

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22689001

研究課題名(和文) 遷移金属触媒下における平衡反応制御法の開発

研究課題名(英文) Novel equilibrium control under transition-metal catalysis

研究代表者

有澤 美枝子 (ARISAWA, MIEKO)

東北大学・薬学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50302162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,700,000円、(間接経費) 5,910,000円

研究成果の概要(和文)：有機イオウ化合物の効率合成法として、有機化合物C-H結合を直接C-S結合に変換する反応と、C-X単結合の切断再配列によるC-S結合生成反応を開発した。これらは多くの場合に平衡反応であることがわかった。平衡を望みの物質生成に移動する方法として、(1)ヘテロ元素捕捉剤を用いる平衡制御、(2)段階的に中間生成物を選択し、平衡系を出発物質から移動させながら目的物に到達する平衡制御を開発した。平衡反応制御によって、遷移金属錯体が有機イオウ化合物の様々な変換反応に関与できることを示した。

研究成果の概要(英文)：I found that transition-metal complexes could be used as catalyst for the synthesis and transformation of organosulfur compounds, and that a variety of reactions involving cleavage of heteroatom bonds such as C-S, C-F, C-C, C-O, S-S, P-P bonds were developed. The development of efficient catalysts, which decreases the activation energy of the reaction, provides equilibrium reactions, when the relative thermodynamic stabilities of the substrates and products are close. Then, equilibrium control methods using co-substrates and thermodynamically intermediate substrates were developed. Method employing the combination of transition-metal catalysis and equilibrium control can be generally used for the synthesis of organosulfur compounds.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・化学系薬学

キーワード：平衡制御 触媒反応 有機イオウ化合物 切断再配列 ヘテロ元素捕捉剤 平衡相関

1. 研究開始当初の背景

有機イオウ化合物は医薬品や機能性材料として重要である。従来、有機イオウ化合物のC-S結合形成には、多くの場合に有機ハロゲン化合物の化学量論的な置換反応が用いられるため、様々な制約や問題があった。(1) 基質と試薬の合成に比較的多段階プロセスを必要とする、(2) イオウ試薬は湿気や酸素に不安定な場合が多く取扱いが容易ではない、(3) 脱離基に伴う化学量論量の無機廃棄物が副生し、触媒化が困難である、(4) 環境調和を考慮した物質変換法の開発が求められているが、有機イオウ化合物の合成には不快臭を伴うことが多い。

私は、この問題を解決する目的で、有機イオウ化合物の合成に不向きとされてきた遷移金属触媒を活用する方法を開発した。この過程で、多くの場合に平衡反応であることがわかった。従って、高活性触媒を開発するのみでは効率的に合成できないことに気がつき、平衡を制御する研究が必要になった。

2. 研究の目的

遷移金属触媒反応と平衡を組み合わせる新しい有機合成反応を開発する。特に、(1) 平衡反応を制御するための方法論を系統的に検討する。その結果を、(2) 不活性C-H結合を直接C-S結合に変換する反応に利用して、有機イオウ化合物の新しい省エネルギー・環境調和合成を実現する。

3. 研究の方法

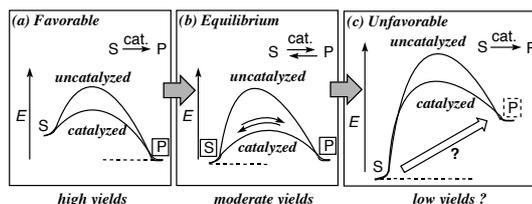
平衡反応を制御するための方法論を系統的に研究する。具体的には、(1) 触媒的平衡反応の開発、(2) 不均一系平衡反応制御、(3) 多平衡反応制御、(4) 触媒的平衡相関、(5) 熱力学的に不利な触媒的平衡反応制御を順次検討する。5つの方法を相互に関連させながら研究を進める。

4. 研究成果

本研究では、有機化合物C-H結合を直接C-S結合に変換する反応を達成するために、基質や試薬の活性度をみながら、金属触媒の活性と安定性を向上させる方法を用いることにした。ところで、触媒は、エネルギー障壁の小さい反応経路を取ることで、反応を促進する物質であり、反応機構の一段階で使われ、その後再生されるので、極少量で反応を促進できる。消費エネルギーと廃棄物が減るので、省エネルギー・環境調和有機合成の点で望ましい。ただし、触媒は反応系と生成系の状態を変化させることはなく、反応式には現れない。従って、高活性触媒を開発して反応の活性化エネルギーを下げると、必然的に出発物質Sと目的物Pの熱力学的安定性が反応効率に大きく影響するようになる(Figure 1)。出発物質Sと目的物Pの熱力学的安定性が近い場合には平衡反応となる。しかし、目的物Pが出発物質Sよりも熱力学的

