

研究期間全年度 研究業績

柴田哲男 (名古屋工業大学大学院工学研究科、A02 班 公募班員)

1 . 発表論文等 (査読付き論文, 著書, 総説等の発表状況)

(1) Synthesis of Isoxazole Triflones

Kawai, H.; Sugita, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012(7), 1295-1298. (10.1002/ejoc.201101814)

(2) N-2-Iodobenzylcinchoninium bromide is effective for catalytic enantioselective trifluoromethylation of azomethine imines in Solkane® 365mfc

Okusu, S.; Kawai, H.; Xu, X.-H.; Tokunaga, E.; Shibata, N. * *J. Fluorine Chem.*, **143**, 216-219. (10.1016/j.jfluchem.2012.06.008)

(3) 3,5-Bis(pentafluorosulfanyl)phenylboronic acid: A new organocatalyst for Conia-ene carbocyclization of 1,3-dicarbonyl compounds having terminal alkynes

Yang, Y.-D.; Lu, X.; Tokunaga, E.; Shibata, N. * *J. Fluorine Chem.*, **143**, 204-209. (10.1016/j.jfluchem.2012.06.007)

(4) Regioselective Synthesis of Heteroaryl Triflones by LDA (Lithium Diisopropylamide)-Mediated Anionic Thia-Fries Rearrangement

Xu, X.-H.; Wang, X.; Liu, G.-K.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2012**, **14**(10), 2544-2547. (10.1021/ol300842d)

(5) Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Trifluoromethyl-substituted Diarylpyrrolines: Enantioselective Conjugate Cyanation of β -Aryl- β -trifluoromethyl-disubstituted Enones

Kawai, H.; Okusu, S.; Tokunaga, E.; Sato, H.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**(20), 4959-4962. (10.1002/anie.201201278)

(6) Enantioselective 5-endo-dig Carbocyclization of β -Ketoesters with Internal Alkynes Employing a Four-Component Catalyst System

Suzuki, S.; Tokunaga, E.; Reddy, D. S.; Matsumoto, T.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**(17), 4131-4135. (10.1002/anie.201201060)

(7) Organic base-catalyzed stereodivergent synthesis of (R)- and (S)-3-amino-4,4,4-trifluorobutanoic acids

Shibata, N.; Nishimine, T.; Shibata, N.*; Tokunaga, E.; Kawada, K.; Kagawa, T.; Sorochinsky, A. E.; Soloshonok, V. A. *Chem. Comm.* **2012**, **48**(34), 4124-4126. (10.1039/c2cc30627a)

(8) Partially saturated fluorinated heterocycles: Diastereo- and enantioselective synthesis of β -trifluoromethyl-pyrroline carboxylates

