

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「ニッケラサイクルを鍵中間体とする  
不斉環化付加反応の開発」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者: 生越 専介  
(大阪大学大学院工学研究科、教授)

# 目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(9)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(13)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

1990年代に発表されたニッケラサイクルを経由する触媒的多成分カップリング反応を皮切りに、数多く研究成果がこれまでに報告されてきた。しかし、不斉反応の報告例は限られており、制御される不斉中心は一つであった。また、我々が研究を開始した時点においては、鏡像体過剰率が90%eeを超える反応は、報告されていなかった。さらに、本研究の開始時点においては、ニッケラサイクルを経由する不斉環化付加反応は、皆無であった。その一方で、ニッケラサイクルを経由する触媒反応においては、ジアステレオ選択的な反応が多いことは知られていた。このような背景のもと、本研究課題においては、これまで達成されていなかった多点不斉制御環化付加反応の開発を研究対象とした。

本研究課題においては、触媒的に発生させた不斉ニッケラサイクルを鍵中間体とし、生じた不斉中心の立体化学を環化反応生成物へと転写することで、複数の不斉中心を持つ鏡像体過剰率の高い環状化合物を合成する手法を開発した。特に、不斉非対称化を鍵とする三環性光学活性化合物合成は、連続する五つの不斉中心の立体化学を一段階で制御するものである。これらの研究推進のために、ACT-Cにて雇用した Ravindra Kumar 博士は、CSIR-Central Drug Research Institute (Lucknow, India)に“Senior Scientist”としての独立した研究者としてのポジションを獲得した(平成29年5月2日)。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 不斉非対称化を鍵とする三環性光学活性化合物合成

工業原料として大量生産されているフェノールから、ヒドロナフト[1,8-bc]フラン骨格をわずか二段階の合成工程で構築する手法を開発した。ヒドロナフト[1,8-bc]フランは抗腫瘍剤、解熱鎮痛剤、殺虫剤など多くの生理活性化合物に含まれる重要な骨格である。鍵はニッケル化合物による不斉非対称化反応である。これをトリガーとして、連続する五つの炭素の三次元構造が精密構築され、ヒドロナフト[1,8-bc]フラン骨格が形成される。(Nat. Comm., 2017, 8, 32. DOI: 10.1038/s41467-017-00068-8)

#### 2. イミン、アルケン・アルキンと一酸化炭素との不斉環化カルボニル化反応

2009年に植物ホルモンとしての作用が確認されたストリゴラクタム類の2つの不斉炭素の立体化学を制御しながら高収率での合成を可能にする反応を開発した。これまでは、ラセミ化合物の光学分割により光学活性合成中間体を入手することで光学活性ストリゴラクタムを合成していた。本研究により、光学活性ストリゴラクタムの短段階合成に大きな道筋が見えてきた。(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 8206-8210. DOI:10.1002/anie.201703187) Most Accessed 06/2017

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

#### 1. TFEとアルデヒドとヒドロシランとの三成分カップリング反応

テトラフルオロエチレン(TFE)は、テフロンとして知られるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の原料であり工業的には安価で大量に使用されている。また、地球温暖化係数がほぼゼロである(二酸化炭素を1とする)。そのために理想的な有機フッ素化合物合成の原料であるが触媒的不斉合成反応に利用された例はない。本研究では、不斉中心の生じる触媒反応を開発した。今後、不斉誘起可能な反応系へと展開することが可能となると、新規含フッ素光学活性アミノ酸合成等の大きな成果になると期待できる。光学活性アミノ酸まで誘導可能となった際には、ダイキン工業との協願にて特許出願予定。

### § 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

(1) 「統括・実施」グループ

① 研究代表者：生越 専介（大阪大学大学院工学研究科、教授）

研究項目

・ 不斉炭素を生じる高効率触媒反応の開発と不斉反応への展開  
参画した研究者の数（研究員 1 名、研究補助員 0 名、学生 6 名）

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

国内：テトラフルオロエチレンの不斉反応への展開についてダイキン工業との共同研究を実施している。

海外：Antoni Riera 教授(バルセロナ大学)との共同研究を平成 27 年度より実施している。平成 27 年度には、バルセロナにて、メールでの打ち合わせを行ってきた。本年度には Antoni Riera 教授との共著にて論文を発表した(*Angew. Chem. Int. Ed.* DOI:10.1002/anie.201703187)。現在も共同研究は継続されており可視光を照射することで配位座を変化させる配位子の設計と合成を検討している。

Mary Grellier 教授(LCC@ Toulouse)とは、後述する分子内に-SO<sub>2</sub>R を持つ不斉 NHC 配位子の設計と合成検討を行った。また大阪大学のプログラムにより生越研究室に三週間滞在し十分な議論を行った。

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目 1 (大阪大学 生越グループ)

#### ①研究のねらい

環状有機ニッケル化合物を鍵中間体とする不斉環化付加反応の構築を目的とする。二種類の不飽和有機化合物と遷移金属との酸化的環化反応においては、新たに炭素-炭素結合が生成する。不斉炭素が生じる不飽和化合物の組み合わせでは、酸化的環化の段階において立体化学が決定される。しかし、酸化的環化は可逆プロセスであるために錯体化学的アプローチで機構解明することで多様な反応に適用できる反応設計指針を確立させる。これに基づいて、新たな不斉環化付加反応の開発を行う。