に不安定な場合には、この方法で目的物Pを効率的に得ることはできない。平衡は、化学あるいは生物学の基本概念であるが、制御して合成反応に利用する研究はほとんど行われていない。私は、熱力学的に不利な生成物を平衡制御を行いながら合成することを考えた。従って、目的達成のために、平衡を望みの物質生成にシフトする方法の開発が課題となった。本研究では、新しい平衡制御法として、① 段階的に中間生成物を選択し、平衡系を出発物質Sから移動させながら目的物Pに到達する平衡制御、② ヘテロ元素捕捉剤を用いる平衡制御を開発した。

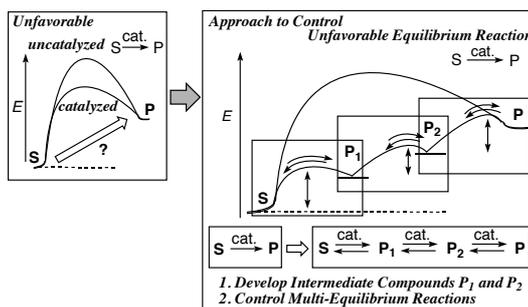
Figure 1.



(1) 触媒的平衡相関を利用した平衡制御

触媒存在下、出発物質Sと目的物Pの熱力学的安定性が近く平衡反応となる場合は、後述するヘテロ元素捕捉剤を添加する方法論が有効であることがわかった。しかし、目的物Pが出発物質Sよりも熱力学的に不利な場合には、異なる工夫が必要と考えた。即ち、出発物質Sから目的物Pを与える触媒反応が熱力学的に不利で進行しにくい場合に、段階的に中間生成物P₁とP₂を設定することを計画した(Figure 2)。例えば、出発物質Sから目的物Pを与える触媒反応を、SからP₁を与える触媒的平衡反応/P₁からP₂を与える触媒的平衡反応/P₂からPを与える触媒的平衡反応に分割する。これらの平衡反応をそれぞれ触媒的に進行させることによって、P₁やP₂の生成を経由してSからPへの反応を達成することを考えた。ここでは、① 中間生成物P₁とP₂を選択する方法と② 複数の平衡反応の制御が課題となる。中間生成物P₁とP₂は、熱力学的安定性の近い出発物質と目的物を選択しながら、結合エネルギーの小さい高反応性化合物から順次結合エネルギーの大きい低反応性化合物の反応を検討し選択することにした。なお、SからP₁/P₁からP₂/P₂からPを与える3つの触媒的平衡反応自体も合成的に新規な反応である。本方法論はこれら

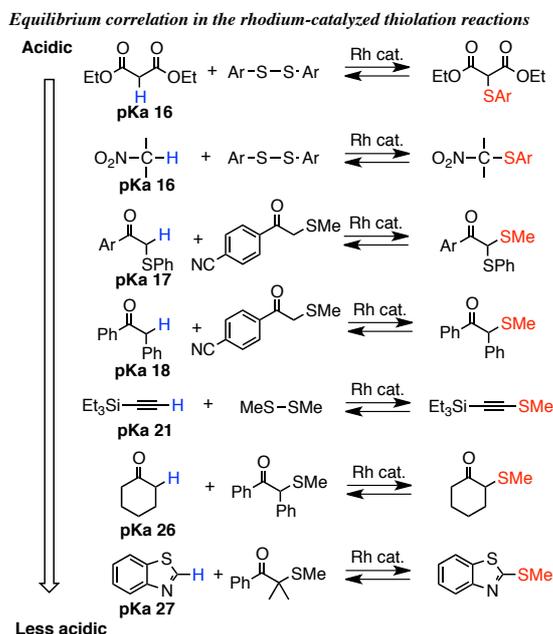
Figure 2.



