

(中扉)

北海道大学触媒化学研究センター

教授 高橋 保

「 次世代物質変換プロセスの開拓 」

研究期間：平成10年12月1日～平成15年11月30日

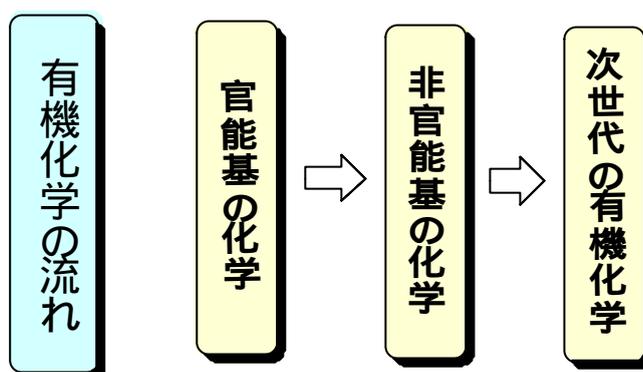
1. 研究実施の概要

1-1. 新しい概念の提案

新しい有機化学を展開しようとするのならばまず新しい概念を構築することが重要である。基本的な部分が新しくなければ従来の有機化学でできなかったことを達成することは難しい。本研究ではまず次世代の物質変換がどうあるべきかを考えた。

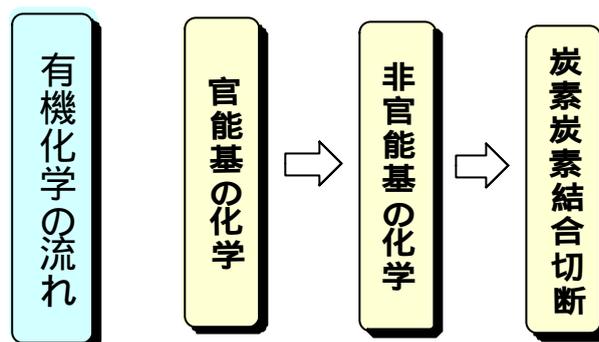


従来の有機化学の歴史に目を向けてみるとそこにはひとつの大きな流れがあることがわかる。まず有機化学の教科書を見ると、多くの場合、官能基別に有機物を分類し、その反応について論じている。それは官能基が同じであれば、同じような反応が進行し、官能基が異なれば反応も異なってくるからである。したがって従来の有機化学は官能基の反応性を利用して主に炭素-炭素結合生成反応を行いながら分子を構築してきたのである。



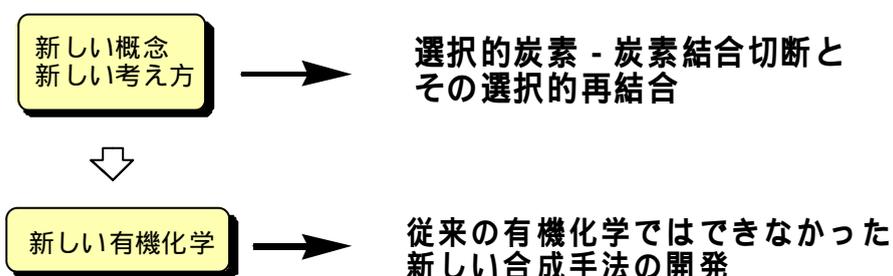
ところで官能基を持っている分子はその官能基の反応性を利用して反応させてきた。しかしながら官能基がない化合物、たとえばヘキサンなどはどのように反応させればよいであろうか。ここに官能基を持っていない化合物の化学が盛んに研究されることとなった。ここでは非官能基の化学と呼ぶこととしよう。官能基を持っていない化合物は炭素-水素結合を活性化して、そこに官能基を導入すれば従来の官能基の化学が利用できることとなる。このようにして官能基を持たない化合物を C-H 結合活性化をおこなって官能基を持つ化合物に変換して、炭素-炭素結合生成反応へ導けばよいこととなる。

では次世代の有機化学として何をすればよいのであろうか。



新しい分子骨格を構築する最も基本的で最も重要な方法一つは炭素-炭素結合生成反応であるが、現在の炭素-炭素結合生成反応では炭素-炭素結合生成を行うときに同時に数多くの条件を達成しなければならず、その開発は技術的に困難な状況に立たされている。しかも無理をして不必要な副生成物を発生させるような手法をつかおうと環境破壊に繋がってしまう。ひとつの炭素-炭素結合生成反応を行うときに同時に数多くの条件を達成しなければならないと考えるのは、潜在的に一度炭素-炭素結合が生成してしまうと、それを切断して組み替えることは不可能であるという意識が存在するからである。

次世代の物質変換の化学として、これまで同時に達成しなければならなかったいくつもの条件を分割することができれば、新しい開発は容易になる。すなわち、一旦生成した炭素-炭素結合を切断し、改めて選択的に炭素-炭素結合生成を行うことによって、これまでできなかった新しい物質変換を行うことができることになる。これが本研究で提案している新しい概念である。



1 - 2 . 研究のアプローチ

本研究では炭素-炭素結合を活性化し、分子骨格を変換するという新しい分野を開拓する体系的な研究を行うとともに、この新しい手法を用いて、新しい有機化学の分野を構築し、さらに新しい機能性材料への応用をめざした。

本研究において我々は前周期遷移金属、特にジルコニウムを用いて炭素-炭素結合活性化による選択的な骨格変換反応を見出し、さらに新しい基本的な素反応の開拓とその基本的な素反応の応用から工業的に有用な化合物を生み出そうとした。特にジルコナシクロペンタン、ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンなどのメタラサイクルはその

炭素-炭素結合切断反応が進行するため、これを利用した高選択的な反応の開発をおこ

なった。

1 - 3 . 研究成果

ジルコナサイクルの炭素 炭素結合切断を利用した新しい有機合成はかなりの進展が見られた。特に、3つの異なるアセチレンを用いたベンゼン誘導体の合成はジルコニウムからニッケルへのトランスメタル化を経ることによって一般性を持った合成法へ展開できたことは重要である。また、1995年に我々がこの異なるアセチレンを用いてベンゼンをワンポットで合成するテーマを提起してから、いくつものグループがそれぞれのテーマとして取り上げたことは、他の研究者に大きな影響を与えたといえる。

この中で2分子の異なるアセチレンと1分子のニトリルからすべての置換基が異なる全置換ピリジンをはじめて合成することに成功した。今現在の時点ではこれ以外の方法では合成できないという意味で重要な反応と考えている。

一方、ジルコナシクロペンタジエンのようなメタラサイクルを用いた炭素 - 炭素結合切断ではなく、新しいタイプの炭素 炭素結合切断反応の開発もおこなった。チタノセンを利用した反応であるが、5つの炭素からなるシクロペンタジエニル配位子の環を2箇所切断し、2つの炭素部分と3つの炭素部分に分け、2つの炭素部分を2分子のアセチレンユニットと反応させてベンゼン誘導体とし、3つの炭素部分を2分子のニトリルと反応させてピリジン誘導体に変換する反応である。

ペンタセンなど芳香環が直鎖につながった分子は特異な物性を持つことが期待されているが、有機溶媒への溶解性が非常に悪い。溶解性をあげるためにアルキル基などを導入しようとしても、一般的な合成法が開発されていなかった。そこで多置換ナフタセン、多置換ペンタセンなどをホモロゲーションによって合成する一般的な方法の開発をおこなった。さらに多環芳香族ジハロ化合物とメタラサイクルとの反応により多置換ナフタセン、ペンタセンを合成できる一般的な合成法の開発にも成功した。なお、効率はまだ良くないが、これらを利用した発光素子を作成することができた。

これらの研究結果は質量ともに満足しているが、特に研究期間の終盤になって、次につながる形で研究が展開できたので、それには非常に満足している。

2 . 研究構想

研究開始時に立案した目標は次のようなものであった。

主要な研究項目は、1) 炭素 炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓 (基礎)、2) 炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応との組合せによる新しいプロセスの開発 (応用)、3) 多置換アセン類の合成、

また北大で一緒に研究をおこなっていた3名の研究者が独立して研究室を持ったが、引き続き共同で研究を進めるほうがお互いにとって有利であることから、共同研究者として参加

した。

役割分担についてはCREST公募時に、別々の役割を持ったグループが単にくっつくようなチーム編成ではなく、研究代表者を中心に有機的に組織されたグループ構成が望ましいとの前提であったので、北大のグループとサブグループ間で研究者の交流を盛んにして北大を中心とした一体化した体制で運営をおこなってきた。

研究がスタートさせてから、はじめに力をいれた2番目のテーマが順調に進展した。2番目のテーマに関しては、5年間で次に示すような内容の研究をおこなう予定であった。

2)炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応との組合せによる新しいプロセスの開発(応用)

i) 新しい高効率な炭素 炭素結合生成反応を開発する。

ii) これまでの開発された既存のプロセスとの組み合わせによる新しい物質変換反応を開発する。

iii) 工業的に利用価値の高い化合物の合成法の確立を目指す。

このiii)と3番目のテーマはオーバーラップするところがあるが、重要であるので積極的に研究をおこなった。すなわち多置換アセン類の合成である。この3番目のテーマで考えていた5年間の計画は次のとおり、

3)多置換アセン類の合成、

i)有機溶媒に溶解性がよい多置換ナフタセン、多置換ペンタセンの合成をおこなう。

ii)より長いアセン類の合成

iii)アセン類の両サイドに種々の官能基を導入し、種々のアセン類の合成をおこなう。

i)に関しては計画が順調に進み、多置換ナフタセン、多置換ペンタセンの合成に成功した。これらは導入した置換基によりその溶解性はかなり変化することがわかった。より長いアセンの合成は化合物の安定性との戦いであり、これまでのところうまくいっていない。引き続き検討している。iii)の種々のアセンの合成はルーティンワークとして順調であった。

多置換アセン合成が成功したのでそこから新しいテーマとしてアセン類を用いた有機機能素子の作成を取り上げ、共同研究チームをひとつ加えてアセン類の物性試験をスタートさせた。最終的な主要研究項目は1)炭素 炭素結合切断と骨格変換の素反応の開拓(基礎)、2)炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応との組合せによる新しいプロセスの開発(応用)、3)多置換アセン類の合成、4)有機機能素子の作成、となった。

本研究のなかで、新しい炭素 炭素結合切断の素反応の開発が困難であった。しかしながら、3年目になってようやく全く新しい素反応の開発に成功し、目標とした4つの主要テーマに関してはいずれもある程度満足のいく結果となった。

3 . 研究成果

グループは別々の役割を分担するのではなく、北大と一体化して研究を進めてきたのでグループ別に成果を分けるのはできない。ここではグループ全体として成果を記載することとする。

3 - 1 . 新しい炭素 炭素結合切断の素反応の開発

3 - 1 - 1 . はじめに

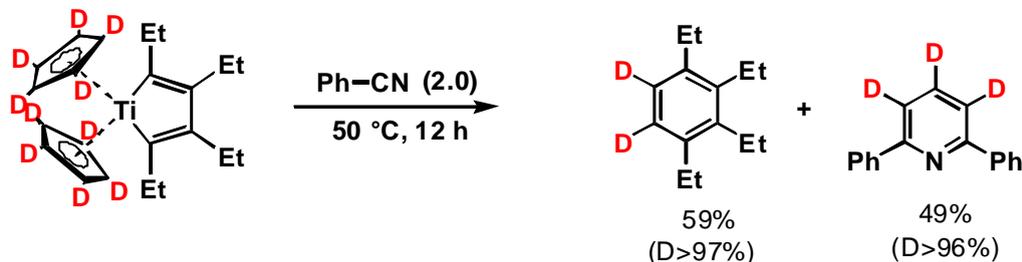
脱炭酸や小員環の開環反応など古くからいくつかの炭素 - 炭素結合切断反応は知られていた。しかしながら1980年代半ばごろより遷移金属を用いて意識的に選択的に炭素 - 炭素結合を切断しようとする試みがなされ、世界的にひとつの大きな波が起こっている。本研究の研究代表者らは1980年末から独立に先駆的に炭素 炭素結合切断反応の開発に取り組み、2,5-ジブロモヘキサンを1,4-ジブロモ-2,3-ジメチルブタンに変換する反応を開発し、1990年に報告している。炭素 炭素結合切断反応に位置選択性、立体選択性を導入した反応として重要であると考えている。このように5員環メタラサイクルを利用した選択的な炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応を組み合わせはその後活発に研究を進めており、このCRESTにおいて非常に多くの応用例を開発することに成功している。これについては後述するが、炭素 炭素結合切断を利用して5員環メタラサイクルであるジルコナシクルペンタン、ジルコナシクロペンテン、ジルコナシクロペンタジエンをかなり自由に操ることができるようになっている。

ここではこの5員環メタラサイクルの炭素 炭素結合切断とは異なる、全く新しい炭素 炭素結合切断反応の素反応の開発をおこなったのでそれについて報告する。従来、環状化合物は1ヶ所の炭素 炭素結合の切断による開環反応が知られていたが、2ヶ所を切断する反応は非常に少なかった。しかも2ヶ所で切断することにより、分子が2つの部分に分けられるが、多くの場合そのひとつは一酸化炭素のような小分子であることが多かった。ここでは環状化合物を2ヶ所で切断し、生成する2つのフラグメントをそれぞれ別々の反応試剤と反応させ、それぞれに有機合成を行い、有用な分子に変換する反応について報告する。

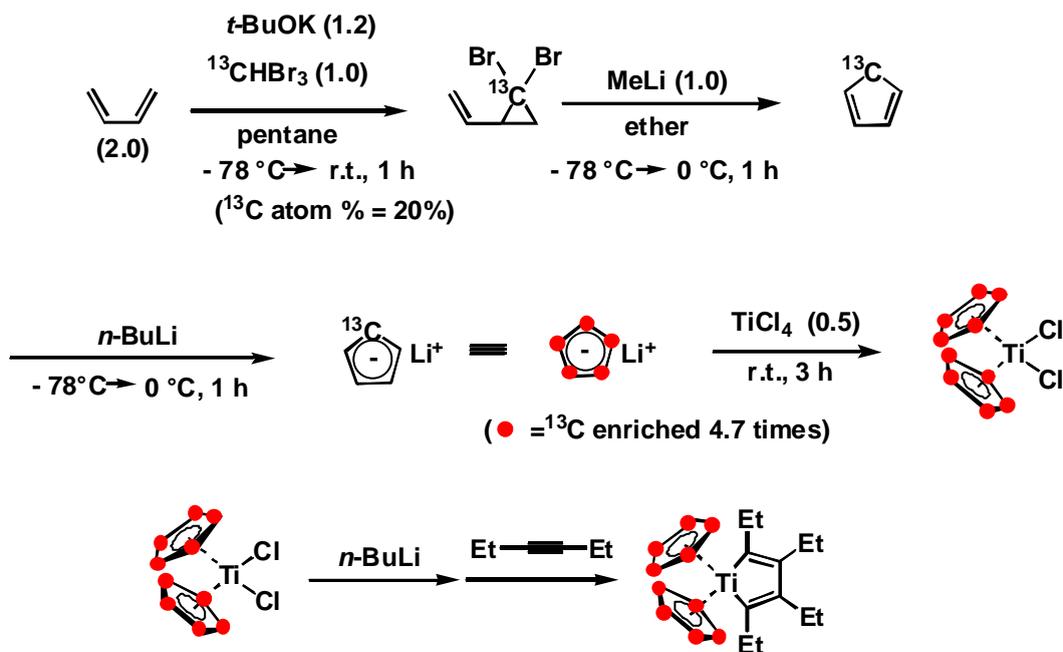
また、全く新しい素反応ではないが、いくつかの反応の組み合わせで、これまでにない反応の開発をすることができる。通常2分子の内部アセチレンから遷移金属を用いてベンゼン誘導体を合成する際、2つの内部アセチレンの置換基はベンゼン上で隣り合うのが普通である。今回、2つの隣り合うはずの置換基の間に1炭素を加え、アセチレンの3重結合が切断された形のベンゼン合成に成功している。これについても3-1-3.で述べる。

3 - 1 - 2 . シクロペンタジエニル基を2炭素、3炭素部分に分け、それぞれベンゼン、ピリジンに変換する反応

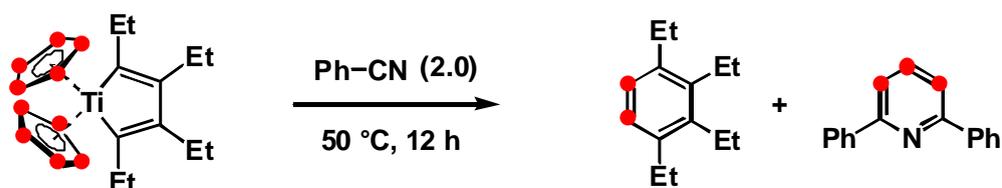
た。それは下式に示すように、1,2,3,4-テトラエチルベンゼンの置換基が結合していない2つの炭素が重水素化しており、またピリジンの置換基が結合していない3つの炭素に重水素が結合しているものである。このことはベンゼンの2つの炭素とピリジンの3つの炭素がシクロペンタジエニル環から来ていることを示すものである。



このことを確認するために ^{13}C でラベルしたシクロペンタジエニル環を合成することとなった。これまで ^{13}C でラベルしたシクロペンタジエニル環は合成されたことがなかったが、下記式に示すような方法で ^{13}C でラベルしたチタノセンジクロリドを合成し、そこから ^{13}C でラベルしたチタナシクロペンタジエンを合成した。



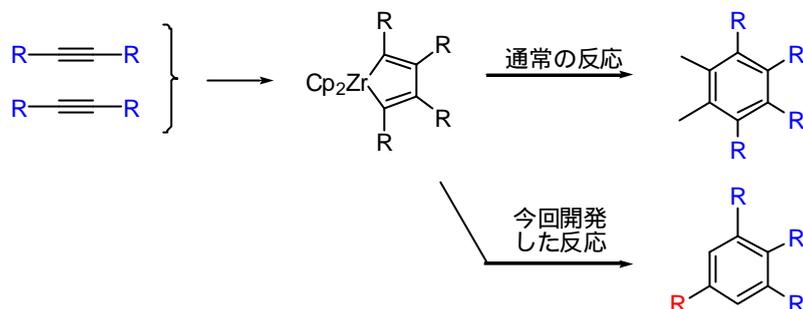
この ^{13}C でラベルしたチタナシクロペンタジエンを用いてニトリルとの反応をおこなうと確かにベンゼンの2つの炭素が ^{13}C でラベルした炭素となっており、またピリジンの3つの炭素が ^{13}C でラベルした炭素となっていることがわかった。このことから本反応はチタンに結合しているシクロペンタジエニル基の2ヶ所の炭素-炭素結合が切断され、2炭素部分がベンゼンに、3炭素部分がピリジンに変換されたことが証明された。このような2ヶ所の炭素-炭素結合の切断とそれぞれのフラグメントをワンポットのなかで別の物質へ変換する全く新しいタイプの切断反応を見出すことができた。この反応をどのようにしてこれから有機合成に利用していくかはこれからのテーマであるが、反応機構を詳細に検討しながらポイントとなる素反応を見出せばその応用が広がると考えている。



(● = ^{13}C enriched 4.7 times)

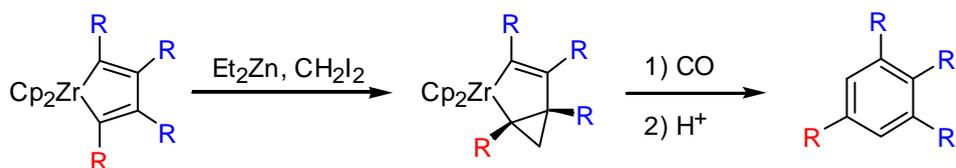
J. Am. Chem. Soc. **2003** 125 9568-9569.

3 - 1 - 3 . アルキンの炭素 - 炭素 3 重結合切断を含むベンゼン誘導体の合成



J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 388-389.

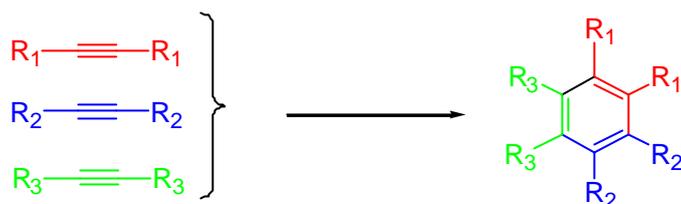
2 分子の内部アルキンから合成できるジルコナシクロペンタジエンは 4 つの置換基がそれぞれ隣り合う炭素上に結合している。したがってこのジルコナシクロペンタジエンからベンゼン誘導体を合成する場合、4 つの置換基はベンゼン上で隣り合うのが通常である。しかしながら、ジルコナシクロペンタジエンの 2 重結合にカルベノイドを反応させ、一酸化炭素挿入をおこなうと 1, 2, 3, 5 - に置換基を持つベンゼン誘導体が収率よく得られた。これはベンゼンを構成する内部アセチレンの炭素 - 炭素結合を切断し、間に 1 炭素挿入させたことになる。



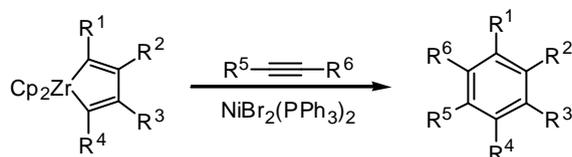
3 - 2 炭素 - 炭素結合切断と炭素 - 炭素結合生成反応の組み合わせによる新しい有機合成反応の開発

3 - 2 - 1 .炭素 - 炭素結合切断と炭素 - 炭素結合生成反応の組み合わせにより合成されるジルコナシクロペンタジエンを用いたベンゼン誘導体の合成

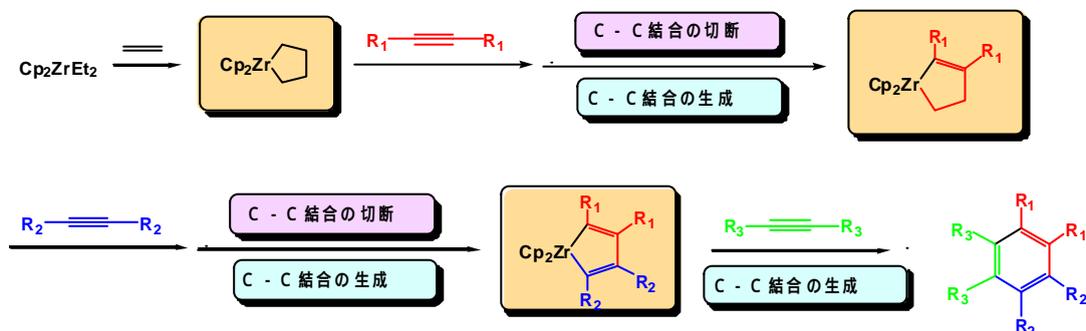
(1) 3 つの異なるアルキン類からのベンゼン誘導体の合成法の開発



1995年に我々が、3つの異なるアルキン類からワンポットで収率良くベンゼン誘導体を合成する反応を報告したのがこの分野の始まりである。そのときはジルコナシクロペンタジエンに塩化銅を加えて3番目のアセチレンとして電子求引基をもっている場合に反応が進行し、共役系であるフェニル基や電子供与基であるアルキル、アルコキシ基の場合にはこれまで反応が進行しなかった。そこでより一般性の高い反応を開発するため塩化銅の代わりにニッケル錯体を用いたところ様々な置換基を持つアルキン類で反応が進行することを見出した。



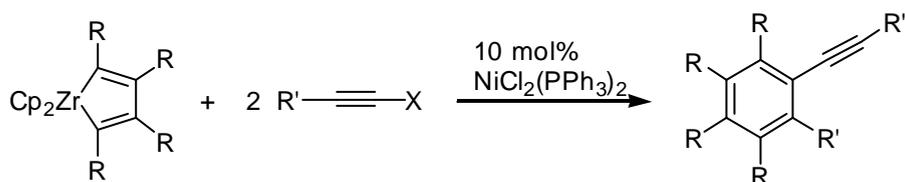
ジルコナシクロペンタジエンの合成には下記のように2回の炭素-炭素結合切断反応を含んでおり、全体として炭素-炭素結合生成反応との組み合わせにより選択的な新しい手法が開発できた。この反応を最初から切断と生成を明示して書くと下式のようなになる。



J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 11093-11100.

