

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02707

研究課題名(和文) 機能性材料を指向するピンポイントフッ素化した多環式芳香族化合物の自在合成

研究課題名(英文) Synthesis of Pinpoint-Fluorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Directed Toward Functional Materials

研究代表者

市川 淳士 (Ichikawa, Junji)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：70184611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、位置選択的にフッ素化した多環式芳香族炭化水素の自在合成を指向し、そのための両輪となる直線型F-PAHおよび曲折型F-PAHの合成法を確立した。(1) CF₃-アルケンにアルミニウムルイス酸を作用させ、そのドミノ環化によるF-アセン(直線型F-PAH)の合成法を開発した。また、CF₃-シクロプロパンの反応によるF-チオフェンの合成法も見出した。(2) 曲折型F-PAH合成法である1,1-ジフルオロアルケンや1,1-ジフルオロアレンの反応を、F-ナフトチオフェンやCHF₂-アレーンの合成法へと展開した。(3) CF₃-アルケンのドミノ環化による置換アセンの合成法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

F-PAHは有望な新規有機電子材料であるが、その系統的・網羅的合成法はなかった。そこで本研究課題では、フッ素置換したベンゼン環を直線型および曲折型で連結する手法を開発した。ベンゼン環三つの連結様式は直線型と曲折型の二種に限られるため、本研究課題の成果により、多様な連結様式を有するF-PAHを自在に合成するための基盤が整ったことになる。また、様々なF-PAHおよびPAHを有機電子デバイス等の開発現場に提供することが可能となった。こうした合成手法の提供および物質の供給を通じて、本研究課題の成果は産業界にも大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Directed toward the synthesis of regioselectively fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons, the synthetic methods for linear and angular F-PAHs were developed. (1) CF₃-alkenes were treated with aluminum Lewis acids, which promoted domino cyclization to afford F-acenes (linear F-PAHs). F-Thiophenes were also synthesized by the reaction of CF₃-cyclopropanes. (2) The reactions of 1,1-difluoroalkenes and 1,1-difluoroallenes for constructing angular F-PAHs were applied to the syntheses of F-naphthothiophenes and CHF₂-arenes. (3) The synthesis of substituted acenes was accomplished by the domino reaction of CF₃-alkenes.

研究分野：有機合成化学、有機フッ素化学

キーワード：フッ素 カルボカチオン フルオロアルケン 触媒 パラジウム ルイス酸 多環式芳香族炭化水素
チオフェン

1. 研究開始当初の背景

(1) 多環式芳香族炭化水素 (PAH)

多環式芳香族炭化水素 (PAH) とは、ベンゼン環が二炭素 (オルト縮環) または三炭素以上 (ペリ縮環) を共有して連結した化合物群である。オルト縮環した PAH にはさらに、直線構造を有するものと曲折構造を有するものがある (図 1)。直線構造を有する PAH はアセンと呼ばれ、曲折構造を有する PAH はジグザグ状のフェナセン、らせん状のヘリセン、環状のサーキュレン等と、さらに細かく分類される。さらに、直線構造と曲折構造を併せ持つアフエンもある。これらの PAH は、その特徴的な π 共役構造から一般に特異な電氣的・光学的特性を示す。しかし、PAH 全般の系統的・網羅的な合成法は未だ整備されておらず、加えて酸化への不安定性や有機溶媒に対する難溶性も、これら PAH による新材料開発やそのナノテクノロジーへの応用研究を阻んできた。

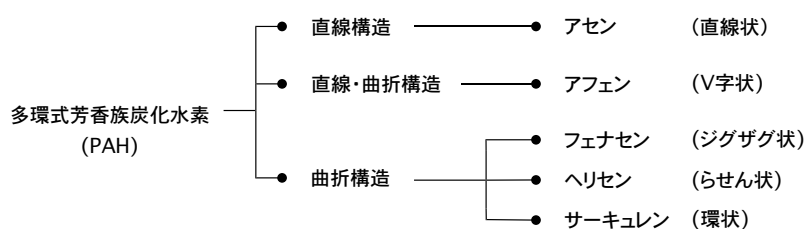


Figure 1.

