

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05132

研究課題名(和文) 硫黄化合物を用いる高活性なハロゲン化反応の開発とその応用

研究課題名(英文) Development of highly reactive halogenation reaction using sulfur compound and its applications

研究代表者

前川 智弘 (Maegawa, Tomohiro)

近畿大学・薬学部・教授

研究者番号：40363890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硫黄化合物であるフェニルチオトリメチルシランをN-ブロモスクシンイミドとともに用いることで、従来反応性が低かったN-ブロモスクシンイミドの反応性を大きく向上させることを見出し、以下の成果を得た。

(1) 電子密度が低く、N-ブロモスクシンイミドのみでは反応が進行しない芳香環の臭素化及び塩素化がフェニルチオトリメチルシランを添加することで効率的に進行することを見出した。(2) 本試薬の組み合わせを用いることで環状アセタールから直接的なエステル化が進行することを見出した。(3) 本試薬の組み合わせを用いることで、従来では進行しなかったラジカル反応が進行することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

臭素や塩素といったハロゲン化合物は様々な分野で有用な化合物として用いられており、その合成法も多く開発されています。しかし、反応性の高い反応剤は様々な化合物をハロゲン化することができますが、反面、取り扱いがむずかしいといった問題があります。今回開発した方法は、反応性は低いものの取り扱いが容易な試薬に対して、硫黄化合物を添加することでその反応性を大きく向上させることに成功しました。

研究成果の概要(英文)：In this study, we found that the reactivity of N-bromosuccinimide, whose reactivity was conventionally low, is greatly improved by using phenylthiotrimethylsilane, a sulfur compound, with N-bromosuccinimide.

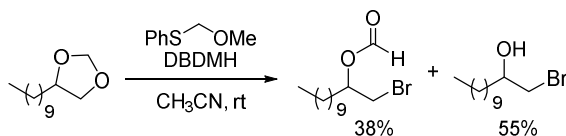
(1) Bromination and chlorination of relatively electron poor aromatic rings, which cannot proceed with N-bromosuccinimide alone, are efficiently promoted by the addition of phenylthiotrimethylsilane. (2) We found that direct esterification from cyclic acetals proceeded by using these reagents combination. (3) By using this reagent combination, we found that radical reactions proceed at room temperature.

研究分野：有機反応化学

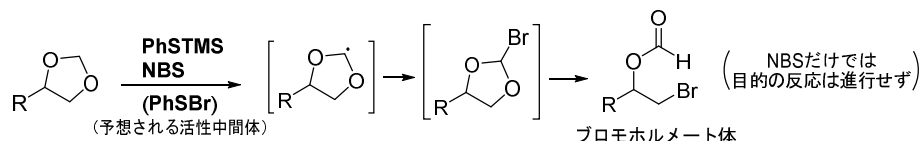
キーワード：ハロゲン化 硫黄化合物 活性化 N-ハロスクシンイミド

1. 研究開始当初の背景

メチレンアセタールはジオールの強固な保護基として知られてきた。しかし、その保護や脱保護には厳しい反応条件が必要で、これまであまり用いられてこなかった。このような背景下、我々は温和な条件下での脱保護反応の開発に成功すると共に、温和な条件下での保護反応の開発にも成功した。この保護反応の検討において、副生成物としてプロモホルメート体が得られてくることを見出した。詳細に検討した結果、生成したメチレンアセタール体がさらに反応し、プロモホルメート体へと変換されていることが明らかとなった。

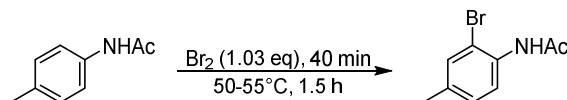


そこで本保護反応で用いていた PhSCH_2OMe に着目し、種々の硫黄化合物を検討した結果、 PhSTMS を用いると温和な条件下、収率よくメチレンアセタール体からプロモホルメート体が見られることを見出した。さらに本反応はメチレンアセタールのアセタール炭素が臭素化されることで進行していることが示唆された。



