

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「革新的低環境負荷型分子変換反応めざした
新規方法論の創成」

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：茶谷直人
(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	(7)
(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	(12)
(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

本研究の目的は、結合の反応性に大きく依存している現在の有機合成手法を多様化することである。特に、炭素-水素結合活性化の新しい研究方向を示す方法論のブレークスルーを生み出し、低環境負荷型分子変換反応を開発することを目的とした。今まで、様々な金属触媒が炭素-水素結合活性化の触媒として利用されてきたが、必ずしも満足いく結果が得られてきたわけではない。例えば、ニッケル触媒による炭素-水素結合活性化は、酸性度の高い炭素-水素結合に限定されていた。しかし、本研究では、ニッケルを触媒とする炭素-水素結合活性化の汎用系の開発に成功し、世界中の研究者が利用する系を開発することができた。また、今までほとんど例のなかったニッケルを触媒とする不活性な飽和炭素-水素結合活性化を経る触媒反応も開発することができた。さらに、ロジウムを触媒とする系では、従来の反応機構では説明できない全く新しい炭素-水素結合活性化反応を見いだすことができた。今後、本研究で得られた知見をもとに、今までにない新しい炭素-水素結合活性化反応の開発が期待される。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

ニッケル触媒による炭素-水素結合活性化は、今までも盛んに研究されてきたが、適用できる基質は、酸性度の高い炭素-水素結合をもつ基質に限定されていた。しかし、本研究で開発したニッケル触媒/二座配向系は、広い範囲の基質に適用できることがわかった。さらに、今まで反応例がほとんどなかった不活性な飽和炭素-水素結合を経る触媒反応にも適用することができた。われわれ以外のグループからも、本系をそのまま利用した反応が多く開発されている。これは、われわれが開発した系が、先導的・独創的であることの証明である。

2.

ロジウムを触媒とする炭素-水素結合と様々なアルケンによるアルキル化反応を開発した。ノルボルネンを用いると、今まで1例しか報告例のない *endo* 体が主生成物として得られることがわかった。さらに、反応例の少ない不活性アルケンである末端アルケンにも適用できる系の開発にも成功した。もっとも、重要な知見は、これらの反応が通常よく知られたヒドロメタル化、カルボメタル化ではなく、カルベン機構である可能性が高いことである。今後、この新しい反応機構にもとづいた新しい反応の設計・開発が期待される。

<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>

1.

配向基として二座配向基を用いることで、今まで、達成できなかったニッケル触媒による飽和炭素-水素結合の活性化を達成することができた。この発見そのものは、新たな物質創成に結びつくものではないが、今まで解決できなかった課題を解決できたことにより、新しい反応の設計指針となり、研究分野の創成に寄与すると期待される。実際、われわれが開発した系をそのまま利用した反応開発が世界中で行われている。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「阪大」グループ

研究代表者: 茶谷 直人 (大阪大学工学研究科、教授)

研究項目

・革新的低環境負荷型分子変換反応めざした新規方法論の創成

参画した研究者の数 (研究員 2 名、研究補助員 0 名、学生 12 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

本研究は、基礎的な研究であるので、産業界との直接的な連携は、ほとんどない。しかし、われわれが開発した触媒系を利用している研究者は多いので、特に国外との研究者とのネットワーク形成されている。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (大阪大学)

①研究のねらい

本研究の目的は、結合の反応性に大きく依存している現在の有機合成手法を多様化することである。特に、炭素-水素結合活性化の研究方向を示す新たな方法論のブレークスルーを生み出し、低環境負荷型分子変換反応を開発することを目的とした。

