

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・典型元素化合物：口頭A講演

■ 2026年3月17日(火) 15:55 ~ 17:25 | 会 E1142 (11号館 [4階] 1142)

[E1142-1vn] 口頭A講演

座長：小池 太智、正田 浩一郎

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[E1142-1vn-01] 紫外光照射によるトリアゼニルアレーンの*ipso*位ボリル化反応の開発と含ホウ素環状化合物合成への応用○江蔵 大和^{1,2}、安藤 心希¹、車田 怜史¹、隅田 有人²、細谷 孝充²、丹羽 節^{1,2} (1. 九大、2. 東京科学大)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[E1142-1vn-02] ジベンゾ[1,4]アザボリンの酸化反応による開殻性カチオン種の発生

○守屋 利泰¹、井上 僚¹、久保 和也¹、吾郷 友宏¹ (1. 兵庫県立大院理)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[E1142-1vn-03] NHC-アリール置換ボランとアリールハライドとの鈴木-宮浦クロスカップリング反応

○中山 和樹¹、小松 稜¹、川本 拓治¹ (1. 山口大院創成科学)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[E1142-1vn-04] *N*-ヘテロ環状カルベン-B,N- π 電子系ハイブリッド分子の合成と電子状態の解明○澤 聡人¹、小池 太智^{1,2}、伊丹 健一郎³、正井 宏¹ (1. 東大院工、2. JST ACT-X、3. 理研)

16:35 ~ 16:45

休憩

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[E1142-1vn-05] 分子内カルベン配位子を有するリチウムアミドを触媒とする二酸化炭素のヒドロホウ素化反応

○渡邊 亮太¹、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[E1142-1vn-06] 光照射による含フッ素縮合多環式芳香族化合物の合成

○大塚 衣珠^{1,2}、齋藤 大耀^{1,2}、安井 基博^{1,2}、今野 勉^{1,2} (1. 京都工芸繊維大学、2. 分子化学系)

◆ 日本語

17:05 ~ 17:15

[E1142-1vn-07] 分子間エンインカップリングによるフルオロアルキル化1,3-ブタジエン誘導体の合成

○吉岡 雄大^{1,2}、安井 基博¹、山田 重之¹、今野 勉¹ (1. 京都工芸繊維大学、2. 分子化学系)

◆ 日本語

17:15 ~ 17:25

[E1142-1vn-08] フタロイルジフルオリドを用いたカルボン酸無水物の触媒的脱酸素的フッ素化反応の開発とその展開

○笹島 誠悟¹、萩原 陽平¹ (1. 岐阜大学)

紫外光照射によるトリアゼニルアレーンの *ipso* 位ボリル化反応の開発と含ホウ素環状化合物合成への応用

(九大院薬¹・九大薬²・東京科学大 IIR 生材研³) ○江蔵 大和^{1,3}・安藤 心希²・車田 怜史¹・隅田 有人³・細谷 孝充³・丹羽 節^{1,3}

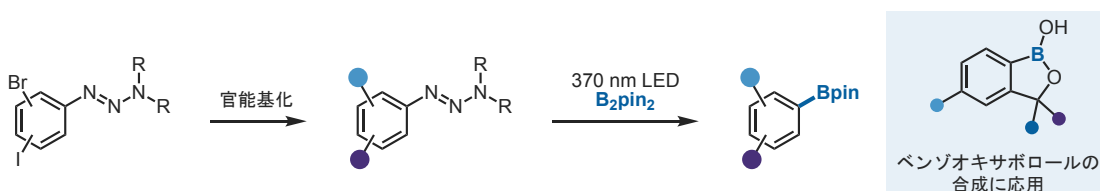
Ips-Borylation of triazenylarenes under UV irradiation and its application to the synthesis of cyclic boron compounds (¹*Grad. Sch. Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, ²*Sch. Pharm. Sci., Kyushu Univ.*, ³*LBB, IIR, Science Tokyo*) ○Yamato Ezo,^{1,3} Motoki Ando,² Satoshi Kurumada,¹ Yuto Sumida,³ Takamitsu Hosoya,³ Takashi Niwa^{1,3}

