

機関番号：23803

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21790020

研究課題名 (和文) ベンザインの位置制御法を基盤とする多置換芳香族化合物合成法の開発

研究課題名 (英文) Synthesis of multi-substituted aromatic compounds based on controlling regioselectivities of benzyne reactions

研究代表者

井川 貴詞 (IKAWA TAKASHI)

静岡県立大学・薬学部・助教

研究者番号：20543061

研究成果の概要 (和文)：当該研究者は、ベンザインに対する一級アミンの求核付加反応において、シリル基を配向基とすることで、位置選択的にアミン類を導入することに成功した。また、ホウ素置換ベンザインを温和な条件で発生させることに成功し、新しいホウ素置換芳香族化合物合成のためのビルディングブロックとして有用であることを示した。ケイ素及びホウ素官能基は反応後に多様な官能基変換が可能であるため、本法は多置換芳香族化合物の新規合成法として極めて有用である。

研究成果の概要 (英文)：The regioselective nucleophilic addition reaction of amines to 3-silylbenzynes and Diels–Alder reaction of 3-borylbenzynes, both of which are generated under mild conditions, have been developed. These new reactions can be regarded as the synthetic methods of broad multi-substituted aromatic compounds because silicon and boron substituents on aromatic ring can be converted to various functional groups.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000 円	660,000 円	2,860,000 円
2010 年度	1,200,000 円	360,000 円	1,560,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000 円	1,020,000 円	4,420,000 円

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：化学系薬学

キーワード：ベンザイン、ボロン酸誘導体、ケイ素化合物、置換芳香族化合物、位置選択性、Diels–Alder 反応、求核付加反応

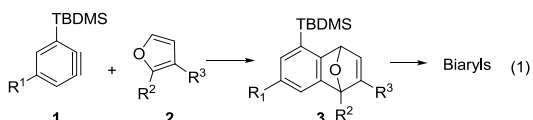
1. 研究開始当初の背景

ベンザインは、形式的な三重結合を芳香環内に有する電氣的に中性の反応中間体であり、低エネルギーの LUMO を有しているため多様な反応性を示す。この中間体は古くから多くの研究者に注目され、研究が精力的に行われてきた。また近年、温和な反応条件下でベンザインを発生させる手法が開発され、反応開発及び応用研究がさらに活発に行われるようになった。しかし、ベンザインが高

い反応性を示す反面、非対称なベンザインの反応位置制御は通常困難である。

一方最近、申請者はベンザインの 3 位にケイ素官能基を導入することにより、その位置選択性が大幅に改善されることを明らかにした (式 1)。すなわち、ケイ素官能基 (*tert*-butyldimethylsilyl = TBDMS) を有するベンザイン **1** とフラン **2** との Diels–Alder 反応が位置選択的に進行することを見出し、ベンザイン反応における位置選

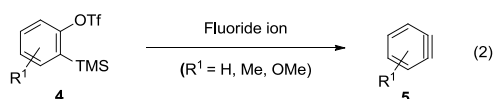
択性の問題を解決する一つの手法を開発することに成功した。更に、得られた環化体 **3** 上の TBDMS 基をアリール基へと変換する新手法を開発することにも成功し、ビアリール誘導体を合成する方法として報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7673)。また、我々はごく最近、ホウ素置換ベンザインを初めて調製することに成功し、その位置選択的 Diels–Alder 反応を開発した (2007~2008 年度スタートアップ成果報告書)。



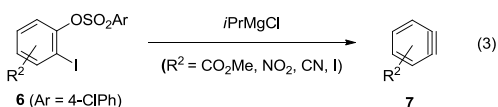
本課題研究では、ケイ素やホウ素置換基による制御法を更に発展させ、ベンザインの求核付加反応や Diels–Alder 反応の位置選択性をコントロールする。更に、本法を多置換芳香族化合物合成法として開発する。

2. 研究の目的

最近、温和な条件下においてベンザインを発生させる手法が、開発され大きな注目を集めている。小林らは、フッ素イオンによってベンザイン **5** を発生させるベンザイン前駆体 **4** を開発し (式 2)、極めて温和な条件下においてベンザインを発生させることに成功した (Kobayashi, H. et al. *Chem. Lett.* **1983**, 1211)。前駆体 **4** が開発されて以来、ベンザインの新しい反応が次々と開発され、現在でもその応用研究が盛んに行われている。