(2) ピンポイントフッ素化多環式芳香族炭化水素 (F-PAH)

我々は、少数 (一つないし二つ) のフッ素を位置選択的に導入した PAH を、ピンポイントフッ素化多環式芳香族炭化水素 (F-PAH) と呼んでいる。フッ素置換基は、他のハロゲンとは異なる特異な電子的効果を持つ。つまり、フッ素の高い電気陰性度から強い電子求引性誘起効果を示す (図 2a) 一方、フッ素置換基は非共有電子対を有するため、電子供与性共鳴効果も示す (図 2b)。塩素や臭素等の他のハロゲンとは異なり、フッ素の非共有電子対はカルボカチオンの空軌道と同じ 2p 軌道に存在すること、また炭素-フッ素結合長が短いことから、両軌道の重なりが良いため、電子供与性共鳴効果が電子求引性誘起効果を凌駕し、フッ素置換基は α 位のカルボカチオンを安定化する。また、アルケンやアレーン炭素上にフッ素が置換した場合、フッ素の非共有電子対と π 電子の静電反発により、 π 共役系に大きな分極を誘起する (+I π 効果, c)。F-PAH には、これらの電子的効果により耐酸化性や有機溶媒への溶解度の向上等が見込まれ、新規有機電子材料としての用途が期待できるにも関わらず、その系統的・網羅的な合成法はなかった。

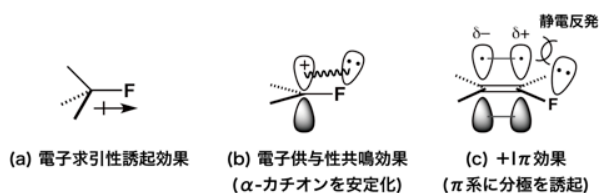


Figure 2.

2. 研究の目的

ベンゼン環三つをオルト縮環で連結する様式には、基本的に直線型と曲折型しかない (図 3)。つまり、直線型 PAH 合成法と曲折型 PAH 合成法を整備すれば、原理的には全ての PAH 合成に対応できる。曲折型 F-PAH 合成法は、既に 2 種を確立済みである¹⁾。そこで本研究課題では、まず (i) 直線型 F-PAH 合成法の完成を目指した。ついで、(ii) 両合成法により高次拡張 π 共役系を有する F-PAH、PAH の自在合成を目指した。

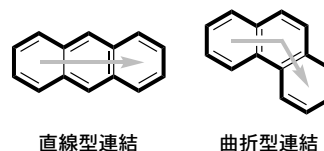


Figure 3.

3. 研究の方法

効率的な F-PAH 合成法の確立のためには、フッ素導入を織り込んだ多環式骨格構築のための戦略が必要である。そこで、直線型 F-PAH 合成法の基盤として、フルオロアルケン類のドミノ Friedel-Crafts 型環化を採用した。すなわち、(トリフルオロメチル)アルケン [(CF₃-アルケン)] に適切な活性化剤を作用させて、フッ素置換基により安定化されたカルボカチオン -CF₂⁺ を発生させれば、ここからドミノ型の Friedel-Crafts 型環化により、フッ素化した環形成を行えると考えた。また、これまでに開発した曲折型 F-PAH 合成法を、1,1-ジフルオロアルケン、1,1,2-トリフルオロアルケン、1,1-ジフルオロアレン、および関連する (トリフルオロメチル)シクロプロパン [(CF₃-シクロプロパン)] に適用し、チオフエン環を含む π 共役系の構築や PAH の合成も検討した。

4. 研究成果

(1) CF₃-アルケンのドミノ環化による直線型 F-PAH 合成法と F-チオフェン合成法

我々は以前、ルイス酸による CF₃-アルケンの γ 位アリール化反応を報告した²⁾。ここでは、CF₃-アルケンからのフッ化物イオンの脱離によってアリール型 CF₂ カチオンが生成しており、その分子間 Friedel-Crafts 型反応で生成物を得ていた。この反応を分子内反応に適用し、さらにドミノ形式とすることで、これまで未完成だった直線型 F-PAH 合成の高効率合成を目指した。