Ultraviolet irradiation ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$) to a mixture of triazenylarenes and diboron ester afforded *ipso*-borylated aromatic compounds. This transition metal-free borylation reaction occurred under air and showed high functional group tolerance. Since this method does not utilize (pseudo)halogeno groups, which are commonly employed in conventional borylation methods, it is applicable for synthesizing organoboron compounds with various substituents by combining reliable cross-coupling chemistry. Indeed, we succeeded in synthesizing cyclic boron compounds by applying this method.

Keywords : Triazene; Borylation; Photoreaction; Boron compound

有機ホウ素化合物は有機合成における合成中間体として多用されるほか、近年はホウ素の反応性や可逆的な結合形成能を活かし、生命化学や材料科学などの様々な分野で利用されている¹。これらを受け、高度に官能基化された含ホウ素化合物の需要がますます高まっている。ハロゲン化アールを原料として用いるハロゲン-リチウム交換や宮浦・石山ホウ素化などは信頼性の高いホウ素化反応であるが、ホウ素原子導入に(擬)ハロゲノ基を用いるため、周辺の官能基化に信頼性の高いクロスカップリング反応を利用できない点が課題である。ハロゲノ基を必要としないホウ素化反応も知られているが、反応条件の過酷さや前駆体の不安定性、位置選択性などの問題があり、合成終盤でのホウ素化には適さない。

これに対して我々は、トリアゼニルアレーンとジボロンの混合物に紫外光を照射すると、トリアゼニル基がボリル基に置換されることを見いだした。本手法はホウ素化に際し遷移金属触媒や(擬)ハロゲノ基を用いないため、信頼性の高いクロスカップリング反応を組み合わせることで、多様な有機ホウ素化合物を合成できる。今回、この特性を含ホウ素環状分子であるベンゾオキサボロールの合成に応用した。



1) J. P. M. Antonio, R. Russo, C. P. Carvalho, P. M. S. D. Cal, P. M. P. Gois, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 3513.

ジベンゾ[1,4]アザボリンの酸化反応による開殻性カチオン種の発生

(兵庫県立大院理) ○守屋利泰・井上僚・久保和也・吾郷友宏

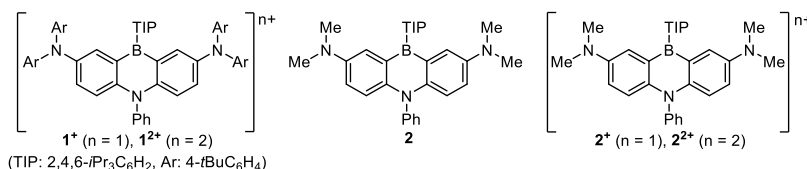
Oxidation reactions of dibenzo-1,4-azaborine affording open-shell cationic species (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Toshihiro Moriya, Ryo Inoue, Kazuya Kubo Tomohiro Agou

Open-shell molecules, such as stable radicals and diradicaloids, have attracted increasing attention as a new class of near-infrared (NIR) dyes owing to their narrower HOMO–LUMO energy gaps compared to closed-shell molecules. We have previously reported the generation and properties of cationic dibenzo[1,4]azaborines (DBABs) 1^+ and 1^{2+} by oxidation of the corresponding DBAB bearing an electron-donating diarylamino (Ar_2N) group.¹ In the present study, to elucidate the influence of electron-donating groups on the properties of cationic DBABs, we investigated the generation of open-shell cations 2^+ and 2^{2+} via oxidation of DBAB **2** bearing dimethylamino substituent. Oxidation potentials of DBAB **2** corresponding to the generation of 2^+ and 2^{2+} were observed at +0.07 V and +0.57 V, respectively, which were cathodically shifted relative to those of **1** (+0.26 V and +0.58 V). Chemical oxidation of **2** using [(4-BrC₆H₄)₃N]SbF₆ resulted in the appearance of absorption bands at 1447 nm (for 2^+) and 871 nm (for 2^{2+}), both of which are substantially shorter wavelength-shifted compared with those of 1^+ (2000 nm) and 1^{2+} (1200 nm). In addition, the generation of cationic DBABs bearing different electron-donating groups will also be reported.

