

令和元年6月5日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K08164

研究課題名(和文)ベンザインの連続発生による多環式芳香族化合物の合成

研究課題名(英文) Synthesis of multi-fused aromatic compounds by sequential benzyne reactions

研究代表者

井川 貴詞 (Ikawa, Takashi)

大阪大学・薬学研究科・准教授

研究者番号：20453061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼン環に2つの三重結合を有するベンズジインの発生を可能にする新たなベンズジイン等価体を開発した。すなわち、様々なアライノフィル共存下、新規ベンズジイン等価体にフッ素アニオンを反応させると、ベンザインの発生と環化付加反応が2回連続的に進行し、縮合複素環を収束的に合成することに成功した。また本等価体を利用し、向精神薬・リスペリドンの合成を行い、本法が医薬品の開発研究にも利用できることを例示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ベンゼン環内に2つの三重結合を有するベンズジインは、極めて不安定なため、これらを有機合成に利用することは通常困難である。一方、同一ベンゼン環内に三重結合を2箇所順次発生させることができれば、その後の反応によりベンゼン環に多様な官能基を導入する有用な手法となる。今回我々は、新しいベンズジイン等価体を開発し、これを医薬品リスペリドンの効率的な合成へと応用することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have devised a novel benzdiyne equivalent, capable of quadruple functionalization by sequential benzyne generation and reaction with arynophiles. The key features of this method include the chemoselective generation of two triple bonds in a single benzene ring under fluoride-ion-mediated mild conditions, and the regiocontrol of each benzyne reaction by the substituent next to the triple bond. This method produced various benzo-fused heteroaromatic compounds via reactions with arynophiles, such as furans, azides, and diazo compounds. A validation of the method is given in the convergent synthesis of the antipsychotic drug risperidone.

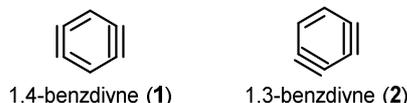
研究分野：化学系薬学

キーワード：ベンザイン ベンズジイン等価体 リスペリドン 高歪化合物 連続反応 多環式複素環化合物 収束合成 三重結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環上に2つの三重結合を有するベンズジインは、その三重結合の位置によって1,4-ベンズジイン(1)と1,3-ベンズジイン(2)に分類される。しかし、ベンズジイン類は極めて不安定なため、これらを有機合成に利用することは困難である。¹⁾ 一方、同一ベンゼン環上に三重結合を2箇所で順次発生させるベンズジイン等価体を利用することで、多様な多環式芳香族化合物の合成が可能となる。しかし、これまで報告された等価体では反応条件が過酷なため、適用できる arynophile が限られることが多い。また、その適用例の多くは炭素-炭素結合形成によるアセンの合成であり、²⁾ 生物活性物質の母核として重要な複素環化合物の合成に応用された例は少ない。



2. 研究の目的

著者は、温和なフッ素アニオン条件でベンザインを発生させるために必要な官能基、すなわちシリル基とトリフルロオキシ基を2組揃えた2種類のベンズジイン等価体を開発し、これを縮合複素環化合物の合成に応用しようと考えた。

3. 研究の方法

まず、これまでに全く報告例のない1,3-ベンズジイン等価体として、3を設計・合成した。次に、3を用いて、1,3-双極子分子を中心とする異なる2種類の arynophile との付加環化反応を連続して行い、折れ曲がり型の縮合複素環化合物7を収束的に合成する。また、従来法では収率に課題が残されていた1,4-ベンズジイン等価体15の改良合成法を開発し、新たな利用法を見出すことで直線型の縮合複素環化合物18の新規合成法として開発する。

4. 研究成果

1,3-ベンズジイン等価体を利用する縮合複素環化合物の合成

まず、レゾルシノールを原料として、新規1,3-ベンズジイン等価体3の合成法を開発した。そこで著者は、3から発生させたベンザインと arynophile の連続的な付加環化反応により、縮合複素環7の合成を試みた (Table 1)。まず、1回目の付加環化反応において、ベンザイン4とフラン8、アジド9、ニトリルオキシド10、ニトロソ11との反応が位置選択的に進行し、対応する5a-5dが合成できた (Entries 1-1-4-1)。また、4とシドノン12との反応は高位置選択的に