#### ②研究実施方法

反応中間体とするニッケラサイクルの設計を行う。この際には、一般性の合成経路で入手可能な基質を選択する。次の段階としては、中間体を 16 電子平面四配位として仮定した上で反応を配位子の選択を行う。これには、数多くのニッケル錯体における基質と配位子(不斉ではない)との組み合わせにおける反応性と安定性の相関から推定する。その後は、触媒反応と量論反応を同時に行う事により反応系中に存在している中間体を単離可能か検討する。触媒反応にて目的生成物が得られた場合には反応条件の精査と基質の拡大を検討する。触媒反応が進行しない場合には、概ね中間体が安定すぎるが多いため、中間体の安定性を損なうように反応を設計しなおす。速度論的研究により反応の律速段階を決定することで、今後の反応開発の設計指針となる成果を得る。

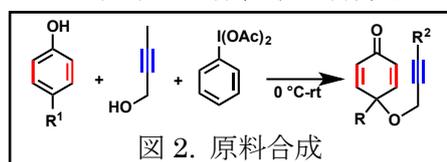
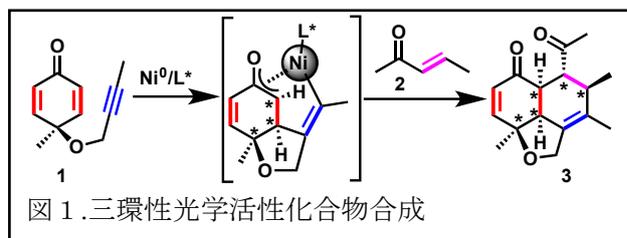
#### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

##### ・ [2+2+2]環化付加反応

本課題については、概ね順調に研究は遂行された。しかしながら重原子を有する生成物において高精度の X 線結晶構造解析に適した単結晶が得られなかった。そのため、論文の投稿が遅れた。最終的には、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻の 森 直准教授との協力を得て円二色性スペクトルと計算化学から示される絶対構造と重原子を持たない生成物の高精度 X 線結晶構造解析の一致により正しい絶対構造を決定することに成功した(*Org. Lett.* **2015**, *17*, 6018)。

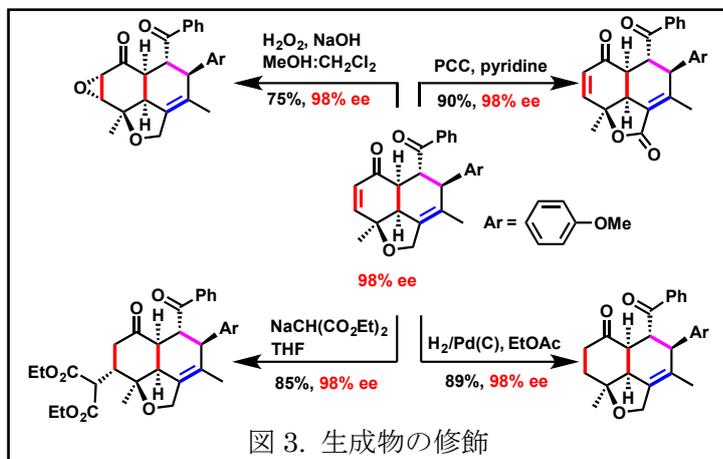
##### ・ ジエノン-アルキンとエノンとの [2+2+2] 環化付加

ニッケラサイクルを鍵中間体とする不斉炭素-炭素結合生成反応として、以下に示す反応開発を検討してきた。この反応では、酸化的環化によるニッケラサイクル生成の段階において、三炭素の立体化学が制御される。その後のエノンとの反応においてアルケン部分に由来する二炭素の立体化学が制御されることで連続する 5 つ炭素の立体化学が制御される。



本反応の鍵となるジエノン-アルキン骨格は、図 2 に示すようにフェノールを出発原料として一段階で合成可能であり、基質合成が容易であるために多様な置換基を導入可能である。

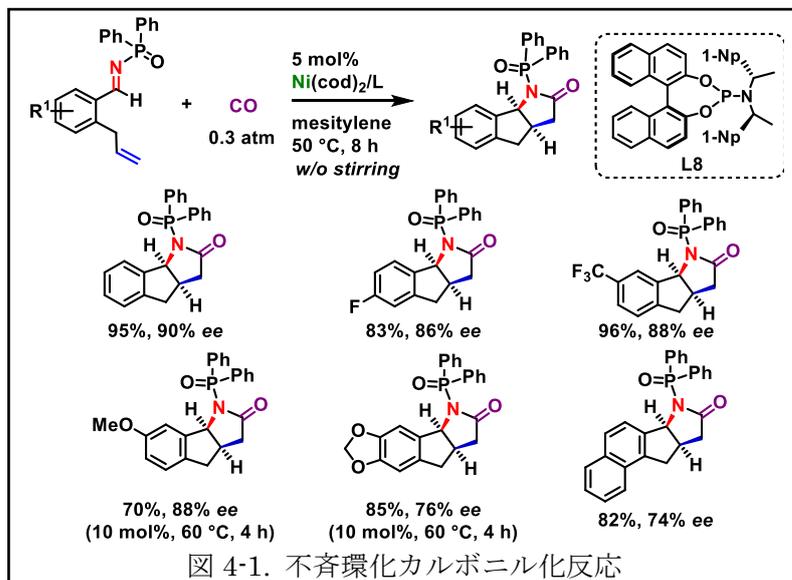
実際に20種類の基質を合成し反応を検討したところ、いずれも高い鏡像体過剰率にて生成物を与えた。収率の向上には基質濃度を下げる必要があった。本反応により得られる生成物は、Fused hydronaphtho[1,8-bc]furan 骨格を有している。また、生成物における2つのカルボニル基は1,4-ジケトンであり、これまで同様のニッケル触媒反応における生成物において見られた1,5-ジケトンではない事も興味深い。反応生成物にみられる骨格は、生理活性化合物にも多く見られる骨格である。特に、ラクトン環が縮環しているものについては生理活性をしめす化合物が数多く得られている。



