

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288016

研究課題名(和文)位置選択的にフッ素置換した多環式芳香族化合物のための系統的合成法開発

研究課題名(英文)Development of Systematic Methods for Regioselective Syntheses of Fluorine-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

研究代表者

市川 淳士 (Ichikawa, Junji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70184611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：各種フルオロアルケン類に対して、金属錯体やLewis酸による穏やかな条件下で行える求電子的活性化法を見出し、これらの活性化法をFriedel-Crafts型環化に利用して、フッ素置換多環式芳香族炭化水素(F-PAH)の位置選択的合成法を3種開拓した。ここでは、フッ素置換基による σ -カチオン安定化効果を積極的に活用して、位置選択的な炭素-炭素結合の生成とフッ素置換基の導入を達成している。これら曲折型F-PAH合成法と直線型F-PAH合成法の両者を組合せて用いることにより、様々なピンポイントフッ素置換多環式芳香族炭化水素の系統的合成が実現できる。

研究成果の概要(英文)：Three types of synthetic methods for the regioselectively fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (F-PAHs) have been developed via Friedel-Crafts-type cyclizations by using electrophilic activation of fluoroalkenes with metal complexes or Lewis acids. When 1,1-difluoro-1-alkenes, 1,1,2-trifluoro-1-alkenes, 1,1-difluoroallenes, and 2-trifluoromethyl-1-alkenes were used as starting materials, the positions of C-C bond formation and fluorine introduction were perfectly controlled by σ -cation stabilizing effect of fluorine substituents. Both of these synthetic methods for angular F-PAHs and linear F-PAHs are used in combination to fulfill our objective, systematic syntheses of regioselectively-fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons.

研究分野：有機化学

キーワード：フッ素 芳香族化合物 縮合環 カチオン環化 アルケン アレン 求電子的活性化 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

多環式芳香族炭化水素 (PAH) は、ベンゼン環が 2 炭素以上を共有して長く連結した化合物群であり、その特徴的な共役構造から一般に特異な光学的・電気的特性を示す。これらはベンゼン環の連結形式により、らせん構造を持つヘリセン、環構造のサーキュレン、直線構造のアセン、ジグザグ構造のフェナセン等に分類される。ヘリセンは、特徴的ならせん構造から、特異な光学的特性や重なり合う電子間相互作用に大きな関心が持たれる。またアセン・フェナセン類は、広い

共役構造から優れた半導体特性を示すため、有機トランジスタや有機 EL の基盤材料として現在最も注目され、例えばペンタセン ([5]アセン) は既に実用化もされている (図 1)。しかし、種々の連結形式を有する 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ナノテクノロジーへの応用研究を阻んできた。

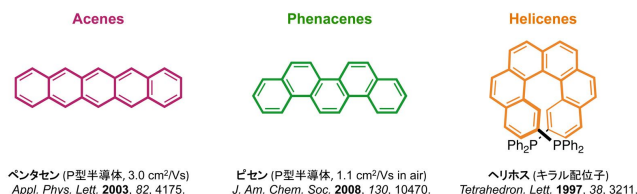


図 1. 多環式芳香族炭化水素 (PAH) の例

一方フッ素置換基は、強力な σ -受容性と共に見相反する π -供与性を兼ね備える。このため、有機化合物の適切な位置に導入することにより、電子受容性や分子内の大きな分極とそれに基づく分子間の密なパッキングを誘起し、元の化合物の電子・光学特性など諸物性を劇的に向上させることが知られる。従って、適切に設計したフッ素置換多環式芳香族炭化水素 (F-PAH) には、電荷移動度・耐酸化性・溶解度などの向上が見込まれ、塗布型の電子・光学デバイスとして母体より優れた材料性能を示すものが期待できる。ただし、フッ素置換した PAH の合成はさらに困難であり、一般的合成法もなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、特定の位置を選択的にフッ素置換 (ピンポイントフッ素置換) した多様な多環式芳香族炭化水素 (F-PAH) の一般的自在合成法の確立を目指した。これにより、新素材の開発へ一気に道を開くことができる。

