

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02014

研究課題名(和文) バルク原料を出発物質とする低コストポリフルオロアルキル化反応の開発

研究課題名(英文) Cost-Effective Polyfluoroalkylation Employing Bulk Chemical

研究代表者

菊島 孝太郎 (KIKUSHIMA, Kotaro)

立命館大学・薬学部・助教

研究者番号：40609880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：工業的に大量合成が可能なバルク原料であるパーフルオロ化合物を出発物質に用いた種々の分子変換反応を開発し、有用な含フッ素有機化合物の新たな合成アプローチを提案した。ポリフルオロアレーンの芳香族求核置換反応、テトラフルオロエチレンの炭素-フッ素結合官能基化反応、およびフルオロカルボン酸のアリール化反応を活用して、種々の含フッ素有機化合物を合成した。機能有機分子や生物活性物質の合成にも展開してその有用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

含フッ素有機化合物の合成は、医薬品や有機材料の創出など科学の幅広い分野において必要不可欠である。あらかじめ複数のフッ素原子が導入された含フッ素有機化合物をビルディングブロックに用いることにより、エネルギー消費とコストを抑えた含フッ素有機化合物の合成アプローチを開発した。含フッ素オリゴアレーンや機能性モノマー、生物活性物質誘導体の合成に利用できることから、これらの合成手法は機能有機分子の開発や創薬研究への活用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, various molecular transformation reactions using perfluorinated compounds, which are industrially viable bulk materials, as starting materials have been developed. This research proposes a novel synthetic approach for useful fluorine-containing organic compounds. By employing aromatic nucleophilic substitution reactions of polyfluoroarenes, carbon-fluorine bond functionalization reactions of tetrafluoroethylene, and arylation reactions of fluorocarboxylic acids, a wide range of fluorine-containing organic compounds have been successfully synthesized. Furthermore, we have demonstrated the utility of these reactions in the synthesis of functional organic molecules and bioactive compounds.

研究分野：有機合成化学

キーワード：含フッ素有機化合物 芳香族求核置換反応 炭素-フッ素結合活性化 メタルフリーアリール化 超原子価ヨウ素 脱炭酸 炭素 炭素結合形成

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

含フッ素有機化合物の合成は、医薬や有機材料の創出など科学の幅広い分野において必要不可欠である。含フッ素有機化合物の自在合成は、有機合成化学が成熟しつつある現代でも依然として困難である。芳香環にフッ素原子を導入する触媒反応でさえ最近になってようやく報告された。脂肪族化合物へのフッ素原子導入はさらに困難を極める。これまでに多数のフッ素化剤およびトリフルオロメチル化剤が報告されてきたが、その多くは高価である上に原子効率が低いという問題点があった。また、複数のフッ素原子または含フッ素官能基を連続的に導入することは困難であり、含フッ素有機化合物の新たな合成アプローチの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、複数のフッ素原子を持つ有機化合物の新たな合成手法の開発を目的とした。あらかじめ複数のフッ素原子が導入された含フッ素有機化合物をビルディングブロックに用いることにより、エネルギー消費とコストを抑えた合成アプローチを創出する。ポリフルオロアレンやテトラフルオロエチレンなどのパーフルオロ化合物は工業的に大量合成が可能なバルク原料であり、複数のフッ素原子を持つ有機化合物を合成する際の魅力的な出発物質となる。これらの化合物を用いた分子変換法を開発し、有用な含フッ素有機化合物の新たな合成アプローチを提案する (図1)。

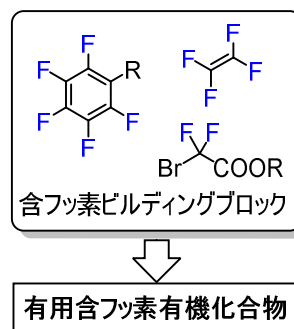


図1. 研究の目的

3. 研究の方法

複数のフッ素原子を持つ有機化合物の分子変換法として、(1) ポリフルオロアレンの芳香族求核置換反応、(2) テトラフルオロエチレンの炭素-フッ素結合官能基化反応、および (3) フルオロカルボン酸のアリール化反応に着目した。