の反応を組み合わせ、全体として出発物質 **S** から目的物 **P** を与える反応を行うものである。そこで、中間生成物 **P₁** と **P₂** を選択し、平衡系を出発物質 **S** から目的物 **P** へ順次移動させる触媒的平衡相関を利用した平衡制御法を開発するにあたり、有機化合物 **C-H** 結合を触媒的に **C-S** 結合へ変換する反応に着目することにした。

有機イオウ化合物の最も効率的な合成法は、有機化合物の **C-H** 結合を活性化して直接 **C-S** 結合に変換する触媒反応である。先に私は、ロジウム触媒存在下、1-アルキン **C-H** 結合とジスルフィド **S-S** 結合を作用させるとチオアルキン **C-S** 結合を与える反応を見出した。本研究ではまず、ジスルフィドを用いてニトロアルカン **C-H** 結合からチオニトロアルカン **C-S** 結合を与える反応を開発した。これらの反応は逆反応が進行する平衡反応であり、有機化合物 **C-H** 結合と有機イオウ化合物 **C-S** 結合の熱力学的安定性が近いことを知るきっかけとなった。これによって、比較的酸性度の高い **C-H** 結合を直接 **C-S** 結合に変換できることを示した。次に、中間生成物を經由する平衡相関を利用して、平衡を制御しながら、結合エネルギーの小さい高反応性化合物から順次結合エネルギーの大きい低反応性化合物の反応へ展開した。ここでは、有機化合物 **C-H** 結合の酸性度を指標に使い、酸性度の高い化合物から低い化合物に検討した。マロン酸エステル (pKa 16)、 α -チオケトン (pKa 16.9)、ベンジルケトン (pKa 17.7)、アルキルケトン (pKa 26)、ベンゾチアゾール (pKa 27) の **C-H** 結合を **C-S** 結合に変換することを達成した (Figure 3)。チオ化剤にはジスルフィド **S-S** 結合のみでなく有機イオウ化合物 **C-S** 結合を利用できることを示した。例えば、メチルチオ化剤として、ベンジルケトンの反応で得られたメチルチオ化生成物をアルキルケトンに適用し、アルキルケトンの反応で得られた生成物をベンゾチアゾール

Figure 3.



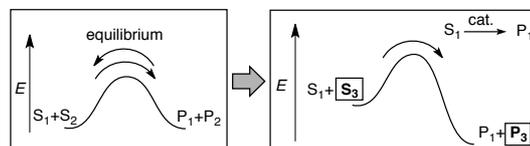
ルの反応に利用できた。通常、**C-S** 結合生成反応には化学量論量の塩基を必要とするが、本法では塩基が不要で、中性条件下速やかに反応する特徴がある。この結果は、複数の平衡反応を組み合わせることによって、入手容易な化合物から熱力学的に不利な反応を行えることを示したものである。

ところで、以上の反応は **C-H** 結合と **C'-S** 結合から新たな **C-S** 結合と **C'-H** 結合を与えるメタセシス反応 (**CH/CStoCS/CH** メタセシス) と見ることができる。原理的には、**C-H** 結合と **C'-S** 結合から **C-C'** 結合と **S-H** 結合を与える反応 (**CH/CStoCC/SH** メタセシス) が進行してもよいはずである。遷移金属触媒を用いる単結合メタセシスには多くの可能性があるが、従来あまり取り上げられることがなかった。本研究では、ロジウム触媒存在下、 α -チオケトンに酸化剤として利用すると、芳香族ベンジルケトンの酸化的カップリングによってベンジルケトン α -位で二量化が起こり 1,4-ジケトンを与えることを見出した。本反応は、有機イオウ試薬を用いて酸化的カップリング反応を行ったものである。

(2) ヘテロ元素捕捉剤を用いる平衡制御

有機イオウ化合物の平衡的変換反応を効率よく進行させる目的で、ヘテロ元素捕捉剤 **S₃** による平衡制御法を開発した (Figure 4)。出発物質 **S₁** と **S₂** から目的物 **P₁** と **P₂** が生じる反応が、触媒存在下平衡的に進行する場合に着目する。ここでは、**S₁** と **P₁** および **S₂** と **P₂** の熱力学的安定性が近いことになり、このままでは **P₁** もしくは **P₂** を効率よく得ることはできない。この反応で、基質を過剰に用いることなく、**S₁** から **P₁** を効率よく生成させるために、ヘテロ元素捕捉剤 **S₃** を添加することを考案した。ここでは、**S₃** がより熱力学的に安定な **P₃** に変換されることを利用することによって **S₁** から **P₁** を得る平衡を制御することができる。即ち、この平衡制御では、**S₃** がより熱力学的に安定な **P₃** に変換されるようにヘテロ元素捕捉剤 **S₃** を選択することが重要である。

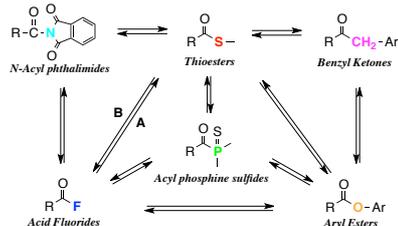
Figure 4.



