

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22605003

研究課題名（和文） 重金属，希少元素解放型電子移動プロセスによる高機能物質合成

研究課題名（英文） Synthesis of highly functionalized compounds through electron transfer processes free from heavy metals and rare metals

研究代表者

前川 博史 (MAEKAWA HIROFUMI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：70283041

研究成果の概要（和文）：

本研究では金属マグネシウムを電子移動剤として用いて芳香族カルボニル化合物とトリフルオロ酢酸エチルとの還元カップリング反応を行い，一般的に合成が容易ではない含フッ素有機化合物を比較的安価な原料を用いて簡便に合成できることを見いだした。芳香族カルボニル化合物と炭酸ガスとの還元カップリング反応では，炭素-炭素結合を経た炭酸ガス固定反応を見いだした。さらにアズレンとトリフルオロ酢酸エチルとの還元カップリング反応においては，通常官能基導入が難しい七員環の6位で炭素-炭素結合を形成した化合物を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Mg-promoted reductive coupling of aromatic carbonyl compounds and ethyl trifluoroacetate brought about selective formation of fluorine-containing organic compounds. In general, the synthesis of fluorinated compounds is not easy, but it could be achieved by use of cheaper fluorine-containing reagents in these reactions. The reductive coupling reaction of aromatic carbonyl compounds and carbon dioxide gave the carboxylated compounds through the carbon-carbon bond formation. Mg-promoted reductive trifluoroacetylation of azulene led to the synthesis of 6-trifluoroacetylazulene in good yield.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：マグネシウム、選択的合成、機能物質

1. 研究開始当初の背景

金属マグネシウムは重金属とは大きく異なり，環境に優しい生体必須の典型金属であり，遷移金属とは異なる反応性を示し，希土類元素のように高価ではなく，アルカリ金属ほど反応性が激しくなく，一方で適度な反応性を有する有用な反応試薬である。また海水

を含めると実質的に無尽蔵の元素で，地球上で8番目に多い元素とされ，希土類金属や遷移金属の多くを現在輸入に頼っている我が国の元素戦略上においても，その利用は極めて重要である。有機化学反応における金属マグネシウムの利用は Grignard 反応に代表される Grignard 試薬を使った反応が大半を占

めるものと考えられ、それ以外の反応は比較的多くないため、先述のような優位性を持つ金属マグネシウムを高度に活用することは基礎反応、応用反応双方において価値がある。

2. 研究の目的

本研究では環境負荷が少なく希少金属でもなく、一方でナトリウムに次ぐ高い還元能力を有する金属マグネシウムを電子移動剤として用い、電子欠乏性炭素原子の還元反応を基礎反応として、極性変換を伴う新しいクロスカップリング反応の開発を行った。最近申請者らが中心になって開発した芳香族カルボニル基の還元を伴うカルボニル炭素への高含フッ素アシル基の選択的な導入反応の新しい展開、吸光特性や生理活性が期待されるアズレン類の還元反応の応用、さらには求電子反応剤共存下での還元反応を伴う炭酸ガス固定反応の開発を検討して、新しい機能物質合成、新しいプロセス開発を試みた。

3. 研究の方法

(1) トリフルオロ酢酸エステルを用いた金属マグネシウム還元による求電子炭素への高含フッ素アシル化法の開発

金属マグネシウムによる芳香族アルデヒド及び芳香族ケトンとトリフルオロ酢酸エチルとの還元カップリング反応を検討し、トリフルオロアセチル基の簡便な導入法の開発を試みた。さらに安息香酸エステルのトリフルオロアセチル化へと展開し、金属マグネシウムとトリフルオロ酢酸エチルを鍵物質として求電子性カルボニル炭素に直接トリフルオロアセチル基を導入することを検討した。さらにトリフルオロ酢酸エチルの電気化学的な還元反応による脂肪族カルボニル化合物とのクロスカップリング反応についても検討を行った。

(2) アシル化剤と炭酸ガス存在下での金属マグネシウム還元によるカルボキシル化と3成分結合形成反応の開発

本研究では炭素源として炭酸ガスを用い、その存在下で桂皮酸誘導体のアシル化を行うことにより、カルボキシル化反応を行うと共に、反応性の高いβ位にアシル基、反応性の低いα位にカルボキシル基を導入した3成分結合形成反応を開発することを検討し、炭酸ガスを炭酸エステルとして使用するのではなく、炭素-炭素結合を形成する真の固定化反応の開発を試みた。また金属マグネシウム還元を行うことにより芳香族エステルのカルボキシル化を行い、炭酸ガスの固定と有用物質への変換を検討した。