(1) ポリフルオロアレンの芳香族求核置換反応

ポリフルオロアレンは電気陰性度が最大であるフッ素原子を複数持っているため、求核剤との反応において芳香族求核置換反応が進行する。複数のフッ素原子をもつ芳香環の合成法として有用である。研究代表者は以前、ヒドロシランと触媒量のフッ化物塩を用いたポリフルオロアレンのメタルフリー脱フッ素水素化反応を開発している。本反応の応用として、ポリフルオロアレンへのチオフェンまたはフェノチアジンの導入反応を開発した。

(2) テトラフルオロエチレンの炭素-フッ素結合官能基化反応

テトラフルオロエチレンはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の基幹工業原料であり、工業的に大量に製造されている。しかしながら従来は、含フッ素高分子のモノマーとしての用途に限られており、炭素-フッ素結合の官能基化をカギとする分子変換反応は開発の余地を残していた。本研究では、トリフルオロビニル化合物の共通中間体となるトリフルオロビニルメタル種の合成とその誘導化に取り組んだ。

(3) フルオロカルボン酸のアリール化反応

ジフルオロメチレンはカルボニル基やエーテルの生物的等価体として作用することから、創薬研究において重要な骨格である。含フッ素ビルディングブロックとして工業的に入手容易なジフルオロ酢酸を用い、カルボキシ部位の脱炭酸的または直接的アリール化反応に取り組んだ。アリール化剤としてはジアリールヨードニウム塩に着目した。

4. 研究成果

(1) ポリフルオロアレンを用いる機能性有機分子の合成

ポリフルオロアレンとチオフェンからなるオリゴアレンの合成

ポリフルオロアレンおよびチオフェンは、その電子的特性から有機電子材料の部分骨格として利用されてきた。そのため、これらの分子から成るオリゴアレンは機能性有機材料として作用する可能性を持つ。オリゴチオフェンの合成にはスズとパラジウムを用いる Stille 反応が利用されてきた。しかしながら、機能を十分に発現するには残留金属の念な除去が必要となるため、金属を使用しないビアリール合成法が求められている。2つのシ

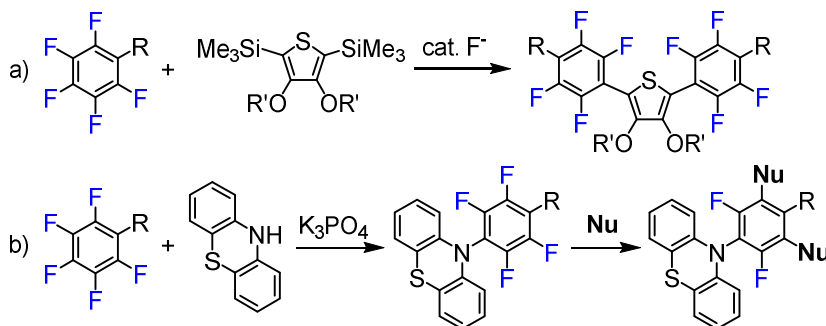


図2. ポリフルオロアレンを用いる機能性有機分子の合成

リル基を導入したチオフェンを用い、触媒量のフッ化物塩存在下でポリフルオロアレンとの反応を行ったところ、チオフェンが持つシリル基がポリフルオロアレンによって置換された生成物が得られた (図 2a)。

フェニルフェノチアジン誘導体の合成

フェニルフェノチアジンは有機光触媒の一つであり、その還元電位は光触媒として汎用されるイリジウム触媒に匹敵する。フェニルフェノチアジン誘導体の合成はパラジウム触媒を用いる Buchwald - Hartwig 反応が用いられてきた。メタルフリー条件での合成例として芳香族求核置換反応を用いる手法が報告されているが、導入可能な置換基には制限があった。オクタフルオロトルエンに対して炭酸カリウム存在下、フェノチアジンを反応させたところ、芳香族求核置換反応が進行して 1 つまたは複数のフッ素原子がフェノチアジンにて置換された生成物が混合物として得られた。種々の条件検討の結果、アセトニトリル中でリン酸カリウムを塩基に用いた際にモノ置換生成物が選択的に得られることを見出した (図 2b)。得られたポリフルオロアリールフェノチアジンに対して種々の求核剤を反応させたところ、さらなる芳香族求核置換反応が進行して対応するアリールフェノチアジン誘導体を得られた。