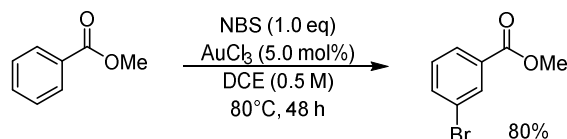
ベンジリデンアセタールではラジカル発生条件下、臭素化を経て反応が進行していることが報告されているものの、メチレンアセタールでは報告例がない。そこでこれら試薬の組み合わせが高活性なハロゲン化条件として用いることができるのではないかと考えた。

今までに様々な芳香環の直接的な臭素化反応が開発されてきた。古典的な方法として、臭素そのものをハロゲン化剤とする方法が報告されている。⁵⁾

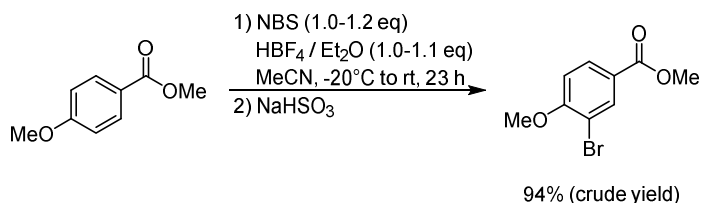


しかし、臭素は反応性が高い反面、揮発性や強い毒性を持つため、取り扱いに注意が必要である。そのため近年、より安全な臭素化剤として NBS を用いた反応が多く報告されている。NBS は臭素より反応性が劣るため、電子密度の高い芳香環は単独で臭素化が可能であるが、電子密度が低い芳香環では NBS を活性化させる必要がある。

また、2010 年に Mo らによって触媒量の塩化金 (III) (AuCl_3) 存在下、NBS を用いる臭素化が報告されている。この反応は臭素化の活性が高く、電子不足な芳香環でも収率よく臭素化することができる。しかし、金触媒は高価な点が問題である。⁶⁾



さらに、プロトン酸と NBS を組み合わせた方法も報告されている。Oberhauser らは NBS とテトラフルオロホウ酸 (HBF_4) の組み合わせにより、電子求引基を持つ化合物の臭素化を報告しているが、 HBF_4 は強酸であり、さらに当量用いるため改善の余地が残されている (Scheme 7)。⁷⁾ そこで本反応では、 PhSTMS を用いた NBS の活性化を用いた芳香環の臭素化に応用することにした。



以上のように、NBS を用いた芳香環の臭素化は現在でも活発に研究されており、より安全で臭素化能が高い方法が望まれている。そこで本反応では、 PhSTMS による NBS の活性化を用いた芳香環の臭素化を検討することにした。

2. 研究の目的

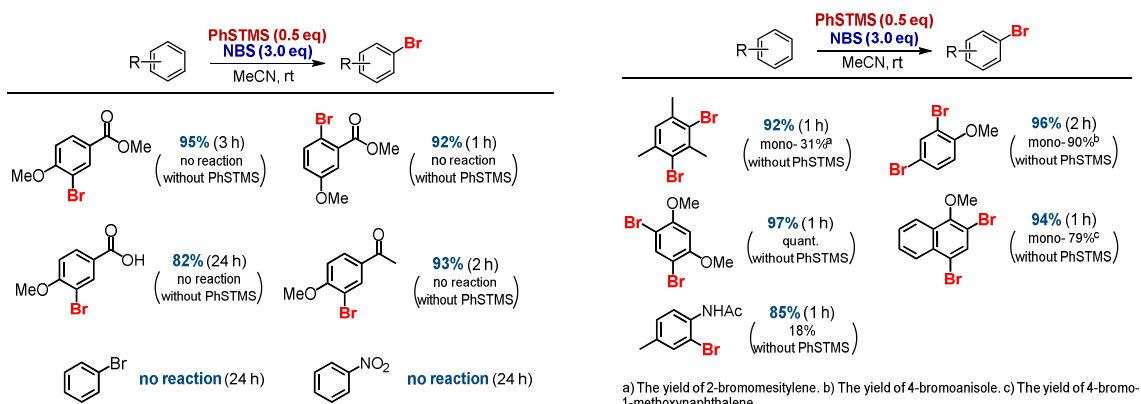
NBS は温和な臭素化剤として広く有機合成に用いられてきた。しかし、反応性が低いため、電子密度の低い芳香環の臭素化などでは、先述の通り、Lewis 酸による活性化を行うことが一般的であった。今回、一般に酸化的条件で用いることのできない硫黄化合物を共存させることで高活性な臭素化が進行することを見出した。本研究では、PhSTMS および NBS の組み合わせによる高活性臭素化反応の適用範囲の拡大を目的として、温和な条件下での芳香環の臭素化反応について一般性を確立することを目的とした。本反応では塩素化も進行することを確認しており、ハロゲン化全般への適用拡大を図った。さらに本手法を環状アセタールを持つ化合物に適用し、直接的な酸化的エステル化反応への展開を検討した。