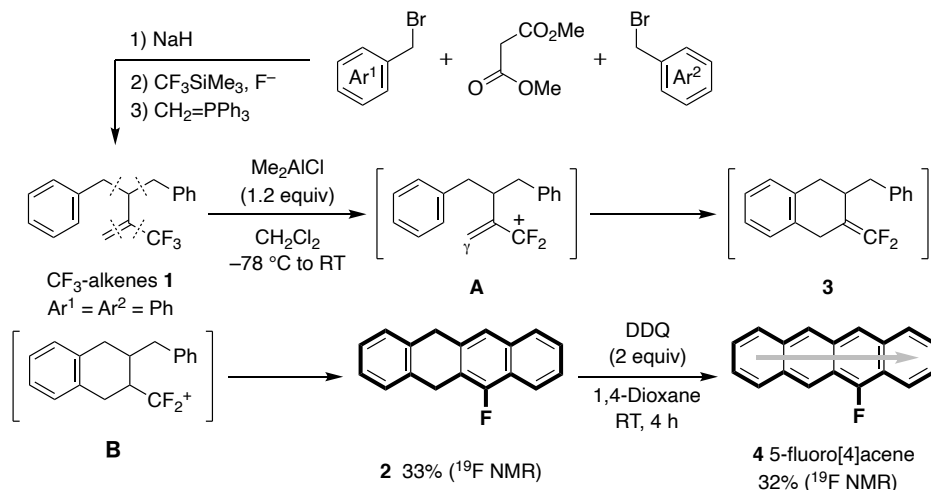
ベンジルブロミドを変更ユニットとするモジュール反応を設計し、二つのアリール基を持つ CF₃-アルケン **1** を調製した (Scheme 1)。ベンジルブロミドを適宜変更することで、望みの置換基を有する **1** を容易に入手できる。**1** に対し、ジメチルアルミニウムクロリドを作用させ、ジヒドロフルオロテトラセン **2** を得た³⁾。ここでは、フッ素を含む二環を一挙に形成し、[4]アセン骨格を構築している。反応系内では、アリール型 CF₂ カチオン **A** が生じており、**A** の γ 位における分子内 Friedel-Crafts 型環化で、環状ジフルオロアルケン **3** が生成

している。続いて、CF₂ カチオン **B** を経るドミノ反応で **2** が生成している。**2** を 1,4-ジオキサシクサン中、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) で脱水素し、5-フルオロ[4]アセン **4** を得た。

チオフェン環は、チエノアセンの骨格単位であり、ベン

ゼン環に次いで重要な有機半導体の構成要素である。しかし、そのピンポイントフッ素化体 (F-チオフェン) の合成法は、ほとんど知られていない。

我々は、CF₃-シクロプロパンを用いる F-チオフェンの合成法を開発した。スチレン誘導体を鉄 (III) 触媒によりトリフルオロエチリデン化し、CF₃-シクロプロパン **5** を調製した (Table 1)⁴⁾。**5** にジエチルアルミニウムクロリドの存在下でチオ安息香酸を作用させ、CF₂ カチオン **C** を経て、スルファニル基を有するジフルオロアルケン **6** とした⁵⁾。**6** の脱アシル化により 5-*endo-trig* 環化が進行し、プロトン源の有無に応じてフルオロジヒドロチオフェン **7** またはジフルオロテトラヒドロチオフェン **8** を与えた。**7** は DDQ で脱水素し、望みの F-チオフェン **9** とした (式 1)。



Scheme 1.

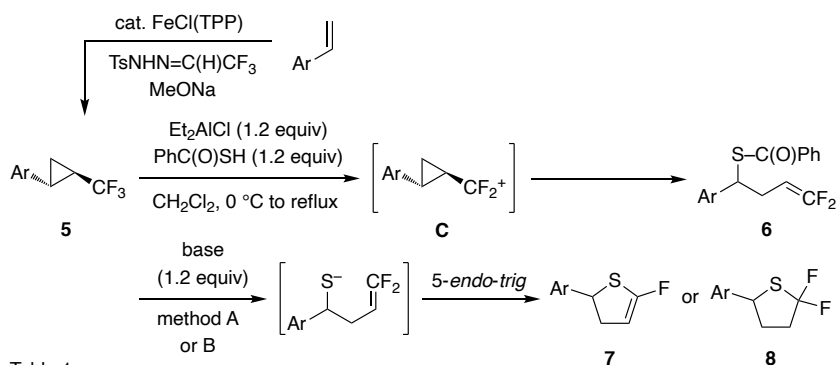
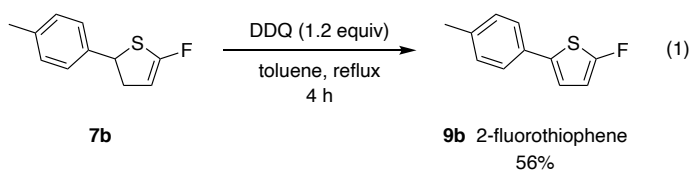


Table 1.

Entry	Ar	PhC(O)SH		Method A: NaOMe, DMF, 0 °C		Method B: K ₂ CO ₃ , EtOH, 90 °C	
		t/h	6 / %	t/h	7 / %	t/h	8 / %
1	Ph	15	77	–	–	7	8a 85
2	<i>p</i> -Tol	6	80	10	7b 82	8	8b 85
3	1-Naphthyl	7	82	2	7c 67	6	8c 84
4	(<i>E</i>)-CH=CHPh	6	89	–	–	2	8d 78

Ts = *p*-toluenesulfonyl; TPP = tetraphenylporphyrino.