- Kawai, H.; Sugita, Y.; Tokunaga, E.; Sato, H.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Chem. Comm.* **2012**, 48(30), 3632-3634. (10.1039/C2CC18052A)
- (9) Catalytic enantioselective synthesis of β -trifluoromethyl pyrrolines
Kawai, H.; Kitayama, T.; Tokunaga, E.; Matumoto, T.; Sato, H.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Chem. Comm.* **2012**, 48(34), 4067-4069. (10.1039/C2CC18049A)
- (10) Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in a Solkane365/227/Ethanol Blend at Ambient Temperature
Xu, X.-H.; Azuma, A.; Kusuda, A.; Tokunaga, E.; Shiabata, N.* *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012(8), 1504-1508. (10.1002/ejoc.201101783)
- (11) Synthesis of Isoxazole Triflones
Kawai, H.; Sugita, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012(7), 1295-2198. (10.1002/ejoc.201101814)
- (12) A New Synthetic Approach to Efavirenz through Enantioselective Trifluoromethylation by Using the Ruppert-Prakash Reagent
Kawai, H.; Kitayama, T.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011(30), 5959-5961. (10.1002/ejoc.201101038)
- (13) Asymmetric Synthesis of Chiral Trifluoromethylated Heliotridane via Highly Catalytic Asymmetric Friedel - Crafts Alkylation with β -Trifluoromethylated Acrylates and Pyrroles
Huang, Y.; Suzuki, S.; Liu, G-K.; Tokunaga, E.; Shiro, M.; Shibata, N.* *New. J. Chem.* **2011**, 35(11), 2614-2621. (10.1039/C1NJ20550A)
- (14) Asymmetric Allylic Monofluoromethylation and Methylation of Morita-Baylis-Hillman Carbonates with FBSM and BSM by Cooperative Cinchona Alkaloid/ FeCl_2 Catalysis
Furukawa, T.; Kawazoe, J.; Zhang, W.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Matsumoto, T.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(41), 9684-9688. (10.1002/anie.201103748)
- (15) Organocatalyzed Regio- and Enantioselective Allylic Trifluoromethylation of Morita-Baylis-Hillman Adducts Using Ruppert-Prakash Reagent
Furukawa, T.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Hasegawa, K.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2011**, 13(15), 3972-3975. (10.1021/ol201490e)
- (16) Construction of Trifluoromethyl-Bearing Quaternary Carbon Centers by Intramolecular Decarboxylative Allylation of α -Trifluoromethyl β -Keto Esters
Shibata, N.*; Suzuki, S.; Furukawa, T.; Kawai, H.; Tokunaga, E.; Yuan, Z.; Cahard, D. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353(11-12), 2037-2041. (10.1002/adsc.201100359)

- (17) Synthesis of Indole and Biindolyl Triflones: Trifluoromethanesulfonylation of Indoles with Tf₂O/TTBP (2,4,6-tri-*tert*-butylpyridine) System
Xu, X-H.; Liu, G. K.; Azuma, A.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2011**, *13*(18), 4854-4857. (10.1021/ol201931x)
- (18) Cu-Mediated Chemo-selective Trifluoromethylation of Benzyl Bromides using Shelf-stable Electrophilic Trifluoromethylating Reagents
Kawai, H.; Furukawa, T.; Nomura, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2011**, *13*(14), 3596-3599. (10.1021/ol201205t)
- (19) Trifluoromethylation of Aromatic Isoxazoles: Regio- and Diastereoselective Route to 5-Trifluoromethyl-2-isoxazolines
Kawai, H.; Tachi, K.; Tokunaga, E.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*(34), 7803-7806. (10.1002/anie.201102442)
- (20) Robust Synthesis of Trifluoromethionine and Its Derivatives by Reductive Trifluoromethylation of Amino Acid Disulfides by CF₃I/Na/Liq.NH₃ system
Yasui, H.; Yamamoto, T.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*(3), 186-189. (10.1016/j.jfluchem.2011.01.001)
- (21) *N*-Fluoro-(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxy)benzenesulfonimide (NFBSI): A sterically Demanding Electrophilic Fluorinating Reagent for Enantioselective Fluorination
Yasui, H.; Yamamoto, T.; Ishimaru, T.; Fukuzumi, T.; Tokunaga, E.; Akikazu, K.; Shiro, M.; Shibata, N.* *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*(3), 222-225. (10.1016/j.jfluchem.2011.01.005)
- (22) Catalyst-free and Catalytic Friedel-Crafts Alkylations of Indoles in SolkaneR 365mfc, an Environmentally Benign Alternative Solvent
Xu, X.; Kusuda, A.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Green Chem.*, **2011**, *13*(1), 46-50. (10.1039/C0GC00619J)
- (23) Asymmetric Synthesis of Both Mirror Images of 3-Fluorothalidomide by Enantiodivergent Fluorination Using a Single, Cinchona Alkaloid
Yamamoto, T.; Suzuki, Y.; Ito, E.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2011**, *13*(3), 470-473. (10.1021/ol102818g)
- (24) Organic reaction in Solkane® 365 mfc: homocoupling reaction of terminal alkynes
Kusuda, A.; Xu, X-H.; Wang, X.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Green Chem.*, **2011**, *13*(4), 843-846. (10.1039/C1GC15106A)
- (25) Inherent Oxygen Preference in Enolate Monofluoromethylation and a Synthetic Entry to Monofluoromethyl Ethers

