

# イオン液体中での有機化合物の選択的フッ素化

## Selective Fluorination of Organic Compounds in Ionic Liquid

東京工業大学大学院総合理工学研究科 教授 淵上 寿雄

TOSHIO FUCHIGAMI(Professor)

助教 稲本 信介

SHINSUKE INAGI(Assistant Professor)

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

### 1. はじめに

元素の中で最も反応性の高いフッ素をフランスのMoissan教授が無水フッ酸の電解酸化によりはじめて単離することに成功したのは、今から約120年前の1886年のことである。フッ素は毒性が強く、有機化合物と爆発的に反応するので反応制御が困難である。Moissan教授がノーベル賞受賞時にフッ素の研究が何の役に立つのだろうかと感じを述べたというが、当時としては今日のようなフッ素化学の有用性を彼は夢想だにしなかったのも当然であろう。

他のハロゲン化学に比べフッ素化学の歴史は浅い。Moissan教授のフッ素の発見から半世紀を経て、米Du Pont社によるフレオン®、テフロン®の発明はフッ素化学を世界のスターダムへと押し上げた。

フッ素化合物は、耐薬品性、耐熱性、耐光性、非粘着性、撥水撥油性、低摩擦性、低屈折率、低誘電率、電気絶縁性、放射感受性、特異な生理活性などを有し、余人をもって代え難いものがある。超耐候性のフッ素系塗料・農業ハウス用フッ素系フィルム、撥水撥油性加工剤、自動車の軸受け用潤滑油、耐久性の化学プラント用パッキングやライニングは省エネルギー、省資源に大いに貢献している<sup>1,2)</sup>。さらには半導体産業における洗浄剤、レーザー光源、レジスト材料、エッチングガス(液)、絶縁膜などの材料があり、また液晶表示素子・プラズマディスプレイの反射防止膜、それに除草剤・殺虫剤・殺菌剤などの農薬として広く利用されている。一方、5-フルオロウラシル(5-FU)に代表される抗癌剤や含フッ素ニューキノロン系抗菌剤は医薬として、また、病巣を迅速・的確かつ非破壊的に検出できる<sup>18</sup>Fを利用したPET(陽電子放出断層撮影、Positron Emission Tomography)は先端医療科学を支えるものとして重要性が

増している。これらに加え、多量通信用フッ素系プラスチック光ファイバーや含フッ素EL材料は大いに注目されており、フッ素化ナノカーボンも電池材料や半導体デバイスへの応用が期待されている。リチウム二次電池用の電解質、燃料電池用の固体電解質膜、グリーンケミストリーとしてのフロラス溶媒やイオン液体などもフッ素なしでは実現できず、今後さらに飛躍的な展開が見込まれている。

これらの合成にはフッ素化が必要不可欠であるが、塩素化などの他のハロゲン化と異なり、フッ素化には困難なものが多い。最近、グリーンケミストリーを指向し、イオン液体を用いた有機化合物の選択的フッ素化が開発されている。

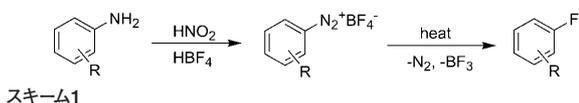
本稿ではまずイオン液体中での試薬を用いた化学的フッ素化について紹介し、ついでポリHF塩イオン液体中での選択的電解フッ素化や電解脱硫フッ素化について筆者らの研究を中心に解説する。

### 2. 選択的フッ素化について

有機分子の水素原子を安全に位置選択的かつ効率的に直接フッ素原子で置換(直接フッ素化)する選択的フッ素化法は有機フッ素化学の根幹をなすものであり、今日でも最重要課題の一つであることは言を俟たない。有機化合物の直接フッ素化には、フッ素ガスやフッ素ガス由来のフッ素化剤が主に用いられてきた。フッ素ガスは無水フッ酸を電解酸化して得られるものであるが、塩素ガスを用いた塩素化とは大きく異なり、フッ素化剤としての利用は制限されている。これはフッ素ガスの毒性が強く反応性が高すぎて反応の制御が一般に困難なためである。そのため反応性を和らげたさまざまな誘導体が開発され、求電子的フッ素化剤として使用されている<sup>3,4)</sup>。