(2) 1,1-ジフルオロアルケンの環化による曲折型 F-チオフェン含有 PAH 合成法

我々は以前、カチオン性パラジウム (II) 触媒により、炭素六員環のみからなる曲折型 F-PAH の合成法を報告した^{1b,6)}。そこで、これを曲折型 F-チオフェン含有 PAH の合成へと展開した。

チエニル基を持つ 1,1-ジフルオロアルケン **10** および 1,1,2-トリフルオロアルケン **11** を、クロスカップリングにより調製した。**10,11** に対し、等モル量の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体の存在下、15 mol%の塩化パラジウム(II)および 30 mol%のビストリフルオロメタンスルホンイミド銀(I)を作用させた(Table 2)。π 錯体 **D** が、フッ素置換基の α-カチオン安定化効果を反映した位置選択性(CF₂ 炭素上)で Friedel-Crafts 型環化を起こし、ナフトチオフェン **12,13** を与えた⁷⁾。本来、チオフェン環の芳香族求電子置換反応は β 位で起こり難いが、**10d,e** の反応は等モル量の銅(I)塩の存在下で進行し、対応するフッ素化ナフトチオフェン **12 d,e** を与えた(式 2)。

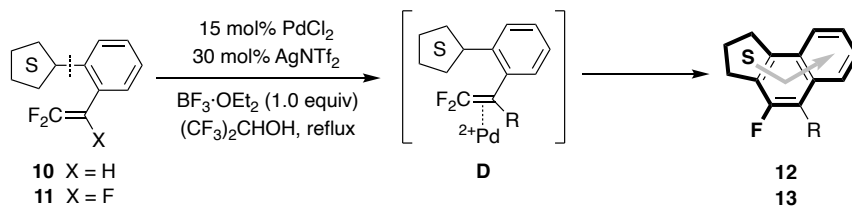
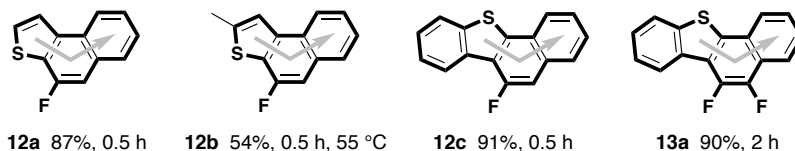
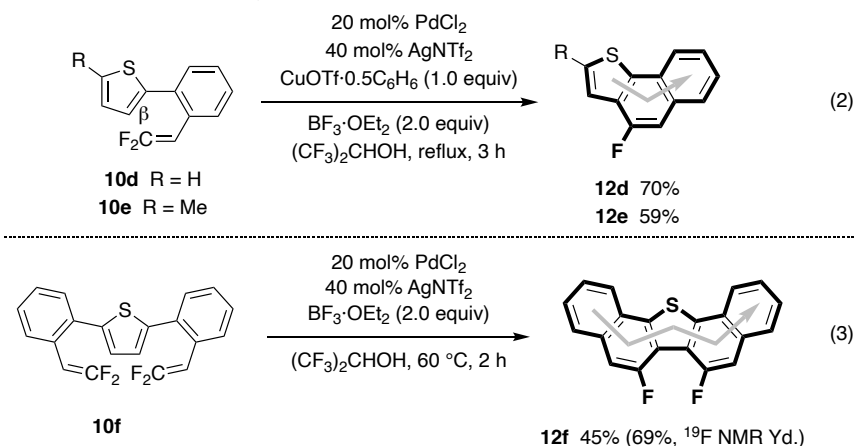


Table 2.



Tf = trifluoromethanesulfonyl.