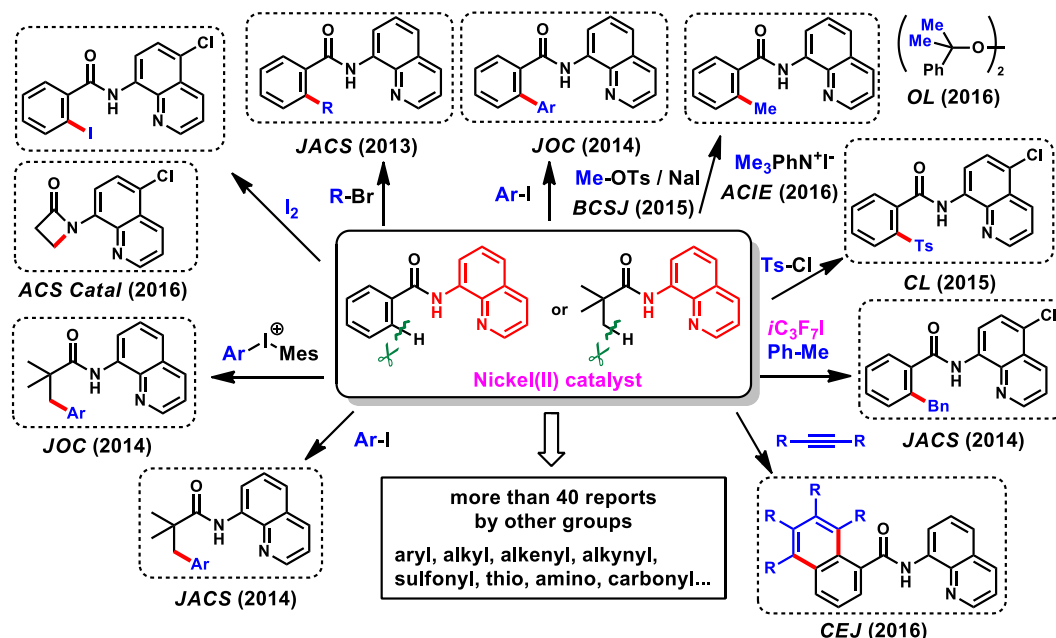
②研究実施方法

二座配向基を利用した炭素-水素結合活性化を含む触媒反応の開発を行った。

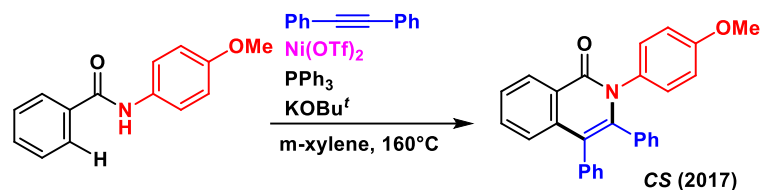
③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

【ニッケル触媒】

今までも、ニッケルを触媒とする炭素-水素結合活性化は、盛んに研究されてきた。しかし、その大部分は、アゾール類、ペンタフルオロベンゼン、活性化されたピリジン誘導体など酸性度の高い炭素-水素結合をもつ基質に限定されていた。その長年にわたる課題の解決を本研究で取り組むことにした。多くの金属は、弱い配向基でも炭素-水素結合を活性化できる能力を有している。しかし、ニッケルの場合、理由は不明であるが、弱い配向基では、炭素-水素結合を活性化することができなかった。したがって、反応性の高い、酸性度の高い炭素-水素結合のみ反応に利用できた。そこで、二座で金属をしっかり挟み込む配向基を利用することとした。その結果、2013年に8-アミノキノリン配向基を用いることで、ニッケルを触媒とする炭素-水素結合とハロゲン化アルキルとの反応の開発に成功した。この反応を報告して以降、ニッケル触媒/二座配向系は、様々な反応形式で広い範囲の芳香族アミド類に適用できることがわかった(下図)。さらに、今まで反応例がほとんどなく、本プロジェクトの目標の一つである不活性な飽和炭素-水素結合を経る触媒反応にも適用することができた。さらに、われわれ以外の世界中の研究グループからも、本系そのものを利用した反応が50報以上すでに報告されており、新しい方法論を創製し、合成手法の革新に寄与するという当初の目標は達成できた。