Keywords : Open-shell species; Boron; Electrochemical Properties; Optical Properties

安定ラジカルやジラジカロイドに代表される開殻性分子は、閉殻分子に比して狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することから、新しいタイプの近赤外色素として注目されている。一方我々は、電子供与基としてジアリールアミノ基 (Ar_2N) を有するジベンゾ[1,4]アザボリン (DBAB) の酸化によって、開殻性のカチオン性 DBAB である 1^+ や 1^{2+} の発生に成功し、これらの性質を報告している¹⁾。今回我々は、電子供与基がカチオン性 DBAB の性質に与える影響を調査するために、ジメチルアミノ基を有する DBAB **2** の酸化によるカチオン種 2^+ , 2^{2+} の発生を検討した。

DBAB **2** は +0.07, +0.57 V に 2^+ , 2^{2+} の発生に対応する可逆な酸化波を示し、いずれも **1** (+0.26, +0.58 V) と比較してカソードシフトが観測された。また **2** を [(4-BrC₆H₄)₃N]SbF₆ を用いて酸化することで、1447 nm に 2^+ 、871 nm に 2^{2+} の最長吸収帯を観測した。これらは 1^+ (2000 nm) および 1^{2+} (1200 nm) に比べ顕著に短波長シフトしていた。他の電子供与基を有するカチオン性 DBAB の発生も検討したので、併せて報告する予定である。



1) M. Yano *et al.*, *Dyes Pigm.*, **2024**, 222, 111916. 2) R. Inoue, T. Agou *et al.*, *Chem. Commun.*, **2025**, 61, 7847.

NHC-アリール置換ボランとアリールハライドとの鈴木-宮浦クロスカップリング反応

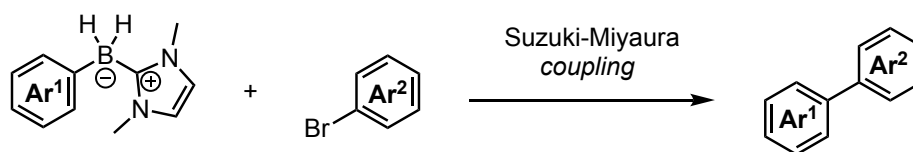
(山口大院創成科学) ○中山 和樹・小松 稜・川本 拓治
Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of NHC–aryl substituted boranes with aryl halides
(Yamaguchi University) ○Kazuki Nakayama, Ryo Komatsu, Takuji Kawamoto

The Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction is a cornerstone of C–C bond formation in organic synthesis, traditionally relying on boronic acids and related derivatives. Recent advances have expanded the scope to new boron species, including NHC–BF₂Ar and amino borane-based systems. However, cross-coupling reactions using simple aryl boranes remain unexplored.

Recently, we developed a new approach to NHC–aryl boranes from aryl sulfones and NHC–boranes. Herein, we examine their direct Suzuki–Miyaura cross-coupling with aryl halides.
Keywords : NHC-borane; Chemoselective; Suzuki-Miyaura cross-coupling

鈴木-宮浦クロスカップリング反応は、水や空気に安定な有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化物との反応により炭素-炭素結合を形成できる、有機合成化学において極めて重要な反応である¹⁾。従来はボロン酸やピナコールボランなどのボロン酸誘導体が主に用いられてきたが、近年のホウ素化反応の発展により、多様なホウ素種がクロスカップリングに用いられるようになった。例えば、CurranらはNHC-BF₂Arを用いたクロスカップリング反応を報告した²⁾。また、Leonoriらは、アミンボリルラジカルの求核的ホウ素化によるアルキルボランの生成と、それに続くクロスカップリング反応を達成している³⁾。さらに、Yasukawa/Leonori/Nakamuraらは、ポリフルオロアリールアミンボランの合成およびそのクロスカップリング反応を報告した⁴⁾。しかし、単純なアリールボランを用いたクロスカップリング反応は未開拓である。