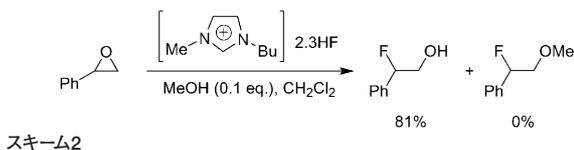
### 3. イオン液体中での化学的フッ素化

Balz-Schiemann反応はスキーム1に示すように芳香族アミンからジアゾニウム塩へと導き、ついで加熱脱炭しフッ素を導入する反応として広く用いられている<sup>3,4)</sup>。

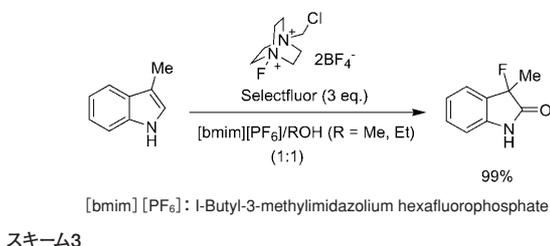


イオン液体の耐熱性を利用し、イオン液体中でBalz-Schiemann反応によりフッ素化体が得られる。すなわち、Olahらは溶媒を用いずに自ら開発したOlah試薬(ピリジンのポリHF塩)(70%HF、30%ピリジン)中でBalz-Schiemann反応を行い、芳香族フッ素化合物が好収率で合成できることを示した<sup>5)</sup>。

萩原らにより開発されたイオン液体、イミダゾリウムHF塩をエポキシドと反応させることによりフルオロヒドリンが得られる。少量のメタノールを反応に加えるのがポイントである(スキーム2)<sup>6)</sup>。

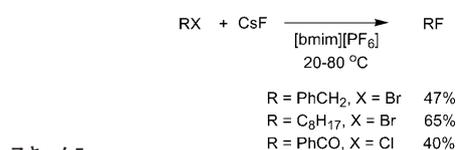
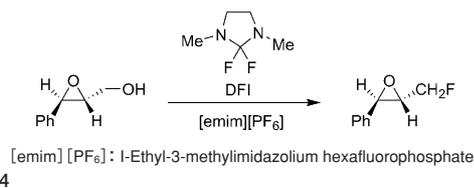


PlaquetとCahardらはイオン液体中で求電子的フッ素化剤Selectfluorにより、置換インドールのフッ素化を行い、フッ素化されたオキシインドールを定量的収率で得ている(スキーム3)。ここではイオン液体とアルコール(メタノールやエタノール)が1:1で使用されているので無溶媒系とはいえないが、アルコールの存在が必須である<sup>7)</sup>。

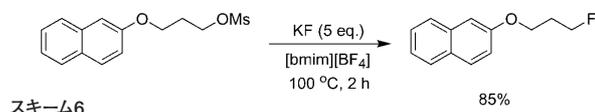


フッ素化剤にDFI(2,2-ジフルオロ-1,3-ジメチルイミダゾリジン)を利用したフッ素化反応や光学活性フッ素化エポキシ化合物の合成(スキーム4)も知られている<sup>8)</sup>。