(2) 触媒反応の開発

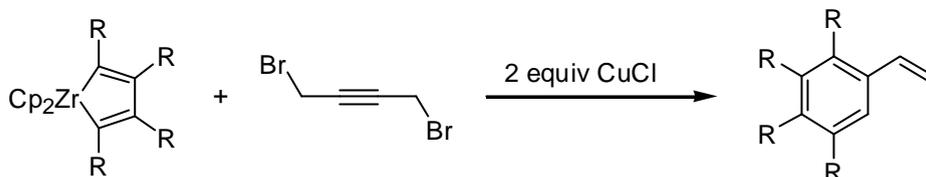
上記の反応ではニッケル錯体が量論量必要であり、このニッケルの量を触媒量に減らすことができる利用価値はさらに高まる。下式のようにニッケル触媒の存在下で、ジルコナシクロペンタジエンに対し2当量のハロゲン化アルキニルを反応させると、対応するアルキニルベンゼン誘導体が生成した。



Chem. Lett. **2000**, 1410-1411.

(3) プロパルギルハライドとのベンゼン誘導体の合成

ジルコナサイクルに対し、塩化銅(I)の存在下、ハロゲン化プロパルギルまたはハロゲン化アリルを反応させると、ビニル基を有する対応する環状化合物が生成することを見出した。

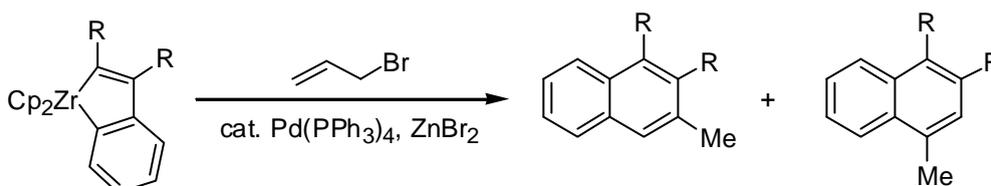


Tetrahedron **2002**, 58, 1107-1117.

CCCs **1999**, 64, 1119-1124.

(4) 亜鉛へのトランスメタル化とナフタレン合成

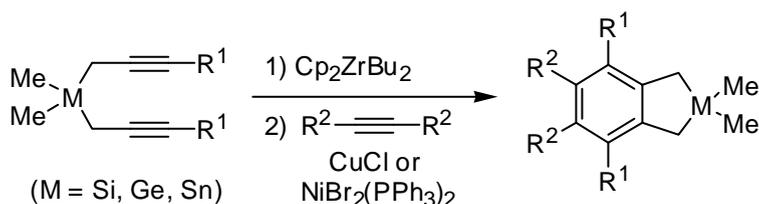
ジルコナインデン誘導体に対し、パラジウム触媒と臭化亜鉛の存在下に、臭化アリルを反応させると、対応するナフタレン誘導体が生成することを見出した。



Chem. Commun. **2001**, 1672-1673.

(5) ベンゾヘテロサイクルの合成

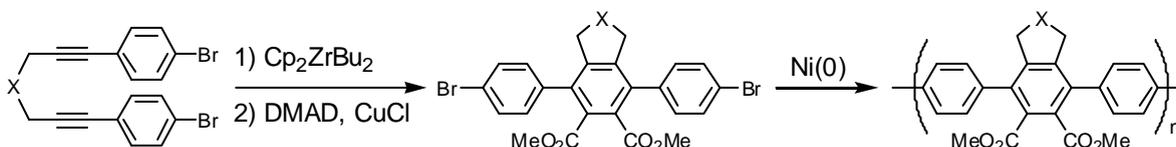
ビス(プロパルギル)シラン、ゲルマン、およびスタナンを出発物として、ジルコノセン錯体を用いたベンゼン環構築反応によって、複素環を含んだベンゼン誘導体を合成した。



Heterocycles **2001**, 54, 943-955.

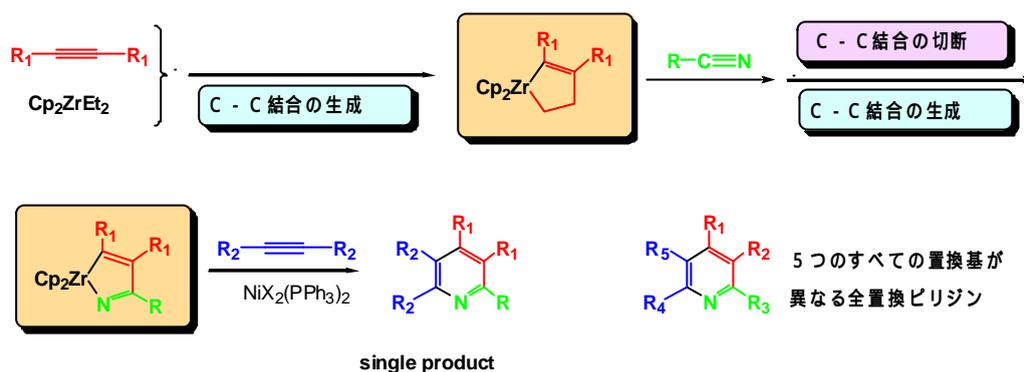
(6) ジプロモターフェニルの合成とポリフェニレンへの応用

4-ブロモフェニル基が置換したジインから、ジルコニウムを用いたベンゼン環構築反応により、対応するジプロモターフェニル誘導体を合成することができた。また、これを0価ニッケル錯体を用いて縮合して、ポリフェニレン誘導体を合成した。



3 - 2 - 2 .炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応の組み合わせにより合成されるジルコナシクロペンタジエンあるいはアザジルコナシクロペンタジエンを用いたピリジン誘導体などのヘテロサイクルの合成

(1) 2つの異なるアルキン類と1つのニトリルからワンポットで全置換基が異なる全置換ピリジン誘導体の合成



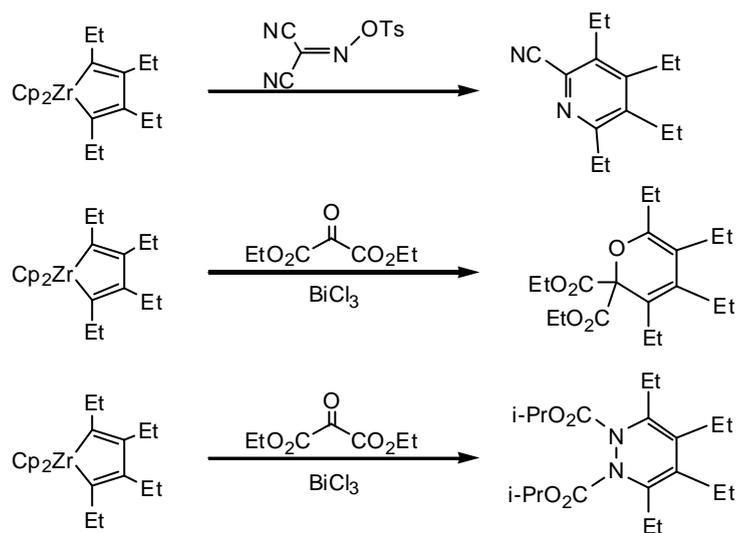
. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994-4995.

. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5059-5067.

ジルコノセン錯体に対し、アルキンとニトリルと反応させて、対応するアザジルコナサイクルを調製し、ニッケル錯体存在下に別のアルキンを加えることで、対応するピリジン誘導体を高選択的に合成した。この方法を応用することで、5つの異なる置換基を有するピリジン誘導体を高選択的に合成することに成功した。また、ニトリルの代わりに、イソシアン酸エステル、カルボジイミド類を用いれば、対応するピリドン、およびイミノピリジン誘導体を得ることができた。

(2) ジルコナシクロペンタジエンからのヘテロサイクルの合成

ジルコナシクロペンタジエンに対し、塩化ビスマス(III)存在下に、種々の炭素 - ヘテロ原子二重結合を持つ化合物を反応させることで、対応する複素環化合物が良好な収率で生成することを見出した。



J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 1144-1145.

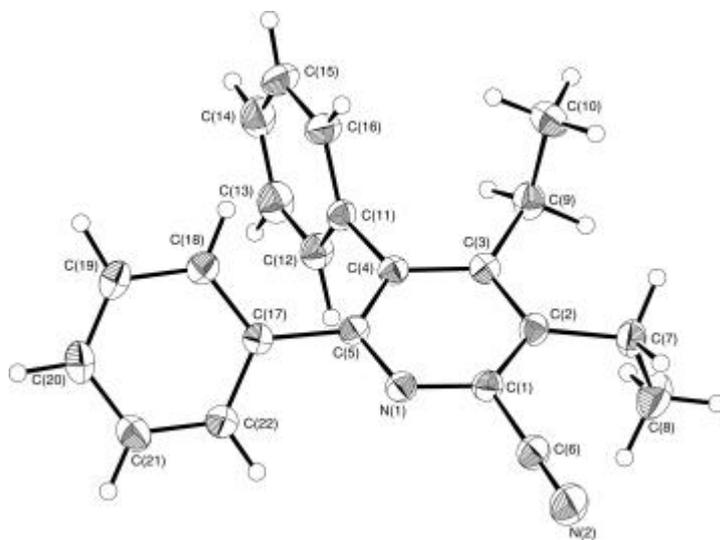


図 ジルコナシクロペンタジエンから合成したピリジン誘導体

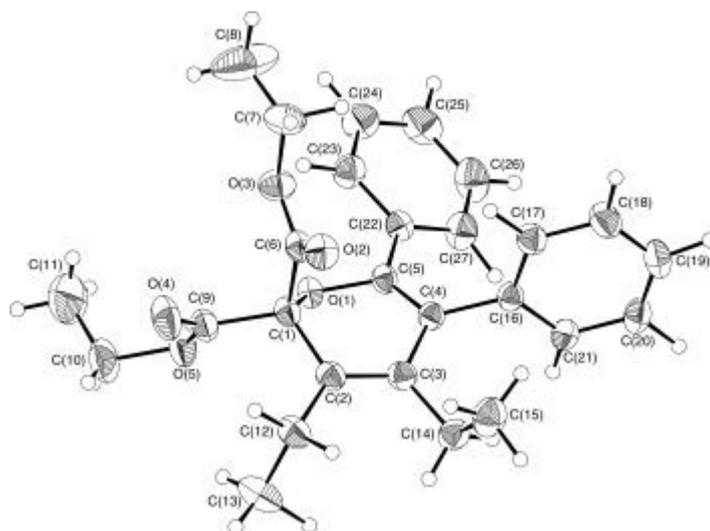


図 ジルコナシクロペンタジエンから合成した置換ピラン誘導体

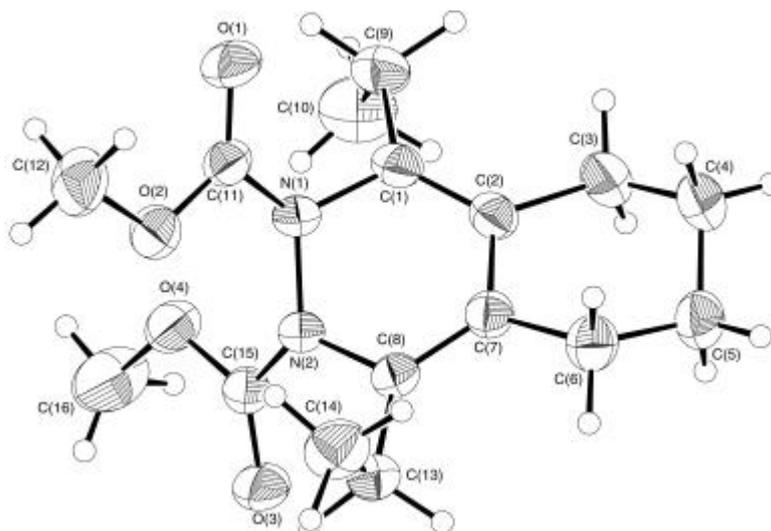


図 ジルコナシクロペンタジエンから合成した置換ピリダジン誘導体

3 - 2 - 3 .炭素 炭素結合切断と炭素 炭素結合生成反応の組み合わせにより合成されるジルコナシクロペンタジエンあるいはジルコナシクロペンテンを利用した反応

(1) アルキンのメタロエステル化反応

アルキンに、ジルコノセンジエチルおよびクロロギ酸エステルを順次反応させることで、アルキンのメタロエステル化反応が進行し、対応するジルコニルプロペン酸エステル誘導体が生成することを見出した。この錯体は、種々の求電子剤との反応により、対応する官能基化されたプロペン酸エステルへと誘導できた。



J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 3228-3229.

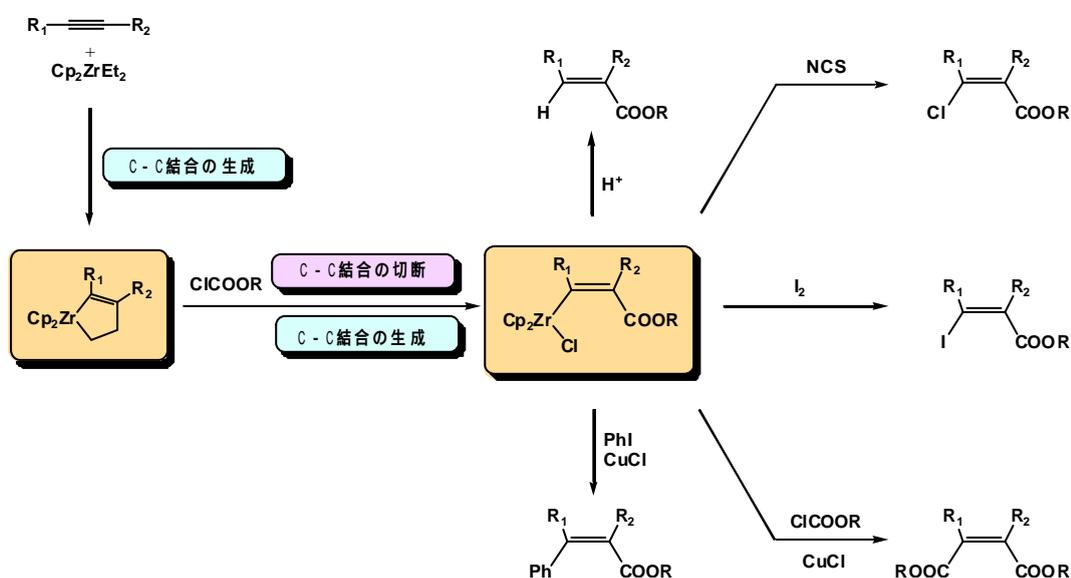


図 アルキンのメタロエステル化反応とハロエステル化、ジエステル化生成物への変換

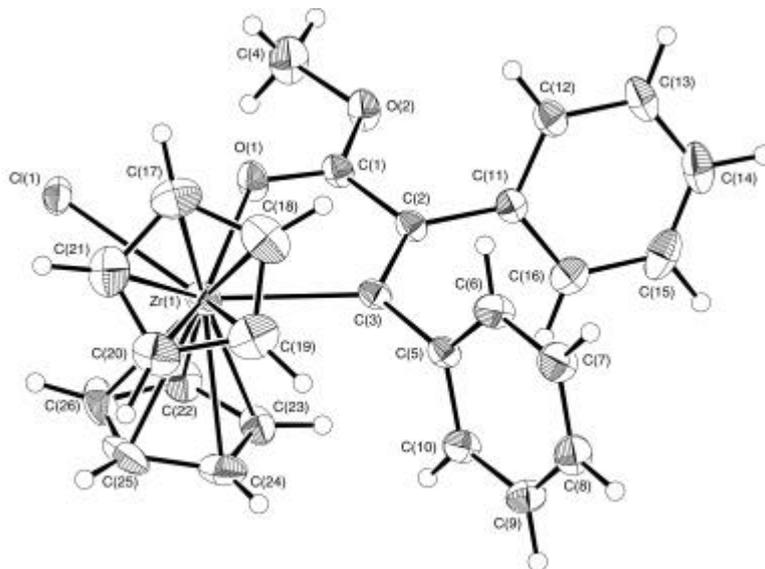
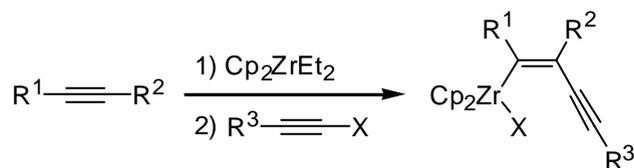


図 ジルコノセンを使ったメタロエステル化生成物の構造

(2) アルキンのアルキニルメタル化反応

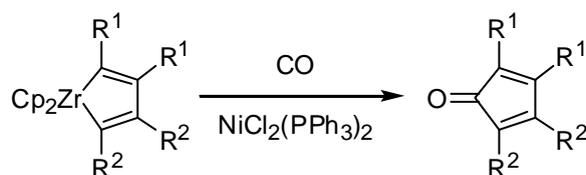
アルキンに対し、ジルコノセンジエチル、および1-ハロアルキンを順次反応させ、加水分解することで、対応する(Z)-エンインが高収率、および高い立体選択性で生成することを見出した。また、加水分解の代わりに、種々の求電子剤を加えることで、一連の官能基化されたエンインを得ることができた。



. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7451-7456.

(3) ジルコナシクロペンタジエンへのニッケルを用いたCOの挿入反応

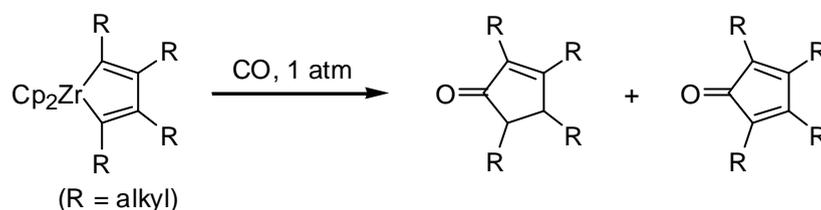
ニッケル錯体存在下、ジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素との反応が速やかに進行し、対応するシクロペンタジエノン誘導体を与えることを見出した。また同様に、ジルコナシクロペンタジエンとイソニトリルとの反応からは、対応するイミノシクロペンタジエンが得られた。



Organometallics **2001**, *20*, 4122-4125.

(4) ジルコナシクロペンタジエンへの直接的COの挿入反応

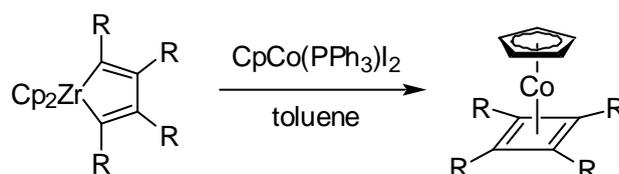
ジルコナシクロペンタジエンに一酸化炭素を反応させることで、対応するシクロペンテンおよびシクロペンタジエノンが生成することを見出した。この反応では、ジルコナサイクル上にアルキル基が置換していることが必要であることがわかった。



J. Organomet. Chem. **2003**, 682, 108-112.

(5) ジルコナシクロペンタジエンへのコバルトへのトランスメタル化反応

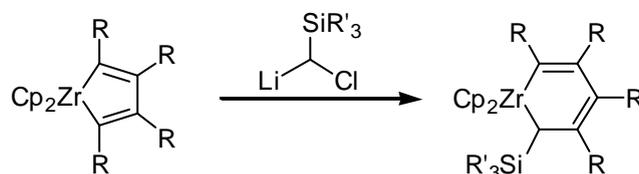
ジルコナシクロペンタジエンとコバルト錯体との反応により、トランスメタル化を経て、対応するシクロペンタジエン-コバルト錯体が生成することを見出した。また、その錯体のX線結晶構造解析を行った。



Chem. Lett. **2002**, 578-579.

