI Intermediate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9794 ~ 9798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawashima Takuya, Ohashi Masato, Ogoshi Sensuke	4. 巻 140
2. 論文標題 Selective Catalytic Formation of Cross-Tetramers from Tetrafluoroethylene, Ethylene, Alkynes, and Aldehydes via Nickelacycles as Key Reaction Intermediates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17423 ~ 17427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計95件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 15件）

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属フルオロアルキル錯体を鍵中間体とする四フッ化エチレンの分子変換反応の創製
3. 学会等名 第9回フッ素化学若手の会 あわら温泉清風荘（あわら市、福井県）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属活性種を用いた有機フッ素化合物合成の新展開
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会2019年度第4回例会 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス（堺市、大阪府）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida, Kota Ando, Yu Hashimoto, Anna Shigaki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Cu(I)-Catalyzed Pentafluoroethylation of Aryl Iodides Using Tetrafluoroethylene and CsF
3. 学会等名 the 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (27th ISHC 2019) ROHM Theatre (Kyoto, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 尚義、砂川デニゼ恵美、山本 康博、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 フッ化セシウムを触媒とする、芳香族酸フルオリドと四フッ化エチレンからペンタフルオロエチルケトンへの変換反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会 3C05 長崎大学文教キャンパス（長崎市、長崎）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 砂川デニゼ恵美、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 ヘテロ原子を持つ銅錯体へのテトラフルオロエチレン挿入反応の検討
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ P9-050 タワーホール船堀（東京）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 砂川デニゼ恵美、石田 尚義、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Cu-N, Cu-S 結合を有する錯体へのテトラフルオロエチレン挿入反応に続くカップリング反応の検討
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会 P31 神戸大学六甲キャンパス（神戸市、兵庫県）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 尚義、砂川デニゼ恵美、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンを用いたCsF 触媒による芳香族酸フルオリドのペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会 P34 神戸大学六甲キャンパス（神戸市、兵庫県）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 尚義、砂川デニゼ恵美、岩本 紘明、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Development and Mechanistic Study of CsF-Catalyzed Pentafluoroethylation of Aromatic Acyl Fluorides Using Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 3G3-37 東京理科大学野田キャンパス（野田市、千葉県）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 砂川デニゼ恵美、石田 尚義、岩本 紘明、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 ヘテロ原子に隣接するテトラフルオロエチレン架橋構造を有する有機フッ素化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 3H1-52 東京理科大学野田キャンパス(野田市、千葉県)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hironobu Sakaguchi、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Defluorosilylation of Tetrafluoroethylene and Analogous Fluoroalkenes
3. 学会等名 The 12th International Conference of Heteroatom Chemistry (ICHAC-12) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida、Kotaro Kikushima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Catalytic Pentafluoroethylation with Cu(I) Complex and Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Kawashima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Cross-Tetramerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Alkynes
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Reductive Coupling of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes
3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) International Convention Center (Jeju, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、橋本 侑、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 遷移金属フルオリドを用いた含フッ素官能基導入反応
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム 東京国際フォーラム (東京)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋本 侑、石田 尚義、大橋 理人、生越専介
2. 発表標題 パーフルオロアルコキシ銀錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 日本プロセス化学会2017サマーシンポジウム 大阪国際交流センター (大阪市・大阪府)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、足立 卓也、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンの銅 酸素結合への挿入を鍵とするフルオロアルキル銅錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会 東北大学川内キャンパス (仙台市・宮城県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、テトラフルオロエチレンと不飽和化合物との高選択的炭素 炭素結合形成反応
3. 学会等名 第120回触媒討論会 愛媛大学城北キャンパス(松山市・愛媛県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masato Ohashi
2. 発表標題 Synthesis, Reactivity, and Catalytic Application of Fluoroalkyl Copper Complexes via the Addition of Organocopper Species across Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会 北海道大学札幌キャンパス(札幌市・北海道)(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋本 侑、石田 尚義、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 パーフルオロアルコキシ銀錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会 北海道大学札幌キャンパス(札幌市・北海道)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野 貴史、菊島 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 銅アセチリドのテトラフルオロエチレンへの付加反応
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ タワーホール船堀(東京)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンへの付加反応を経由する触媒的ペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ タワーホール船堀(東京)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hironobu Sakaguchi、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Defluorosilylation and Defluoroborylation of Fluoroalkenes