一方最近、Knochel らはベンザイン前駆体 **6** を開発し、低温にて *i*PrMgCl を加えることで官能基化されたベンザイン **7** を発生させることを可能とした (式 3) (Knochel, P. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4364)。本前駆体 **6** は、**4** と比較しても格段に温和な条件下において合成できるため、更に多くの官能基をベンザインに持たせることができる。しかし、官能基化された多様なベンザイン **7** を調製できるにもかかわらず、前駆体 **6** については殆ど利用されてこなかった。これは、ベンザインの反応が一般的に低位置選択性であることが大きな要因であると考えられる。



本申請研究では、温和な条件下にて発生させたケイ素及びホウ素ベンザインを位置選択的反応に応用し、多様な官能基を有する多置換芳香族化合物の合成法を開発すること

を目的とする。

3. 研究の方法

申請者らは、2007 年度から 2008 年度にかけて科学研究費補助金を受け、ケイ素やホウ素官能基を配向基とする置換フランとの位置選択的 Diels–Alder 反応の開発に成功している (式 1) (Silicon: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7673, Boron: 2007~2008 年度スタートアップ成果報告書)。しかし、従来法では、効率的にベンザインを発生させるために反応性の極めて高い *n*BuLi や *t*BuLi を使用していた。そこでまず、官能基共存性を高めるため、温和な条件下において発生させるケイ素置換ベンザイン前駆体やホウ素置換ベンザインを検討する。

続いて、官能基を有するベンザインにおいて Diels–Alder 反応や求核付加反応の位置選択性を調べる。特に、ケイ素置換ベンザインについてはアミンとの求核付加反応、ホウ素置換ベンザインについては置換フランとの Diels–Alder 反応について詳細に検討する。

4. 研究成果

今回、我々はシリル置換ベンザインやホウ素置換ベンザインを温和な条件にて発生させ、これらの位置選択的な反応を見出すことによって、多置換芳香族化合物合成法を開発する。

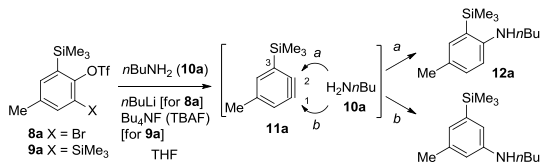
(1) ケイ素置換ベンザインのオルト選択的求核付加反応

ベンザインの求核付加反応は最も古くから知られるベンザイン反応のひとつであるが、その位置選択性に関しては、メトキシ基や極めてかさ高い官能基のメタ位に進行することが知られている程度である。一方、オルト位選択的に求核付加する反応は殆ど報告されておらず、Meyers らによる 3 位にオキサゾリンを有するベンザインに対するブチルリチウムの求核付加反応が唯一の例である。申請者は、フッ素アニオンを用いて発生させたシリルベンザインのオルト位選択的にアミンが求核付加することを見出した。

まず、従来の前駆体 **8a** に対してブチルアミン存在下、ブチルリチウムを加えたところ、アミンがメタ位に導入された求核付加体 **13a** が位置選択的に生成した (Table 1, Entry 1)。次に、前駆体を **9a** に変更し、フッ素イオンによってベンザインを発生させたところ、極めて興味深いことにケイ素のオルト位にブチルアミンが導入された、**12a** を選択的に与えた (Entries 2–5)。なお、本反応は温度を下げるほど選択性が上昇するが、 -78°C では収率が低下する (Entries 2–5 and 8)。また、ベンザインを発生させるためのフッ素源は低温条件における溶解性の理由のため、CsF や

KF より TBAF が良い結果を与えた (Entries 5–7)。従って、以降の反応は $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で TBAF を用いて反応を行うことにした。なお、二級アミンや芳香族アミンの場合には選択性がほとんど発現しなかった。

Table 1. Optimization of reaction conditions.