3. 研究の方法

まず、これまでにメチレンアセタールの開裂反応で見出していた PhSSiMe₃ と N-bromosuccinimide (NBS) の組み合わせを電子密度が低く、NBS のみでは臭素化が進行しない芳香族化合物である methyl *p*-anisate (**1a**) を基質として、条件最適化を行った。それを元に NBS を塩素化試薬である N-chlorosuccinimide (NCS) に代えて、塩素化の検討を行った。また、検討途中で見出した硫黄化合物である PhSSiMe₃ の代替化合物で、取り扱いの容易な PhSPh を用いて、各種ハロゲン化反応の検討を行った。またメチレンアセタールの開裂反応の展開として、アルデヒドより得られる環状アセタール化合物を基質とした、直接的な酸化的エステル化反応の条件最適化並びに基質一般性の検討を行った。

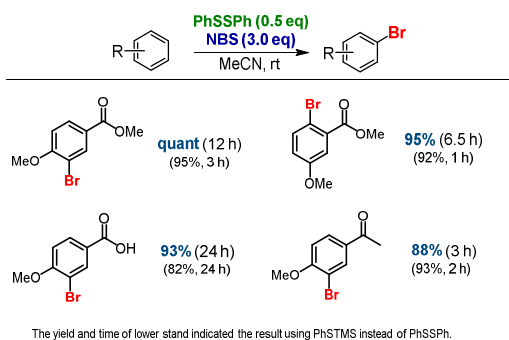
4. 研究成果

メチレンアセタールの開裂反応で用いた反応条件、すなわち室温下、MeCN 中で PhSTMS 1.0 当量と NBS 2.0 当量を用いて電子求引基を持つ methyl *p*-anisate (**1a**) を基質として芳香環の臭素化の検討を行った。その結果、NBS のみを用いた場合には、反応はほとんど進行せず、原料を 89% の収率で回収したのに対し、硫黄化合物である PhSTMS を添加することで、NBS の反応性が大きく向上し、24 時間で 79% の高収率で臭素化体を得ることができた。また、臭素を用いた場合は 11 時間で反応が終了し、91% の収率で目的の臭素化体が得られた。このように、反応時間は臭素を用いたほうが早いものの、同程度の収率で目的物が得られることから、PhSTMS の添加により臭素に近い反応性を示すことが分かった。そこで、この試薬の組み合わせを用いた芳香環の臭素化反応の詳細について検討を行うことにした。次に、PhSTMS と NBS の組み合わせを用いた芳香環の臭素化の最適条件を見出すため、試薬の当量数について検討を行った。初めに PhSTMS の当量数を 1.0 当量に固定し、NBS の当量数を検討した。NBS 2.0 当量では 24 時間で 79% の収率で臭素化体を与え、**1a** が 10% 回収された。そこで NBS の当量数を増やし 3.0 当量で検討したところ、2 時間で反応は終了し、定量的に臭素化体を与えた。本反応では NBS を 3.0 当量用いることで、短時間に収率よく反応が進行することがわかった。つぎに、PhSTMS の当量数の検討を行った。まず PhSTMS の当量数を半分に減らし、0.5 当量で反応を行ったところ、3 時間で 95% の収率で臭素化体が得られた。さらに 0.3 当量に減らすと 24 時間かかるものの 96%、0.1 当量では 56% と原料は残存したがいずれも臭素化体を与えた。0.5 当量よりも少ない等量では反応完結に長時間を要すること、小スケールで検討する場合に、試薬の計量誤差が大きくなることを考え、0.5 当量を最適条件として検討を進めた。その結果、NBS のみでは反応が進行しない種々の電子求引性基を有するアニソール誘導体の臭素化が首尾よく進行した。

