科研費

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 1 5 日現在

機関番号: 14401

研究種目: 挑戦的研究(萌芽)

研究期間: 2018~2019

課題番号: 18K19078

研究課題名(和文)高反応性化学種の新規発生法を基盤とする有機リン化合物の迅速合成

研究課題名 (英文) Concise Synthesis of Organophosphorus Compounds by Development of New Strategies for Generation of Highly Reactive Phosphorus Species

研究代表者

平野 康次 (Hirano, Koji)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号:70532696

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文):安定で入手容易な出発物質から高反応性のリンラジカルならびにリンカチオンを発生させる新手法を見出した。これらを用いて単純アルケン類の位置選択的ジホスフィン化反応や、炭素-水素結合の直接ホスフィン化反応を開発し、ビスホスフィンや(ジ)ベンゾホスホールなどの付加価値の高い含リン有機化合物の迅速合成に成功した。前者は新しい遷移金属触媒の配位子として、後者は光電変換材料などの有機機能性材料としての応用展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義 リンは現代の有機化学において欠くことのできない重要な典型元素の一つであり、触媒、医農薬品、有機機能性 材料等の鍵元素として頻繁に利用されている。しかし、このような状況に反して有機分子にリン元素を導入する ための炭素 - リン結合形成手法は驚くほど少ない。本研究では、これまでその高すぎる反応性のためにあまり利 用されてこなかった高反応性リン化学種の新規発生法の開発を通して新たな炭素 - リン結合形成手法を創出し、 多数の有用な含リン有機化合物の迅速合成に成功した。本成果は物質創生の点から現在社会の豊かさを支える有 機合成化学、特にヘテロ元素化学や材料化学の更なる進展に大きく寄与するものである。

研究成果の概要(英文): We have developed new strategies for generation of highly reactive organophosphorus species such as phophinyl radicals and phosphenium cations from readily available and stable starting materials and applied them to regioselective alkene diphosphination and C-H phosphination, directly giving bisphosphines and (di)benzophospholes, respectively. The former can be a good supporting ligand for new transition metal catalysis, and the latter is a potent functional organic molecule such as organic photovoltaic cell.

研究分野: 有機合成化学、ヘテロ元素化学

キーワード: 有機リン化合物 リンラジカル リンカチオン ビスホスフィン ホスホール

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。

1.研究開始当初の背景

リンは現代の有機化学において欠くことのできない重要な典型元素の一つである。医農薬品、特に農薬にはリン元素を含むものが数多く存在する。また、ホスフィンに代表される 3 価の有機リン化合物は金属元素に対する配位子として働き、多種多様な金属触媒を構築する上で極めて重要な役割を果たす。さらに近年では太陽電池をはじめとする有機機能性材料の鍵元素としても応用されており、その用途は今後もさらに拡大されると予想される。このような状況に反し、有機分子にリン元素を導入するための炭素 - リン結合形成手法は驚くほど少ない。リンは非共有電子対を一組有するため、一般的には求核剤として炭素求電子剤と反応し、対応する炭素 - リン結合を与える。しかし、この「リンアニオン(ホスフィド)」としての反応形式で合成できる有機リン化合物には必然的に制限があり、その結果リン元素の有機化学におけるさらなる応用展開を阻んでいるのが現状である。

一方申請者は最近、「リンラジカル」ならびに「リンカチオン」を発生させる新たな手法を見出している。「リンラジカル」および「リンカチオン」はその存在は知られていたものの、「リンアニオン(ホスフィド)」に比べて調製手法が煩雑であり、またその高すぎる反応性ゆえに制御が難しく、有機合成化学的利用は永らくの間手付かずの状態であった。これに対して申請者らの開発した手法は、入手容易かつ安定な出発物質から温和な条件下でこれらの高反応性化学種を発生可能であることがわかっていた。

2.研究の目的

本研究では、高反応性リン化学種の新規かつ斬新な発生法を軸とした効率的炭素 - リン結合 形成反応の開発と、それを利用した有用有機リン化合物の創製を目標とする。従来用いられてきた求核剤としての性質を有するリンアニオン(ホスフィド)とは全く異なる性質を有する「リンラジカル」及び「リンカチオン」の新たな発生手法を利用し、これを用いた効率的炭素 - リン結合形成反応を利用した含リン機能性分子の創製を目指す。有機リン化合物は多方面での応用展開が期待できるため、本研究を通して高活性かつ新規な触媒作用を有する金属錯体の創出や、特異な光学的ならびに電気化学的特性を有する含リン有機機能性材料の開発が期待できる。主なな研究内容は以下に示す通りである。