(3) 金属マグネシウム還元によるアズレンの七員環での選択的炭素-炭素結合形成反応

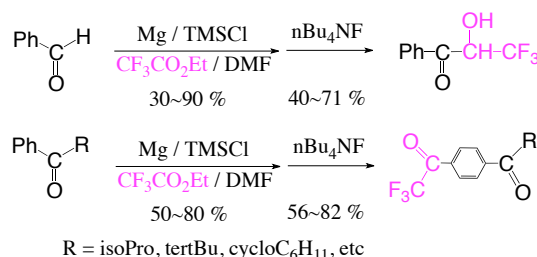
七員環にアシル基を導入し、反応処理前に求電子剤としてハロゲン化アルキルを反応させることで七員環と五員環の両方にワンポットで選択的に2つの官能基を導入する

手法の開発を試みた。またアズレン及びその誘導体を合成し、金属マグネシウム還元により、アズレンの七員環にトリフルオロ酢酸エステルなどの含フッ素有機化合物や脂肪族及び芳香族カルボニル化合物を反応させ、6位で位置選択的に炭素-炭素結合形成を行うことを検討した。

4. 研究成果

(1) トリフルオロ酢酸エステルを用いた金属マグネシウム還元による求電子炭素への高含フッ素アシル化法の開発

ベンズアルデヒドを基質として反応を行ったところ反応は円滑に進行し、対応するカルボニル炭素のトリフルオロアセチル化物のアセタールが収率よく得られた。得られたアセタールをフッ化テトラブチルアンモニウムで処理するとアセタール構造がケト基に変換すると同時に互変異性によりカルボニル基の位置が移動したアシロインが得られることを見いだした。アセタールは一般的に酸で加水分解できることが知られているが、トリフルオロアセチル基のアセタールは加水分解に強く抵抗し、強酸を用いた場合でも加水分解は容易には進行せず、ケトンへの変換にはフッ化テトラブチルアンモニウムが最も有効であることがわかった。無置換のベンズアルデヒドだけでなく、置換ベンズアルデヒドについても概ね良好な収率でカルボニル炭素へのトリフルオロアセチル化生成物が得られることを見いだした。



トリフルオロ酢酸エチルと各種芳香族ケトンとのクロスカップリング反応について検討を行った結果、トリフルオロ酢酸エチルとアルキルフェニルケトンとの反応では枝分かれアルキル基を有するケトンにおいて芳香環のパラ位にトリフルオロアセチル基のアセタールを選択的に導入できることを明らかにした。得られたアセタールはフッ化テトラブチルアンモニウムとの反応によりトリフルオロアセチル基に変換でき、メタ配向性化合物のパラ位に簡便にトリフルオロアセチル化を行える手法を開発することができた。この結果は既に報告したベンゾフェノンやアセトフェノンのトリフルオロアセチル化反応とは大きく異なり、対照的な結果である。さらに枝分かれ炭素原子の位置をカルボニル基のβ位とした場合でも主生成物は芳香環へのトリフルオロアセチル化物と

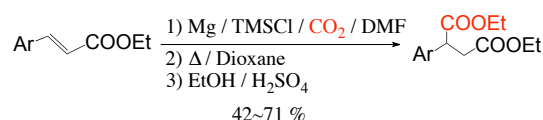
なり、立体的な嵩張りが反応に大きく影響することがわかった。

金属マグネシウムによる安息香酸エステルのトリフルオロアセチル化反応については無置換の安息香酸イソプロピルを基質とすることで、環のパラ位にトリフルオロアセチル基のアセタールを導入することができることも明らかにした。

トリフルオロ酢酸エチルの電気化学的な還元反応による脂肪族カルボニル化合物とのクロスカップリング反応については、トリフルオロ酢酸エチルの還元の後、カップリング反応が起こる前にフッ素アニオンの脱離が起き、そのトラップは著しく困難であり、カップリング生成物は得られないことがわかった。