3. 研究の方法

研究代表者らはまず、フルオロアルケン類の求電子的活性化を経る分子変換法を開発した。フルオロアルケン類は、フッ素置換によりその不飽和結合部位が求電子的になっている。このためアルケン部位は強い求核剤と反応するが、その反応性は必ずしも充分ではない。逆に、ベンゼン環のような弱い求核剤との反応では求電子的活性化 (求電子剤による活性化) が必要となり、アルケン部位が電子不足であるがゆえにその活性化は困難となる。

研究代表者らは既に、超強酸を化学量論量用いたジフルオロアルケンの求電子的活性化を連続環化に応用し、ヘリセン骨格の構築を達成していた。本研究ではさらに、1,1-ジフルオロ-1-アルケン、1,1,2-トリフルオロ-1-アルケン、1,1-ジフルオロアレン、2-トリフルオロメチル-1-アルケンなどの各種フルオロアルケン類に対して、触媒量の金属錯体や Lewis 酸による穏やかな条件下で行える求電子的活性化法を見出した。

次に、これらの活性化法をフルオロアルケン類の Friedel-Crafts 型カチオン環化に適用し、新たなベンゼン環を形成しながらベンゼン環同士を連結する手法により、様々なフッ素置換多環式芳香族炭化水素 (F-PAH) の高効率合成法を 3 種開拓した。ここでは、フッ素置換基の脱離能と共に、これまでほとんど顧みられなかったフッ素置換基による π -カチオン安定化効果を積極的に活用して (図 2)、選択的かつ効率的な炭素-炭素結合の生成を達成している。さらに、これらのベンゼン環連結法を展開・駆逐することで、多様なピンポイントフッ素置換 PAH を合成した。

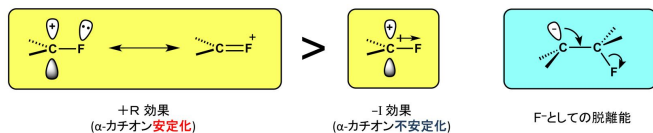


図2. フッ素置換基の性質

4. 研究成果

以下、本研究で開発したフルオロアルケンの求電子的活性化に基づく3種のベンゼン環連結法について順に述べる。

(1)ジ(トリ)フルオロアルケンのカチオン環化による曲折型フッ素置換 PAH 合成法

電子不足なフルオロアルケン部位を求電子的に活性化するには、電子受容能が高い遷移金属のカチオン性錯体を用いればよいと考えた。すなわち、配位によりフルオロアルケン上の電子密度を低下させることができ、結果的に求核置換反応を促進できることになる。基質として、アリール求核部位とフルオロアルケン部位をベンゼン環で架橋したジフルオロビニル置換あるいはトリフルオロビニル置換ビアリールを選び、上述の活性化で Friedel-Crafts 型カチオン環化が進行すれば、フッ素置換したフェナントレン骨格を構築できることになる。こうした基質は、ホルミル基のジフルオロメチレン化(A法)、あるいはジフルオロエチレン(またはテトラフルオロエタン)から得られるジ(トリ)フルオロビニル亜鉛を用いた根岸カップリング(B法)により容易に調製できた(図3)。

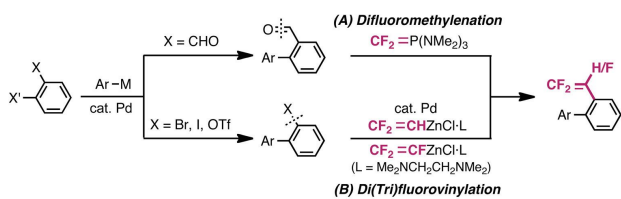


図3. ジ(トリ)フルオロビニル置換ビフェニルの調製法

得られた1,1-ジフルオロ-1-アルケンおよび1,1,2-トリフルオロ-1-アルケンに対し、触媒量の塩化パラジウム(II)と銀塩から調製したカチオン性パラジウム(II)種を作用させると、期待した分子内アリール基によるアルケン炭素上での置換反応が進行し、フッ素置換フェナセンの位置選択的な合成に成功した(図4)。ここでは、フッ素と親和性の高い三フッ化ホウ素-エーテル錯体を添加することで、活性なカチオン性パラジウムを再生し、本環化反応の触媒化も達成した。本反応は、フルオロアルケンの特性を活用しており、

フッ素置換基を有するフェナントレン骨格の触媒的構築法である。これにより、ジ(トリ)フルオロビニル基の導入位置を選ぶことで、各種ピンポイントフッ素置換 PAH を位置選択的に合成できる。