本研究成果は Nature Communication に受理された (DOI: 10.1038/s41467-017-00068-8)。第一著者である Ravindra Kumar 博士(H25.5~H26.3 博士研究員、H26.4~H29.3 特任助教、H29.3.30 帰国 ACT-C にて雇用)は CSIR-Central Drug Research Institute (Lucknow, India) に "Senior Scientist" としての独立した研究者としてのポジションを平成 29 年 5 月 2 日に獲得した。

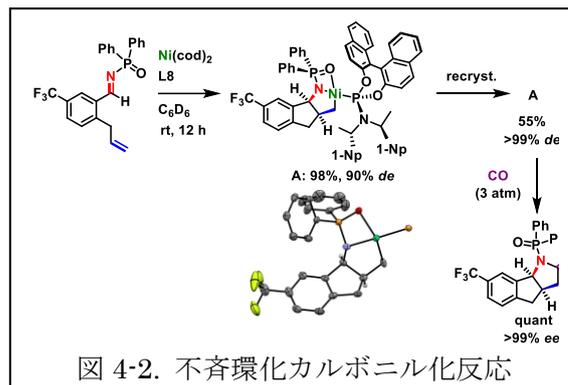
#### ・ [2+2+1]環化付加反応(国際共同研究)

分子内反応型の基質を用いて、不斉環化カルボニル化反応における鍵中間体である光学活性アザニッケラサイクルの単離をした。さらに単離したニッケラサイクル中間体錯体と一酸化炭素との量論反応を行った。ここで観測された鏡像体過剰率と光学活性アザニッケラサイクル錯体の異性体比 (ジアステレオマー比) は、良い一致を示しており触媒反応が加熱条件であることを考慮すると、触媒反応における鏡像体過剰率は錯体の異性体比を NMR にて測定することだけで高い精度で予測されたと考えられる(図 4-1)。同時に、この結果は反応の律速段階が一酸化炭素の挿入段階であり、鏡像体過剰率は、酸化的環化の段階で決定されていることを示している。すなわち、本反応において、不斉制御は酸化的環化を制御することである。本研究の成果の一部はラセミ反応の結果と共に *Angew. Chem. Int. Engl.* にて Antoni Riera 教授(バルセロナ大学)との共著として発表した (*Angew. Chem. Int. Engl.* 2017, 56, 8206-8210. Most Access Article 06/2017)。

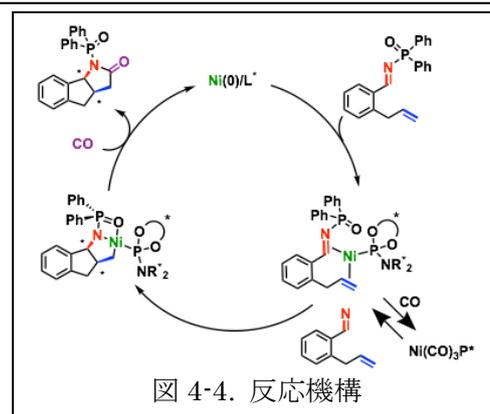
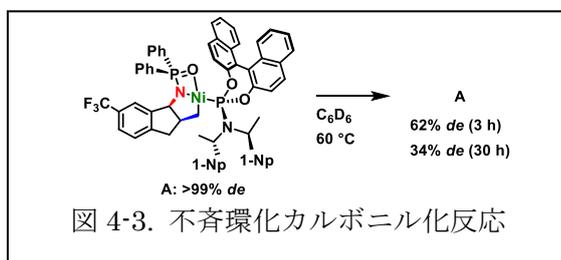


## 追記

不斉配位子を有するニッケル中間体錯体の単離同定に成功した。再結晶により光学的に純粋な結晶が得られた。分子構造は、X線結晶構造解析にて決定した。再結晶した錯体を一酸化炭素と反応させた所、主生成物として得られた鏡像体のみが生成した(図4-2)。また、光学的に純粋な結晶の溶液を60°Cにて加熱したところ、徐々に異性化が進行し3時間後には、62% deとなった(図4-3)。この結果は、単離した錯体が速度論的生成物であることを示している。触媒反応条件においては、速度論的に有利な中間体錯体が優先して生成する。その後、熱により異性化する前に一酸化炭素により捕捉されることで高い鏡像体過剰率を実現出来たものと考えている。また反応溶液を撹拌すると反応が触媒反応として進行しなくなるのは、反応系中における一酸化炭素濃度が高くなるために