パラジウム(II)触媒による上記の手法をタンデム化することで、拡張π共役系を有する F-チオフェンの合成にも成功した。すなわち、ビス(ジフルオロアルケン) **10f** から同様の条件下で、対応するジフルオロジナフトチオフェン **12f** が得られた(式 3)。



(3) 1,1-ジフルオロアレンの環化による CHF₂-アレンの合成法

ジフルオロメチル基(-CHF₂)は、ヒドロキシ基(-OH)の生物学的等価体として、また非プロトン性の水素結合供与体として、医薬開発の分野で注目されている。ジフルオロメチル基の多くはホルミル基のフッ素化で導入されるが、我々は骨格構築を同時に行う CHF₂-アレンの合成法を開発した。

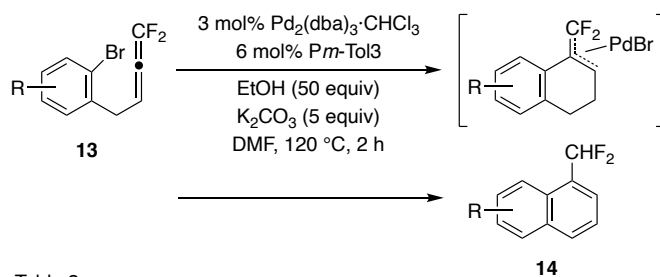
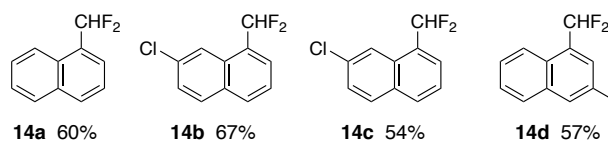


Table 3.



ブロモフェニル基を有する 1,1-ジフルオロアレン **13** に対し、エタノール存在下でパラジウム(II)触媒を作用させることにより、1-(ジフルオロメチル)ナフタレン **14** を合成した(Table 3)⁸⁾。ここでは、臭化アリールの酸化的付加と Pd-C 結合へのアルケン挿入で六員環を構築している。続く π-アリルパラジウム(II)の β 水素脱離と二重結合の異性化で、**14** が生成する。

(4) フッ素置換アルケンの各種ドミノ環化を利用する PAH 合成法

直線型 F-PAH 合成法を開発する過程で、フッ素置換基を持たない多置換アセンの合成法も開発した。CF₃-アルケン **1** に対してトリメチルアルミニウムの存在下で、ジメチルアルミニウムクロリドを作用させた。トリメチルアルミニウムの添加により、先に示したドミノ環化体 **2** (Scheme 1) の生成は完全に抑制され、環状ジフルオロアルケン **3** を選択的に与えた(Table 4)³⁾。これにトリフルオロメタンスルホン酸を作用させることで、CF₂カチオン **E** が生成し、Friedel-Crafts 型環化で四環式ケトン **15** を与えた。**15** のトリフルル化と続くクロスカップリング、脱水素により、5 位に置換基を有する[4]アセン **16** を得た。

また、単離した環状ジフルオロアルケン **3** に対して、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下で DDQ を作用させると、金属触媒や金属反応剤を利用するこれまでの手法とは異なり、酸化によりアリル型 CF₂ カチオン **F** が生成し、続く Friedel–Crafts 型環化で四環式エノン **17** を得た (Scheme 2)。**15** とは酸化度の異なる **17** を用いることで、5,6 位に二つの置換基を有するジヒドロ[4]アセン **18** の合成に成功した。

この他、1,1-ジフルオロアレンのドミノ環化(曲折型 F-PAH 合成法)^{1a)} を利用して、half-HBC の合成も達成した。1,1-ジフルオロアレン **19** のドミノ環化で調製したプロモ(フルオロ)フェナントレン **20** にブチルリチウムを作用させ、リチオ化/脱 HF で拡張 π 共役系を有するアラインとした⁹⁾ (Scheme 3)。これをイソベンゾフラン **21** との Diels–Alder 反応で捕捉し、還元的芳香族化と酸化的ピアリアルカップリング (Scholl 反応) を経て、half-HBC **22** を得た。**22** は、太陽電池のための代表的な有機電子材料であるヘキサベンゾコロネン (HBC, コロネン = [6] サークュレン) の半分の構造を有する PAH であり、その物性に興味を持たれる。