(2) テトラフルオロエチレン (TFE) を用いたトリフルオロビニル誘導体の合成

トリフルオロビニル亜鉛の合成

TFE に対してマグネシウムおよび塩化亜鉛を添加し、1,3-ジメチルイミダゾリジノン中で加熱したところ、1 つのフッ素原子が亜鉛で置換されたトリフルオロビニル亜鉛が生成した。得られた DMI 溶液は黒色懸濁液であったが、エーテルを加えて攪拌した後にろ過すると黄色透明溶液となった。トリフルオロビニル亜鉛の含有量を ^{19}F NMR 測定にて求めたところ、その収率は 79% であった (図 3a)。

トリフルオロビニル誘導体の合成

トリフルオロビニル亜鉛溶液に臭化アレンを加えてパラジウム触媒存在下で反応させたところ、根岸型カップリング反応が進行して対応するトリフルオロスチレン誘導体を与えた (図 3b)。電子供与性および求引性置換基を持つ種々の臭化アレンに有効であった。また、トリフルオロビニル亜鉛に対して銅触媒存在下、クロロギ酸エステルやカルバモイルクロリド、酸クロリドを反応させたところ、対応するトリフルオロビニルカルボニル化合物が得られた。さらにトリフルオロビニル亜鉛に量論量の銅塩を作用させるとエッチングガスとして有用なヘキサフルオロブタジエンが定量的に得られた (図 3c)。テトラフルオロエチレンを出発物質として、機能性ポリマーの原料として期待できるトリフルオロビニルモノマーの共通中間体の簡便合成に成功した。

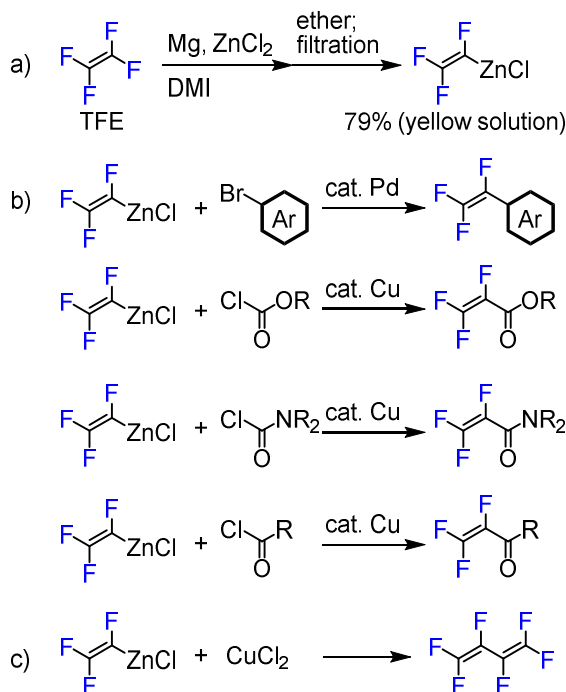


図3. TFEを用いたトリフルオロビニル誘導体の合成

(3) フルオロカルボン酸のアリール化

TMP-ヨードニウムアセタート塩を用いる求核剤の効率的アリール化

含フッ素化合物のアリール化に先立って、さまざまな求核種のアリール化反応について検討を行った。ヨードアレンを過酢酸によって酸化してヨードニウムジアセタートへと変換し、続いてトリメトキシベンゼンと反応させたところ、対応するアリールトリメトキシフェニルヨードニウムアセタートが得られた (図 4a)。得られたヨードニウム塩に対して 2-ナフトールを反応させたところ、塩基を添加することなくヒドロキシ基のアリール化が進行した。さまざまなフェノールの O-アリール化に用いたところ、塩基の添加を必要とするものの従来のジアリールヨードニウム塩を用いるアリール化法を凌ぐ高い反応性を持つことがわかった (図 4b)。また、アルコキシスルホンアミドやカーバメートの N-アリール化にも適用可能であり、対応するアニリン誘導体が高収率で得られた (図 4c)。