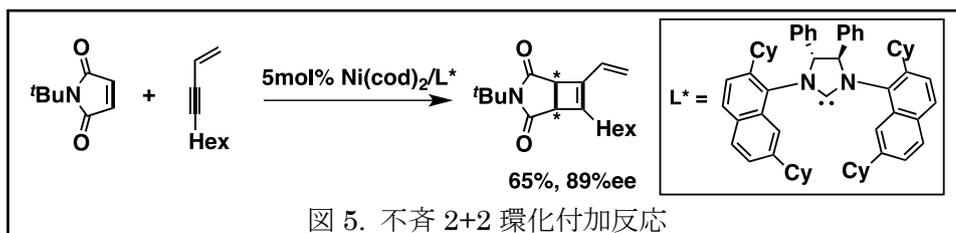


反応系中に存在するNi(CO)<sub>3</sub>Lからの一酸化炭素の解離と続く基質の配位が進行しなくなるためである。鏡像体過剰率の低い基質については、ニッケラサイクルを生成する際のジアステレオ選択性が低い、あるいは異性化の進行が速いものと考えられる。



## ・[2+2]環化付加反応

ラセミ反応において、NHC配位子を用いる事で高い収率にて生成物を与えた反応を、不斉反応へと展開した。これまでに合成した既知の不斉NHC配位子では、いずれも低収率であった。この際、新たに合成した新規不斉NHC配位子を用いて反応を行ったところ、不斉[2+2]環化付加反応では、最も高い89% eeにて目的化合物が得られた(図5)。本配位子は、他の基質の組み合わせにおいても既知の不斉配位子よりも高い鏡像体過剰率を達成した<sup>2)</sup>。本研究成果はSynthesis (Special Issue “Synthetic Chemistry with Nickel”)にて発表した。またFront Cover Highlight Articleに選出された(H28年9月)。

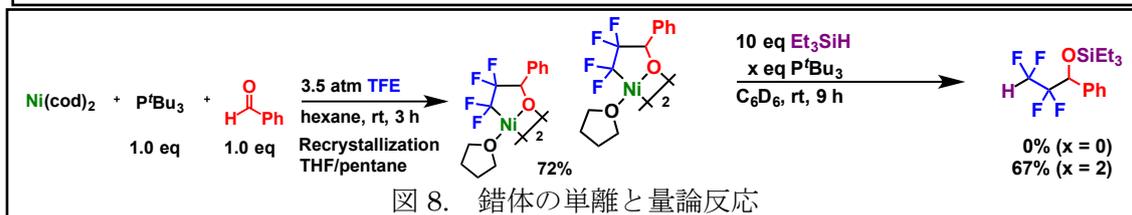
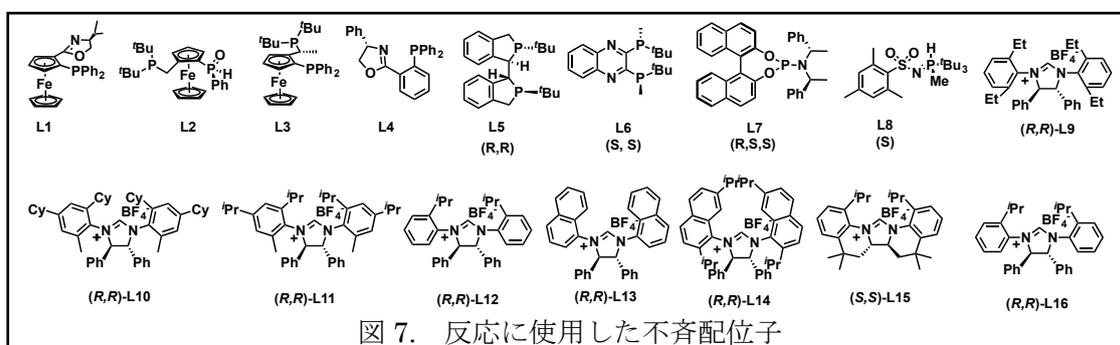
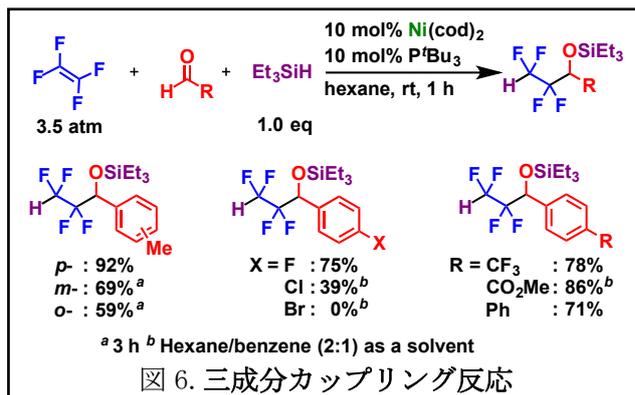


さらに、鉄やニッケルを用いた優れた研究成果としてEditorであるErick M. Carreira教授が選んだ9報の論文に選ばれOpen Accessとなった(平成29年5月25日)。

Tremendous advances have been made in iron and nickel catalysis over the past years. Erick M. Carreira has assembled an excellent collection of nine papers presented in our “SYNTHESIS Special Topic Synthetic Chemistry with Iron and Nickel”

