

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「環境に優しい低エミッション型脱水素クロスカッ
プリング反応の開発」

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:佐藤 哲也
(大阪市立大学大学院理学研究科、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	(18)
(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	(28)
(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

従来型のクロスカップリング反応は、工業レベルでも広く用いられている極めて有用な合成手法である。しかし依然、①出発物質の芳香族ハロゲン化物が入手困難であったり、その多段階調製過程で多量の廃棄物が出る点や、②クロスカップリング段階でも多量の塩が副生する、といった問題点がある。これらを克服するため、入手容易な芳香族基質をハロゲン化や金属化により活性化することなく、その炭素—水素結合を触媒により位置選択的に切断し、アリール化やアルケニル化を行い、低エミッション型脱水素カップリングによる π 電子系分子合成法を開発することを目的として、検討を行ってきた。すでに様々な芳香族基質の分子内脱水素アリール—アリールカップリングや分子間脱水素カップリング手法の開発に成功し、多様な構造を有する縮合多環(ヘテロ)芳香族化合物やアルケニルアレーン類が簡便に合成できることを示した。その中のいくつかは、最終酸化剤として空気を用いる条件でも効率よく行える、廃棄物が水のみ極めて環境に優しいカップリング反応へと進化させることに成功した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

炭素—水素結合切断を経る直接カップリングは、これまで含酸素や含窒素配向基を利用して行われてきたが、含リンや含硫黄配向基を利用した直接カップリングの開発に成功した。これらの配向基は容易に除去あるいはさらなる誘導体化も可能なため、幅広い π 電子系分子合成法となる。さらに、含酸素や含窒素配向基の中でも、除去可能なカルボキシル基やブトキシカルボニル基を用いることで、多様な π 電子系分子合成が可能となることを示した。成果をまとめた論文は、10報を超え、いずれも国際誌に掲載された。

2.

上述のヘテロ元素を含む σ 配位性官能基だけでなく、チオフェン環等の π 電子系ユニットも配向基として機能し、その近傍で位置選択的脱水素カップリングが可能であることを見出した。これまでアルケニル基やアルキニル基を利用した例はあるものの、(ヘテロ)アリール基を配向基とする触媒反応の報告例はない。この反応により、高度な縮合多環ヘテロ芳香族化合物への環境調和型合成ルートが拓けた。結果は論文2報にまとめ、国際誌に掲載された。

<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.

これまで酸化剤として量論量銅塩を用いて行われていた脱水素カップリングのいくつかにおいて、銅塩の添加量を触媒量に減らし、最終酸化剤として空気を用いる条件でも効率よく行えることを示した。ここでは、カップリング段階での廃棄物は水のみである。銅塩の添加量が低減されたため、大規模合成にも適していることが示された。さらに脱水素炭素—炭素カップリングに加え、炭素—窒素カップリングを開発することにも成功した。

2.

縮合多環ヘテロ芳香族化合物は、有機材料や医薬品等の機能性 π 電子系分子内に広く見られるため、その高効率合成法開発が注目されている。本研究では、酸素、窒素、硫黄やリンを含む一連の縮合ヘテロ環を一段階で簡便に構築する方法を見出した。本法を用いることで、これまでに高機能を持つことが知られている分子だけでなく、関連する新規ヘテロ環分子も合成できるため、新たな機能の開発にも貢献できると期待される。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「佐藤」グループ

研究代表者: 佐藤 哲也 (大阪市立大学大学院理学研究科、教授)

研究項目

・研究全般

参画した研究者の数 (研究員 3名、研究補助員 0名、学生 9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

- ・ACT-C の他課題の研究代表者である東京工業大学の田中健教授と、ロジウム錯体調製において連携し、成果を共著論文にて報告した。
- ・ACT-C の他課題の研究代表者である慶応義塾大学の垣内史敏教授と、ルテニウム触媒反応開発において連携し、成果を共著論文にて報告した。
- ・ACT-C の他課題の研究代表者である京都大学の依光英樹教授と、脱水素カップリングに適した反応場開発において連携した。
- ・ACT-C の他課題の共同研究者である大阪大学の家裕隆准教授と、 π 電子系分子のキャリア移動度評価において連携した。
- ・大阪市立大学の臼杵克之助准教授と、本 ACT-C 研究課題遂行中に開発した低エミッション型カップリング法を利用して、生物活性物質の高効率合成について共同研究を行った。
- ・民間企業 (守秘義務有り) と、本 ACT-C 研究課題遂行中に開発した低エミッション型カップリング法を利用して、機能性分子の高効率合成において連携し、成果を共著論文にて報告した。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

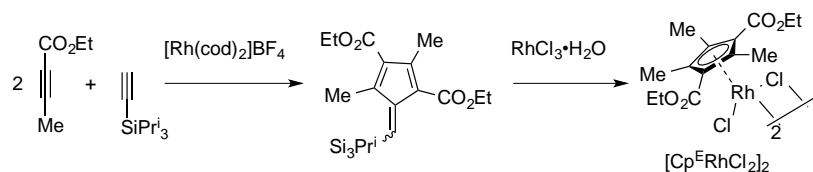
トリチルアミンの分子内脱水素アリール-アリールカップリングをモデル反応として条件検討を行い、高活性を示す触媒系および適した反応条件を明らかにする。

②研究実施方法

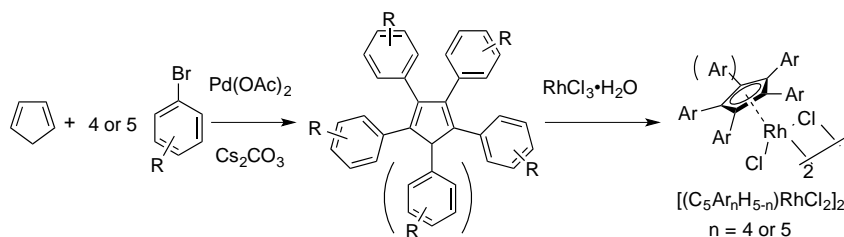
1. 種々の遷移金属錯体および配位子の合成

文献記載の方法に従って、 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2$ 等を調製した(一部は購入)。

$[\text{Cp}^{\text{F}}\text{RhCl}_2]_2$ 錯体は、東京工業大学の田中健教授に指導を受けて、下式に従って調製した。



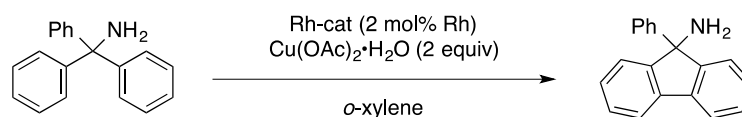
また、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびペンタフェニルシクロペンタジエン配位子を、下式のパラジウム触媒反応により合成し、これらを用いてロジウム錯体を調製した。



2. 上記のように調製した遷移金属錯体を触媒として用いて、トリチルアミンの分子内脱水素アリール-アリールカップリングを行い、その活性を比較した。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

②で調製した錯体のうち、まずはロジウム錯体を用いてトリチルアミンの分子内脱水素アリール-アリールカップリングを行った。ここでは酸化剤として2当量の酢酸銅一水和物、溶媒として α -キシレンを用いて検討した。

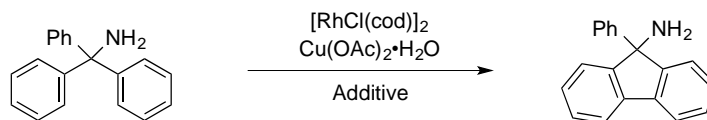


entry	Rh-cat	temp (°C)	time (h)	yield (%) ^a
1	[Cp*RhCl ₂] ₂	130	10	65
2	[Cp*RhCl ₂] ₂	150	6	96
3	[Cp ^E RhCl ₂] ₂	130	6	>99
4	[RhCl(cod)] ₂	130	2	>99 (98)
5	RhCl ₃ ·3H ₂ O ^b	130	10	27
6	–	130	10	0
7	[RhCl(cod)] ₂	100	10	88

Reaction conditions: tritylamine (0.5 mmol), Rh-cat (0.005 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (1 mmol), o-xylene (3 mL) under N₂. ^a GC yield. Value in parentheses indicates yield after purification. ^b RhCl₃·3H₂O (0.01 mmol) was used.

その結果、[Cp*RhCl₂]₂よりも[Cp^ERhCl₂]₂、[Cp^ERhCl₂]₂よりも[RhCl(cod)]₂を用いた場合の方が穏和な条件下、速やかに環化が進行することがわかった。これに対し、市販の塩化ロジウム水和物を用いた場合は、反応効率が大きく低下した。テトラフェニルシクロペンタジエンおよびペンタフェニルシクロペンタジエン配位子を有するロジウム触媒も低活性を示した。なお、ロジウム触媒を添加しない場合、反応は全く進行しないことを確認している。また反応温度を 130°Cから 100°Cにした場合、環化生成物収率が幾分低下した。

- 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その後、トリチルアミンの反応においてさらに条件検討を行ったところ、酢酸銅一水和物の添加量を触媒量に減らし、最終酸化剤として空気を用いる条件でも反応は効率よく行えることが明らかとなった。



entry	Additive	Solvent	Time / h	% Yield ^a
1 ^b	–	<i>o</i> -xylene	2	(98)
2	–	<i>o</i> -xylene	2	22
3	–	PhCl	6	21
4	–	DMF	3	36
5	–	DMAc	3	20
6	–	NMP	6	27
7	–	diglyme	3	45
8	AcOH	diglyme	3	67
9	1-AdCO ₂ H	diglyme	6	76
10	PivOH	diglyme	4	83
11	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ CO ₂ H	diglyme	3	69
12	2,6-F ₂ C ₆ H ₃ CO ₂ H	diglyme	4	83
13 ^c	PivOH	diglyme	6	27
14 ^{c,d}	PivOH	diglyme	3	90 (83)
15 ^{d,e}	PivOH	diglyme	5	(95)

Reaction conditions: tritylamine (0.25 mmol), [RhCl(cod)]₂ (0.005 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.05 mmol), additive (0.25 mmol) at 130 °C under air, unless otherwise noted. ^a GC yield. Value in parentheses indicates yield after isolation. ^b The reaction was conducted using tritylamine (0.5 mmol), [RhCl(cod)]₂ (0.005 mmol) and Cu(OAc)₂·H₂O (1 mmol) under N₂. ^c tritylamine (0.5 mmol), [RhCl(cod)]₂ (0.005 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.1 mmol) and PivOH (0.5 mmol) were employed. ^d At 150 °C. ^e tritylamine (5 mmol), [RhCl(cod)]₂ (0.05 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (1 mmol) and PivOH (5 mmol) were employed.