イオン液体中でKFやCsFをフッ素化剤とするフッ素化反応が報告されているが、オレフィンが副生する(スキーム5)<sup>9)</sup>。

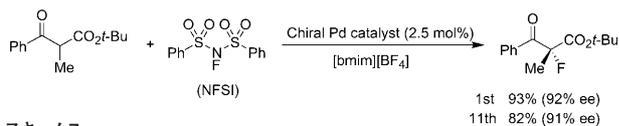


これに対し、Chiらは一級メシラートとフッ化カリウムとの反応がイミダゾール系イオン液体[1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate]([bmim][BF<sub>4</sub>])中、100°Cで2時間反応させるとフッ素化が効率良く起こることを見出している(スキーム6)<sup>10)</sup>。本フッ素化は通常の有機溶媒中では殆ど起こらない。興味深いことに溶液中に少量の水を存在させるとオレフィンの生成が完全に抑制され、収率が92%まで向上する。アセトニトリル中にイオン液体を触媒量存在させただけで収率84%と満足ゆく結果が得られる。このようにイオン液体中でフッ化物イオンの求核性が大幅に向上する(アニオンが活性化される)点が大いに注目される。



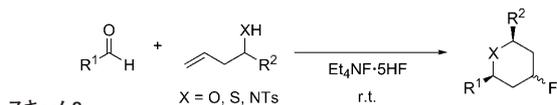
さらに、彼らは上記イオン液体構造部位をポリマーに担持したものを触媒としてスキーム6のフッ素化を行うと、ろ過するだけでポリマーが分離除去でき、フッ素化生成物を単離し、分離回収したポリマーはフッ素化に再利用できることを示した<sup>11)</sup>。本法は短寿命のためにこれまでラベル化が困難とされたPET用の<sup>18</sup>F標識化合物の迅速合成に応用できるものと期待される。

袖岡らはキラルなBINAP[2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル]を配位子としたパラジウム触媒とN-フルオロベンゼンスルホンイミド(NFSI)をフッ素化剤として用いることにより、イオン液体中で活性メチレン化合物の不斉フッ素化に成功している(スキーム7)。パラジウム触媒はイオン液体中に保持されるため、触媒の再利用が簡単で、同じパラジウム触媒を11回も繰り返し使用しても収率、不斉収率ともに高い値が維持できる。これは現在、治験中の脳梗塞治療薬MaxiPost™(BMS204352)の触媒的不斉合成に応用可能である<sup>12-14)</sup>。



スキーム7

筆者らのご最近、HF系イオン液体中でPrins環化とフッ素化とが同時に起こり、含フッ素環化合物が高収率かつ高立体選択的に得られることを見出した(スキーム8)<sup>15)</sup>。

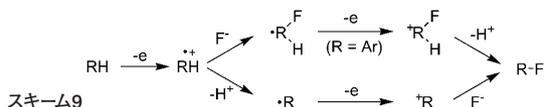


スキーム8

#### 4. 選択的電解フッ素化

無水フッ酸は安価で求核的フッ素化剤として工業的に利用されている。しかしながら、無水フッ酸は腐食性が強く取り扱いにくい上に反応性が低い(フッ素の燃えカスともいわれる)。この無水フッ酸中で有機化合物をニッケル陽極で電解酸化し、分子中の殆どの水素原子をフッ素で置換する電解ペルフルオロ化はSimmonsプロセスとして既に工業化されて久しい<sup>16,17)</sup>。

一方、電解部分フッ素化は立ち遅れており、工業化された例は未だに皆無である。電解部分フッ素化は電解酸化により有機分子をカチオンラジカルまたはカチオンへと変換し、系中に存在するフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)と反応させることによりフッ素化を行う(スキーム9)。F<sup>-</sup>は極めて酸化されにくく、基質が優先的に酸化されるためF<sup>-</sup>が酸化されてフッ素ガスが発生することはない。従って、一般にフッ素ガスもしくはフッ素ガス由来の危険で取り扱いの難しい試薬を必要とする化学的なフッ素化法に比べ、本法は穏和な条件下、安全なフッ化物塩を支持塩兼フッ素源として用いるために安全かつクリーンなプロセスであると言える。



