

## 研究期間全年度 研究業績

網井秀樹（群馬大学理学院、A01班 公募班員）

### 1. 発表論文等（査読付き論文、著書、総説等の発表状況）

- (1) Novel Axially Chiral Phosphine Ligand with a Fluoro Alcohol Moiety for Rh-Catalyzed Asymmetric Arylation of Aromatic Aldehydes  
Morikawa, S.; Michigami, K.; Amii, H.\* *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2520-2523.  
(10.1021/ol100697a)
- (2) Sodium Bromodifluoroacetate: A Difluorocarbene Source for the Synthesis of *gem*-Difluorocyclopropanes  
Oshiro, K.; Morimoto, Y.; Amii, H.\* *Synthesis* **2010**, 2080-2084.  
(10.1055/s-0029-1218754)
- (3) フッ素系アルコールを使う不斉反応  
網井秀樹\*, 月刊ファインケミカル, **2011**, *40* (1), 16-24.
- (4) 有機フッ素化合物の合成：フッ素化／C-F 結合の形成  
網井秀樹\*, 前理之, フッ素化学入門 2010 基礎と応用の最前線, 日本学術振興会フッ素化学第155委員会編, 三共出版, **2010**, 72-103.
- (5) Copper-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation via Group Transfer from Fluoral Derivatives  
Kondo, H.; Oishi, M.; Fujikawa, K.; Amii, H.\* *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1247-1252.  
(10.1002/adsc.201000825)
- (6) Perfluoroalkylation in Flow Microreactor: Generation of Perfluoroalkyllithiums in the Presence and Absence of Electrophiles  
Nagaki, A.; Tokuoka, S.; Yamada, S.; Tomida, Y.; Oshiro, K.; Amii, H.; Yoshida, J.\* *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7559-7563.  
(10.1039/C1OB06350B)
- (7) A New Method for Aromatic Difluoromethylation: Copper-Catalyzed Cross-Coupling and Decarboxylation Sequence from Aryl Iodides  
Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Kobayashi, A.; Amii, H.\* *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5560-5563.  
(10.1021/ol202289z)
- (8) Preparation, Structure, and Reactions of Trifluoroacetimidoyl Palladium(II) Complexes  
Amii, H.\*; Kageyama, K.; Kishikawa, Y.; Hosokawa, T.; Morioka, R.; Katagiri, T.; Uneyama, K.\* *Organometallics* **2012**, *31*, 1281-1286.  
(10.1021/om201021b)

(9) 炭素—フッ素結合の活性化

網井秀樹\*, In 不活性結合・不活性分子の活性化, 日本化学会編, CSJ カレントレビュー, 2011, 第5巻, 第8章, 117-124.

(10)触媒的芳香族トリフルオロメチル化反応: 最近の進展

網井秀樹\*, 有機合成化学協会誌, 2011, 69(7), 752-762.  
(10.5059/yukigoseikyokaishi.69.752)

(11) An Efficient Route to Difluoromethylated Pyridines

Fujikawa, K.; Kobayashi, A.; Amii, H.\* *Synthesis* 2012, 44, 3015-3018.  
(10.1055/s-0032-1316761)

(12) Effect of partial fluorination in the myristoyl groups on thermal and interfacial properties of dimyristoylphosphatidylcholine

Yoshino, M.; Takahashi, H.; Takagi, T.; Baba, T.; Morita, K.; Amii, H.; Kanamori, T.; Sonoyama, M.\* *Chem. Lett.* 2012, 41, 1495-1497.  
(10.1246/cl.2012.1495)

(13) 芳香族トリフルオロメチル化: 触媒反応の新設計

網井秀樹\*, *Organometallic News* 2012 (No.3), 76-81.

(14) Non-ideal mixing of dimyristoylphosphatidylcholine with its partially fluorinated analogue in hydrated bilayers

Takahashi, H.\*; Yoshino, M.; Takagi, T.; Amii, H.; Baba, T.; Kanamori, T.; Sonoyama, M.\* *Chem. Phys. Lett.* 2013, 559, 107-111.  
(10.1016/j.cplett.2012.12.067)

(15) Formation and structure of a fluorinated [2.2]paracyclophan-1-ene

Amii, H.\*; Hayashi, R.; Seo, M.; Katahira, Y.; Kobayashi, A.; Uneyama, K.\* *J. Fluorine Chem.* 2013, 152, 90-93.  
(10.1016/j.jfluchem.2013.04.001)

(16) Ethyl (hexyl) 2,2-difluoro(trimethylsilyl)ethyl acetate

Amii, H.\*; Katahira, Y.; Kobayashi, A. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 2013, RN01647.