(2) アシル化剤と炭酸ガス存在下での金属マグネシウム還元によるカルボキシル化と3成分結合形成反応の開発

マグネシウム金属還元による桂皮酸エチルと炭酸ガスの反応ではエステルのカルボニル基のβ位及びα位とβ位の両方にカルボキシル基が導入された化合物の混合物が得られた。これまでの桂皮酸エチルの還元的アシル化反応やシリル化反応ではβ位に選択的に官能基導入を行うことができたが、炭酸ガスを基質とした本反応の生成物は混合物となった。そこで反応後にα位のカルボキシル基を脱炭酸してエステル化することによりβ位のみカルボキシル基を導入したジエステル化合物が選択的に得られ、合成反応として利用できるプロセスとすることに成功した。



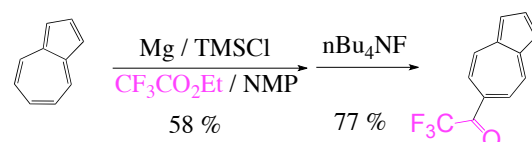
安息香酸エステルの還元的なカルボニル化反応については、炭酸ガス存在下で、安息香酸エチルを還元することにより、ほぼ選択的にカルボニル炭素に炭酸ガスが反応し、ベンゾイルギ酸が主生成物として得られることを見いだした。この反応では反応液中でベンゾイルギ酸は還元されることはなく、マンデル酸は得られないことが明らかとなり、通常では予想できない反応が起こっていることもわかった。

アシル化剤、炭酸ガス存在下での還元的3成分結合形成した化合物は、現在のところ得られておらず、さらに詳細な条件検討が必要である。

(3) 金属マグネシウム還元によるアズレンの七員環での選択的炭素-炭素結合形成反応

既に開発したアズレンの6位への置換基導入法をトリフルオロアセチル化反応に応用することを試みたところ、トリフルオロ酢酸エチルとアズレンとの還元クロスカップ

リング反応が進行し、6位にトリフルオロアセチル基のアセタールを有するアズレンを、アズレンを出発原料として簡便に合成できることを見いだした。得られたアセタールのケトンへの変換にはフッ化テトラブチルアンモニウムが同様に最も効果的であり、6-トリフルオロアセチルアズレンを効率よく合成することができた。この反応では、6位で位置選択的に炭素-炭素結合形成が起こることから、通常反応では達成できない反応性を伴うことがわかった。



七員環と五員環の両方にワンポットで選択的に2つの官能基を導入する試みについては、五員環に置換基を導入することは困難で、七員環にのみ置換基が導入された。また、アズレンと芳香族カルボニル化合物の反応では、芳香族カルボニル化合物が還元されやすいために、カップリング反応の効率が著しく低下し、一方で脂肪族カルボニル化合物との反応ではトリフルオロ酢酸エチルを除くとカップリング生成物はほとんど得られなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計22件)

- H. Maekawa, T. Nakamura, A. Yamaguchi, Anodic Cyanation of Arylsilanes without Elimination of Silyl Groups, 査読有, *Electrochemistry*, **2013**, 81(5), 394-398. DOI: 10.5796/electrochemistry.81.394
- H. Maekawa, J. Honda, R. Akaba, Regioselective Coupling Reaction of Azulene with α, β -Unsaturated Ketones by Mg-Promoted Reduction, 査読有, *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53(48), 6519-6522. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.09.080
- 前川博史, マグネシウム金属還元による芳香族ケトンへのトリフルオロアセチル基導入法, 査読無, *化学工業*, **2012**, 63(4), 59-65.
- H. Maekawa, T. Ozaki, D. Zulkeflee, T. Murakami, S. Kihara, I. Nishiguchi, Abnormal and Direct para-Trifluoroacetylation of Branched Alkyl Phenyl Ketones by Mg-promoted Reductive Aromatic Substitution, 査読有, *Synlett*, **2012**, 23(3), 401-404. DOI: 10.1055/s_0031_1290325
- 河原成元, Oraphin Chaikumpollert, 山本祥正, 加硫天然ゴムの架橋点の構造解析, ネットワークポリマー, 査読有, **2012**, 33(5),

259-266.