- (1)リンラジカルの新規発生法の開発に基づく効率的なビスホスフィン配位子の創製とその 展開
- (2) リンカチオンの新規発生法の開発に基づくホスホール類の創製とその展開

本研究計画は未だ発展途上である新たなリン化学種の性質を理解、活用することで新規な含り ン機能性分子群を創製しようとする試みである。また、本研究を通して創製される新規ビスホス フィン配位子やホスホール類は、関連する触媒化学や材料化学分野への貢献も期待できる。

3.研究の方法

本研究では、高反応性リン化学種「リンラジカル」及び「リンカチオン」の新たな発生手法を開発し、これを用いた効率的炭素 - リン結合形成反応を利用した含リン機能性分子の創製を目指す。リン - リン単結合を有するジホスフィン (R_2P-PR_2) を「リンラジカル」、第二級ホスフィンオキシド $(R_2P(O)H)$ を「リンカチオン」発生のための出発物質として各々用いる。また得られた生成物の物性等も合わせて調査する。

4. 研究成果

(1)ジホスフィンを用いたリンラジカルによるアルケン類の位置選択的ジホスフィン化反応 の開発による二座ビスホスフィン配位子の新規合成法の開発

ジホスフィン(R_2P-PR_2)を「リンラジカル」源として利用する、アルケン類のジホスフィン化反応を検討した。その結果、触媒量の臭素カチオン源(NBS等)と可視光駆動型酸化還元触媒 $Ir(ppy)_3$ を組み合わせ、青色 LED を照射するとジホスフィンによるスチレンの vic-ジホスフィン化が進行し、対応する 1,2-ビス(ジフェニル)ホスフィノエタン(dppe)誘導体が得られることがわかった。同様の反応系を共役 1,3-ジエンに適用すると位置選択的 1,4-ジホスフィン 化反応が進行し、対応する 1,4-ビス(ジフェニル)ホスフィノブタン(dppb)誘導体が得られることもわかった。さらに、アルケンとしてメチレンシクロプロパンならびにビニルシクロプロパンを用いると、シクロプロパン環の開環を伴ったジホスフィン化が進行し、各々1,3-ビス(ジフ

ェニル)ホスフィノプロパン (dppp) および 1,5-ビス (ジフェニル)ホスフィノペンタン (dpppen) 誘導体を与えることも明らかとした。これにより、入手容易な単純炭化水素化合物から、メチレンリンカーの長さが 2~5 の二座ビスホスフィン配位子全てを系統的に合成する新手法の開発に成功した。また、出発原料であるジホスフィンは固体状態であれば不活性ガス中で安定であり、種々の置換基を容易に導入できる。従って、立体的および電子的性質の異なる様々な二座ビスホスフィン配位子を簡便に合成することが可能となる。得られる二座ビスホスフィン配位子は金属錯体の配位子として利用できるため、新たな均一系触媒の創生にも寄与できる。

一方で、反応機構に関する知見を得るために、NMR や UV-Vis によるいくつかの対照実験を行った。その結果、触媒量の臭素カチオン源(Br^+)とジホスフィン(R_2P-PR_2)が初めに反応して生じるブロモホスフィン($Br-PR_2$)が活性種であり、これが可視光により励起された $Ir(ppy)_3$ から一電子を受け取ってリンラジカルを生じることで反応が進行することが明らかとなった。

(2)第二級ホスフィンオキシドを用いたリンカチオンによるアルキンとの形式的[3+2]環化付加型反応を利用したベンゾホスホールの合成

第二級ホスフィンオキシド($R_2P(O)H$)と $Tf_2O/DMAP$ を組み合わせると、系中で高反応性配位不飽和種であるホスフェニウムカチオンが発生可能であることを見出した。これにアルキンを作用させると[2+1]環化付加反応により三員環化合物ホスフィレニウムカチオン中間体を生じ、最終的にこれを介した転位反応により、形式的[3+2]環化付加型生成物であるベンゾホスホールが得られることを見出した。ベンゾホスホールの合成には従来多段階工程を強いられてきたが、本手法を用いることで安定かつ入手容易な第二級ホスフィンオキシド ($R_2P(O)H$) とアルキンから一段階での合成を実現できる。さらに、重金属塩を一切用いる必要がない点も大きな特徴である。