最近、当研究室では、アリールスルホンとNHC-ボランからNHC-アリール置換ボランを合成する新たな手法を見いだした⁵⁾。本研究では、NHC-アリール置換ボランとアリールハライドとの直接鈴木-宮浦クロスカップリング反応を検討した。



- 1) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- 2) Nerkar, S.; Curran, D. P. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3394.
- 3) Buettner, C. S.; Stavagna, C.; Tilby, M. J.; Bartosz, G.; Douglas, J. J.; Yasukawa, N.; Leonori, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 24042.
- 4) Yasukawa, N.; Okada, W.; Fimm, M.; Kawamura, R.; Nomura, R.; Takehara, T.; Suzuki, T.; Leonori, D.; Nakamura, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202514741.
- 5) Komatsu, R.; Morioka, T.; Kamimura, A.; Matsubara, H.; Curran, D. P.; Kawamoto, T. *Org. Lett.* **2026**, *28*, 260.

N-ヘテロ環状カルベン–BN- π 電子系ハイブリッド分子の合成と電子状態の解明

(東大院工¹・JST ACT-X²・理研³) ○澤 聡人¹・小池 太智^{1,2}・伊丹 健一郎³・正井 宏¹

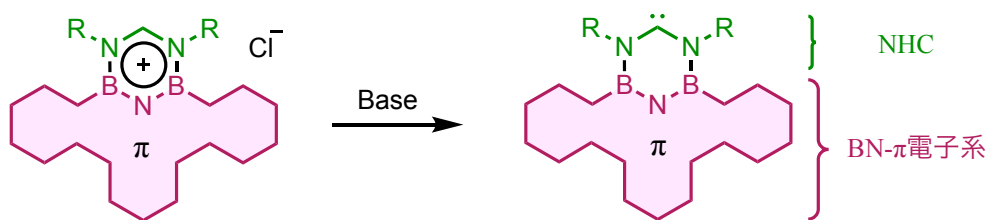
Synthesis and Electronic Properties of *N*-Heterocyclic Carbene–BN- π Hybrid Molecules (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University, ²JST ACT-X, ³RIKEN) ○Akito Sawa¹, Taichi Koike^{1,2}, Kenichiro Itami³, Hiroshi Masai¹

Fusing functional π -electron systems directly to *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) is a promising strategy for accessing unexplored molecular motifs with tunable properties. Motivated by the attractive fluorescence and redox characteristics of boron- and nitrogen-doped polycyclic aromatic compounds, we designed a hybrid scaffold combining these doped aromatic compounds with an NHC core. Herein, we report on the synthesis of a target carbene utilizing our electrophilic B–N–B-tetracene reagent and examine its electronic properties.

Keywords : *Low-Valent Carbon Species; N-Heterocyclic Carbene; Boron Doped Aromatic Molecules; Luminescent Molecules; Redox Chemistry*

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) に機能性 π 電子系を直接縮環させた分子は、特異な物性と反応性を併せ持つため、材料の物性制御や未踏分子への誘導における新しい手段として注目されている¹⁾。本研究では、ホウ素と窒素原子がドーピングされた多環式芳香族化合物 (BN- π) が示す特異な発光²⁾や酸化還元特性³⁾に着目し、これらを NHC とハイブリッド化させた分子の電子的特性の解明やさらなる未踏 BN- π 分子への誘導化をはじめとした機能開拓を目指している。

今回我々は、当研究室が着目している B–N–B テトラセン試薬を基軸とした目的カルベンの合成について検討するとともに、その電子状態についても調査したので、詳細を報告する。



- 1) Examples of functional NHC. Nguyen, D. T.; Freitag, M.; Gutheil, C.; Sothewes, K.; Tyler, B. J.; Böckmann, M.; Das, M.; Schlüter, F.; Doltsinis, N. L.; Arlinghaus, H. F.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13651–13656.
- 2) Nakatsuka, S.; Yasuda, N.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13562–13565.
- 3) Wei, H.; Liu, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Huang, X.; Bao, L.; Guo, J.; Zhou, J.; Luo, S.; Wu, J.; Zeng, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15760–15767.