・ TFE を取り込む触媒反応

本研究項目に関しては、以前にラセミ反応を報告した (図 6)。生成物には、アルデヒドの面選択に基づく不斉炭素が生じるために、光学活性化合物を得ることを目的として、不斉配位子を用いての検討を行った。しかしながら、不斉二座リン配位子を用いた場合には、反応は全く進行しなかった。また、不斉 NHC 配位子を用いた場合には、アルデヒドの水素化が優先して進行した。ラセミ反応における反応中間体の単離では、配位子として用いた  $P^tBu_3$  が、ニッケルに配位していない二量体錯体を与えた。しかし錯体と  $Et_3SiH$  との反応においては、 $P^tBu_3$  が存在しない場合には反応が進行しないことを確認しており、不斉配位子の種類によっては不斉誘起が可能である事を示唆している (図 8)。これについては引き続き検討を行う。



④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

分子内ヒドロアシル化反応のために合成した原料を用いてニッケル触媒反応を行ったところ、ヒドロアシル化反応は進行せずにベンゾオキサシロールが得られた。そこで本反応を不斉反応へと展開した。

触媒量の  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  と  $\text{IPr}$  の存在下、アレーンの移動を伴いながらベンゾオキサシロールが効率よく得られる事を報告した。<sup>7</sup> 本反応を不斉反応へと展開することで不斉ベンゾオキサシロール合成を行った。配位子として L5 を用いて反応を行った際には高収率、高い鏡像体過剰率にて多様な光学活性ベンゾオキサシロールを合成した。ケイ素に不斉中心が生じる場合には、高いジアステレオ選択率が観測された。また、これらの化合物は多様な有用有機化合物へと変換可能である。 $\text{IPr}$  を配位子として用いた場合には、反応は分子間反応であった。しかし、不斉 NHC 配位子 L5 を用いた場合には、分子内反応であった(ラセミ反応: *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16752. 不斉反応: *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11838.)

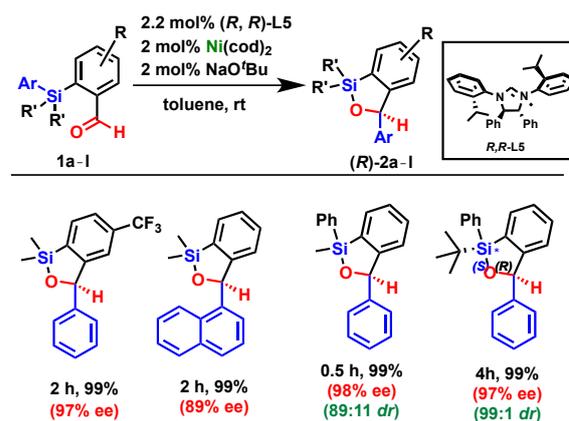


図 9. 不斉ベンゾオキサシロール合成

Mary Grellier 教授との議論に基づき分子内に  $-\text{SO}_2\text{R}$  を持つ不斉 NHC 配位子の合成を行った(合成経路は省略)。合成した  $\text{BF}_4$  塩から塩基によりカルベンを発生させたが、 $\text{R} = \text{CH}_3$  の C-H 結合に挿入した生成物が生じた。

また、 $\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  の場合にも目的とするカルベン配位子の生成は確認されず、 $\text{SO}_2$  部分がカルベンと配位したと思われる化合物が生成した。得られた有機物は二種類の異性体混合物であり、常温にて徐々に平衡が片寄り 7 日後には一種類となる。また、少なくとも固体状態では大気下においても、一週間は分解する事はなかった。

溶液中においては、平衡が存在している事から短寿命であってもカルベンが発生しているものと考えニッケルとの反応を検討したところ、加熱条件下での反応ではあるが目的とするカルベンがニッケルに配位している錯体を単離する事に成功した。これは、カルベンの異性体 A と B の混合物が、塩基を必要とすることなく加熱によるカルベンの発生が可能で有り、大気下での保存可能なカルベン等価体として利用できることを示唆している。

カルベン錯体を得られなかった  $-\text{SO}_2\text{Me}$  を有する NHC 塩と酸化銀との反応を検討したところ、目的とするカルベンが配位した銀錯体を得られた(図 13)。またその構造は X 線結晶構造解析にて決定した。