一例として、ロジウム触媒を用いると、チオエステル **C-S** 結合と酸フッ化物 **C-F** 結合間の交換反応が平衡状態になる。ここで、トリフェニルホスフィンに添加してフッ素原子を捕捉すると、酸フッ化物からチオエステルを効率よく与える (Figure 5、反応 A)。逆に、ヘキサフルオロベンゼンをチオ基捕捉剤として用い、チオ基を芳香族スルフィドとして捕捉すると、効率よく酸フッ化物を与える (反応 B)。炭素酸のフッ素化反応には、従来 DAST のような求核的フッ素化剤や *N*-

フルオロピリジニウム塩などの求電子的フッ素化剤が用いられてきたが、反応剤の吸湿性が高く熱安定性が低いことや、塩基性条件を用いる問題がある。本法では、安定な有機フッ素化合物を用いて触媒的にフッ素化を行うことができた。同様にして、ロジウム触媒存在下、酸フッ化物 C-F 結合、芳香族エステル C-O 結合、チオエステル C-S 結合、アシルホスフィンスルフィド C-P 結合、アシルフタルイミド C-N 結合間の効率的な触媒的相互変換反応を行えることを明らかにした (Figure 5)。試薬を過剰量用いることなく、平衡を望みの化合物生成にシフトさせる方法として、ヘテロ元素捕捉剤の添加が有効であることを示した。本法によって、1 種のアシル化合物から、ロジウム触媒を用いてヘテロ元素の異なる多数のアシル化合物に変換することが可能になった。本反応は、酸や塩基を全く用いない新しいアシル基転位反応体系である。なお後述するが、ベンジルケトンの C-C 結合切断が行えるので、この化合物もこのシステム中に組み込むことができる。一連の反応は、いずれもロジウム触媒の添加が必須であり、金属求核種を経由する求核置換反応とは異なることを示唆する。本アシル基転位反応では、低原子価ロジウム錯体にアシル化合物 C(O)-XR が酸化的付加して生じるアシルロジウム C(O)-Rh-XR 中間体を経由すると考えている。アシルロジウム C(O)-Rh-XR 中間体生成の根拠として、ロジウム触媒条件下、チオエステルの末端アルキンへのカルボチオ化反応が進行することを確かめた。この結果より、アシル基転位反応はアシルロジウム中間体を経由する反応であり、四面体中間体を経由する一般的なアシル求核置換反応とは異なることを示した。

Figure 5.

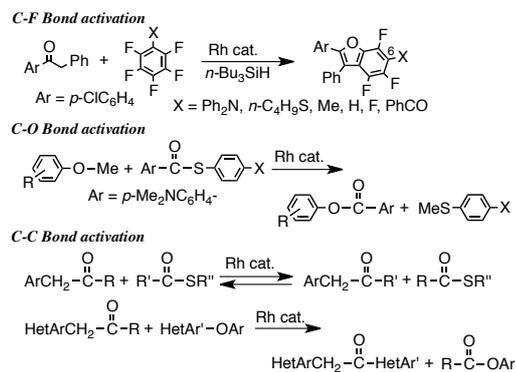


(3) 不活性結合の活性化変換反応

遷移金属触媒を用いて、温和な条件下、不活性な結合を切断することは容易ではない。そのため、分極の大きな結合の開裂反応が一般に検討されている。不活性結合を直接切断して変換する反応は、有機化合物の変換を一挙に行う新しい方法になり得る。本研究では、ロジウム触媒を用いると反応性が低く比較的強い C-C、C-O および C-F 結合を開裂し変換できることを明らかにした。例えば、ロジウム触媒を用いて、芳香族フッ素化合物 C-F 結合、芳香族メチルエーテル O-CH₃ 結合、ベンジルケトン α-位 C-C 結合、複素環エーテル C-O 結合を切断再配列する反応を開発した (Figure 6)。具体的には、ロジウム触媒が