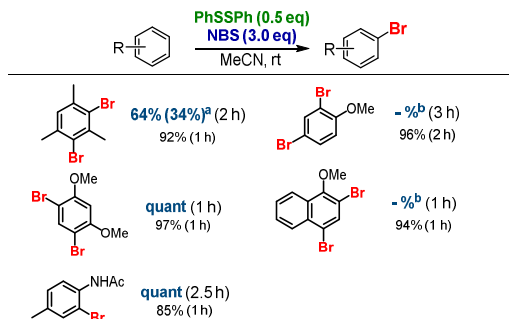


さらに本反応機構の検討を行う中で、硫黄化合物として PhSPh を用いても反応が進行することを見出し、条件検討を行ったところ、PhSPh 0.5 当量、NBS 3.0 当量を用いることで効率的に反応が進行することを見出し、基質一般性について検討し、PhSSiMe₃ を用いた場合と同様の結果

が得られた。

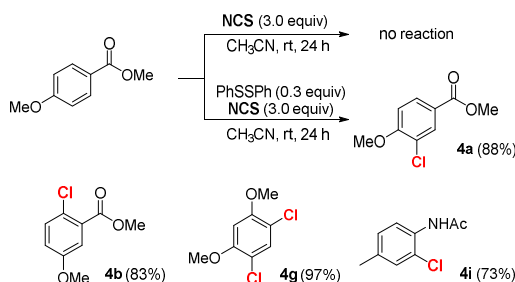


The yield and time of lower stand indicated the result using PhSTMS instead of PhSSPh.

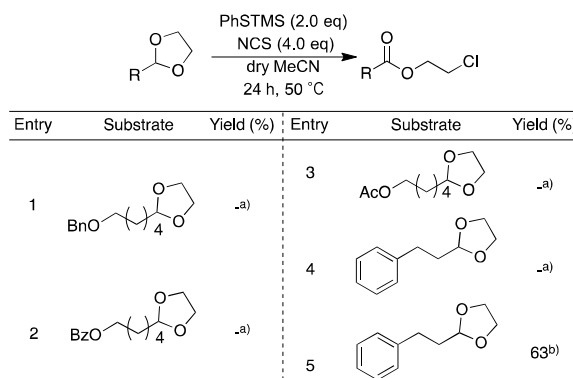
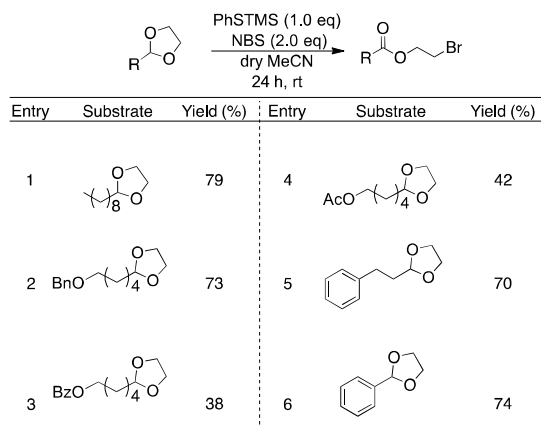


The yield and time of lower stand indicated the result using PhSTMS instead of PhSSPh.
 a) The yield of 2-bromomesitylene is indicated in the parenthesis. b) Monobrominated product was obtained as inseparable mixture.

さらに NBS の代わりに NCS を用いることで、塩素化体が収率よく得られることも見出した。



さらに基質としてアルデヒド由来の環状アセタールに対して、本反応条件を適用したところ、酸化的開裂反応が進行し、直接エステル体が見出された。また、ハロゲン化剤として NCS を用いることで塩素化も同様に進行した。



