

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04143

研究課題名(和文) 含フッ素イソベンゾフランを活用する高次共役有機分子の新創製

研究課題名(英文) Synthesis of conjugated organic compounds using fluorinated isobenzofurans

研究代表者

網井 秀樹 (Amii, Hideki)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：00284084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、含フッ素イソベンゾフラン中間体を用いて、フッ素系有機共役化合物の新合成法を開発することである。イソベンゾフランはDiels-Alder反応のジエン成分として働く有用な反応中間体である。フッ素官能基導入カスケード環化反応による含フッ素イソベンゾフランの発生とその応用を行なった。その後様々なアルケンとの[4+2]環化付加と脱水を検討し、多様なトリフルオロメチル化アセン類に誘導した。特にジエノフィルとしてキノン類、アセナフチレンを用いる[4+2]環化反応において、興味深い化合物群(フッ素系有機共役化合物)を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

共役系有機化合物は、光電子物性を司る主幹構成部位として、材料、デバイス開発の根幹を担っている。共役系が拡張した化合物は、一般的には空気中で不安定なものが多い。今回の一連の研究により、フッ素の特性を活かして、多様な構造をもつ安定な共役系有機分子を選択的に合成する方法を見出だした。本研究が新しい材料創製に繋がることを期待している。

研究成果の概要(英文)：Fluorinated isobenzofurans are considered to be promising building blocks for the synthesis of fluorine-containing carbocyclic and heterocyclic systems. We have developed a novel method for the generation of trifluoromethylated isobenzofurans. The cascade trifluoromethylation/intramolecular acetalization of o-phthalaldehyde proceeded smoothly to give the lactol in high yield. The lactol easily underwent dehydration under acidic conditions to generate trifluoromethylated isobenzofuran, which underwent the intermolecular Diels-Alder reactions with alkenes to give the adducts in good yields. The resultant bicyclo compounds are good precursors of functionalized 1-trifluoromethylnaphthalenes. For instance, [4+2] cycloaddition with naphthpquinone and the subsequent transformations gave trifluoromethylated tetracene. We have obtained several interesting products by the [4+2] cycloaddition of trifluoromethylated isobenzofuran with 1,4-benzoquinone and acenaphthylene.

研究分野：有機合成化学

キーワード：フッ素 有機合成化学 トリフルオロメチル基 イソベンゾフラン 環化付加 共役化合物

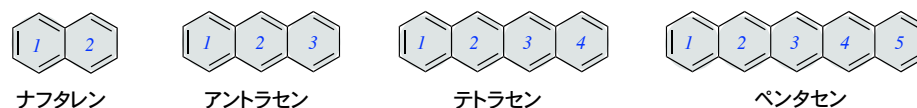
様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物は、フッ素原子が醸し出す特異な性質により、医薬・農薬、並びに液晶等の機能性材料として注目を浴びている。例えば、フッ素原子の電気陰性度の大きさ(電子の効果)や炭素-フッ素結合の強さ、脂溶性の向上から、フッ素を含まない系と比較した場合の生物活性の飛躍的向上、代謝の阻害、材料としての強度増加などの様々な機能が期待できる。一方、 π 共役系有機化合物は、光電子物性を司る主幹構成部位として、材料、デバイス開発の根幹を担っている。さらに、 π 共役系有機分子は、天然物などの生理活性物質の鍵骨格のみならず、蛍光プローブなど、医学・薬学の分野において応用が行われている。例えば、材料、デバイスの分野においては、有機半導体は、有機太陽電池、有機 EL (エレクトロルミネッセンス、電界発光) 素子などへの応用が検討されており、現在、世界中で活発に新規開発及び応用研究が行なわれている。これまでも有機半導体材料として、フタロシアニン類、ポリフェニレンビニレン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの π 電子共役系化合物が開発されてきた。

アセン(acene)はベンゼン環が直線状に縮合した化合物の総称であり、2環からなるナフタレンに始まり、3環のアントラセン、4環のテトラセン、5環のペンタセンのようにそれぞれ命名されている(図1)。ペンタセンは有機半導体であり、有機薄膜トランジスタや有機電界効果トランジスタにおける利用が研究されている。

図1 アセンの例



アセン類は一般的に環の数が増えるほど不安定となるため、合成と単離の難易度が上がる。5環のペンタセンは空气中で非常に不安定であることが知られている。7環からなる無置換ヘプタセンの合成は、2006年に分光法を用いた検出によって初めて成功が認められた¹。一方、置換基の導入によって安定化させた高次アセン誘導体の合成については、これまでにいくつかの報告例がある。研究開始当初(2016年度)の世界最長記録のアセンは、ノナセン(9環)である。置換ノナセンの合成とその結晶構造解析が行われており、さらにその光学的性質などの調査が進められている。有機半導体としてさらなる応用が可能となる高次アセン類を自在に合成する手法の開発が望まれている。