Entry	Precursor	Temp [°C]	Time [h]	12a : 13a ^[c]	Yield [%] ^[d]
1 ^[a]	8a	-78	0.5	1.0 : >50	45
2 ^[b]	9a	60	0.5	2.0 : 1.0	91
3 ^[b]	9a	25	0.5	2.7 : 1.0	89
4 ^[b]	9a	0	1.0	3.7 : 1.0	88
5 ^[b]	9a	-40	5	7.7 : 1.0	92
6 ^[b,e]	9a	-40	48	6.5 : 1.0	17 ^[f]
7 ^[b,g]	9a	-40	48	8.6 : 1.0	16 ^[f]
8 ^[b]	9a	-78	12	10 : 1.0	31 ^[f]

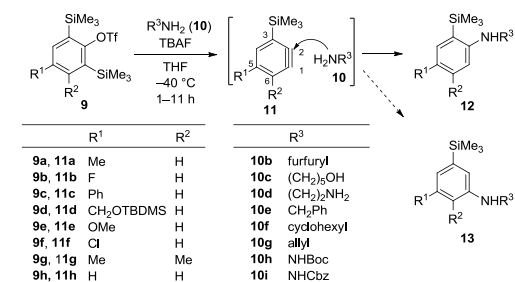
[a] Reaction Conditions: 1.0 equiv of **8a**, 3.0 equiv of **10a**, 5.0 equiv of *n*BuLi at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF (0.20 M) under nitrogen atmosphere. [b] Reaction Conditions: 1.0 equiv of **9a**, 3.0 equiv of **10a**, 2.0 equiv of TBAF in THF (0.10 M) under nitrogen atmosphere. [c] Determined by 500 MHz ¹H NMR data for a crude reaction mixture and also by the isolated yield. [d] Total isolated yield of **12a** and **13a**. [e] KF and 18-crown-6 were used instead of TBAF. [f] Total ¹H NMR yield of **12a** and **13a**. [g] CsF in MeCN was used instead of TBAF in THF.

次に、本反応の基質一般性を調べたところ、多様な一級アミン **10b–i** とシリルベンザイン **11** との求核付加反応がオルト選択的に進行した (Table 2)。なお、フルフリルアミン **10b** は選択的にアミン部分が反応し、フラン環の Diels–Alder 反応は全く観測されなかった。また、興味深いことにアミノアルコール **10c** やジアミン **10d** についても 1 : 1 で反応し、オルト求核付加体 (**12c** and **12d**) を与えた。更に、カルバメートで保護されたヒドラジン誘導体 (**10h** and **10i**) を求核剤として用いた場合は、通常の一級アミンよりも選択性が高くなった。一方、ベンザイン上の置換基 R¹ (フッ素 **11b**、フェニル **11c**、メトキシ基 **11e**、塩素基 **11f**) は、オルト選択性に大きな影響を及ぼさず、生成物にそのまま置換基として残すことができた。また、ベンザインの発生にフッ素イオン (TBAF) を用いているにもかかわらず、*O*-*tert*-butyldimethylsilyl (TBDMS) 基は反応後に脱保護されていなかった。

以前、Schlosser らは 3 位シリル置換ベンザインへのアリアルアニオンの求核付加反応がその嵩高さのため、メタ選択的に求核付加することを報告している (Schlosser, M. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5236)。また、今回 *n*BuLi を添加してベンザインを発生させた場合においてアミンの求核付加反応がメタ位選択的に進行していた (Table 1, Entry 1)。ところが、**9** を前駆体として、アミン存在下、フッ素アニオンによりベンザインを発生させた

ところ、シリル基のオルト位選択的にアミンの求核攻撃が進行した。

Table 2. Regioselective nucleophilic addition.



R ¹	R ²	R ³	Product
9a, 11a	Me	H	10b furfuryl
9b, 11b	F	H	10c (CH ₂) ₅ OH
9c, 11c	Ph	H	10d (CH ₂) ₂ NH ₂
9d, 11d	CH ₂ OTBDMS	H	10e CH ₂ Ph
9e, 11e	OMe	H	10f cyclohexyl
9f, 11f	Cl	H	10g allyl
9g, 11g	Me	Me	10h NHBoc
9h, 11h	H	H	10i NHCbz