Table 1. 新規1,3-ベンズジイン等価体3を用いる複素環骨格構築

Product 5				Product 7						
Entry	Arynoophile I	Major isomer of 5	Regio- ^{b)} selectivity	Yield ^{c)}	Entry	Arynoophile II	2nd Benzyne 6	Major isomer of 7	Regio- ^{b)} selectivity	Yield ^{c)}
1-1			—	78%	1-2				87 : 13	63%
2-1			>98 : 2	79%	2-2				76 : 24	89%
3-1			89 : 11	55%	3-2				>98 : 2	74%
4-1			78 : 22	68%	4-2				86 : 14	71%
5-1			85 : 15	49%	5-2				>98 : 2	58%

a) Conditions: 3 or 5 (1.0 equiv), Arynoophile (3.0 equiv), and CsF (3.0 equiv) in MeCN (0.1 M) at rt. b) A ratio of major and minor products was determined by ¹H NMR. c) Total isolated yield of regioisomers.

distal-5e を与えた。これまでに、シドノンとベンザインとの反応が位置選択的に進行した例は他に全く報告例がなく、種々の arynophile との反応が高位置選択的に進行する 3-メトキシベンザインとの反応においても、シドノンとの反応の場合、その位置選択性は 1:1 となる³⁾ことから考えると、今回の結果は極めて興味深い (entry 5-1)。更に、5a–5e を原料として arynophile 存在下、2 回目のベンザイン 6 の発生を行うことで、非対称な折れ曲がり型縮合複素環 7a–7e を合成することができた (entries 1–2–5–2)。この際、発生したベンザイン 6 のうち、6b–6e に関しては、これまでに報告例がなかったが、いずれの arynophile との反応についても位置選択的に進行した。特に 6c とアジド 9 の反応や 6e とアセトアミノフェン 14 の反応では 1 つの位置異性体のみが得られた。なお、本多環式複素化合物合成法は最初の付加環化体 5 を単離することなく連続的に次の反応を行うことも可能であった。

1,4-ベンズジイン等価体を利用する縮合複素環の合成

次に、15 の高収率グラムスケール合成法の開発に成功したので、異なる 2 種類の arynophile を反応させることで非対称な直線型の縮合複素環化合物 18 の合成に挑戦した (Table 2)。まず、室温でフッ化セシウム (3.0 当量) を作用させることによりベンザイン 16 が発生し、アジド 9、ニトロソ 11、ジアゾ化合物 19 との反応により、環化体 17a–17c が 2 種の位置異性体の混合物として得られた (この時、位置選択性は 73:27~85:15 となっており、通常、遠隔位置換基による位置制御は困難であることから考えると、これらは予想以上の選択性であった。これは、トリメチルシリル基とトリフルオロオキシ基の 2 つ置換基効果が相乗的に働いたためと考えている)。なお、続く反応によって、生じた 2 種の位置異性体からは同じベンザインが発生するはずなので、これらを分離することなく 2 回目のベンザイン反応を行なった。その結果、ジメチルイミダゾリジノン 20、2-アミノアセトフェノン 14、ジメトキシエチレン 21 との反応は、70:30~76:24 程度の位置選択性にて進行し、直線型に縮環した 18a–18c が位置選択的に得られた。本結果より、1 回目のベンザイン反応によって構築された複素環骨格は、遠隔位であっても、2 回目のベンザイン反応の位置制御に効果的に働くことが分かった。

Table 2. 1,4-ベンズジイン等価体 15 を用いる複素環骨格構築

Entry	Arynohile I				Arynohile II			
	Structure	major 17	Regio-selectivity ^{b)}	Yield ^{c)}	Structure	major 18	Regio-selectivity ^{b)}	Yield ^{c)}
1			85:15	61%			75:25 (74:26 37%) ^{d)}	71%
2			73:27	71%			70:30	57%
3			76:24	66%			76:24	83% ^{e)}

a) Conditions: 15 or 17 (1.0 equiv), arynophile (3.0 equiv), CsF (3.0 equiv). b) Determined by ¹H NMR. c) Total isolated yield of 17 or 18 and corresponding regioisomer. d) One-pot reaction from equivalent. e) Isolated as ketones after deprotection.