スキーム9

無水フッ酸は求核的フッ素化剤として最も安価であるが、低沸点で腐食性があり、取り扱いにくくまた求核性も低い。ピリジンのポリHF塩やEt<sub>3</sub>N·nHF (n=3~5)、Et<sub>4</sub>NF·nHF (n=2~5)は、これらの欠点を克服するために開発されたものである。電解部分フッ素化は一般にアセトニトリルなどの非プロトン性溶媒中で、支持電解質兼フッ素源として上記ポリ

HF塩を用い、陽極として白金やグラッシーカーボン、グラファイトなどで基質を酸化することにより行われる。また、HF塩を支持電解質とし、陰極に水素過電圧の小さい白金を用いると、陰極ではH<sup>+</sup>の還元(水素発生)が優先的に起こるために無隔膜で電解を行うことができる場合が多い。電解フッ素化の問題点はフッ化物イオンの求核性が低く、フッ素化の選択性に欠ける点や、電解中に陽極表面に非導電性の被膜形成が起こり(陽極の不動態化)フッ素化の収率が低下する点などがあげられる<sup>16,17)</sup>。しかしながら、筆者らはこれらの問題点をパルス電解、メデイエーターの利用、さらにはジメトキシエタン(DME)などのエーテル系溶媒を用いることにより克服し、種々のヘテロ原子化合物や複素環化合物などの選択的電解フッ素化を達成してきた<sup>18-25)</sup>。

#### 5. 有機溶媒を用いないイオン液体中での電解フッ素化

有機溶媒は揮発性があり、可燃性のため安全面や環境面から問題があった。さらには、前述したように電解フッ素化に有機溶媒を用いると、しばしば陽極の不動態化が起こり、場合によっては電解が不可能になることもあった。ところで、電解フッ素化に使用されるポリHF塩はイオンのみから成り、室温で液状を示すイオン液体である。通常のリグナム塩イオン液体に比べ低粘性であり、図1に示すようにHFの含有量が増すに従い酸化側に電位窓が広がり、耐酸化性となる。また、表1に示すように一部を除き良好なイオン伝導性を有する<sup>26)</sup>。

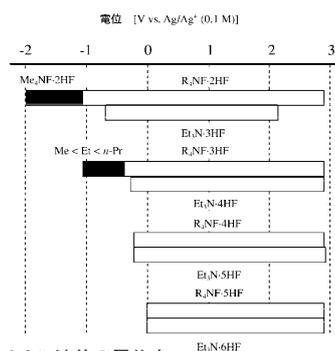


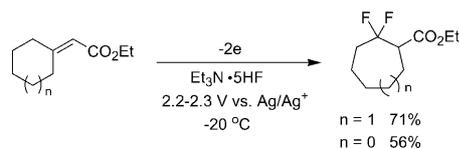
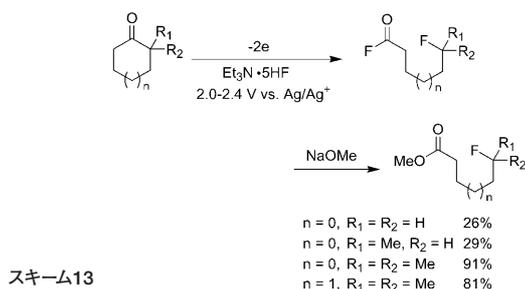
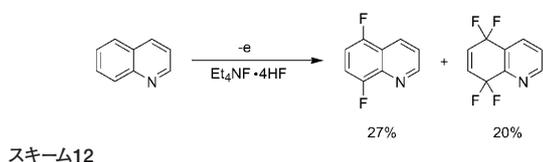
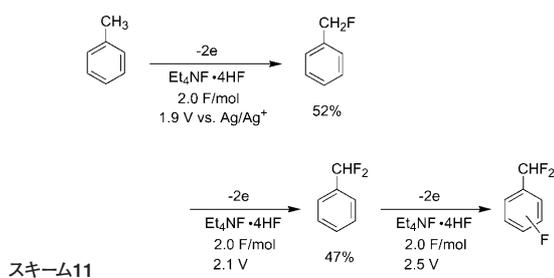
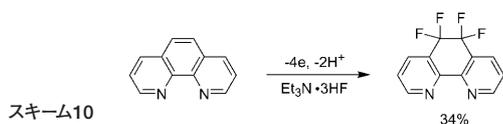
図1 ポリHF塩イオン液体の電位窓