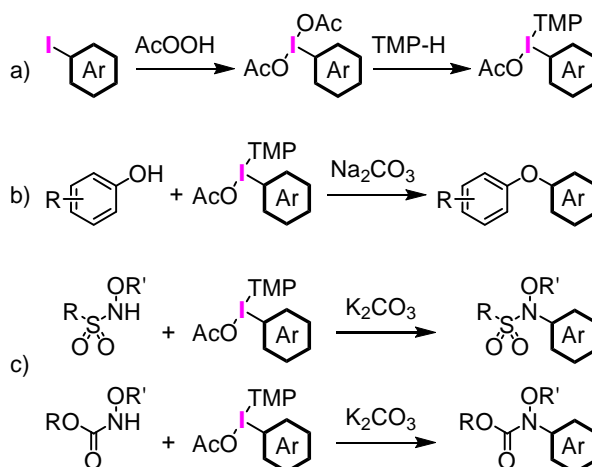


図4. TMP-ヨードニウムアセタートを用いる求核剤アリール化

α-フルオロ酢酸塩とTMP-ヨードニウム塩の銀触媒カップリング

トリフルオロ酢酸とTMP-ヨードニウム塩とを混合して加熱したところ、NMR測定において配位子交換した塩が観測されるものの、対応するアリール化生成物は得られなかった。種々の条件検討を行った結果、触媒量の銀塩および1,10-フェナンスロリン配位子を添加した際にアリールトリフルオロ酢酸エステルが生成することを見いだした(図5a)。本化合物は不安定であるためフェノールとして単離したが、ジフルオロ酢酸塩やモノフルオロ酢酸塩から生成するアリールエステルは単離可能であった。種々の官能基を持つ含フッ素アリールエステルや含フッ素医薬品誘導体のアリール化生成物が得られた(図5b)。

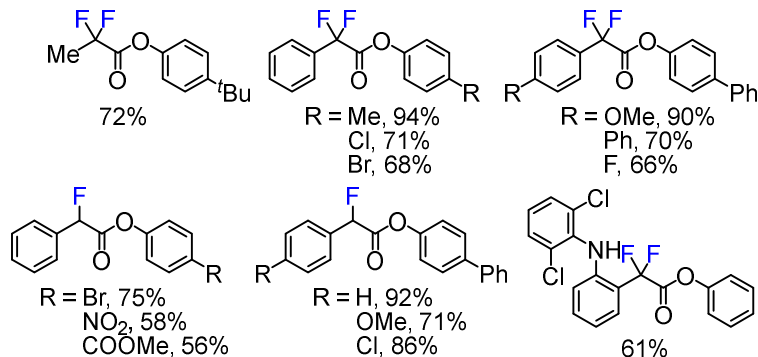
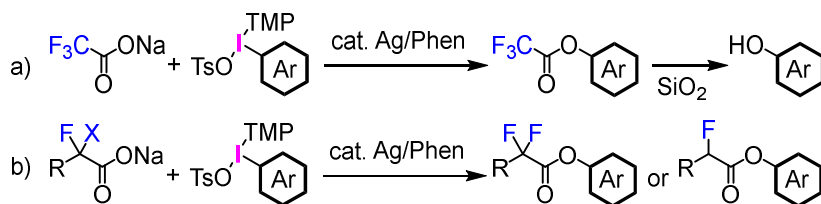


図5. α-フルオロ酢酸塩とTMP-ヨードニウム塩の銀触媒カップリング

種々の官能基を持つ含フッ素アリールエステルや含フッ素医薬品誘導体のアリール化生成物が得られた(図5b)。

ジフルオロケト酸塩の脱炭酸的アリール化反応

ジフルオロケト酸塩とジアリールヨードニウム塩との反応を行ったところ、銀触媒を添加することなく脱炭酸的アリール化が進行して対応するジフルオロメチルケトンを与えた(図6)。NMRによる追跡実験より、ジアリールヨードニウム塩のアニオンリガンドとジフルオロケト酸塩が配位子交換し、続いて脱炭酸によるジフルオロエノラート塩の生成を経て目的物へ至ると考えている。得られるジフルオロケトンは既知法によって対応するエステル、アミド、アルコール、およびジフルオロメチル基へと変換可能であり、本手法は医薬品開発における鍵反応として利用できると考えている。