本手法の最大の特徴は、その位置選択性にある。すなわち、反応の進行に伴って、原料である第二級ホスフィンオキシド(R₂P(O)H)の一つの炭素 リン結合が転位したベンゾホスホールが単一の生成物として得られる。この選択性は一般性が高く、また従来の金属触媒を利用する系を補填するものであり、合成化学の観点から極めて重要な知見である。そこで反応機構に関する知見を得るために、いくつかの対照実験と、NMRによる反応系中の追跡を行った。その結果、三員環化合物ホスフィレニウムカチオン中間体から炭素 炭素結合形成を伴う還元的脱離を経て、炭素 リン結合が転位することがわかった。リンがあたかも遷移金属のようなレドックスを起こしており、配位不飽和種を利用する典型元素化学の新たな側面を開拓する成果として極めて興味深い。

(3) リンカチオンを利用した分子内 C-H ホスフィン化によるジベンゾホスホールの合成

ジベンゾホスホールはベンゾホスホールに比べてよりパイ共役形が拡張された分子であり、有機機能性材料としての応用が期待されている。そこで上記(2)の成果をもとに、第二級ビフェニルホスフィンオキシドの分子内 C-H ホスフィン化によるジベンゾホスホールの合成を検討した。その結果、Tf₂O を添加するだけで反応が進行し、望むジベンゾホスホールが得られることが明らかとなった。本反応はリンカチオンを経由する、いわゆる phospha-Friedel-Crafts 反応である。そのため反応の位置選択性が従来の金属触媒を用いる系とは相補的である。すなわち、本手法と従来法を使い分けることで、同じ出発原料から異性体の関係にある二つのジベンゾホスホールにアクセスすることが可能となる。さらに本手法は分子内二重 C-H ホスフィン化反応にも展開でき、ホスホール環を二つ含む新規なヘテロアセン類の合成にも成功した。

(4) リンジカチオンを利用したダブル C-H ホスフィン化によるジベンゾホスホールの直接合成

上述した(2)および(3)では、活性種としてリン「モノ」カチオンを利用していた。この概念を拡張し、リン「ジ」カチオンを利用したダブル C-H ホスフィン化により、単純ビアリールからジベンゾホスホールを直接合成する新手法を着想した。検討にあたり、はじめにリンジカチオンとして振る舞う安定なリン前駆体を調査した。その結果、市販のアリールホスフィン酸に対し、 Tf_2O と DMAP を作用させると、リンジカチオン等価体が発生可能であることを突き止めた。実際、DMAP に代えてより強固なルイス塩基配位子として作用するターピリジン誘導体を用いると、リンジカチオン種が ^{31}P NMR により観測された。そこでこの条件を、実際にビアリ

ールとの反応に適用した。その結果、期待するダブル C-H ホスフィン化が進行し、ジベンゾホスホールが一挙に得られた。本手法は様々なビアリールやヘテロビアリールに有効であり、いずれも一段階で対応するジベンゾホスホールを与えた。ビアリールに代えてスチレンを用いれば、C2 位が無置換のベンゾホスホールにもアクセスできる。さらに、含リン五員環化合物であるジベンゾホスホールのみでなく、より構造的にフレキシブルな含リン六員環化合物および七員環化合物も同様の手法で簡便に合成できる。

本手法の最大の特徴は、より高度に共役が拡張されたホスホール誘導体を一段階で簡単に合成できる点である。すなわち、ビス(チエニル)ナフタレンの 4 つの C-H 結合を一段階でホスフィン化し、対応するチオフェン/ホスホール環含有 8 環式骨格を一挙に構築することができる。これは含リン六員環化合物にも有効で、フェノキサホスフィンを含む 6 環式骨格をも容易に合成可能である。得られた高度縮合共役ホスホール類の多くは新規化合物であったため、その物性測定も予備的に行った。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件(うち査読付論文 22件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件)