(17) Physicochemical Studies of Bacteriorhodopsin Reconstituted in Partially Fluorinated Phosphatidylcholine Bilayers

Yoshino, M.; Kikukawa, T.; Takahashi, H.; Takagi, T.\*; Yokoyama, Y.; Amii, H.; Baba, T.; Kanamori, T.; Sonoyama, M.\* *J. Phys Chem. B.* 2013, 117, 5422-5429.  
(10.1021/jp311665z)

(18) Flow microreactor synthesis in organo-fluorine chemistry

Amii, H.\*; Nagaki, A.; Yoshida, J.\* *Beilstein J. Org. Chem.* 2013, 9, 2793-2802.

(10.3762/bjoc.9.314)

(19)急進展する有機フッ素化学

網井秀樹\*, 化学と工業, **2014**, 67(1), 045-045.

(20)進化し続ける芳香族トリフルオロメチル化法

網井秀樹\*, ファルマシア, **2014**, 50(1), 19-23.

## 2. 学会発表等（国内外の招待講演および国際会議での発表状況）

(1) Chiral Phosphine Ligands with Fluoro Alcohol Moieties for Rh-Catalyzed Asymmetric Arylation of Aldehydes

Amii, H. The 1st Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis-2010  
(WCCAS-2010), Beijing, China, 2010.5.18-21 (依頼講演).

(2) New Chiral Phosphine Ligands with Fluoro Alcohol Moieties for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Transformation

Amii, H. 第8回日中フッ素化学工業会議ファインケミカル部門, 東京,  
2010.6.9-10 (招待講演).

(3) Recent Progress in Catalytic Aromatic Fluoroalkylation.

Amii, H. 11th National Meeting on Fluorine Chemistry, Shanghai, China, 2010.10.13-16  
(招待講演).

(4) Recent Advances in Cu-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation

Amii, H.; Kondo, H.; Oishi, M. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacificchem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演).

(5) Recent Progress in Activating Unreactive Bonds of Organofluorine Compounds

Amii, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacificchem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (口頭発表).

(6) Efficient and High-Yield Synthesis of Difluorocyclopropanes

Oshiro, K.; Morimoto, Y.; Amii, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacificchem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (ポスター発表).

(7) A New Catalytic Reaction Sequence for Aromatic Difluoromethylation

Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Amii, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacificchem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (ポスター発表).

(8) 触媒的芳香族トリフルオロメチル化反応：最近の進展

網井秀樹 平成23年度触媒学会 ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー「ファインケミカルズの精密合成技術」, 東京, 2011.5.28 (招待講演).

(9) Aromatic Trifluoromethylation Catalytic in Copper

Amii, H. 14th ACC-Cambodia Satellite Meeting, Siem Reap (Cambodia), 2011.9.3 (依頼講演) .

(10) Recent Advances in Catalytic Aromatic Trifluoromethylation

Amii, H. 14th Asian Chemical Congress 2011 (Symposium: 5th Asian Network of Metal Chemistry), Bangkok (Thailand), 2011.9.7 (招待講演) .

(11) Copper-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation via Group Transfer from Fluoral Derivatives

Kondo, H.; Oishi, M.; Fujikawa, K.; Amii, H. International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011, Nara, 2011.12.5 (ポスター発表) .

(12) Cross-Coupling/Decarboxylation Sequence for the Synthesis of Difluoromethylated Aromatics

Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Kobayashi, A.; Amii, H. The 1st International Symposium on Element Innovation, Kiryu, 2011.12.9 (ポスター発表) .

(13) フッ素官能基導入クロスカップリング反応：最近の進展

網井秀樹 近畿化学協会有機金属部会 平成 23 年度第 4 回例会（2011年のトピックス）, 大阪, 2012.1.30 (招待講演) .

(14) Recent Advances in Cu-Catalyzed Aromatic Fluoroalkylation

Amii, H. 3rd International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences “Valencia Fluorine Days”, Valencia, Spain, 2012.5.20-24 (招待講演) .

(15) フッ素官能基導入クロスカップリング反応の新展開

網井秀樹, 平成 24 年前期有機合成化学講習会 有機合成化学の醍醐味 —戦略的アプローチの最前線—, 東京, 2012.6.20-21 (招待講演) .

(16) A New Strategy for the Synthesis of Difluoromethylated Aromatics

Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Kobayashi, A.; Amii, H. 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, 2012.7.22-27 (招待講演) .

(17) Difluorocyclopropene-Based Novel  $\pi$ -Conjugated Systems

Kasumi, M.; Oshiro, K.; Amii, H. 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, 2012.7.22-27 (ポスター発表) .