(6) 5員環ジルコナシクロペンタジエンから6員環ジルコナシクロヘキサジエンへの変換

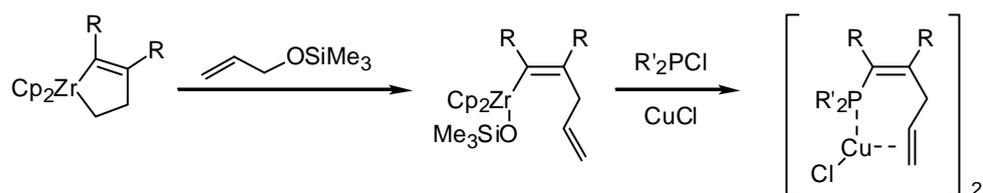
ジルコナシクロペンタジエンに対し、クロロ(シリル)メチルリチウムを反応させると、カルベノイドの挿入反応により、対応するジルコナシクロヘキサジエンが生成することを見出した。



Chem. Lett. **2000**, 218-219.

(7) 1,4-ペンタジエニルホスフィンの合成

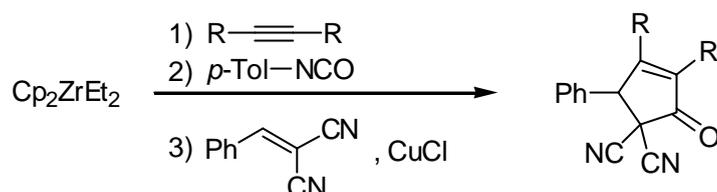
1,4-ペンタジエニルジルコセン錯体に、塩化銅(I)存在下にクロロホスフィンを反応させると、対応する1,4-ペンタジエニルホスフィン誘導体が、塩化銅に配位した錯体として得られた。これらのX線結晶構造解析を行い、その構造について考察した。



. *Organometallics* **2001**, 20, 2859-2863.

(8) 3置換オレフィンを用いたシクロペンテノン生成反応

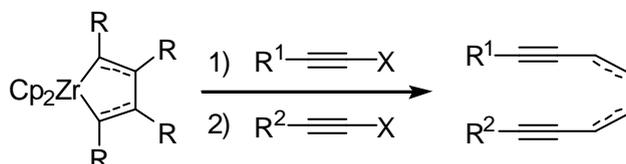
ジルコノセンジエチルに対し、アルキン、イソシアナ酸エステル、およびジシアノアルケン
を順次反応させることで、対応するシクロペンテノン誘導体が得られることを見出した。



Organometallics **2001**, 20, 595-597.

(9) ジエンジンの選択的合成

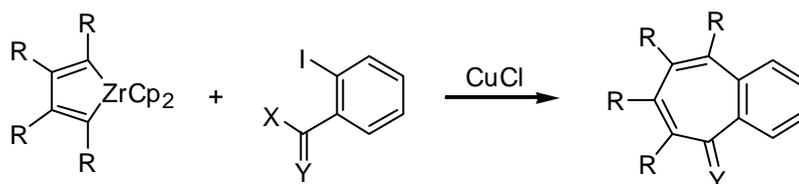
塩化銅(I)存在下、ジルコナサイクルに対し1-ハロアルキンを反応させることで、対応するジ
インを良好な収率で合成できることを見出した。また、異なるアルキンを順次加えることで、
高選択的に非対称ジインを合成することができた。



J. Org. Chem. **2000**, 65, 6951-6957.

(10) ベンゾシクロヘプテン、ベンゾシクロヘプテノンの合成

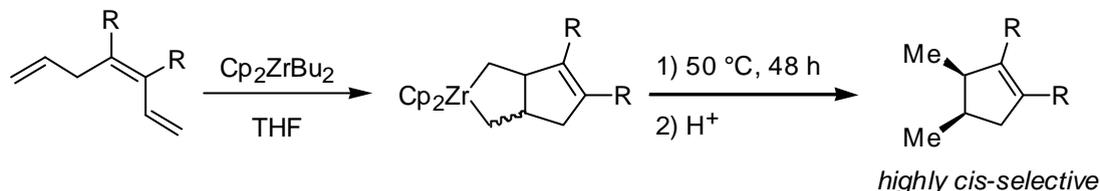
塩化銅(I)存在下で、ジルコナシクロペンタジエンと、2-ヨードベンジルクロリド、および2-
ヨード塩化ベンゾイルとの反応から、それぞれ対応するベンゾシクロヘプテン、およびベン
ゾシクロヘプテノン誘導体が得られることを見出した。



Org. Lett. **2000**, 2, 1197-1199.

(11) 選択的なシス体ジメチルシクロペンテンの合成

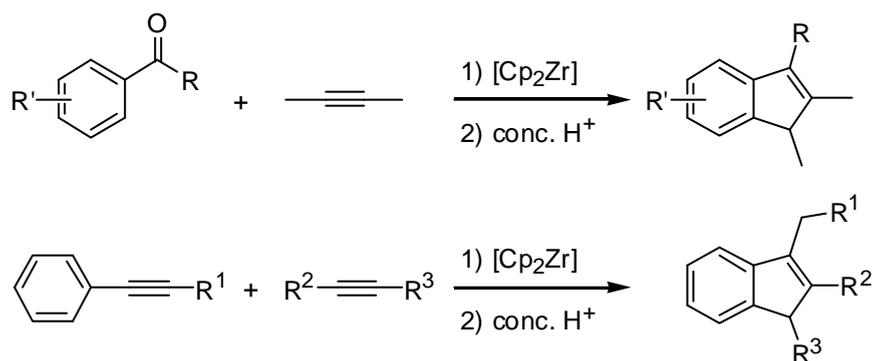
5員環のジルコナシクロペンタンは通常高選択的にトランス体が生成することが知られているが、1,3,6-ヘプタトリエン誘導体をジルコノセンジブチルと反応させ、室温で48時間反応させた後に加水分解すると、熱力学的には不安定なシス-ジメチルシクロペンテン誘導体が、高い選択性で得られることを見出した。また、その反応機構について考察した。



J. Organomet. Chem. **2002**, 663, 13-20.

(12) ジルコナシクロペンタジエン、オキサジルコナシクロペンテンを利用したインデン誘導体の合成

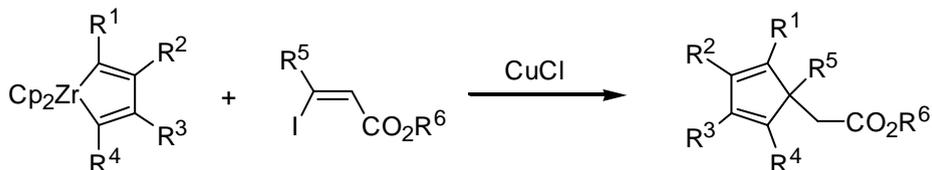
アリールケトンと内部アルキンとを、ジルコノセン錯体を用いてカップリングさせ、濃酸で処理することで、対応するインデン誘導体が高収率で得られることを見出した。また、同様の反応が、フェニルアルキンと内部アルキンとを用いても進行することを見出した。



J. Org. Chem. **2003**, 68, 1252-1257.

(13) シクロペンタジエン誘導体の合成

塩化銅(I)の存在下に、ジルコナシクロペンタジエンと3-ヨードプロペン酸誘導体を反応させると、対応するシクロペンタジエン誘導体が生成した。また、環状エノンを用いると、対応するスピロ化合物が得られた。

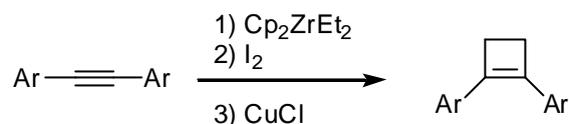


J. Org. Chem. **2000**, 65, 945-950.

(14) シクロブテン誘導体の合成

ジアリールアルキンに対し、ジルコノセンジエチル、ヨウ素、および塩化銅(I)を順次反応

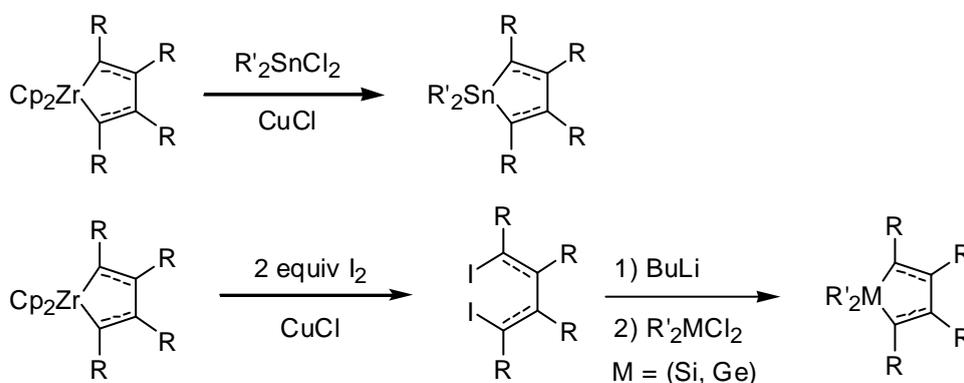
させることで、対応するジアリールシクロブテンを合成できた。また、この反応を応用して、シクロブテンオリゴマーを合成した。



J. Org. Chem. **1999**, *64*, 8706-8708.

(15) スタナサイクル、ゲルマサイクル、シラサイクル化合物の合成

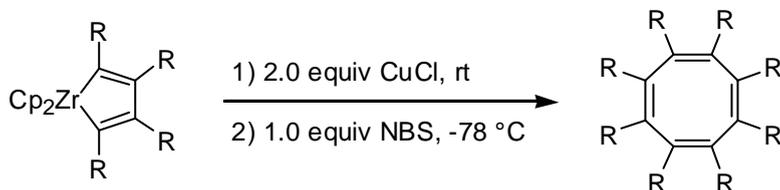
種々のジルコナサイクルと14族ジハロゲン化物から、対応する複素環化合物を合成した。スズハロゲン化物との反応では、塩化銅(I)を触媒として、ジルコナサイクルから直接対応するスタナサイクルが得られた。一方、対応するシラおよびゲルマサイクルは、いったんジヨード体を経由することで合成できた。



Heterocycles **2000**, *52*, 1171-1189.

(16) 4つのアルキン類からのシクロオクタテトラエンの合成

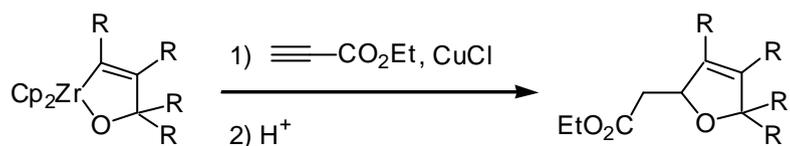
ジルコナシクロペンタジエンに対し、2当量の塩化銅(I)を室温で反応させ、続いて1当量のNBSを-78℃で反応させることで、対応するシクロオクタテトラエン誘導体が生成することを見出した。



Chem. Commun. **1999**, 1595-1596.

(17) 2,5-ジヒドロフラン誘導体の合成

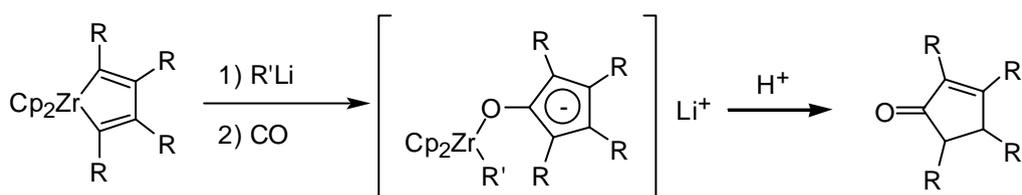
アルキンとケトンを用いて調製したオキサジルコナシクロペンテンに対し、塩化銅(I)の存在下にプロピオン酸エステルを反応させ、加水分解すると、対応する2,5-ジヒドロフラン誘導体が得られることを見出した。



Tetrahedron Lett. **1999**, *40*, 2375-2378.

(18) 2分子のアルキン類と1分子の一酸化炭素からシクロペンテノン合成

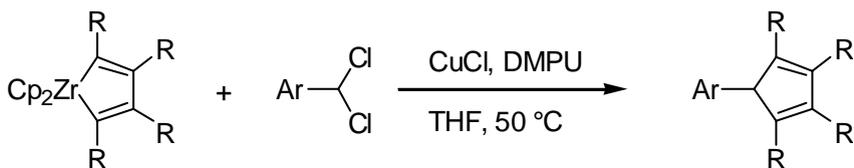
ジルコナシクロペンタジエンに対し、アルキルリチウムを加え、一酸化炭素を反応させると、ジルコセンとシクロペンタジエニルアニオンが酸素で架橋した錯体を与えることを見出した。これを加水分解すると、対応するシクロペンテノン生成した。



J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 1094-1095.

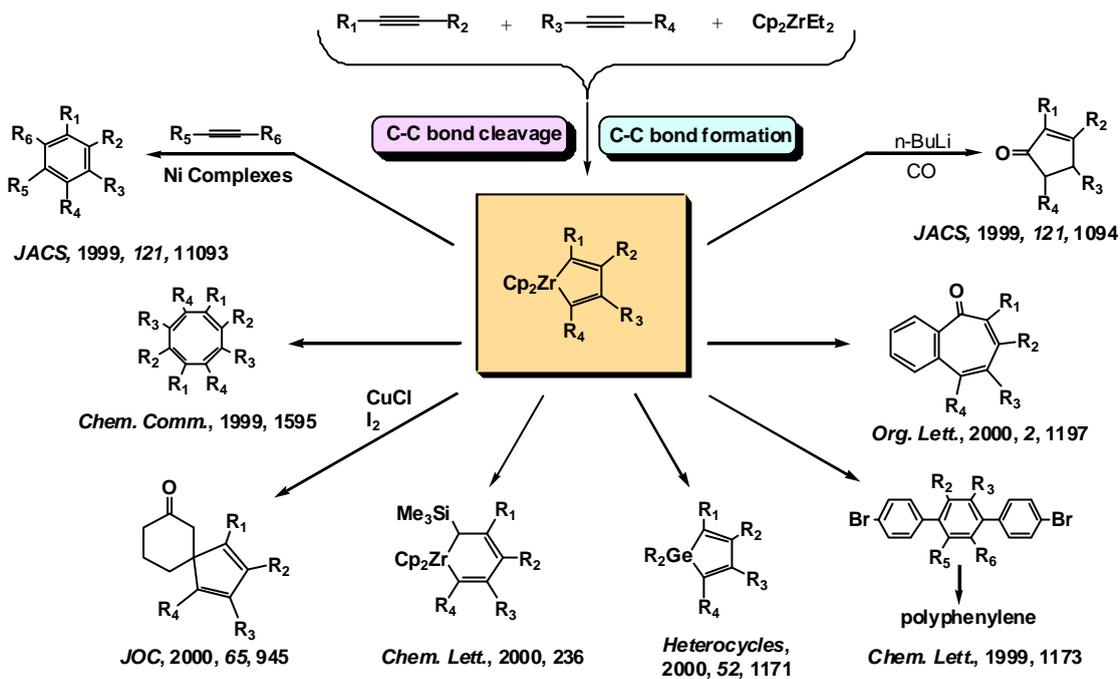
(19) 1,1-ジハロ化合物とジルコナシクロペンタジエンとの反応によるシクロペンタジエンの合成

塩化銅(I)とDMPUの存在下に、ジルコナシクロペンタジエンとジクロロメチルベンゼン誘導体を反応させると、対応するアリールシクロペンタジエンが生成することを見出した。また、1,1-ジブromoアルケンを用いると、フルベン誘導体を合成することができた。

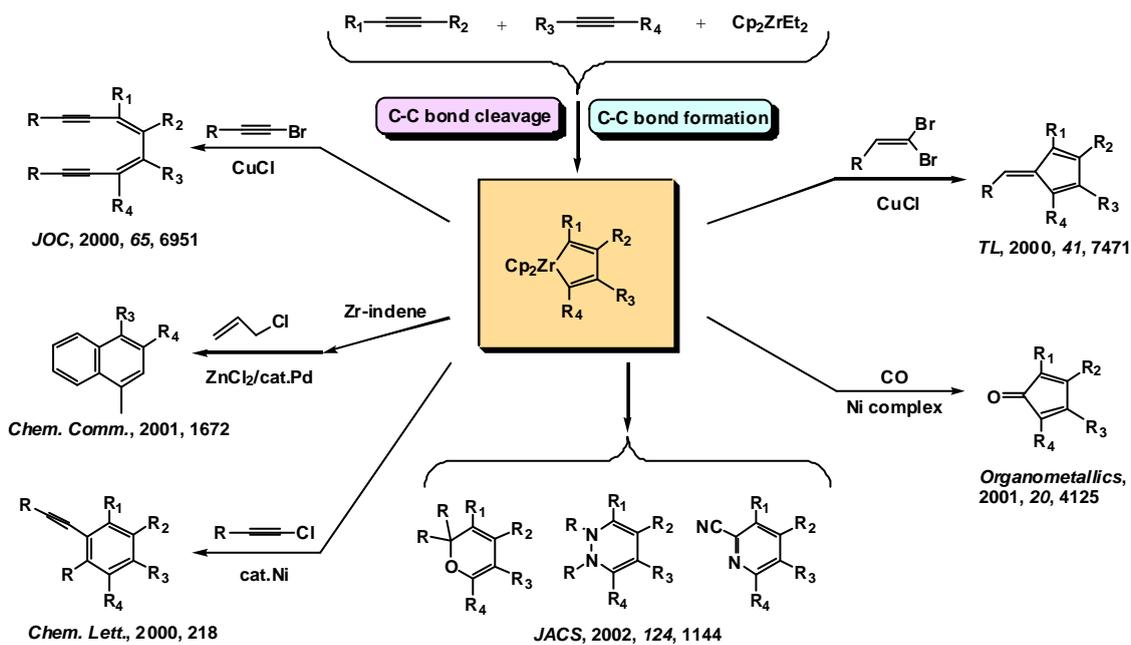


Tetrahedron Lett. **2000**, *41*, 7471-7474.

まとめの図1



まとめの図 2



3 - 3 . 遷移金属を用いたその他の反応の開発

3 - 3 - 1 . 遷移金属を用いた素反応の反応

(1) ジルコノセン-エチレン架橋錯体の合成

ジルコノセンジエチルとジハロゲン化ジルコノセンとの反応から、エチレンが2つのジルコノセン部位に架橋した錯体が生成することを見出した。この錯体の結晶構造解析、および嗅覚剤との反応について考察した。

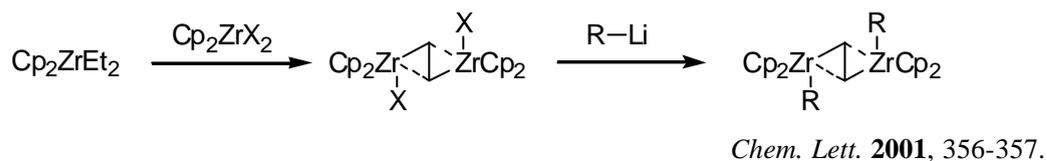
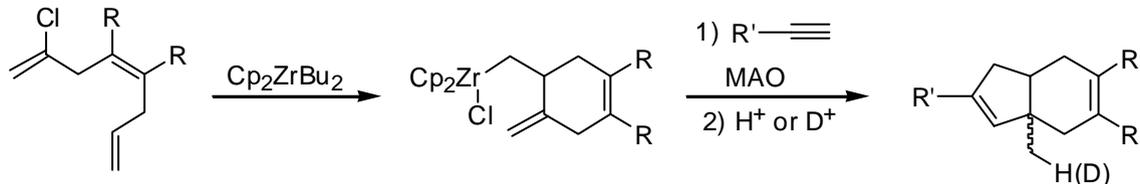


図 エチレン架橋したジルコノセン錯体

(2) MAOを用いたアルキン類の挿入反応

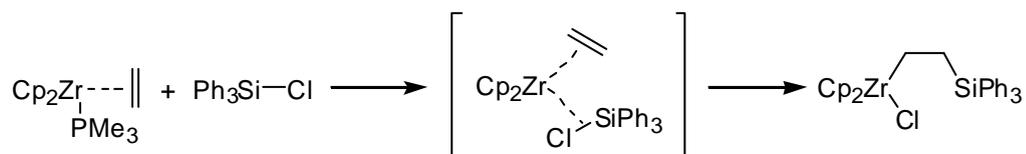
(シクロアルケニル)アルキルジルコノセン錯体と、末端アルキンとの反応が、MAOの存在下で進行し、対応する2環式化合物を与えることを見出した。また、その反応機構について考察した。



Tetrahedron Lett. **2000**, 41, 7905-7909.

(3) ジルコノセン-エチレン錯体とクロロシランとの反応

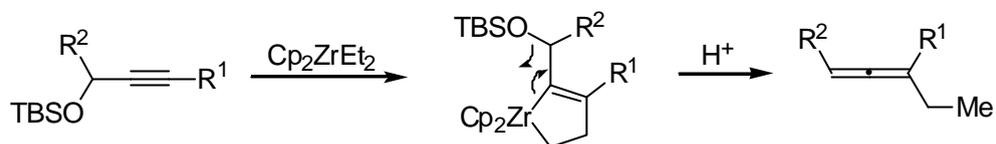
ジルコノセン-エチレン錯体と14族ハロゲン化物およびアルコキシドとの反応から、エチレン鎖でジルコニウムと14族元素が架橋した錯体が生成した。これらの構造、および反応機構について考察した。



J. Organomet. Chem. **2000**, 611, 299-303.

(4) プロパルギルエーテルからのアレンの生成

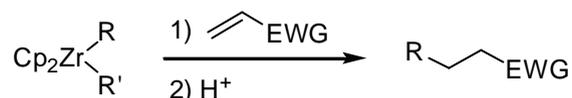
プロパルギルエーテル類に、ジルコノセンジエチルを反応させると、ジルコナシクロペンタン中間体を経由して、対応するアレン誘導体を与えることを見出した。また、スチレン存在下でこの反応を行うと、フェネチルアレン誘導体が生成した。



Inorg. Chim. Acta **2000**, 300–302, 741–748.