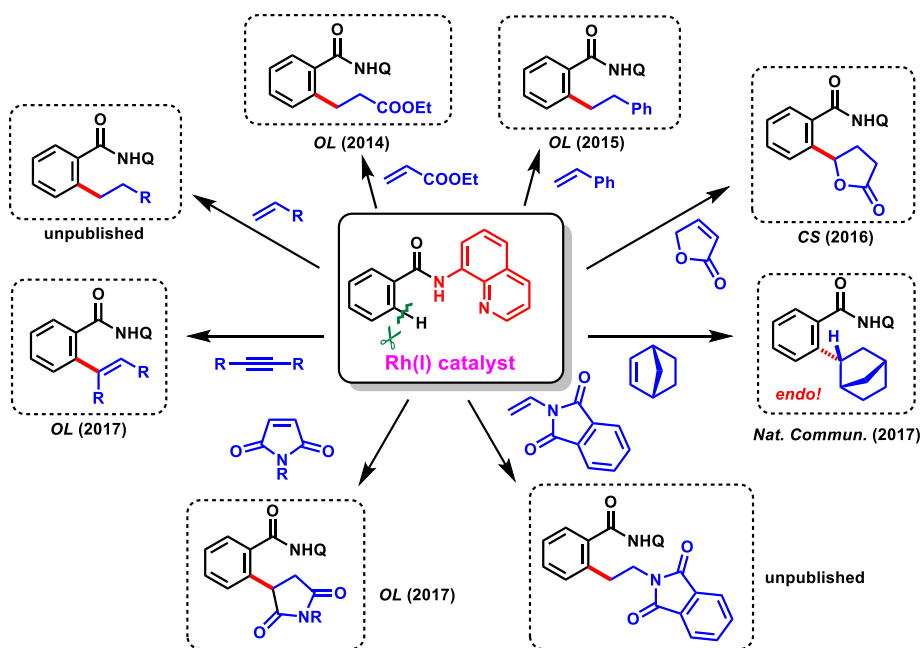


さらにニッケル触媒による炭素-水素結合活性化を一般化すべく検討の結果、二座配向基に頼らない芳香族アミドとアセチレンとの酸化的環化反応については、すでに開発に成功し、報告した。本研究終了後は、単純な配向基を利用する研究に注力することになる。



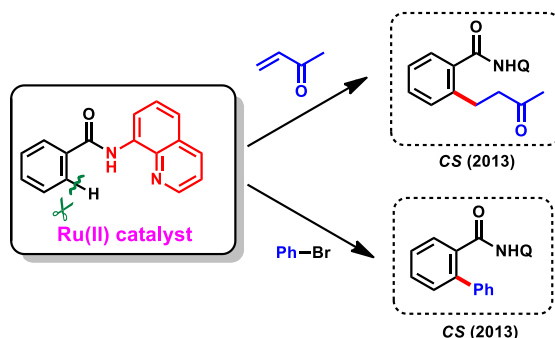
【ロジウム触媒】

ロジウム触媒/二座配向基系では、芳香族アミド類とアクリル酸エステル、スチレン、 α,β -不飽和 5 員環ラクトン、ジヒドロフラン、マレイミド、*N*-ビニルフタルイミドなどの活性アルケンとの反応を開発した。これらの反応でもっとも興味深い知見は、重水素標識実験の結果から芳香族アミド類のオルト位の炭素原子とオルト位の水素原子がアルケンの同じ炭素に結合していることが明らかとなったことである。この形式の反応は、今まで全く報告されていない。この重水素標識実験結果から、炭素-水素結合のアルケンとの反応で一般的に提案されているヒドロメタル化あるいはカルボメタル化を経ていることは明らかで、カルベン中間体の介在を強く示唆している。つまり、アルケンからのカルベンの発生を含む、ひじょうに珍しい機構を経ている可能性がある。さらに、アルケンとしてノルボルネンを用いると、驚いたことに *endo* 体が主生成物として得られることを見いだした。カルボン酸を添加すると、系はやや汚くなるが、*endo* 体の選択性は向上することがわかった。炭素-水素結合がノルボルネンに付加する反応例はひじょうに多いが、*endo* 選択的な例は、今まで報告例は 1 例だけである。さらに、アミド類の重水素標識実験の結果も、今までの例と同じようにオルト位の炭素原子とオルト位の水素原子がノルボルナン骨格の同じ炭素に結合していることがわかった。さらに、ノルボルネン誘導体を重水素標識した実験の結果からも、オルト位の炭素原子と水素原子がノルボルネンの同じ炭素に結合していることがわかった。さらに、今まで報告されている炭素-水素結合とアルケンとの反応は、活性化アルケンとの反応がほとんどであった。しかし、カルボン酸を添加物として加えると、不活性と言われている末端アルケンも反応することがわかった。重水素標識実験の結果から、他のアルケンと同様にカルベンを経ていることを強く示唆している。末端アルケンとの反応の実験はほとんど終了しており、現在、共同研究者による DFT 計算の結果を待っている状態である。計算結果が出次第、すぐに投稿する予定である。簡易的な計算では、カルベン機構はエネルギー的には、あり得るとの結果が得られている。



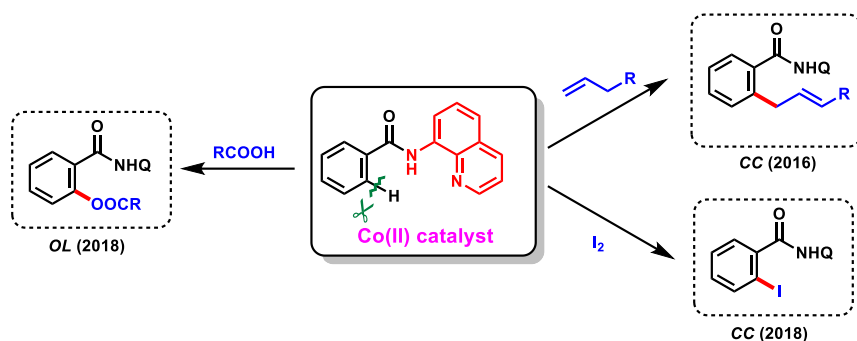
【ルテニウム触媒】

ルテニウム触媒/二座配向基系では、芳香族アミド類と α,β -不飽和ケトンとのアルキル化、ヨウ化アリールとのアリール化を開発することができた。炭素-水素結合と単純な α,β -不飽和ケトンであるメチルビニルケトンが反応した初めての例である。