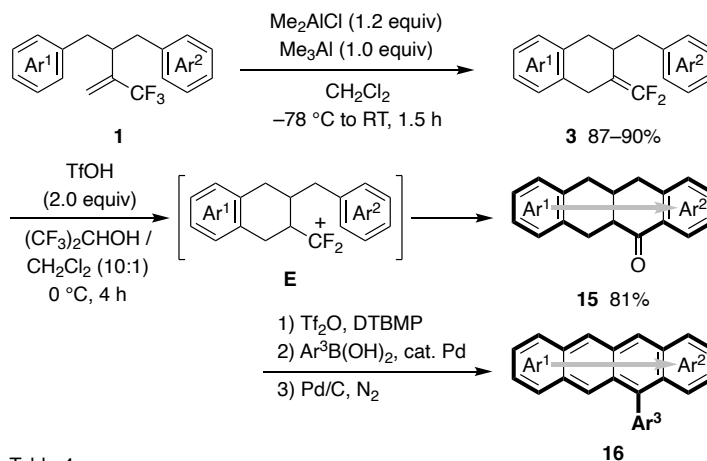
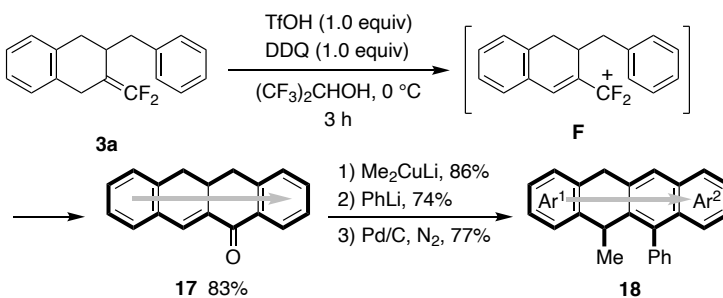


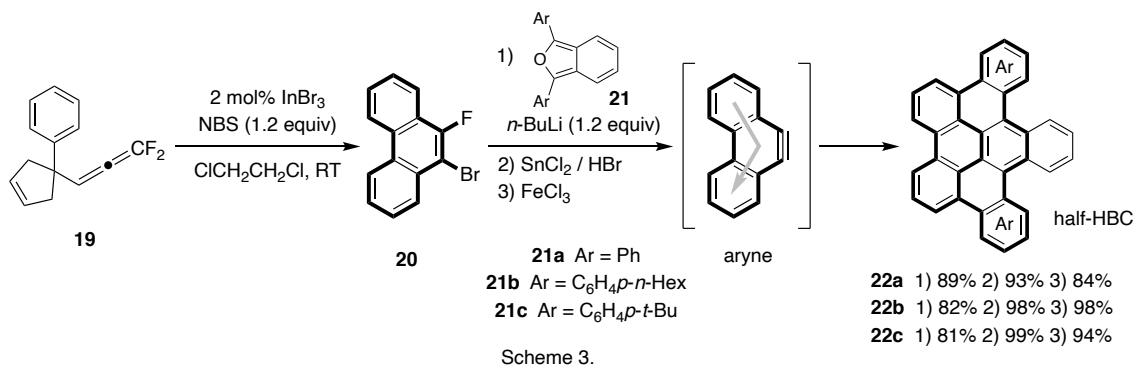
Table 4.

16a	16b	16c
1) 87% 2) 61% 3) 83%	1) 77% 2) 93% 3) 67%	1) quant 2) 80% 3) 83%

DTBMP = 2,6-di(*t*-butyl)-4-methylpyridine.



Scheme 2.



Scheme 3.