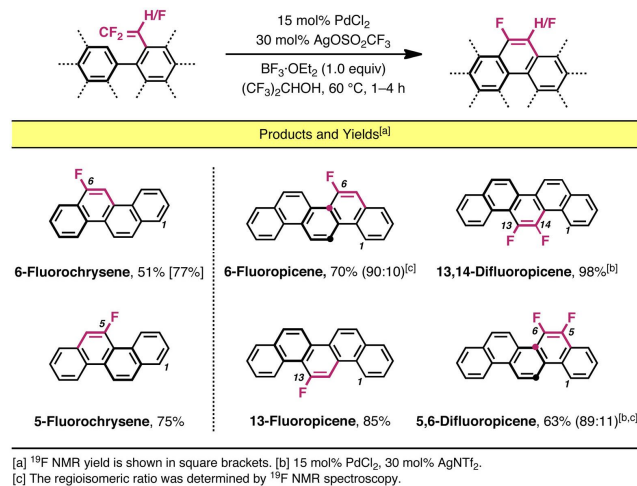


図4. ジ(トリ)フルオロアルケンの触媒的な求電子的活性化によるカチオン環化

(2)ジフルオロアルケンのドミノカチオン環化による曲折型フッ素置換 PAH 合成法

次に、フルオロアルケンの求電子的活性化法として、上述の手法とは異なる間接的なアプローチを考えた。すなわち、基質のフルオロアルケンにもうひとつのアルケン部位を導入して1,1-ジフルオロアレンとすれば、そのフッ素置換していない不飽和部位は穏やかな条件で求電子的に活性化できるはずであり、しかもフッ素置換基による α -カチオン安定化効果を活用できる。ただし、1,1-ジフルオロアレンの一般的合成法は確立されておらず、これまでに報告されている合成法ではフッ素の1位アレン炭素上へ導入できる置換基に制約があった。そこでまず、一置換および二置換のジフルオロアレンに対応できる簡便合成法を開発した。市販のヨウ化トリフルオロエチルから脱プロトンによるリチオ化を経て、一段階で得られるジフルオロアリルアセテートに金属亜鉛を添加したところ、生じたビニル金属中間体から β -脱離が進行して、目的の1,1-ジフルオロアレンが得られた(図5)。これにより、各種アルデヒドあるいはケトンを用いることで、対応する一置換および二置換の1,1-ジフルオロアレンを収率良く合成できる。図5には、後述する環拡大に必要な5員環部の導入法も併せて、アリール置換したアセトニトリルからの調製法を示した。

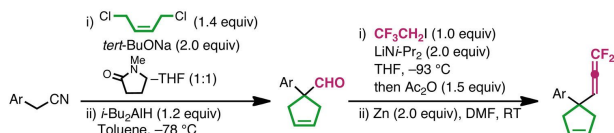
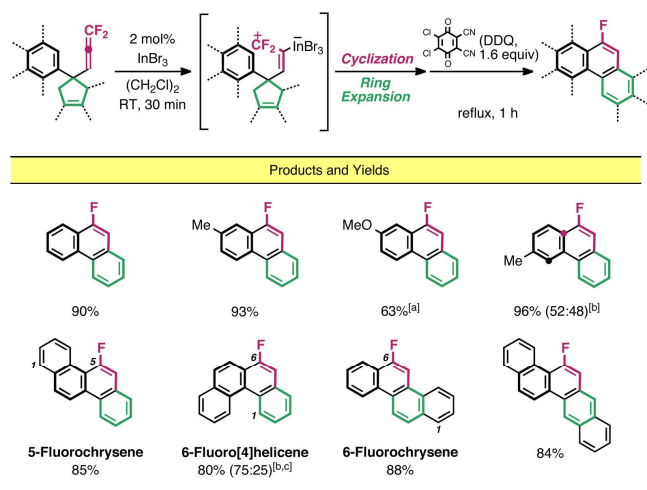