【コバルト触媒】

芳香族ケトン類のオルト位炭素-水素結合とアルケンとのアルキル化反応 (Nature 1993, 366, 529) は、炭素-水素結合活性化が研究分野として大きくなったきっかけとなる重要な反応である。しかし、その発見以後、ひじょうに多くの研究がなされてきたが、適用できるアルケンには、ビニルシラン、 α,β -不飽和カルボニル化合物、スチレン、ノルボルネンなど反応性の高いアルケンに限られており、末端アルケンとの反応例はきわめて少ない。ところが、コバルト触媒/二座配向基系を利用すると末端アルケンと反応することがわかった。さらに、興味深いことに炭素-水素結合のアルキル化、アルケニル化ではなく、今まで報告例のなかったアリル化が進行することを見いだした。適用できるアルケンは末端アルケンのみであり、また、基質もオルト位に置換基がないと選択的に進行しないなど制限があるが、全く新しい形式の反応である。官能基許容性も高い。この反応も 8-アミノキノリン配向基がないと、反応は進行しない。また、ヨウ素分子 (I_2) による炭素-水素結合ヨウ素化反応、カルボン酸とのアシルオキシ化も進行することを見いだした。



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

ロジウムを触媒とする炭素-水素結合活性化反応では、末端アルケンを含め、様々なアルケンが適用することがわかった。さらに、反応機構が、今まで提案された反応機構とは全く違うことがわかった。この結果は、全く予想もしていなかったが、重水素標識実験をしていたからこそ、見いだした結果である。具体的な結果は、上に示した。今後は、反応機構解明および新反応の開発を目指して、カルベン中間体の捕捉を検討する予定である。今までにない新たな反応機構の提案は、新しい触媒反応の設計・開発につながることを期待される。