1 . # 1	
1.著者名	4 . 巻
Kazutaka Takamatsu, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, Koji Hirano, Masahiro Miura	9
2. 論文標題	5 . 発行年
Copper-Catalyzed Regioselective C-H Amination of Phenol Derivatives with Assistance of	2019年
Phenanthroline-Based Bidentate Auxiliary	20194
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS Catalysis	5336-5344
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	 査読の有無
10.1021/acscatal.9b01145	有
10.1027/4000441100	F
オープンアクセス	国際共著
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	-
カープンプラビスにはない、人はカープンプラビスが四乗	
1 ***	4 . 巻
1 . 著者名	_
Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura	21
2.論文標題	5.発行年
	2019年
Synthesis of -Trifluoromethylamines by Cu-Catalyzed Regio- and Enantioselective Hydroamination of 1-Trifluoromethylalkenes	2019-1-
nydroammatron or 1-11111uorometnyrarkenes 3.雑誌名	6 早初と早後の否
	6.最初と最後の頁
Organic Letters	4284-4288
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.9b01471	有
オープンアクセス	国際共著
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	
カーノファソ ヒA Cla ない、 X はカーノファソ ヒA か凶無	-
1 节247	1 A #
1 . 著者名	4 . 巻
Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura	21
2.論文標題	5.発行年
Copper-Catalyzed Electrophilic Amination of gem-Diborylalkanes with Hydroxylamines Providing	2019年
-Aminoboronic Acid Derivatives	て、目切し目後の声
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	4759-4762
	査読の有無
掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子)	브까이니灬
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b01640	有
10.1021/acs.orglett.9b01640	有
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
10.1021/acs.orglett.9b01640 オープンアクセス	有
10.1021/acs.orglett.9b01640 オープンアクセス	国際共著
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1.著者名	国際共著
10.1021/acs.orglett.9b01640 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
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura	有 国際共著 - 4.巻 60
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題	有 国際共著 - 4.巻 60 5.発行年
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura	有 国際共著 - 4.巻 60
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines	有 国際共著 - 4.巻 60 5.発行年 2019年
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1 . 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines	有 国際共著 - 4.巻 60 5.発行年 2019年
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1. 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2. 論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 2014-2017
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1.著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3.雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 2014-2017
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1. 著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2. 論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 2014-2017
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1.著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3.雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.06.055	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 2014-2017 査読の有無 有
10.1021/acs.orglett.9b01640 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 1.著者名 Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Diphosphination of ortho-quinone methide precursors with diphosphines 3.雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 60 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 2014-2017

1.著者名 **Computer Tokementary Venhihira Hayanki, Sugumu Kawayahi, Kaji Hirana, Magahira Miyra	4 *
Kazutaka Takamatsu, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, Koji Hirano, Masahiro Miura	4. 巻
2.論文標題	5 . 発行年
Copper-Mediated Decarboxylative C-H Arylation of Phenol Derivatives with ortho-Nitrobenzoic	2019年
Acids Using Phenanthroline-Based Bidentate Auxiliary	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ChemistrySelect	11833-11838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	<u>」</u> 査読の有無
10.1002/slct.201902860	有
10.1002/0101.201002000	
オープンアクセス	国際共著
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	-
1 英老々	4.巻
1.著者名	_
Sunit Hazra, Koji Hirano, Masahiro Miura	101
2.論文標題	5.発行年
Pyridine-directed Rh-catalyzed C6-selective C-H Acetoxylation of 2-Pyridones	2020年
Tyridino directed fill odtaryzed od serective o ir hostoxyration or z Tyridenes	2020-
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Heterocycles	223-234
,	
	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.3987/COM-19-S(F)16	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
3 ブンナノとれてはない、人は3 ブンナノとハル 四共	
1 . 著者名	4 . 巻
Akihiro Matsude, Koji Hirano, Masahiro Miura	362
2.論文標題	5 . 発行年
Palladium Catalyzed Intramolecular Mizoroki Heck Type Reaction of Diarylmethyl Carbonates	2020年
	6 8471 8/4 8 7
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Advanced Synthesis & Catalysis	518-522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	<u> </u>
10.1002/adsc.201901398	有
オープンアクセス	国際共著
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	国際共者
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	-
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 1.著者名	- 4 . 巻
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	-
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura	- 4.巻 49
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題	- 4.巻 49 5.発行年
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-	- 4.巻 49
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes	- 4.巻 49 5.発行年 2020年
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1- Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes	- 4.巻 49 5.発行年 2020年
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名 Chemistry Letters	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 637-640
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名 Chemistry Letters	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 637-640 査読の有無
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名 Chemistry Letters	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 637-640
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名 Chemistry Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200163	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 637-640 査読の有無
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 1 . 著者名 Yuki Kojima, Tatsuaki Takata, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Synthesis of gem-Difluoroalkenes by Copper-catalyzed Regioselective Hydrodefluorination of 1-Trifluoromethylalkenes 3 . 雑誌名 Chemistry Letters	- 4 . 巻 49 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 637-640 査読の有無