(5) アルケンへのアルキルジルコノセンの付加反応

ジルコノセンのアルキル錯体と電子求引基を持つアルケンとが、直接反応して、対応するマイケル付加体を与えることを見出した。また、ジルコナシクロペンタンを用いた場合には、反応の後処理に依存して生成物が異なることを見出した。



J. Org. Chem. **2002**, 67, 7019-7028.

この反応をジルコナシクロペンタンの環状化合物に応用するとつぎのようなビスクロ環の合成反応となる。

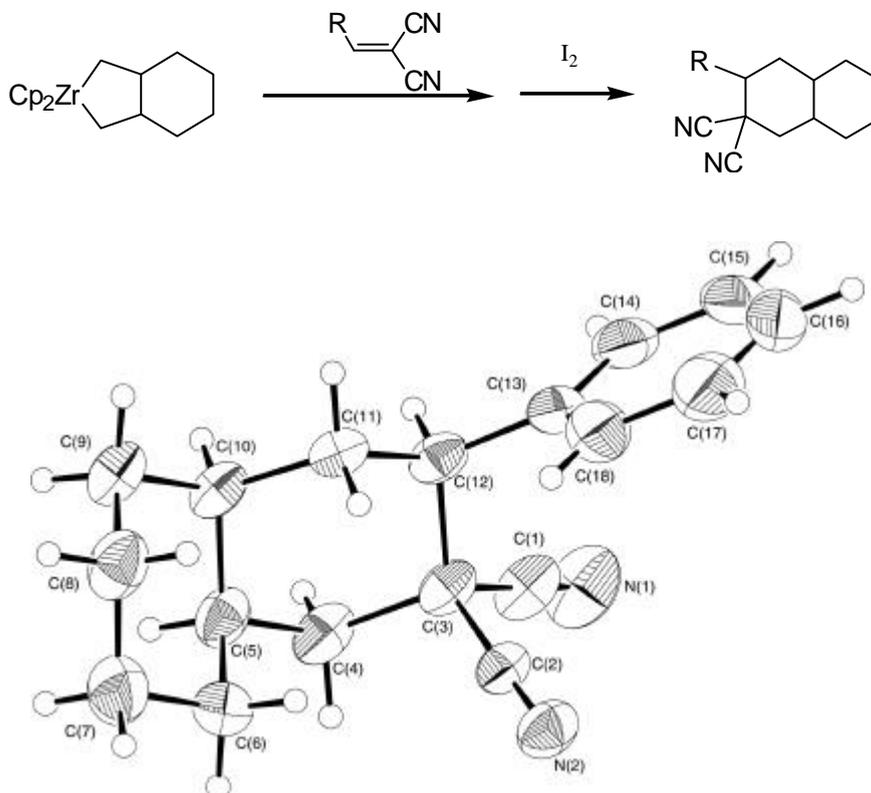
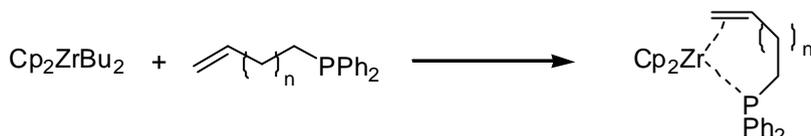


図 二環式ジルコナシクロペンタンの付加生成物

(6) 2価の安定なジルコノセン錯体の合成

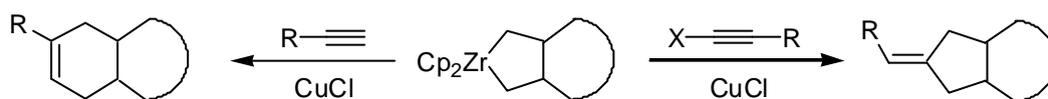
ジブチルジルコノセンに対し、ビニル基とホスフィンをもチレン鎖で架橋した化合物を反応させることで、2価ジルコノセンに対しビニル基とホスフィンが配位した新規錯体を合成した。また、それらの構造をX線結晶解析の結果から考察した。



Organometallics **1999**, *18*, 3105-3108.

(7) ジルコナシクロペンタンとアルキン類との反応の2つのパターン

塩化銅(I)の存在下に、ジルコナシクロペンタンに末端アルキンを反応させると、分子間および分子内のカルボメタル化反応を経て、対応するシクロヘキセン誘導体を与えることを見出した。また、ハロゲン化アルキニルを用いると、対応するアルキリデンシクロペンタン誘導体が生成した。

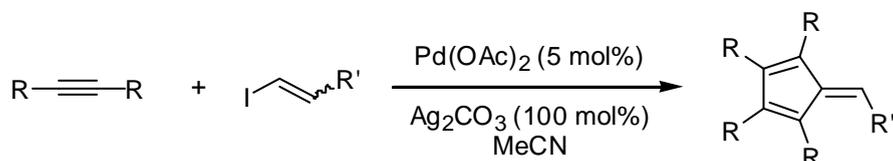


Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 949-952.

3 - 3 - 2 . 遷移金属を用いた触媒反応の開発

(1) パラジウム触媒を用いたフルベン誘導体の合成

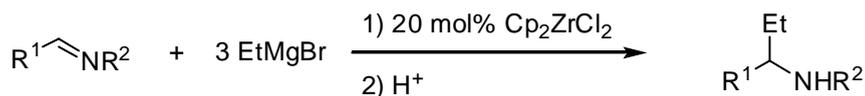
パラジウム触媒と量論量の炭酸銀存在下、内部アルキンとヨウ化アルケニルとの間で環化反応が進行し、対応するフルベン誘導体が高収率で得られることを見出した。この反応では、用いる銀塩の種類が重要であることがわかった。



Org. Lett. **2001**, *3*, 3467-3470.

(2) ジルコノセンを触媒としたイミンとグリニャールとの反応

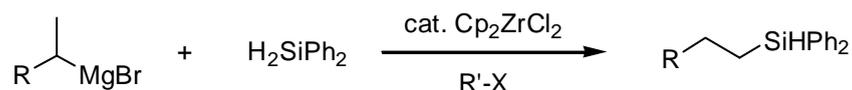
イミンは、単独ではグリニャール試薬と反応しないが、触媒量のジルコノセンジクロリドの存在下で、EtMgBrが速やかにイミンに付加し、対応する2級アミンを与えることを見出した。



Chem. Commun. **2001**, 31-32.

(3) ジルコニウムを用いた触媒サイクルの構築

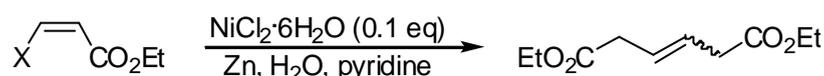
触媒量のジルコノセンジクロリドと種々のハロゲン化アルキルの存在下で、ジフェニルシランと2級グリニヤール試薬との反応から、対応する1級アルキルが置換したシランが生成することを見出した



Chem. Commun. **2000**, 875-876.

(4) ニッケル触媒を用いた3-ハロプロペン酸のカップリング

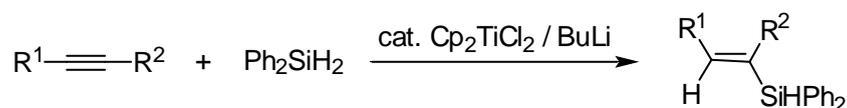
ニッケル触媒と亜鉛金属による(Z)-3-ハロプロペン酸エステルのホモカップリング反応を、水の存在下に行うと、3-ヘキセンジカルボン酸エステルが生成することを見出した。



Chem. Lett. **2000**, 236-237.

(5) チタンを触媒とするアルキンのヒドロシリル化反応

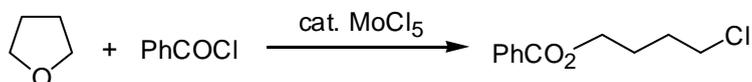
チタノセンジクロリドとブチルリチウムから調製した錯体が、内部アルキンのヒドロシリル化反応の優れた触媒となることを見出した。また、この反応は高い位置および立体選択性で、対応するシス付加体を与えた。



Org. Lett. **2003**, 5, 3479-3481.

(6) アシル化を伴う触媒的エーテル結合の切断反応

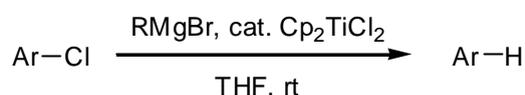
Mo、W、Nb、およびTaなどの5および6族の塩化物を触媒として、酸塩化物存在下に種々のエーテルを反応させると、アシル化を伴ったC-O結合の開裂反応が起こり、対応するエステル誘導体が生成することを見出した。これらの触媒は、ZnCl₂やAlCl₃などのような一般的なルイス酸触媒よりも、本反応において高い反応性を示すことがわかった。



Tetrahedron **2002**, 58, 7327-7334.

(7) 芳香族塩化物をチタン触媒で還元

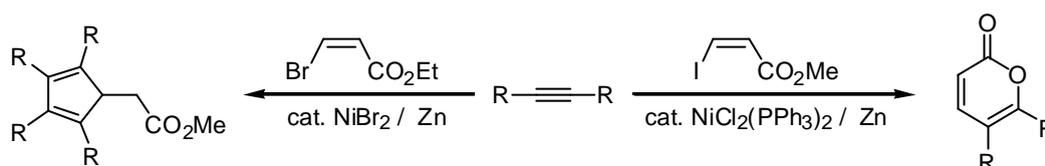
触媒量のチタノセンジクロリド存在下に、塩化アリールに対しアルキルグリニヤール試薬を反応させることで、脱クロロ化が速やかに進行することを見出した。



Chem. Commun. **1999**, 845-846.

(8) ニッケル触媒を用いた3-ハロプロペン酸とアルキンとの反応

ニッケル触媒と亜鉛金属の存在下に、内部アルキンに対し(Z)-ハロプロペン酸エステルを反応させると、ハロゲンの種類によって異なる生成物が高選択的に得られることを見出した。臭化物の場合にはシクロペンタジエン誘導体が生成し、ヨウ化物のときには対応するピロン誘導体が得られた。

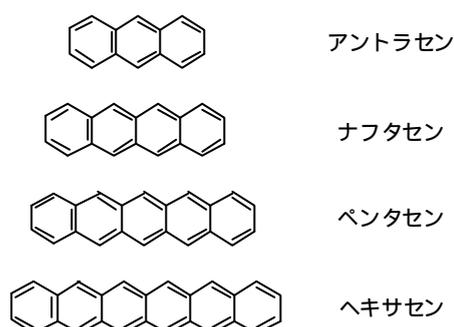


Tetrahedron **1999**, 55, 4969-4978.

3-4. 多置換アセン誘導体の合成

3-4-1. はじめに

アセン類とは下に示したような芳香環が直線的に並んだ化合物の総称である。



本プロジェクトの3-1から3-3までの結果をこれまでまとめてきたが、ジルコニウムを中心としたアルキン類を使った反応が多く、このため生成物として芳香族化合物を得ることが多かった。従来の有機化学では合成できないタイプの生成物も多く、これらの生成物をどのように活かしていくかを考えていたときにふと目に留まったのがさまざまなポリマー類のバンドギャップの表であった。

- 電子系の化合物でバンドギャップが小さいほうがより導電性などの性能が良いとい

うのは知られている。次の表を見たときにポリアセチレンやポリチオフェンのバンドギャップが小さいことは当然のように理解できるが、それより小さなバンドギャップを示しているアセンを見たときには、あれ！と感じた。それはポリアセチレンやポリチオフェンなどは合成法などが論文に次から次に報告されていたが、アセン類の合成法はあまり論文誌では目についていなかったからである。どうしてあまり研究がなされていないのだろうかという疑問が起こった。

主なバンドギャップの値 (eV)		
高分子	計算値	実験値
ポリチオフェン	1.71	2.1
ポリアセチレン	1.4	
ポリイソチアナフテン	0.54	1.0
ポリアセン	0.1-0.5	
ポリフェナントレン	10.64	

そこでこのアセンについて少し調べると大変面白いことがわかった。

1. ポリアセチレン鎖 2 本の架橋によって同一平面上に共役系が固定されている。
2. バンドギャップが非常に小さい - 特異な機能性が期待できる。
3. ペンタセンより長いものは、有機溶媒に不溶。
4. 規則的に置換基を導入する方法を開発されていない。

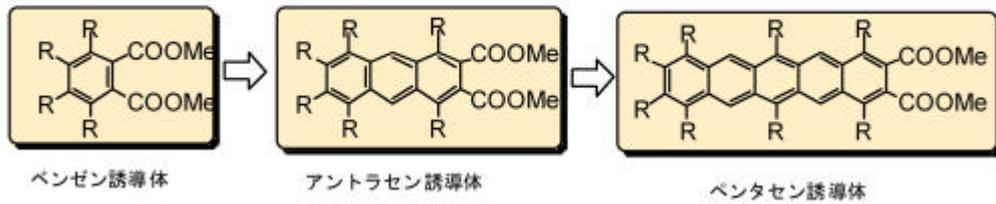
実際、論文を調べてみると置換基を導入したペンタセンを合成しようとしてできなかったと記載されている論文が出てきた。当時この研究をスタートさせるときに置換基を持ったペンタセンを調べたが、ほんの一握りの数のみが知られている状態であった。そこで有機溶媒に可溶で、多置換のペンタセンやナフタセンを合成する方法の開発をおこなった。

3 - 4 - 2 . 多置換アセン類の合成

(1) 多置換ペンタセン、多置換ナフタセン誘導体の合成 - ホモロゲーション法

下の図に示すように多置換フタル酸誘導体を出発物質として 2 環ずつ増環するホモロゲーション法の開発をおこなった。

ホモロゲーション法による多置換ペンタセンの合成



ジルコノセン錯体を用いたホモロゲーション法により、多置換ナフタセンおよびペンタセン誘導体を合成した。これらは、多くのアルキル基を有しており、有機溶媒に対して高い溶解性を示した。

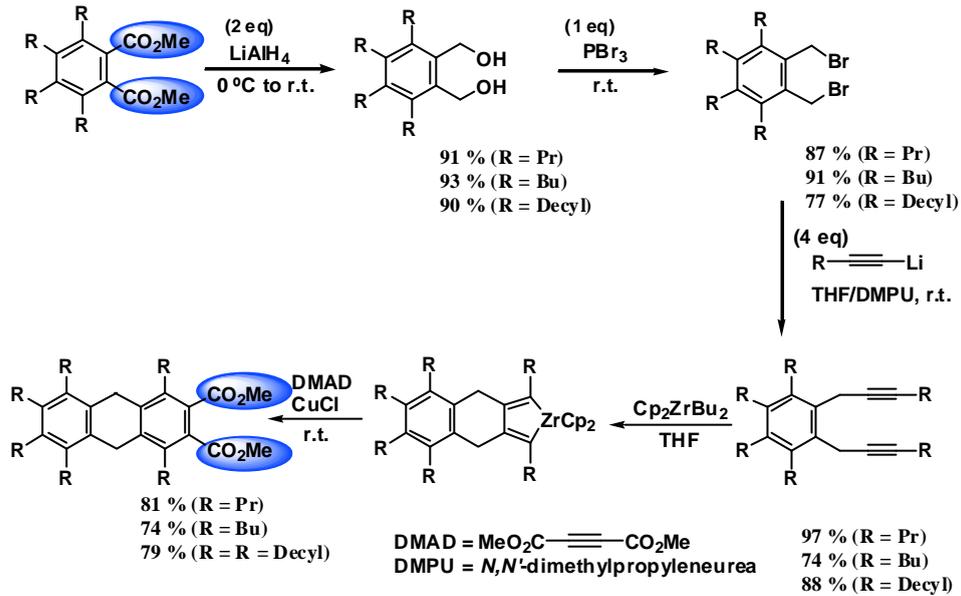
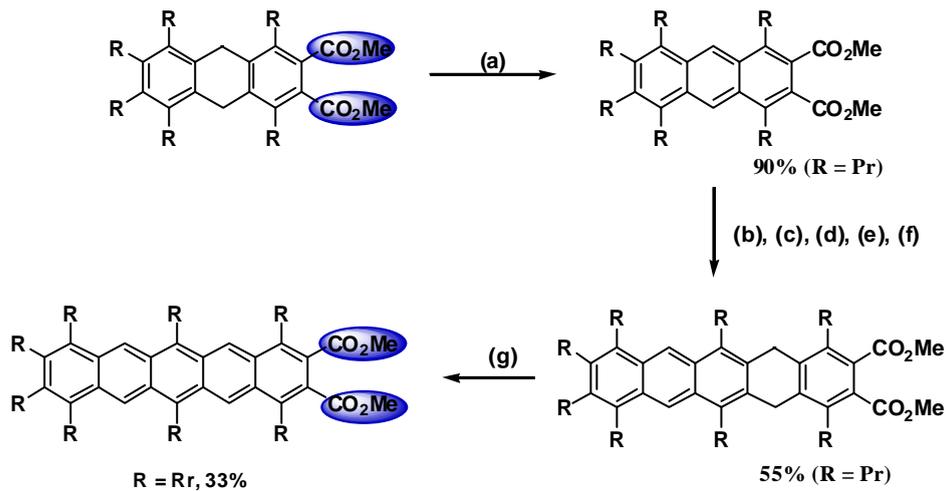


図 1 環から 3 環までの合成



Reagents and conditions: (a) DDQ, 1,4-dioxane, reflux; (b) LiAlH_4 , 0°C to r.t.; (c) PBr_3 , r.t.; (d) $\text{C}\equiv\text{C-R} / n\text{-BuLi}$, THF-DMPU; (e) Cp_2ZrBu_2 , THF, -78°C to r.t.; (f) DMAD, CuCl, r.t.; (g) chloranil, benzene, reflux

図 3 環から 5 環までの合成

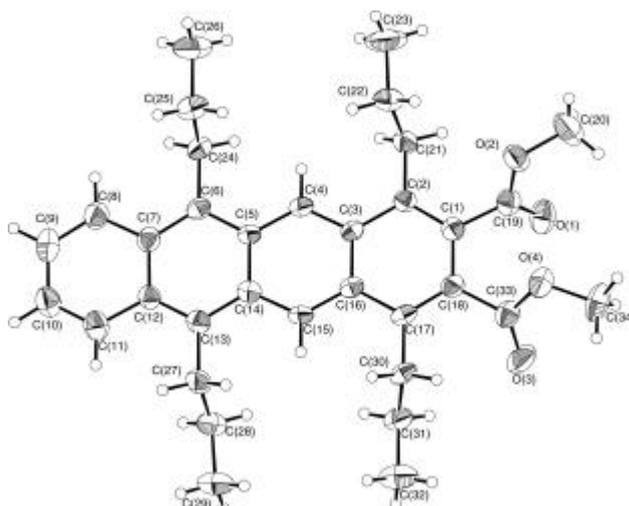


図 多置換ナフタセンの構造

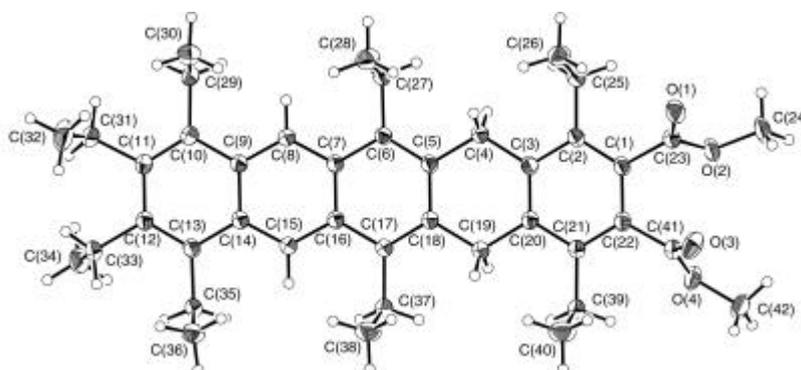


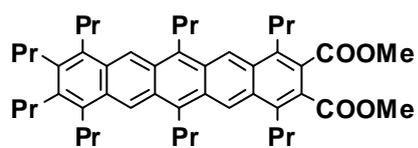
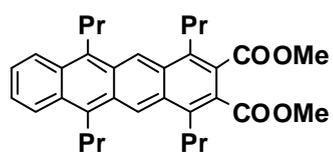
図 多置換ジヒドロペンタセンの構造

J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 12876-12877.

多置換ナフタセン



多置換ペンタセン



(2) 多置換芳香族化合物の合成 - カップリング法の開発

ジルコナシクロペンタジエンに対し、塩化銅(I)の存在下に、テトラヨードベンゼンを反応させると、対応するジヨードナフタレン誘導体が生成した。これにさらにジルコナシクロペンタジエンを反応させると、対応するアントラセン誘導体が合成できた。また、同様の反応をジハロピリジンを用いて行くと、対応するキノリン誘導体を合成することができた。

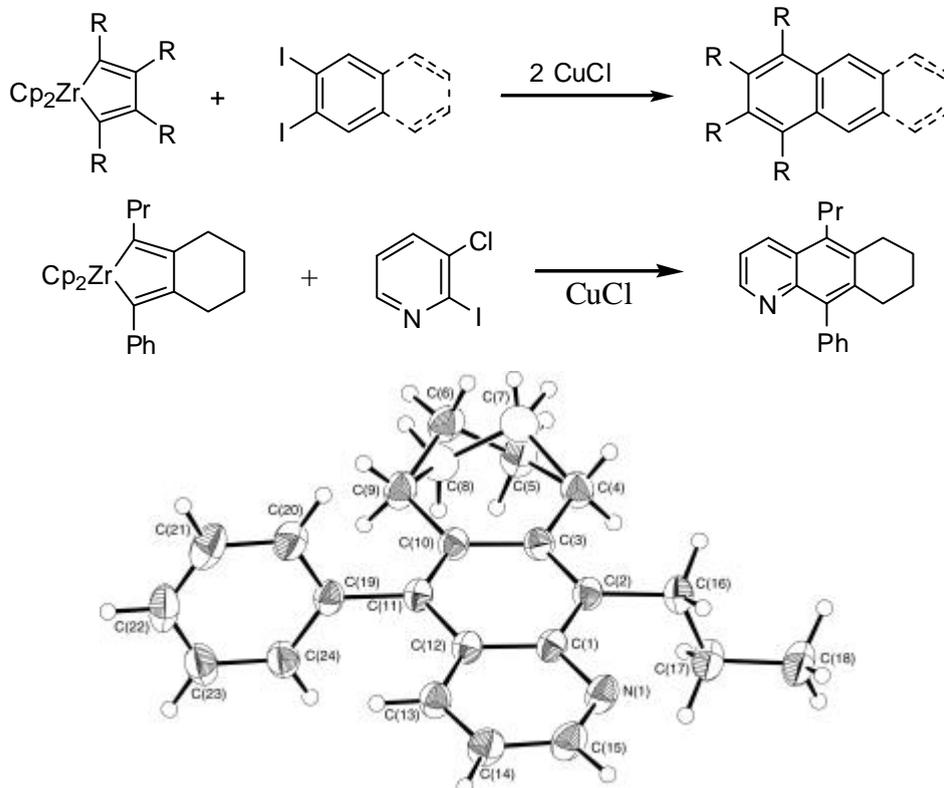
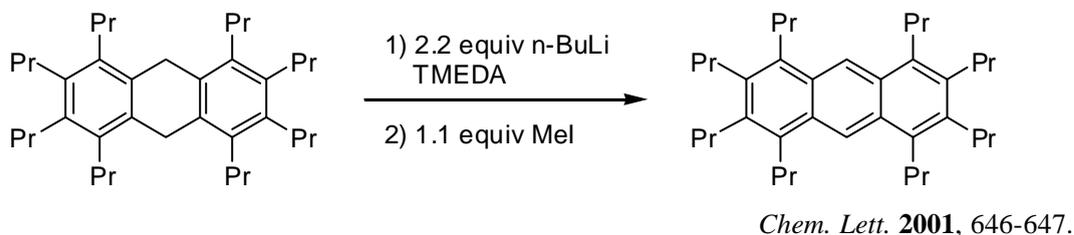


図 ジハロピリジンとジルコナシクロペンタジエンから合成したキノリン誘導体

. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 576-582.