6. N. Kado, P. Suksawad, K. Akabori, Y. Yamamoto, S. Kawahara, Fabrication of a completely continuous nanomatrix channel and its proton conductivity, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 査読有, **2012**, 65(7-8), 26-29.
7. 五野上美緒、中村勉、山本祥正、大武義人、河原成元, 集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡を用いた EPDM パッキンの劣化解析, 成形加工, 査読有, **2012**, 24(6), 335-340.
8. 角紀行、Patjaree, Suksawad, 赤堀敬一、山本祥正、河原成元, 天然ゴムを原料とするプロトン伝導性高分子電解質の創製, 高分子論文集, 査読有, **2012**, 69(5), 228-234.
DOI : 10.1295/koron.69.228
9. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, Mechanical properties and cross-linking structure of cross-linked natural rubber, *Polymer Journal*, 査読有, **2012**, 44(8), 772-777.
DOI : 10.1038/pj.2012.112
10. K. Kosugi, R. Sutthangkul, O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, J. Sakdapipanich, Y. Isono, S. Kawahara, Preparation and characterization of natural rubber with soft nanomatrix structure, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, **2012**, 290(14), 1457-1462.
DOI : 10.1007/s00396-012-2703-1
11. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, P. T. Nghia, S. Kawahara, Preparation and characterization of protein-free natural rubber, *Polymers for Advanced Technologies*, 査読有, **2012**, 23(4), 825-828.
DOI : 10.1002/pat.1965
12. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, Protein-free natural rubber, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, **2012**, 290(4), 331-338.
DOI : 10.1007/s00396-011-2549-y
13. T. Miyazaki, H. Maekawa, T. Hisatomi, I. Nishiguchi, Highly Stereo- and Regio-Selective Intramolecular Cyclization with Diastereoselective Asymmetric Induction by Electroreduction of Optically Active *N*-Alkenyl-2-Acylpyrrolidines, 査読有, *Electrochemistry*, **2011**, 79(6), 447-449.
DOI: 10.5796/electrochemistry.79.447
14. H. Maekawa, T. Murakami, T. Miyazaki, I. Nishiguchi, Practical Synthesis of Diethyl Phenylsuccinate by Mg-promoted Carboxylation of Ethyl Cinnamate, 査読有, *Chemistry Letters*, **2011**, 40(4), 368-369.
DOI: 10.1246/cl.2011.368
15. T. Miyazaki, A. Harada, H. Maekawa, Y. Yamamoto, I. Nishiguchi, Novel Synthesis of 1,4-Dialkoxy-5,6,7,8-multi-substituted-2,3-dicyanonaphthalenes through Electron Transfer from Mg-Metal and Efficient Development of New Naphthalocyanines, 査読有, *Synlett*, **2011**, 22(6), 862-868.
DOI: 10.1055/s_0030_1259910
16. T. Miyazaki, H. Maekawa, K. Yonemura, Y. Yamamoto, Y. Yamanaka, I. Nishiguchi, Mg-promoted facile and selective intramolecular cyclization of aromatic δ -ketoesters, 査読有, *Tetrahedron*, **2011**, 67(8), 1598-1602.
DOI: 10.1016/j.tet.2010.12.030
17. S. Kawahara, O. Chaikumpollert, K. Akabori, Y. Yamamoto, Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix of non-rubber components, *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22(12), 2665-2667.
DOI:10.1002/pat.1803
18. O. Chaikumpollert, K. Sae-Heng, O. Wakisaka, A. Mase, Y. Yamamoto, S. Kawahara, Low temperature degradation and characterization of natural rubber, *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96(11), 1989-1995.
DOI:10.1016/j.polyimdegstab.2011.08.010
19. T. Saito, Y. Yamamoto, S. Kawahara, Y. Ohtake, Characterization of poly(1-methyl-1,4-butanediol-1,4-diyl/2,3,4-trihydro-5-methylfuran -2,5-diyl) prepared from natural rubber through 2D NMR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 122(5), 3423-3429.
DOI:10.1002/app.34446
20. P. Suksawad, K. Kosugi, Y. Yamamoto, K. Akabori, H. Kuroda, S. Kawahara, Polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 122(4), 2403-2414.
DOI:10.1002/app.34352
21. T. Nakamura, O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, Y. Ohtake, S. Kawahara, Degradation of EPDM seal used for water supplying system, *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96(7), 1236-1241.
DOI:10.1016/j.polyimdegstab.2011.04.007
22. P. Suksawad, Y. Yamamoto, S. Kawahara, Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with

polystyrene, *European Polymer Journal*, **2011**, 47(3), 330-337.