表1 25℃における導電率

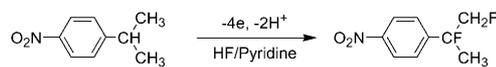
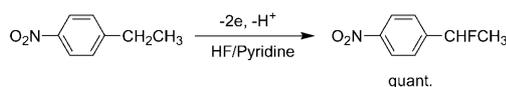
イオン液体	導電率 /10 <sup>-3</sup> Scm <sup>-1</sup>
Me <sub>3</sub> NF·4HF	197.6
Et <sub>3</sub> NF·4HF	99.2
<i>n</i> -Pr <sub>3</sub> NF·4HF	33.6
<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> NF·4HF	9.7
<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> NF·2HF	3.2
Et <sub>3</sub> N·3HF	32.6
EMIF·2.3HF*	100

\*EMIF: 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride

1989年、Meursらは溶媒を用いずに $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ や $\text{Et}_3\text{N}\cdot 6\text{HF}$ 中でベンゼンの電解フッ素化を行うと陽極の不動態化が回避でき、フッ素化が円滑に進行することを初めて示した<sup>27)</sup>。さらに彼らは $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ 中でクロロベンゼン、ナフタレン、種々のオレフィン類、フラン、ベンゾフランおよびフェナントロリンの電解フッ素化を行い、フッ素化生成物を50%以下の収率で得ている(スキーム10)<sup>27)</sup>。ついで、百田らは $\text{Et}_4\text{NF}\cdot m\text{HF}$  ( $m>3.5$ ) 中での様々な置換ベンゼン、トルエン、キノリンなどの電解フッ素化の成功例を報告した<sup>26,28,29)</sup>。トルエンではスキーム11に示すように通電量とともにモノフルオロトルエン、ジフルオロトルエンが順次生成するが、さらに通電量を増してもベンゼン環がフッ素化されるのみでトリフルオロトルエンは得られない<sup>28)</sup>。キノリンからはジフッ素化体とテトラフッ素化体が得られる(スキーム12)<sup>29)</sup>。その後、米田と福原らは耐酸化性に優れた $\text{Et}_3\text{N}\cdot 5\text{HF}$ 中でアルデヒド類の電解フッ素化に成功するとともに $\alpha$ 位がアルキル化された環状ケトンの炭素-炭素結合解裂を伴うフッ素化(スキーム13)を見出した<sup>30)</sup>。さらに活性オレフィンの環拡大を伴うフッ素化(スキーム14)やフェノールのフッ素化を報告している<sup>31,32)</sup>。



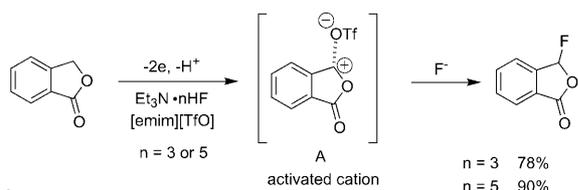
一方、MiddletonらはピリジンのポリHF塩(70%HF,30%ピリジン)(Olah試薬)中でスキーム15、16のようなベンジリックプロトンの電解フッ素化を行いモノフッ素化体および $\alpha$ 、 $\beta$ -ジフッ素化体をそれぞれ得ている<sup>33)</sup>。