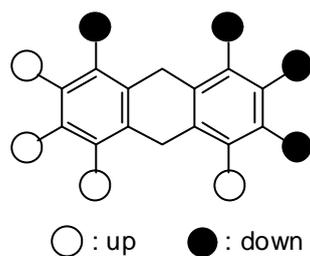
(3) ジヒドロアセン類の芳香化反応

9,10-ジヒドロアントラセン誘導体の芳香化反応として、n-BuLi / TMEDA / MeIの組み合わせが有効であることを見出した。オクタプロピルジヒドロアントラセンを用いた反応では、ほぼ定量的に目的のアントラセンを与えた。



(4) 多置換ジヒドロアントラセン類の置換基のコンフォメーション

9,10-ジヒドロオクタプロピルアントラセンの結晶中の構造を調べた結果、ある結晶構造において、熱力学的に不安定と考えられる特異な配座異性体が見出された。



Chem. Lett. **2002**, 1076-1077.

3 - 3 - 3 . 多置換アセン類を使った素子の作成と機能

この多置換アセン類が有機溶媒に可溶であることを確認した。下の写真は無置換のペンタセンと多置換のペンタセンのクロロホルムにおける溶解性の違いを示した写真である。

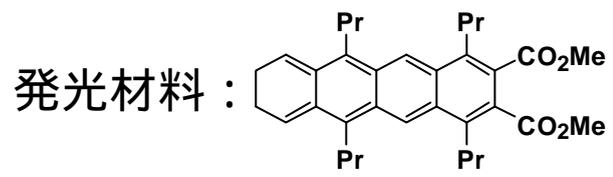
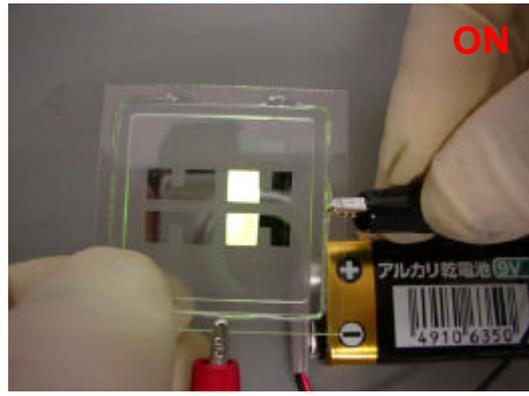
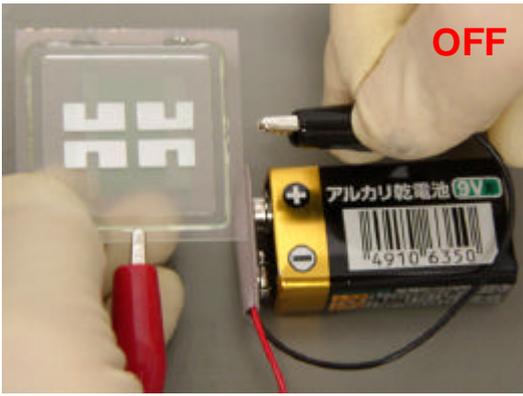


左側：無置換のペンタセン（クロロホルムに溶解せず）

右側：多置換のペンタセン（クロロホルムに易溶する）

あきらかに多置換ペンタセンの溶解性がよいことがわかる。

ここで新規に創成した多置換アセンなどは多置換電子系分子であり、薄膜へ誘導することに意義がある。そこで基板上にこれらの分子を蒸着を試みたところ分解することなくきれいな薄膜にできることを確認した。多置換ナフタセンやシクロブテニレンビフェニレンの場合、これにホール輸送層や電子輸送層を重ねて素子を作成し、電圧をかけることに依り、発光素子となることを確認した。多置換ナフタセンではそれ自身が黄緑色に発光し、またシクロブテニレンジフェニレン誘導体では90%もの量子収率で青色に発光するなど、非常に大きな期待が持てる結果が得られている。



4．研究実施体制

高橋グループ

高橋 保（北海道大学触媒化学研究センター・教授）

研究項目 素反応とその応用を担当

席グループ

席 振峰（北京大学化学学院 有機化学研究所・教授）

研究項目 有機合成を担当

申グループ

申 宝剣（石油大学（北京）化工学院・教授）

研究項目 有機金属触媒化学を担当

席 嬋娟グループ

席 嬋娟（清華大学（北京）化学館・助教授）

研究項目 炭素-炭素結合生成反応を担当

中島グループ

愛知教育大学 化学教室

研究項目 構造解析を担当

松浦グループ

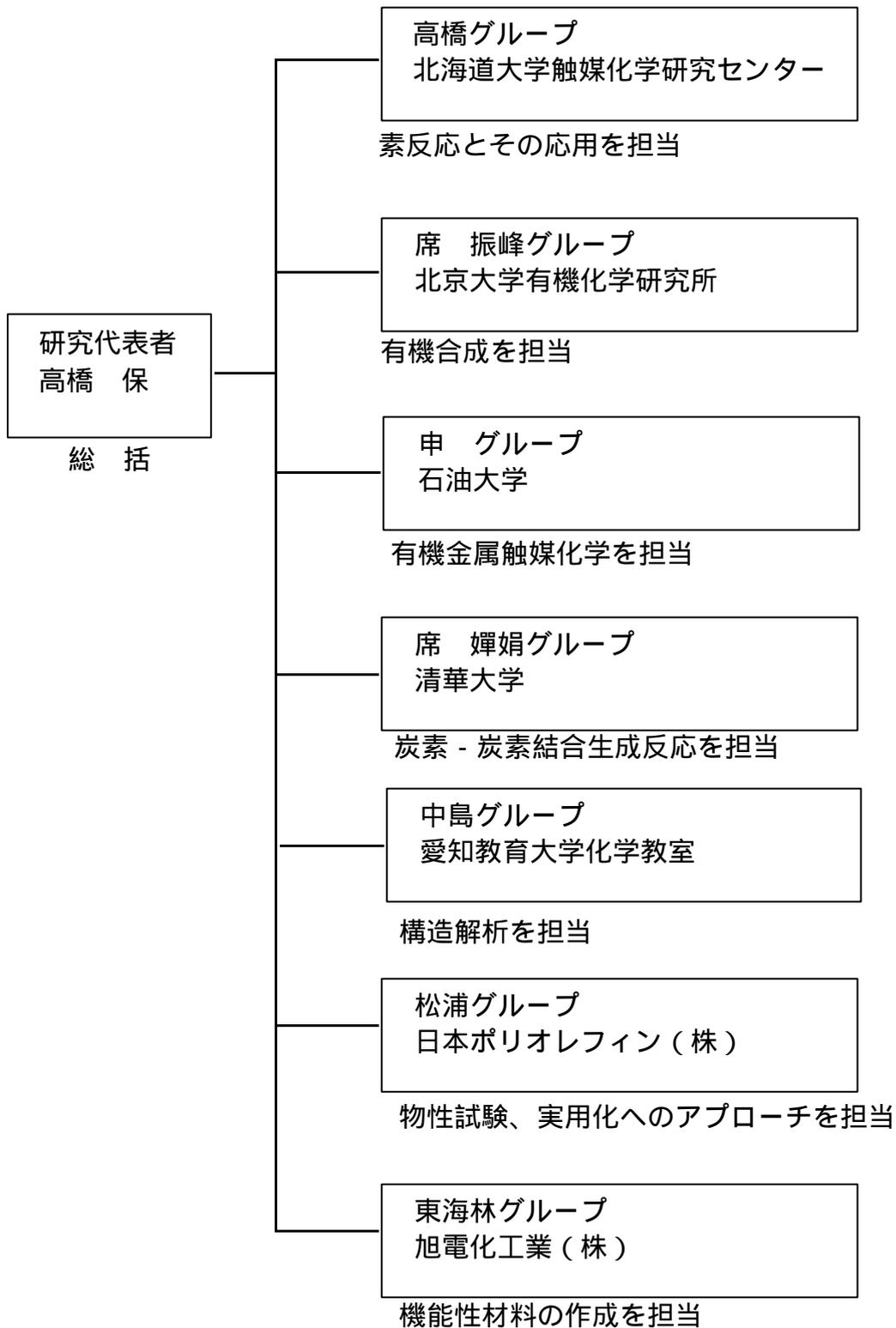
日本ポリオレフィン（株）川崎工場 研究開発本部

研究項目 物性試験、実用化へのアプローチを担当

東海林グループ

旭電化工業株式会社基礎研究所

研究項目 機能性材料の作成を担当



(2)メンバー表

高橋 グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
高橋 保	北海道大学触媒化学研究センター	教授・研究代表者	研究の統括	H10.12 ~ H15.11
小笠原正道	"	助教授	有機合成触媒化学	H14.10 ~ H15.11
菅野研一郎	"	助手	芳香族化学	H13. 4 ~ H15.11
山崎明子	"	臨時職員	錯体合成	H10.12 ~ H15.11
劉 元紅	"	外国人研究員	ジルコニウム化学	H11.11 ~ H15.11
李 艶忠	"	CREST 研究員	環状化合物の合成	H11.11 ~ H15.11
段 征	"	CREST 研究員	錯体化学	H11. 4 ~ H15.11
范 麗岩	"	CREST 研究員	錯体化学	H14.10 ~ H15.11
家里篤史	"	薬学研究科大学院生	クロム化学	H13. 4 ~ H15.11
松村裕司	"	薬学研究科大学院生	後周期遷移金属化学	H11. 4 ~ H15.11
萬 静恵	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム	H13. 4 ~ H15.11
周 欣	"	薬学研究科大学院生	多環芳香族化学	H13. 4 ~ H15.11
郭 海卿	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H13. 4 ~ H15.11
黄 文迎	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H13.10 ~ H15.11
鮑 峰玉	"	薬学研究科大学院生	触媒化学	H14. 4 ~ H15.11
葛 永輝	"	薬学研究科大学院生	有機合成触媒化学	H15. 4 ~ H15.11
上田剛士	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H14. 4 ~ H15.11
植竹弘一	"	薬学研究科大学院生	アレン化学	H14. 4 ~ H15.11
葛葉悠一	"	薬学研究科大学院生	芳香族化学	H14. 4 ~ H15.11
永島理香子	"	薬学研究科大学院生	芳香族化学	H14. 4 ~ H15.11
鹿島桂一	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H15. 4 ~ H15.11
坂本 猛	"	薬学研究科大学院生	フェロセン化学	H15. 4 ~ H15.11
円角幸子	"	研究補助員	原料合成	H15. 5 ~ H15.11
阿部裕希	"	臨時職員	原料合成	H15.10 ~ H15.11
Kotora Martin	"	助教授	パラジウム化学	H10.12 ~ H12. 6
原 隆一郎	"	助手	モリブデン化学	H10.12 ~ H13.12
孫 文華	"	外国人研究員	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H12. 2
蔡 福裕	"	外国人研究員	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H13. 3
stepnicka Petr				

高 国華	"	外国人研究員	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H11.12
劉 彦軍	"	CREST 研究員	ジルコニウム化学	H11. 8 ~ H14. 7
徐 峰	"	CREST 研究員	ジルコニウム化学	H11. 1 ~ H13. 8
索 全伶	"	CREST 研究員	芳香族化学	H11. 9 ~ H14. 3
鄭 和根	"	CREST 研究員	ジルコニウム化学	H11.11 ~ H12.11
鍾 振起	"	CREST 研究員	炭素炭素結合切断の化学	H11. 6 ~ H12. 5
寺尾 潤	"	CREST 研究員	ジルコニウム化学	H11.11 ~ H14. 2
山中正道	"	研究員	ジルコニウム化学	H11. 6 ~ H11.10
宮地太一	"	研究員	多環芳香族化学	H13. 4 ~ H14. 9
浦 康之	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H15.5
姥山はるか	"	薬学研究科大学院生	錯体化学	H10.12 ~ H13. 3
梅田知里	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H12. 3
野口祥紀	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H11. 3
石川正憲	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H10.12 ~ H11. 5
北村正典	"	薬学研究科大学院生	後周期遷移金属化学	H10.12 ~ H14. 9
佐藤公彦	"	薬学研究科大学院生	多環芳香族化学	H10.12 ~ H15. 3
王 輝	"	薬学研究科大学院生	チタン化学	H10.12 ~ H15. 3
国可倫代	"	薬学研究科大学院生	トランスメタル化	H10.12 ~ H15. 3
洪 学傳	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H11.10 ~ H13. 3
伊藤大地	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H12. 4 ~ H13. 3
神 将吉	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H11. 4 ~ H15. 3
近藤良彦	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H12. 4 ~ H14. 3
茶木伸治	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H12. 4 ~ H14. 3
西本恭博	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H13. 4 ~ H15. 3
渡部拓子	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H13. 4 ~ H15. 3
下村由希子	"	薬学研究科大学院生	ジルコニウム化学	H13. 4 ~ H14. 9
戸田あかね	"	研究補助員	チーム事務処理	H10.12 ~ H11. 3
	"	研究補助員	チーム事務処理	H11. 3 ~ H15.11

席 振峰グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
-----	-----	-----	------	------

席 振峰 (Xi Zhenfeng)	北京大学化学学院 有機化学研究所	教授	前周期遷移金属を用 いた合成反応の開発	H10.12 ~ H15.11
李 志平 (Li Zhiping)	"	博士研究員	"	H11. 1 ~ H15.11
趙 炳均 (Zhao Bingjun)	"	"	"	H11. 7 ~ H15.11
郭 瑞云 (Guo Ruiyun)	"	"	"	H12. 7 ~ H15.11
呂 建明 (Lu Jian-Ming)	"	"	"	H12. 7 ~ H15.11
高 擘 (Gao Ye)	"	"	"	H12. 7 ~ H15.11
劉 曉忠 (Liu Xiaozhong)	"	"	"	H12. 7 ~ H15.11
范 洪涛 (Fan Hongtao)	"	"	"	H13. 7 ~ H15.11
侯 学太 (Hou Xuetai)	"	"	"	H14. 1 ~ H15.11
孔 凡志 (Kong Fanzhi)	"	"	"	H14. 1 ~ H15.11
張 文雄 (Zhang Wenxiong)	"	"	"	H14. 1 ~ H15.11
Zheng Weixin	"	"	"	H14. 1 ~ H15.11

中島 グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
中島清彦	愛知教育大学	助教授	構造解析	H10.12 ~ H15.11

申 グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
-----	-----	-----	------	------

申 宝剑 (Shen Baojian)	石油大学(北京)	教授	触媒化学	H10.12 ~ H15.11
郭 巧霞 (Guo Qiaoxia)	同 上	講師	"	H10.12 ~ H15.11
范 麗岩 (Fan Liyan)	同 上	博士研究員	"	H13. 7 ~ H15.11

____ 席 嬋娟グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
席 嬋娟 (Xi Chanjuan)	清華大学(北京)	助教授	炭素-炭素結合生成 反応触媒化学	H10.12 ~ H15.11
李 曉東 (Li Xiaodong)	同 上	博士研究員	"	H13.12 ~ H15.11

____ 松浦 グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
松浦一雄	日本ポリオレフィン(株)	研究開発本部参与	市場調査	H10.12 ~ H14. 3
関 隆史	"	川崎工場技術部 研究員	物性試験	H10.12 ~ H14. 3

____ 東海林 グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
東海林義和	旭電化工業(株)基礎研究所	理事・所長		H13.10 ~ H15.11
武捨 清	"	主席研究員		H13.10 ~ H15.11
土屋 浩	"	主席研究員		H13.10 ~ H15.11
坂巻功一	"	研究主任		H13.10 ~ H15.11

5 . 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H12.4.12- H12.4.15	高橋研究チーム 北京ミーティング	北京大学 化学学院	約30名 日本から 12名	櫻井研究統括、黒田技術参事、北海道大学触媒化学研究センター及び共同研究チーム(愛教大・日本ポリオレフィン)、北京大学のメンバーと共に合同研究ミーティングを行った。また、石油大学、清華大学の表敬訪問、研究室見学
H12.6.27- H12.6.29	国際シンポジウム International Symposium on Novel Transformation for Next Generation」		約200名	北海道大学学術交流会館にてCRESTの国際シンポジウムとして開催
H13.11.20-	北京ミーティング		約20名	櫻井研究統括、黒田技術参事、北海道大学触媒化学研究センター及び共同研究チーム、北京大学、石油大学、清華大学のメンバーと共に合同研究ミーティングを行った。
H15.10.30	北京ミーティング		約15名	北海道大学触媒化学研究センター及び共同研究チーム、北京大学、石油大学、清華大学のメンバーと共に合同研究ミーティングを行った。

(2) 招聘した研究者等

氏名（所属、役職）	招聘の目的	滞在先	滞在期間
席 振峰 （北京大学・教授）	共同研究の打合せ	札幌	H11. 8.28～H11. 9.18
			H11.10.2～H11.10.25
			H12. 1.18～H12. 2.19
根岸英一 （Pudue Univ., USA・教授）	共同研究の打合せ及び日本化学会 春季年会の準備と口頭発表	札幌 東京	H12. 3.23～H12. 3.31
			北海道大学学术交流会館にて開催 した「International Symposium on Novel Transformation for Next Generation」において、講演及び研究 討論を行った。
Janine Cossy （・教授）	北海道大学学术交流会館にて開催 した「International Symposium on Novel Transformation for Next Generation」において、講演及び研究 討論を行った。	札幌	H12. 6.27～H12. 6.29
Jose Gimeno （Univ. of Oviedo, Spain・教授）			
Sang Chul Shim （慶北大学、韓国・教授）			
William J. Evan(Univ. of California, Irvine, USA・教授）			
席 振峰（北京大学・教授）			
申 宝剣（石油大学・教授）			
William J. Evan(Univ. of California, Irvine, USA・教授）	札幌	H12. 6.27～H12. 6.30	
席 振峰（北京大学・教授）	北海道大学触媒化学研究センター での共同研究打合せ。 北海道大学触媒化学研究センター、 愛知教育大学での共同研究打合せ。 「分子複合系の構築と機能シンポ ジウム出席のため。	札幌 愛知	H12.11.2～H12.11.29
申 宝剣（石油大学・教授）			
林 建華（北京大学・教授）			
申 宝剣（石油大学・教授）			
林 建華（北京大学・教授）			
申 宝剣（石油大学・教授）			
申 宝剣（石油大学・教授）	札幌	H12. 6.27～H12. 6.29	
申 宝剣（石油大学・教授） 林 建華（北京大学・教授）	北海道大学触媒化学研究センター での共同研究打合せ。 北海道大学触媒化学研究センター、 愛知教育大学での共同研究打合せ。 「分子複合系の構築と機能シンポ ジウム出席のため。	札幌 愛知	H12.11.2～H12.11.29
Ivina P.Beletskaya （Moscow State University・教授）	講演及び有機反応について研究討 論を行った。	札幌	H13. 3.21～H13. 3.22

申 宝剣 (石油大学・教授) 李 明遠 (石油大学・教授) 鮑 曉軍 (石油大学・教授)	「分子複合系の構築と機能」研究事務所及び北海道大学触媒化学研究センターでの共同研究打合せ。日本ポリオレフィンの工場見学と打合せを行った。	東京 札幌	H13. 6.24 ~ H13. 6.29
申 宝剣 (石油大学・教授)	共同研究の打合せを行った。	札幌	H13. 8. 8 ~ H13. 8.29
郭 瑞云 (北京大学・研究員) 高 曄 (北京大学・研究員)		札幌	H13. 8.15 ~ H13. 9.30
席 振峰 (北京大学・教授)	共同研究の打合せを行った。	札幌	H13. 8.27 ~ H13. 9. 5 H14. 2. 1 ~ H14. 2.23
Reinald Fischer (Friedrich-Schiller-Universität・教授)	有機反応について議論を行った。		H14. 3.15 ~ H14. 3.23
申 宝剣 (石油大学・教授)	共同研究の打合せを行った。	札幌	H14. 6. 9 ~ H14. 6.16
席 振峰 (北京大学・教授)	共同研究の打合せを行った。	札幌	H14. 7.30 ~ H14. 8. 1 H14. 7.30 ~ H14. 8. 1 H14. 8.20 ~ H14. 8.22
	共同研究の打合せ及び日本化学会春季年会の準備と口頭発表を行った。	札幌 東京	H15. 3.14 ~ H15. 3.22
郭 巧霞 (石油大学・研究員)	共同研究の打合せ及び日本化学会春季年会の準備と口頭発表を行った。	札幌	H15. 3.14 ~ H15. 3.20
Kotora Martin (チャールズ大学・研究員)	有機金属化学について研究討論及び実験指導を行った。	札幌	H15.10.1 ~ H15.11.16
Gerhard Erker (ミュンスター大学・教授)	有機金属化学について研究討論を行った。	札幌	H15.11. 3 ~ H15.11. 6
席 嬋娟 (清華大学・助教授)	研究成果の報告、検討及び打合せを行った。	札幌	H15.11.1 ~ H15.11.23