分子内カルベン配位子を有するリチウムアミドを触媒とする二酸化炭素のヒドロホウ素化反応

(埼玉大院理工) ○渡邊 亮太・中田 憲男

Hydroboration Reaction of CO₂ Catalyzed by a Lithium Amide Bearing an Intramolecular Carbene Ligand (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University.*) ○Ryota Watanabe, Norio Nakata

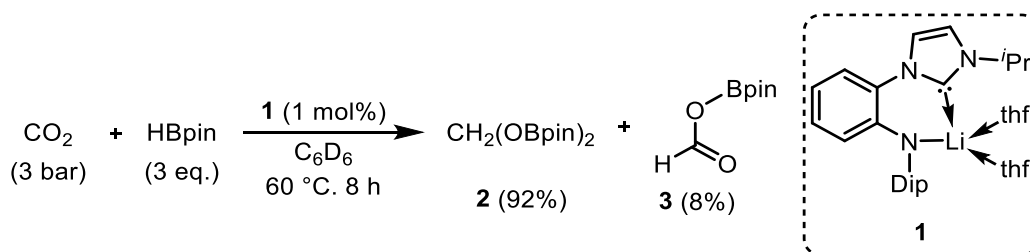
The hydroboration reaction with carbonyl compounds is one of the important reactions in organic chemistry and provides the corresponding alcohol precursors. Recently, hydroboration reaction catalyzed by s-block species was extensively explored. However, the hydroboration of carbon dioxide (CO₂) remains limited. Here, we present the reduction reaction of CO₂ catalyzed by a lithium amide bearing an amino-linked NHC ligand.

In the presence of 1 mol% of lithium amide **1**, 3 equivalents of pinacolborane (HBpin) were reacted under pressurized CO₂ atmosphere (ca. 3 bar). The reaction was completed at 60 °C within 8 h, resulting the selective formation of bis(boroxy)methane **2** in 92% NMR yield. We also describe DFT calculations for the elucidation of the reaction mechanism in the hydroboration reaction.

Keywords : Hydroboration reaction; Carbon dioxide; Lithium amide; N-Heterocyclic carbene

カルボニル化合物のヒドロホウ素化反応は、有機化学において重要な反応の1つであり、対応するアルコール前駆体を与える還元反応である。近年、s-ブロック元素化学種を触媒とするヒドロホウ素化反応が盛んに研究されているが、二酸化炭素 (CO₂) を還元する触媒の例は依然として少ない。本発表では、アミノ基が結合した N-ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子^{1,2)}を導入したリチウムアミド **1** を触媒とする CO₂ の還元反応について報告する。

1 mol%の **1** 存在下、3 当量のピナコールボラン (HBpin) を加圧下の CO₂ 雰囲気下 (ca. 3 bar) で作用させたところ、60 °C、8 時間で選択的な還元反応が進行し、対応するビス(ボロキシ)メタン **2** を NMR 収率 92% で与えた (ホルモキシボラン **3** の NMR 収率は 8%)。本発表では、DFT 計算による反応機構の考察についても併せて報告する。



1) Cross, W. B.; Daly, C. G.; Ackerman, R. L.; George, I. R.; Jutzi, K. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 495–505.

2) Kobayashi, Y; Nakaya, K; Takahashi, S; Watanabe, R; Nakata, N. *Chem. -Eur. J.* **2025**, e202501396.