<引用文献>

- 1) a) K. Fuchibe, Y. Mayumi, N. Zhao, S. Watanabe, M. Yokota, J. Ichikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7825–7828; b) K. Fuchibe, T. Morikawa, K. Shigeno, T. Fujita, J. Ichikawa, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1126–1129.
- 2) K. Fuchibe, H. Hatta, K. Oh, R. Oki, J. Ichikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5890–5893.
- 3) G. Takao, T. Hakozaki, K. Miura, Y. Urushibara, K. Fuchibe, J. Ichikawa, *Synthesis*, asap.
- 4) K. Fuchibe, R. Oki, H. Hatta, J. Ichikawa, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17932–17935.
- 5) K. Fuchibe, T. Fushihara, J. Ichikawa, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2201–2205.
- 6) a) K. Fuchibe, T. Morikawa, R. Ueda, T. Okauchi, J. Ichikawa, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 106–115; b) K. Fuchibe, K. Shigeno, N. Zhao, H. Aihara, R. Akisaka, T. Morikawa, T. Fujita, K. Yamakawa, T. Shimada, J. Ichikawa, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *203*, 173–184.
- 7) K. Fuchibe, N. Tsuda, J. Ichikawa, *Heterocycles* **2019**, *99*, 1196–1216.
- 8) K. Fuchibe, S. Watanabe, G. Takao, J. Ichikawa, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5047–5054.
- 9) K. Fuchibe, M. Abe, H. Idate, J. Ichikawa, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1384–1392.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Morioka Ryutaro, Fujita Takeshi, Ichikawa Junji	4. 巻 103
2. 論文標題 Facile Synthesis of 2-Fluorobenzofurans: 5-endo-trig Cyclization of α -Difluoro- β -hydroxystyrenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Helvetica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 e2000159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hlca.202000159	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 Fujita Takeshi, Takeishi Masafumi, Ichikawa Junji	4. 巻 22
2. 論文標題 Copper-Catalyzed [3 + 2] Annulation of Azides with a (Difluorovinyl)zinc Complex, Fluoroacetylene Equivalent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9253 ~ 9257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c03476	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 Fujita Takeshi, Shoji Noriaki, Yoshikawa Nao, Ichikawa Junji	4. 巻 17
2. 論文標題 Helicene synthesis by Bronsted acid-catalyzed cycloaromatization in HFIP [(CF ₃) ₂ CHOH]	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 396 ~ 403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.17.35	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 Fujita Takeshi, Ide Keisuke, Jankins Tanner C., Nojima Tomoya, Ichikawa Junji	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of 3-(Trifluoromethyl)indoles via Oxidative Cyclization of α -Sulfonamido- β -(trifluoromethyl)styrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 637 ~ 640
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900061	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 Fuchibe Kohei, Watanabe Shumpei, Takao Go, Ichikawa Junji	4. 巻 17
2. 論文標題 Synthesis of (Difluoromethyl)naphthalenes by Ring Construction Strategy: C-C Bond Formation on the Central Carbon of 1,1-Difluoroallenes via Pd-Catalyzed Insertion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 5047 ~ 5054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB00540D	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 Takahashi Ikko, Fujita Takeshi, Shoji Noriaki, Ichikawa Junji	4. 巻 55
2. 論文標題 Bronsted Acid-Catalysed Hydroarylation of Unactivated Alkynes in Fluoroalcohol-Hydrocarbon Biphasic System: Construction of Phenanthrene Frameworks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9267 ~ 9270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC04152D	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 Fuchibe Kohei, Takao Go, Takahashi Hiroki, Ijima Shiori, Ichikawa Junji	4. 巻 92
2. 論文標題 Methylarene-Based PAH Synthesis via Domino Cyclization of 1,1-Difluoro-1-alkenes	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 2019 ~ 2029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190252	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 Kubo Teruhiko, Fujita Takeshi, Ichikawa Junji	4. 巻 49
2. 論文標題 Nickel-catalyzed [4 + 2] Cycloaddition of Styrenes with Arynes via 1:1 Cross-coupling: Synthesis of 9,10-Dihydrophenanthrenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 264 ~ 266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190906	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 Fuchibe Kohei, Abe Masashi, Idate Hiroto, Ichikawa Junji	4. 巻 15
2. 論文標題 Fluorinated Phenanthrenes as Aryne Precursors: PAH Synthesis Based on Domino Ring Assembly Using 1,1 Difluoroallenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1384 ~ 1392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000069	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 Fuchibe Kohei, Fushihara Tatsuki, Ichikawa Junji	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Ring-Fluorinated Thiophene Derivatives Based on Single C-F Bond Activation of CF3-Cyclopropanes: Sulfanylation and 5-endo-trig Cyclization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2201 ~ 2205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00385	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 -