しかしながら、これらの方法はイオン液体を多量に用いるため、アトムエコノミーの観点から問題がある。筆者らはこれまで選択的 direct フッ素化が困難とされてきたラクトン、エステル、エーテル、さらには鎖状および環状のカーボナートの電解酸化によるフッ素化を検討した。その結果、これら液体の基質に対しフッ化物イオンが2.4当量となるようにフッ化物塩イオン液体を用い、これを基質と混合したものを電解液とし、無隔膜セル中で白金陽極により高電流密度で定電流電解酸化を行うと高収率でフッ素化体が得られることを見出した<sup>34,35)</sup>。本フッ素化では陽極でフッ素化が起り、陰極ではフッ化水素のプロトンが還元され水素が発生するのみであり、極めてクリーンな反応である。イオン液体は不揮発性のためフッ素化エーテル類は電解液を直接蒸留するだけで収率良く単離できる。本フッ素化は少量のフッ化物塩イオン液体で十分であり、アトムエコノミーの観点からも望ましいプロセスといえる。これによりリチウム二次電池用有機溶媒として有望視されている難酸化性の含フッ素カーボナートの合成もできる。

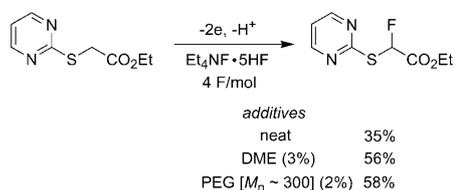
筆者らは難酸化性のフタリド(酸化電位: $\text{E}_p^{\text{ox}}=2.8\text{ V vs SCE}$ )が $\text{Et}_3\text{N}\cdot 5\text{HF}$ を含む1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([emim][TfO])中で効率良く位置選択的に電解フッ素化されることを見出した<sup>36)</sup>。本フッ素化は通常の有機溶媒中やイオン液体 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 5\text{HF}$ 中の

みでは殆ど進行しないことから、スキーム17に示すように [emim][TfO] の TfO がフタリドのカチオン中間体 (A) の対アニオンとなり、A を活性化し求電子性の向上に寄与しているものと思われる。興味深いことに酸化されやすい  $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  を用いても [emim][TfO] との混合系では電解酸化が進行し、フッ素化体が80%近い収率で得られる。



スキーム17

無溶媒系では溶媒を用いた系に比べフッ化物イオンの求核性が低下する。前述したようにDMEなどのエーテル系溶媒はフッ化物イオンの求核性を向上させるが、基質の酸化電位が高い場合には溶媒の酸化が併発し電流効率の低下を招く。筆者らは通常のパリマーが電極不活性で陽極酸化を受けにくいこと<sup>37)</sup>に着目し、DMEに類似した分子構造を有するポリエチレングリコール (PEG) をポリHF塩イオン液体に添加すればフッ化物イオンの求核性が上がり、電解フッ素化の収率が向上するものと考えた。実際に $\alpha$ -(2-ピリミチルチオ)酢酸エステルをモデル基質とし、 $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 5\text{HF}$  中で電解酸化したところフッ化物イオンの求核性が低いため低収率でしか $\alpha$ -フッ素化体が得られなかったが、分子量300のPEGを僅か2%系中に存在させただけで収率が20%以上も向上することを見出した (スキーム18)<sup>38)</sup>。DMEを3%存在させても同様の効果が見られたが、PEGは回収再利用できる可能性があり現在検討中である。

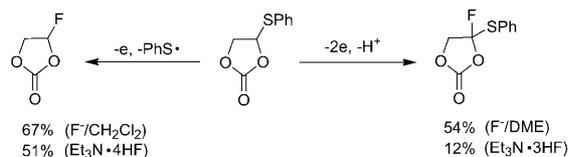


スキーム18

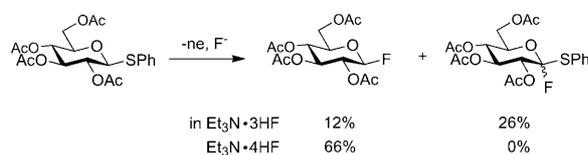
## 6. イオン液体中での電解脱硫フッ素化

筆者らは電解脱硫フッ素化に関する一連の研究から、アリールチオ基を有するエチレンカーボナートの電解フッ素化においてカチオンに対する溶媒和能の低いジクロロメタンでは脱硫フッ素化が優先するのに対し、溶媒和能の高