DOI:10.1016/j.eurpolymj.2010.11.018

〔学会発表〕(計36件)

1. 前川博史ら, 二酸化炭素雰囲気下での芳香族エステルマグネシウム金属還元反応, 日本化学会第93春季年会, 平成25年03月22日, 立命館大学
2. 前川博史ら, 求電子剤存在下でのビニルピリジン類のマグネシウム金属還元反応, 日本化学会第93春季年会, 平成25年03月22日, 立命館大学
3. 前川博史ら, 金属マグネシウム還元による芳香族共役イノンのシリル化反応, 日本化学会第93春季年会, 平成25年03月22日, 立命館大学
4. 前川博史ら, アズレンラジカルアニオンの反応性-計算化学に寄る検討-, 日本化学会第93春季年会, 平成25年03月23日, 立命館大学
5. 前川博史ら, 金属マグネシウム還元を用いた芳香族 α , β -不飽和イノンのシリル化反応, 平成24年12月01日, 長岡技術科学大学
6. 前川博史ら, マグネシウム還元法によるクマリンとトリフルオロ酢酸エチルのカップリング反応とその生成物の酸触媒反応, 第36回有機電子移動化学討論会, 平成24年06月22日, 東京農工大学
7. 前川博史ら, 金属マグネシウム還元を用いた芳香族イノンのシリル化反応, 第36回有機電子移動化学討論会, 平成24年06月21日, 東京農工大学
8. 前川博史ら, マグネシウム金属還元による安息香酸エステルとトリフルオロ酢酸エチルのクロスカップリング反応, 第63回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 平成24年05月19日, 東京理科大学
9. Yoshimasa Yamamotoら, Bromination of natural rubber and incorporation of phenyl group by Suzuki Miyaura Cross-coupling Reaction, 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium, 平成25年3月12日, 東京
10. Yoshimasa Yamamotoら, Bromination of natural rubber by anodic oxidation in water process, The 28th International Conference of Polymer Processing Society, 平成24年12月12日, Pattaya, Thailand
11. 山本祥正ら, 水反応系での陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化, 第24回日本ゴム協会エラストマー討論会, 平成24年11月30日, 東京
12. Yoshimasa Yamamotoら, Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene, 10th Fall Rubber Colloquium,

平成24年11月9日, Hannover, Germany

13. 山本祥正ら, 水プロセスにおける陽極酸化反応による天然ゴムの臭素化, 第61回高分子討論会, 平成24年9月21日, 名古屋
14. 山本祥正ら, カーボンブラック配合加硫天然ゴムのモルフォロジーと物性, 平成24年度繊維学会年次大会, 平成24年6月6日, 東京
15. 山本祥正ら, ナノマトリックスチャネル構造を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の調製, 第61回高分子学会年次大会, 平成24年5月31日, 横浜
16. 山本祥正ら, ナノマトリックスチャネル構造を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の調製, 日本ゴム協会2012年年次大会, 平成24年5月25日, 京都
17. 前川博史ら, マグネシウム金属還元による安息香酸エステル類とトリフルオロ酢酸エチルのクロスカップリング反応, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月25日, 慶応義塾大学
18. 前川博史ら, マグネシウム金属還元によるアズレン類の位置選択的トリフルオロアセチル化反応, 第62回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 平成23年11月26日, 新潟大学
19. 前川博史, Synthesis of 2-Trifluoromethylfuran Derivatives by Mg-Promoted Trifluoroacetylation of Benzalacetone, 10th International Symposium on Organic Reactions, 平成23年11月23日, 慶応義塾大学(招待講演)
20. 前川博史ら, Carboxylation of Ethyl Cinnamate by Electron Transfer from Magnesium and Synthesis of Diethyl Phenylsuccinate, The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 平成23年9月13日, 朱鷺メッセ
21. 前川博史ら, マグネシウム金属還元によるアズレンと α , β -不飽和ケトンのクロスカップリング反応, 第35回有機電子移動化学討論会, 平成23年6月24日, 九州大学
22. 前川博史ら, Mg金属還元トリフルオロアセチル化法を用いた2-トリフルオロメチルフラン類の合成, 第61回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 平成23年5月22日, 千葉大学
23. 山本祥正ら, Formation of a completely continuous nanomatrix channel and its proton conductivity, The 1st International GIGAKU Conference in Nagaoka, 平成24年2月3-5日, 長岡技術科学大学
24. 山本祥正ら, 水酸基含有天然ゴムの調製とキャラクタリゼーション, 11-2NMR研究会, 平成23年12月8-9日, 東京工業大学
25. 山本祥正ら, カーボンブラック配合加硫