図5. ジフルオロアレンの調製法

本手法で調製した1, 1-ジフルオロアレンに対し、Lewis 酸を作用させてその求電子的活性化を試みた。その結果、1,1-ジフルオロアレンに触媒量の臭化インジウム()を作用させると、シクロペンテン部位の環拡大(1,2-転位)を伴って期待した環化反応が円滑に進行し(ドミノ反応)、ジヒドロフルオロナフタレンが収率良く得られることを見出した。ここでは、インジウム()が Friedel-Crafts 型環化を促進しており、フッ化物イオンの脱離によって生じたカチオン中間体から、置換基の1,2-転位および脱プロトンを経て生成物に至る。これを単離することなく、反応液に直接2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン(DDQ)を加えて脱水素することで(ワンポット反応)、ピンポイントフッ素置換 PAH の触媒的構築法を確立した(図6)。この手法は、ドミノ形式の連続反応により一度の操作で二つのベンゼン環(つまりナフタレン環)の構築を行える。このため、極めて効率の良いピンポイントフッ素置換 PAH 合成法である。



[a] 10 mol% InBr₃ [b] The regioisomeric ratio was determined by ¹⁹F NMR spectroscopy.
[c] 5-Fluorochrysene was obtained as a minor product.

図6. ジフルオロアレンの触媒的な求電子的活性化によるドミノカチオン環化

このドミノ型ピンポイントフッ素置換 PAH 合成法は、タンデム反応へと展開することもできた。入手容易な

p-および *m*-キシレンを用いて図5と同様に調製したビス(ジフルオロアレン)から、対応するピンポイントフッ素置換 PAH を一挙にそれぞれ良好な収率で得ることに成功した(図7)。

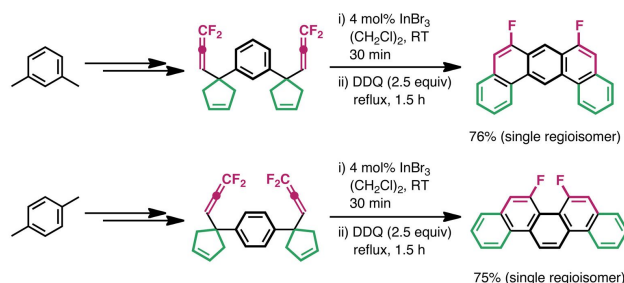


図7. ビス(ジフルオロアレン)のタンデムドミノカチオン環化

(3)トリフルオロメチルアルケンのドミノカチオン環化による直線型フッ素置換 PAH 合成法

最後に、上記2種とは異なる直線型 PAH(アセン)の合成法を検討した。これには、2-トリフルオロメチル-1-アルケンのアリル位フッ素置換と1,1-ジフルオロ-1-アルケンのビニル位フッ素置換を分子内反応として組み合わせ、ドミノ環化によりナフタレン骨格を構築すれば達成できると考えた。アルケン炭素上にトリフルオロメチル基を有する2-トリフルオロメチル-1-アルケンには、前述のフルオロアルケンと同様に電子不足で、求電子的活性化が難しい。これに対し研究代表者は、フッ素に親和性の高いアルミニウム化合物をLewis 酸として作用させることにより、その求電子的活性化と Friedel-Crafts 型カチオン環化を試みた。その結果、二つのアリール基を有するトリフルオロメチルアルケンに対し、二塩化エチルアルミニウムを作用させることにより、1,1-ジフルオロアルケンが収率良く得られることを見出した。この反応ではまず、アルミニウム()によりフッ化物イオンを引き抜き、フッ素置換基により安定化されたカルボカチオン中間体が発生する。これに対して分子内アリール基の攻撃による Friedel-Crafts 型反応が進行し、生じる1,1-ジフルオロアルケンの分子内フッ素置換を続けて行うことによって、直線型 PAH(アセン)の合成を達成した(図8(1))。これら二つの環化をドミノ型で行うと、フッ素置換アセンの合成も可能である。すなわち、トリフルオロメチルアルケンに対して、9,10-ジヒドロテトラセンの存在下に遮光して塩化ジメチルアルミニウムを作