このように、副生物が水のみでの低エミッション型脱水素カップリングが実現した。この場合、銅塩の量が少ないため、スケールアップも容易に行うことができ、グラムスケールでも環化生成物が95%の単離収率で得られた<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>。

研究項目 2 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

様々な基質の分子内脱水素アリール-アリールカップリングを行い、高度に縮環したπ電子系分子を合成する。

②研究実施方法

研究項目1で高い活性を示したロジウム触媒、あるいはイリジウムやパラジウム触媒を用いて、トリチルアミン以外の種々配向基を有するジフェニルメタン類の分子内脱水素アリール-アリールカップリングについて検討を行った。

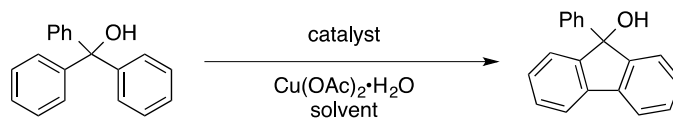
③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果

まず、[Cp*RhCl₂]₂ 錯体およびヘキサフルオロアンチモン酸銀を触媒として、2 当量の酢酸銅一水和物を酸化剤として、1 当量の炭酸カリウムを添加剤として用いる条件で、2,2-ジフェニルプロピオン酸の分子内脱水素アリール-アリールカップリングを行ったところ、脱炭酸を伴って反応は進行し、9-メチルフルオレンが45%の収率で得られた。ここでロジウム触媒として[Cp[†]RhCl₂]₂ を使い、2,6-ジメチル安息香酸を添加する条件で反応を行うと、収率は73%まで改善された。同様の条件下、種々の置換基を有するフルオレン類が合成できた。さらに本手法により、四環式あるいは五環式化合物も簡便に得られた。

entry	substrate	temp (°C)	time (h)	product, % yield
1 ^a	R = Me	120	20	R = Me, (45) ^b
2	R = Me	120	20	R = Me, (65) ^b
3 ^c	R = Me	120	20	R = Me, 63 (73) ^b
4 ^c	R = OMe	120	20	R = OMe, 62
5 ^c	R = H	120	20	R = H, (51) ^b
6 ^c	R = H	100	48	R = H, (56) ^b
7	R = H	100	48	R = H, 57 (57) ^b
8	R = Me	100	48	R = Me, 56
9	R = Bu ^t	100	48	R = Bu ^t , 53
10	R = 4-Bu ^t C ₆ H ₄	100	48	R = 4-Bu ^t C ₆ H ₄ , 45
11	R = OMe	100	48	R = OMe, 43
12		100	48	50
13		100	48	14

Reaction conditions: [substrate]:[Cp^{*}RhCl₂]₂:[AgSbF₆]:[Cu(OAc)₂·H₂O]:[K₂CO₃] = 0.5:0.01:0.04:1:0.5 (in mmol), in diglyme (3 mL) under N₂. ^a [Cp^{*}RhCl₂]₂ (0.01 mmol) was employed in place of [Cp^{*}RhCl₂]₂. ^b GC yield. ^c 2,6-Me₂C₆H₃CO₂H (0.25 mmol) was added.

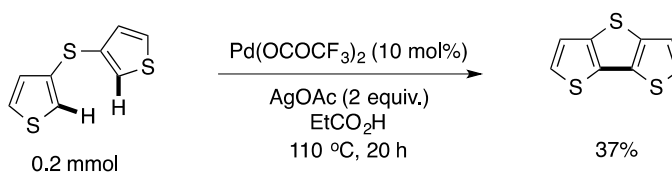
次にトリフェニルメタノールの脱水素環化について検討を行ったところ、興味深いことに、触媒として [Cp^{*}IrCl₂]₂ を用いる条件で環化生成物が良好な収率で得られた。ロジウム触媒を用いる条件では反応は全く進行しなかった。イリジウム触媒を用いる脱水素カップリングについては、これまでほとんど検討が行われていないため、今後種々の反応におけるこの触媒の活性も調べる。



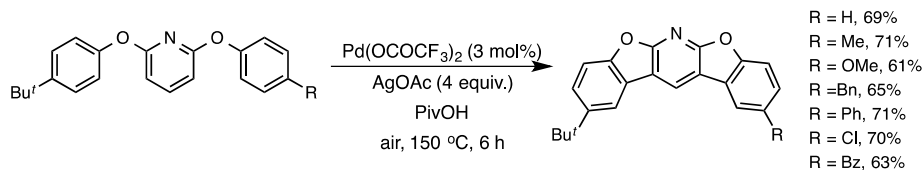
entry	catalyst	solvent	temp (°C)	yield (%) ^a
1	[Cp ^E RhCl ₂] ₂	<i>o</i> -xylene	130	0
2	[Cp [*] RhCl ₂] ₂	<i>o</i> -xylene	130	0
3	[Cp [*] IrCl ₂] ₂	dodecane	170	82 (70)

Reaction conditions: [substrate]:[catalyst]:[Cu(OAc)₂·H₂O] = 0.5:0.01:1 (in mmol), in solvent (3 mL) for 6-10 h under N₂. ^a GC yield. Value in parentheses indicates yield after purification.

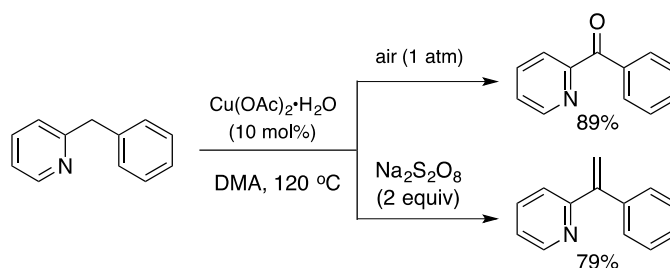
一方、チオフェン環を始めとするヘテロアリール-ヘテロアリール間での脱水素カップリングについても検討を開始しており、この場合、パラジウム触媒が最も高い活性を示した。



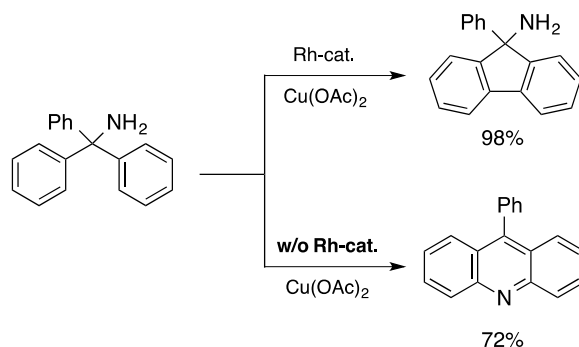
同様のパラジウム触媒系を用いると、2,6-ジフェノキシピリジンのダブル環化も効率よく進行し、ビスベンゾフロピリジン骨格が簡便に構築できることもわかった



- 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
 その後、適用範囲の拡張のため、2-ベンジルピリジンを反応させたところ、期待された脱水素環化は全く起こらなかったものの、銅触媒存在下、空気雰囲気中でベンジル位の酸素化が起こることを見出した。また、より強い酸化剤を用いる条件では溶媒であるDMAをC1源としてメチレン化が起こり、2-(1-フェニルエチニル)ピリジンが選択的に得られることを見出した。



さらにトリチルアミンの反応においても、ロジウム触媒を添加せずに、酢酸銅のみを用いて反応させると、9-アミノフルオレンは全く得られず、9-フェニルアクリジンが選択的に得られることがわかった。なお、9-フェニルアクリジン類は、DNA インターカレーションや抗腫瘍作用等の生物活性や、そのユニークな光学的および電気、光化学的特性から注目されている化合物群である。



研究項目 3 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

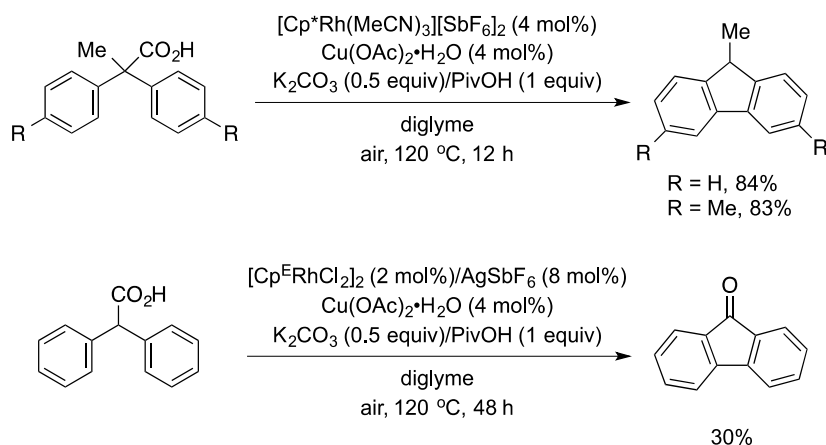
研究項目1で見出した最終酸化剤として分子状酸素を用いる低エミッション型カップリング手法を用いて様々な基質の脱水素カップリングを行い、副生物が水のみ環境調和型カップリング法の適用範囲を拡張する。

②研究実施方法

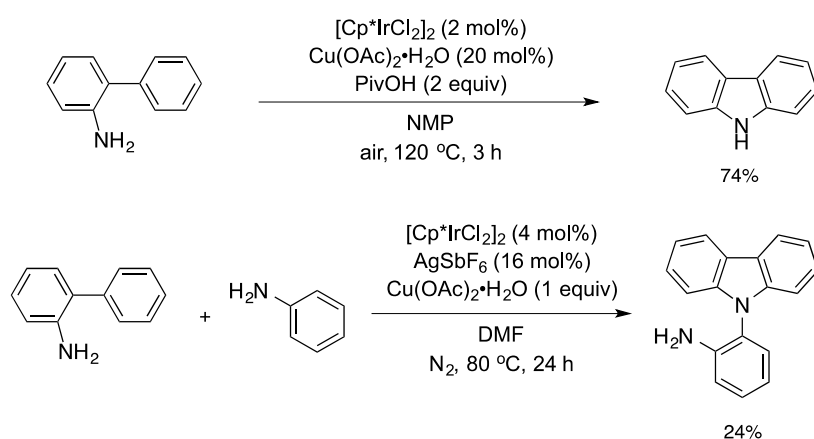
最終酸化剤として空気を用いる条件でのトリチルアミンの分子内脱水素アリール-アリールカップリングにおいて有効だったロジウム触媒を用いて、トリチルアミン以外の種々配向基を有するジフェニルメタン類の分子内脱水素カップリングについて検討を行った。また本反応系を分子間脱水素カップリングへと適用することを目的として予備検討を行ったところ、ロジウム触媒/銅塩酸化剤を用いる脱水素カップリングのうち、中性ではなく、アニオン性配向基を利用した反応で、銅塩を触媒量に低減した条件でも進行しやすい傾向が見られた。そこで、アニオン性配向基を有する基質とアルキンとの分子間脱水素カップリングについても、最終酸化剤として空気を用いる条件で検討を行った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

まず、2,2-ジフェニルプロピオン酸の分子内脱水素アリール-アリールカップリングを行った。トリチルアミンの反応と同様に、ロジウム/銅触媒存在下、空気雰囲気でも反応は進行し、脱炭酸/脱水素カップリング生成物である9-メチルフルオレンが84%の収率で得られた<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>。ここでもトリチルアミンの反応の場合と同様、添加剤としてピバル酸を用いることで、反応効率は大きく改善された。一方、ジフェニル酢酸の反応では、脱炭酸/脱水素カップリング/酸素化が起こり、フルオレノンが得られた。