12b (from 9a+10b , 94%, ^[d] 5.6:1 ^[c])	12c (from 9a+10c , 57%, ^[d] 5.5:1 ^[c])
12d (from 9a+10d , 84%, ^[d] 7.0:1 ^[c])	12e (from 9b+10e , 80%, ^[d] 8.5:1 ^[c])
12f (from 9c+10f , 76%, ^[d] 5.9:1 ^[c])	12g (R ¹ = CH ₂ OTBDMS, from 9d+10g , 92%, ^[d] 4.1:1 ^[c])
	12h (R ¹ = OMe, from 9e+10g , 71%, ^[d] 6.0:1 ^[c])
12i (R ¹ = Me, R ³ = Boc, ^[e] from 9a+10h , 76%, ^[d] >50:1 ^[c])	12j (R ¹ = Me, R ³ = Cbz, ^[f] from 9a+10i , 76%, ^[d] 20:1 ^[c])
12k (R ¹ = Cl, R ³ = Boc, ^[e] from 9f+10h , 57%, ^[d] 16:1 ^[c])	12l (from 9g+10h , 61%, ^[d] 4.6:1 ^[c])

[a] Reaction Conditions: 1.0 equiv of **9**, 3.0 equiv of **10**, 2.0 equiv of TBAF in THF (0.10 M) under nitrogen atmosphere. [b] Isolated yield of **12**. [c] Ratio of **12** to **13** determined by 500 MHz ¹H NMR data for a crude reaction mixture and also by the isolated yield. [d] Total isolated yield of **12** and **13**. [e] Boc: *tert*-butoxycarbonyl. [f] Cbz: benzyloxycarbonyl.

上記の結果は、ベンザインの発生に用いたフッ素アニオンがケイ素に高配位することで、ベンザインの 3 重結合炭素上の電荷密度差が大きくなり、1 位より 2 位の電荷密度が極端に小さくなるために、アミンは正電荷を持った 2 位に反応したと考えれば矛盾なく説明できる。そこで、DFT による電荷計算を行ったところ、フッ素が高配位したシリルベンザイン **14** は配位していない **11h** よりも 2 位に大きな正電荷を保持していることが分かった (Figure 1)。

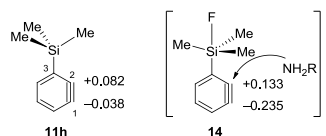
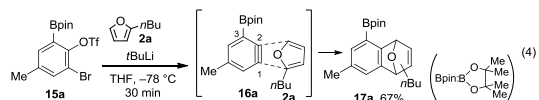


Figure 1. Natural atomic charge of **11h** and **14**.

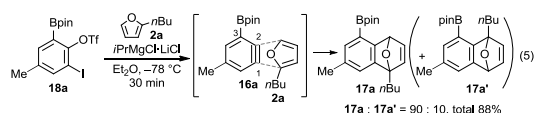
以上、今回我々は極めて珍しいオルト位選択的なベンザインの求核付加反応を開発した。本反応は、温和な反応条件下に進行するため、多様な官能基存在下に適用可能であり、ケイ素官能基を有する新しい多置換芳香族化合物を合成する手法となった。

(2) ホウ素置換ベンザインの位置選択的 Diels–Alder 反応

一方、ホウ素ベンザインは、平成 19 年度～20 年度の科学研究費（スタートアップ）による助成を受け、該当者により初めて調製された（式 4）。しかし、その発生に *t*BuLi を用いていたため、収率が中程度であり官能基共存性が低いことが大きな問題であった。



そこで、今回我々は、より温和な条件にてベンザインを発生させるために種々の前駆体及び反応条件を検討した。その結果、前駆体 **18a** のジエチルエーテル溶液中に *i*PrMgCl-LiCl を加えることで、極めて効率的にホウ素置換ベンザイン **16a** を発生させられることが明らかとなった（式 5）。また、2-ブチルフラン **2a** 存在下、**16a** を発生させると Diels–Alder 反応が効率的に進行し、収率よく高選択的に環化付加体 **17a** を得た（**17a** : **17a'** = 90 : 10, total 88% isolated yield）。



続いて、種々の官能基を有する 2 位置換フラン **2** 及びベンザイン前駆体 **18** を用いて、Diels–Alder 反応を検討した（Table 3）。その結果、極めて興味深いことにフラン 2 位の置換基 R^2 、ベンザイン 5 位の置換基 R^1 に関わらずいずれの場合にも、ホウ素官能基（Bpin）と R^2 が離れた Diels–Alder 環化体 **17** を選択的に与えることが分かった。フラン上の置換基

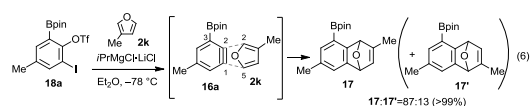
Table 3. Regioselective Diels–Alder reaction between borylbenzynes **16** and furans **2**.^[a]