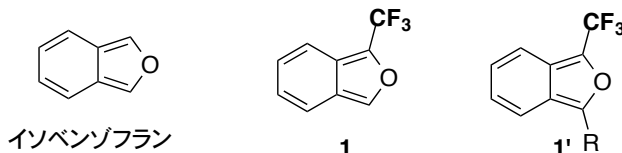
2. 研究の目的

今回の研究の目的は、含フッ素置換基を有する多様なアセン類を自在に合成する新手法の開発である。含フッ素置換基(CF₃基など)を π 共役系化合物に導入すると、電子求引効果により、 π 電子系のHOMO(最高被占軌道)のエネルギーレベルを大きく下げることによって「空气中酸素に対して安定なアセン類」の合成が可能となり、高次共役有機化合物の長寿命化を実現できると考えられる。

3. 研究の方法

これまでに私たちは、触媒的クロスカップリング反応による芳香族トリフルオロメチル化、およびジフルオロメチルについて研究を精力的に行なってきた。「フッ素官能基を有するアセン」の合成に実施する際に、クロスカップリング反応には問題点を有する。すなわち、原料物質のハロアセンが非常に不安定であるため、アセン骨格へのフッ素官能基導入が現況では困難である。今回の研究では、独自に開発する「含フッ素イソベンゾフラン(専用の含フッ素合成ブロック)」を用いて、高次共役化合物の合成に取り組む(図2)。

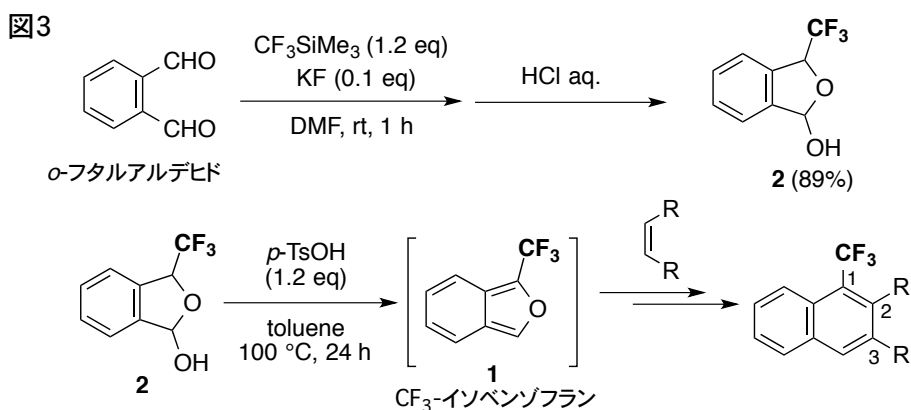
図2



4. 研究成果

イソベンゾフラン(2-ベンゾフラン)は、*o*-キノジメタン骨格を有するヘテロ芳香族化合物である(図2)。無置換のイソベンゾフランは、反応性が非常に高く、速やかに重合を起こす。イソベンゾフランはDiels-Alder反応のジエン成分として働く有用な反応中間体である。トリフルオロメチル基を有するイソベンゾフランは、これまでに合成例が報告されていない。私たちは、*o*-フタルアルデヒドを出発原料とするカスケード環化反応によるトリフルオロメチル化イソベンゾフラン(1)の発生とその環化付加反応を実施した(図3)。フ

ッ化物イオン存在下，*o*-フタルアルデヒドに $\text{CF}_3\text{-SiMe}_3$ を作用させると，求核的トリフルオロメチル化／分子内アセタール化／酸触媒による脱水を経て，トリフルオロメチル基を有するイソベンゾフラン(**1**)が発生した(図3)。



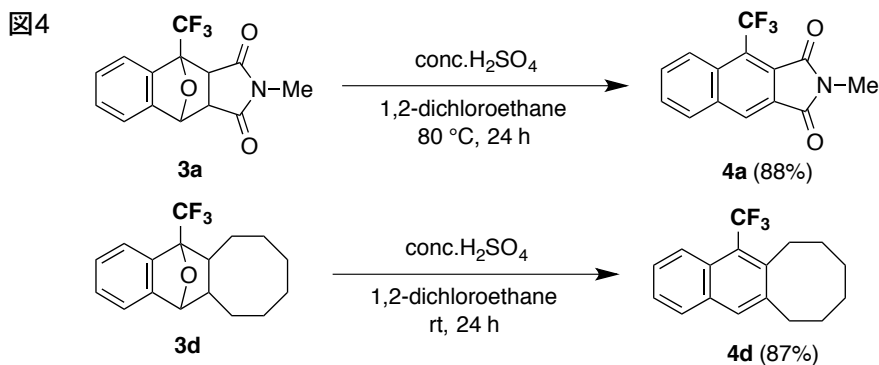
カスケード環化反応を経由して系中で発生したイソベンゾフラン**1**と種々のジエノフィルとの[4+2]環化付加を検討し，良好な収率で目的の付加体を得た(表1)。