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
 これまで、空気を最終酸化剤とする脱水素カップリングの多くは、ロジウム／銅、パラジウム／銅、あるいはルテニウム／銅触媒系を用いており、他の金属触媒を用いる反応はほとんど検討されていない。そこで、イリジウム／銅触媒系を用いて、種々脱水素カップリングを検討したところ、2-アミノビフェニルの分子内脱水素 C-H/N-H カップリングが効率よく進行し、N-H カルバゾール誘導体が良好な収率で得られることがわかった<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>。この反応は、ロジウム／銅触媒系を用いた場合、ほとんど進行しないことを確認している。N-H カルバゾール類は、有機材料や生理活性物質中に見られる基本骨格であるが、その合成には通常、窒素上の保護・脱保護を含む多段階を要する。本手法は、この骨格の環境負荷の低い、シンプルな合成ルートとなる<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2>。さらにイリジウム触媒を用いると、まだ収率が 24%と効率が十分ではないものの、2-アミノビフェニルとアニリンとの分子間脱水素カップリングも行えることがわかった。後者では、酸化剤としてまだ量論量の銅塩の添加を必要とするが、今後改良し、空気を最終酸化剤とする条件で効率よく行うため、現在検討中である。



研究項目 4 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

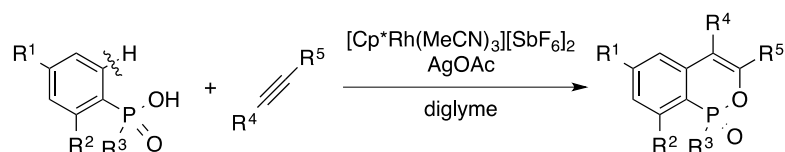
脱水素カップリング反応の有機合成手法としての有用性を高めるため、適用範囲をできるだけ拡張する。

②研究実施方法

芳香族基質の脱水素カップリングでは、ユビキタな炭素-水素結合を位置選択的に切断するため、通常ヘテロ元素を含む配向基が利用される。これまで水酸基やカルボニル基、カルボキシル基等の含酸素官能基や、イミノ基やピリジル基といった含窒素官能基が配向基として用いられてきたが、本研究では、これまであまり検討されていない含リンや含硫黄配向基を有する芳香族基質の脱水素カップリングを開発し、より多様な π 電子系分子を合成することを目的として検討した。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

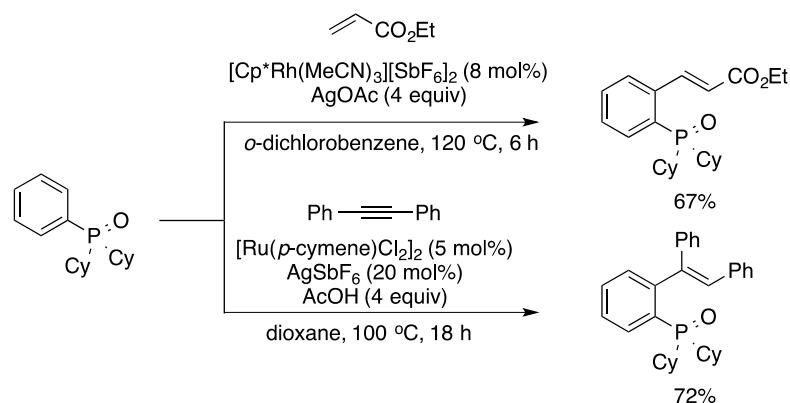
まず、フェニルホスフィン酸とアルキンの分子間脱水素カップリングを行った。結果は次頁の表にまとめた。触媒として $[Cp^*Rh(MeCN)_3][SbF_6]_2$ を、酸化剤として酢酸銀を用いる条件で、ジフェニルホスフィン酸をジフェニルアセチレンとともに、ジグリム中、120°Cで 2 時間反応させたところ、含リン縮合環が形成され、1,3,4-トリフェニル-1H-2,1-ベンゾキサホスホリン-1-オキシドが 95%の収率で生成した。同様の条件下、種々置換ジフェニルホスフィン酸やフェニルホスホン酸エステルをアルキンと反応させた場合も脱水素カップリングが進行し、対応する環化生成物が得られた<優れた基礎研究としての成果1>。安定で入手容易な基質から、一段階で簡便に縮合含リンヘテロ環形成を行った先例はない。



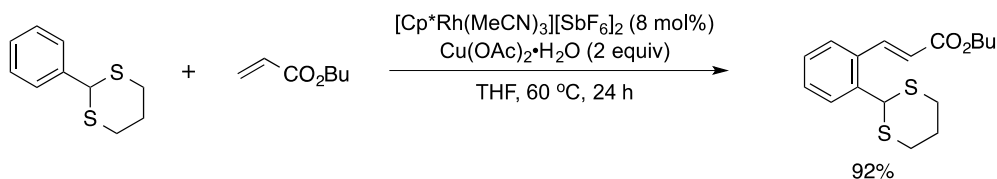
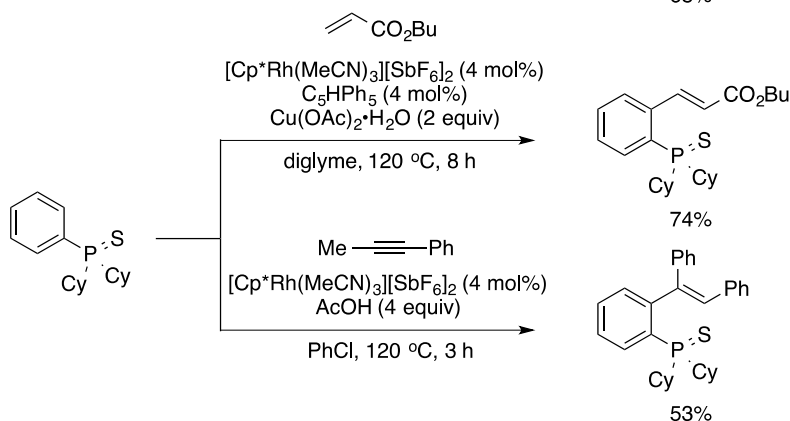
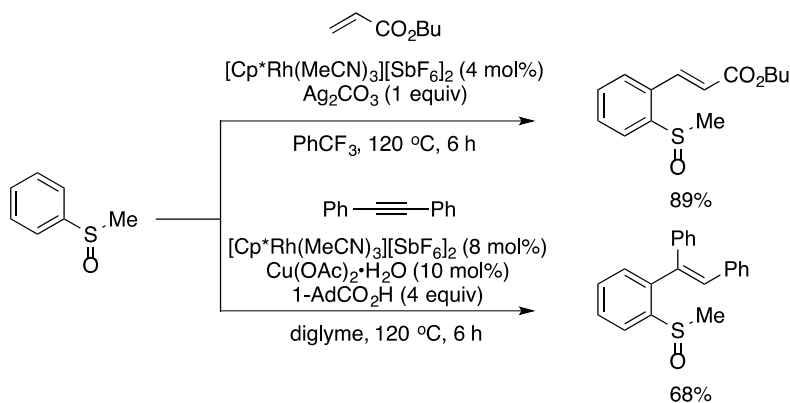
entry	substrate	product, % yield ^a
1 2 3	 4-RC ₆ H ₄ -P(O)(OH) ₂ R = H R = Me R = OMe	 4-RC ₆ H ₄ -P(O)(OH)(Ph)-C(=C)(Ph)R R = H, 95 R = Me, 69 R = OMe, 45
4	 2-MeC ₆ H ₄ -P(O)(OH) ₂	 2-MeC ₆ H ₄ -P(O)(OH)(Ph)-C(=C)(Ph)Ph 86
5	 EtO-P(O)(OH) ₂	 EtO-P(O)(OH)(Ph)-C(=C)(Ph)Ph 78
6 7	 Ph-P(O)(OH) ₂	 Ph-P(O)(OH)(Ph)-C(=C)(Ph)R R = OMe, 61 R = Cl, 79
8	 Ph-P(O)(OH) ₂	 Ph-P(O)(OH)(Ph)-C(=C)(Ph)Me 66

Reaction conditions: phenylphosphinic acid (0.25 mmol), alkyne (0.38 mmol), [Cp*Rh(MeCN)₃][SbF₆]₂ (0.01 mmol), AgOAc (0.75 mmol), in diglyme (3 mL) at 120 °C under N₂ for 2 h. ^a Isolated yield. Value in parentheses indicates GC yield.

同様の触媒系を用いると、フェニルホスフィンオキシドとアルケンとの脱水素カップリングもうまく進行し、下式に示すようにオルト位アルケニル化物を与えた。一方、研究領域会議にてアドバイザーの先生から、従来の脱水素カップリングに加えて、芳香族基質と不飽和化合物とのレドックスニュートラルなカップリングも検討してはどうか、とのアドバイスをいただいた。酸化剤が不要のため、環境調和型カップリングとなりうる、極めて有望な反応である。そこで、フェニルホスフィンオキシドをジフェニルアセチレンとともに、カチオン性ルテニウム触媒および酢酸存在下で反応させると、レドックスニュートラルなカップリングによりオルト位アルケニル化生成物を良好な収率で与えた。

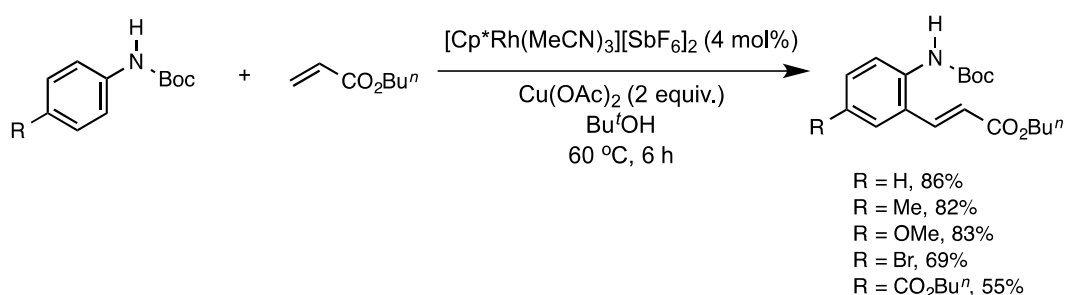


さらに、ロジウム触媒系は適用範囲が広く、下式に示すように含硫黄配向基を有する芳香族基質のオルト位アルケニル化も効率よく行えることがわかった<優れた基礎研究としての成果1>。含硫黄配向基は、カップリングで利用した後に、容易に除去あるいはその反応性のため、さらなる誘導体化が可能である。一連の反応は、様々な有用分子の合成手法として活用できる。



一方、Boc 基はアミノ基の保護基として広く用いられている。カチオン性ロジウム触媒系においては、これも配向基として機能し、オルト位アルケニル化が可能となることがわかった。Boc 基は酸処理により容易に除去できることから、*o*-アルケニルアニリンの有力な合成法となる<優れた基礎研究としての成果1>。得られた *o*-アルケニルアニリンではさらなる縮合環形成が簡便に行われ、縮合多環含窒素芳香族分子へと