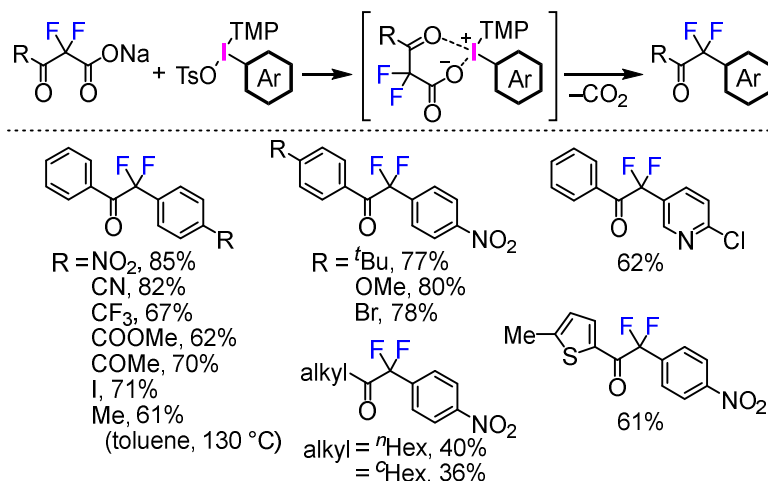


図6. ジフルオロケト酸塩の脱炭酸的アリール化反応

本手法は医薬品開発における鍵反応として利用できると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dohi Toshifumi, Kikushima Kotaro, Matsuki Kana, Yoneda Yuna, Menjo Takayuki, Kaneko Kosuke, Hanasaki Tomonori	4. 巻 103
2. 論文標題 Polyfluoroarene-Capped Thiophene Derivatives via Fluoride-Catalyzed Nucleophilic Aromatic Substitution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 878 ~ 878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/com-20-s(k)54	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 Kikushima Kotaro, Koyama Haruka, Kodama Kazuki, Dohi Toshifumi	4. 巻 26
2. 論文標題 Nucleophilic Aromatic Substitution of Polyfluoroarene to Access Highly Functionalized 10-Phenylphenothiazine Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1365 ~ 1365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26051365	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 Kikushima Kotaro, Kumar Ravi, Dohi Toshifumi	4. 巻 18
2. 論文標題 Progress in [18F]Fluorination by Using Aryliodonium(III) Compounds and Application for PET Tracer Syntheses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mini-Reviews in Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 173 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2174/1570193X17999200629155733	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 該当する
1. 著者名 China Hideyasu, Tanihara Kokoro, Sasa Hirotaka, Kikushima Kotaro, Dohi Toshifumi	4. 巻 348
2. 論文標題 Regiodivergent oxidation of alkoxyarenes by hypervalent iodine/oxone? system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 2 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.08.060	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 China H., Yatabe H., Kageyama N., Fujitake M., Kikushima K., Dohi T.	4. 巻 69
2. 論文標題 New syntheses of haloketo acid methyl esters and their transformation to halolactones by reductive cyclization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Russian Chemical Bulletin	6. 最初と最後の頁 1804 ~ 1810
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11172-020-2965-6	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 Komiya K., Kobayashi S., Shoji T., Kikushima K., Dohi T., Kita Y.	4. 巻 69
2. 論文標題 Practical synthesis of diaryliodonium(iii) triflates using ArI(OAc) ₂ /TfOH/MeCN reaction system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Russian Chemical Bulletin	6. 最初と最後の頁 2328 ~ 2332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11172-020-3035-9	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 China Hideyasu, Kumar Ravi, Kikushima Kotaro, Dohi Toshifumi	4. 巻 25
2. 論文標題 Halogen-Induced Controllable Cyclizations as Diverse Heterocycle Synthetic Strategy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6007 ~ 6007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25246007	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 Kikushima Kotaro, Etou Yuusuke, Kamura Ryohei, Takeda Ippei, Ito Hideki, Ohashi Masato, Ogoshi Sensusuke	4. 巻 22
2. 論文標題 Direct Transformation of Tetrafluoroethylene to Trifluorovinylzinc via sp ² C-F Bond Activation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8167 ~ 8172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c03189	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 Kikushima Kotaro, Yamada Kohei, Umekawa Narumi, Yoshio Natsumi, Kita Yasuyuki, Dohi Toshifumi	4. 巻 25
2. 論文標題 Decarboxylative arylation with diaryliodonium(III) salts: alternative approach for catalyst-free difluoroenolate coupling to aryldifluoromethyl ketones	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 1790 ~ 1796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2GC04445E	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 Kikushima Kotaro, Kita Yasuyuki, Dohi Toshifumi, Morita Aki, Elboray Elghareeb E., Bae Taeho, Miyamoto Naoki	4. 巻 54
2. 論文標題 Transition-Metal-Free N-Arylation of N-Methoxysulfonamides and N,O-Protected Hydroxylamines with Trimethoxyphenyliodonium (III) Acetates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 5192 ~ 5202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1922-8846	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 該当する