§ 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 30件】

1. Y. Aihara, N. Chatani, Ruthenium-Catalyzed Direct Arylation of C-H Bonds in Aromatic Amides Containing a Bidentate Directing Group: Significant Electronic Effects on Arylation, *Chem. Sci.*, 4 (2), 664-670 (2013). (DOI: 10.1039/C2SC21506C)
2. Y. Aihara, N. Chatani, Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of CH Bonds in Benzamides and Acrylamides with Functionalized Alkyl Halides via Bidentate-Chelation Assistance, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, (14), 5308-5311(2013). (DOI: 10.1021/ja401344e)
3. G. Rouquet and N. Chatani, Ruthenium-Catalyzed Ortho C-H Bond Alkylation of Aromatic Amides with α,β -Unsaturated Ketones via a Bidentate-Chelation Assistance, *Chem. Sci.*, 4 (5), 2201-2208 (2013). (DOI: 10.1039/C3SC50310K)
4. N. Hasegawa, K. Shibata, V. Charra, S. Inoue, Y. Fukumoto, and N. Chatani, Ruthenium-Catalyzed Cyclocarbonylation of Aliphatic Amides through the Regioselective Activation of Unactivated C(sp³)-H Bonds, *Tetrahedron*, 69 (22), 4466-4472 (2013). (DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.006)
5. J. S. Ho, L. C. M. Castro, Y. Aihara, M. Tobisu, and N. Chatani, The Ru(II)-Catalyzed Chelation-Assisted Arylation of C-H Bonds with Diaryliodonium Salts, *Asian J. Org. Chem.* 3 (1), 48-51 (2014). (DOI: 10.1002/ajoc.201300199)
6. Y. Aihara and N. Chatani, Nickel-Catalyzed Direct Arylation of C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Amides via Bidentate-Chelation Assistance, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (3), 898-901 (2014). (DOI: 10.1021/ja411715v)
7. L. C. Misal Castro and N. Chatani, Palladium(II)-Catalyzed ortho-C(sp²)-H Arylation/Alkylation of N-benzoyl α -amino Ester Derivatives, *Chem. Eur. J.*, 20 (16), 4548 -4553 (2014). (DOI: 10.1002/chem.201304978)
8. L. C. Misal Castro and N. Chatani, t-BuOK-Mediated O-Arylation of *N*-Hydroxyphthalimide and Oximes with Diaryliodonium Salts, *Synthesis*, 46 (17), 2312-2316 (2014). (DOI: 10.1055/s-0033-1340192)
9. K. Shibata and N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Alkylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with α,β -Unsaturated Esters, *Org. Lett.*, 16 (12), 5148-5151 (2014). (DOI: 10.1021/ol502500c)
10. Y. Aihara, M. Tobisu, Y. Fukumoto, and N. Chatani, Ni(II)-Catalyzed Oxidative Coupling between C(sp²)-H in Benzamides and C(sp³)-H in Toluene Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (44), 15509-15512 (2014). (DOI: 10.1021/ja5095342)
11. A. Yokota, Y. Aihara, and N. Chatani, Nickel(II)-Catalyzed Direct Arylation of C-H Bonds in Aromatic Amides Containing an 8-Aminoquinoline Moiety as a Directing Group, *J. Org. Chem.*, 79 (24), 11922-11932 (2014). (DOI: 10.1021/jo501697n)
12. M. Iyanaga, Y. Aihara, and N. Chatani, Direct Arylation of C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Amides with Diaryliodonium Salts in the presence of a Nickel Catalyst, *J. Org. Chem.*, 79 (24), 11933-11939 (2014). (DOI: 10.1021/jo501691f)
13. Y. Aihara, J. Wuelbern, and N. Chatani, The Nickel(II)-Catalyzed Direct Benzylation, Allylation, Alkylation, and Methylation of C-H Bonds in Aromatic Amides Containing an 8-Aminoquinoline Moiety as the Directing Group, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88 (3), 438-446 (2015). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20140387>)
14. Y. Uemura, T. Igarashi, M. Noguchi, K. Shibata, and N. Chatani, Pd(OAc)₂-Catalyzed Lactonization of Arylcetamides Involving Oxidation of C-H Bonds, *Chem. Lett.*, 44 (5), 621-623 (2015). (DOI: 10.1246/cl.150041)
15. A. Yokota and N. Chatani, Ni(II)-Catalyzed Sulfonylation of ortho C-H Bonds in Aromatic Amides Utilizing an N,N-bidentate Directing Group, *Chem. Lett.*, 44 (7), 902-904 (2015). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.150239>)
16. K. Shibata, T. Yamaguchi, and N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Alkylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with Styrenes via a Bidentate-Chelation Assistance, *Org. Lett.*, 17 (14), 3584-3587 (2015). (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01682)
17. T. Kubo, Y. Aihara, and N. Chatani, Pd(II)-Catalyzed Chelation-Assisted Cross Dehydrogenative Coupling between Unactivated C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Amides and Benzylic C-H Bonds in Toluene Derivatives, *Chem. Lett.*, 44 (10), 1365-1367 (2015). (DOI: 10.1246/cl.150615)
18. K. Shibata and N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Regioselective Addition of the ortho C-H Bonds in Aromatic Amides to C-C Double Bonds in α,β -Unsaturated γ -Lactones and Dihydrofurans, *Chem. Sci.*, 7(1), 240-245 (2016). (DOI: 10.1039/C5SC03110A)

19. L. C. Misal Castro, A. Obata, Y. Aihara, and N. Chatani, Chelation-Assisted Nickel-Catalyzed Oxidative Annulation via Double C-H Activation/Alkyne Insertion Reaction, *Chem. Eur. J.*, 22 (4), 1362-1367 (2016). (DOI: 10.1002/chem.201504596)
20. T. Uemura, M. Yamaguchi, and N. Chatani, Phenyltrimethylammonium Salts as a Methylation Reagent in the Ni-Catalyzed Methylation of C-H Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (9), 3162-3165 (2016). (DOI: 10.1002/anie.201511197)
21. T. Kubo and N. Chatani, Dicumyl Peroxide as a Methylating Reagent in the Ni-Catalyzed Methylation of Ortho C-H Bonds in Aromatic Amides, *Org. Lett.*, 18 (7), 1698-1701 (2016). (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00658)
22. Y. Aihara and N. Chatani, Nickel-Catalyzed Reaction of C-H Bonds in Amides with I₂: ortho-Iodination via the Cleavage of C(sp²)-H Bonds and Oxidative Cyclization to β-Lactams via the Cleavage of C(sp³)-H Bonds. *ACS Catal.*, 6, 4323-4329 (2016). (DOI: 10.1021/acscatal.6b00964)
23. T. Yamaguchi, Y. Kommagalla, Y. Aihara, and N. Chatani, Cobalt-Catalyzed Chelation Assisted C-H Allylation of Aromatic Amides with Unactivated Olefins, *Chem. Commun.*, 52(66), 10129-10132 (2016). (DOI: 10.1039/C6CC05330K)
24. K. Shibata, S. Natsui and N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Alkenylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with Alkynes, *Org. Lett.*, 19 (9), 2234-2237 (2017). (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00709)
25. A. Obata, Y. Ano, and N. Chatani, Nickel-Catalyzed C-H/N-H Annulation of Aromatic Amides with Alkynes in the Absence of a Specific Chelation System, *Chem. Sci.*, 8 (9), 6650-6655 (2017). (DOI: 10.1039/C7SC01750B)
26. Q. He, T. Yamaguchi, and N. Chatani, Rh(I)-Catalyzed Alkylation of ortho C-H Bonds in Aromatic Amides with Maleimides, *Org. Lett.*, 19 (17), 4544-4547 (2017). (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01682)
27. K. Shibata, S. Natsui, M. Tobisu, Y. Fukumoto, and N. Chatani, An Unusual Endo-Selective C-H Hydroarylation of Norbornene by the Rh(I)-Catalyzed Reaction of Benzamides, *Nat. Commun.* 8, 1448 (2017). (DOI: 10.1038/s41467-017-01531-2)
28. A. Sasagawa, M. Yamaguchi, Y. Ano, and N. Chatani, Nickel-Catalyzed Benzoylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with Benzyltrimethylammonium Halides, *Israel J. Chem.*, 57 (10-11), 964-967 (2017). (DOI: 10.1002/ijch.201700044)
29. Y. Kommagalla, K. Yamasaki, T. Yamaguchi, and N. Chatani, Cobalt(II)-Catalyzed Chelation-Assisted C-H Iodination of Aromatic Amides with I₂, *Chem. Commun.*, 54 (11), 1359-1362 (2018). (DOI: 10.1039/c7cc08457a)
30. R. Ueno, S. Natsui, and N. Chatani, Cobalt(II)-Catalyzed Acyloxylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with Carboxylic Acids, *Org. Lett.*, in press. (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b04020)