以上のように、硫黄化合物である PhSSiMe₃ と N-halosuccinimide (NXS) を組み合わせることで、従来の NXS の反応性を向上させ、効率的に各種ハロゲン化反応が進行することを明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nakamura Akira, Rao Fei, Ukiya Kazuchika, Matsunaga Riko, Ohira Shin-ichiro, Maegawa Tomohiro	4. 巻 21
2. 論文標題 A concise synthesis of thioaurones <i>via</i> NBS-induced cyclization of MOM-protected 2-mercaptochalcones	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 1134 ~ 1137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ob01995g	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 Nakamura Akira, Imamiya Akira, Ikegami Yuichiro, Rao Fei, Yuguchi Harumi, Miki Yasuyoshi, Maegawa Tomohiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective synthesis of 3-formylbenzofuran and 3-acylbenzofuran using a chalcone rearrangement strategy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 30426 ~ 30431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra06080a	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 Maegawa Tomohiro, Miki Yasuyoshi, Oishi Ryohei, Maekawa Ayumi, Segi Kazutoshi, Hamamoto Hiromi, Nakamura Akira	4. 巻 54
2. 論文標題 The Reaction of Ketoximes with Hypervalent Iodine Reagents: Beckmann Rearrangement and Hydrolysis to Ketones	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 4095 ~ 4103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1835-2188	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 Akira Nakamura, Kouhei Yamamoto, Ryo Murakami, Norihito Kawashita, Kouichi Matsumoto, and Tomohiro Maegawa*	4. 巻 53
2. 論文標題 One-Pot Synthetic Approaches for the Construction of Isochroman-4-ones and Benzoxazin-3-ones Using O,P-Acetals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3862-3868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1523-1597	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 Makoto Sako, Keigo Higashida, Ganesh Tatya Kamble, Kevin Kaut, Ankit Kumar, Yuka Hirose, Da-Yang Zhou, Takeyuki Suzuki, Magnus Rueping, Tomohiro Maegawa, Shinobu Takizawa* and Hiroaki Sasai *	4. 巻 8
2. 論文標題 Chemo- and enantioselective hetero-coupling of hydroxycarbazoles catalyzed by a chiral vanadium(V) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Chem. Front	6. 最初と最後の頁 4878-4885
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1qo00783a	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 Maegawa Tomohiro, Yoshikawa Kana, Tabata Takanori, Fujimura Kazuma, Kuraoka Natsumi, Nakamura Akira, Miki Yasuyoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Deprotection of the Carbazole PMB Group Using Hypervalent Iodine Reagent Combined with N-Hydroxyphthalimide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 1031 ~ 1031
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)46	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 Yuuka Hirose, Mirai Yamazaki, Misa Nogata, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa	4. 巻 84
2. 論文標題 Aromatic Halogenation Using N-Halosuccinimide and PhSSiMe ₃ or PhSSPh	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 7405-7410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00817	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 Akira Nakamura, Kazuki Mimaki, Ken-ichi Tanigami, and Tomohiro Maegawa	4. 巻 8
2. 論文標題 An Improved and Practical Method for Synthesizing of -Sanshools and Spilanthol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Front. Chem.	6. 最初と最後の頁 Article 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akira Nakamura, Hodaka Kanou, Junki Tanaka, Akira Imamiya, Tomohiro Maegawa and Yasuyoshi Miki	4. 巻 16
2. 論文標題 A mild method for synthesizing carboxylic acids by oxidation of aldoximes using hypervalent iodine reagents	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 541-544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB02858J	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 Oishi, Ryohei; Segi, Kazutoshi; Hamamoto, Hiromi; Nakamura, Akira; Maegawa, Tomohiro; Miki, Yasuyoshi	4. 巻 29
2. 論文標題 Hypervalent Iodine-Mediated Beckmann Rearrangement of Ketoximes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1465-1468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0037-1609686	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 Maegawa, Tomohiro; Mizui, Ryota; Urasaki, Miki; Fujimura, Kazuma; Nakamura, Akira; Miki, Yasuyoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Direct Synthesis of Chalcones from Anilides with Phenyl Vinyl Ketones by Oxidative Coupling through C-H Bond Activation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5375-5381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b00594	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ayako Shibata, Sara Kitamoto, Kazuma Fujimura, Yuuka Hirose, Hiromi Hamamoto, Akira Nakamura, Yasuyoshi Miki, Tomohiro Maegawa	4. 巻 29