3. 学会等名 The 7th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (JICCEOCA-7) (Lanzhou, China) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni触媒を用いた、テトラフルオロエチレン、エチレンおよびアルキンの高選択的交差四量化反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館(鳥取市・鳥取県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 CsF存在下、銅触媒と四フッ化エチレンを用いたヨードアレーン類のペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館(鳥取市・鳥取県)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野 貴史、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 銅アセチリドを用いたテトラフルオロエチレンのカルボキユプレーション
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽 節、植竹 裕太、阪口 博信、大橋 理人、生越 専介、細谷 孝充
2. 発表標題 銅触媒を用いた2,2-ジフルオロビニルアレン類の位置選択的脱フッ素ホウ素化反応の開発
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大橋 理人、上田 雄大、生越 専介
2. 発表標題 四フッ化エチレンとビニルアレンの酸化的環化を鍵過程とする含フッ素有機化合物への変換反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会 とりぎん文化会館（鳥取市・鳥取県）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属活性種を用いたパーフルオロ化合物の分子変換反応の創出
3. 学会等名 公益社団法人 新科学技術推進協会 先端科学・材料技術部会 高選択性反応分科会 講演会（公社）新科学技術推進協会 会議室（東京） （招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊蔭 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンを出発物質に用いる有用含フッ素化合物合成中間体への直截変換
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本 侑、大橋 理人、生越専介
2. 発表標題 パーフルオロアルコキシ銀錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、菊蔭 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレン存在下、銅触媒を用いたヨウ化アリールのペンタフルオロエチル化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-catalyzed multi-component coupling reactions of tetrafluoroethylene with unsaturated compounds
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 日本大学船橋キャンパス (船橋市・千葉県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋 理人
2. 発表標題 遷移金属活性種を用いた四フッ化エチレンの自在変換
3. 学会等名 第15回フッ素相模セミナー 東ソー(株)東京研究所 (綾瀬市、神奈川県)(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白瀧 浩志、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒を用いたテトラフルオロエチレンとアルデヒドとシランとの三成分カップリング
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム ANAクラウンプラザホテル神戸(神戸市、兵庫県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Silanes
3. 学会等名 the 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) Congress and Exhibition Centre (Florence, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoyoshi Ishida, Kota Ando, Yu Hashimoto, Anna Shigaki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Cu(I)-Catalyzed Pentafluoroethylation of Iodoarenes with Tetrafluoroethylene
3. 学会等名 the 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (22nd ISFC) University of Oxford (Oxford, United Kingdom) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene with Various Unsaturated Compounds
3. 学会等名 the 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (22nd ISFC) University of Oxford (Oxford, United Kingdom) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masato Ohashi, Naoyoshi Ishida, Kota Ando, Yu Hashimoto, Hironobu Sakaguchi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Catalytic Application of Fluoroalkyl Copper Complexes Generated via the Addition of Organocopper Species across Fluorinated Alkenes
3. 学会等名 the 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) Sendai International Center (Sendai, Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki, Kotaro Kikushima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Nickel-Catalyzed Formation of Fluorine-Containing Ketones via Chemoselective Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes
3. 学会等名 The 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4) Keio University, Hiyoshi Campus (Yokohama, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 Ni(0)触媒存在下、TFE、エチレン、アルキン、アルデヒドの高選択的交差四量化反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会 同志社大学今出川校地 室町キャンパス(京都市・京都府)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田 尚義、安藤 康太、橋本 侑、志垣 杏奈、菊嶌 孝太郎、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 銅(I)触媒存在下、四フッ化エチレンとCsFを用いたヨウ化アリールのペンタフルオロオロエチル化反応の開発
3. 学会等名 第122回触媒討論会 北海道教育大学函館校(函館市、北海道)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本 侑、石田 尚義、Kim Jun U、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 11族遷移金属パーフルオロアルコキシ錯体の合成とその反応性
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 弘前文化センター(弘前市、青森県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河島 拓矢、大橋 理人、生越 専介
2. 発表標題 ニッケラサイクルを鍵中間体とした、テトラフルオロエチレンと多様な不飽和化合物との触媒的炭素-炭素結合形成反応
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会 弘前文化センター(弘前市、青森県)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Shirataki、Kotaro Kikushima、Masato Ohashi、Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Unprecedented Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene, Ethylene, Alkynes, and Aldehydes
3. 学会等名 The Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (Junior ACP) National University of Singapore (Singapore) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kawashima, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi
2. 発表標題 Ni(0)-Catalyzed Unprecedented Highly Selective Cross-Tetramerization of Tetrafluoroethylene, Ethylene, Alkynes, and Aldehydes
3. 学会等名 the 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) Rihga Royal Hotel Kyoto (Kyoto, JAPAN) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 フッ素置換含窒素複素環化合物、及びその製造方法	発明者 大橋 理人、生越 専介、足達 健二	権利者 ダイキン工業株式会社、国立大学法人大阪大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-38072	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~ogoshi-lab/publication/index.html http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~ogoshi-lab/research/fluorine.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----