表1

entry	dienophile	product	yield ^a	entry	dienophile	product	yield ^a
1			91%	3			65%
2			71%	4			79%

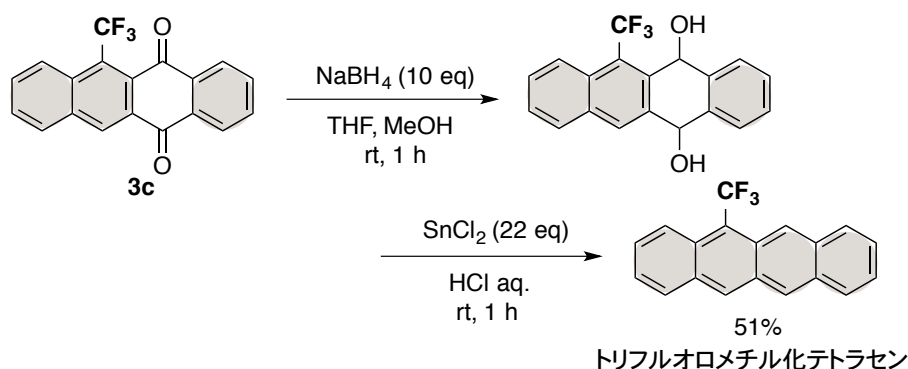
^aIsolated yield

環化付加体のビシクロ化合物に濃硫酸を作用させると脱水反応による芳香族化が進行し，2, 3-位に置換基が導入されたトリフルオロメチル化ナフタレンが高収率で得られた(図4)。



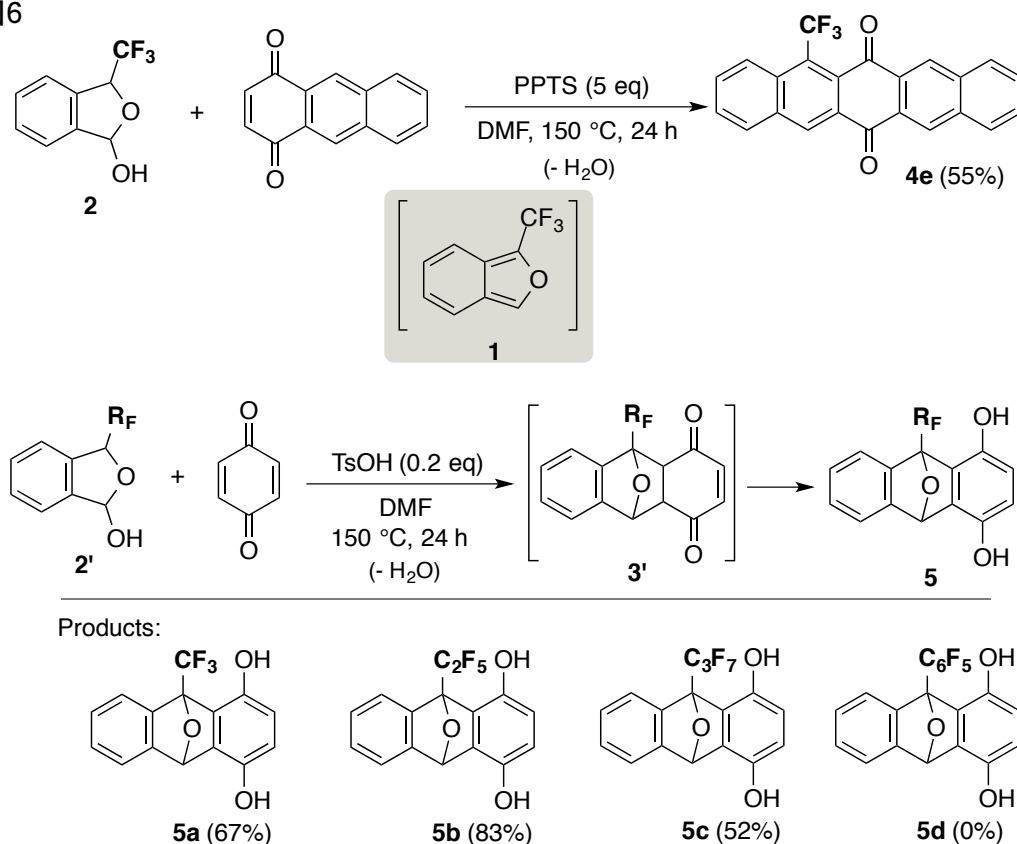
ナフトキノンを経典フィルとして用いた場合，イソベンゾフラン発生/[4+2]環化付加反応の後，速やかに脱水反応が進行し，対応するナフタレン誘導体**3c**が得られた(表1, entry 3)。ナフタレン誘導体のカルボニル基を水素化ホウ素ナリリウムで還元し，さらに塩化スズ(II)でヒドロキシル基を除去すると，目的のトリフルオロメチル化テトラセンを橙色固体として得られた(図5)。