変換できることが示された。



研究項目 5 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

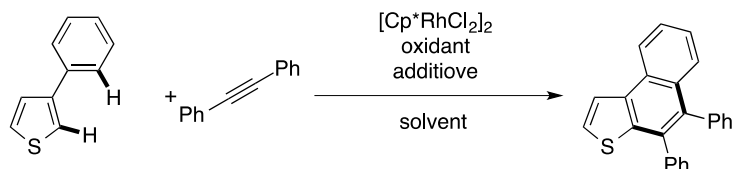
研究項目4では、本低エミッション型カップリング手法を様々な配向基を有する芳香族基質に適用し、有機合成手法としての価値を高めるために検討を行った。もし、 σ 配位性の配向基ではなく、 π 電子系分子中の π 電子系ユニットが配向基として機能し、近傍の炭素-水素結合の位置選択的切断に用いることができれば、 π 電子系分子からより高度に共役系の拡張された π 電子系分子を簡便に合成できると期待される。そのようなホモロゲーション法開発を行った。

②研究実施方法

最初のターゲットとして、有機材料中に広く見られるチオフェン環を選び、これを配向基としてその周辺に縮合環や π 電子系ユニットを導入する手法開発について検討を行った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

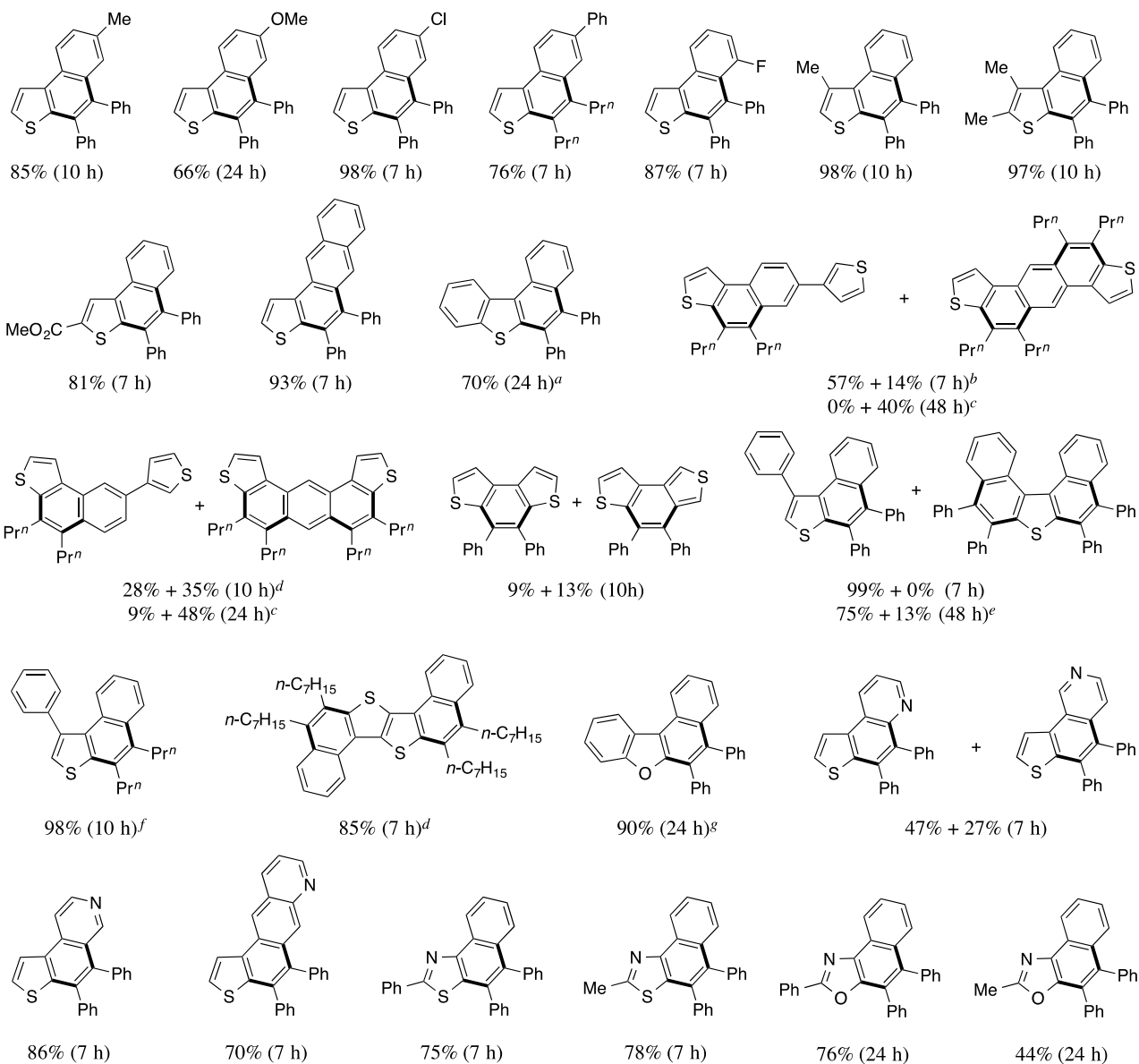
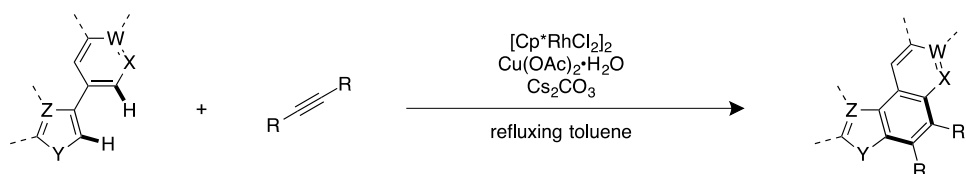
まず、3-フェニルチオフェンをジフェニルアセチレンとともに、触媒として[Cp^{*}RhCl₂]₂を、酸化剤として酢酸銅一水和物を用いる条件で、トルエン中、110°Cで7時間反応させたところ、縮合環が形成され、4,5-ジフェニルナフト[2,1-*b*]チオフェンが53%の収率で生成した。種々条件検討の結果、触媒量の炭酸セシウムを添加し、反応温度を125°Cに上げることで、ナフトチオフェン収率は90%まで改善された。



entry	oxidant	additive	solvent	temp (°C)	yield (%) ^a
1	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	–	toluene	110	53
2	AgOAc	–	toluene	110	33
3	Cu(2-EH) ₂ ^b	–	toluene	110	16
4	Cu(OCOCF ₃) ₂	–	toluene	110	0
5	CuCO ₃	–	toluene	110	0
6	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	–	toluene	125	70
7	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	–	toluene	135	53
8	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	toluene	125	90 (84)
9	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	K ₂ CO ₃	toluene	125	79
10	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	CsOAc	toluene	125	86
11	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	KOAc	toluene	125	72
12	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	CsOPiv	toluene	125	74
13	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	KOMe	toluene	125	90
14	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	DABCO	toluene	125	82
15	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	diglyme	125	59
16	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	DMF	125	12
17	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	PhCF ₃	125	79

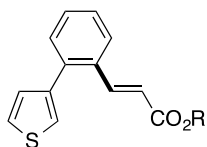
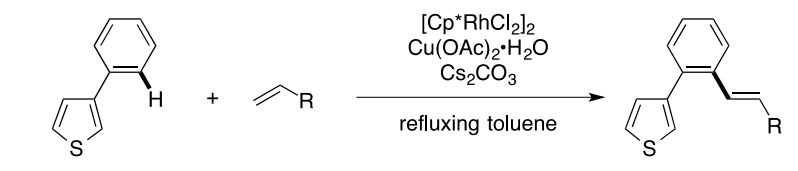
Reaction conditions: 3-phenylthiophene (0.2 mmol), diphenylacetylene (0.1 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.005 mmol), oxidant (0.2 mmol), additive (0.03 mmol) in solvent (2 mL) for 7 h under N₂, unless otherwise noted. ^a GC yield. Value in parentheses indicates yield after purification. ^b 2-EH = 2-ethylhexanoate.

同様の条件下、様々な置換基および構造を有するチオフエン類もアルキンと反応し、3~6 環式の縮合チオフエン誘導体が得られることがわかった。さらに、チエニル基だけでなく、ベンゾフランやチアゾール、オキサゾールのπ電子も配向基として機能し、他法では合成できない、多様な構造を有する縮合ヘテロ環化合物を与えることが明らかになった<優れた基礎研究としての成果2>。

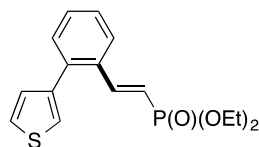


Reaction conditions: heteroarene (0.4 mmol), alkyne (0.2 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.01 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.4 mmol), Cs₂CO₃ (0.06 mmol) in toluene (2 mL) at 125 °C under N₂, unless otherwise noted. ^a At 120 °C. ^b Using Cu(OAc)₂·H₂O (0.8 mmol). ^c Using heteroarene (0.2 mmol), alkyne (0.4 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.02 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.8 mmol), and Cs₂CO₃ (0.12 mmol). ^d Using heteroarene (0.2 mmol), alkyne (0.4 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.01 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.8 mmol), and Cs₂CO₃ (0.12 mmol). ^e Using heteroarene (0.2 mmol), alkyne (0.4 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.01 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.8 mmol), and Cs₂CO₃ (0.06 mmol). ^f Using heteroarene (2 mmol), alkyne (1 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.05 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (2 mmol), Cs₂CO₃ (0.3 mmol) in toluene (10 mL). ^g Using heteroarene (0.2 mmol), alkyne (0.1 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.005 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.2 mmol), and Cs₂CO₃ (0.03 mmol) in toluene (1 mL).

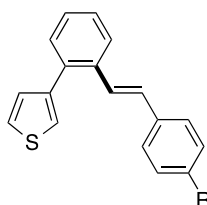
3-フェニルチオフェンとアルケンとの脱水素カップリングも、チエニル基を配向基としてフェニル基上で位置選択的に起こり、3-(2-アルケニルフェニル)チオフェンを与えた。



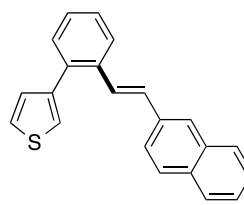
R = Buⁿ, 60% (7 h)
 R = Bu^t, 50% (7 h)
 R = Buⁱ, 52% (7 h)
 R = Et, 47% (7 h)
 R = Cy, 64% (7 h)



47% (10 h)



R = H, 58% (10 h)
 R = Me, 53% (10 h)
 R = Bu^t, 45% (10 h)
 R = OMe, 53% (10 h)
 R = Ph, 65% (10 h)
 R = Cl, 63% (10 h)
 R = CF₃, 63% (10 h)



50% (10 h)

Reaction conditions: 3-phenylthiophene (0.4 mmol), alkene (0.2 mmol), [Cp*RhCl₂]₂ (0.01 mmol), Cu(OAc)₂·H₂O (0.4 mmol), Cs₂CO₃ (0.06 mmol) in toluene (2 mL) at 125 °C under N₂.