以上著者は、新規 1,3-ベンズジイン等価体の開発を行い、これを用いて折れ曲がり型縮合複素環化合物を簡便かつ位置選択的に合成することに成功した。また、1,4-ベンズジイン等価体の新規合成法を開発するとともに、初めて非対称で直線的に縮合した複素環化合物の合成に適用できることを明らかにした。本法は、反応に用いる arynophile の種類を変えるのみで多様な縮合複素環化合物の誘導体ライブラリ構築が可能であるため、創薬研究などにおける有用な合成ツールとなる。

< 引用文献 >

- 1) Sato, T.; Niino, H. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1048–1060.
- 2) Li, J.; Zhang, Q. *Synlett* **2013**, *24*, 686–696.
- 3) Fangng, Y.; Wu, C.; Larock, R. C.; Shi, F. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8840–8851.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) **Ikawa, Takashi**;* Masuda, Shigeaki; Akai, Shuji* “Microflow Fluorinations of Benzyne: Efficient Synthesis of Fluoroaromatic Compounds” *Chem. Pharm. Bull.* **2018**, *66*, 1153–1164. 査読有 DOI: 10.1248/cpb.c18-00578
- 2) Kaneko, Hideki; **Ikawa, Takashi**;* Yamamoto, Yuta; Arulmozhiraja, Sundaram; Tokiwa, Hiroaki; Akai, Shuji* “3-(Triflyloxy)benzyne Enable the Regiocontrolled Cycloaddition of Cyclic Ureas to Synthesize 1,4-Benzodiazepine Derivatives” *Synlett* **2018**, *29*, 943–948. 査読有 DOI: 10.1055/s-0036-1591924
- 3) Iwao, Yasunori;* Tomiguchi, Izumi; Domura, Ayaka; Mantaira, Yusuke; Minami, Akira; Suzuki, Takashi; **Ikawa, Takashi**; Kimura, Shin-ichiro; Itai, Shigeru “Inflamed site-specific drug delivery system based on the interaction of human serum albumin nanoparticles with myeloperoxidase in a murine model of experimental colitis” *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2018**, *125*, 141–147. 査読有 DOI: 10.1016/j.ejpb.2018.01.016
- 4) **Ikawa, Takashi**;* Sumii, Yuta; Wang, Ding; Emi, Yuto; Takagi, Akira; Masuda, Shigeaki; Akai, Shuji* “Synthesis of Optically Active 2,3-Disubstituted Indoline Derivatives via Cycloaddition Reactions between Benzyne and α,β -Unsaturated- γ -Aminobutyronitriles” *Synlett* **2018**, *29*, 530–536. 査読有 DOI: 10.1055/s-0036-1591722
- 5) **Ikawa, Takashi**;* Masuda, Shigeaki; Nakajima, Hiroki; Akai, Shuji* “2-(Trimethylsilyl)phenyl Trimethylsilyl Ethers as Stable and Readily Accessible Benzyne Precursors” *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4242–4253. 査読有 DOI: 10.1021/acs.joc.7b00238
- 6) Kawanishi, Shinji; Sugiyama, Koji; Oki, Yasuhiro; **Ikawa, Takashi**; Akai, Shuji* “Preparation of optically active cycloalkenes bearing all-carbon quaternary stereogenic centres via lipase-oxovanadium combo-catalyzed dynamic kinetic resolution” *Green Chem.* **2017**, *19*, 411–417. 査読有 DOI: 10.1039/C6GC01995A
- 7) **Ikawa, Takashi**;* Masuda, Shigeaki; Takagi, Akira; Akai, Shuji* “1,3- and 1,4-Benzdiyne Equivalents for Regioselective Synthesis of Polycyclic Heterocycles” *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5206–5211. 査読有 DOI: 10.1039/C6SC00798H
- 8) Sugiyama, Koji; Oki, Yasuhiro; Kawanishi, Shinji; Kato, Katsuya; **Ikawa, Takashi**; Egi, Masahiro; Akai, Shuji* “Spatial effects of oxovanadium-immobilized mesoporous silica on racemization of alcohols and application in lipase-catalyzed dynamic kinetic resolution” *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5023–5030. 査読有 DOI: 10.1039/C6CY00257A
- 9) Takubo, Keita; Furutsu, Kazunori; Ide, Takafumi; Nemoto, Hiroyuki; Ueda, Yuko; Tsujikawa, Kazutake; **Ikawa, Takashi**; Yoshimitsu, Takehiko; Akai, Shuji* “Diversity Oriented Synthesis of Allocolchicinoids with Fluoro and/or Oxygen Substituent(s) on the C-Ring from a Single Common Intermediate” *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1562–1576. 査読有 DOI: 10.1002/ejoc.201501624

[学会発表] (計 50 件)

(国際学会)