- Nomura, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(8), 1885–1889.
(10.1002/anie.201006218)
- (26) Cinchona Alkaloid-Catalyzed Asymmetric Trifluoromethylation of Alkynyl Ketones with Trimethylsilyl Trifluoromethane
Kawai, H.; Tachi, K.; Tokunaga, E.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Org. Lett.* **2010**, 12(22), 5104-5107. (10.1021/ol102189c)
- (27) Expedient Synthesis of Trifluoromethylated Heterocycles: Noncatalytic 1, 3-Dipolar Cyclization of Azomethine Imines with (α -Trifluoromethyl)acrylates
Ogawa, S.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Shibata, N.* *Synthesis* **2010**, 2010(19), 3274-3281. (10.1055/s-0030-1258189)
- (28) Enantioselective Synthesis of Trifluoromethyl-Substituted 2-Isoxazolines: Asymmetric Hydroxylamine/Enone Cascade Reaction
Matoba, K.; Kawai, H.; Furukawa, T.; Kusuda, A.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(33), 5762-5766.
(10.1002/anie.201002065)
- (29) Cinchona Alkaloid/TiIV-Catalyzed Enantioselective Enamine-Trifluoropyruvate Condensation-Cyclization Reaction and Its Application to Drug-like Heterocycles
Ogawa, S.; Iida, N.; Tokunaga, E.; Shiro, M.; Shibata, N.* *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(24), 7090-7095. (10.1002/chem.201000911)
- (30) Part1 C-C 結合生成反応, Part2 不斉 C-C 結合生成反応, Part3 C-X 結合生成反応
柴田哲男 In 使える!有機合成反応 241 実践ガイド; 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡 清, Eds.; 化学同人, 2010; 1.10, 2.118,148, 3.158,159, pp 20,21, 238,239, 300,301, 320-323.
- (31) 求電子的トリフルオロメチル化試薬の創製と新展開
柴田哲男*, 則竹 瞬, 化学工業, **2010**, 61, 265-281.
- (32) 有機フッ素化学基礎—不斉合成
柴田哲男 In フッ素化学入門 2010 基礎と応用の最前線; 独立行政法人 日本学術振興会; フッ素化学第 155 委員会, Eds.; 三共出版, 2010; 2.2.3, pp 135-191.
- (33) ドラッグライクな有機分子創出を目指した含フッ素複素環化合物の不斉合成
柴田哲男*, 小川真一, 月刊ファインケミカル, **2010**, 40, 7-15
- (34) 5.9 Oxidation: C–X Bond Formation (X=Halogen, S, Se), Shibata, N, Xu, X-H; Suzuki S.; Cahard, D. -In Volume 5: Synthetic Methods IV – Asymmetric Oxidation Reduction, C–N, *Comprehensive Chirality* (ISBN: 978-0-08-095168-3); Editors-in-Chief: Erick M. Carreira and Hisashi Yamamoto; ELSEVIER, 2012, Pages 218–245

2 . 学会発表等 (国内外の招待講演および国際会議での発表状況)