(2)その他の著作物(総説 5 件)

1. G. Rouquet and N. Chatani, Catalytic Functionalization of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds Using Bidentate Directing Groups, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (45), 11726-11743 (2013). (DOI: 10.1002/anie.201301451)
2. L. C. Misal Castro and N. Chatani, Nickel Catalysts/*N,N'*-Bidentate-Directing Groups: An Excellent Partnership in Directed C-H Activation Reactions, *Chem. Lett.*, 44 (4), 410-421 (2015). (DOI: 10.1246/cl.150024)
3. N. Chatani, Nickel-Catalyzed C-H Bond Functionalization Utilizing an *N,N'*-Bidentate Directing Group, *Top. Organomet. Chem.*, 56, 19-46 (2016). (DOI: 10.1007/3418_2015_117)
4. Y. Kommagalla and N. Chatani, Cobalt(II)-Catalyzed C-H Functionalization Using an *N,N'*-Bidentate Directing Group, *Coord. Chem. Rev.*, 350, 117-135 (2017). (DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.018)
5. N. Chatani, The Use of a Rhodium Catalyst/8-Aminoquinoline Directing Group in the C-H Alkylation of Aromatic Amides with Alkenes: Possible Generation of a Carbene Intermediate from an Alkene, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, 91 (2), 211-222 (2018). (DOI: 10.1246/bcsj.20170316)

(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 7 件、国際会議 39 件)

1. N. Chatani, Chelation-Assisted Transformations Involving C-H Bond Activation: Innovation on Organic Synthesis, The 1st International Symposium on C-H Activation, Beijing, China, October 6-8 (2012).
2. N. Chatani, Cross-Coupling Reactions Involving C-O Bond Activation, 1st International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat), Peking University, Beijing, China, October 18-19 (2012).