光照射による含フッ素縮合多環式芳香族化合物の合成

(京工織大工芸) ○大塚 衣珠・齋藤 大耀・安井 基博・今野 勉

Light-induced synthesis of fluorinated fused polycyclic aromatics (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Emi Otsuka, Taiyo Saito, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno

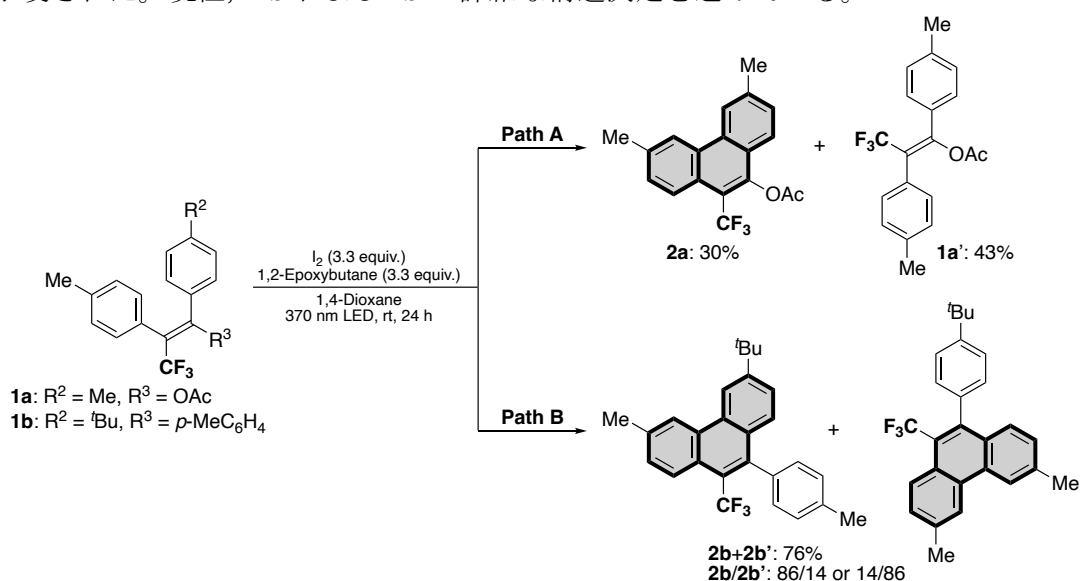
Phenanthrene derivatives have attracted considerable attention as organic electronic materials owing to their extended π -conjugated structures. Herein, we report the synthesis of fluorinated phenanthrene derivatives via a photoinduced intramolecular cyclization of CF_3 -substituted *cis*-1,2-diarylethenes **1**. Treatment of **1** with 3.3 equiv. each of iodine and 1,2-epoxybutane in 1,4-dioxane under irradiation with 370 nm light at room temperature for 24 h afforded the corresponding phenanthrene derivative in 30% yield, along with 47% of the *trans*-alkene isomer as a byproduct. In the case of CF_3 -substituted triarylethenes, although the phenanthrene framework could be constructed, concomitant isomerization of the substrate was observed.

Keywords: Fluorine; Fluorinated *cis*-1,2-diarylethene; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Photochemical reaction; Intramolecular cyclization

フェナントレン誘導体は縮合多環式芳香族化合物の一種であり、その拡張 π 共役構造により、有機電子材料分野を中心に、多様な分野で注目されている。本研究では、 CF_3 基を有する *cis*-1,2-ジアリールエテンを基質に用い、光照射下での分子内環化反応を基盤とした含フッ素フェナントレン誘導体の合成を検討した。

1,4-ジオキサン中、 CF_3 基と AcO 基を有する *cis*-1,2-ジアリールエテン **1a** に対し、3.3 当量のヨウ素ならびに 1,2-エポキシブタンを加え、370 nm の LED 照射下、室温で 24 時間攪拌したところ、対応するフェナントレン誘導体 **2a** が収率 30% で得られた (Scheme 1, Path A)。この際、基質 **1a** の異性化により生成した *trans*-1,2-ジアリールエテン **1a'** が 43% 副生した。単離した **1a'** を同条件下で反応に付したものの、**1a'** は定量的に回収され、**2a** の生成は認められなかった。