図5



高次アセンの合成を目指し、ジェノフィルとしてキノン類との反応をさらに精査した(図6)。その結果、アントラセンキノンとの環化付加反応により対応する6,13-ペンタセンジオン(4e)が選択的に得られた。ジケトン体4eは多様な含フッ素ペンタセン合成に用いることが可能であるので、今後はペンタセン合成に展開したい。

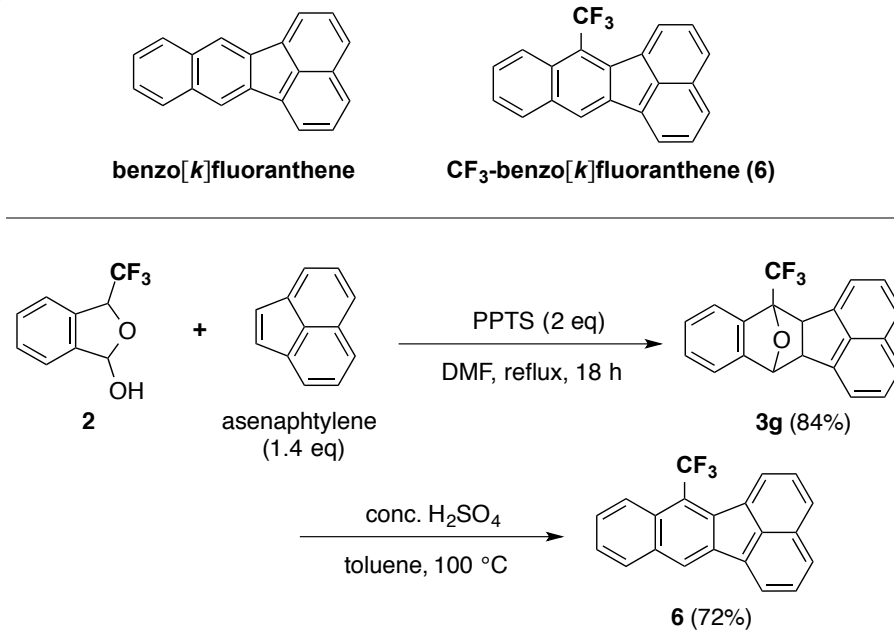
図6



一方、トリフルオロメチル化イソベンゾフランと1,4-ベンゾキノンの反応において非常に興味深い知見を得た。イソベンゾフランと1,4-キノンの環化反応を試みたところ、目的のジケトン3'は得られず、ケト-エノール互変異性によってヒドロキノン体5が選択的に得られた。今後は、このヒドロキノン体5の化学的変換を実施し、高次アセン類の合成に展開したい。ベンゾキノンの環化付加反応では、トリフルオロメチル基以外の含フッ素置換基を有するイソベンゾフラン前駆体を用いても同様に1,4-ヒドロキノン誘導体が得られる結果となった。