- (1) Lewis Acid-catalyzed Carbocyclization of 1,3-Dicarbonyl Compounds
Shibata, N., The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand, 2011.9.5-8 (招待講演) .
- (2) Environmentally Benign Synthesis using Fluorine Chemistry
Shibata, N., International Workshop on Organofluorine Chemistry, Tianjin, China, 2011.10.28-30 (招待講演) .
- (3) Enantioselective Mono- and Trifluoromethylation Reactions
Shibata, N., Third UK/Japanese Conference in Catalytic Asymmetric Synthesis, Oxford, England, 2011.8.9-11 (招待講演) .
- (4) Environmentally Benign Organic Synthesis Based on Fluorine Chemistry
Shibata, N., The 23ed International Conference and Exhibition; Organic Process Research & Development, Sheraton Sand Key Resort, Clearwater, USA, 28th February-2nd March 2011 (招待講演) .
- (5) Enantioselective Fluoromethylation Reactions
Shibata, N., BIT's 2nd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis (WCCAS-2011), Beijing, China, 2011.8.9-11 (国際学会依頼講演) .
- (6) 有機触媒を用いたフッ素化合物の不斉合成
柴田哲男, 第4回 有機触媒シンポジウム, 東京理科大学, 東京, 2011年9月17日 (招待講演)
- (7) 環境に優しい溶媒ソルカンを用いた有機合成反応の開発
柴田哲男, フルオラス科学研究会第4回シンポジウム, 大阪府立大学, 大阪, 2011年10月7日 (特別講演)
- (8) Self-disproportion of Enantiomers of Thalidomide on chromatography with a non-chiral system
Maeno, M.; Ito, E.; Yamamoto, T.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (9) Catalytic Enantioselective Trifluoromethylation of Alkynyl Ketones and Synthesis of Aryl Heteroaryl Trifluoromethyl Carbinols
Kawai, H.; Tachi, K.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (10) Asymmetric Allylic Fluoroalkylation using FBSM
Furukawa, T.; Kawazoe, J.; Zhang, W.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Shibata, N.,

- GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (11) Design and synthesis of novel electrophilic bromodifluoromethylating reagents
Mori, S.; Ryu, G.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (12) Catalytic Asymmetric Synthesis of Efavirenz, an HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitor
Kitayama, T.; Kawai, H.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (13) Chiral Lewis Acid Catalysts for Enantioselective Reaction of β -Trifluoromethylated Acrylates with Pyrroles
Suzuki, S.; Huang, Y.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (14) Expedient Synthesis of Trifluoromethylated Heterocycles by Noncatalytic 1,3-Dipolar Cyclization
Nishimine, T.; Ogawa, S.; Tokunaga, E.; Shibata, N., GLOBAL COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry and 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture, Aichi, Japan, 2010.3.17 (ポスター発表) .
- (15) Environmentally benign organic synthesis based on fluorine chemistry
Shibata, N., 23rd International Conference on ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT, Florida, USA, 2010.2.28-3.2 (招待講演) .
- (16) Recent progress of monofluoromethylation reactions using FBSM and FBDT as synthetic equivalents for monofluoromethide species
Shibata, N., 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12. 15-20 (招待講演) .
- (17) Shelf-Stable Electrophilic Trifluoromethylating Reagents
Shibata, N., 11th National Meeting on Fluorine Chemistry, China, 2010.10.13-16. (招待講演) .
- (18) Synthesis and Properties of Trifluoroethoxy-Coated Subphthalocyanines
Shibata, N., 3rd Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Daejeon, Korea, 2010.9.9-10 (招待講演) .

- (19) Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-organic Compounds: Building Block Approach
Shibata, N. 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana, Slovenia,
2010.7.18-23 (招待講演) .
- (20) Asymmetric Trifluoromethylation Reaction
Shibata, N., The Perugia Fluorine Days Symposium, Perugia, Italy, 2010.7.11-15(招待講演) .
- (21) Chiral Amplification in Enantioselective Fluorinations Using DBFOX-Ph/Metal salts
Suzuki, S.; Reddy, D. S.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shibata, N., 22nd International Symposium on Chirality(Chirality 2010; ISCD-22), Hokkaido, Japan, 2010.7.12-15 (ポスター発表) .
- (22) Self-disproportionation of enantiomers of the fluorinated compounds on chromatography with a non-chiral system
Nishimine, T.; Ogawa, S.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shibata, N., 22nd International Symposium on Chirality(Chirality 2010; ISCD-22), Hokkaido, Japan ,2010.7.12-15 (ポスター発表) .
- (23) Trifluoroethoxy-Coated Subphthalocyanines: Synthesis , Characterization , Reactivity and Solubility (招待講演) .
Shibata, N., Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico USA, 2010.7.4-9 (招待講演) .
- (24) Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-organic Compounds
Shibata, N., Catalytic Asymmetric Synthesis-2010, Beijing, China, 2010.5.19-21(招待講演) .