- 1) **Takashi Ikawa** “Proximal Selective (2+2) Cyclodimerization of Benzyne Using Dispersion Interaction” The 2nd International Symposium on Middle Molecular Strategy for Young Scientists (ISMMSys-2), Sapporo, Japan, July 21, 2019. Oral
- 2) **Takashi Ikawa** “Dispersion Controlled (2+2) Cyclodimerization of Benzyne: Synthesis of Helical Molecules” The 8th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules: Synthesis and Mechanism (Heron 8), Australia, June 16–22, 2019. Oral
- 3) **Takashi Ikawa**, Sun JingKai, Akira Takagi, Shuji Akai “One-pot Benzyne Generation from Commercially Available Phenylboronic Acids” The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (ICKOC-14), Kyoto, Japan. November 12–16, 2018. Poster
- 4) **Ikawa, Takashi**; Masuda, Shigeaki; Akai, Shuji “Nonfluorobutanesulfonyl Fluoride: A Key Player for Direct Benzyne Generation from Phenols That Enables Synthesis of Primary Aniline Derivatives” 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS 2018), Tokyo, Japan, Aug. 26–31, 2018. Oral
- 5) **Takashi Ikawa** “Direct Benzyne Generation from Phenol Derivatives: Synthesis of Aromatic Primary Amines” International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC 2018), Siem Reap, Cambodia, March 7–10th, 2018. Oral
- 6) **Takashi Ikawa** “How to handle violent benzyne?” The Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Tarragona, Spain, Sept. 20, 2017. Oral
- 7) **Ikawa, Takashi**; Sumii, Yuta; Wang, Ding; Emi, Yuto; Masuda, Shigeaki; Akai, Shuji “Synthesis of 2,3-disubstituted indolines through benzyne cycloadditions with δ -amino- α,β -unsaturated nitriles” 26th French-Japanese Symposium on Medicinal & Fine Chemistry, 17–20 Sept. 2017, Strasbourg, France (Alsace). Poster
- 8) **Takashi Ikawa** “Experimental and Theoretical Studies toward Benzyne Regioselectivities” Heidelberg University, Heidelberg, Germany, Sept. 15, 2017. Oral

- 9) **Takashi Ikawa** “Universal Control of Benzyne Reactions” Ghent University, Gent, Belgium, Sept. 12, 2017. Oral
- 10) **Ikawa, Takashi**; Masuda, Shigeaki, Takagi, Akira; Akai, Shuji “1,3-Benzdiyne equivalent bearing traceless directing groups for regioselective synthesis of polycyclic angular heterocycles” The 7th Heron Island Conference on Reactive Intermediates and Unusual Molecules: Synthesis and Mechanism (Heron 7), Australia, July 9–15, 2016. Oral
- 11) **Takashi Ikawa**, Hideki Kaneko, Shigeaki Masuda, Shuji Akai “TRIFLUOROMETHANESULFONYLOXY-GROUP-DIRECTED REGIOSELECTIVE REACTIONS OF BENZYNES FOR THE SYNTHESIS OF BENZO-FUSED HETEROCYCLES” French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry (FJS 2016), Tokyo, Japan. May 16–18, 2016. Poster

(国内学会)