いエーテル系溶媒では脱硫が抑制され、硫黄の隣接位でのフッ素化が選択的に起こることを見出している (スキーム19)<sup>39)</sup>。そこで筆者らはポリHF塩イオン液体の溶媒効果をフッ素化の生成物選択性の違いから明らかにしようとした。スキーム19の反応をイオン液体 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 4\text{HF}$  中で行うと脱硫フッ素化が専ら起こるのに対し、 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  中では脱硫は起こらず収率は低いものの $\alpha$ -フッ素化体のみが得られた<sup>40)</sup>。類似したイオン液体の溶媒効果はPhS基を持つ糖誘導体の電解フッ素化においてもみられた (スキーム20)<sup>40)</sup>。 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  には遊離の $\text{Et}_3\text{N}$ が含まれており、これが硫黄のカチオンラジカル中間体を安定化するとともに、隣接位の脱プロトン化過程を促進するために脱硫よりも $\alpha$ -フッ素化が選択的に得られたものと考えられる。一方、 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 4\text{HF}$  は遊離のアミンが存在しないため脱硫フッ素化が優先したのと考えられる。

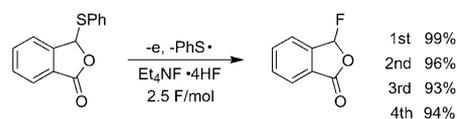


スキーム19



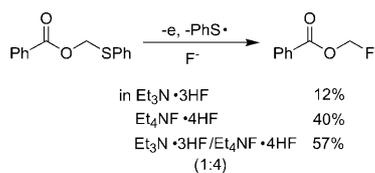
スキーム20

さらに、イオン液体 $\text{Et}_4\text{NF}\cdot 4\text{HF}$  中でPhS基を持つフタリドの電解脱硫フッ素化が繰り返し行うこともできることも示すことができた (スキーム21)<sup>40)</sup>。



スキーム21

筆者らはスキーム22に示すように異なるポリHF塩イオン液体の混合系を用いることにより、脱硫フッ素化の収率が大幅に向上することも見出している<sup>41)</sup>。ポリHF塩イオン液体を単独で用いる場合よりも高い収率を与えるが、理由については現在解明中である。



スキーム22

## 7. おわりに

グリーンケミストリーの担い手であるイオン液体には多様な機能が期待されている。本稿で紹介したように、最近、化学的フッ素化、電解フッ素化ともにイオン液体が優れたフッ素化剤や溶媒となることが分かってきた。今後、イオン液体が選択的フッ素化のブレイクスルーとなることが期待される。