研究項目 6 (大阪市立大学 佐藤グループ)

①研究のねらい

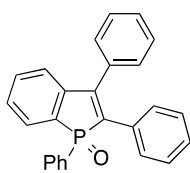
合成したπ電子系分子の発光挙動等の物性を調べる。興味深い物性を示す化合物が見つければ、その化合物をより環境調和型のカップリング法で大規模に合成する方法を検討する。

②研究実施方法

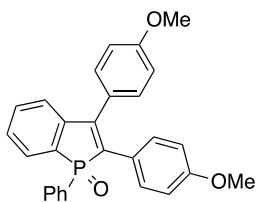
本研究により開発した低エミッション型カップリング法を用いると、様々な構造を有するπ電子系分子が合成できる。特に、拡張されたπ共役系を有する縮合多環(ヘテロ)芳香族化合物類を中心に、基礎物性を調べる。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

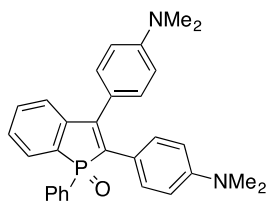
まず、カップリング反応後の生成物の単離精製段階で、特に強い蛍光を示すことがわかったベンゾホスホールオキシドとアクリジン誘導体に絞って、固体状態での蛍光挙動を調べた。具体的には、単離した化合物を再結晶した後、結晶を粉砕して測定に用いた。中でも特に強い蛍光を示すものは、絶対蛍光量子収率を測定した。中には0.6を超えるものもあることがわかった<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果2>。ここでは、結晶を乳鉢で粉砕し、石英セル(15×15×0.3 mm)中に入れたものをサンプルとして用いた。測定は4回行い、その平均値から絶対蛍光量子収率を算出した。



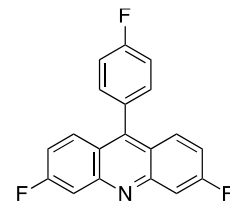
excitation wavelength 422 nm
quantum efficiency (Φ) 0.54



excitation wavelength 434 nm
quantum efficiency (Φ) 0.63

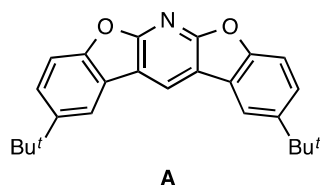


excitation wavelength 521 nm
quantum efficiency (Φ) 0.53



excitation wavelength 350 nm
quantum efficiency (Φ) 0.30

一方、研究項目 2 における脱水素アリール—ヘテロアリールカップリングにより合成したビスベンゾフロピリジン誘導体について、発光スペクトルや CV など、基礎物性測定を行った。その結果、下記の化合物 **A** では、 E_{HOMO} (E_{ox} in CV)、 E_g (UV/vis)、 E_T (りん光スペクトル) がそれぞれ -6.11、3.44、2.88 eV という値となり、その広い HOMO/LUMO エネルギーギャップおよび高い E_T 値から、OLED への応用が期待される<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2>。



§ 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 45件】

1. Yuto Hashimoto, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, Fumitoshi Kakiuchi, and Masahiro Miura, "Regioselective C-H Bond Cleavage/Alkyne Insertion under Ruthenium Catalysis", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 2, pp.638-646, 2013 (DOI: 10.1021/jo3025237)
2. Masaki Itoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Rhodium- and Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C-H Bond Cleavages To Produce Fluorene Derivatives", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 4, pp.1365-1370, 2013 (DOI: 10.1021/jo4000465)
3. Daisuke Takeda, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Synthesis of N-Vinylcarbazoles via Dehydrogenative Coupling of N-H Carbazoles with Alkenes under Palladium Catalysis", *Organic Letters*, vol. 15, No. 6, pp.1242-1245, 2013 (DOI: 10.1021/ol4001697)
4. Yuto Unoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Synthesis of highly substituted isocoumarins by rhodium-catalyzed annulation of readily available benzoic acids", *Tetrahedron*, vol. 69, No. 22, pp.4454-4458, 2013 (DOI: 10.1016/j.tet.2012.11.092)
5. Yuto Unoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Palladium-Catalyzed Decarboxylative Arylation of Benzoylacrylic Acids toward the Synthesis of Chalcones", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 10, pp.5096-5102, 2013 (DOI: 10.1021/jo400716e)
6. Yuto Unoh, Yuto Hashimoto, Daisuke Takeda, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Rhodium(III)-catalyzed Oxidative Coupling through C-H Bond Cleavage Directed by Phosphinoxy Groups", *Organic Letters*, vol. 15, No. 13, pp.3258-3261, 2013 (DOI: 10.1021/ol4012794)
7. Tomonori Iitsuka, Petra Schaal, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, Carsten Bolm, and Masahiro Miura, "Rhodium-Catalyzed C3-Selective Alkenylation of Substituted Thiophene-2-Carboxylic Acids and Related Compounds", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 14, pp.7216-7222, 2013 (DOI: 10.1021/jo4011969)
8. Chiharu Suzuki, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Ruthenium-Catalyzed Regioselective C-H Alkenylation Directed by a Free Amino Group", *Organic Letters*, vol. 15, No. 15, pp.3990-3993, 2013 (DOI: 10.1021/ol401779h)
9. Masaki Itoh, Yuto Hashimoto, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Ruthenium-Catalyzed ortho-Alkenylation of Phenylphosphine Oxides through Regio- and Stereoselective Alkyne Insertion into C-H Bond", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 16, pp.8098-8104, 2013 (DOI: 10.1021/jo401393b)
10. Yuto Unoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "An Approach to Benzophosphole Oxides through Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation Involving C-C and C-P Bond Formation", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, No. 49, pp.12975-12979, 2013 (DOI: 110.1002/anie.201307211)
11. Masaki Itoh, Masaki Shimizu, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Rhodium-Catalyzed Decarboxylative and Dehydrogenative Coupling of Maleic Acids with Alkynes and Alkenes", *Journal of Organic Chemistry*, vol. 78, No. 22, pp.11427-11432, 2013 (DOI: 10.1021/jo401992d)
12. Daisuke Takeda, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Palladium-Catalyzed Direct Arylation and Alkenylation of 3-(Indol-3-yl)propionic Acids through C-H Bond Cleavage", *Heterocycles*, vol. 88, No. 1, pp.275-286, 2014 (DOI: 10.3987/COM-13-S(S)13)
13. Tomonori Iitsuka, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Rhodium-Catalyzed Annulative Coupling of 3-Phenylthiophenes with Alkynes Involving Double C-H Bond Cleavages", *Chemistry—A European Journal*, vol. 20, No. 2, pp.385-389, 2013 (DOI: 10.1002/chem.201303847)
14. Kazunori Nobushige, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Rhodium(III)-Catalyzed Ortho-Alkenylation through C-H Bond Cleavage Directed by Sulfoxide Groups", *Organic Letters*, vol. 16, No. 4, pp.1188-1191, 2014 (DOI: 10.1021/ol5000605)
15. Masaki Itoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, "Copper-Catalyzed

- α -Methylenation of Benzylpyridines Using Dimethylacetamide as One-Carbon Source”, *Organic Letters*, vol. 16, No. 7, pp.2050-2053, 2014 (DOI: 10.1021/ol500655k)
16. Chiharu Suzuki, Keisuke Morimoto, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Ruthenium- and Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative *ortho*-Alkenylation of Benzyl Amines via Free Amino Group Directed C–H Bond Cleavage”, *Advanced Synthesis and Catalysis*, vol. 356, No. 7, pp.1521-1526, 2014 (DOI: 10.1002/adsc.201400088)
 17. Miho Fukui, Yuki Hoshino, Tetsuya Satoh, Masahiro Miura, and Ken Tanaka, “The Oxidative Annulation of Tertiary Benzyl Alcohols with Internal Alkynes using an (Electron-Deficient η^5 -Cyclopenta-dienyl)Rhodium(III) Catalyst under Ambient Conditions”, *Advanced Synthesis and Catalysis*, vol. 356, No. 7, pp.1638-1644, 2014 (DOI: 10.1002/adsc.201400084)
 18. Yuki Yokoyama, Yuto Unoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-Catalyzed Regioselective C–H Alkenylation of Phenylphosphine Sulfides”, *Journal of Organic Chemistry*, vol. 79, No. 16, pp.7649-7655, 2014 (DOI: 10.1021/jo501542b)
 19. Ryosuke Morioka, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Unexpected Cyclization of Tritylamines Promoted by Copper Salt through C–H and C–N Bond Cleavages to Produce Acridine Derivatives”, *Chemistry–A European Journal*, vol. 20, No. 40, pp.12720-12724, 2014 (DOI: 10.1002/chem.201404656)
 20. Hannah Baars, Yuto Unoh, Takeshi Okada, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, Ken Tanaka, Carsten Bolm, and Masahiro Miura, “Rhodium–Catalyzed Intramolecular Dehydrogenative Aryl–Aryl Coupling Using Air as Terminal Oxidant”, *Chemistry Letters*, vol. 43, No. 11, pp.1782-1784, 2014 (DOI: 10.1246/cl.140690)
 21. Yuto Unoh, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Alkenylation of 1,3-Dithiane-Protected Arenecarbaldehydes via Regioselective C-H Bond Cleavage”, *Organic Letters*, vol. 17, No. 3, pp.704-707, 2015 (DOI: 10.1021/ol503722r)
 22. Tomonori Iitsuka, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Phenylheteroarenes with Alkynes or Alkenes”, *Journal of Organic Chemistry*, vol. 80, No. 5, pp.2804-2814, 2015 (DOI: 10.1021/acs.joc.5b00155)
 23. Chiharu Suzuki, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Direct Synthesis of N-H Carbazoles via Iridium(III)-Catalyzed Intramolecular C-H Amination”, *Organic Letters*, vol. 17, No. 6, pp.1597-1600, 2015 (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00502)
 24. Ryosuke Morioka, Kazunori Nobushige, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Synthesis of Indolo[1,2-a][1,8]naphthyridines by Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Coupling via Rollover Cyclometalation”, *Organic Letters*, vol. 17, No. 12, pp.3130-3133, 2015 (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01452)
 25. Kazunori Nobushige, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium-catalyzed direct *ortho*-alkenylation of phenyl sulfones with alkynes utilizing sulfonyl function as modifiable directing group”, *Tetrahedron*, vol. 71, No. 37, pp.6506-6512, 2015 (DOI: 10.1016/j.tet.2015.03.046)
 26. Yusuke Tsutsui, Tsuneaki Sakurai, Sojiro Minami, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, Wakana Matsuda, Kenichi Kato, Masaki Tanaka, Masahiro Miura, and Shu Seki, “Evaluation of the intrinsic charge carrier transporting properties of linear- and bent-shaped π -extended benzo-fused thieno[3,2-b]thiophenes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, No. 15, pp.9624-9628, 2015 (DOI: 10.1039/C5CP00785B)
 27. Hiroyuki Kaida, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Synthesis of Thieno[3,2-*b*]benzofurans by Palladium-Catalyzed Intramolecular C-H/C-H Coupling”, *Chemistry Letters*, vol. 44, No. 8, pp.1125-1127, 2015 (DOI: 10.1246/cl.150408)
 28. Yuki Yokoyama, Yuto Unoh, Rebekka Anna Bohmann, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, Carsten Bolm, and Masahiro Miura, “Rhodium-Catalyzed Direct Coupling of Benzothioamides with Alkenes and Alkynes through Directed C–H Bond Cleavage”, *Chemistry Letters*, vol. 44, No. 8, pp.1104-1106, 2015 (DOI: 10.1246/cl.150444)
 29. Ryosuke Morioka, Kazunori Nobushige, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Synthesis of Indolo[1,2-a][1,8]naphthyridines by Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Coupling via Rollover Cyclometalation”, *Organic Letters*, vol. 17, No. 12, pp.3130-3133, 2015 (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01452)
 30. Tomohiro Morita, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Palladium(II)-Catalyzed Direct