1 . 著者名	4 344
	4 . 巻
Akihiro Matsude, Koji Hirano, Masahiro Miura	22
	5 3%/= F
2 . 論文標題	5 . 発行年
Highly Stereoselective Synthesis of 1,2-Disubstituted Indanes by Pd-Catalyzed Heck/Suzuki	2020年
Sequence of Diarylmethyl Carbonates	
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Organic Letters	3190-3194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.0c00945	有
	13
オープンアクセス	国際共著
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	-
3 22 2 CM CM / XIM3 22 7 CM EMP	
1.著者名	4 . 巻
	22
Kazutoshi Nishimura, Koji Hirano, Masahiro Miura	22
	- 36/- <i>-</i> -
2 . 論文標題	5.発行年
Direct Synthesis of Dibenzophospholes from Biaryls by Double C-P Bond Formation via Phosphenium	2020年
Dication Equivalents	
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	3185-3189
-	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.0c00944	有
	13
オープンアクセス	国際共著
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	-
3 フンノノとハモはない、人は3 フンノノとハガ田菜	
1.著者名	4 . 巻
	_
Yugo Kato, Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura	85
○ ±△	r 36/二ケ
2.論文標題	5 . 発行年
Synthesis of DPPP- and DPPPEN-Type Bidentate Ligands by Ring-Opening Diphosphination of	
	2020年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis	
	2020年 6.最初と最後の頁
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis	
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6 . 最初と最後の頁 5981-5994
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6 . 最初と最後の頁
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6 . 最初と最後の頁 5981-5994
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 オープンアクセス	6 . 最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1. 著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2. 論文標題	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes 3.雑誌名	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3.雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1.著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2.論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes 3.雑誌名	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3 . 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1 . 著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes 3 . 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 -
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3 . 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1 . 著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes 3 . 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3 . 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 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 1 . 著者名 Soshi Nishino, Koji Hirano, Masahiro Miura 2 . 論文標題 Cu Catalyzed Reductive gem Difunctionalization of Terminal Alkynes via Hydrosilylation/Hydroamination Cascade: Concise Synthesis of Aminosilanes 3 . 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6.最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 26 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 -
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3 . 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 オープンアクセス	6 . 最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 26 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 - 査読の有無
Methylene- and Vinylcyclopropanes under Visible-Light-Promoted Photoredox Catalysis 3 . 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00417 オープンアクセス	6 . 最初と最後の頁 5981-5994 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 26 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 - 査読の有無

	. "
1. 著者名	4.巻
Akihiro Matsude, Koji Hirano, Masahiro Miura	20
2.論文標題	5.発行年
Palladium-Catalyzed Benzylic Phosphorylation of Diarylmethyl Carbonates	2018年
Turridatum outury200 bon2y110 Thoophory1011011 of brury1mothy1 outbondtos	2010-
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	3553-3556
. • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	 査読の有無
10.1021/acs.orglett.8b01323	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
1.著者名	4 . 巻
Yuto Okugawa, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, Koji Hirano, Masahiro Miura	20
2 . 論文標題	5 . 発行年
Diphosphination of Arynes with Diphosphines	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	3670-3673
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.8b01470	有
10.1021/acs.org1ett.00014/0	Ħ
オープンアクセス	国際共著
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	-
	·
1.著者名	4 . 巻
Tatsuaki Takata, Daiki Nishikawa, Koji Hirano, Masahiro Miura	24
2.論文標題	5.発行年
Synthesis of Aminophosphines by Copper Catalyzed Regioselective Hydroamination of	2018年
Vinylphosphines	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry-A European Journal	10975-10978
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/chem.201802491	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
1. 著者名	4 . 巻
I. 省有石 Shibo Xu, Kazutaka Takamatsu, Koji Hirano, Masahiro Miura	4 · 중 57
ombo nu, nazutana tanamatsu, noji mitano, masamino miuta	31
2 . 論文標題	5.発行年
Nickel Catalyzed Stereospecific C H Coupling of Benzamides with Epoxides	2018年
The state of the s	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Angewandte Chemie International Edition	11797-11801
相野冷かのDOL / デックリナブック - カー神ロフン	本柱の左伽
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/anie.201807664	有
	•
オープンアクセス	国際土著
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 英名	
1 . 著者名	4 . 巻
Kazutoshi Nishimura, Yuto Unoh, Koji Hirano, Masahiro Miura	24
2 . 論文標題	5 . 発行年
Phosphenium Cation Mediated Formal Cycloaddition Approach to Benzophospholes	2018年
· . 雜誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry-A European Journal	13089-13092
 	査読の有無
10.1002/chem.201803225	有
トープンアクセス	国際共著
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	-
	4 . 巻
· 설립됩 Koji Hirano, Masahiro Miura	76
noji mitano, madamito mitata	_
2. 論文標題	5 . 発行年
Development of New C-N and C-P Bond Formations with Alkenes and Alkynes Based on Electrophilic	2018年
Amination and Phosphination .雑誌名	6.最初と最後の頁
் செங்கு டி Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	1206-1214
colonia. C. Cyntholio Grganio Gromiotry, Gapan	.200 1211
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	 査読の有無
10.5059/yukigoseikyokaishi.76.1206	有
↑ ープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
	T
1 . 著者名	4 . 巻
Nobutaka Otomura, Koji Hirano, Masahiro Miura	20
2. 論文標題	5.発行年
Diphosphination of 1,3-Dienes with Diphosphines under Visible-Light-Promoted Photoredox	2018年
Catalysis	
B. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	7965-7968
引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	│ │ 査読の有無
可取論文のDOT () クタルオフラエッド観点子) 10.1021/acs.orglett.8b03534	重歌の有無 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
l . 著者名	4 . 巻
	21
Kazutoshi Nishimura, Koji Hirano, Masahiro Miura	21
2 . 論文標題	5.発行年 2019年
	5.発行年
2 . 論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf20-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction	5.発行年
2.論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf2O-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction	5 . 発行年 2019年
2.論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf20-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction 3.雑誌名 Organic Letters	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1467-1470
2.論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf20-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction 3.雑誌名 Organic Letters	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1467-1470 査読の有無
2.論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf2O-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction 3.雑誌名 Organic Letters	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1467-1470
2.論文標題 Synthesis of Dibenzophospholes by Tf20-Mediated Intramolecular Phospha-Friedel-Crafts-Type Reaction 3.雑誌名 Organic Letters	5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1467-1470 査読の有無