2. 論文標題 Dehydroxymethyl Bromination of Alkoxybenzyl Alcohols Using a Hypervalent Iodine Reagent and Lithium Bromide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 2275-2278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0037-1610980	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 Akira Nakamura, Reo Takane, Junki Tanaka, Junya Morimoto, Tomohiro Maegawa	4. 巻 97
2. 論文標題 Construction of Azaisoflavone Derivatives by Hypervalent Iodine Reagent-Mediated Oxidative Rearrangement of 2'-Nitrochalcone	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 785-792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)51	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50件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 澤田菜々子, 廣瀬優香, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 PhSTMSとNBSの組み合わせ条件を用いた多置換芳香環の臭素化反応
3. 学会等名 日本薬学会 第 143 回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東岡晟也, 小寺優吾, 中村 光, 中村真也, 仲西 功, 前川智弘
2. 発表標題 カチオン- 相互作用を利用したより温和な条件で脱保護可能な P M B 型保護基の設計及びその反応性の検証
3. 学会等名 第 7 2 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 中村 光, 大平慎一郎, 饒 非, 松永莉子, 前川智弘
2. 発表標題 メルカプトカルコンを利用したヘミチオインディゴの簡便合成法の開発
3. 学会等名 第 7 2 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 吉川佳那、田端崇憲、藤村一真、倉岡夏彩、中村 光、三木康義、前川智弘
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を用いたカルバゾールのPMB保護基の酸化的脱保護反応
3. 学会等名 第51回複素環化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 光、東 祐輔、前川智弘
2. 発表標題 3-ヒドロキシイソインドリノン類への有機ホウ素触媒を利用した求核置換反応の開発
3. 学会等名 第51回複素環化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 油口晴美、中谷彩乃、中村 光、前川智弘
2. 発表標題 次亜塩素酸ナトリウム五水和物を利用したイソチアゾリノン環の合成研究
3. 学会等名 第 48 回 反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 光、東 祐輔、前川智弘
2. 発表標題 ボロン酸触媒によるN-アシルヘミアミナルを用いたフェノール類の置換反応
3. 学会等名 第 48 回 反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 光、青山知加、森本盾矢、谷口茉穂、前川智弘
2. 発表標題 次亜ヨウ素酸塩を触媒としたヒドロキサム酸の加溶媒分解反応の開発
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 泉 佳歩, 松村美沙, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 トリフルオロエタノールを溶媒として用いるDMPM基の弱酸性下での脱保護法の開発
3. 学会等名 日本薬学会 第 143 回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 光、池上裕一朗、今宮彰良、饒 非、前川智弘
2. 発表標題 カルコンの酸化的転位反応を利用した複素環の合成と全合成への応用
3. 学会等名 第71回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤春妃、中岡玖美、金澤勇児、中村 光、前川智弘
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬と塩化チオニルを用いた活性メチレンのジクロロ化反応
3. 学会等名 第71回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 光、山本晃平、村上 涼、川下理日人、松本浩一、前川智弘
2. 発表標題 0,P-アセタールを活用したイソクロマン及びベンゾオキサジン誘導体のone-pot合成
3. 学会等名 第50回複素環化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 光、谷上絢一、三牧夏月、前川智弘
2. 発表標題 共役トリエン構造を有する不飽和脂肪酸アミド類の合成研究
3. 学会等名 第65回 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川 智弘
2. 発表標題 リン原子および硫黄原子の元素特性を利用した新規反応の開発
3. 学会等名 第18回有機合成化学協会関西支部賞受賞講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小寺 優吾、松村 美沙、中村 光、中村 真也、仲西 功、前川 智弘
2. 発表標題 より穏和な条件での脱保護が可能なカチオン- 相互作用を利用した PMB型保護基の設計と合成
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 饒 非、浮谷 知慎、中村 光、前川 智弘
2. 発表標題 メルカプトカルコンを利用したヘミチオインディゴ類の簡便合成
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 三牧 夏月、谷上 絢一、中村 光、前川 智弘
2. 発表標題 共役トリエン構造を有するHydroxysanshool類の立体選択的合成
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 三好 加純、葉山 登、稲本 浄文、宮崎 杏奈、中村 光、前川 智弘、大鳥 徹、松山 賢治、来海 徹太郎
2. 発表標題 経口投与化を目指したペメトレキセドプロドラッグの新規合成
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 大鳥 徹、来海 徹太郎、前川 智弘、中村 光、太田 彪嗣、中田 匠、小畑 秀雄、高田 康彦、大林 優夢、坂井 裕美、北小路 学、松野 純男、松山 賢治
2. 発表標題 非小細胞肺癌患者のQOL改善を目指した経口ペメトレキセドプロドラッグの開発
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	Yuichiro Ikegami, Fei Rao, Akira Imamiya, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題	The 4th International Symposium on Process Chemistry [ISPC 2019] (京都) 7月 Selective Synthesis of Benzofuran Isomers Using Rearrangement Reaction of Hydroxychalcone and the Application to Synthesis of Natural Product
3. 学会等名	The 4th International Symposium on Process Chemistry [ISPC 2019] (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Yugo Kotera, Misa Matsumura, Hiroko Kawasaki, Norihiko Yamagami, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題	New Deprotection Method of PMB Protective Group of Alcohols Using Weak Acid in CF ₃ CH ₂ OH and Remarkable Acceleration of Deprotection of PMB Protected 4-phenylbutanol
3. 学会等名	The 4th International Symposium on Process Chemistry [ISPC 2019] (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	Yuuka Hirose, Mirai Yamazaki, Misa Nogata, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題	Aromatic Halogenation Using N-Halosuccinimide and PhSTMS or PhSSPh
3. 学会等名	The 4th International Symposium on Process Chemistry [ISPC 2019] (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	木根燈子, 嘉瀬泰仁, 上西春菜, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題	カルコンの転位体を利用した3,4-二置換イソオキサゾール類の合成について
3. 学会等名	第39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	2019年