- C–H Alkenylation of Thienothiophene and Related Fused Heteroarenes”, *Organic Letters*, vol. 17, No. 17, pp.4384-4387, 2015 (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02246)
31. Takeshi Okada, Yuto Unoh, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-catalyzed Intramolecular Ar-H/Ar-H Coupling Directed by Carboxylic Group to Produce Dibenzofuran Carboxylic Acids”, *Chemistry Letters*, vol. 44, No. 11, pp.1598-1600, 2015 (DOI: 10.1246/cl.150739)
32. Yuto Unoh, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-Catalyzed Direct Coupling of Arylphosphine Derivatives with Heterobicyclic Alkenes: A Concise Route to Biarylphosphines and Dibenzophosphole Derivatives”, *ACS Catalysis*, vol. 5, No. 11, pp.6634-6639, 2015 (DOI: 10.1021/acscatal.5b01896)
33. Takeshi Okada, Kazunori Nobushige, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Ruthenium-Catalyzed Regioselective C-H Bond Acetoxylation on Carbazole and Indole Frameworks”, *Organic Letters*, vol. 18, No. 5, pp.1150-1153, 2016 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00268)
34. Keita Fukuzumi, Yuto Unoh, Yuji Nishii, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Synthesis of Benzo[c]thiophenes by Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Annulation”, *Journal of Organic Chemistry*, vol. 81, No. 6, pp.2474-2481, 2016 (DOI: 10.1021/acs.joc.6b00030)
35. Tomoya Nagata, Tetsuya Satoh, Yuji Nishii, and Masahiro Miura, “Rhodium-Catalyzed Oxidative Annulation of (2-Arylphenyl)boronic Acids with Alkynes: Selective Synthesis of Phenanthrene Derivatives”, *Synlett*, in press (DOI: 10.1055/s-0035-1561940)
36. Tomoya Nagata, Tetsuya Satoh, Yuji Nishii, and Masahiro Miura, “Rhodium-Catalyzed Oxidative Annulation of (2-Arylphenyl)boronic Acids with Alkynes: Selective Synthesis of Phenanthrene Derivatives”, *Synlett*, vol. 27, No.11, pp. 1707-1710, 2016 (DOI: 10.1055/s-0035-1561940)
37. Ryosuke Morioka, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-catalyzed Mono- and Dialkenylation of N-Phenyl-7-azaindoles via Regioselective C–H Bond Cleavage”, *Chemistry Letters*, vol. 45, No.6, pp. 682-684, 2016 (DOI: 10.1246/cl.160234)
38. Hiroyuki Kaida, Tetsuya Satoh, Yuji Nishii, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Synthesis of Benzo-bis- and Benzo-tris-benzofurans by Palladium-Catalyzed Multiple Intramolecular C-H/C-H Coupling”, *Chemistry Letters*, vol. 45, No.9, pp. 1069-1071, 2016 (DOI: 10.1246/cl.160496)
39. Tomohiro Morita, Mitsutoshi Akita, Tetsuya Satoh, Fumitoshi Kakiuchi, and Masahiro Miura, “Ruthenium-Catalyzed Cross-Coupling of Maleimides with Alkenes”, *Organic Letters*, vol. 18, No. 18, pp. 4598-4601, 2016 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02244)
40. Yuto Unoh, Yuki Yokoyama, Tetsuya Satoh, Koji Hirano, and Masahiro Miura, “Regioselective Synthesis of Benzo[b]phosphole Derivatives via Direct ortho-Alkenylation and Cyclization of Arylthiophosphinamides”, *Organic Letters*, vol. 18, No. 20, pp. 5436-5439, 2016 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02868)
41. Takumi Fujino, Tomoaki Hinoue, Yoshinosuke Usuki, and Tetsuya Satoh, “Synthesis of Difluorinated Enynes through Sonogashira-Type Coupling”, *Organic Letters*, vol. 18, No. 21, pp. 5688-5691, 2016 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02919)
42. Hiroyuki Kaida, Tsuyoshi Goya, Yuji Nishii, Koji Hirano, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Construction of Bisbenzofuro[2,3-b:3',2'-e]pyridines by Palladium-Catalyzed Double Intramolecular Oxidative C-H/C-H Coupling”, *Organic Letters*, vol. 19, No. 5, pp. 1236-1239, 2017 (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00323)
43. Tomohiro Morita, Tetsuya Satoh, and Masahiro Miura, “Rhodium(III)-Catalyzed Ortho-Alkenylation of Anilines Directed by a Removable Boc-Protecting Group”, *Organic Letters*, vol. 19, No. 7, pp. 1800-1803, 2017 (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00569)
44. Yoshinosuke Usuki, Chie Hamada, and Tetsuya Satoh, “Total syntheses and configuration assignments of JBIR-04 and unantimycin A”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 15, No. 35, pp. 7346-7351, 2017 (DOI: 10.1039/C7OB01732D).
45. Nanae Kikui, Tomoaki Hinoue, Yoshinosuke Usuki, and Tetsuya Satoh, “Synthesis of Enol Esters through Silver-catalyzed or -mediated Hydroacyloxylation of Internal

Alkynes”, *Chemistry Letters*, vol. 47, No.2, pp. 141-143, 2018 (DOI: 10.1246/cl.170986)

...

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Tetsuya Satoh and Masahiro Miura, “Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction”, pp.683-718, 2013.
2. Tetsuya Satoh and Masahiro Miura, “Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More”, vol. 3, pp.1389-1426, 2014.
3. Tetsuya Satoh and Masahiro Miura, “Science of Synthesis (Vol. Catalytic Transformations via C–H Activation)”, pp.197-228, 2015.
4. Tetsuya Satoh and Masahiro Miura, “Cleavage of Carbon-Carbon Single Bonds by Transition Metals”, pp.119-163, 2016.

...

(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 12 件、国際会議 11 件)

1. 佐藤 哲也、Chelation-Assisted Oxidative C–H Functionalization under Transition-Metal Catalysis、日独共同大学院プログラム シンポジウム、アーヘン工科大学、平成 24 年 12 月 4 日
2. 佐藤 哲也、Synthesis of Fused Heterocycles via Transition-metal-catalyzed Direct Annulation、FLOHET-2013、フロリダ大学、平成 25 年 3 月 5 日
3. 佐藤哲也、C–H 官能基化、第 40 回有機金属化学セミナー、キャンパスプラザ京都、平成 25 年 6 月 14 日
4. 佐藤 哲也、Transition-Metal-Catalyzed Dehydrogenative Coupling through Carboxyl Group-Directed C–H Bond Cleavage、The 3rd International Symposium on Molecular Activation、Sheraton Steamboat Resort、平成 25 年 7 月 26 日
5. 宇納佑斗、Rhodium-Catalyzed Direct Functionalization of Organophosphorus Compounds、The 3rd International Symposium on Molecular Activation、Sheraton Steamboat Resort、平成 25 年 7 月 27 日
6. 佐藤哲也、Chelation-Assisted Direct C–H Functionalization under Transition-Metal Catalysis、The 15th Asian Chemical Congress、Resorts World Sentosa Convention Centre、平成 25 年 8 月 20 日
7. 佐藤哲也、配向基を利用した芳香環への直接置換基導入法の開発、研究会 金属新機能場の開発を目指して、大阪大学、平成 26 年 2 月 3 日
8. 佐藤哲也、C–H 官能基化、第 41 回有機金属化学セミナー、キャンパスプラザ京都、平成 26 年 6 月 6 日
9. 佐藤哲也、Rhodium- and Ruthenium-Catalyzed Regioselective C–H Functionalization、The 41st International Conference on Coordination Chemistry、Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre、平成 26 年 7 月 21 日
10. 佐藤哲也、遷移金属触媒を用いる芳香族 C–H 結合の直接誘導体化法の開発、大阪市立大学理学部化学科談話会、大阪市立大学、平成 27 年 5 月 14 日
11. 佐藤哲也、C–H 官能基化、第 42 回有機金属化学セミナー、キャンパスプラザ京都、平成 27 年 6 月 12 日
12. 佐藤哲也、遷移金属触媒を用いる C–H アリール化・アルケニル化および裏話、第 73 回白鷺セミナー、大阪府立大学、平成 27 年 6 月 19 日
13. 宇納佑斗、Rh(III)-catalyzed direct redox-neutral arylation of arylphosphine derivatives with heterobicyclic alkenes、Biotechnology and Chemistry for Green Growth、大阪大学、平成 28 年 3 月 9 日
14. 佐藤哲也、含ヘテロ原子配向基を利用した C–H 官能基化反応、ヘテロ原子部会平成 28 年度第 1 回懇話会、大阪府立大学、平成 28 年 5 月 16 日
15. 佐藤哲也、ロジウム (III) 触媒を用いる脱水素カップリング反応、第 49 回有機金属若手の会 夏の学校、東海大学孺恋高原研修センター、平成 28 年 7 月 13 日
16. 佐藤 哲也、Rhodium(III)-Catalyzed Regioselective C–H Functionalization、3rd

International Conference on Organometallics and Catalysis、Seoul National University、平成 28 年 8 月 30 日

17. 佐藤哲也、Transition-Metal-Catalyzed Transformation of Benzoic Acids and Related Compounds、International Symposium on C–O Activation、姫路商工会議所、平成 28 年 10 月 26 日

18. 佐藤哲也、カルボン酸を始めとする入手容易な分子の触媒的変換反応の開発、「精密制御反応場」第 2 回公開シンポジウム、名古屋大学、平成 29 年 1 月 26 日

19. 佐藤哲也、Transition-Metal-Catalyzed Regioselective C–H Functionalization、International Symposium on Pure & Applied Chemistry、Hotel Continental Saigon、Vietnam、平成 29 年 6 月 8 日