1.著者名	4 . 巻
Shibo Xu, Kazutaka Takamatsu, Koji Hirano, Masahiro Miura	25
2.論文標題	5 . 発行年
Synthesis of Seven Membered Benzolactones by Nickel Catalyzed C-H Coupling of Benzamides with Oxetanes	1 - 1 - 1
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry-A European Journal	9400-9405
<u></u> 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	<u></u> 査読の有無
10.1002/chem.201900543	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4 . 巻
Sunit Hazra, Koji Hirano, Masahiro Miura	8
Curry Hazira, Noji Hirano, macamiro mitara	
2.論文標題	5 . 発行年
Solvent Controlled Rh Catalyzed C6 Selective C H Alkenylation and Alkylation of 2	2019年
Pyridones with Acrylates	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Asian Journal of Organic Chemistry	1097-1101
Astail Journal of Organic Chemistry	1097-1101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/ajoc.201900190	有
10.1002/4]00.201000100	l B
オープンアクセス	国際共著
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	-

〔学会発表〕 計5件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1 . 発表者名

Koji Hirano

2 . 発表標題

Copper-Catalyzed Regioselective C-H Amination of Phenol Derivatives with Assistance of Phenanthroline-Based Bidentate Auxiliary

3 . 学会等名

20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS20)(国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名 Koji Hirano

2.発表標題

Synthesis of Benzophospholes with Phosphenium Cations of Unique Reactivity

3 . 学会等名

27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (27th ISHC) (国際学会)

4 . 発表年

2019年

1 . 発表者名 Koji Hirano	
2 . 発表標題 Phosphination of Alkenes and Alkynes with Phosphinyl Radicals and Phosphenium Cations of Unique	Reactivity
3.学会等名 International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (MACOS) (招待	講演)(国際学会)
4 . 発表年 2018年	
1 . 発表者名 Koji Hirano	
2 . 発表標題 Palladium-Catalyzed Asymmetric Benzylic Substitution of Secondary Benzyl Carbonates	
3.学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14)(国際学会)
4 . 発表年 2018年	
1 . 発表者名 平野 康次	
2 . 発表標題 極性転換が拓く新規炭素ーヘテロ元素結合形成	
3 . 学会等名 日本薬学会第139年会シンポジウム「有機合成化学の若い力:今、ICHIBANアツい化学者たち」(招待講演)	
4 . 発表年 2019年	
〔図書〕 計1件	30/5
1.著者名 三浦雅博、平野康次	4 . 発行年 2019年
2 . 出版社 シーエムシー出版	5 . 総ページ数 ²¹²
3 . 書名 直接的芳香族カップリング反応の設計と応用	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----