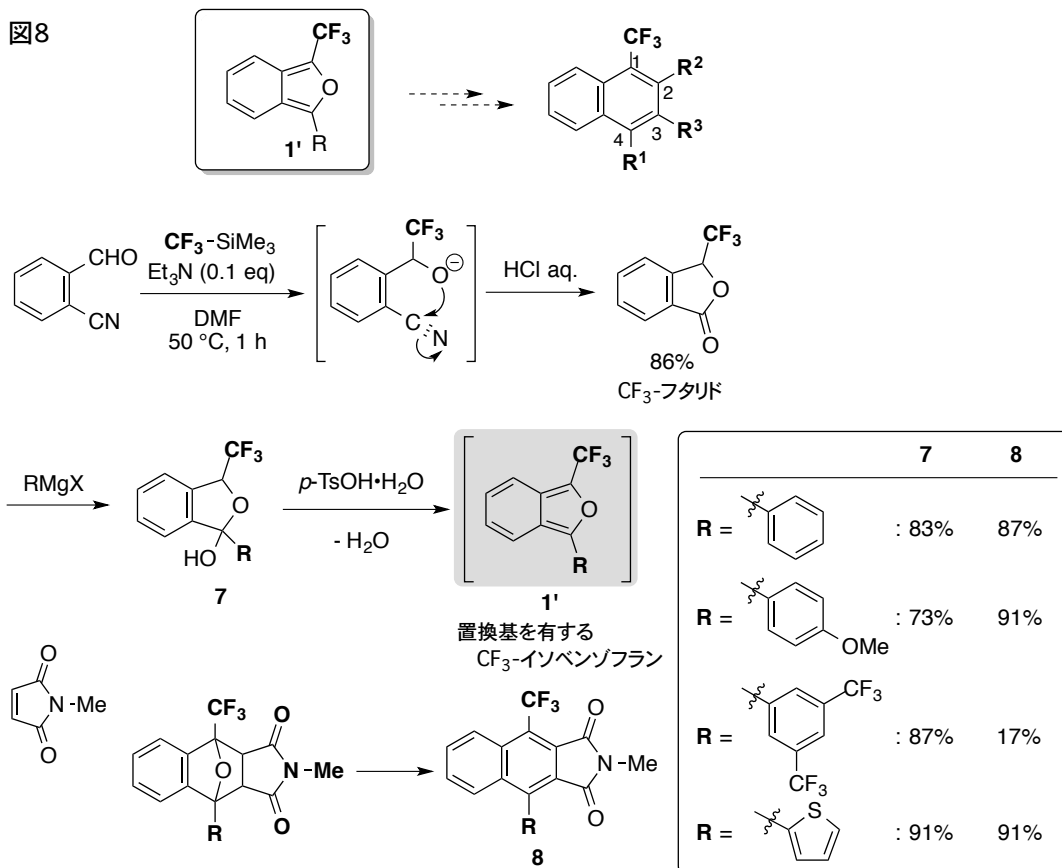
さて、ベンゾ[k]フルオランテンは、発光材料や有機半導体への使用に向けての研究が進められている化合物である(図7)。ベンゾ[k]フルオランテンは、多環芳香族炭化水素として分類され、ほとんどの溶媒に難溶性の無色の固体である。ベンゾ[k]フルオランテンにトリフルオロメチル基を導入することで、有機溶媒に溶けやすくなり、抗酸化性も向上することが期待できる。ジェノフィルとしてアセナフチレンを用いてトリフルオロメチル化イソベンゾフランとの環化付加反応を試みたところ、目的の環化付加体が高収率で得られた。酸触媒による付加体の脱水反応により、トリフルオロメチル化ベンゾ[k]フルオランテン(6)の合成に成功した。

図7



私たちは、多様な共役化合物合成を目指し、置換基を有する含フッ素イソベンゾフラン **1'** の発生を検討した。トリフルオロメチル化高次アセンをさらに安定化させるには、トリフルオロメチル基のパラ位にフェニル基などの置換基を導入することが得策である。これを可能にするには、置換基を有するトリフルオロメチル化イソベンゾフランの発生が鍵となる。私たちは CF₃SiMe₃ を求核的フルオロアルキル化剤として用いる *o*-シアノベンズアルデヒドのカスケード型フルオロアルキル化・環化反応を開発している (図8)。トリフルオロメチル化ラクトン (トリフルオロメチル化フタリド) のエステル部位に求核的に置換基を導入し、その後脱水反応を行えば置換基を有するトリフルオロメチル化イソベンゾフランを発生させることができる。実際に私たちは、トリフルオロメチル基のパラ位に種々のアリアル基を有するナフタレンの合成を実施した。