用させることで、フッ素置換したテトラセンを得ることに成功した(図 8(2))。

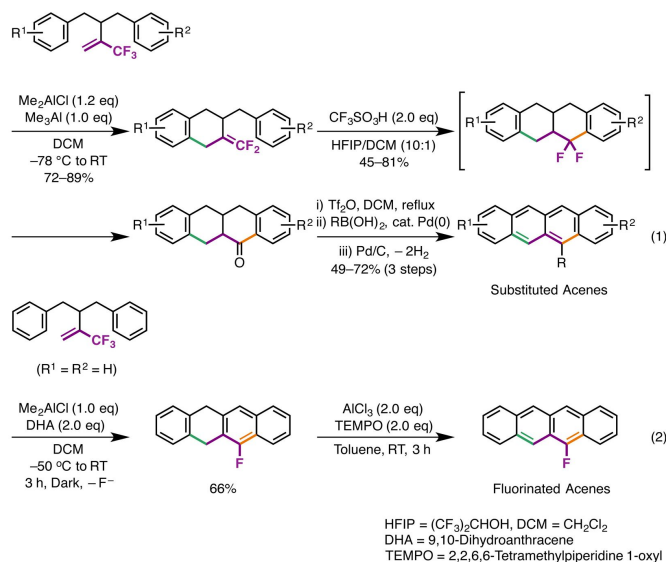


図 8. トリフルオロメチルアルケンの求電子的活性化によるドミノカチオン環化

このアセン(直線型 PAH)合成法は、ジ(トリ)フルオロアルケンおよびジフルオロアレンの環化によるフェナセンやヘリセン(曲折型 PAH)合成法と併せ、ピンポイントフッ素置換 PAH 合成法の両輪となる。これは、2 原子共有によるベンゼン環の連結様式が、基本的にこの 2 種だけだからである。従って、これら両者を組合せて用いることにより、本研究課題の最終目標であるフッ素置換多環式芳香族炭化水素(F-PAH)の系統的合成法となる。

以上のように研究代表者らは、従来困難とされるフルオロアルケン類の求電子的活性化をカチオン性パラジウムや Lewis 酸を用いて達成し、これにより効率的な炭素-炭素結合の生成を行い、ベンゼン環を構築しながらベンゼン環同士を曲折型あるいは直線型で連結する手法を 3 種開発することができた。これらの手法は、組合せて用いることにより様々なピンポイントフッ素置換多環式芳香族炭化水素(F-PAH)の合成に広く利用することができる。また、多環式芳香族炭化水素へのフッ素導入による影響も明らかにし、特に実用化に向けて鍵となる有機溶媒への難溶性の問題に対して、全く新しい解決法を示すことができた。これらの知見を活用して、ピンポイントフッ素置換 PAH による新しい電子材料の開発が強く期待される。

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 20 件)

- Aono, T.; Sasagawa, H.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. “Regioselective Synthesis of α,α -Difluorocyclopentanone Derivatives: Domino Nickel-Catalyzed Difluorocyclopropanation/Ring Expansion Sequence of Silyl Dienol Ethers”, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5736–5739. (査読あり)
- Suzuki, N.; Fujita, T.; Ichikawa, J. “Method for the Synthesis of Dibenzog[*g,p*]Chrysenes: Domino Friedel-Crafts-Type Cyclization of Difluoroethenes Bearing Two Biaryl Groups”, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4984–4987. (査読あり)
- Fujita, T.; Arita, T.; Ichitsuka, T.; Ichikawa, J. “Catalytic Defluorinative [3+2] Cycloaddition of Trifluoromethylalkenes with Alkynes via Reduction of Nickel(II) Fluoride Species”, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19460–19463. (査読あり)
- Fuchibe, K.; Morikawa, T.; Ueda, R.; Okauchi, T.; Ichikawa, J. “Pinpoint-Fluorinated Phenanthrene Synthesis Based on C–F Bond Activation of Difluoroalkenes”, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 106–115. (査読あり)
- Ichitsuka, T.; Fujita, T.; Ichikawa, J. “Nickel-Catalyzed Allylic C(sp³)–F Bond Activation of Trifluoromethyl Groups via β -Fluorine Elimination: Synthesis of Difluoro-1,4-dienes”, *ACS Catalysis.* **2015**, *5*, 5947–5950. (査読あり)
- Fujita, T.; Watabe, Y.; Ichitsuka, T.; Ichikawa, J. “Ni-Catalyzed Synthesis of Fluoroarenes via [2+2+2] Cycloaddition Involving α -Fluorine Elimination”, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13225–13228. (査読あり)
- Fuchibe, K.; Morikawa, T.; Shigeno, K.; Fujita, T.; Ichikawa, J. “Pinpoint-Fluorinated Phenacenes: New Synthesis and Solubility Enhancement Strategies”, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1126–1129. (査読あり)
- Fuchibe, K.; Bando, M.; Takayama, R.; Ichikawa, J. “Organocatalytic, Difluorocarbene-Based S-Difluoromethylation of Thiocarbonyl Compounds”, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *171*, 133–138. (査読あり)
- Kinoshita, H.; Kizu, R.; Inoue, G.; Fujimoto, M.; Saito, M.; Ichikawa, J.; Hosomi, A.; Miura, M. “Platinum-Catalyzed Allylation of Carbon Electrophiles with Alkenylsilanes” *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 713–716. (査読あり)
- Ichitsuka, T.; Takanohashi, T.; Fujita, T.; Ichikawa, J. “A Versatile Difluorovinylzinc–TMEDA Complex with Alkenyl, Alkynyl, Allyl, and Benzyl Halides”, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *170*, 29–37. (査読あり)
- Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Yokota, M.; Aihara, H.; Ichikawa, J. “Indium(III)-Catalyzed Cationic Cyclization of 1,1-Difluoroallenes: Regioselective Synthesis of 1-Fluoronaphthalenes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 942–949. (査読あり)
- Ichitsuka, T.; Fujita, T.; Arita, T.; Ichikawa, J. “Double C–F Bond Activation via β -Fluorine Elimination: Nickel-Mediated [3+2] Cycloaddition of 2-Trifluoromethyl-1-alkenes with Alkynes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7564–7568. (査読あり)
- Fujita, T.; Ikeda, M.; Hattori, M.; Sakoda, K.; Ichikawa, J. “Nucleophilic 5-*endo-trig* Cyclization of 3,3-Difluoroallylic Metal Enolates and Enamides: Facile Synthesis of