1. 著者名 Kikushima Kotaro, Miyamoto Naoki, Watanabe Kazuma, Koseki Daichi, Kita Yasuyuki, Dohi Toshifumi	4. 巻 24
2. 論文標題 Ligand- and Counterion-Assisted Phenol O-Arylation with TMP-Iodonium(III) Acetates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1924 ~ 1928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c00294	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 Kikushima Kotaro, Elboray Elghareeb E., Jimenez-Halla J. Oscar C., Solorio-Alvarado Cesar R., Dohi Toshifumi	4. 巻 20
2. 論文標題 Diaryliodonium(III) salts in one-pot double functionalization of C-I(III) and ortho C-H bonds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 3231 ~ 3248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob02501e	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 該当する

1. 著者名 Sasa Hirotaka, Mori Koyo, Kikushima Kotaro, Kita Yasuyuki, Dohi Toshifumi	4. 巻 70
2. 論文標題 μ -Oxo-Hypervalent-Iodine-Catalyzed Oxidative C-H Amination for Synthesis of Benzolactam Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 106 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c21-00980	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 Shoji Toshitaka, Fukushima Kosuke, Menjo Takayuki, Yamada Yoichi, Hanasaki Tomonori, Kikushima Kotaro, Takenaga Naoko, Dohi Toshifumi	4. 巻 69
2. 論文標題 Triflimide-Promoted Nucleophilic C-Arylation of Halopurines to Access N7-Substituted Purine Biaryls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 886 ~ 891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c21-00380	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49件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 菊島 孝太郎、松木 夏菜、校條 貴行、金子 光佑、花崎 知則、土肥 寿文
2. 発表標題 芳香族求核置換反応を活用するチオフェン誘導体のポリフルオロアリール化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 直樹、渡邊 和真、小関 大地、菊島 孝太郎、土肥 寿文、北 泰行
2. 発表標題 トリメトキシフェニル(TMP)ヨードニウム(III)アセタートを用いるフェノール類のメタルフリーO-アリール化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齊藤 未奈、菊嶋 孝太郎、小宮山 慧南、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 オルト置換フェニル基をダミーリガンドとするジアリールヨードニウム塩を用いた選択的ヒドロキシ化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小山 春香、児玉 一希、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 芳香族求核置換反応を用いた含フッ素フェニルフェノチアジン誘導体の合成
3. 学会等名 日本薬学会 第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊嶋 孝太郎、松木 夏菜、米田 悠那、校條 貴行、金子 光佑、花崎 知則、土肥 寿文
2. 発表標題 遷移金属触媒を用いない含フッ素アリール化チオフェン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 直樹、渡邊 和真、小関 大地、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文、北 泰行
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム(III)塩を用いたフェノール性水酸基の選択的C-O結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小山 春香、児玉 一希、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 遷移金属触媒を用いない含フッ素フェニルフェノチアジン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤 未奈、菊嶋 孝太郎、小宮山 慧南、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 オルトトリフルオロメトキシフェニル基をダミーリガンドとするジアリールヨードニウム塩の選択的ヒドロキシ化反応
3. 学会等名 第70回 日本薬学会関西支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小山 春香、児玉一希、菊嶋孝太郎、土肥寿文
2. 発表標題 ポリフルオロアレンとフェノチアジンを用いた芳香族求核置換反応によるPTH誘導体の合成
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤未奈、菊嶋孝太郎、小宮山慧南、北泰行、土肥寿文
2. 発表標題 オルトトリフルオロメトキシフェニル基をダミーリガンドとするジアリールヨードニウム塩の反応
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小山春香、菊島孝太郎、児玉一希、土肥寿文
2. 発表標題 ポリフルオロアレーンの芳香族求核置換反応を経る含フッ素フェニルフェノチアジン誘導体の合成
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kotaro Kikushima, Keina Komiyama, Mina Saito, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Synthesis of Aryl Esters through Accelerated Ligand Coupling of Diaryliodonium(III) Salts