20. 佐藤哲也、クロスカップリング入門、大阪市立大学文化交流センター講座「温故知新」、大阪市立大学、平成 29 年 6 月 21 日

21. 佐藤哲也、環境に優しい低エミッション型脱水素クロスカップリング反応の開発、JACI/JST 交流セミナー、新化学技術推進協会、平成 29 年 8 月 4 日

22. 佐藤哲也、環遷移金属錯体触媒を用いる炭素–水素結合の直接誘導体化法の開発、先端錯体工学研究会年会、大阪市立大学、平成 29 年 8 月 21 日

23. 佐藤哲也、Synthesis of π -Conjugated Molecules via Transition-Metal-Catalyzed C–H Functionalization、第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム、大阪市立大学、平成 30 年 3 月 7 日

…

② 口頭発表 (国内会議 27 件、国際会議 2 件)

1. 宇納 佑斗、パラジウム触媒を用いた脱炭酸カップリングによるカルコン類の合成、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学、平成 25 年 3 月 22 日
2. 伊藤 将城、ロジウムおよびイリジウム触媒を用いる分子内脱水素環化によるフルオレン誘導体の合成、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学、平成 25 年 3 月 25 日
3. 宇納佑斗、酸化的環化による含リン縮合ヘテロ芳香族化合物の合成、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、平成 26 年 3 月 28 日
4. 飯塚智紀、ロジウム触媒を用いる 3-フェニルチオフェンとアルキンとの脱水素環化カップリング反応、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、平成 26 年 3 月 28 日
5. 鈴木智晴、ルテニウム触媒を用いる芳香族アミン類の位置選択的アルケニル化反応、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、平成 26 年 3 月 27 日
6. 信重和紀、ロジウム触媒を用いたフェニルスルホキシド類の直接アルケニル化、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、平成 26 年 3 月 28 日
7. 宇納佑斗、Silver- or Manganese-Mediated Facile Synthesis of Benzophosphole Derivatives via P–H/C–H Direct Functionalization、Aachen–Osaka Joint Symposium、RWTH Aachen、平成 26 年 9 月 4 日
8. 宇納 佑斗、Transition Metal-Catalyzed and -Mediated Oxidative Coupling of Phosphorus-Substituted Arenes、The 9th International Symposium on Integrated Synthesis、淡路夢舞台国際会議場、平成 26 年 11 月 15 日
9. 飯塚智紀、ロジウム触媒を用いる 3-アリールチオフェンと不飽和化合物のカップリング反応、日本エネルギー学会関西支部第 59 回研究発表会、京都大学、平成 26 年 12 月 5 日
10. 鈴木智晴、第一級アミノ基を配向基とするベンジルアミン類のオルトアルケニル化反応、日本エネルギー学会関西支部第 59 回研究発表会、京都大学、平成 26 年 12 月 5 日
11. 宇納佑斗、1,3-ジチアンを配向基としたロジウム触媒による芳香族基質の直接アルケニル化反応、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、平成 27 年 3 月 26 日
12. 森岡亮介、銅塩を用いたトリチルアミンの脱水素環化反応によるアクリジン合成、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、平成 27 年 3 月 27 日
13. 横山裕哉、ロジウム触媒を用いたフェニルホスフィンスルフィド類の直接アルケニル化、日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、平成 27 年 3 月 26 日
14. 宇納佑斗、Transition-metal-mediated direct functionalization of organophosphorus and -sulfur compounds、第 1 回野依フォーラム若手育成塾、名古屋大学、平成 27 年 7 月 16 日

15. 宇納佑斗、ロジウム触媒および銀塩を用いた直接カップリングによる含リン複素環化合物の合成、第 62 回有機金属化学討論会、関西大学、平成 27 年 9 月 9 日
16. 永田智也、イリジウム触媒を用いた 2-アリアル安息香酸塩化物とアルキンの縮環反応、日本エネルギー学会関西支部第 60 回研究発表会、大阪大学、平成 27 年 12 月 4 日
17. 宇納佑斗、Rh(III)-Catalyzed Direct Coupling Reaction of Arylphosphine Derivatives with Heterobicyclic Alkenes、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、平成 28 年 3 月 25 日
18. 岡田壮史、ルテニウム触媒を用いる芳香族炭素-水素結合の位置選択的アセトキシ化反応、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、平成 28 年 3 月 24 日
19. 戒田裕行、パラジウム触媒を用いた分子内脱水素環化による縮環フラン類の合成、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、平成 28 年 3 月 25 日
20. 森田智大、パラジウム触媒を用いる縮合ヘテロ芳香族化合物の直接アルケニル化、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、平成 28 年 3 月 25 日
21. 岡田壮史、ルテニウム触媒を用いるカルバゾールおよびインドール誘導体の位置選択的炭素-水素結合アセトキシ化反応、第 46 回石油・石油化学討論会、京都リサーチパーク、平成 28 年 11 月 17 日
22. 森田智大、ルテニウム触媒を用いたマレイミド類と電子不足アルケンとの直接クロスカップリング反応、第 46 回石油・石油化学討論会、京都リサーチパーク、平成 28 年 11 月 17 日
23. 戒田裕行、パラジウム触媒を用いた分子内脱水素環化による縮環フラン類の合成、石油学会関西支部第 25 回研究発表会、京都大学、平成 28 年 12 月 9 日
24. 宇納佑斗、ロジウム触媒によるアリアルチオホスフィンアミドの直接アルケニル化を利用した位置選択的ベンゾホスホール類の合成、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、平成 29 年 3 月 17 日
25. 滋野将典、チオエーテルを配向基としたロジウム触媒によるペリ位選択的 C-H カップリング反応、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、平成 29 年 3 月 17 日
26. 菊井奈那恵、銀塩を用いたカルボン酸のアルキンへの求核付加を経るエノールエステル合成、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、平成 29 年 3 月 16 日
27. 藤野 匠、Pd 触媒を用いる 2,2-ジフルオロビニルトシラートと末端アルキンとの菌頭カップリング反応、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、平成 29 年 3 月 17 日
28. 酒井 明日実、ロジウム触媒を用いた芳香族カルボン酸と不飽和化合物の脱水素カップリング、日本化学会第 98 春季年会、日本大学、平成 30 年 3 月 20 日
29. 山根 慎太郎、イリジウム触媒を用いるサリチルアルデヒド類と内部アルキンの脱カルボニル化を伴う脱水素カップリング反応、日本化学会第 98 春季年会、日本大学、平成 30 年 3 月 23 日
- ...

③ ポスター発表 (国内会議 29 件、国際会議 39 件)

1. 橋本 雄人、Ruthenium-Catalyzed Regioselective Hydroarylation of Alkynes、IKCOC-12、リーガロイヤルホテル京都、平成 24 年 11 月 15 日
2. 伊藤将城、Synthesis of Fluorene Derivatives through Transition-Metal-Catalyzed Intramolecular Dehydrogenative Cyclization、5th Gratama Workshop、東京工業大学、平成 25 年 5 月 30 日
3. 伊藤将城、ロジウムおよびイリジウム触媒を用いる分子内脱水素環化によるフルオレン誘導体の合成、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム、メルパルク大阪、平成 25 年 6 月 7 日
4. 宇納佑斗、遷移金属触媒による炭素-水素結合の位置選択的切断を伴うカップリング反応、第 2 回 JACI/GSC シンポジウム、メルパルク大阪、平成 25 年 6 月 7 日
5. 伊藤将城、Transition-Metal-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization through Double C-H Bond Cleavages to Produce Fluorene Derivatives、20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry、東大寺総合文化センター、平成 25 年 7 月 16 日
6. 宇納佑斗、Palladium-Catalyzed Decarboxylative Arylation of Benzoylacrylic Acids To Produce Chalcone Derivatives、20th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry、東大寺総合文化センター、平成 25 年 7 月 16 日
7. 佐藤哲也、Transition-Metal-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization via Double C-H Bond Cleavages、17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards

- Organic Synthesis, Colorado State University, 平成 25 年 7 月 30 日
8. 宇納佑斗, Palladium-Catalyzed Decarboxylative Arylation of Benzoylacrylic Acids, 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Colorado State University, 平成 25 年 7 月 30 日
 9. 伊藤将城, Synthesis of Fluorene Derivatives through Transition-Metal-Catalyzed Intramolecular Dehydrogenative Cyclization, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 北海道大学, 平成 25 年 8 月 6 日
 10. 宇納佑斗, Synthesis of Calcone Derivatives via Palladium-Catalyzed Decarboxylative Coupling, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 北海道大学, 平成 25 年 8 月 6 日
 11. 宇納佑斗, Palladium-Catalyzed Decarboxylative Cross-Coupling: Synthesis of Chalcone Derivatives, 第 60 回有機金属討論会, 学習院大学, 平成 25 年 9 月 14 日
 12. 宇納佑斗, ロジウム触媒を用いた含リン官能基を有する芳香族化合物の直接誘導体化, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀, 平成 25 年 10 月 21 日
 13. 飯塚智紀, ロジウム触媒を用いるチオフェンおよびフランカルボン酸の直接アルケニル化反応, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀, 平成 25 年 10 月 21 日
 14. 鈴木智晴, ルテニウム触媒を用いる芳香族アミン類の位置選択的アルケニル化反応, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, タワーホール船堀, 平成 25 年 10 月 21 日
 15. 宇納佑斗, Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of Phosphinoxyarenes with Alkynes and Alkenes, The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis, 東大寺ミュージアム, 平成 25 年 11 月 30 日
 16. 飯塚智紀, ロジウム触媒を用いるチオフェンおよびフランカルボン酸の直接アルケニル化反応, 日本エネルギー学会関西支部第 58 回研究発表会, 近畿大学, 平成 25 年 12 月 6 日
 17. 鈴木智晴, ルテニウム触媒を用いる芳香族アミン類とアルキンの直接カップリング反応, 日本エネルギー学会関西支部第 58 回研究発表会, 近畿大学, 平成 25 年 12 月 6 日
 18. 宇納佑斗, 酸化的カップリング反応による含リン複素環構築, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京国際フォーラム, 平成 26 年 5 月 22 日
 19. 飯塚智紀, ロジウム触媒を用いる 3-フェニルチオフェンと不飽和化合物の脱水素カップリング反応, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京国際フォーラム, 平成 26 年 5 月 22 日
 20. 鈴木智晴, ベンジルアミン類の触媒的 direct カップリングを経るイソインドリン誘導体の合成, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京国際フォーラム, 平成 26 年 5 月 22 日
 21. 宇納佑斗, Synthesis of Benzophosphole Oxides via Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, ロイトン札幌, 平成 26 年 7 月 14 日
 22. 飯塚智紀, Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of 3-Phenylthiophenes with Unsaturated Compounds, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, ロイトン札幌, 平成 26 年 7 月 16 日
 23. 鈴木智晴, Free Amino Group-Directed Alkenylation of Aromatic Amines under Ruthenium- and Rhodium-Catalyses, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, ロイトン札幌, 平成 26 年 7 月 15 日
 24. 信重和紀, Rhodium(III)-Catalyzed *Ortho*-Alkenylation through C-H Bond Cleavage Directed by Sulfoxide Groups, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, ロイトン札幌, 平成 26 年 7 月 14 日
 25. 宇納佑斗, Synthesis of Benzophosphole Oxides via Silver- or Manganese-Mediated Dehydrogenative Annulation, New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals, 大阪大学, 平成 26 年 7 月 19 日
 26. 飯塚智紀, Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of 3-Phenylthiophenes with Unsaturated Compounds, New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals, 大阪大学, 平成 26 年 7 月 19 日
 27. 鈴木智晴, Free Amino Group-Directed Alkenylation of Aromatic Amines under Ruthenium- and Rhodium-Catalyses, New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals, 大阪大学, 平成 26 年 7 月 19 日