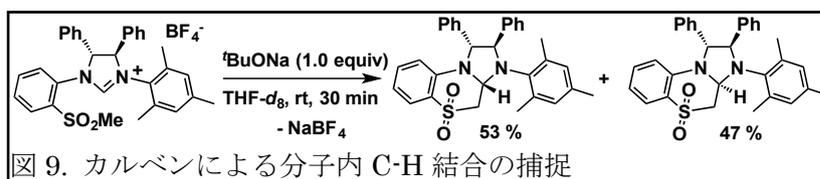


図 9. カルベンによる分子内 C-H 結合の捕捉

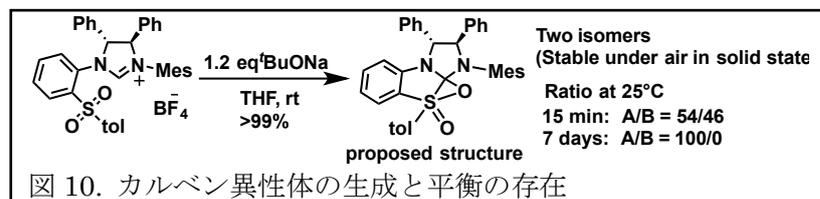


図 10. カルベン異性体の生成と平衡の存在

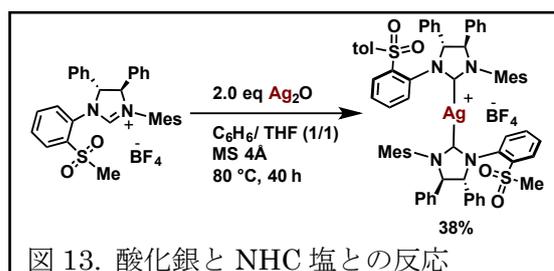
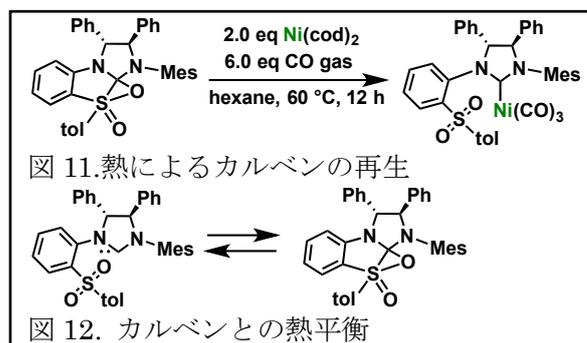


図 13. 酸化銀と NHC 塩との反応

## § 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 10件】

1. A. Abulimiti, A. Nishimura, M. Ohashi, S. Ogoshi, Nickel-catalyzed[2+2]Cycloaddition Reaction of Bulky Enones with Simple Alkynes. Effect of Bulkiness of Substituent Attached at  $\beta$ -Carbon, *Chem. Lett.*, 42(8), 2013, (DOI:10.1246/cl.130304)
2. Y. Hoshimoto, T. Ohata, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Nickel-Catalyzed Synthesis of N-Aryl-1,2-Dihydropyridines by [2+2+2] Cycloaddition of Imines with Alkynes through T-Shaped 14-Electron Aza-Nickelacycle Key Intermediates, *Chem. Eur. J.*, 20(14), 2014, (DOI:10.1002/chem.201304830)
3. Y. Hoshimoto, T. Ohata, Y. Sasaoka, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Nickel(0)-Catalyzed [2+2+1] Carbonylative Cycloaddition of Imines and Alkynes or Norbornene Leading to  $\gamma$ -Lactams, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(45), 2014, (DOI:10.1021/ja509171a)
4. Y. Hoshimoto, H. J. Yabuki, R. Kumar, H. Suzuki, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Highly Efficient Activation of Organosilanes with  $\eta^2$ -Aldehyde Nickel Complexes: Key for Catalytic Syntheses of Aryl-, Vinyl-, and Alkynyl-Benzoxasiloles, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(48), 2014, (DOI:10.1021/ja510089c)
5. R. Kumar, Y. Hoshimoto, H. J. Yabuki, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Nickel(0)-Catalyzed Enantio- and Diastereoselective Synthesis of Benzoxasiloles: Ligand-Controlled Switching from Inter- to Intramolecular Aryl-Transfer Process, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(36), 2015, (DOI:10.1021/jacs.5b07827)
6. R. Kumar, H. Tokura, A. Nishimura, T. Mori, Y. Hoshimoto, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Nickel(0)/N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Asymmetric [2 + 2 + 2] Cycloaddition of Two Enones and an Alkyne: Access to Cyclohexenes with Four Contiguous Stereogenic Centers, *Org. Lett.*, 17, 2015, (DOI:10.1021/acs.orglett.5b02983)
7. Y. Hayashi, Y. Hoshimoto, R. Kumar, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Ni(0)-catalyzed intramolecular reductive coupling of alkenes and aldehydes or ketones with hydrosilane, *Chem. Commun.*, 52, 2016, (DOI:10.1039/C6CC01915C)
8. R. Kumar, E. Tamai, A. Ohnishi, A. Nishimura, Y. Hoshimoto, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Nickel-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Cyclobutenes via [2+2] Cycloaddition of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyls with 1,3-Enynes, *Synthesis.*, 48(17), 2016, (DOI:10.1055/s-0035-1561669)
9. Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Kinetic and Theoretical Studies on Ni(0)/N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Intramolecular Alkene Hydroacylation, *Chem. Asian J.*, 12(3), 2017, (DOI:10.1002/asia.201601313)
10. R. Kumar, Y. Hoshimoto, E. Tamai, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Two-step synthesis of chiral fused tricyclic scaffolds from phenols via desymmetrization on nickel, *Nature Communications*, Accepted, (DOI: 10.1038/s41467-017-00068-8)
11. Y. Hoshimoto, K. Ashida, K. Y. Sasaoka, R. Kumar, K. Kamikawa, X. Verdaguer, A. Riera, M. Ohashi, S. Ogoshi, S, "Efficient Synthesis of Polycyclic  $\gamma$ -Lactams by Catalytic Carbonylation of Ene-Imines via Nickelacycle Intermediates", *Angewandte Chemie International Edition*, 56, Early view, DOI:10.1002/anie.201703187

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Masato Ohashi, Yoichi Hoshimoto and Sensuke Ogoshi, Aza-nickelacycle key intermediate in nickel(0)-catalyzed transformation reactions, *Dalton Trans.*, 44, 2015
2. Y. Hoshimoto, M. Ohashi, and S. Ogoshi, Catalytic Transformation of Aldehydes with Nickel Complexes through  $\eta^2$  Coordination and Oxidative Cyclization, *Acc. Chem. Res.*, 48, 2015