- 12) **井川貴詞** 『分散力が制御するベンザインの(2+2)付加環化反応』第8回分子構築法 夏の勉強会(湯河原) 2019年5月11日(土)~12日(日) 口頭
- 13) **井川貴詞**, 衣斐勇人, 赤井周司 『ベンジルジメチルシリルベンザインの位置選択的Diels-Alder反応を利用するaloinの合成研究』日本薬学会139年会 千葉、2019年3月23日(金) 口頭
- 14) **井川貴詞**, 川端 将暉, 赤井周司 『シリル基による3,4-ピリダインの配向及び反応性制御』日本薬学会139年会 千葉、2019年3月22日(月) 口頭
- 15) **井川貴詞** 『ピリダインの反応制御』第24回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会(名古屋) 2019年3月2日(土)~3日(日) 口頭
- 16) **井川貴詞**, 孫 靖凱, 高木 晃, 赤井周司 『市販のフェニルボロン酸誘導体からの新規ベンザイン発生法』第44回反応と合成の進歩シンポジウム (熊本) 2018年11月5日(月)~6(火) 口頭
- 17) 山本雄大, **井川貴詞**, Arulmozhiraja Sundaram, Sladek Vladimir, 松尾直也, 村上智成, 福元豊, 高木 晃, 青山 浩, 赤井周司, 常盤広明 『多環式ベンザインによる付加環化反応の理論的解析』第16回次世代を担う有機化学シンポジウム 大阪、2018年5月18日(金) 口頭
- 18) **井川貴詞**, 衣斐勇人, 野崎俊史, 繁田 堯, 守川由起, 赤井周司 『ベンザインを用いるアロインの合成研究』日本薬学会138年会 金沢、2018年3月26日(月) 口頭
- 19) 増田茂明, **井川貴詞**, 赤井周司 『ベンザイン発生法によるベンザイン反応制御法の開発』日本薬学会138年会 金沢、2018年3月26日(月) 口頭
- 20) **井川貴詞**, 村上智成, 福元 豊, 高木 晃, 青山 浩, 山本雄大, 常盤広明, 赤井周司 『ベンザインの(2+2)付加環化反応を用いる新規らせん構築法の開発』第43回反応と合成の進歩シンポジウム 富山、2017年11月6日(月)~7(火) ポスター
- 21) **井川貴詞**, 王 鼎, 角居雄太, 衣斐勇人, 赤井周司 『ベンザインと γ -アミノ- α,β -不飽和ニトリルの立体選択的反応によるインドリン環構築』第43回反応と合成の進歩シンポジウム 富山、2017年11月6日(月)~7(火) ポスター
- 22) 金子英樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『3-トリフルオキシベンザインの位置選択的付加環化反応: ベンゾジアゼピンの合成』第47回複素環化学討論会 高知、2017年10月26日(木) 口頭
- 23) **井川貴詞**, 衣斐勇人, 野崎俊史, 繁田 堯, 守川由起, 赤井周司 『ベンザインの連続利用を基盤とするアロインの効率的合成研究』第67回日本薬学会近畿支部会 兵庫、2017年10月14日(土) 口頭
- 24) **井川貴詞** 『フェノールからのベンザイン発生及びベンザインのアミノ化反応』第22回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会(大阪) 2017年8月26日(土)~27日(日) 口頭
- 25) **井川貴詞** 『フェノールからのベンザイン発生とそのアミノ化』第4回中分子戦略若手シンポジウム(仙台) 2017年8月18日(金)~19日(土) 口頭
- 26) 金子英樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『トリフルルオキシベンザインによる多置換ベンゾジアゼピン類の一段階合成』第15回次世代を担う有機化学シンポジウム 薬学会館 2017年5月26日(金)~27(土) 口頭
- 27) **井川貴詞** 『ベンザインを用いるらせん分子構築法の開発』第7回分子構築法 夏の勉強会(淡路島) 2017年5月13日(土)~14日(日) 口頭
- 28) 増田茂樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『遷移金属触媒を用いないフェノールの直接アミノ化反応』日本薬学会第137年会 (仙台) 2017年3月24日(金)~27日(月) 口頭
- 29) **井川貴詞**, 村上智成, 福元 豊, 高木 晃, 青山 浩, 山本雄大, 常盤広明, 赤井周司 『ベンザインの(2+2)付加環化二量化反応とその配向制御』日本薬学会第137年会 (仙台) 2017年3月24日(金)~27日(月) 口頭
- 30) **井川貴詞**, 王 鼎, 増田茂明, 赤井周司 『ベンズジイン等価体を用いる多環芳香族炭化水素の合成』日本薬学会第137年会 (仙台) 2017年3月24日(金)~27日(月) ポスター
- 31) 山本雄大, **井川貴詞**, SUNDARAM Arulmozhiraja, VLADIMIR Sladek, 松尾直也, 村上智成, 福元 豊, 高木 晃, 青山 浩, 赤井周司, 常盤広明 『多環式ベンザインによる(2+2)付加環化反応はなぜ進行するのか?』日本薬学会第137年会 (仙台) 2017年3月24日(金)~27日(月)