1. 発表者名 川島紀香, 中岡玖美, 岡村杏子, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を用いたヒドロキシカルコンのクロロメトキシ化反応とそれを利用したベンゾフラン合成
3. 学会等名 第22回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 光, 今宮彰良, 饒 非, 池上裕一朗, 前川智弘
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を利用したカルコン類の転位反応によるインドール及びベンゾフラン類の合成
3. 学会等名 第22回ヨウ素学会シンポジウム(千葉)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norika Kawashima, Kumi Nakaoka, Kyoko Okamura, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題 Benzofuran synthesis from 2-hydroxychalcones via chloromethoxylation using hypervalent iodine reagent
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 Fei Rao, Kazuchika Ukiya, Yusuke Azuma, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題 A Convenient Synthesis of Hemithioindigo by the Cyclization of 2'-Mercaptochalcone with NBS under Mild Conditions
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 Akira Nakamura, Touko Kine, Haruna Uenishi Yasuhito Kase and Tomohiro Maegawa
2. 発表標題 Selective Synthesis of Disubstituted Isoxazole Isomers by the Rearrangement of Chalcones Mediated by Hypervalent Iodine Reagents
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 饒 非, 浮谷知慎, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 メルカプトカルコンを利用した蛍光物質の合成研究
3. 学会等名 サイエンスネットワーク2019 第9回院生サミット
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池上裕一朗, 饒 非, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 天然物Puerariafuranの合成研究
3. 学会等名 サイエンスネットワーク2019 第9回院生サミット
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小寺優吾, 松村美沙, 川崎尋子, 山上典彦, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 分子内の芳香環を足掛かりとした脱保護反応における加速効果について
3. 学会等名 サイエンスネットワーク2019 第9回院生サミット
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本由以菜, 田頭絢菜, 野方美沙, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 PhSTMSとN-halosuccinimideを用いたアルデヒド由来の環状アセタールからエステルへの変換反応
3. 学会等名 第69回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好加純, 葉山 登, 稲本浄文, 宮崎杏奈, 中村 光, 前川智弘, 大鳥 徹, 松山賢治, 來海徹太郎
2. 発表標題 経口投与化を目指したベメトレキシドメドキシミルエステルプロドラッグの研究
3. 学会等名 第69回 日本薬学会関西支部総会・大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村光, 饒非, 浮谷知慎, 東祐輔, 前川智弘
2. 発表標題 メルカプトカルコンとハロゲン化剤を利用したヘミチオインディゴ類の合成について
3. 学会等名 第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前川智弘, 水井亮太, 浦崎美希, 藤村一真, 中村光, 三木康義
2. 発表標題 アニリン誘導体とフェニルビニルケトンの酸化的カップリング反応による直接的なカルコン合成法の開発
3. 学会等名 第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣瀬優香, 山崎未来, 野方美沙, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 フェニルチオトリメチルシランとNBSを組み合わせた芳香環の臭素化反応
3. 学会等名 第12回臭素化学懇話会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村美沙, 小寺優吾, 川崎尋子, 山上典彦, 中村光, 前川智弘