図8



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsuyuka Sugiishi, Daisuke Kawauchi, Mizuki Sato, Tatsuya Sakai, Hideki Amii	4. 巻 49
2. 論文標題 A Convenient Method for Catalytic Aromatic Pentafluoroethylation Using Potassium (Pentafluoroethyl)trimethoxyborate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 1874-1878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0036-1589477	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takafumi Shimoaka, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa	4. 巻 44
2. 論文標題 Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8425-8431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.7b08940	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhichao Lu, Junbin Han, Otome Okoromoba, Naoto Shimizu, Hideki Amii, Hideki; Claudio Tormena, Gerald B. Hammond, Bo Xu	4. 巻 19
2. 論文標題 Predicting Counterion Effects Using a Gold Affinity Index and a Hydrogen Bonding Basicity Index	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5848-5851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b02829	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hideki Amii	4. 巻 75
2. 論文標題 Enolate-Based Strategies to Construct gem-Difluoromethylene Compounds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan (Special Issue in English)	6. 最初と最後の頁 1125-1132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.75.1125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 杉石露佳, 網井秀樹	4. 巻 72
2. 論文標題 便利!汎用試薬を使うトリフルオロメチル化反応	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 月刊「化学」	6. 最初と最後の頁 66-67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naoto Shimizu, Hideaki Kondo, Masahiro Oishi, Kenichi Fujikawa, Kazuki Komoda, Hideki Amii	4. 巻 93
2. 論文標題 Trifluoromethylation of Aryl Iodides Catalyzed by the Copper(I)-Phen Complex	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organic Syntheses	6. 最初と最後の頁 147-162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15227/orgsyn.093.0147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiaki Okamoto, Toshinori Motegi, Kohei Morita, Toshiyuki Takagi, Hideki Amii, Toshiyuki Kanamori, Masashi Sonoyama, Ryugo Tero	4. 巻 32
2. 論文標題 Lateral Diffusion and Molecular Interaction in a Bilayer Membrane Consisting of Partially Fluorinated Phospholipids	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10712-10718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.6b02874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takafumi Shimoaka, Yuki Tanaka, Nobutaka Shioya, Kohei Morita, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa	4. 巻 483
2. 論文標題 Surface properties of a single perfluoroalkyl group on water surfaces studied by surface potential measurements	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Colloid. Interface Science	6. 最初と最後の頁 353-359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2016.08.055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Komoda, Rei Iwamoto, Masakazu Kasumi, Hideki Amii	4. 巻 23
2. 論文標題 Copper-Promoted Cross-Coupling Reactions for the Synthesis of Aryl(difluoromethyl)phosphonates Using Trimethylsilyl(difluoromethyl)phosphonate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3292-3292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23123292	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takafumi Shimoaka, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa	4. 巻 123
2. 論文標題 Raman Optical Activity on Solid Sample: Identification of Atropisomers of Perfluoroalkyl Chains Having a Helical Conformation and No Chiral Center	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3985-3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b11613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Komoda, Ai Shimokawa, and Hideki Amii	4. 巻 4
2. 論文標題 Solvent-Promoted Catalyst-Free Nucleophilic Fluoroalkylation of Aldehydes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 2374-2378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201900456	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Takahashi, Masaru Yoshino, Kohei Morita, Toshiyuki Takagi, Yasunori Yokoyama, Takashi Kikukawa, Hideki Amii, Toshiyuki Kanamori, Masashi Sonoyama	4. 巻 1861
2. 論文標題 Stability of the two-dimensional lattice of bacteriorhodopsin reconstituted in partially fluorinated phosphatidylcholine bilayers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes	6. 最初と最後の頁 631-642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bbamem.2018.12.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Kazuo Eda, Takeshi Hasegawa	4. 巻 92
2. 論文標題 Fluorous property of a short perfluoroalkyl-containing compound realized by self-assembled monolayer technique on a silicon substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 785-789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamami Yanagi, Toshiyuki Takagi, Hiroshi Takahashi, Takashi Kikukawa, Hideki Amii, Masashi Sonoyama	4. 巻 11
2. 論文標題 Comparison of two different partially fluorinated phosphatidylcholines with the perfluorobutyl group on thermotropic properties of the bilayer membrane and reconstituted bacteriorhodopsin	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biophysical Reviews	6. 最初と最後の頁 395-398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12551-019-00540-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohei Morira, Miki Horikoshi, Tamami Yanagi, Toshiyuki Takagi, Hiroshi Takahashi, Hideki Amii, Takeshi Hasegawa, Masashi Sonoyama	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermotropic Transition Behaviors of Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholines with Different Perfluoroalkyl Chain Lengths	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1105-1108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 網井 秀樹	4. 巻 49
2. 論文標題 触媒的芳香族トリフルオロメチル化とその関連技術	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 586-591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 網井 秀樹	4. 巻 2
2. 論文標題 芳香族ジフルオロメチル化の進展	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 39-48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyuka Sugiishi, Chihori Matsumura, Hideki Amii	4. 巻 18
2. 論文標題 Synthesis of 3-Fluoro-2,5-disubstituted Furans through Ring Expansion of gem-Difluorocyclopropyl Ketones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 3459-3462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB02713K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計60件 (うち招待講演 25件 / うち国際学会 30件)