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 5件、国際会議 15件)

1. Sensuke Ogoshi, Nickel-Catalyzed Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Compounds with Alkynes and Alkenes: Selective Synthesis of Cyclic and Acyclic Compounds, 17th Malaysian Chemical Congress, Putra World Trade Centre (Malaysian), 2012年10月
2. Sensuke Ogoshi, Nickel-Catalyzed Cycloaddition Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Compounds with Alkynes, Cambodian Malaysian Chemical Conference, Angkor Century Resort & Spa,

Siem Reap (Cambodia), 2012 年 10 月

3. 生越 専介、環状ニッケル化合物を反応中間体とする触媒反応開発、第 102 回有機合成シンポジウム、早稲田大学 (東京)、2012 年 11 月

4. 生越 専介、ニッケラサイクルを鍵中間体とする触媒的水素異動型反応と環化付加反応、第 30 回有機合成化学セミナー、せとうち児島ホテル (岡山県)、2013 年 9 月

5. Sensuke Ogoshi, Nickel-catalyzed Cycloaddition of Enones with Alkynes, Post-ISOR Symposium 2013, National Taiwan University (Taiwan), 2013 年 11 月

6. 生越 専介、ニッケラサイクルを経由する触媒反応、金沢大学薬学シンポジウム 2013、金沢大学 (石川県)、2014 年 2 月

7. 生越 専介、ニッケラサイクルを鍵中間体とする原子変換効率の高い触媒的結合形成反応、日本化学会第 94 春季年会 (2014)、名古屋大学 (愛知県) 2014 年 3 月

8. Sensuke Ogoshi, Nickel-catalyzed Transformation of Carbonyl Compounds via Nickelacycle Intermediates, The Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) (Spain), 2014 年 5 月

9. Sensuke Ogoshi, Catalytic Synthesis of Benzoxasiloles via  $\eta^2$ -Activation of Aldehyde by Nickel(0) Complex and Reaction Path, IGER International Symposium on Chemical Science in Asia, Nagoya University (Nagoya, Japan), 2014 年 5 月

10. Sensuke Ogoshi, Catalytic Cycloaddition Reactions via Hetero-Nickelacycles, 2014 Canada-Japan Workshop, University of Ottawa (French), 2014 年 7 月

11. Sensuke Ogoshi, Nickel-catalyzed Transformation of Carbonyl Compounds via Hetero-Nickelacycle Intermediates, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) (France), 2015 年 8 月

12. Sensuke Ogoshi, Nickel-catalyzed Transformation of Carbonyl Compounds via Hetero-Nickelacycle Intermediates, Max-Planck-Institut (Germany), 2015 年 9 月

13. Sensuke Ogoshi, Nickel-Catalyzed Transformation of Carbonyl Compounds via Hetero-Nickelacycle Intermediates, XVII Organic Chemistry Conference, Hotel Le Meridien (New Delhi, India), 2015 年 10 月

14. Sensuke Ogoshi, Asymmetric Synthesis of Benzoxasiloles via  $\eta^2$ -Aldehyde Chiral Nickel(0) Complex and Reaction Path, ICCEOCA-10 / ARN-CEOCA-1, 85 SKY TOWER HOTEL (Kaohsiung, Taiwan), 2015 年 11 月

15. Sensuke Ogoshi, Nickel(0)-catalyzed transformation reactions via aza-nickelacycle intermediates, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Hilton Hawaiian Village (Honolulu, Hawaii), 2015 年 12 月

16. Sensuke Ogoshi, Asymmetric Synthesis of Benzoxasiloles via  $\eta^2$ -Aldehyde Chiral Nickel(0) Complex and Reaction Path, UK Japanese Asymmetric Catalysis Symposium, The University of Manchester (England), 2016 年 3 月

17. Sensuke Ogoshi, Asymmetric Synthesis of Benzoxasiloles via  $\eta^2$ -Aldehyde Chiral Nickel(0) Complex and Reaction Path, Pre-ISOR Symposium, Kyoto University (Kyoto, Japan), 2016 年 4 月

18. 生越専介、ニッケルと不飽和化合物だけで組み上げる有機合成、平成 28 年度前期 (春季) 有機合成化学講習会、日本薬学会長井記念館 (東京)、2016 年 6 月

19. Sensuke Ogoshi, Catalytic Transformation of Unsaturated Compounds via Nickelacycles Carbonylation Seminar, Aarhus University (Denmark), 2016 年 9 月

20. Sensuke Ogoshi, No Stirring-Enabled Synthesis of Lactams by Nickel-Catalyzed Carbonylation, ACP-2016-Korea, KAIST (Korea) 2016 年 10 月

② 口頭発表 (国内会議 11 件、国際会議 1 件)

1. 林 由香里、Ni(0)触媒を用いたアルケンの分子内ヒドロアシル化反応による環状ケトンの合成、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)、2013 年 3 月

2. 大畑 智也、Ni(0)触媒を用いたイミンとアルキン 2 分子との[2+2+2]環化付加反応、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)、2013 年 3 月