有機フッ素化合物ロジウム触媒が容易に活性化して変換に利用できることを示した。ポリフルオロベンゼンとチオエステルや芳香族エステルから芳香族スルフィドや芳香族エーテルを与えた。ベンジルフエニルケトンとポリフルオロベンゼンを反応させると、α-アリールケトン中間体を経由してベンゾフラン環化が進行した。アニソール O-CH₃ 結合は比較的強い安定な結合であるが、ロジウム触媒条件下、O-CH₃ 結合が開裂しチオエステル C-S 結合と交換することがわかった。有機化合物の C-C 結合を直接切断し変換する反応は、炭素骨格を一挙に変換再構築する有用な反応であるが、歪みのある小員環化合物や分極の大きな化合物の開裂に限られていた。本研究では、ロジウム触媒条件下、ベンジルケトン α-位 CO-C 結合を直接切断してアシル基転位反応に利用できることを明らかにした。加えて、ヘテロアリールエーテル C-O 結合とヘテロアリールメチルケトン CO-C 結合間の切断再配列によって種々のビスヘテロアリールメタン合成を行えることを示した。配向基を用いることなく C-C 結合を触媒的に切断変換した例はなかった。ロジウム触媒を用いると不活性な単結合の切断を伴う変換反応を行えることを示した。

Figure 6.

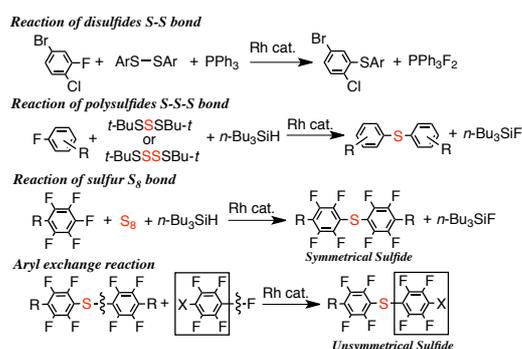


(4) イオウ単体を用いる有機イオウ化合物の合成

遷移金属触媒条件下で、イオウ単体の反応を開発した。安価で入手容易なイオウ単体を直接用いる触媒反応は、原子効率の高い変換反応として有用である。しかし、遷移金属錯体はイオウと反応して不活性化されやすいので、これを克服する工夫が必要となった。そこで、反応制御の容易なジスルフィド S-S 結合の反応を検討し、次いでポリスルフィドを取り上げ、その結果をもとにイオウ単体を直接用いる反応を検討する段階的な方法論を用いることにした。先に、ロジウム触媒存在下芳香族フッ素化合物 C-F 結合とジスルフィド S-S 結合との間で単結合メタセシス反応が進行し、芳香族スルフィド化合物を効率的に与えることを見出した。本研究では、ロジウム触媒と dppBz 配位子存在下有機フッ素化合物と有機トリスルフィド、テトラスルフィド化合物の反応が進行し、その結果をイオウ

単体を直接用いる反応に展開した。結果として、イオウ単体を用いてポリフルオロベンゼンのスルフィド化反応を達成した (Figure 7)。従来、イオウ単体とポリフルオロベンゼンの反応は250°C以上の高温条件を必要としたが、ロジウム触媒を用いると室温付近で反応させることができた。これによってイオウ単体の反応に遷移金属触媒を利用できることを示した。加えて、これをもとに、芳香族スルフィドC-S結合切断を伴う変換反応を開発した。即ち、ロジウム触媒条件下、芳香族スルフィドに、芳香族スルフィド・芳香族フッ化物を反応させると、アリール交換によって新たな芳香族スルフィドを与えた。このような芳香族スルフィドC-S結合切断を伴う芳香族スルフィド合成はこれまでになく、本法は新しい非対称芳香族スルフィドの合成法である。一連の研究によって、イオウ単体をイオウ源にして対称芳香族スルフィドを合成した後、触媒的アリール交換反応によって様々な非対称芳香族スルフィド合成が可能であることを示した。

Figure 7.