(18) A Versatile Route to Cyclic Fluoroketones, 20th International Symposium on Fluorine Chemistry

Kageshima, Y.; Oshiro, K.; Amii, H. 20th International Symposium on Fluorine Chemistry, Kyoto, Japan, 2012.7.22-27 (ポスター発表) .

(19) A Unique Approach to the Synthesis of Difluoromethylated Aromatics

Amii, H. 17th Malaysian Chemical Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012.10.15-17  
(口頭発表) .

(20) Aromatic Fluoroalkylation Using Silicon-Containing Reagents

Amii, H. 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Japan,  
2012.10.19-20 (依頼講演) .

(21) A New and Efficient Method for Generation of Trifluoromethylated Isobenzofuran

Nishina, Y.; Shinada, S.; Amii, H. The 12th International Kyoto Conference on New  
Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), Kyoto, Japan, 2012.11.12-16 (ポスター発  
表) .

(22) クロスカップリング反応による有機フッ素化合物の合成

網井秀樹, 北関東官学研究会 複合材料懇話会, 桐生, 2012.12.7 (招待講演) .

(23) Catalytic Aromatic Trifluoromethylation

Amii, H. 3rd International Symposium on Creation of Functional Materials "Life Science  
and Materials", Tsukuba, Japan, 2012.12.10-11 (招待講演) .

(24) Generation and Synthetic Applications of Trifluoromethylated Isobenzofuran

Nishina, Y.; Shinada, S.; Amii, H. ACS 21st Winter Fluorine Conference, St. Pete Beach,  
Florida, 2013.1.14-18 (口頭発表) .

(25) Catalytic Aromatic Trifluoromethylation and Related Reactions

Amii, H. University of Louisville, Louisville, KY, USA, 2013.1.18 (招待講演) .

(26) Generation and Synthetic Applications of Trifluoromethylated Isobenzofuran

Amii, H. 4th Japan-Korea-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Nagoya, Japan,  
2013.4.10-12. (依頼講演) .

(27) Catalytic Aromatic Trifluoromethylation and Related Reactions

Amii, H. 4th International Fluorine Workshop, Tokyo, Japan, 2013.4.13-14. (依頼講演) .

(28) 触媒的芳香族トリフルオロメチル化とその関連反応

網井秀樹, 近畿化学協会 合成部会・平成 25 年度第 1 回合成フォーラム, 尼崎,  
2013.5.10 (招待講演) .

(29) 有機化合物への含フッ素官能基導入法：最近の進展

網井秀樹, 平成 25 年度物質・デバイス領域共同研究拠点 物質機能化学研究領域部  
会 第 1 回 研究集会～フッ素が切り拓く新材料科学～, 東京, 2013.6.26(依頼講演) .

(30) Copper-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation *via*  $\beta$ -Carbon Elimination

Shimizu, N.; Kondo, H.; Oishi, M.; Fujikawa, K. Amii, H. 17th European Symposium on  
Fluorine Chemistry, Paris, France, 2013.7.23 (口頭発表) .

- (31) フッ素化合物合成におけるマイクロフロー・テクノロジー：最近の進展  
網井秀樹, 近畿化学協会フロー・マイクロ合成研究会・第27回公開講演会, 大阪, 2013.8.2 (招待講演) .
- (32) フッ素官能基導入クロスカップリング反応の新展開  
網井秀樹, 平成25年度 有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」, 大阪, 2013.9.2 (招待講演) .
- (33) Generation and Application of Trifluoromethyl Isobenzofuran  
Shinada, S.; Nishina, Y.; Amii, H. 3rd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, 2013.9.9 (ポスター発表) .
- (34) Catalytic Aromatic Trifluoromethylation and Related Reactions  
Amii, H. Universidad de Valencia, Valencia, Spain, 2013.9.18 (招待講演) .
- (35) Catalytic Aromatic Trifluoromethylation and Related Reactions  
Amii, H. Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Tarragona, Spain, 2013.9.20 (招待講演) .
- (36)  $\beta$ -Carbon Elimination for Catalytic Aromatic Trifluoromethylation  
Amii, H. 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto, Japan, 2013.9.23 (依頼講演) .
- (37) フッ素系アルコールを活用する不斉触媒反応の創出  
網井秀樹, フルオラス科学研究会第6回シンポジウム, 岡山, 2013.11.1 (招待講演) .
- (38) Synthetic Applications of Trifluoromethyl Isobenzofuran  
Nishina, Y.; Shinada, S.; Amii, H. 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), Nara, Japan, 2013.11.29 (ポスター発表) .
- (39) 脱炭酸反応によるジフルオロメチレン化合物の新合成戦略  
網井秀樹, 名古屋工業大学ナノライフものづくり研究会, 名古屋, 2014.3.26 (招待講演) .