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Kikushima, Keina Komiyama, Mina Saito, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Aryl Trifluoroacetoxylation via Catalytic Ligand Transfer of Diaryliodonium(III) Salts
3. 学会等名 26th International symposium: Synthesis in Organic chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小宮山 慧南、菊島 孝太郎、齊藤 未奈、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム塩の銀触媒リガンドカップリングを経る含フッ素カルボキシ基導入反応
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小宮山 慧南、菊嶋 孝太郎、齊藤 未奈、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 銀触媒によるジアリールヨードニウム塩と含フッ素カルボン酸塩の選択的カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齊藤 未奈、小宮山 慧南、菊嶋 孝太郎、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 トリフルオロメトキシフェニル基を有するジアリールヨードニウム塩の銀触媒リガンドカップリング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 英樹、菊嶋 孝太郎、大橋 理人、嘉村 亮平、武田逸平、岩本紘明、生越 専介
2. 発表標題 テトラフルオロエチレンのトリフルオロビニル亜鉛試薬への直接変換反応および種々のトリフルオロビニル誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Bae Taeho、菊嶋 孝太郎、Elboray E. Elghareeb、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 高反応性ジアリールヨードニウム(III)塩を用いたアミド類の選択的O-アリール化によるイミノアリールエーテルの新規合成法
3. 学会等名 日本薬学会 第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 航平、梅川 なるみ、菊嶋 孝太郎、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 超原子価ヨウ素(III)反応剤を用いた脱炭酸型カップリング反応の開発 - アリール - , - ジフルオロメチルケトンの合成
3. 学会等名 日本薬学会 第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 要藤 友佑、知名 秀泰、佐々 裕隆、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 シクロヘキサジオン類のフッ素化/炭素-炭素結合切断開環反応
3. 学会等名 日本薬学会 第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 梅川 なるみ、菊嶋 孝太郎、小宮山 慧南、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム(III)塩を用いるアリール - フルオロエステルの合成
3. 学会等名 日本薬学会 第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々 裕隆、知名 秀泰、要藤 友佑、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 シクロヘキサジオン類の開環フッ素化反応による含フッ素ジヒドロピリド[1,2-a]インドロン類の合成
3. 学会等名 日本薬学会 第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々 裕隆, 森 功耀, 高木 佑実, 成瀬 愛咲, 亀井 杏奈, 菊嶋 孝太郎, 土肥 寿文
2. 発表標題 化学および電解酸化条件下での超原子価ヨウ素触媒芳香環 C-N カップリング反 応によるラクタム類の合成
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 航平, 菊嶋 孝太郎, 芳尾 夏美, 北 泰行, 土肥 寿文
2. 発表標題 メタルフリージフルオロカルボニル基導入を起点とする , -ジフルオロベンジルユニットの合成
3. 学会等名 第45回 フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梅川 なるみ, 菊嶋 孝太郎, 小宮山 慧南, 北 泰行, 土肥 寿文
2. 発表標題 TMP-ヨードニウム塩を用いた含フッ素カルボン酸類の銀触媒アリール化反応
3. 学会等名 第72回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 知名 秀泰, 要藤 友佑, 佐々 裕隆, 菊嶋 孝太郎, 土肥 寿文
2. 発表標題 シクロヘキサジオン類のC-C結合切断型新規開環フッ素化反応
3. 学会等名 第72回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊島 孝太郎、山田 航平、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 脱炭酸のアリール化による , -ジフルオロカルボニル化合物のメタルフリー合成
3. 学会等名 第72回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kotaro Kikushima, Naoki Miyamoto, Kohei Yamada, Aki Morita, Elghareeb E. Elboray, Yasuyuki Kita and Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Transition-metal-free functionalization of (hetero)arenes via highly reactive TMP-iodonium(III) acetates
3. 学会等名 28th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (ISHC) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoki Miyamoto, Kotaro Kikushima, Elghareeb E. Elboray, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Environmentally friendly phenol O-arylation with aryl(TMP)-iodonium(III) acetates
3. 学会等名 8th EuChemS Chemistry Congress (ECC8) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takumi Hayashi, Naoko Takenaga, Arumu Miyagawa, Shohei Ueda, Kotaro Kikushima, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Synthesis of new uracil derivatives through the generation of "uracilyne"