以上、本研究では、有機イオウ化合物の合成に不向きとされてきた遷移金属触媒を活用して、有機イオウ化合物の高効率合成を行えることを示した。有機化合物C-H結合の直接置換反応、単結合メタセシス反応、不飽和化合物への有機イオウ試薬の付加反応を取上げ、多くの新しい反応を合理的に開発した。この中で、イオウ単体を直接用いる触媒的変換反応を達成した。ロジウム触媒を用いて、反応の活性化エネルギーを下げると、有機イオウ化合物の変換反応は多くの場合に平衡反応になることを示した。従来、Le Chatelierの原理による平衡制御、基質を過剰量用いたり、生成物の系外への除去による平衡制御が行われてきた。今回、新たに、ヘテロ元素捕捉剤を用いる平衡制御法と、段階的に中間生成物を選択し平衡系を出発物質から移動させながら目的物に到達する平衡制御法を確立した。本研究を進める中で、有機化合物のC-C結合直接変換する反応や、周期表でイオウに隣接する酸素、フッ素、リンなどを含むヘテロ元素化合物の変換反応を新たに行うことができた。これらの結果は、遷移金属錯体が有機イオウ化合物の様々な変換反応に関与できることを示したものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計20件)

① Guangzhe Li, Mieko Arisawa, Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Di(aryl/heteroaryl)methanes Using Aryl/heteroarylmethyl Ketones via CO-C Bond Cleavage, *Chemical Communication*, 査読有, 50, 2014, 4328-4330, DOI: 10.1039/c4cc00816b.

② Mieko Arisawa, Takuya Ichikawa, Masahiko Yamaguchi, Synthesis of Unsymmetrical Polyfluorinated Diaryl Sulfides by Rhodium-catalyzed Aryl Exchange Reaction, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 54, 2013, 4327-4329, DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.06.021.

③ Guangzhe Li, Mieko Arisawa, Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Synthesis and Reactions of *N*-Acylphthalimides, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 査読有, 2, 2013, 983-988, DOI: 10.1002/ajoc.201300094.

④ Mieko Arisawa, Guangzhe Li, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Synthesis of 2,3-Diaryl-1,4-diketones via Oxidative Coupling of Benzyl Ketones Using α -Thioketone Oxidizing Reagent, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 54, 2013, 1298-1301, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.12.107.

⑤ Mieko Arisawa, Takuya Ichikawa, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Synthesis of Diaryl Sulfides Using Aryl Fluorides and Sulfur/Organopolysulfides, *Organic Letters*, 査読有, 14, 2012, 5318-5321, DOI: 10.1021/ol302497m.

⑥ Mieko Arisawa, Yuri Nihei, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Arylthiolation Reaction of Nitroalkanes, Diethyl Malonate, and 1,2-Diphenylethanone with Diaryl Disulfides: Control of Disfavored Equilibrium Reaction, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 53, 2012, 5729-5732, DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.07.132.

⑦ Mieko Arisawa, Manabu Kuwajima, Fumihiko Toriyama, Guangzhe Li, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Acyl-Transfer Reaction between Benzyl Ketones and Thioesters: Synthesis of Unsymmetric Ketones by Ketone CO-C Bond Cleavage and Intermolecular Rearrangement, *Organic Letters*, 査読有, 14, 2012, 3804-3807, DOI: 10.1021/ol3017148.

⑧ Mieko Arisawa, Souichiro Nakane, Manabu Kuwajima, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed Synthesis of Benzofurans by the Reaction of Ketones and *O*-Difluorobenzenes, *Heterocycles*, 査読有, 86, 2012, 1103-1118, DOI: 10.3987/COM-12-S(N)57.

⑨ Mieko Arisawa, Yuri Nihei, Takaaki Suzuki, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-Catalyzed

Cleavage Reaction of Aryl Methyl Ethers with Thioesters, *Organic Letters*, 査読有, 14, 2012, 855-857, DOI: 10.1021/o12033724.

⑩ Mieko Arisawa, Yui Igarashi, Haruki Kobayashi, Toru Yamada, Kentaro Bando, Takuya Ichikawa, and Masahiko Yamaguchi, Equilibrium Shift in the Rhodium-Catalyzed Acyl Transfer Reactions, *Tetrahedron*, 査読有, 67, 2011, 7846-7859, DOI: 10.1016/j.tet.2011.07.031.

⑪ Hidetsura Cho, Yoshizumi Yasui, Satoshi Kobayashi, Eunsang Kwon, Mieko Arisawa, and Masahiko Yamaguchi, Synthesis and Substitution Reactions of 4(6)-Chlorodihydropyrimidines, *Heterocycles*, 査読有, 83, 2011, 1807-1818, DOI: 10.3987/COM-11-12244.