### 3. 特許

- (1) ジフルオロメチル化ヘテロアリール化合物の製造方法  
国立大学法人群馬大学, セントラル硝子株式会社, 網井秀樹, 藤川憲一, 松浦誠  
特願 2011-28545, 2011.2.14 (特開 2012-167047, 2012.9.6).
- (2) ジフルオロメチレン化合物の製造方法  
国立大学法人群馬大学, セントラル硝子株式会社, 網井秀樹, 富澤恵理, 木村仁美,  
瀧花亮三  
特願 2013-206694, 2013.10.1.

- (3) (1, 1-ジフルオロアルキル) 芳香族化合物の製造法  
日産化学工業株式会社, 国立大学法人群馬大学, 中野 智, 網井秀樹  
特願 2014-034434, 2014.2.25.

#### 4. 学会・シンポジウム等の開催状況

- (1) 日本フッ素化学会 第1回研究講演会 2011 (群馬), 桐生市市民文化会館, 2011.10.31 (網井秀樹, 世話人) .
- (2) 4th International Fluorine Workshop, Tokyo (Japan), 東京工業大学, 2013.4.13-14 (三上幸一, 網井秀樹, 柴田哲男, 世話人) .
- (3) 平成25年度物質・デバイス領域共同研究拠点 物質機能化学研究領域部会 第1回研究集会～フッ素が切り拓く新材料科学～, 東京工業大学, 2013.6.26 (永島英夫, 小坂田耕一郎, 網井秀樹, 世話人) .
- (4) The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), Nara, 2013.11.29-12.1 (吉田潤一代表, Organizing Committee 24名のうちの1人) .

#### 5. 受賞等

- (1) 網井秀樹  
2011年度 長瀬研究振興賞 (公益財団法人 長瀬科学技術振興財団)、2011.4.21

#### 6. 新聞報道等

- (1) **Selected by the Editorial Board of Synfacts** (*Synfacts* **2010**, 1044.)  
A Novel Ligand for Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation Reaction. Morikawa, S.; Michigami, K.; Amii, H. *Org. Lett.* **2010**, 8, 1212.
- (2) **Highlighted in Organic Chemistry Portal** (ID: J66-Y2010-1710, <http://www.organic-chemistry.org/abstracts/lit2/939.shtml>)  
Sodium Bromodifluoroacetate: A Difluorocarbene Source for the Synthesis of *gem*-Difluorocyclopropanes. Oshiro, K.; Morimoto, Y.; Amii, H.\* *Synthesis* **2010**, 2080-2084.
- (3) **Selected by the Editorial Board of Synfacts** (*Synfacts* **2012**, 85.)  
A New Method for the Synthesis of Difluoromethylated Aromatics. Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Kobayashi, A.; Amii, H.\* *Org. Lett.* **2011**, 13, 5560-5563.
- (4) **Selected and Highlighted in “ACS Cross-Coupling Virtual Issue 2012”**  
A New Method for Aromatic Difluoromethylation: Copper-Catalyzed Cross-Coupling and Decarboxylation Sequence from Aryl Iodides  
Fujikawa, K.; Fujioka, Y.; Kobayashi, A.; Amii, H.\* *Org. Lett.* **2011**, 13, 5560-5563.

## 7. 国民との科学・技術対話

- (1) 群馬大学工学部オープンキャンパス（対象者：高校生、父兄、高校教員、1,884名、2011.7.30-31 および 2011.9.29、アンケート実施無、21世紀の反応装置としてマイクロフロー装置を紹介し、実演を行なった。）
- (2) 群馬大学工学部オープンキャンパスおよび同日開催の栃木高校SSH（対象者：高校生、父兄、高校教員、581名、2012.9.29、アンケート実施無、21世紀の反応装置としてマイクロフロー装置を紹介し、実演を行なった。）

## 8. 領域内の共同研究の準備・実施状況とその成果

- (1) 共同研究先：群馬大学、網井研究室（A01班、公募班員）  
派遣人員（派遣）：大城幸純（修士2年）  
派遣期間（派遣）：2010.7.5-2010.7.19  
共同研究内容：フローマイクロリアクターシステムを用いたペルフルオロアルキルリチウム種の発生と反応  
共同研究成果：学会発表、原著論文発表（*Org. Biomol. Chem.* **2011**），総説発表（*Beilstein J. Org. Chem.* **2013**）