28. 信重和紀、Rhodium(III)-Catalyzed *Ortho*-Alkenylation through C-H Bond Cleavage Directed by Sulfoxide Groups, *New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals*, 大阪大学、平成 26 年 7 月 19 日
29. 宇納佑斗、銀塩あるいはマンガン塩を用いた酸化的ラジカル環化反応によるベンゾホスホール誘導体の合成、第 61 回有機金属討論会、九州大学、平成 26 年 9 月 25 日
30. 信重和紀、ロジウム触媒を用いるフェニルスルホキシド類と不飽和化合物の直接カップリング反応、第 61 回有機金属討論会、九州大学、平成 26 年 9 月 25 日
31. 飯塚智紀、Rhodium-Catalyzed Coupling Reactions of 3-Arythiophenes with Alkynes and Alkenes, *ETH Zurich- Osaka Univ. Joint Symposium*, 大阪大学、平成 26 年 10 月 9 日
32. 宇納佑斗、P-H / C-H 結合の切断を伴った酸化的ラジカル環化反応によるベンゾホスホール誘導体の合成、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 15 日
33. 飯塚智紀、ロジウム触媒を用いる 3-フェニルチオフェンと不飽和化合物の脱水素カップリング反応の開発、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 15 日
34. 鈴木智晴、ルテニウムおよびロジウム触媒を用いる芳香族アミン類と不飽和化合物の直接カップリング反応、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 15 日
35. 森岡亮介、銅塩を用いた分子内環化を経るアクリジン骨格構築、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 14 日
36. 横山裕哉、ロジウム触媒を用いるアリールホスフィン硫黄の位置選択的アルケニル化反応、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 14 日
37. 宇納佑斗、Decarboxylative Arylation of Benzoylacrylic Acids under Palladium Catalysis, *Conference on C-C Bond Cleavage*, 京都大学、平成 26 年 10 月 25 日
38. 宇納佑斗、Direct Coupling of Phosphorus-substituted Arenes with Alkynes, *The International Conference on Organometallics and Catalysis*, 東大寺ミュージアム、平成 26 年 10 月 27 日
39. 宇納佑斗、Rh(III)-Catalyzed *Ortho* Alkenylation of Aryl Dithioacetals, *18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis*, Sitges, Spain, 平成 27 年 6 月 29 日
40. 宇納佑斗、Rhodium(III)-catalyzed Direct Alkenylation of Aryldithianes, 第 4 回 JACI/GSC シンポジウム・第 7 回 GSC 東京国際会議、一橋大学、平成 27 年 7 月 8 日
41. 森岡亮介、A Direct Approach to Acridine Derivatives by Cyclization of Tritylamines Promoted by Copper-Salt, 第 4 回 JACI/GSC シンポジウム・第 7 回 GSC 東京国際会議、一橋大学、平成 27 年 7 月 8 日
42. 横山裕哉、Direct Alkenylation of Phenylphosphine Sulfides through Regioselective C-H Bond Cleavage, 第 4 回 JACI/GSC シンポジウム・第 7 回 GSC 東京国際会議、一橋大学、平成 27 年 7 月 8 日
43. 岡田壮史、ロジウム触媒を用いたカルボキシル基を配向基とする分子内脱水素環化反応、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、平成 27 年 10 月 13 日
44. 戒田裕行、パラジウム触媒を用いた分子内脱水素環化による縮環チオフェン類の合成、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、平成 27 年 10 月 13 日
45. 森田智大、パラジウム触媒を用いるヘテロ縮合芳香族化合物の直接アルケニル化反応、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、平成 27 年 10 月 13 日
46. 森岡亮介、Rhodium(III)-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Indoles with Alkynes through Rollover Cyclometalation, *13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)*, リーガロイヤルホテル京都、平成 27 年 11 月 10 日
47. 横山裕哉、Direct Coupling of Benzothioamides with Alkenes and Alkynes Catalyzed under Rh(III) Catalysis, *13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)*, リーガロイヤルホテル京都、平成 27 年 11 月 10 日
48. 岡田壮史、ロジウム触媒を用いた分子内脱水素環化を経るジベンゾフランカルボン酸類の合成、日本エネルギー学会関西支部第 60 回研究発表会、大阪大学、平成 27 年 12 月 4 日
49. 宇納佑斗、Rhodium(III)-catalyzed direct alkenylation of 1,3-dithiane-protected arenecarbaldehydes, *The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)*, Honolulu, USA, 平成 27 年 12 月 19 日
50. 池田雄哉、パラジウム触媒を用いたフルオロアリル炭酸エステルの辻ートロスト型反応、

- 第5回 JACI/GSC シンポジウム、ANA クラウンプラザホテル神戸、6月3日
51. 今田敬宏、JBIR-04 および-05 の合成研究、第5回 JACI/GSC シンポジウム、ANA クラウンプラザホテル神戸、6月3日
 52. 亀田宗矢、(+)-イボメアマロンの抗菌活性評価、第5回 JACI/GSC シンポジウム、ANA クラウンプラザホテル神戸、6月3日
 53. 岡田壮史、Ruthenium-Catalyzed C1- and C7-Selective Acetoxylation of Carbazole and Indole Derivatives via C-H Bond Cleavage、20th International Symposium on Homogeneous Catalysis、京都テルサ、7月12日
 54. 森田智大、Direct C-H Alkenylation of Thienothiophene and Related Fused Heteroarenes under Palladium Catalysis、20th International Symposium on Homogeneous Catalysis、京都テルサ、7月12日
 55. 戒田裕行、Synthesis of Fused Furan Compounds via Palladium(II)-Catalyzed Intramolecular Dehydrocyclization、20th International Symposium on Homogeneous Catalysis、京都テルサ、7月12日
 56. 宇納佑斗、Straightforward Synthesis of Biarylphosphine Derivatives via Rh(III)-catalyzed C-H Bond Functionalization、27th International Conference on Organometallic Chemistry、Melbourne Convention and Exhibition Centre、7月20日
 57. 宇納佑斗、Rh(III)-catalyzed C-H Bond Arylation of Arylthiophosphinamides、6th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia、九州大学、10月25日
 58. 菊井奈那恵、Silver-Mediated Addition of Carboxylic Acids to Alkynes、International Symposium on C-O Activation、姫路商工会議所、10月26日
 59. 藤野 匠、Synthesis of Difluorinated Enyne Derivatives via Sonogashira-type Coupling、International Symposium on C-O Activation、姫路商工会議所、10月26日
 60. 岡田壮史、ルテニウム触媒を用いる縮合含窒素ヘテロ芳香族化合物の位置選択的アセトキシ化反応、CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、11月14日
 61. 森田智大、ルテニウム触媒を用いたマレイミド類とアクリル酸エステルとの直接クロスカップリング反応、CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、11月14日
 62. 菊井奈那恵、Synthesis of Enol Esters via Silver-mediated Addition of Carboxylic Acids to Alkynes、第8回 OCARINA 国際シンポジウム、大阪市立大学、平成29年3月7日
 63. 藤野 匠、Palladium-catalyzed Sonogashira-type Coupling of 2,2-Difluorovinyl Tosylate at Room Temperature、第8回 OCARINA 国際シンポジウム、大阪市立大学、平成29年3月7日
 64. 佐藤哲也、Catalytic Transformation of Readily Available Molecules Including Carboxylic Acids、2nd International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding、大阪大学、平成29年5月13日
 65. 菊井奈那恵、銀塩を用いたカルボン酸のアルキンへの付加を経るアトムエコノミーの高いエノールエステル合成、第6回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、平成29年7月4日
 66. 藤野 匠、パラジウム触媒を用いるジフルオロビニルトシラートと末端アセチレンとのカップリングによるジフルオロエニン類の合成、第64回有機金属化学討論会、東北大学、平成29年9月15日
 67. 酒井 明日実、Dehydrogenative Coupling of Aromatic Carboxylic Acids and Unsaturated Compounds under Rhodium Catalysis、第9回 OCARINA 国際シンポジウム、大阪市立大学、平成30年3月6日
 68. 山根 慎太郎、Iridium-Catalyzed Aerobic Dehydrogenative/Decarbonylative Coupling of Salicylaldehydes with Alkynes、第9回 OCARINA 国際シンポジウム、大阪市立大学、平成30年3月6日

...

① 国内出願 (0 件)

1. ≪発明の名称、発明者、出願人、出願日、出願番号≫
2. ≪発明の名称、発明者、出願人、出願日、出願番号≫
- ...

② 海外出願 (0 件)

1. ≪発明の名称、発明者、出願人、出願日、出願番号、出願国≫
2. ≪発明の名称、発明者、出願人、出願日、出願番号、出願国≫
- ...

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 三浦雅博・佐藤哲也・平野康次、第 13 回 GSC 賞 文部科学大臣賞、平成 26 年 5 月 22 日
2. 佐藤哲也、トムソンロイター社 Highly Cited Researchers 2014、平成 26 年 6 月 18 日
3. 佐藤哲也、第 3 回大阪大学総長奨励賞、平成 26 年 7 月 8 日
4. 佐藤哲也、大阪大学総長総長による表彰、平成 27 年 2 月 10 日
5. 佐藤哲也、The top 5% of reviewers for *Angewandte Chemie* 平成 27 年 3 月 31 日
6. 佐藤哲也、Outstanding Reviewers for Wiley-VCH 平成 27 年 9 月 17 日
7. 佐藤哲也、トムソンロイター社 Highly Cited Researchers 2015、平成 27 年 11 月 18 日
8. 佐藤哲也、クラリベート・アナリティクス社 Highly Cited Researchers 2016、平成 28 年 11 月 18 日
9. 佐藤哲也、The top 5% of reviewers for *Angewandte Chemie* 平成 29 年 3 月 7 日
10. 佐藤哲也、長瀬研究振興賞 平成 29 年 4 月 21 日
11. 佐藤哲也、大阪市立大学教員活動表彰 研究分野 平成 29 年 5 月 10 日
12. 佐藤哲也、クラリベート・アナリティクス社 Highly Cited Researchers 2017、平成 29 年 11 月 15 日
- ...

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

- ・ 本研究で得られた脱水素カップリング技術について、民間企業(守秘義務有り)と共同研究中。
- ...

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
平成 29 年 6 月 21 日	大阪市立大学文化交流センター講座「温故知新」	大阪市立大学梅田サテライト	未定	一般向け市民講座にて、脱水素クロスカップリングについての講演を行う。