Entry	R^1	18	R^2	2	17	17 : 17' ^[b]	Yield [%] ^[c]
1	Me	18a	Me	2b	17b	88 : 12	85
2	Me	18a	<i>n</i> Bu	2a	17a	92 : 8	93
3	Me	18a	<i>t</i> Bu	2c	17c	94 : 6	>99
4	Me	18a	SiMe ₃	2d	17d	>98 : 2	91
5	Me	18a	SnBu ₃	2e	17e	>98 : 2	79
6	Me	18a	CO ₂ Me	2f	17f	93 : 7	57
7	Me	18a	COMe	2g	17g	87 : 13	51
8	Me	18a	CN	2h ^[d]	17h	>98 : 2	46
9	Me	18a	Ph	2i	17i	>98 : 2	40 ^[e]
10	Me	18a	OMe	2j	17j	>98 : 2	68 ^[e]
11	Br	18b	<i>n</i> Bu	2a	17k	84 : 16	64
12 ^[f]	CO ₂ Me	18c	<i>n</i> Bu	2a	17l	83 : 17	68

[a] Conditions: **18** (1.0 equiv), **2** (3.0 equiv), *i*PrMgCl-LiCl (1.2 equiv) in Et₂O (0.10 M) at -78 °C for 30 min. [b] Determined by 500 MHz ¹H NMR. [c] Total isolated yield of **17** and **17'**. [d] With 10 equiv of **2h**. [e] Isolated as an 8-boryl-1-naphthyl acetate (**17i**, **17j**) after the acetylation of the crude reaction products. [f] *i*PrMgBr (2.1 equiv) was applied instead of *i*PrMgCl-LiCl. [g] With 10 equiv of **2a** at 0 °C.

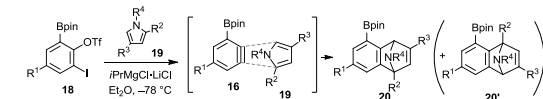
R^2 の立体的な嵩高さはケイ素ベンザインの場合（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7673）と比べて選択性に大きな影響を与えず、比較的小さなメチル基でも比較的选择性良く反応が進行した。したがって、ホウ素官能基はベンザインに対して大きな電子的効果を及ぼしていることが推察される（Entries 1–3）。また、電子供与性の置換基 R^2 を有するフランの場合（Entries 1–5）は電子吸引性の R^2 の場合（Entries 6–8）よりも良い収率を与えた。なお、本反応は、エステル、ケトン、ニトリル、芳香族臭素など多様な官能基存在下に行うことができる点で特徴的である。

次に、3-メチルフラン **2k** を用いてホウ素置換ベンザイン **16a** との反応を行った（式 6）。その結果、興味深いことにホウ素官能基 Bpin とフラン 3 位由来のメチル基が隣接した **17** を位置選択的に与えた。



更に、ホウ素置換ベンザイン **16** とピロール類 **19** との Diels–Alder 反応を検討した（Table 4）。その結果、ピロールの保護基 R^4 を Boc 基とすることで、環化付加体 **20** をフランの場合よりも高位置選択的に与えることが分かった。本反応も、ピロール 2 位の置換基は、ホウ素から離れた位置に、3 位の置換基は隣接位に置換する環化体 **20** を与えた。

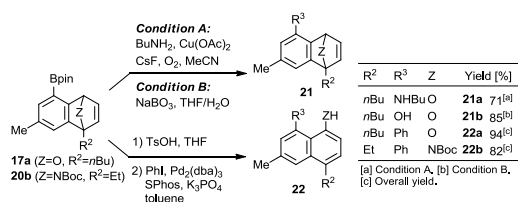
Table 4. Regioselective Diels–Alder reaction between borylbenzynes **16** and pyrroles **19**.^[a]



Entry	R^1	18	R^2	R^3	R^4	19	20	20 : 20' ^[b]	Yield [%] ^[c]
1	Me	18a	Et	H	Ts	19a	20a	87 : 13	63
2	Me	18a	Et	H	Boc	19b	20b	>98 : 2	70
3	Me	18a	Br	H	Boc	19c	20c	>98 : 2	58
4	Br	18b	Et	H	Boc	19b	20d	95 : 5	72
5	CO ₂ Me	18c	Et	H	Boc	19b	20e	88 : 12	61
6	Me	18b	H	Me	Ts	19d	20f	86 : 14	87
7	Me	18b	H	Me	Boc	19e	20g	92 : 8	95

[a] Conditions: **18** (1.0 equiv), **19** (3.0 equiv), *i*PrMgCl-LiCl (1.2 equiv) in Et₂O (0.10 M) at -78 °C for 30 min. [b] Determined by 500 MHz ¹H NMR. [c] Total isolated yields of **20** and **20'**.