一方、トリアリールエテン **1b** を用いた場合、同条件下で環化反応が円滑に進行し、フェナントレン誘導体 **2b** ならびに **2b'** が総収率 76% で得られた (Path B)。しかし、生成物の異性体比は 86:14 であり、反応条件下において **1b** の異性化が起こっていることが示唆された。現在、**2b** および **2b'** の詳細な構造決定を進めている。



Scheme 1. Synthesis of phenanthrene derivatives from CF_3 -containing alkenes

分子間エンインカップリングによるフルオロアルキル化 1,3-ブタジエン誘導体の合成

(京工織大院工芸)○吉岡雄大・安井基博・山田重之・今野 勉

Synthesis of fluoroalkylated 1,3-butadiene derivatives via intermolecular ene-yne coupling
(Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology) ○Yudai Yoshioka, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

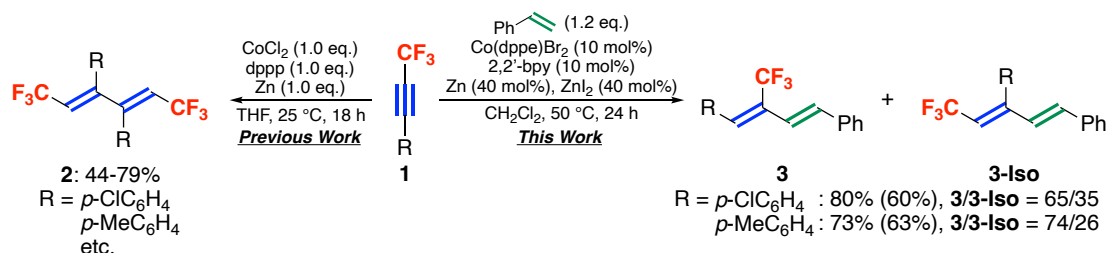
Treatment of CF₃-containing alkynes with 1.2 equiv of styrene in the presence of 10 mol% each of Co(dppe)Br₂ and 2,2'-bipyridyl, and 40 mol% each of zinc and zinc iodide, in CH₂Cl₂ at 50 °C for 24 h afforded the corresponding ene-yne coupling products, namely 1,3-butadiene derivatives, in high yields as mixtures of regioisomers.

Keywords : Fluorinated alkynes; Fluorine; 1,3-Butadiene; Intermolecular ene-yne coupling reaction; Cobalt catalyst

1,3-ブタジエンユニットは、天然物や医薬品に頻出する基本骨格であり、合成化学において長年にわたり重要な研究対象とされてきた。その効率的かつ選択的な構築法の開発は、現在も活発に研究が進められている。近年、この1,3-ブタジエン骨格にフルオロアルキル基を導入することにより、フッ素原子に特有の電子的・立体的効果に起因した新規分子機能の発現が期待され、含フッ素1,3-ブタジエンの合成に注目が集まっている。

すでに当研究室では、含フッ素アルキン **1** の二量化反応を利用することで、1,3-ブタジエン誘導体 **2** を高い位置選択性および立体選択性で合成できることを明らかにしている(下図, *Previous Work*)。しかし、本手法は同種アルキンの二量化に基づくため、対称性を有する1,3-ブタジエンしか得ることができなかった。そこで本研究では、非対称な含フッ素1,3-ブタジエンの合成を目的として、含フッ素アルキンと末端アルケンの分子間エンインカップリング反応について検討した。