## 引用文献

- 1) F & F国際ナショナル編集、フッ素とわが社、化学工業日報社。
- 2) 松尾 仁、フッ素の復権、化学工業日報社。
- 3) 日本学術振興会、フッ素化学第55委員会、フッ素化学入門—基礎と実験法、日刊工業新聞社(1997)。
- 4) 田口武夫、フッ素系生理活性物質の進歩と応用展開、シーエムシー(2000)。
- 5) G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **44**, 3872 (1979)。
- 6) H. Yoshino, K. Nomura, S. Matsubara, K. Oshima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1127 (2004)。
- 7) J. Baudoux, A.-F. Salit, D. Cahard, J.-C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6573 (2002)。
- 8) T. Kitazume, T. Ebata, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1509 (2004)。
- 9) C. B. Murray, G. Sandford, S. R. Korn, *J. Fluorine Chem.*, **123**, 81 (2003)。
- 10) D. W. Kim, C. E. Song, D. Y. Chi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10278 (2002)。
- 11) D. W. Kim, D. Y. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 483 (2004)。
- 12) Y. Hamashima, K. Yagi, H. Takano, L/ Tomas, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14530 (2002)。
- 13) Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Synlett*, 1467 (2006)。
- 14) 袖岡幹子、濱島義隆、触媒、49, 20 (2007)。
- 15) Y. Kishi, H. Nagura, S. Inagi, T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, in press.
- 16) I. N. Rozhkov, in “*Organic Electrochemistry*” (M. M. Baizer, H. Lund, eds.), 2nd ed., p. 805, Dekker, New York (1983)。
- 17) W. V. Childs *et al.*, in “*Organic Electrochemistry*” (H. Lund, M. M. Baizer, eds.), 3rd ed., p. 1103, Dekker, New York (1990)。
- 18) T. Fuchigami, in “*Organic Electrochemistry*” (H. Lund, O. Hammerich, eds.), 4th ed., p. 1035, Dekker, New York (2001)。
- 19) 淵上寿雄、昆野昭則、有機合成化学協会誌、**55**, 301 (1997)。
- 20) 淵上寿雄、ファルマシア、**34**, 1118 (1998)。
- 21) 淵上寿雄、田嶋稔樹、有機電解合成の新展開、淵上寿雄監修、第5章、シーエムシー出版(2004)。
- 22) T. Fuchigami, T. Tajima, in “ACS Symposium Series 911. Fluorine-Containing Synthons”, (V. Soloshonok ed.), Chapter 15 (2005)。
- 23) T. Fuchigami, T. Tajima, *J. Fluorine Chem.*, **126**, 181 (2005)。
- 24) T. Fuchigami, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 311 (2007)。
- 25) T. Fuchigami, T. Tajima, in “ACS Symposium Series 949. Current Fluoroorganic Chemistry. New Synthetic Directions, Technologies, Materials, and Biological Applications”, (V. Soloshonok ed.), Chapter 5 (2007)。
- 26) 百田邦堯、溶融塩および高温化学、**45**, 42 (2002)。
- 27) H. H. Meurs, D. W. Sopher, W. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 927 (1989)。
- 28) K. Momota, K. Mukai, K. Kato, M. Morita, *Electrochim. Acta*, **43**, 2503 (1998)。
- 29) K. Saeki, M. Tomomitsu, Y. Kawazoe, K. Momota, H. Kimoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 2254 (1996)。
- 30) S.-Q. Chen, T. Hatakeyama, T. Fukuhara, S. Hara, N. Yoneda, *Electrochim. Acta*, **42**, 1951 (1997)。
- 31) S. Hara, S.-Q. Chen, T. Hoshio, T. Fukuhara, N. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8511 (1996)。
- 32) T. Fukuhara, M. Sawaguchi, N. Yoneda, *Electrochem. Commun.*, **2**, 259 (2000)。
- 33) S. M. Lee, J. M. Roseman, C. B. Zartman, E. P. Morrison, S. J. Harrison, C. A. Stankiewicz, W. J. Middleton, *J. Fluorine Chem.*, **77**, 65 (1996)。
- 34) M. Hasegawa, H. Ishii, T. Fuchigami, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1503 (2002)。
- 35) M. Hasegawa, H. Ishii, Y. Cao, T. Fuchigami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D162 (2006)。
- 36) M. Hasegawa, H. Ishii, T. Fuchigami, *Green Chem.*, **5**, 512 (2003)。
- 37) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2848 (2006)。
- 38) S. Inagi, T. Sawamura, T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, in press.
- 39) H. Ishii, N. Yamada, T. Fuchigami, *Chem. Commun.*, 1617 (2000)。
- 40) M. Hasegawa, T. Fuchigami, *Electrochim. Acta*, **49**, 3367 (2004)。
- 41) 伊藤智史、田嶋稔樹、淵上寿雄、日本化学会第87春季年会、2D6-34 (2007)。