3. 学会等名 8th EuChemS Chemistry Congress (ECC8) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮本 直樹、菊蔦 孝太郎、Elboray Elghareeb、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 トリメトキシフェニルヨードニウム(III)アセタートを用いたフェノール類の水中O-アリール化反応
3. 学会等名 第11回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 要藤 友佑、林 巧実、宮本 直樹、菊蔦 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 リサイクル型メシチルヨードニウム塩(III)を用いた芳香族スルホニウム塩の合成
3. 学会等名 第11回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kotaro Kikushima, Naoki Miyamoto, Aki Morita, Taeho Bae, Elghareeb E. Elboray, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Efficient arylation of heteroatom nucleophiles using TMP-iodonium(III) salts
3. 学会等名 International Symposium on Green Chemistry 2022 (ISGC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kohei Yamada, Kotaro Kikushima, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Decarboxylative metal-free synthesis of aryl difluorocarbonyl compounds using TMP iodonium(III) salts
3. 学会等名 International Symposium on Green Chemistry 2022 (ISGC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 BAE Taeho、森田 亜希、ELBORAY E. Elghareeb、菊蔦 孝太郎、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 ジアリールヨードニウム塩による非環状アミド類の選択的N 及びO アリール化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森田 亜希、Bae Taeho、Elboray Elghareeb、菊蔦 孝太郎、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 トリメトキシフェニルヨードニウム(III)アセタートを用いたスルホンアミドのN-アリール化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 航平、菊蔦 孝太郎、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 トリメトキシフェニルヨードニウム(III)塩を用いた 芳香環への脱炭酸型ジフルオロカルボニル基導入
3. 学会等名 日本薬学会 第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 要藤 友佑、林 巧実、宮本 直樹、菊蔦 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 メシチルヨードニウム塩(III)を用いたスルフィドのアリール化による 芳香族スルホニウム塩の合成
3. 学会等名 日本薬学会 第142年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Elghareeb E. Elboray, Aki Moraita, Taeho Bae, Kotaro Kikushima, Yasuyuki Kita, Toshifumi Dohi
2. 発表標題 Chemospecific arylation of protected hydroxylamines and sulfonamides with Aryl(TMP)iodonium salts
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊島 孝太郎、宮本 直樹、森田 亜希、山田 航平、Elghareeb Elboray、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いるヘテロ原子求核剤のメタルフリーアリール化
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々 裕隆、森 功耀、影山 奈未、菊島 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 超原子価ヨウ素触媒を用いる酸化的芳香環C-Nカップリング反応：電解触媒への応用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田航平、菊島孝太郎、小宮山慧南、北 泰行、土肥寿文
2. 発表標題 TMP-ヨードニウム塩を用いるジフルオロ酢酸誘導体のアリール化反応
3. 学会等名 第119回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 直樹、菊嶋 孝太郎、渡邊 和真、小関 大地、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いた効率的O-アリール化反応
3. 学会等名 第119回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 直樹、菊嶋 孝太郎、渡邊 和真、小関 大地、北 泰行、土肥 寿文
2. 発表標題 高反応性トリメトキシフェニルヨードニウム塩によるフェノール類の効率的O-アリール化反応
3. 学会等名 第41回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本 直樹、渡邊 和真、小関 大地、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 トリメトキシフェニルヨードニウム(III)アセタートを用いたジアリールエーテルの効率的合成法
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々 裕隆、土肥 寿文、影山 奈未、森 功耀、菊嶋 孝太郎
2. 発表標題 超原子価ヨウ素触媒を用いた脱芳香族スピロラクタム化反応：電解反応への展開
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 児玉 一希、小山 春香、菊嶋 孝太郎、土肥 寿文
2. 発表標題 有機光触媒として作用するフェニルフェノチアジン誘導体のメタルフリー合成
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荘司俊貴、福島康介、校條貴之、花崎知則、菊嶋孝太郎、武永尚子、土肥寿文
2. 発表標題 SNAr反応を利用したプリン骨格を有する新規ピアリアル化合物の合成
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 児玉一希、小山春香、菊嶋孝太郎、土肥寿文
2. 発表標題 芳香族求核置換反応を活用する多置換フェニルフェノチアジン誘導体の合成
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------