6 . 主な研究成果物、発表等

(1) 論文発表

1. T. Takahashi, S. Huo, R. Hara, Y. Noguchi, K. Nakajima, W. -H. Sun,：“Reaction of Zirconacyclopentadienes with CO in the Presence of *n*-BuLi. Selective Formation of Cyclopentenone Derivatives from Two Alkynes and CO”, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1094-1095 (1999)
2. T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, M. Kotoru,：“Carbon-Carbon Bond Formation of Reaction Zirconacyclopentadienes with Alkynes in the Presence of Ni(II)-complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**,11093-11100 (1999)
3. T. Takahashi, B. Shen, K. Nakajima, Z. Xi,：“A Convenient One-Pot Procedure to Allylcyclobutenes from Arylacetylenes” , *J.Org.Chem.*, **64**, 8706-8708 (1999)
4. R. Hara, K. Sato, W. -H. Sun, T. Takahashi,：“Catalytic Dechlorination of aromatic chlorides using Grignard reagents in the presence of $(C_3H_5)_2TiCl_2$ ”, *Chem. Comm.*, 845-846 (1999)
5. M. Kotoru, M. Ishikawa, F.-Y. Tsai, T. Takahashi ,：“Halogen-Dependent Coupling Reaction of Alkynes with (Z)-3-Halopropenoates Catalyzed by Nickel”, *Tetrahedron*, **55**, 4969-4978 (1999)
6. Y. Liu, B. Shen, M. Kotoru, T. Takahashi,：“Inter or Intramolecular Carbometalation of Non-activated Alkynes by Zircona-cyclopentanes in the Presence of Copper Salt Angew” , *Chem. Int. Ed*, **38**, 949-952 (1999)
7. K. Martin, Y. Noguchi, T. Takahashi ,：“Reaction of Zirconacyclopentadienes with Propargyl Halides Leading to (Buta-2,3-dien-1-yl)Benzene”, *CCCC* , **64**,1119-1124 (1999)
8. T. Takahashi, W. -H. Sun, K. Nakajima,; “Formation of Cyclooctatetraenes from Zirconacyclopentadienes”, *Chem.Commun.*, 1595-1596 (1999)
9. T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li,：“A Convenient Preparative Method of Dibromoterphenyl and Bis(bromophenyl) Diene Monomers using Zirconacyclopentadienes”, *Chem.Lett.*, 1173-1174 (1999)
10. C. Xi , M. Kotoru, T. Takahashi,：“Reaction of Oxazirconacyclopentenes with Propynoates. A

- New Pathway for the Formation of 2,5-Dihydrofuran Derivatives”, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2375-2378 (1999)
11. A. Yamazaki, Y. Nishihara, R. Hara, K. Nakajima, T. Takahashi,: “Preparation and Characterization of Bis(cyclopentadienyl)zirconium(II) Complexes with a Tethered Olefin-Phosphine Ligands”, *Organometallics*, **18**, 3105-3108 (1999)
 12. T. Takahashi, M. Kitora, R. Hara, Z. Xi, : “Carbon -Carbon Bond Cleavage and Selective Transformation of Zirconacycles”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2591-2609 (1999)
 13. T. Takahashi, F.-Y. Tsai, K. Martin,: “Selective Formation of Substituted Pyridines from Two Different Alkynes and a Nitrile: Novel Coupling Reaction of Azazirconacyclopentadienes with Alkynes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4994-4995 (2000)
 14. T. Takahashi, M. Kitamura, B. Shen, K. Nakajima,: “Straightforward Method for the Synthesis of Highly Alkyl-substituted Naphthacene and Pentacene Derivatives by Homologation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12876-12877 (2000)
 15. Y. Liu, C. Xi, R. Hara, K. Nakajima, M. Kitora, T. Takahashi,: “Preparation of Diynes via Selective Bisalkynylation of Zirconacycles”, *J. Org. Chem.*, **65**, 6951-6957 (2000)
 16. Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi,: “Completion of a Catalytic Cycle of Zirconium-Catalyzed Alkylation of Silanes by Addition of Organic Halides”, *Chem. Commun.*, 875-876 (2000)
 17. M. Kitora, G. Gao, Z. Li, Z. Xi, T. Takahashi,: “Reaction of (Cycloalkenyl)alkylzirconium Compounds with Alkynes: Novel Procedure for the Formation of Bicyclic Compounds” , *Tetrahedron Letters*, **41**, 7905-7909 (2000)
 18. Z. Duan, W.-H. Sun, Y. Liu, T. Takahashi,: “Formation of Cyclopentadienes Derivatives by Reaction of Zirconacyclopentadienes with 1,1-Dihalo Compounds”, *Tetrahedron Letters*, **41**, 7471-7474 (2000)
 19. Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi,: “Preparation of Ethylene-bridged Group 14 Metal-Zirconocene Complexes”, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 299-303 (2000)

20. H. Wang, F.-Y. Tsai, T. Takahashi; "Ni-catalyzed Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Alkynyl Halides", *Chem. Lett.*, 1410-1411 (2000)
21. Z. Xi, S. Huo, Y. Noguchi, T. Takahashi; "Formation of Six-membered Zirconacyclohexadienes from Zirconacyclopentadienes", *Chem. Lett.*, 218-219 (2000)
22. R. Hara, Y. Ura, S. Huo, K. Kasai, N. Suzuki, T. Takahashi; "Allene Formation Reaction Through α -Alkoxide Elimination of Zirconacycle Intermediates", *Inorg. Chim. Acta*, **300-302**, 741-748 (2000)
23. T. Takahashi, C. Xi, Y. Ura, K. Nakajima; "First Metallo-Esterification of Alkynes : Reaction of Alkynes with Cp_2ZrEt_2 and Chloroformate", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3228-3229 (2000)
24. C. Xi, M. Kitora, K. Nakajima, T. Takahashi; "Reaction of Zirconacycles with 3-iodopropates and 3-iodocycloenones in the Presence of CuCl: A New Pathway for the Formation of Cyclopentadienes and Spirocyclic Compounds", *J. Org. Chem.*, **65**, 945-950 (2000)
25. T. Takahashi, W.-H. Sun, Z. Duan, B. Shen; "Preparation of Benzocycloheptene Derivatives from Zirconacyclopentadienes", *Org. Lett.*, **2**, 1197-1199 (2000)
26. R. Hara, Q. Guo, T. Takahashi; "Reduction of Molybdenum (V) Chloride with Various Reducing Metals: Reactivity Correlations with the Decendant Lewis Acids", *Chem. Lett.*, 140-141 (2000)
27. K. Martin, Y. Matsumura, T. Takahashi; "Ni-Catalyzed Homocoupling of 3-Halopropenoates in the Presence of Water: Formation of Hexendioates", *Chem. Lett.*, 236-237 (2000)
28. Y. Ura, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, M. Kitora, T. Takahashi; "Preparation of Sn-, Ge-, and Si-Heterocycles from Zirconacycles", *Heterocycles*, **52**, 1171-1189 (2000)
29. T. Takahashi, Y. Liu, C. Xi, S. Huo; "Grignard Reagent Mediated Reaction of $Cp_2Zr(II)$ -ethylene Complex with Imines", *Chem. Commun.*, 31-32 (2001)
30. Z. Duan, K. Nakajima, T. Takahashi; "Naphthalene Formation by Allylation of Zirconaindenes in the ZnX_2 -Pd(PPh₃)₄ System", *Chem. Commun.*, 1672-1673 (2001)

31. Q. Guo, T. Miyaji, G. Gao, R. Hara, T. Takahashi, : “Catalytic C-O Bond Cleavage of Ethers using Group 5 or 6 Metal Halide/acid Chloride Systems”, *Chem. Commun.*, 1018-1019 (2001)
32. K.Sato, Y. Nishihara, S. Huo, Z. Xi, T. Takahashi, : “Preparation and Reactions of Monocyclic Bis(cyclopentadienyl)titanacyclopentenes and -pentadienes”, *J. Organomet. Chem.*, **633**, 18-26 (2001)
33. M. Kitora, H. Matsumura, G. Gao, T. Takahashi, : “Palladium-catalyzed Coupling of Two Alkynes and an Alkenyl Iodide: Formation of Pentasubstituted Fulvenes”, *Org. Lett.*, **3**, 3467-3470 (2001)
34. T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, K. Nakajima, : “Reactions of Zirconacyclopentadienes with CO and Isonitriles”, *Organometallics*, **20**, 4122-4125 (2001)
35. T. Miyaji, Z. Xi, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Generation of Copper(I) Complexes with a Tethered Olefin-phosphine Ligand from CuCl-mediated Reaction of Alkenylzirconocene with R₂PCl”, *Organometallics*, **20**, 2859-2863 (2001)
36. T. Takahashi, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, : “Cyclopentenone Formation by Regioselective Intermolecular Coupling of Trisubstituted Alkenes, Alkynes, and Isocyanates”, *Organometallics*, **20**, 595-597 (2001)
37. Y. Ura, M. Jin, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Formation of Ethylene-bridged Bimetallic Zirconocene Complexes by Coupling of Cp₂ZrEt₂ and Cp₂ZrX₂ (X=Cl or Br)”, *Chem. Lett.*, 356-357 (2001)
38. M. Kitamura, B. Shen, Y. Liu, H. Zheng, T. Takahashi, : “Aromatization of highly Alkyl-substituted Dihydroanthracenes using *n*-BuLi/TMEDA/MeI”, *Chem. Lett.*, 646-647 (2001)
39. Y. Li, Y. Ura, F.-Y. Tsai, F. Xu, T. Takahashi, : “Preparation of Benzoheterocycles Containing Group 14 Elements using Zirconacyclopentadienes”, *Heterocycles*, **54**, 943-955 (2001)
40. P. Li, Z. Xi, T. Takahashi, : “Insertion Reaction of Aldehydes into Zirconacyclopentanes”, *Chinese J. Chem.*, **19**, 45-51 (2001)
41. T. Takahashi, M. Ishikawa, S. Huo, : “Reaction of a Double Bond of Zirconacyclopentadienes: Formation of 1,2,3,5-Tetrasubstituted Benzenes via The C-C Bond Cleavage”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 388-389 (2002)

42. T. Takahashi, Y. Li, P. Stepnicka, M. Kitamura, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kotora, : “Coupling Reaction of Zirconacyclopentadienes with Dihalonaphthalenes and Dihalopyridines: A New Procedure for The Preparation of Substituted Anthracenes, Quinolines, and Isoquinolines”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 576-582 (2002)
43. T. Takahashi, Y. Li, T. Ito, F. Xu, K. Nakajima, Y. Liu, : “Reactions of Zirconacyclopentadienes with C=O, C=N, and N=N Moieties with Electron-withdrawing Groups: Formation of Six-membered Heterocycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1144-1145 (2002)
44. T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kotora, : “Selective Preparation of Pyridines, Pyridones, and Iminopyridines from Two Different Alkynes via Azazirconacycles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5059-5067 (2002)
45. Y. Liu, B. Shen, M. Kotora, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Direct Addition of Zr-C Bonds of Alkylzirconocenes to Activated Alkenes”. *J. Org. Chem.*, **67**, 7019-7028 (2002)
46. Y. Liu, Z. Zhong, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Alkynylzirconation of Alkynes and Application to One-pot Bisalkynylation of Alkynes”, *J. Org. Chem.*, **67**, 7451-7456 (2002)
47. Z. Xi, Z. Li, C. Umeda, H. Guan, P. Li, M. Kotora, T. Takahashi, : “Copper(I)-catalyzed Tandem Inter-intramolecular Cyclization Reactions of Zirconacycles: Formation of Highly Substituted Styrenes, Vinylcyclohexadienes, and Related Compounds”, *Tetrahedron*, **58**, 1107-1117 (2002)
48. Q. Guo, T. Miyaji, R. Hara, B. Shen, T. Takahashi, : “Group 5 and Group 6 Metal Halides as Very Efficient Catalysts for Acylative Cleavage of Ethers”, *Tetrahedron*, **58**, 7327-7334 (2002)
49. H. Wang, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Evidence for Transmetalation of Zirconacyclopentadiene to Cobalt Complex”, *Chem. Lett.*, 578-579 (2002)
50. Z. Xi, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Zirconocene Mediated Cyclization and

Isomerization of 1,3,6-heptatriene”, *J. Organometal. Chem.*, **663**, 13-20 (2002)

51. Guo, Q.; Nakajima, K.; Takahashi, T., “Formation of 8-membered ring compounds by the Reaction of styrene oxide with MoCl₅” *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 1044.
52. Xi, Z.; Fan, H.-T.; Mito, S.; Takahashi, T. “CO insertion reaction of zirconacyclopentadienes” *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 108-112.
53. Takahashi, T.; Bao, F.; Gao, G.; Ogasawara, M. “Titanocene-Catalyzed Regioselective syn-Hydrosilation of Alkynes” *Org. Lett.* **2003**, 5, 3479-3481.
54. Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T. “Unprecedented Double C-C Bond Cleavage of a Cyclopentadienyl Ligand” *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9568-9569.

(2)口頭発表

国際会議

1. T. Takahashi,: “Transmetalation Reaction of Zirconacycles and Its Application”, 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
2. Y. Li, F.-Y. Tsai, T. Takahashi,: “Coupling Reaction of Alkynes with Isocyanates” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
3. Z.Duan, W.-H. Sun, B. Shen, T. Takahashi,:“Preparation of Benzoheptene Derivatives from Zirconacyclopentadienes and 2-Iodobenzyl Halides” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
4. T. Miyaji, Z. Xi, T. Takahashi,: “Preparation of Alkenylphosphines from Alkenylzirconocenes” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
5. Q. Guo, R. Hara, T. Takahashi,: “Bimetallic System of Molybdenum (V) Chloride with Various Reducing Metals” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered

Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)

6. Y. Liu, B. Shen, T. Takahashi,: “Direct Michael Addition Reaction of Zirconacycles to C=C Double Bonds” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
7. Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi,: “Completion of a Catalytic Cycle of Zirconium-Catalyzed Alkylation of Silanes by Addition of Organic Halides” , 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
8. H. Ubayama, Z. Xi, T. Takahashi,: “Selective Functionalization of Zirconacycles”, 10th CRC International Symposium on Fabrication of Nano-Ordered Materials and Catalytic Functions, Sapporo, December 4-7 (1999)
9. Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi,: “Completion of a Catalytic Cycle of Zirconium-Catalyzed Alkylation of Silanes by Addition of Organic Halides” , The Nagoya COE-RCMS Conference “ Materials Science and Organic Synthesis-Frontier of Chemistry in the 21st Century-”, Nagoya, Jan 7 (1999)
10. T. Takahashi, F.- Y. Tsai, Y. Li, “Coupling Reaction of Alkynes with Isoyanates” ”, The Nagoya COE-RCMS Conference “ Materials Science and Organic Synthesis-Frontier of Chemistry in the 21st Century-”, Nagoya, Jan 7 (1999)
11. T. Takahashi,: “Zirconium-Mediated Coupling Reaction of Alkynes with Vinyl Halide with Carbon-Carbon Bond Cleavage, 4th International Symposium on Organic-Metal Complexes and Catalysis, Lanzhou, July 30- Aug 2 (1999) (招待講演)
12. T. Takahashi, : “Novel Preparation Method of Heterocyclic Aromatic Compounds using Zirconium“, XIXth IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, July 23-28 (2000)

13. K. Kotora, M. Ishikawa, F.-Y. Tsai, T. Takahashi, : “Halogen-Dependent Coupling Reaction of Alkynes with (Z)-3-Halopropenoates Catalyzed by Nickel“, XIXth IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, July 23-28 (2000)
14. C. Xi, X. Hong, K. Sato, T. Takahashi, : “A Novel Method to Cyclopentenones: Reaction of Titanacyclopentenes with Chloroformate“, XIXth IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, July 23-28 (2000)
15. F.-Y. Tsai, H. Wang, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Novel Preparation Method of Iminopyridone Derivatives, XIXth IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, July 23-28 (2000)
16. W.-H. Sun, Z. Duan, B. Shen, T. Takahashi, : “[4+3]Coupling Reaction Of Zirconacyclopentadienes with 2-Iodobenzyl Halides Or 2-Iodobenzoyl Halides“, XIXth IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry, Shanghai, July 23-28 (2000)
17. Y. Ura, R. Hara, T. Takahashi, : “Zirconocene-Catalyzed Alkylation Reaction of Hydrosilanes“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000)
18. G. Gao, K. Kotora, T. Takahashi, : “Preparation of 5-6 Bicyclic Compounds from 2-chloro-1,w-diene using Zirconium Complex“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000)
19. A. Yamazaki, T. Takahashi, M. Kitamura, B. Shen, Q. Suo, K. Nakajima, : “Preparation and Characterization of Highly-Substituted Dihydroanthracene-Chromium“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000)
20. M. Kitamura, B. Shen, YJ. Liu, H. Zheng, T. Takahashi, : “Novel Aromatization of Alkyl-Substituted Dihydroanthracenes Prepared from Zirconacyclopentadiene“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000)

21. M. Kokka, B. Shen, C. Umeda, K. Nakajima, T. Takahashi,: “Formation of Cyclobutane Derivatives from Zirconacyclopentadiene“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000)
22. T. Takahashi,: “Zircono-esterification of Alkynes: Selective Carbon-Carbon Bond Formation Reaction of Alkynes via Zirconacyclopentenes“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000) (オーガナイザー、招待講演)
23. T. Takahashi,: ”Selective Preparation of Benzene Derivative or Pyridine Derivative from Different Alkynes”, Symposium on Inaugurating the Herbert C. Brown Distinguished Professorship, Purdue University, September 28-30 (2000) (招待講演)
24. M. Kitora, H. Matsumura, G. Gao, T. Takahashi, : “Synthesis of Fulvene Derivatives Catalyzed by Palladium”, 11th IUPAC International Symposium on Organo Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis(OMCOS-11), Taipei, July 22-26 (2001)
25. K. Sato, Y. Nishihara, S. Huo, T. Takahashi, : “Practical Preparation of Monocyclic Titanacyclopentene and - Pentadienes”, 11th IUPAC International Symposium on Organo Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis(OMCOS-11), Taipei, July 22-26 (2001)
26. T. Takahashi, : “Highly Substituted Naphthalenes and Pentacenes” 11th IUPAC International Symposium on Organo Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis(OMCOS-11), Taipei, July 22-26 (2001)
27. T. Takahashi, : “Zirconacyclopentadienes in Organic Synthesis”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), Hailar, July 28-31 (基調講演) (2001)
28. G. Gao, M. Kitora, T. Takahashi, : “Cyclization and Isomerization of Trienes on Zirconocene”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), July 28-31 (2001)

29. B. Shen, M. Kitamura, Y. Liu, H. Zheng, T. Takahashi,: “Aromatization of Highly Alkyl-substituted Dihydroanthracenes using *n*-BuLi/TMEDA/MeI”, Hailar, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), July 28-31 (2001)
30. B. Shen, M. Kitamura, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Synthesis of Highly Alkyl-substituted Pentacene Derivatives”, Hailar, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), July 28-31 (2001)
31. F. Xu, Y. Liu, K. Nakajima, T. Takahashi,: “Preparation of Six-membered N-Heterocycles from Zirconacyclopentadienes”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), Hailar, July 28-31 (2001)
32. Y. Liu, M. Kitamura, K. Nakajima, T. Takahashi,: “Formation of Unsymmetrical Anthracenes via CuCl Mediated Coupling of Zirconacyclopentadienes with Diiodoaromatic Compounds”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), Hailar, July 28-31 (2001)
33. Z. Zhong, Y. Liu, Y.Liu, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Alkynylzirconation of Alkynes”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), Hailar, July 28-31 (2001)
34. T. Takahashi, : “Zirconacyclopentadienes in Organic Synthesis”, International Symposium, Frontiers in Chemistry“, Münster, October 11-12 (招待講演) (2001)
35. Z. Duan, T. Takahashi, : “Propargylation of Zirconacyclopentadienes by Transmetalation to Li”, The Nagoya COE-RCMS Conference “ Control of Chemical of Chemical Reactions for Molecular Architecture”, Nagoya, Jan 9-10 (2002)
36. Q. Guo, T. Miyaji, R. Hara, G. Gao, T. Takahashi, : “Acylative Cleavage of C-O Bond of Ethers Catalyzed by Group V and VI Metal Halides ”, The Nagoya COE-RCMS Conference “ Control of Chemical of Chemical Reactions for Molecular Architecture”, Nagoya, Jan 9-10 (2002)

37. T. Miyaji, Z. Xi, K. Nakajima, T. Takahashi, : “P-C Bond Formation Using Organozirconium Compounds Promoted by CuCl”, The Nagoya COE-RCMS Conference “ Control of Chemical of Chemical Reactions for Molecular Architecture”, Nagoya, Jan 9-10 (2002)
38. H. Wang, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, T. Takahashi, : “Cyclobutadiene-Cobalt Complex Formation by Trans-Metalation of Zirconacyclopentadiene to Cobalt(III)”, The Nagoya COE-RCMS Conference “ Control of Chemical of Chemical Reactions for Molecular Architecture”, Nagoya, Jan 9-10 (2002)
39. T. Takahashi, K. Sato, Y. Gao, Y. Kuzuba, Z. Xi,,” Double Cleavage of Cyclopentadienyl Ligand of Titanocene Compounds”, The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry(IKCOC-9), Nov 10-14 (2003)
40. F. Bao, G. Gao, M. Ogasawara, T. Takahashi, “Titanium-Catalyzed Hydrosilation of Alkynes”, The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry(IKCOC-9), Nov 10-14 (2003)
41. M. Ogasawara, L. Fan, T. Takahashi, “Metathesis Route to Bridged Metallocenes”, The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry(IKCOC-9), Nov 10-14 (2003)

国内発表

1. 席 嬋娟、コトラ マーティン、高橋 保 (北大触セ):「オキサジルコナシクロペンテンとアセチルカルボン酸エステルとの反応による 2 , 5 - ジヒドロフラン類の生成」, 日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
2. 高橋 保、浦康之、原隆一郎、中島清彦 (北大触セ・愛教大):「ジルコノセン・エチレン錯体と 1 4 族元素化合物との反応」, 日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
3. 劉 元紅、高橋 保 (北大触セ):「ジルコナサイクルの炭素 炭素二重結合への直接的