天然ゴムのモルフォロジーと物性, 第 59 回レオロジー討論会, 平成 23 年 10 月 6-8 日, 桐生市市民文化会館

26. 山本祥正ら、Polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel prepared by sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene, Establishment of Carbon-Cycle-System with Natural Rubber Kick-off Symposium, 平成 23 年 8 月 2-5 日, Hanoi, Vietnam

27. 山本祥正ら、二酸化炭素をキャリアーとした陽極酸化反応による天然ゴムラテックスの臭素化, 第 60 回高分子学会年次大会, 平成 23 年 5 月 25-27 日, 大阪国際会議場

28. 山本祥正ら、ラウンドロビン試験によるカーボンブラック配合加硫天然ゴムの物性, 日本ゴム協会 2011 年年次大会, 平成 23 年 5 月 30-31 日, 東京理科大学

29. 前川博史ら、Mg 金属還元トリフルオロアセチル化法を用いた 2-トリフルオロメチルフラン類の合成, 日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 29 日, 神奈川大学

30. 前川博史ら、Mg 金属還元によるアズレンとトリフルオロ酢酸エチルの位置選択的クロスカップリング反応, 日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 29 日, 神奈川大学

31. 前川博史ら、桂皮酸エステルの Mg 金属還元によるコハク酸誘導体の選択的合成反応, 第 60 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 平成 22 年 12 月 5 日, 新潟薬科大学

32. 前川博史ら、マグネシウム金属還元による芳香族カルボニル化合物とトリフルオロ酢酸エチルのクロスカップリング反応, 第 34 回フッ素化学討論会, 平成 22 年 10 月 18 日, 札幌サンプラザ

33. 前川博史ら、REDUCTIVE CROSS-COUPLING REACTION OF COUMARIN AND ETHYL TRIFLUOROACETATE BY ELECTRON TRANSFER FROM MAGNESIUM, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 平成 22 年 9 月 28 日, Nice Acropolis Conference Center, France

34. 前川博史, 芳香族共役系の電子移動型還元による炭素-炭素結合形成反応, 2010 年電気化学秋季大会, 平成 22 年 9 月 2 日, 神奈川工科大学 (招待講演)

35. 前川博史ら、電子移動型還元法を用いたベンズアルデヒド類の炭素-トリフルオロアセチル化反応, 2010 年電気化学秋季大会, 平成 22 年 9 月 2 日, 神奈川工科大学

36. 前川博史ら、マグネシウム金属還元による芳香族ケトンのトリフルオロアセチル化反応, 第 34 回有機電子移動化学討論会, 平成 22 年 6 月 25 日, 大阪府立大学

[図書] (計 1 件)

Y. Yamamoto, S. Kawahara, Oakville, ON,

Canada, Advances in Materials Science, **2013**, 327-343

[産業財産権]

○取得状況 (計 4 件)

名称: 樹脂改質剤

発明者: 石川浩司, 河原成元, 山本祥正

権利者: テクノポリマー株式会社、長岡技術科学大学

種類: 特開

番号: 2011-225790

取得年月日: 平成 23 年 11 月 10 日

国内外の別: PCT

名称: ゴム変性芳香族ビニル系樹脂組成物

発明者: 石川浩司, 河原成元, 山本祥正

権利者: テクノポリマー株式会社、長岡技術科学大学

種類: 特開

番号: 2011-225791

取得年月日: 平成 23 年 11 月 10 日

国内外の別: PCT

名称: ゴム変性芳香族ビニル系樹脂組成物

発明者: 石川浩司, 河原成元, 山本祥正

権利者: テクノポリマー株式会社、長岡技術科学大学

種類: 特開

番号: 2011-225792

取得年月日: 平成 23 年 11 月 10 日

国内外の別: PCT

名称: 芳香族含フッ素非対称アシロイン化合物の製造方法

発明者: 前川博史, 工藤将士, 西口郁三

権利者: 長岡技術科学大学

種類: 特開

番号: 2012-51812

取得年月日: 平成 24 年 3 月 15 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://souran.nagaokaut.ac.jp/view?l=ja&u=164&a2=0000013&a3=0000037&sm=affiliation&sl=ja&sp=3>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 博史 (MAEKAWA HIROFUMI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 70283041

(2) 研究分担者

山本 祥正 (YAMAMOTO YOSHIMASA)

東京工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号: 90444190