⑫ Mieko Arisawa, Takuya Watanabe, and Masahiko Yamaguchi, Direct transformation of organosulfur compounds to organophosphorus compounds: rhodium-catalyzed synthesis of 1-alkynylphosphinesulfides and acylphosphinesulfides, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 52, 2011, 2410-2412, DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.02.112.

⑬ Mieko Arisawa, Fumihiko Triyama, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed phenylthiolation reaction of heteroaromatic compounds using α -(phenylthio)isobutyrophenone, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 52, 2011, 2344-2347, DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.02.077.

⑭ Mieko Arisawa, Yui Igarashi, Yoko Tagami, Masahiko Yamaguchi, and Chizuko Cabuto, Rhodium-catalyzed carbonylation reaction of 1-alkylthio-1-alkynes, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 52, 2011, 920-922, DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.12.065.

⑮ Mieko Arisawa, Fumihiko Triyama, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed α -methylthiolation reaction of unactivated ketones using 1,2-diphenyl-2-methylthio-1-ethanone for the methylthio transfer reagent, *Tetrahedron*, 査読有, 67, 2011, 2305-2312, DOI: 10.1016/j.tet.2011.01.071.

⑯ Mieko Arisawa, Fumihiko Triyama, and Masahiko Yamaguchi, An activated catalyst $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4\text{-dppe-Me}_2\text{S}_2$ for α -methylthiolation of α -phenyl ketones, *Heteroatom Chemistry*, 査読有, 22, 2011, 18-23, DOI: 10.1002/hc.20650.

⑰ Mieko Arisawa, Toru Yamada, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed interconversion between acid fluorides and thioesters controlled using heteroatom acceptors, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 51, 2010, 6090-6092, DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.09.009.

⑱ Mieko Arisawa, Toru Yamada, and Masahiko Yamaguchi, Synthesis of acylphosphine sulfides by rhodium-catalyzed reaction of acid fluorides and diphosphine disulfides, *Tetrahedron Letters*,

査読有, 51, 2010, 4957-4958, DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.038.

⑲ Mieko Arisawa and Masahiko Yamaguchi, Metal-catalyzed phosphinyl ester forming reaction of alcohols and phenols with diphosphine disulfides and a dioxide, *Tetrahedron Letters*, 査読有, 51, 2010, 4840-4842, DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.040.

⑳ Mieko Arisawa, Fumihiko Triyama, and Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed organothio exchange reaction of α -organothioketones with disulfides, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 査読有, 58, 2010, 1349-1352, DOI: 10.1248/cpb.58.1349.

[学会発表] (計 4 3 件)

①有澤 美枝子、芳香族/複素環エーテルから非対称芳香族/複素環スルフィドを合成するロジウム触媒反応、日本薬学会第 134 年会、2014 年 3 月 28 日、熊本

②有澤美枝子、遷移金属触媒を用いる高周期ヘテロ元素化合物の合成、第 39 回 反応と合成の進歩シンポジウム、2013 年 11 月 5 日、福岡

③有澤 美枝子、有機ポリスルフィド/イオウ単体を用いるロジウム触媒芳香族フッ化物のチオ化反応、第 59 回有機金属化学討論会、2012 年 9 月 13 日、大阪

④有澤 美枝子、芳香族メチルエーテルのロジウム触媒切断変換反応、第 101 回有機合成シンポジウム、2012 年 6 月 6 日、東京

⑤有澤 美枝子、有機イオウ・リン化合物の触媒的平衡制御合成、第 37 回反応と合成の進歩シンポジウム、2011 年 11 月 7 日、徳島

⑥有澤 美枝子、遷移金属触媒を用いる有機イオウ・リン化合物の多様な合成法の開発、第 28 回有機合成化学セミナー、2011 年 9 月 1 日、山形

⑦ Mieko Arisawa, Rhodium- and palladium-catalyzed synthesis of organophosphorus compounds using diphosphine disulfides and dioxides, *PACIFICHEM 2010*, 2010. 12. 15, Honolulu, Hawaii, USA

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~sekkei/sekkei-j.shtml>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有澤 美枝子 (ARISAWA, MIEKO)
東北大学・大学院薬学研究科・准教授
研究者番号: 50302162

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し