- Ring-Fluorinated Dihydroheteroles”, *Synthesis* **2014**, 46, 1493–1505. (査読あり)
- Fujita, T.; Sanada, S.; Chiba, Y.; Sugiyama, K.; Ichikawa, J. “Two-Step Synthesis of Difluoromethyl-Substituted 2,3-Dihydrobenzoheteroles”, *Org. Lett.* **2014**, 16, 1398–1401. (査読あり)
 - Jinzaki, T.; Arakawa, M.; Kinoshita, H.; Ichikawa, J.; Miura, K. “Nucleophilic Addition of α -(Dimethylsilyl)nitriles to Aldehydes and Ketones”, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3750–3753. (査読あり)
 - Ichikawa, J.; Tanabe, H.; Yoshida, S.; Kawai, T.; Shinjo, M.; Fujita, T. “A New Organic Two-Electron Oxidant: 9,10-Diaryl-9,10-dihydroanthracene-9,10-bis(ylum)”, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 2588–2591. (査読あり)
 - Fujita, T.; Suzuki, N.; Ichitsuka, T.; Ichikawa, J. “Facile Synthesis of Unsymmetrical 1,1-Diaryl-2,2-difluoroethenes via Stepwise Coupling of *J. Fluorine Chem.* **2013**, 155, 97–101. (査読あり)
 - Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Zhao, N.; Watanabe, S.; M.; Ichikawa, J. “Domino Synthesis of PAHs: 1,1-Difluoroallenes as Synthetic Platforms”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7825–7828. (査読あり)
 - Suzuki, T.; Tamaoki, H.; Katoono, R.; Fujiwara, K.; Ichikawa, J.; Fukushima, T. “Redox Switching of Conjugation Length Using 9,9,10,10-Tetraaryl-9,10-dihydrophenanthrene as an ON/OFF Unit: Preparation, X-ray structure, and redox properties of perfluorobiphenyl derivative and its S_NAr reactions to π -extended analogues”, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 703–705. (査読あり)
 - Fujita, T.; Sakoda, K.; Ikeda, M.; Hattori, M.; Ichikawa, J. “Nucleophilic 5-endo-trig Cyclization of Ketone Enolates: Synthesis of 5-Fluorinated 2-Alkylidene-2,3-dihydrofurans”, *Synlett* **2013**, 24, 57–60. (査読あり)

〔主な講演及び学会発表〕(計 102 件)