2. 発表標題 10-カンファースルホン酸を用いた温和な条件下でのPMB基の脱保護
3. 学会等名 日本薬学会 第140回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田頭絢菜, 岡本由以菜, 野方美沙, 中村光, 前川智弘
2. 発表標題 PhSTMSとN-halosuccinimideを用いたアルデヒド由来の環状アセタールからエステルへの変換反応
3. 学会等名 日本薬学会 第140回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村光, 上西春菜, 前川智弘
2. 発表標題 ボロン酸触媒を用いたイソインドリノン類のアルキン置換反応の開発
3. 学会等名 日本薬学会 第140回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柴田彩杏, 北本沙羅, 藤村一真, 濱本博三, 中村光, 三木康義, 前川智弘
2. 発表標題 PhI(OAc) ₂ とLiBrの組み合わせによるメトキシベンジルアルコール類からの脱ヒドロキシメチル臭素化反応の開発
3. 学会等名 日本プロセス化学会2018サマーシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村光, 森下かな, 柳綾沙美, 山下優哉, 前川智弘
2. 発表標題 ケトキシムから1,5-二置換テトラゾールの合成反応の開発
3. 学会等名 日本プロセス化学会2018サマーシンポジウム 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 廣瀬優香, 山崎未来, 野方美沙, 中村 光, 前川智弘
2. 発表標題 PhSTMSとNBSを組み合わせた芳香環の臭素化反応
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohiro Maegawa, Misa Nogata, Yuuka Hirose, Akira Nakamura, Yasuyoshi Miki, Hiromichi Fujioka
2. 発表標題 Mild Cleavage Reaction of Methylene Acetal Using the Combination of PhSSiMe ₃ and N-Bromosuccinimide
3. 学会等名 第28回有機硫黄化学国際シンポジウム (ISOCS-28) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Nakamura, Satoshi Tanaka, Reo Takane, Yasuyoshi Miki, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題 One-pot Synthesis of 3-Acylindoles by Oxidative Rearrangement of 2-Aminochalcones Using a Hypervalent Iodine Reagent
3. 学会等名 XXII International Conference on Organic Synthesis (22-ICOS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 光、木根燈子、上西春菜、嘉瀬泰仁、前川智弘
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬によるカルコンの転位を利用した3,4-二置換イソオキサゾールの合成
3. 学会等名 第48回 複素環化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木根燈子、上西春菜、嘉瀬泰仁、中村 光、前川智弘
2. 発表標題 カルコンの転位体から3,4-二置換イソオキサゾールへの変換反応の検討
3. 学会等名 第68回日本薬学会近畿支部総会・大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 廣瀬優香、山崎未来、中村 光、前川智弘
2. 発表標題 硫黄化合物によるNBSの活性化を利用した芳香環の臭素化反応
3. 学会等名 第68回日本薬学会近畿支部総会・大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 廣瀬優香、山崎未来、野方美沙、中村 光、前川智弘
2. 発表標題 硫黄化合物とNBSを組み合わせた芳香環の臭素化反応
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 光, 今宮彰良, 饒 非, 池上裕一郎, 前川智弘
2. 発表標題 2-ヒドロキシカルコンの転位反応を利用したベンゾフラン類の選択的合成研究
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuuka Hirose, Mirai Yamazaki, Misa Nogata, Akira Nakamura, Tomohiro Maegawa
2. 発表標題 Bromination of Aromatic Compounds Using the Combination of Sulfur Compounds and NBS
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018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
---------	---------