口頭 優秀発表賞

- 32) **井川貴詞** 『Aloin の合成研究』第 21 回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会(東京)2017年3月4日(土)~5日(日)口頭
- 33) **井川貴詞**, 増田茂明, 赤井周司 『ベンズジイン等価体の連続環化付加反応による縮合ヘテロ環化合物合成』第 19 回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会(東京)2016年3月6日 口頭
- 34) **井川貴詞**, 村上智成, 福元 豊, 高木 晃, 青山 浩, 山本雄大, 常盤広明, 赤井周司 『ベンザインの[2+2]環化付加反応による新規らせん分子の合成』第110回有機合成シンポジウム(早稲田)2016年11月10日(木)~11日(金)口頭&ポスター
- 35) 増田茂樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『フェノールからの直接ベンザイン発生とそのアミノ化』第42回反応と合成の進歩シンポジウム(静岡)2016年11月7日(月)~8日(火)ポスター
- 36) 高木 晃, **井川貴詞**, 赤井周司 『2-ヒドロキシフェニルボロン酸を前駆体とするベンザイン発生法の開発』第66回日本薬学会近畿支部総会・大会(大阪薬科)2016年10月15日(土)口頭
- 37) 高木 晃, **井川貴詞**, 山本梨加, 赤井周司 『2-ポリルフェニルノナフラートを前駆体とする温和な条件下でのベンザイン発生とベンゾ縮合複素環の合成』第46回複素環化学討論会(金沢)2016年9月26日~28日 口頭
- 38) Akira Takagi, Takashi Ikawa, Kazunori Shimizu, Masahiko Goto, Hiroaki Tokiwa, Shuji Akai 『Copper-catalyzed Regioselective Three-component Coupling Reactions of Borylbenzynes』第63回有機金属化学討論会(早稲田大)2016年9月14日~16日 口頭
- 39) 増田茂明, **井川貴詞**, 中島大樹, 赤井周司 『2-(トリメチルシリル)フェニル トリメチルシリルエーテルを前駆体とする新規ベンザイン発生法の開発』第33回有機合成化学セミナー(ニセコ)2016年9月6日(火)~8日(木)ポスター
- 40) **井川貴詞**, 村上智成, 福元 豊, 高木 晃, 青山 浩, 山本雄大, 常盤広明, 赤井周司 『らせん分子の合成と最新の計算化学解析』第 20 回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会(大阪)2016年8月27日 口頭
- 41) **井川貴詞** 『ベンザインを用いるらせん分子の合成』第 2 回新学術領域研究『反応集積化が導く中分子戦略: 高次生物機能分子の創製』若手シンポジウム(鳥取)2016年8月19日口頭
- 42) **井川貴詞** 『ベンザインを実験化学と理論化学の両面から斬る!』第 36 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(京都)2016年8月9日 口頭
- 43) 増田茂明, **井川貴詞**, 赤井周司 『ベンザインのマイクロフローフッ素化によるフルオロベンゼン誘導体合成法の開発』第36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」(京都)2016年8月9日、ポスター
- 44) 高木 晃, **井川貴詞**, 山本梨加, 赤井周司 『2-ヒドロキシフェニルボロン酸を前駆体とする新規ベンザイン発生法の開発』第36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」(京都)2016年8月9日、ポスター
- 45) 増田茂明, **井川貴詞**, 赤井周司 『マイクロフロー環境で発生させたベンザインの効率的フッ素化反応』日本プロセス化学会2016サマーシンポジウム(名古屋)2016年7月28日、ポスター
- 46) **井川貴詞**, 福元 豊, 村上智成, 高木 晃, 青山 浩, 山本雄大, 常盤広明, 赤井周司 『多環式ベンザインの環化付加反応による新規ヘリセン様分子の合成』日本薬学会第136年会(横浜)2016年3月26日(土)~29日(火)口頭(優秀発表賞)
- 47) 増田茂樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『フェニルノナフラートを前駆体とするベンザインの発生とシリルアミノ化反応』日本薬学会第136年会(横浜)2016年3月26日(土)口頭
- 48) 金子英樹, **井川貴詞**, 赤井周司 『置換ベンザインと非対称な環状ウレアとの二重位置制御反応: ベンゾジアゼピンの合成』日本薬学会第136年会(横浜)2016年3月26日(土)口頭
- 49) 高木 晃, **井川貴詞**, 山本梨加, 赤井周司 『2-ポリルフェニルノナフラート前駆体とするベンザイン発生法の開発』日本薬学会第136年会(横浜)2016年3月26日(土)口頭
- 50) 山本雄大, 松尾直也, 高木 晃, **井川貴詞**, 赤井周司, 常盤広明 『頭わに溶媒分子を考慮した溶媒効果に基づく環状付加環化反応の理論的研究』日本薬学会第136年会(横浜)2016年3月26日(土)~29日(火)ポスター

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

なし

○取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ <http://handai-seizo.jp/index.php>