3. 玉井 絵梨、Ni(0)/キラル NHC 触媒存在下エノンと共役エンインとのエナンチオ選択的[2+2]環化付加反応、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)、2013 年 3 月

4. 矢吹 勇人、( $\eta^2$ -アルデヒド)Ni(0)錯体の形成を鍵としたベンゾオキサシロール合成、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)、2013 年 3 月
5. 大畑 智也、アザニッケラサイクルを鍵中間体とするジヒドロピリジン類および $\gamma$ -ラクタムの合成、第 43 回複素環化学討論会、長良川国際会議場 (岐阜県)、2013 年 10 月
6. Yukari Hayashi, Synthesis of Benzocyclic Ketones through Ni(0)/NHC-Catalyzed Hydroacylation of Enals, The 11th International Symposium on Organic Reaction (ISOR 11-Taipei), Howard International House Taipei (Taipei, Taiwan), 2013 年 11 月
7. 林 由香里、( $\eta^6$ -アレーン)Ni(N-ヘテロサイクリックカルベン) 錯体の合成と構造決定、日本化学会第 94 春季年会 (2014)、名古屋大学 (愛知県)、2014 年 3 月
8. 矢吹 勇人、ニッケル/N-ヘテロサイクリックカルベンを用いたベンゾオキサシロール合成に関する反応機構研究、日本化学会第 94 春季年会 (2014)、名古屋大学 (愛知県)、2014 年 3 月
9. 生越 専介、Nickel-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Benzoxasilole、ACT-C 第 3 回領域会議、富士ソフトアキバプラザ (東京都)、2014 年 5 月
10. 生越 専介、Nickel-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Benzoxasilole、2014 複素環化学研究会、定山溪グランドホテル瑞苑 (北海道)、2014 年 9 月
11. Ravindra Kumar, Yoichi Hoshimoto, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi, Enantioselective Desymmetrization Strategy by Oxidative Cyclization on Nickel: Expedient Access to Fused Tricyclic Scaffolds, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017)、慶応義塾大学 (神奈川県)、2017 年 3 月
12. Hiroshi Shirataki, Kikushima Kotaro, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi, Three-Component Coupling Reaction of Tetrafluoroethylene and Aldehydes with Hydrosilanes via Oxa-Nickelacycle, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017)、慶応義塾大学 (神奈川県)、2017 年 3 月

③ ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 6 件)

1. Yukari Hayashi, Ni(0)/NHC-Catalyzed Hydroacylation of Enals through Oxanickelacycle Intermediate, The 19th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-XIX), Ottawa Convention Centre (Ottawa, Kanada), 2014 年 7 月
2. Hiroshi Shirataki, Ni(0)-Catalyzed Cross-Trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehyde, ICOMC 2014 Post-Symposium in Osaka, 2014 年 7 月
3. Hiroshi Shirataki, Ni(0)-Catalyzed Selective Cross-trimerization Reaction of Tetrafluoroethylene, Ethylene, and Aldehydes 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 18), Hotel Melia Sitges (Spain), 2015 年 6 月
4. Ravindra Kumar, Ni(0)/NHC Catalyzed Highly Enantioselective Synthesis of Benzoxasiloles via Ligand Controlled Switching from Inter-to Intramolecular Aryl-Transfer Process, 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 18), Hotel Melia Sitges (Spain), 2015 年 6 月
5. Ravindra Kumar, Yoichi Hoshimoto, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi, Enantioselective Synthesis of Benzoxasiloles: Simultaneous Generation of Carbon and Silicon Stereogenic Centers, Molecular Chirality Asia 2016, Knowledge Capital Congrès Convention Center (Osaka, Japan), 2016 年 4 月
6. Ravindra Kumar, Yoichi Hoshimoto, Masato Ohashi, Sensuke Ogoshi, Efficient Access of Chiral Poly-Fused Rings Triggered by Nickel(0)-Catalyzed Asymmetric Desymmetrization of Cyclohexadienone-yne, 21st International Conference on Organic Synthesis, Indian Institute of Technology (Bombay, India), 2016 年 12 月

(4) 知財出願

- ① 国内出願 (0 件)
- ② 海外出願 (0 件)
- ③ その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 生越 専介、平成 25 年度大阪大学総長顕彰（研究部門）、2013 年 8 月
  2. 生越 専介、日本化学会第 31 回学術賞、2014 年 3 月
  3. 生越 専介、第 3 回大阪大学総長顕彰(研究部門)、2014 年 7 月
  4. 生越 専介、Asian Core Program Lectureship Award、2014 年 12 月
  5. 生越 専介、Asian Core Program Lectureship Award、2015 年 11 月
  6. 生越 専介、SUSTech of China Lectureship Award、2018 年 3 月
- ② マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

③ その他

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

② 社会還元的な展開活動

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H26年7月19日	ICOMC 2014 Post-Symposium “New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals”	大阪大学 银杏会館	142名	有機金属化合物の新たな側面を切り取り今後の方向を議論した。
H29年10月25日	第45回オルガノメタリックセミナー	大阪大学理 工学図書館 図書館ホール	87名	遷移金属錯体を触媒として用いて、込み入った構造を持つ有機物合成を行う手法を紹介する。
H29年11月10日	SSH 講演会 新潟県立長岡高校 (講師：生越)	新潟県立 長岡高校	約1100名	最先端の化学の一例としてACT-Cでの取り組みを紹介紹介した。