[学会発表] 計28件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 市川淳士
2. 発表標題 メチルアレーンを起点とするPAH合成 フルオロアルケンの連続カチオン環化を利用して
3. 学会等名 日本フッ素化学会 プレ産学連携部会研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋田源太郎、森岡龍太郎、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 酸による炭素 - フッ素結合活性化を利用したジフルオロペンタジエンのNazarov型環化: フッ素置換シクロペンタジエンの合成
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木みぞれ、須藤恭介、不死原立樹、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 金(I)触媒を用いたジフルオロアレンの[2+2]付加環化によるジフルオロメチリデン置換シクロブタンの合成
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 向原伊吹、山田淳史、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 ジフルオロチランの環拡大を経るチオフェン環構築法環フッ素化チエノヘテロールの合成
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森岡龍太郎、在田知央、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 フルオロアルケンの求核的5-endo-trig環化による環フッ素化フラン類の合成
3. 学会等名 第43回フッ素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 淵辺耕平、向原伊吹、津田修成、山田淳史、重野健斗、市川淳士
2. 発表標題 フッ素置換基の特徴を利用するフッ素置換 拡張型チオフェン誘導体の合成法
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ichikawa, J.
2. 発表標題 Cyclizations in Cation-Stabilizing Hexafluoroisopropyl Alcohol (HFIP)
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Gunma University Initiative for Advanced Research (GIAR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森岡龍太郎、福田拓也、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 Acid-Mediated C-F/C-H Coupling of Fluorobenzofurans with Arenes
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ichikawa, J.
2. 発表標題 Difluoroallene Chemistry: Versatile Platform for Syntheses of Ring-Fluorinated Carbo- and Heterocycles
3. 学会等名 ACS Spring 2019 National Meeting & Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高尾 豪、筈崎智弘、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 ジフルオロメチルカチオンの連続環化による置換アセンの効率的合成法
3. 学会等名 第77回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田健志、鈴木直人、福田拓也、市川淳士
2. 発表標題 酸を用いた芳香環炭素-フッ素結合活性化を経る多環式芳香族炭化水素の合成法
3. 学会等名 第115回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川淳士
2. 発表標題 フッ素を電子供与基として活用する有機合成反応
3. 学会等名 有機合成化学協会東北支部 春の講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ichikawa, J.
2. 発表標題 Cyclizations in Cation-Stabilizing Hexafluoroisopropyl Alcohol (HFIP)
3. 学会等名 International Symposium on Fluorous Technologies 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田健志、渡部陽太、佐野公祐、武石匡史、市川淳士
2. 発表標題 ロジウム触媒によるビニル位炭素 フッ素/酸素結合の活性化: ピフェニレンとの[4+2]環化を経る置換フェナントレンの合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐近和樹、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 金(I)触媒による1,1-ジフルオロアレンとニトリルオキシドの[2+3]付加環化:環フッ素化イソキサゾリンの合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 淵辺耕平、八田 響、大木理江、不死原立樹、市川淳士
2. 発表標題 トリフルオロメチル基の選択的炭素-フッ素結合活性化:1,1-ジフルオロアルケンの合成法
3. 学会等名 第116回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高尾 豪、高橋洸樹、居島紫織、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 メチルアレーンを起点とするPAH合成:ジフルオロアルケンのドミノ環化を利用した手法
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shoji, N.; Takahashi, I.; Hayashi, M.; Yoshikawa, N.; Fujita, T.; Ichikawa, J.
2. 発表標題 Cyclizations in Cation-Stabilizing Hexafluoroisopropyl Alcohol, (CF ₃) ₂ CHOH (HFIP)
3. 学会等名 4th International Symposium On Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hachinohe, K.; Mukohara, I.; Yamada, A.; Matsumoto, K.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J.
2. 発表標題 Synthesis of Difluoroalkenes and Fluorothiophenes via Difluorinated Thiiranes
3. 学会等名 4th International Symposium On Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐野公祐、渡部陽太、武石匡史、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 ロジウム触媒によるビニル位炭素 フッ素/酸素結合の活性化:ピフェニレンとの[4+2]環化を経る置換フェナントレンの合成
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ichikawa, J.
2. 発表標題 Transition Metal and Free Difluorocarbenes: Syntheses of Fluorinated Cyclopentanone Derivatives
3. 学会等名 The 3rd Symposium of Metal-Carbene Consortium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋熊竜也、渡部陽太、井出啓介、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 ニッケル触媒を用いるトリフルオロメチルアルケンのC-F 結合活性化:インドールの位置選択的ジフルオロアリル化
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保輝彦、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 Ni触媒を用いるスチレンとアラインの[4+2]付加環化反応:ジヒドロフェナントレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武石匡史、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 銅(I)触媒によるアジドとジフルオロビニル亜鉛との脱フッ素[3+2]環化:フッ素置換トリアゾールの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 不死原立樹、淵辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 トリフルオロメチル基の選択的炭素-フッ素結合活性化を経るフッ素置換チオフェン誘導体の合成法
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 樋田源太郎、森岡龍太郎、藤田健志、市川淳士
2. 発表標題 3,3-ジフルオロペンタ-1,4-ジエンのC-F結合活性化を経るNa-zarov型環化:フッ素置換シクロペンタジエンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐近和樹、瀧辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 金(I)触媒によるジフルオロアレンとニトリルオキシドの[2+3]付加環化:フッ素置換イソキサゾリンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木みぞれ、須藤恭介、不死原立樹、瀧辺耕平、市川淳士
2. 発表標題 金(I)触媒によるジフルオロアレンとスチレン類の[2+2]付加環化:ジフルオロメチレン置換シクロブタンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 瀧辺耕平, 藤田健志, 市川淳士	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学工業社	5. 総ページ数 8
3. 書名 化学工業	

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学市川淳士研究室ウェブサイト http://www.chem.tsukuba.ac.jp/junji_lab/ 筑波大学市川淳士研究室ウェブサイト http://www.chem.tsukuba.ac.jp/junji_lab/
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------