- Fuchibe, K.; Koseki, Y.; Aono, T.; Bando, M.; Takayama, R.; Ichikawa, J. “Control of Difluorocarbene Generation by Organocatalyst and Its Applications”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), 2015, 12, 19.
- Fujita, T.; Konno, N.; Watabe, Y.; Ichitsuka, T.; Nagaki, A.; Yoshida, J.; Ichikawa, J. “Flash Generation and Borylation of Trifluoromethylvinylolithium and Its Application to Cross-Coupling”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), 2015, 12, 16.
- Fuchibe, K.; Aono, T.; Hu, J.; Takayama, R.; Koseki, Y.; Bando, M.; Ichikawa, J. “Catalytic Introduction of Difluoromethyl and Difluoromethylene Groups with Difluorocarbene and Its Complexes”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), 2015, 12, 16.
- Fujita, T.; Ichitsuka, T.; Watabe, Y.; Arita, T.; Ichikawa, J. “Vinyllic and Allylic C–F Bond Activation via Nickel-Catalyzed Fluorine Elimination”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu (USA), 2015, 12, 15.
- 市川淳士, “フッ素置換基の特性を活用する炭素-フッ素結合の活性化”, 第 4 回フッ素化学研究講演会、静岡県清水市、2015 年 10 月 3 日。(招待講演)
- Ichikawa, J. “Catalyst-Controlled Generation of Difluorocarbene and Its Synthetic Application” 9th French

- Japanese Seminar on Fluorine Nice (France), 2015, 9, 1. (招待講演)
- Ichikawa, J. “Fluorinated Ring Constructions by Using Two Fluorines in a CF_3 Group”, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry & International Symposium on Fluorous Technologies’15, Como (Italy), 2015, 8, 24. (招待講演)
 - 市川淳士, “フッ素置換基の特性を活用する合成反応 フッ素は電子供与基なの? -”, 第 5 回フッ素化学若手の会、滋賀県大津市、2015 年 8 月 17 日。(招待講演)
 - Ichikawa, J. “Metal-Catalyzed C–F Bond Activation Avoiding Oxidative Addition”, 22nd Winter Fluorine Conference, Florida (USA), 2015, 1, 12. (招待講演)
 - Ichikawa, J. “Metal-Catalyzed C–F Bond Activation Avoiding Oxidative Addition—Vinyllic and Allylic C–F Bond Cleavage—”, 43rd GRK 1582 (Fluorine as a Key Element) Kollegseminar, Berlin (Germany), 2015, 4, 23. (招待講演)
 - Ichikawa, J. “Transition Metal-Catalyzed C–F Bond Activation via Fluorine Elimination.”, 5th China-Japan-Korea Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Shanghai (China), 2014, 10, 20. (招待講演)
 - Ichikawa, J. “Metal-Catalyzed C–F Bond Activation via β -Fluorine Elimination.”, 4th International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences, Bordeaux (France), 2014, 7, 6-10. (招待講演)
 - Ichikawa, J.; Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Zhao, N.; Yokota, M.; Oh, K.; Watanabe, S. “Difluoroallene Chemistry: Preparation and Application” ISOR-11, Taipei (Taiwan), 2013, 11, 19-22. (招待講演)
 - Ichikawa, J. “Construction of Fluorinated Heterocycles: Intramolecular Substitution of Vinyllic and Allylic Fluorines,” 245th ACS National Meeting, New Orleans (USA), 2013, 4, 8. (招待講演)

〔図書〕(計 3 件)

- Fujita, T.; Ichikawa, J. “Syntheses, Properties, and Applications of Fluorinated Isoquinolines”, *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*, Nenajdenko, V. Ed., Springer International, Cham, 2014, Volume 2, pp.181-210(29).
- Fuchibe, K.; Ichikawa, J. “1,1-Dihaloallenes (Update2014)”, *Science of Synthesis Knowledge Updates, Brøndsted Nielsen, M.; Krause, N.; Marek, I.; Schaumann, E.; Wirth, T. Eds., Georg Thieme, Stuttgart, 2014, Volume 2, pp. 217–231(24)*
- 市川淳士、淵辺耕平, “有機フッ素化合物の合成反応”、フッ素化学入門 2015 フッ素化合物の合成法、独立行政法人日本学術振興会・フッ素化学 155 委員会、三共出版、2015、pp.104-207(39)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/junji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 淳士 (ICHIKAWA Junji)
筑波大学数理解物質系 教授
研究者番号: 70184611