反応条件を精査したところ、CH₂Cl₂ 中、アルキン **1** に対して 1.2 当量のスチレン、10 mol% の Co(dppe)Br₂ および 2,2'-bpy、さらに 40 mol% の金属亜鉛および ZnI₂ を作用させ、50 °C で 24 時間攪拌することで、対応するエンインカップリング生成物 **3** および **3-Iso** が、位置異性体混合物として良好な収率で得られることがわかった(下図, *This Work*)。含フッ素アルキンの置換基 R に依存して、生成物の異性体比が 65/35 ~ 74/26 に変化することも明らかとなった。各種アルキンならびに末端アルケンを用いた分子間エンインカップリング反応の詳細については、現在検討中である。



フタロイルジフルオリドを用いたカルボン酸無水物の触媒的脱酸素的フッ素化反応の開発とその展開

(岐阜大工¹) ○笹島 誠悟¹・荻原 陽平¹

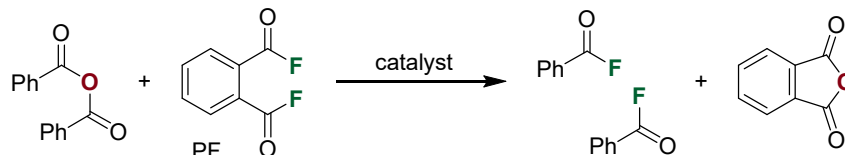
Catalytic deoxyfluorination of carboxylic anhydrides using phthaloyl difluoride: development and applications (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○ Seigo Sasajima,¹ Yohei Ogiwara¹

Deoxyfluorination has been recognized as a powerful synthetic strategy for the direct conversion of oxygen-containing compounds into fluorinated molecules, and a variety of deoxyfluorination reagents, such as DAST, have been developed to date. Our research group has previously reported a palladium-catalyzed deoxyfluorination of carboxylic anhydrides using a benzoyl fluoride derivative as the deoxyfluorination reagent. However, this method required an excess amount of substrate due to the reversible nature of the acyl exchange process. In this study, we found that phthaloyl difluoride (PF) serves as an efficient deoxyfluorination reagent for carboxylic anhydrides under metal catalysis. This transformation is proposed to be driven by the formation of thermodynamically stable phthalic anhydride.

Keywords : Phthaloyl Difluoride; Deoxyfluorination; Phthalic Anhydride; Catalytic Transformation; Carboxylic Anhydrides

脱酸素的フッ素化は、含酸素化合物をフッ素化合物へと直接変換できる強力な合成手法として知られており、DASTに代表されるさまざまな脱酸素的フッ素化試薬や反応がこれまでに開発されてきた¹⁾。当研究室でも、カルボン酸無水物のパラジウム触媒反応において、フッ化ベンゾイル誘導体 (ArC(=O)F) を作用させると、カルボン酸無水物から対応するフッ化アシルが生成する脱酸素的フッ素化型の反応を見出している²⁾。しかしこの変換は、平衡的なアシル交換に基づく可逆反応であるため、一方の試薬を過剰量用いる必要があった。今回我々は、フタロイルジフルオリド (PF) を脱酸素的フッ素化試薬として利用する、より効率的な変換反応を見出した。

安息香酸無水物に対してフタロイルジフルオリド (PF) を1当量用い、触媒存在条件下で反応させると、反応はほぼ定量的に進行し、対応するフッ化ベンゾイルと無水フタル酸が高収率で生成した。無水フタル酸とフッ化ベンゾイルを用いた逆反応が全く進行しなかったことから、この反応は安定な無水フタル酸の形成を駆動力とする不可逆的な脱酸素的フッ素化であると考えている。



1) (a) Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J.-D.; Vandamme, M.; Paquin, J.-F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073. (b) Hu, W.-L.; Hu, X.-G.; Hunter, L. *Synthesis* **2017**, *49*, 4917. (c) Aggarwal, T.; Sushmita; Verma, A. K. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 6452. (d) Jelen, J.; Tavčar, G. *Synthesis* **2025**, *57*, 1517.

2) Ogiwara, Y.; Hosaka, S.; Sakai, N. *Organometallics* **2020**, *39*, 856.