3 . 特許

- (1) 光学活性含フッ素 - アミノ酸誘導体及びその製造法
国立大学法人名古屋工業大学 東ソー・エフテック株式会社, 柴田哲男 西峯貴之
特願, 出願番号 2011-253604, 2011.11.21
- (2) 有機薄膜太陽電池
国立大学法人名古屋工業大学, 柴田哲男 林靖彦 山田伊智子
特願, 出願番号 2011-194695, 2011.9.7
- (3) 第三級 トリフルオロメチルケトン誘導体及びその製造法
国立大学法人名古屋工業大学, 柴田哲男 鈴木悟
特願, 出願番号 2011-180137, 2011.8.22

- (4) 含フッ素フタロシアニン縮環ダイマー及びその製造法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男
特願，出願番号 2011-178175，2011.8.17
- (5) 含フッ素フタロシアニン-サブフタロシアニン縮環ダイマー及びその製造法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男
特願，出願番号 2011-178169，2011.8.17
- (6) 第三級及び第四級 トリフルオロメチルケトン誘導体及びその製造法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男 鈴木悟
特願，出願番号 2011-178165，2011.8.17
- (7) 第四級 - トリフルオロメチルケトン誘導体及び脱炭酸アリル化反応を用いるその製造方法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男 鈴木悟
特願，出願番号 2011-1775694，2011.8.11
- (8) トリフルオロメチル置換ピロリン化合物の触媒的エナンチオ選択的製造法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男 河合洋幸
特願，出願番号 2011-175587，2011.8.11
- (9) トリフルオロメチルメチオニン及びそれらの誘導体の簡便合成方法
国立大学法人名古屋工業大学，柴田哲男 安井宏有貴
特願，出願番号 12/801717，2010.6.22
- (10) トリフルオロメチルチオフェニウム誘導体塩、その製造方法並びにそれを用いたトリフルオロメチル基含有化合物類の製造法
国立大学法人名古屋工業大学 東ソー・エフテック株式会社，柴田哲男
PCT，PCT/JP2010/004518，2010.7.13

4. 学会・シンポジウム等の開催状況

なし

5. 受賞等

- (1) 西峯貴之（修士2年）
優秀ポスター賞 第38回有機典型元素化学討論会，2011.12.7-9
- (2) 西峯貴之（修士2年）
Young oral presentation (awarded for selected 10 papers) International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011)，2011.12.4-8
- (3) 西峯貴之（修士2年）
優秀ポスター賞 第100回有機合成シンポジウム，2011.11.10-11

- (4) 古川達也 (博士 3 年)
ポスター賞 第 26 回農薬デザイン研究会, 2011.11.10
- (5) 徳永恵津子 (技術補佐員)
ポスター賞 第 26 回農薬デザイン研究会, 2011.11.10
- (6) 河合洋幸 (博士 1 年)
VIP 賞 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010.11.6-7
- (7) 森 悟 (学部 4 年)
最優秀ポスター賞 第 25 回農薬デザイン研究会, 2010.11.5

6 . 新聞報道等

- (1) 農薬・医薬の基幹物質 高効率合成
柴田哲男, 日刊工業新聞 29 面, 2011.7.21
- (2) 研究戦略 YAKU 学 No.17—研究現場から臨床へ— フッ素薬学—神ができなかったことに挑戦?
柴田哲男, 薬事日報, 2011.2.14

7 . 国民との科学・技術対話

なし

8 . 領域内の共同研究の準備・実施状況とその成果

- (1) 共同研究先: 京都大学, 吉田研究室 (A01 班, 計画班員)
派遣人員 (派遣): 森 悟 (学部 4 年)
派遣期間 (派遣): 2011.2.20-2011.3.13
共同研究内容: フローマイクロリアクターシステムを用いた Diphenylthioacetal の
脱プロトン化
共同研究成果: 未発表