マイケル付加反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)

4. 高橋 保、孫文華、中島清彦 (北大触セ・愛教大):「ジルコナシクロペンタジエンからのシクロオクタテトラエンの生成反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
5. 高橋 保、姥山はるか、席 振峰 (北大触セ・北京大):「ジルコナシクロペンタジエンのモノハロゲン化を経る新規合成反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
6. 高橋 保、霍 守権、石川正憲 (北大触セ):「ジルコナシクロペンタジエンとカルベン類との反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
7. 高橋 保、孫 文華 (北大触セ):「ジルコナシクロペンタジエンとアルキルリチウムとの反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
8. 原隆一郎、高橋 保 (北大触セ):「塩化モリブデン(v)/アルミニウムを用いるアセチレン類の環化反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
9. コトラ マーティン、高橋 保 (北大触セ):「ニッケル触媒によるアルキンと(2)-3-ハロプロペノエートとのハロゲンに依存するカップリング反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
10. 高橋 保、北村正典、申 宝剣 (北大触セ):「ジインの環化を鍵とする縮合型多環式化合物の段階的合成法 (1)」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
11. 高橋 保、申 宝剣、北村正典、蔡 福裕 (北大触セ):「Stepwise Formation of Fused Polycyclic Compounds via Diyne Cyclization as a Key Step(2)」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
12. 高橋 保、蔡 福裕、コトラ マーティン (北大触セ):「Reaction of Azazirconacyclopentadienes with Alkynes」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
13. 高橋 保、佐藤公彦、孫 文華、原隆一郎 (北大触セ):「チタノセンを触媒とする芳香族化合物の脱塩素化反応」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)

14. 李 艶忠、高橋 保 (北大触セ): 「Formation of α , β -unsaturated Carboxamides by the Reaction of Zirconacycles with Isocyanates」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
15. 高橋 保、李 艶忠、蔡 福裕、コトラ マーティン (北大触セ): 「Synthesis of Nitrogen-containing Polycyclic Compounds from Diynamine」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
16. 高橋 保、山崎明子、孫 文華: 「ジルコナシクロペンタジエンから誘導されるピスマールとアセチレン類との環化反応によるベンゼン誘導体の生成」、日本化学会第 76 春季年会、神奈川 (1999.3.29)
17. 高橋 保、霍 守権、寺尾 潤、ロイ スジット、コトラ マーティン (北大触セ): 「不斉ジルコノセン錯体を用いる立体選択的炭素 - 炭素結合の生成反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
18. 高橋 保、劉 元紅、コトラ マーティン (北大触セ): 「ジルコナシクロペンテンの直接的マイケル型付加反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
19. 高橋 保、浦 康之、コトラ マーティン、蔡 福裕、李 艶忠、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコナサイクルと第 14 族元素化合物との反応」、日本化学会 北海道支部 1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
20. 高橋 保、浦 康之、原 隆一郎 (北大触セ): 「ジルコノセンを触媒とするグリニャール試薬とヒドロシラン類との反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
21. 高橋 保、郭 巧霞、原 隆一郎 (北大触セ): 「塩化モリブデン(V)の還元とアセチレン類との反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
22. 高橋 保、孫 文華、段 征、申 宝剣 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いる7員環化合物の合成」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)

23. 高橋 保、宮地太一、原 隆一郎、席 振峰 (北大触セ・北京大): 「アセチレンのカルボジルコネーション反応を利用したアルケニルホスフィン類の合成」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
24. 高橋 保、コトラ マーティン、松村裕司 (北大触セ): 「ニッケル触媒によるハロプロペン酸エステル類の反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
25. 高橋 保、伊藤大地、劉 元紅 (北大触セ): 「ジルコナサイクルのトランスメタル化を利用した環生成反応」、日本化学会 北海道支部1999年夏季研究発表会、苫小牧 (1999.7.23)
26. 高橋 保、孫 文華、佐藤公彦、原 隆一郎 (北大触セ): 「チタノセン触媒によるグリニャール試薬を還元剤とする芳香族塩化物の脱塩素化反応」、第46回 有機金属化学討論会、東大阪(1999.9.16)
27. 高橋 保、浦 康之、原 隆一郎、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコノセン・エチレン錯体と第14族元素化合物との反応」、第46回 有機金属化学討論会、東大阪 (1999.9.16)
28. 高橋 保、コトラ マーティン、蔡 福裕、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ニッケル塩存在下におけるジルコナシクロペンタジエンを出発とするベンゼン誘導体生成反応」、第46回 有機金属化学討論会、東大阪(1999.9.16)
29. 高橋 保、コトラ マーティン、席 嬋娟、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコナシクロペンタジエンからのシクロペンタジエン誘導体の合成」、日本化学会 第77秋季年会、札幌 (1999.9.23)
30. 高橋 保、姥山はるか、席 振峰 (北大触セ・北京大) 「ジルコナシクロペンタジエンの選択的ハロゲン化を利用した反応の開発」、日本化学会 第77秋季年会、札幌 (1999.9.23)
31. 高橋保、コトラ マーティン、蔡福裕、李艶忠、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコナサイクルを用いるヘテロ環化合物の合成」、日本化学会 第77秋季年会、札幌

(1999.9.24)

32. 高橋 保、山崎明子、西原康師、原 隆一郎、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「オレフィン・ホスフィン 2 座配位子を持つジルコノセン錯体の合成と構造」、日本化学会 第77 秋季年会、札幌 (1999.9.24)
33. 高橋 保、孫 文華、申 宝剣、段 征 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いたベンゾシクロヘプテン類の生成反応」、日本化学会 第77秋季年会、札幌 (1999.9.25)
34. 高橋 保、梅田知里、申 宝剣、席 振峰、中島清彦 (北大触セ・愛教大・北京大): 「ジルコナサイクルを出発とするシクロブタンおよびシクロブテンの生成反応」、日本化学会 第77秋季年会、札幌 (1999.9.25)
35. 高橋 保、霍 守権、寺尾 潤、ロイ スジット、コトラ マーティン、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコナサイクルの選択的炭素-炭素結合生成反応及び不斉反応への展開」、日本化学会 第77秋季年会、札幌 (1999.9.25)
36. 高橋 保、山崎明子、北村正典、申 宝剣、索 全伶 (北大触セ): 「多置換ジヒドロアントラセンとクロム錯体との反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
37. 高橋 保、孫 文華、段 征 (北大触セ): 「Zn 塩パラジウム触媒存在下におけるジルコナシクロペンタジエンのモノアリル化反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
38. 高橋 保、蔡 福裕、李 艶忠 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエン誘導体からのポリフェニレン合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
39. 高橋 保、席 嬋娟、浦 康之、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコノセンを用いたアルキン類のメタロエステル化反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
40. 高橋 保、浦 康之、原 隆一郎 (北大触セ): 「ジルコノセンを用いたスチレン類のヒドロシリル化反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
41. 高橋 保、段 征、孫 文華 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンと 1,1 - ジ

- 八口化合物との反応によるシクロペンタジエン誘導体の合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
42. 高橋 保、席 嬋娟、宮地太一、ガルシア マリセラ (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンと酸塩化物との反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
43. 高橋 保、蔡 福裕、李 艶忠 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素、イソニトリル類との反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
44. 高橋 保、シュテプニチュカ ペトロ、李艶忠、コトラ マーティン (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いたキノリン・イソキノリン合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
45. 高橋 保、コトラ マーティン、高 国華、席 振峰 (北大触セ・北京大): 「1, 3, 6 - トリエンの環化異性化反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
46. 高橋 保、劉 元紅、伊藤大地、徐 峰 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンからのピリダジン誘導体の合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
47. 高橋 保、劉 元紅、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「[4 + 2 + 2]環化反応による 8 員環化合物の生成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
48. 高橋 保、李 艶忠、蔡 福裕、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ジルコノセンを用いたアセチレン類とイソシアネートとの反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
49. 高橋 保、国可倫代、梅田知里、申 宝剣 (北大触セ): 「クロロジエン化合物の分子内環化によるシクロブタン類の生成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
50. 高橋 保、王 輝、蔡 福裕 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンテン類とカルボジイミド類との反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
51. 高橋 保、石川正憲、原 隆一郎 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエン類のシクロプロパネーション反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)

52. 高橋 保、伊藤大地、劉 元紅 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを利用したピリジン類の合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
53. 高橋 保、原 隆一郎、劉 彦軍、席 振峰、趙 炳均 (北大触セ・北京大): 「ジルコナシクロペンタジエン類の炭素炭素結合の切断反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
54. 高橋 保、席 振峰、李 志平、李 丕旭、管 海榮 (北大触セ・北京大): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いた置換スチレンの合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
55. 高橋 保、鄭 和根、北村正典、申 宝剑、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「アセン誘導体の Diels-Alder 反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
56. 高橋 保、鄭 和根、北村正典、申 宝剑、劉 彦軍 (北大触セ): 「置換アントラセンの合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
57. 高橋 保、鄭 和根、北村正典、申 宝剑、中島清彦 (北大触セ・愛教大): 「ポリアセン誘導体の合成」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
58. 高橋 保、コトラ マーティン、松村裕司 (北大触セ): 「パラジウム触媒を用いたアセチレン類とヨードプロペン酸エステル類との反応」、日本化学会第 78 春季年会、船橋 (2000.3.28-3.31)
59. 劉 彦軍、北村 正典、索 全伶、高橋 保 (北大触セ): 「Formation of all Substituted Dihydroanthracenes」、日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.21)
60. 劉 元紅、徐 峰、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Preparation of NHeterocyclic Compounds」、日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.21)
61. 北村正典、劉 彦軍、中島 清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「ジヨードナフタレン類の合成」、日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.21)
62. 浦 康之、神 将吉、中島 清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「ジルコニウム複核エチレン錯体の合成」、日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)

63. 李 艶忠、高橋 保 (北大・触セ): 「Synthesis of Highly Substituted Pyridones」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
64. 李 艶忠、浦 康之、蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ) 「Synthesis of Benzoheterocycles Including 14 Group Elements」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
65. 北村正典、索 全伶、申 宝剑、中島 清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大): 「Synthesis of Alkylated Polycyclic Compounds」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
66. 洪 学傳、浦 康之、席 嬋娟、高橋 保 (北大触セ) 「Reaction of Titanocenediethyl with Acetylenes and Chloroformates」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
67. 李 艶忠、近藤良彦、蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ): 「アザジルコナサイクルの反応」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
68. 劉 元紅、段 征、高橋 保 (北大触セ): 「The Reaction of Zirconacyclopentadienes with η^5 -Iodoalkynylbenzene」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
69. 高 国華、コトラ マーティン、高橋 保 (北大触セ) 「Cyclization Reaction of Chlorodiene Using Zirconocene and MAO」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
70. 劉 元紅、鍾 振起、高橋 保 (北大触セ): 「Reaction of Zirconacyclopentenes with Alkynyl Halides: Formation of Enyne Derivatives」日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
71. 趙 炳均、席 振峰、高橋 保 (北大触セ): 「 η^5 -Carbon-carbon Bond Cleavage Reaction of Zirconacyclopentadienes」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)
72. 蔡 福裕、王 輝、高橋 保 (北大触セ): 「Benzene Derivatives Formation Associated with Two Transition Metals」, 日本化学会北海道支部 2000 年夏季研究発表会、七飯町 (2000.7.22)

73. 孫 文華、段 征、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Allylation of Zirconacyclopentadienes using Zn Salt and Palladium Catalyst」、第 47 回 有機金属化学討論会、名古屋 (2000.10.2)
74. 霍 守權、石川正憲、高橋 保 (北大触セ) 「Reaction of a Double Bond of Zirconacyclopentadienes」、第 47 回 有機金属化学討論会、名古屋 (2000.10.2)
75. 北村正典、申 宝剑、中島 清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Preparation of Substituted Acene Derivatives via Zirconacyclopentadienes」、第 47 回 有機金属化学討論会、名古屋 (2000.10.2)
76. 高橋 保、徐 峰、蔡 福裕、北村 正典 (北大触セ): 「Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Containing Heterocycles」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
77. 北村正典、劉 彦軍、高橋 保 (北大触セ): 「ナフタセン誘導体の合成法」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
78. 北村正典、劉 彦軍、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Preparation of Multi-substituted Unsymmetrical Anthracenes」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
79. 李 艷忠、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Synthesis of Pyranes by Reaction of Zirconacyclopentadienes with Ketomalonate」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
80. 近藤良彦、李 艷忠、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「アザジルコナシクロペンテノンと酸塩化物との反応」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
81. 席 嬋娟、浦 康之、洪 学傳、高橋 保 (北大触セ・清華大) 「Synthesis of Benzoic Ester Derivatives from Zirconocene-Benzynes Complex」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
82. 征、高橋 保 (北大触セ): 「Transmetallation Reaction from Zirconacycles to Zinc」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
83. 37 . 劉 元紅、高橋 保 (北大触セ): 「Direct Michael Addition Reaction of Zirconacycles」、日

本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)

84. 村 裕司、コトラ マーティン、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「パラジウムを触媒とするフルベン誘導体の合成」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
85. 藤 大地、劉 元紅、徐 峰、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンからのデュワーベンゼン誘導体の合成」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
86. 艶忠、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Formation of Dihydropyridones from Azazirconacycles」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
87. 劉 元紅、鍾 振起、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Bisalkynylation Reaction of Acetylenes」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
88. 宮地 太一、中島 清彦、席 振峰、高橋 保 (北大触セ・愛教大・北京大): 「架橋したオレフィンとホスフィンが配位した銅錯体の合成と構造」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
89. 宮地 太一、中島 清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大・北京大): 「有機ジルコニウム化合物を利用したホスフィンの合成」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
90. 国可倫代、梅田知里、申 宝剑、劉 元紅、高橋 保、中島 清彦(北大触セ・愛教大): 「Synthesis and Structure of Cyclobutane Derivatives」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
91. 王 輝、蔡 福裕、中島 清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Transmetallaion Reaction from Zirconacycles to Cobalt」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
92. 関 隆史、野口 祥紀、中島 清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「ジルコナシクロペンタジエンと有機リチウムとの反応」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
93. 高 国華、コトラ マーティン、席 降峰、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「Cycloisomerization Reaction of 1,3,6-Heptatrienes」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
94. 趙 炳均、劉 元紅、席 降峰、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「Functionalization of Alkynes via Zirconacyclopentadiene」, 日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)

95. 李志平、コトラ マーティン、佐藤 公彦、席 降峰、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「Monoallylation Reaction of Zirconacycles」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
96. 郭 巧霞、原 隆一郎、宮地 太一、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「C-O Single Bond Cleavage Catalyzed by Group 5 and 6 Metal Chlorides」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
97. 浦 康之、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコニウムを触媒とするスチレン類のヒドロシリル化反応」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
98. 神 将吉、浦 康之、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「ジルコノセン - エチレン架橋錯体とボランとの反応」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
99. 席 振峰、李志平、宋 秋伶、閻 尼、佐藤公彦、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「Aromatization of Alkynes Catalyzed or Mediated by $CP_2 TiCl_2/Li$ 」、日本化学会 第 79 春季年会、神戸 (2001.3.28-3.31)
100. 劉 元紅、菅野研一郎、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンのアルキン、アルケンへの環化付加反応」、日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
101. 劉 元紅、家里篤史、高橋 保 (北大触セ): 「塩化クロムを用いたジルコナシクロペンタジエンとイソシアネートからのピリドン合成」、日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
102. 劉 元紅、茶木伸治、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いたアルキンとニトリルの [2 + 2 + 2] 環化付加反応による選択的ピリジン合成」、日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
103. 周 欣、北村正典、高橋 保 (北大触セ): 「アルキル置換アントラセンと酸素との反応」、日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
104. 李 艶忠、山中正道、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコノセン錯体とイソシアネートとの

- 反応」, 日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
105. 李 艶忠、三刀静恵、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナヘテロサイクルとプロパルギルハライドとの反応」, 日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
106. 渡部拓子、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「クロロジエンのジルコノセンへの酸化的付加」, 日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
107. 郭 海卿、浦 康之、徐 峰、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタジエンを用いたベンゾ - タイプヘテロサイクルの合成」, 日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
108. 段 征、西本恭博、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコナシクロペンタンからのアレン誘導体の合成」, 日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会、室蘭 (2001.7.19)
109. 李 艶忠、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Synthesis of Pyrans from Zirconacyclopentadienes」, 第48回有機金属化学討論会、横浜 (2001.9.18-9.19)
110. 劉 元紅、鍾 振起、浦 康之、席 嬋娟、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Metal-esterification and Alkynylation of Alkynes via Zirconacycles」, 第48回有機金属化学討論会 横浜 (2001.9.18-9.19)
111. 伊藤大地、劉 元紅、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Preparation of Heterocyclic Compounds via Direct Insertion of C=N Double Bond to Zirconacyclopentadienes」, 第48回有機金属化学討論会、横浜 (2001.9.18-9.19)
112. 郭 巧霞、原 隆一郎、宮地太一、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「Cleavage of ethers with acyl chloride catalyzed by group 5 and 6 metal chloride」, 日本化学会第80秋季年会、千葉 (2001.9.20-9.23)
113. 段 征、西本恭博、関 隆史、コトラ マーティン、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Functionalization Reaction of Zirconacycles via Transmetalation to Cu,Zn,or Li」, 日本化学会第80秋季年会、千葉 (2001.9.20-9.23)
114. 李 艶忠、蔡 福裕、近藤良彦、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Reaction of

- Azazirconacycles Prepared from Isocyanates」, 日本化学会第80秋季年会、千葉
(2001.9.20-9.23)
115. 松村裕司、高 国華、コトラ マーティン、高橋 保(北大触セ):「パラジウム触媒と炭酸銀を用いた高効率なフルベン誘導体の合成」、日本化学会第 80 秋季年会、千葉
(2001.9.20-9.23)
116. 宮地太一、席 振峰、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「アルケニルジルコニウム錯体とクロロホスフィンとの銅塩存在下における反応」、第51回錯体化学討論会、島根
(2001.9.28-9.30)
117. 関 隆史、野口祥紀、霍 守権、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「ジルコナシクロペンタジエンとアルキルリチウムとの反応」、第51回錯体化学討論会、島根
(2001.9.28-9.30)
118. 佐藤公彦、西原康師、席 振峰、高橋 保(北大触セ):「チタナシクロペンタジエン、チタナシクロペンテンの合成法と反応の開発」、第 51 回錯体化学討論会、島根
(2001.9.28-9.30)
119. 周 欣、北村正典、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Photooxygenation of multi-substituted anthracene」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
120. 席 振峰、郭 瑞云、三刀静恵、高橋 保(北大触セ・北京大):「ジルコニウムを用いたアセトフェノン、アルキン類からのインデン誘導体のワンポット合成」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
121. 郭 巧霞、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Reaction of cyclic ethers with group V and VI metal halides」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
122. 北村正典、高 国華、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「多アルキル置換芳香族化合物の固体状態における配座異性体」, 日本化学会第81春季年会、東京
(2002.3.26-3.29)
123. 家里篤史、劉 元紅、高橋 保(北大触セ):「クロム錯体を用いたフェナントレン誘導体の合成」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)

124. 三刀静恵、郭 瑞云、席 振峰、高橋 保 (北大触セ・北京大):「ジルコニウムを用いたフェニルアセチレン類からのインデン誘導体のワンポット合成」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
125. 近藤良彦、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ):「Reaction of Azazirconacyclopentadienes with Propargyl Halides」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
126. 王 輝、蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ):「Nickel Catalyzed benzene Formation from Zirconacyclopentadiene」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
127. 段 征、高橋 保 (北大触セ):「Mixed Transmetalation of Zirconacyclopentadienes」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
128. 劉 元紅、菅野研一郎、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「ジルコナシクロペンタジエンと塩化クロム()との反応による直鎖テトラエンの合成」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
129. 山中正道、蔡 福裕、コトラ マーティン、高橋 保 (北大触セ):「多置換ピリジン誘導体の選択的合成」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
130. 石川正憲、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ):「ジルコナシクロペンタジエン類の酸化反応」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
131. 関 隆史、高橋 保 (北大触セ):「ジルコナシクロペンタジエン/有機リチウム錯体と不飽和化合物との反応」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
132. 松村裕司、コトラ マーティン、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「ニッケル触媒による二置換3-ヨウ化プロペン酸エステルの二量化反応」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)
133. 宮地太一、石川正憲、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「ジルコナシクロペンタジエンとジクロロホスフィンとの銅塩存在下における反応」, 日本化学会第81春季年会、東京 (2002.3.26-3.29)

134. 植竹弘一、浦 康之、高 国華、高橋 保 (北大触セ): 「前周期遷移金属錯体と 14 族化合物との反応」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
135. 上田剛士、劉 元紅、高橋 保 (北大触セ): 「ジルコノセン誘導体を用いたシクロブテン化合物の生成」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
136. 葛葉悠一、高 国華、Reinald Fischer (北大触セ) 中島清彦 (愛教大) 高橋 保 (北大触セ): 「ジルコノセン錯体とアルキニルシラン誘導体との反応」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
137. 永島理香子、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ): 「官能基を持つアルキンとジルコナサイクルとの反応」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
138. 郭 海卿、高橋 保 (北大触セ): 「Reaction of CpTiCl₃ with Alkynes」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
139. 黄 文迎、高橋 保 (北大触セ): 「Novel Synthesis of Multi-substituted Aromatic Compounds」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
140. 鮑 峰玉、高 国華、浦 康之、高橋 保 (北大触セ): 「Highly Regio-Controlled Hydrosilylation of Styrene Catalyzed by Group 4 Metal Complexes」, 日本化学会北海道支部 2002 夏季研究発表会、旭川 (2002.7.19)
141. 高橋 保 (北大触セ): 「ジルコノセン錯体を用いたスチレンの選択的ヒドロシリル化反応」, 第35回有機金属若手の会、愛知 (2002.7.30)
142. 北村正典、徐 峰、劉 彦軍、山中正道、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大): 「Novel Synthetic Method for Multi-Substituted Fused Aromatic Compounds」, 第 49 回有機金属化学討論会、神戸 (2002.9.12)
143. 王 輝、宮地太一、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ): 「Nickel Catalyzed Benzene Formation from Zirconacyclopentadienes」, 第49回有機金属化学討論会、神戸 (2002.9.12)
144. 佐藤公彦、高 嘩、席 振峰、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「Tearing Cp Ligand into Two-Carbon and Three-Carbon Moieties and Its Application to Organic Synthesis」, 第 49 回有機金属化学討論会、神戸 (2002.9.13)
145. 葛葉悠一、佐藤公彦、高 嘩、席 振峰、高橋 保 (北大触セ・北京大): 「シクロペン