最後に、Diels–Alder 環化体 **17a** 及び **20b** 上のホウ素官能基を種々の官能基に変換する検討を行った（Scheme 1）。その結果、**17a** 及び **20b** 上のホウ素官能基 Bpin を Ullmann カップリングによって窒素官能基へ、酸化によって酸素官能基、鈴木カップリングによって炭素官能基へと効率的に変換することができた。



Scheme 1. Transformation of boryl groups of **17a** and **20b**.

以上、本研究においてホウ素置換ベンザインを極めて温和な条件下、調製することに成功し、多様な官能基を有するフランとの位置選択的 Diels–Alder 反応に成功した。本手法を用いることにより多方面で極めて有用な種々の多置換芳香族ボロン酸誘導体を合成できるとともに、環化体のホウ素官能基は炭素、窒素、酸素官能基へ変換できるので、本反応は多様な多置換芳香族化合物の合成法としても有用である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 井川貴詞、西山剛史、繁田 堯、毛利真也、森田真介、高柳祥一、寺内悠樹、守川由起、高木 晃、石川吉伸、藤井 敏、北 泰行、赤井周司

“*ortho*-Selective Nucleophilic Addition of Primary Amines to Silylbenzynes: Synthesis of 2-Silylanilines”

Angewandte Chemie International Edition
2011年 50巻 25号 5674–5677

② 井川貴詞、西山剛史、赤井周司
“A domino process for benzyne preparation: Dual activation of *o*-(trimethylsilyl)phenols by nonafluorobutanesulfonyl fluoride”
Organic Letters
2011年 13巻 7号 1730–1733ページ

③ 井川貴詞、高木 晃、栗田有理男、齊藤こずも、畦地健司、江木正浩、柿口慶介、北 泰行、赤井周司
“Preparation of Borylbenzynes and Their Regioselective Diels–Alder Reaction: Synthesis of Functionalized Arylboronates”
Angewandte Chemie International Edition
2010年 49巻 32号 5563–5566ページ

[学会発表] (計23件)

① 戸塚善博、井川貴詞、赤井周司
『シリルベンザインの位置選択的アシルアルキル化反応』
日本薬学会第 131 年会一般シンポジウム

2011 年 3 月 31 日 (静岡)

② 西山剛史、青山祐也、井川貴詞、赤井周司
『ケイ素置換ベンザインの位置選択的 [3+2] 環化付加反応』
日本薬学会第 131 年会一般シンポジウム
2011 年 3 月 31 日 (静岡)

③ 高木 晃、後藤雅彦、井川貴詞、赤井周司
『ホウ素置換ベンザインの位置選択的 [3+2] 環化付加反応』
日本薬学会第 131 年会一般シンポジウム
2011 年 3 月 31 日 (静岡)

④ 井川貴詞、西山剛史、繁田 堯、森田真介、毛利真也、赤井周司
“Switchable regioselectivity in nucleophilic addition of primary amines to silylbenzynes: Synthesis of 2- and 3-silylanilines”
Pacifichem 2010
2010 年 12 月 19 日 (Hawaii, USA)

⑤ 高木 晃、井川貴詞、赤井周司
“Preparation of borylbenzynes under mild conditions and their regioselective Diels–Alder reactions”
Pacifichem 2010
2010 年 12 月 18 日 (Hawaii, USA)

⑥ 西山剛史、井川貴詞、赤井周司
“A novel domino process for benzyne preparation from *ortho*-(trimethylsilyl)phenols followed by cycloaddition”
Pacifichem 2010
2010 年 12 月 18 日 (Hawaii, USA)

⑦ 高木 晃、後藤雅彦、井川貴詞、赤井周司
『ホウ素置換ベンザインとアジドとの [2+3] 環化付加反応：位置選択的ベンゾトリアゾール合成』
平成 22 年度日本薬学会東海支部例会
2010 年 11 月 28 日 (静岡)