3. N. Chatani, Chelation-Assisted Transformations of C-H Bonds, The Seventh International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-7), The University of Tokyo, Japan, November 18-19 (2012).
4. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformations of C-H Bonds, 1st Frontier Chemistry Center International Symposium: Next Generation of Molecular Chemistry, Hokkaido University, Sapporo, Japan, February 22, (2013).
5. N. Chatani, Transformations of C-H Bonds through a Bidentate Directed C-H Activation, 245th American Chemical Society National Meeting: Symposium on Organometallic Developments in C-H Bond Activation, New Orleans, USA, April 9-10 (2013).
6. N. Chatani, Transformations of C-H Bonds through a Bidentate Directed C-H Activation, 3rd International Symposium on Molecular Activation, Sheraton, Steamboat Resort, USA, July 26-28 (2013).
7. N. Chatani, Transformations of C-H Bonds Using a Bidentate Directing Group, The 16th Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, Akiu, Japan, September 27-30 (2013).
8. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformations of C-H Bonds, The 11th International Symposium on Organic Reaction (ISOR-11), Taipei, Taiwan, November 19-22 (2013).
9. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformation of C-H Bonds, The Nagoya Medal of Organic Chemistry 2013, Nagoya, Japan, November 7 (2013).
10. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformation of C-H Bonds, 17th Sigma Aldrich Organic Synthesis Meeting, Blankenberge, Belgium, December 5-6 (2013).
11. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformation of C-H Bonds Using Bidentate Directing Groups, Dr Paul Janssen Lecture Series, Beerse, Belgium, December 5 (2013).
12. N. Chatani, Transformation of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds Using Bidentate Directing Groups, Aachen-Osaka Joint Symposium, Aachen, Germany, December 2-3 (2013).
13. N. Chatani, Direct Functionalization of C-H Bonds Utilizing New Chelation System, The 49th Burgenstock Conference, Brunnen, Switzerland, May 4-9 (2014).
14. N. Chatani, C-H Functionalization Utilizing New Chelation System, 2nd International Symposium on C-H Activation, Rennes, France, June 30-July 3 (2014).
15. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformations of C-H Bonds Utilizing a Bidentate Directing Group, 2014 Japan-Canada Workshop, Ottawa, Canada, July 5-6 (2014).
16. N. Chatani, Direct Functionalization of C-H Bonds Utilizing New Chelation System, Germany-Japan Bilateral Meeting on Organic Synthesis and Materials, Berlin, Germany, September 8-10 (2014).
17. N. Chatani, New Chelation-Assisted Transformations of C-H Bonds Utilizing an N,N-Bidentate Directing Group, ETH Zurich-Osaka Univ. Joint Symposium, Osaka, Japan, October 9-10 (2014).
18. N. Chatani, Catalytic Functionalization of C-H Bonds Utilizing Bidentate-Chelation System, The 7th Kansai-CMDS Meeting on OMCOS, Hirayu, Japan, October 18-20 (2014).
19. 茶谷直人、不活性な結合を有機合成に、平成 26 年後期(秋季)有機合成化学講習会、日本薬学会会長井記念館長井記念ホール、2014 年 11 月 20-21 日。
20. N. Chatani, A New Stage of Catalytic Functionalization of C-H Bonds, Pure and Applied Chemistry International Conference 2015, Bangkok, Thailand, January 21-23 (2015).
21. N. Chatani, New Chelation-Assisted Functionalization of C-H Bonds Utilizing a Bidentate Directing Group, 13th IBN SINA International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry, Hurghada, Egypt, February 14-17 (2015).
22. N. Chatani, Ni(II)-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling between C(sp²)-H in Benzamides and C(sp³)-H in Toluene Derivatives, JSPS Japanese-German Graduate Externship Program, Osaka, Japan, March 10-11 (2015).
23. N. Chatani, A New Stage of Catalytic Functionalization of C-H Bonds, Organic Chemistry Symposium Royal Society of Chemistry, Kyoto, Japan, June 5 (2015).
24. N. Chatani, A New Stage of Catalytic Functionalization of C-H Bonds, The 18th IUPAC International Symposia on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-18), Sitges-Barcelona, Spain, June 28-July 2 (2015).
25. N. Chatani, Chelation-Assisted Functionalization of C-H Bonds Using a Bidentate Directing Group, The 14th Conference of Homogeneous Catalysis, Dalian, China, September 23-25 (2015).
26. N. Chatani, A New Stage of Catalytic Functionalization of C-H Bonds, The 10th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium (AIMECS15), Jeju, Korea, October 18-21 (2015).
27. 茶谷直人、炭素-水素結合の直截的変換反応でできること、できないこと、第 32 回有機合成化学セミナー、ニューウェルシティ湯河原、2015 年 9 月 15-17 日。