1. 発表者名 下川あい, 上山晃平, 森岡亮, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 芳香族モノフルオロメチル化合物のラジカル的変換反応
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 甲谷渉, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 アリールジフルオロメチルアニオン種の不飽和エステルへの1,4-付加反応
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Catalytic Aromatic Fluoroalkylation
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryosuke Arai, Yoshiyuki Murata, Aiichiro Nagaki, Junichi Yoshida, Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Reactions of 2,2,2-Trifluoro-1-(phenylsulfonyl)ethyl Carbanion
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta Tagami, Taku Kitahara, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Reaction of Simple α -Monofluorobenzyl Anions
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tsuyuka Sugiishi, Daisuke Kawauchi, Mizuki Sato, Tatsuya Sakai, Hideki Amii
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Aromatic Pentafluoroethylation Using Potassium (Pentafluoroethyl)trimethoxyborate
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VIII) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 急進展する有機フッ素化合物の合成法
3. 学会等名 第15回有機合成化学談話会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉石露佳, 河内大佑, 佐藤瑞記, 坂井達也, 網井秀樹
2. 発表標題 ホウ素反応剤を用いる触媒的芳香族ペンタフルオロエチル化
3. 学会等名 第35回メディシナルケミストリーシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuki Komoda, Takuya Oshima, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii
2. 発表標題 Synthesis and Application of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives
3. 学会等名 The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 甲谷渉, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 アリールジフルオロメチルアニオン種の不飽和エステルへの共役付加反応
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小茂田和希, 大嶋拓也, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の開環反応とその応用
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masanori Inaba, Tatsuya Sakai, Shun Shinada, Tsuyuka Sugiishi, Yuta Nishina, Norio Shibata, Hideki Amii
2. 発表標題 Fluoroalkylation/Cyclization Route to Fluorinated Phthalides
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-11) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryosuke Arai, Yoshiyuki Murata, Aiichiro Nagaki, Junichi Yoshida, Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Reactions of 2,2,2-Trifluoro-1-(phenylsulfonyl)ethyl Anion
3. 学会等名 The First International Conference on Automated Flow and Microreactor Synthesis (ICAMS-1) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shun Shinada, Masanori Inaba, Yoshimasa Hikobe, Yuta Nishina, and Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Synthetic Applications of Trifluoromethyl Isobenzofurans
3. 学会等名 The First International Conference on Automated Flow and Microreactor Synthesis (ICAMS-1) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 触媒的芳香族トリフルオロメチル化
3. 学会等名 JSPS第155委員会主催講演会平成29年度第2回「フッ素と医療の研究最前線」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 有機フッ素化合物の合成法開発と18F放射性医薬の創製・臨床応用の新展開
3. 学会等名 日本学術振興会フッ素化学第155委員会第111回研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Nucleophilic Fluoroalkylations
3. 学会等名 Conferencia, Universitat de Valencia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部鯨波, 新井椋介, 園山正史, 網井秀樹
2. 発表標題 マイクロフロー法によるラジカル的ペルフルオロアルキル化の反応制御
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小茂田和希, 田中惟吹, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田上祐太, 北原拓, 小野雅樹, 杉石露佳, 松原誠二郎, 網井秀樹
2. 発表標題 -フルオロベンジルジアニオン等価体の反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大垣直登, 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 求核的 -(フェニルチオ)ジフルオロメチル化反応の新開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松村千穂里, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 フッ素化シクロプロパンの環拡大反応による3-フルオロフランの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本由香理, 彦部圭政, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹
2. 発表標題 トリフルオロメチル化イソベンゾフランとキノン類の反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 A Convenient Decarboxylative Route to Difluoromethylene Compounds
3. 学会等名 The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小茂田和希, 清水直登, 久保田結衣, 杉石露佳, 芹澤宏希, 相川光介, 三上幸一, 網井秀樹
2. 発表標題 -炭素脱離による触媒的芳香族トリフルオロメチル化とペンタフルオロエチル化
3. 学会等名 第71回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (東京農工大シンポジウム)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Tsuyuka Sugiishi, Daisuke Kawauchi, Mizuki Sato, Tatuya Sakai, and Hideki Amii
2. 発表標題 A Convenient Protocol for Catalytic Aromatic Pentafluoroethylation Using Potassium (Pentafluoroethyl)trimethoxyborate
3. 学会等名 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Selective Synthesis of gem-Difluoromethylene Compounds
3. 学会等名 18th European Symposium on Fluorine Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Decarboxylative Route to Organofluorine Compounds
3. 学会等名 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ISPAC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 彦部圭彦, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹
2. 発表標題 置換基を有するトリフルオロメチルイソベンゾフランの発生と合成化学的応用
3. 学会等名 第6回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 触媒的フッ素官能基導入反応の新設計と応用
3. 学会等名 Ambitious物質科学セミナー(北海道大学)(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Catalytic Aromatic Trifluoromethylation