⑧ 西山剛史、井川貴詞、赤井周司
『フェノール類からの新規 one-pot ベンザイン発生法の開発』
第 36 回反応と合成の進歩シンポジウム
2010 年 11 月 2 日 (愛知)

⑨ 井川貴詞、野崎俊史、繁田 堯、守川由起、赤井周司
『ケイ素によるベンザインの位置制御法を利用する aloin の合成研究』
第 52 回天然有機化合物討論会
2010 年 9 月 29 日 (静岡)

⑩ 高木 晃、井川貴詞、赤井周司

『ホウ素を配向基とする置換ベンザインの位置選択的環化付加反応：多置換芳香族ボロン酸誘導体の新合成法』
第 21 回基礎有機化学討論会
2010 年 9 月 10 日（名古屋）

⑪高木 晃、井川貴詞、赤井周司
『ホウ素を配向基とする置換ベンザインの Diels–Alder 反応の位置制御法』
第 27 回有機合成化学セミナー
2010 年 9 月 3 日（神戸）

⑫井川貴詞、繁田 堯、守川由起、赤井周司
『シリルベンザインとフラン類との位置選択的 Diels–Alder 反応を利用する 10 位置換アンスロン類合成法の開発』
第 56 回日本薬学会東海支部総会・大会
2010 年 7 月 3 日（岐阜）

⑬高木 晃、戸塚善博、井川貴詞、赤井周司
『アリールボロン酸エステルを用いるジアリールアミン誘導体の合成研究』
第 56 回日本薬学会東海支部総会・大会
2010 年 7 月 3 日（岐阜）

⑭高木 晃、井川貴詞、赤井周司
『穏和な条件下でのホウ素置換ベンザインの発生と位置選択的環化付加反応』
第 8 回次世代を担う有機化学シンポジウム
2010 年 5 月 14 日（東京）

⑮高木 晃、齊藤こずも、井川貴詞、赤井周司
『ホウ素官能基を配向基とするベンザインへのアミン類の位置選択的求核付加反応』
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日（岡山）

⑯西山剛史、井川貴詞、赤井周司
『*o*-トリメチルシリルフェノール類からの新規ドミノ型ベンザイン発生法の開発』
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日（岡山）

⑰高木 晃、井川貴詞、赤井周司
『*i*PrMgX を用いるホウ素置換ベンザインの発生とジエン類との位置選択的 Diels–Alder 反応』
日本薬学会第 130 年会
2010 年 3 月 29 日（岡山）

⑱井川貴詞、毛利真也、森田真介、繁田 堯、赤井周司
『シリルベンザインの位置選択的反応：アミン類の求核付加反応』
第 35 回反応と合成の進歩シンポジウム
2009 年 11 月 16 日（金沢）

⑲井川貴詞、高柳祥一、高木 晃、栗田有理男、北 泰行、赤井周司
“Silicon- and Boron-Directed Diels–Alder Reactions of Benzyne”
The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry
2009 年 11 月 10 日（京都）

⑳井川貴詞、高木 晃、栗田有理男、齊藤こずも、北 泰行、赤井周司
“Generation of Borylbenzyne and Their Regioselective Diels–Alder Reactions”
The Eleventh International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry
2009 年 11 月 10 日（京都）

㉑井川貴詞、石川吉伸、藤井 敏、赤井周司
『シリルベンザインの Diels–Alder 反応における位置選択性発現機構の解明研究』
第 13 回ケイ素化学協会シンポジウム
2009 年 10 月 30 日（唐津）

㉒井川貴詞
『ケイ素およびホウ素を用いた位置選択性制御法』
平成 21 年度有機合成化学協会東海支部若手研究者のためのセミナー（招待講演）
2009 年 7 月 18 日（静岡）

㉓井川貴詞、高木 晃、栗田有理男、赤井周司
『ホウ素置換ベンザインを用いた多置換芳香族ボロン酸誘導体の新規合成法』
第 95 回有機合成シンポジウム
2009 年 6 月 10 日（東京）

〔図書〕（計 0 件）
該当なし

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0 件）
該当なし

○取得状況（計 0 件）
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者
井川 貴詞 (IKAWA TAKASHI)
静岡県立大学薬学部・助教
研究者番号：20453061

(2) 研究分担者
該当なし

(3) 連携研究者
該当なし