- タジエニルの炭素-炭素結合のダブル切断」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
146. 鮑 峰玉、高 国華、高橋 保(北大触セ):「Titanium-Catalyzed Hydrosilation of Alkynes」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
147. 席 振峰、呂 健明、高橋 保(北大触セ・北京大):「Combination of Zirconocene-Mediated Cross-Coupling and Desilylation Processes Leading to Otherwise Unavailable Butadienes」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
148. 上田剛士、小笠原正道、高橋 保(北大触セ):「ハロブタジエンとジルコノセンとの反応」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
149. 三刀静恵、席 振峰、范 洪涛、高橋 保(北大触セ・北京大):「ジルコナシクロペンタジエンと一酸化炭素との反応」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
150. 李 艶忠、松村裕司、高橋 保(北大触セ):「2 種遷移金属錯体を用いたアルキンの触媒的三量化反応、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
151. 李 艶忠、永島理香子、高橋 保(北大触セ):「ジルコニウムおよびニッケル錯体を用いた二官能性ビフェニル誘導体の合成」、日本化学会第 83 回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
152. 家里篤史、劉 元紅、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「クロム錯体を用いた多環式化合物の合成」、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
153. 菅野研一郎、高橋 保(北大触セ):「ジアリールシクロブテン誘導体の合成と光物性」、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
154. 黄 文迎、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Synthesis and Reaction of Multi-substituted Dihaloarenes」、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
155. 郭 巧霞、申 宝剣、郭 海卿、高橋 保(北大触セ・石油大):「H-D Exchange Reactions on Aromatic Compounds Catalyzed by Group 5 or Group 6 Metal Halides」、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)

156. 周 欣 李 志平、北村正典、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「Novel Synthesis of Persubstituted Naphthalenes、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
157. 小笠原正道、植竹弘一、高橋 保 (北大触セ):「置換アリルシランを用いた置換 2 - ブロモ - 1 , 3 ブタジエン類の合成とパラジウム触媒アレン合成反応への応用」、日本化学会第83回春季年会、東京 (2003.3.18-21)
158. 松村裕司、マーティン コトラ、高橋 保 (北大触セ):「ニッケル触媒を用いたハロブレン酸二量化反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
159. 三刀静恵、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ):「ジルコノセン-アルキン錯体と一酸化炭素との反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
160. 周 欣 蔡 福裕、高橋 保 (北大触セ):「ジルコノセンを用いたチオフェンオリゴマーの合成」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
161. 黄 文迎、周 欣、菅野研一郎、高橋 保 (北大触セ):「パラジウムを触媒とするアルキン類とヨードベンゼン類とのカップリング反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
162. 郭 海卿、佐藤公彦、菅野研一郎、高橋 保 (北大触セ):「チタン触媒を用いる芳香族化合物の脱ハロゲン化反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
163. 鮑 峰玉、小笠原正道、高橋 保 (北大触セ):「チタン触媒を用いたアルキン類のヒドロシリル化反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
164. 小笠原正道、葛 永輝、高橋 保 (北大触セ):「ホスホメタロセンの特異な反応性」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
165. 葛葉悠一、高橋 保 (北大触セ):「新規チタナシクロペンタジエンの反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)

166. 上田剛士、小笠原正道、高橋 保(北大触セ):「ハロアルケンとジルコノセンとの反応」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
167. 永島理香子、家里篤史、李 艶忠、高橋 保 (北大触セ):「ジハロジアリール化合物の合成」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
168. 鹿島桂一、菅野研一郎、高橋 保 (北大触セ):「新規多置換芳香族化合物の合成」、日本化学会北海道支部 2003 年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
169. 小笠原正道、坂本 猛、高橋 保 (北大触セ):「面不斉を有する架橋フェロセンの合成検討」、日本化学会北海道支部2003年夏季研究発表会、北見 (2003.7.19-21)
170. 郭 海卿、菅野研一郎、高橋 保(北大触セ):「Catalytic Defluorination of Aromatic Fluoride Using Cyclopentadienyltitanium Trichloride」、第 53 回錯体化学討論会、山形 (2003.9.24-9.26)
171. 三刀静恵・李 艶忠・席 振峰・范 洪涛・高橋 保 (北大触セ・北京大):「ジルコノセン錯体とCOとの反応」、第 53 回錯体化学討論会、山形 (2003.9.24-9.26)
172. 関 隆史、清水浩之、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大・日本ポリオレフィン株式会社):「ジルコノセン化合物へのシクロペンタジエン類の酸化的付加反応」、第 53 回錯体化学討論会、山形 (2003.9.24-9.26)
173. 周 欣、中島清彦、高橋 保(北大触セ・愛教大):「Aromatic Ring Extension Reaction Using Zirconacyclopentadienes」、第 53 回錯体化学討論会、山形 (2003.9.24-9.26)
174. 家里篤史、劉 元紅、中島清彦、菅野研一郎、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「Synthesis of Polycyclic Compounds using Chromium Complex」、第 50 回有機金属化学討論会、大阪 (2003.9.28-30)
175. 黄 文迎、周 欣、菅野研一郎、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大):「Aromatic Ring Extension from o-Dihaloarenes Catalyzed or Mediated by Transition Metals」、第 50 回有機金属化学討論会、大阪 (2003.9.28-30)
176. 関 隆史、清水浩之、中島清彦、高橋 保 (北大触セ・愛教大・日本ポリオレフィン株式会社):「Synthesis of Novel Dinuclear Zirconocene Complex」、第 50 回有機金属化学討論

会、大阪 (2003.9.28-30)

177. 家里篤史・劉 元紅・中島清彦・菅野研一郎・高橋 保 (北大触セ・愛教大):「ピ
アリアルからの増環反応による多環式複素環化合物の合成」, 第 33 回複素環化学討論会,
札幌 (2003.10.15-17)
178. 松村裕司・李 艶忠・中島清彦・高橋 保 (北大触セ・愛教大):「パラジウム触媒を用
いた 3-ハロプロペン酸アミドからの含窒素複素環化合物の合成」, 第 33 回複素環化学討
論会、札幌 (2003.10.15-17)

(3) 特許出願 (国内 70 件、海外 4 件)

1. 多置換アセン誘導体及びその製造方法
及川一摩、堀 順一、高橋 保、出願番号 2003-133876、2003/5/13
2. シクロペンテノン誘導体の製造方法
高橋 保、席 ちゃんじゃん、出願番号 2003-122421、2003/4/25
3. フェニレンチオフェンポリマー及びその製造方法
高橋 保、祭 福裕、出願番号 2003-188776、2003/6/30
4. ポリアセン誘導体及びその製造方法
高橋 保、李 志平、出願番号 2003-127071、2003/5/2
5. チタノセン類を触媒とする芳香族フッ素化物の脱フッ素化処理方法
高橋 保、出願番号 2003-317466、2003/9/9
6. 共役性多環式化合物の製造方法
高橋 保、劉 元紅、出願番号 03-051714、2003/2/27
7. ジエン誘導体の製造方法
高橋 保、席 振峰、出願番号 03-051731、2003/2/27
8. 多置換多環芳香族化合物およびその製造方法
高橋 保、出願番号 03-051823、2003/2/27
9. ジハロゲン化ビフェニル誘導体およびその製造法
高橋 保、李 艶忠、出願番号 03-051876、2003/2/27
10. アレン誘導体の製造方法
小笠原正道、高橋 保、出願番号 03-051828、2003/2/27
11. ビニルシランの製造方法
高橋 保、出願番号 03-51745、2003/2/27

12. シクロペンタジエン誘導体の製造方法
高橋 保、李 艶忠、出願番号 03-051883、2003/2/27
13. 全置換ナフタレン誘導体の製造方法
高橋 保、李 志平、出願番号 03-47488、2003/2/25
14. ビフェニレンシクロブテニレンポリマーとその製造法
高橋 保、菅野研一郎、出願番号 02-366801、2002/12/18
15. 重水素化芳香族化合物の製造方法
高橋 保、出願番号 02-167491、2002/6/7
16. 機能性薄膜
高橋 保、武捨 清、坂巻功一、東海林義和、出願番号 02-85642、2002/3/26
17. インデン誘導体の製造方法
高橋 保、席 振峰、出願番号 02-63052、2002/3/8
18. アントラセン酸素錯体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 02-64133、2002/3/8
19. ベンゼン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 02-61795、2002/3/7
20. ジケトン類の製造方法
高橋 保、出願番号 02-61809、2002/3/7
21. 3環式化合物の製造方法
高橋 保、劉 元紅、出願番号 02-62243、2002/3/7
22. ジベンゾシクロ化合物の製造方法
高橋 保、出願番号 02-62257、2002/3/7
23. ホスホール誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 02-62617、2002/3/7
24. ジエステル化ジエン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 02-60444、2002/3/6
25. ピリジン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 02-51162、2002/2/27
26. 同位体標識した有機化合物及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-381937、2001/12/14
27. テトラエン誘導体及びその製造方法
高橋 保、劉 元紅、出願番号 01-220787、2001/7/23
28. 不飽和6員環の製造方法
高橋 保、席 振峰、出願番号 01-220786、2001/7/23

29. 窒素含有 6 員環の製造方法
高橋 保、劉 元紅、出願番号 01-198969、2001/6/29
30. ジアレン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-199580、2001/6/29
31. アレニルエーテルの製造方法
高橋 保、出願番号 01-198651、2001/6/29
32. 三核錯体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-071588、2001/3/14
33. エンイン誘導体及びスチレン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 01-071599、2001/3/14
34. エーテル化合物の分解方法
高橋 保、原 隆一郎、出願番号 01-071589、2001/3/14
35. ベンゼン誘導体の製造方法
高橋 保、席 振峰、出願番号 01-071475、2001/3/14
36. ピロリノン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-071296、2001/3/13
37. 有機ケイ素化合物の製造法
高橋 保、出願番号 01-071291、2001/3/13
38. デュワーベンゼン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-57383、2001/3/1
39. 安息香酸エステル誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 01-19324、2001/1/29
40. ジヒドロピリドン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 00-359616、2000/11/27
41. ピラン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 00-358738、2000/11/27
42. アリール誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 00-197541、2000/6/30
43. エンイン誘導体及びスチレン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-197211、2000/6/29
44. ジヒドロアントラセン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-196118、2000/6/29
45. 多環化合物の製造方法
高橋 保、出願番号 00-196177、2000/6/29

46. 複核オレフィン錯体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 00-195692、2000/6/29
47. アルキリデンベンゾシクロヘプテン誘導体及びその製造方法
高橋 保、出願番号 00-192524、2000/6/27
48. アリールアセチレン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-192523、2000/6/27
49. イソキノリン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-192522、2000/6/27
50. シクロペンテノン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-191304、2000/6/26
51. 縮合複素環の合成方法および縮合複素環
高橋 保、出願番号 00-177015、2000/6/13
52. イミノピリジンまたはピリドン誘導体とその製造方法
高橋 保、出願番号 00-70231、2000/3/14
53. 有機ケイ素化合物の製造法
高橋 保、出願番号 00-70242、2000/3/14
54. トリエン誘導体およびナフタレン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-70153、2000/3/14
55. フルベン誘導体の製造方法
高橋 保、コトラ マーティン、出願番号 00-70084、2000/3/14
56. スチレン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-65980、2000/3/10
57. ジヒドロピリダジン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-66603、2000/3/10
58. シクロペンテノン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-66336、2000/3/10
59. シクロペンタジエンイミン誘導体の製造法
高橋 保、出願番号 00-66015、2000/3/10
60. シクロペンタジエノン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-63582、2000/3/8
61. ピリジン誘導体およびその製造方法
高橋 保、出願番号 00-63481、2000/3/8
62. エステル化有機金属化合物、その製造法および...
高橋 保、出願番号 00-60706、2000/3/6

63. ポリアセンおよびその製造方法
高橋 保、出願番号 00-54666、2000/2/29
64. ベンゼン誘導体の製造方法
高橋 保、出願番号 00-50912、2000/2/28
65. シクロペンタジエン誘導体の合成方法
高橋 保、出願番号 11-340859、1999/11/30
- 62 リン含有有機化合物の合成法
高橋 保、出願番号 11-207347、1999/7/22
- 63 シクロヘプタジエノン誘導体の合成方法
高橋 保、出願番号 11-206106、1999/7/21
- 64 ポリ(ジエン-アリーレン)およびその製造方法
高橋 保、出願番号 11-204887、1999/7/19
- 65 ポリアアリーレン及びその製造方法
高橋 保、出願番号 11-201954、1999/7/15
- 66 前周期遷移金属のメタラシクロペンタジエンへのアルキン化合物・・・
高橋 保、出願番号 11-65994、1999/3/12
- 67 ジイソアミンから窒素含有多環化合物の合成法
高橋 保、出願番号 11-65993、1999/3/12
- 68 ピリジン誘導体の製造
高橋 保、出願番号 11-65992、1999/3/12
- 69 、 -不飽和アミド類の製造
高橋 保、出願番号 11-65991、1999/3/12
- 70 チタノセン類を触媒とする芳香族塩化物の脱塩素化
高橋 保、出願番号 11-65990、1999/3/12

海外出願

1. 機能性薄膜 特願 2002-85642
2. ポリアセン誘導体及びその製造方法 特願 2001-563456、
3. ポリアアリーレン及びその製造方法 特願平 11-201954
4. ピリジン誘導体の製造 特願平 11-65992

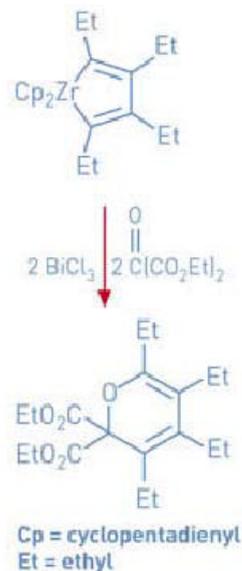
(4)新聞報道等

新聞報道など

2002年アメリカ化学会のChemical & Engineering News に紹介された。

Zirconacycles yield O, N heterocycles

Zirconacyclopentadienes, which can be readily prepared from two different alkynes, are proving to be useful intermediates in organic synthesis. For example, chemistry professor [Tamotsu Takahashi](#) of the [Catalysis Research Center](#) at Hokkaido University, in Japan, and coworkers report the formation of substituted pyrans, pyridines, and pyridazines by inserting C=O, C=N, or N=N moieties, respectively, in place of the zirconium atom in various zirconacycles [*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1144 (2002)]. In a series of one-pot reactions (one shown), the researchers find that BiCl₃ or CuCl are required as transmetalation reagents in most cases to increase the reactivity of the zirconacycles. The work is a continuation of Takahashi's recent research that has led to the preparation of substituted benzenes, pyridines, and polycyclic compounds by metal-mediated reactions involving zirconacycles.



主な招待講演など（大学での講演会を除く）

- (1) T. Takahashi,: “Zirconium-Mediated Coupling Reaction of Alkynes with Vinyl Halide with Carbon-Carbon Bond Cleavage, 4th International Symposium on Organic-Metal Complexes and Catalysis, Lanzhou, July 30- Aug 2 (1999) (招待講演)
- (2) T. Takahashi,: “Zircono-esterification of Alkynes: Selective Carbon-Carbon Bond Formation Reaction of Alkynes via Zirconacyclopentenes“, PACIFICHEM2000, Honolulu, December 14-19 (2000) (オーガナイザー、招待講演)
- (3) T. Takahashi,: ”Selective Preparation of Benzene Derivative or Prydine Derivative from Different Alkynes”, Symposium on Inaugurating the Herbert C. Brown Distinguished Professorship, Purde University, September 28-30 (2000) (招待講演)
- (4) T. Takahashi, : “Zirconacyclopentadienes in Organic Synthesis”, 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers(FCFP-XI), Hailar, July 28-31 (基調講演) (2001)
- (5) T. Takahashi, : “Zirconacyclopentadienes in Organic Synthesis”, International Symposium, Frontiers in Chemistry“, Münster, October 11-12 (招待講演) (2001)

(5) その他特記事項

ナフタセンなどのアセン類に関して試薬メーカーとの間でライセンス契約を結び、ジメチル-1,4,6,11-テトラプロピルナフタセン-2,3-ジカルボキシレートなどが現在市販されている。

7. 結び

「次世代物質変換プロセスの開拓」というタイトルをつけて炭素-炭素結合切断反応を新しく有機合成に利用しようと考えて研究をスタートさせた。ジルコナサイクルの、 σ -炭素-炭素結合を切断し、不飽和結合を持つ分子を交換することによって、数多くの高選択的な新しい有機合成法が開発できたと思う。特に、我々が最初に設定した多置換のベンゼンやピリジン誘導体を異なるアルキン類からワンポットで合成するという研究テーマは、他のいくつかのグループも興味を持ってこの領域に入ってきたことから、周囲に大きな影響を与えたこととなる。これはこのプロジェクトをスタートさせての新しい経験であった。

このことにも代表されるようにジルコナサイクルを利用した炭素-炭素結合切断と炭素-炭素結合生成の組み合わせによる新しい有機合成法開発に関する研究は最初に予想した以上に大きな展開を見せた。特に多置換ピリジンでは、2つの異なるアルキン類と2つのニトリルのカップリングによって、全部の置換基が異なる全置換(5置換)ピリジンをワンポットで収率良く、単一の化合物として合成する方法を開発した。置換基の種類はまだ制限が大きい、これはほかの方法では今のところ合成できていないことから、我々が最初に目標に到達できたという満足感がある。

新しい炭素-炭素結合切断の素反応の開発は最初から難しいであろうという予想はあったが、どのようにしてこれまでにない新しい炭素-炭素結合切断の素反応を開発するかは難しい切り口であった。

その中でJ. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 388.に発表したように、トリックを使って、全体として炭素-炭素3重結合が切断された形の反応を開発できたのは興味深い。

チタナシクロペンタジエンのシクロペンタジエニル基を2炭素と3炭素に切断し、2炭素をベンゼン誘導体に3炭素をピリジン誘導体に変換する反応は、炭素-炭素結合切断の分野に大きな一歩を示すことができたと思っている。なぜ切断できたかなどまだまだ反応機構についてつめないといけませんが、新しい素反応を見出すことができてCRESTに感謝している。

研究のスタート時は全体的に全くの基礎研究であった。上述したようにジルコナセンを使った炭素-炭素結合切断と炭素-炭素結合生成の組み合わせのテーマが爆発的に進展してから物性、機能を目指した素子を考えるようになった。素子の作成をおこなうにあたっての体制を整えるのに非常に時間がかかった。(1)企業に声をかけ

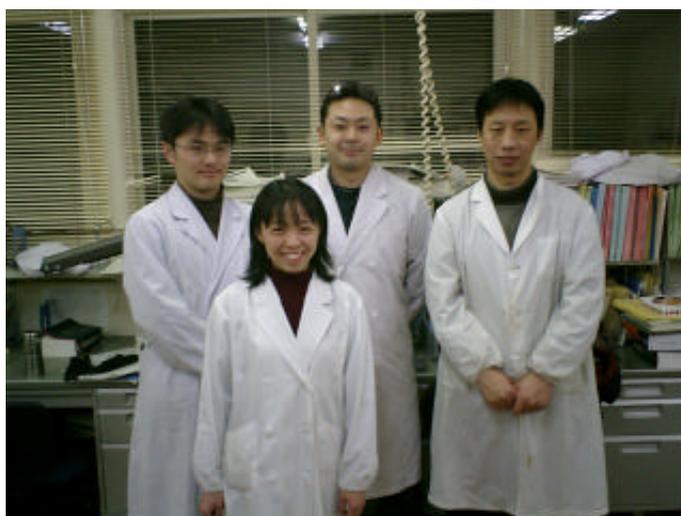
と一緒に研究を進めていくことが決まるまで、(2) 部屋を改造し、装置を購入し、環境を整えるまで、(3) 素子を作成するメンバーとしてはじめは大学院学生をずっと担当させたあと、専属の技術員を雇用していくまで、(4) g オーダーでの化合物を供給する体制を整えるまで、これまでの基礎研究とは全く異なる苦労があった。

この研究は運良く継続研究として採用されたので、新しく整えた素子の作成体制はそのまま利用できることとなった。今後は基礎的な合成反応の開発は50%程度に抑え、これからは応用を中心としていくため継続研究でのチーム構成を取ることにした。

国内特許を出願し、海外特許を出願し、応用へ向けて進もうとすると、基礎と応用の間に非常に大きな隔たりを感じた。これはCRESTで研究をおこなっている研究代表者が皆感じる点ではないであろうか。この隔たりを埋めることができるようなサポートシステムを科学技術振興機構に考えてもらいたい。

科学技術振興機構は、研究を進める上での問題点が生じたときには、非常に良く耳を傾けてくれたことは驚きであった。またそのときの対応も研究者の立場にたったの対応であったことは特筆に値する。また研究統括には、我々研究代表者が思うがままに研究を進める自由度を認めていただいた点を特に感謝したい。

最後に全体として非常にうまくいったという満足感が残ったCREST研究であった。これも研究室のメンバー、研究統括、技術参事、事務参事、科学技術振興機構の方々のお陰であると感謝している。研究室内でのメンバーのスナップではないが、札幌雪祭りで研究室メンバー皆で雪像作成したときのスナップ写真を載せる。この雪像はNHKテレビをはじめ多くの新聞にも報道された我々にとって記念すべきものである。



実験室でのスナップ写真



研究室内での実験中



実験風景



プレハブ内のNMR室



CRESTのために設置したプレハブ実験室



CREST用プレハブ実験室 横から



触媒化学研究センターが北キャンパスに移転、右上の創成科学研究棟



平成15年11月に触媒化学研究センターが入った創成科学研究棟



研究室みんなで製作した自由の女神像の前で記念撮影



研究室で製作した松井の雪像