3. 学会等名 3rd International Conference on Past and Present Research Systems of Green Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 彦部圭政, 品田瞬, 稲葉公則, 仁科勇太, 網井秀樹
2. 発表標題 リフルオロメチル化イソベンゾフランを用いた共役系多環化合物の合成
3. 学会等名 第39回フッ素化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Catalytic Aromatic Trifluoromethylation
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kouhei Ueyama, Ryou Kasuga, Hitomi Kimura, Tsuyuka Sugiishi, and Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Reactions of Aryldifluoromethyl Radicals
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Nucleophilic Fluoroalkylations
3. 学会等名 14th National Meeting on Fluorine Chemistry, China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 触媒的芳香族トリフルオロメチル化と関連反応の開発
3. 学会等名 最新化学談話シリーズ(九州大学)(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 下川あい, 森岡 亮, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 官能基を有する芳香族モノフルオロメチル化合物の変換反応
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小茂田和希, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 フッ素化ベンゾシクロブテノン誘導体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 ジフルオロメチレン化合物合成の新展開
3. 学会等名 フッ素化学の最前線とフッ素化学工業セミナー2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 有機フッ素化合物の触媒的合成:技術開発と展開
3. 学会等名 有機合成化学協会中国四国支部第77回パネル討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hanan Alaghawani, 藤川憲一, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 エトキシカルボニルジフルオロメチル基の芳香環への触媒的導入反応
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 網井秀樹
2. 発表標題 急進展する有機フッ素化合物の触媒的合成
3. 学会等名 第53回有機反応若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Synthesis and Reactions of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives
3. 学会等名 The 22nd International Symposium on Fluorine Chemistry (ISFC-22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小茂田和希, 田中惟吹, 大嶋拓也, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 ジフルオロベンゾシクロブテノン誘導体を用いた環化付加反応の開発
3. 学会等名 第8回フッ素化学若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukari Matsumoto, Yoshimasa Hikobe, Shun Shinada, Masanori Inaba, Yuta Nishina, and Hideki Amii
2. 発表標題 Reactions of Trifluoromethyl Isobenzofurans with Quinones
3. 学会等名 International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (MACOS) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress of Aromatic Difluoromethylation and the Related Reactions
3. 学会等名 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (SMARC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Synthesis and Reactions of Fluorinated Benzocyclobutenone Derivatives
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018 (ICPAC Langkawi 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taku Kitahara, Yuuta Tagami, Masaki Ono, Tsuyuka Sugiishi, S. Matsubara, Santos Fustero, and Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Applications of Monofluorobenzyl Anions
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松村千穂里, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 フッ素化シクロプロパンの環拡大反応による3-フルオロフランの合成
3. 学会等名 第76回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoto Ogaki, Kazuki Komoda, Tsuyuka Sugiisi, Hideki Amii
2. 発表標題 Studies of Development of Nucleophilic α -(Phenylthio)difluoromethylation
3. 学会等名 The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Oshima, Kazuki Komoda, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii
2. 発表標題 Selective Synthesis of o-(Difluoromethyl)benzoates from (o-Bromoaryl)difluoroacetates
3. 学会等名 The 6th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Aromatic Fluoroalkylation
3. 学会等名 International Conference on Chemical Sciences and Nanomaterials (ICCSN2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 海老沼明希, 杉石露佳, 網井秀樹
2. 発表標題 二種のアルキンを用いたトリフルオロメチルピロールの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Applications of Fluorobenzyl Anions
3. 学会等名 257th ACS National Meeting & Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 網井 秀樹
2. 発表標題 有機フッ素化合物:基礎から最近の合成技術まで
3. 学会等名 日本化学会化学技術基礎講座2019 製品開発に必要な有機合成化学の基礎 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 網井 秀樹
2. 発表標題 急進展する有機フッ素化合物の触媒的合成
3. 学会等名 第34回農薬デザイン研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Generation and Applications of Fluorobenzyl Anions
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Selective Transformations of Perfluoro Compounds by Flow-Microreactors
3. 学会等名 International Symposium on Fluorous Technologies 2019 (ISoFT19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Synthetic Organofluorine Chemistry toward Materials
3. 学会等名 S-Membrane International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Amii
2. 発表標題 Recent Progress in Aromatic Difluoromethylation
3. 学会等名 France-Japan Joint Forum on Organofluorine Chemistry for Future Pharmaceutical/Agricultural and Material Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 今野 勉(監修), 網井秀樹(分担執筆)ら	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 317
3. 書名 有機フッ素化合物の最新動向	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素及びフッ素及び/または塩素を含有したブタジエン骨格を有する化合物の製造方法	発明者 網井 秀樹, 下田 光春, 池谷 慶彦, 木村 涼	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-88665	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	杉石 露佳 (Sugiiishi Tsuyuka) (30636220)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	