28. 茶谷直人、炭素不活性結合のシリル化、ボリル化 ………、第 19 回ケイ素化学協会シンポジウム、ラフォーレ琵琶湖、2015 年 10 月 23-24 日
29. 茶谷直人、不活性結合は不活性？不活性結合の有機合成化学への展開、第 41 回反応と合成の進歩シンポジウム、近畿大学 11 月ホール、2015 年 10 月 26-27 日
30. N. Chatani, A New Stage of Catalytic Functionalization of C-H Bonds, Pacificchem 2015: Applications of C-H Functionalization, Hawaii, USA, December 18-20 (2015).
31. 茶谷直人、Activation of Unreactive Chemical Bonds and Organic Synthesis, 2015 Green Sustainable Chemistry Seminar in Tottori, January 8, 2016
32. N. Chatani, Nickel-Catalyzed Functionalization of C-H Bonds Utilizing a New Chelation System, Florida Heterocyclic and Synthetic Conference (FLOHET-2016), Gainesville, Florida, USA, February 28-March 2 (2016).
33. N. Chatani, The Chelated-Assisted Functionalization of C-H Bonds, The 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-2016), Brest, France, July 3-8 (2016).
34. N. Chatani, Nickel(II)-Catalyzed Functionalization of C-H Bonds: Methylation of C-H Bonds, Osaka-CCHF Joint Workshop on C-H Bond Activation, Hankyu Terminal Square, Osaka, Japan, June 14 (2016).
35. 茶谷直人、分子活性化、有機金属化学の大潮流、分子科学研究所、2016 年 9 月 2-3 日
36. N. Chatani, Chelated-Assisted Functionalization of C-H Bonds: Nickel and Rhodium, The 3rd Elemento-Organic Chemistry Symposium, Nankai University, Tianjin, China, July 15-16 (2016).
37. N. Chatani, Ni-Catalyzed Chelation-Assisted Functionalization of C-H Bonds. Prof. K. V. Thomas Endowment International Symposium on New Trends in Applied Chemistry (NTAC -2017), Sacred Heart College, Kochi, India, February 9-11 (2017).
38. 茶谷直人、ニッケルを触媒とする不活性結合の活性化、新学術領域研究「元素ブロック」第 9 回公開シンポジウム、京都リサーチパーク、2017 年 3 月 2 日
39. N. Chatani, Nickel-Catalyzed Transformations Involving the Activation of C-H and C-O Bonds, The 3rd International Green Catalysis Symposium, Rennes, France, March 23-24 (2017).
40. N. Chatani, Functionalization of C-H Bonds Using Bidentate Directing Groups, Biotechnology and Chemistry for Green Growth, Yumebutai, Awaji, Hyogo, Japan, March 6-7 (2017).
41. N. Chatani, Nickel-Catalyzed Transformations Involving the Activation of C-H and C-O Bonds, The 3rd International Green Catalysis Symposium, Rennes, France, March 23-24 (2017).
42. K. Shibata, T. Yamaguchi, S. Natsui, Q. He, and N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Alkylation of C-H Bonds in Aromatic Amides with Alkenes: The Possible Generation of Carbene Intermediates, The 6th Gratama Workshop, Groningen, The Netherlands, October 29-31 (2017).
43. N. Chatani, Functionalization of C-H Bonds Using Bidentate Directing Groups, TOKS-XVI, Aarhus University, Denmark, November 3-4 (2017)
44. N. Chatani, Rhodium-Catalyzed C-H Alkylation Using a Bidentate Directing Group, Singapore Japan Germany Trilateral Symposium on Precision Synthesis & Catalysis, Singapore, November 3-4 (2017).
45. N. Chatani, Rhodium-Catalyzed Functionalization of C-H Bonds with Alkenes: The Possible Generation of Carbene Intermediates, International Conference on Chemistry for Human Development (ICCHD-2018), Heritage Institute of Technology, Kolkata, India, December 8-10 (2018).
46. N. Chatani, Functionalization of C-H Bonds Using a Bidentate Directing Group, Advances in Catalysis 2018, IIT Kanpur, India, January 12 (2018).

② 口頭発表 (国内会議 0 件、国際会議 1 件)

1. N. Chatani, Nickel(II)-Catalyzed Methylation of C-H Bonds: Phenyltrimethylammonium Salts and Dicumyl Peroxide as Methylating Reagents, The 3rd International Symposium on C-H Activation (ISCHA-3), University of Montreal, Montreal, Canada, May 30-June 2 (2016).

③ ポスター発表 (国内会議 0 件、国際会議 0 件)

(4)知財出願

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 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≫

③ その他の知的財産権

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 茶谷直人、名古屋メダル・シルバーメダル、2013年11月
2. 茶谷直人、日本化学会賞、2017年3月
3. 茶谷直人、Humboldt Research Award、2017年3月
4. 茶谷直人、a Highly Cited Researcher (Top 1%) by Clarivate Analytics (Web of Science) (2017)
5. 茶谷直人、Arthur C. Cope Scholars Award (2018)

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

・本研究成果をインターネット(URL; <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~chatani-lab/>)で公開し、一般に情報提供している。

§ 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
2016年10月 25-27日	The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016)	姫路	100	C-O 活性化は、有機合成分野のみならず、C-O 結合を多く含む生物資源であるリグニンの分解によるバイオ燃料生産や、 π 共役系化合物、生体関連物質合成とも関わるため対象となる研究者数は潜在的に多い。このように急速に広がる分野における研究者を一堂に集め、議論することにより分野の進展を図るとともに、研究者コミュニティを確立することが本シンポジウム開催の最大の目的であった。ACT-C の国際強化支援を受けた。