

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「機能性遷移金属錯体の創製に基づく
エチレン及びアセチレンと二酸化炭素からの
アクリル酸合成法の開拓」

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：岩澤 伸治
(東京工業大学理学院、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

本研究では、遷移金属触媒を用いてエチレン、アセチレンからアクリル酸を高効率的に合成する手法の開発を目的として研究を行う。この目的の実現のため、二酸化炭素を用いるさまざまなカルボキシル化反応、及びこれら反応の開発に不可欠な還元剤に関する研究を多面的に推進し、二酸化炭素の効率的な資源化の方法論を開発する。

具体的な研究成果としてはまず、PGeP ピンサー型パラジウム錯体を新たに創出し、これを触媒とするアルキン及びアルケンのヒドロカルボキシル化反応の開発を行った。またこの反応により、アセチレンを基質とするアクリル酸合成に成功した。続いてロジウム錯体を触媒とする sp^2 炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応の検討を行い、配向性官能基を持つアルケン及び単純芳香族化合物の炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応を開発することができた。さらにニッケル錯体を用いるエチレンと二酸化炭素とのメタラクトン形成を利用するアクリル酸合成において高い触媒回転数を達成するとともに、ルテニウム錯体を用いる初のアクリル酸合成も実現した。

還元手法の開発に関しては、ギ酸塩をヒドリド源かつ二酸化炭素源として用いる、不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応の開発に成功した。さらに可視光エネルギーを利用した還元法の開発に成功し、スチレン誘導体のヒドロカルボキシル化反応を触媒量の二種の遷移金属錯体を組み合わせ用いることで達成した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. sp^2 炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応の開発

二酸化炭素雰囲気下、ロジウム錯体を触媒とし、化学量論量のメチルアルミニウム反応剤を還元的反応剤として用いることにより、配向性官能基を持つアルケンや単純芳香族化合物の炭素-水素結合を直接カルボキシル化することに成功した。本反応は、遷移金属触媒を用いてベンゼンやトルエンと二酸化炭素との反応によりカルボン酸を得た初めての例である。今後、エチレンを含むアルケンの炭素-水素結合の直接カルボキシル化へと展開できれば、そのインパクトは極めて大きいものと考えられる。

2. ロジウム(I) 及び光酸化還元触媒を用いる可視光駆動型ヒドロカルボキシル化反応の開発

スチレン誘導体に対し光酸化還元触媒、及びカルボキシル化触媒としてロジウム(I) 錯体を用い、電子源として第三級アミン存在下、二酸化炭素雰囲気下、室温で可視光照射することにより、目的のヒドロカルボキシル化体が見出された。従来法で必要であった化学量論量の金属還元剤を用いず、二種の触媒量の金属錯体を組み合わせ用いるだけで、可視光エネルギーを利用して還元を行うことに初めて成功した先駆的な研究成果である。

<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. ギ酸塩をヒドリド、及び二酸化炭素源として用いるヒドロカルボキシル化反応の開発(特許出願済)

ギ酸塩をヒドリド、及び二酸化炭素源として用いることにより、PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を用いる不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応が効率良く進行することを見出した。本反応はギ酸塩をヒドリド源としてのみならず二酸化炭素源としても利用した初めての例である。ギ酸塩は二酸化炭素と水素から容易に合成可能であることから、本反応は優れた二酸化炭素固定化反応といえる。今後の展開として、水素と二酸化炭素からギ酸塩を作る反応と連携して行うことが挙げられる。

2. ニッケルー(NHC-P) 錯体を用いるエチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成

側鎖にジシクロヘキシルホスフィノメチル基の置換した *N*-ヘテロ環状カルベン配位子(NHC-P 配位子)を持つニッケル(0) 錯体を用いた場合に、その高い電子供与能により、エチレンと二酸化炭素とのメタラクトン形成が室温で速やかに進行するだけでなく、アクリル酸塩とエチレンとの配位子交換が速やかに進行することを見出した。この錯体を触媒として用いることにより、ニッケル錯体としては世界最高の TON 113 でアクリル酸を得ることに成功した。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「岩澤 伸治」グループ

研究代表者: 岩澤 伸治 (東京工業大学理学院、教授)

研究項目

- ・アルケン、アルキンのヒドロカルボキシル化
- ・単純アルケンの炭素-水素結合の直接カルボキシル化
- ・酸化的環化・ β 水素脱離の利用
- ・アルコールや水素を利用する還元法の開発
- ・光エネルギーを利用する還元法の開発

参画した研究者の数 (研究員 5名、研究補助員 0名、学生15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

北海道大学の澤村正也教授、スペインの ICIQ の Ruben Martin 教授と本研究に関連する課題でそれぞれ共同研究を実施している。また、日本触媒株式会社と本研究に関連する課題で共同研究を行っている。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 アルケン、アルキンのヒドロカルボキシル化

① 研究のねらい

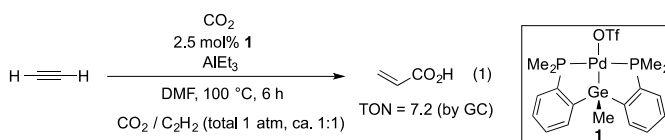
我々が独自に開発した P*Si*P ピンサー型パラジウム錯体を用いるヒドロカルボキシル化反応をアルケン、アルキン類に適用し、最終的にアセチレンからのアクリル酸合成を目指す。

② 研究実施方法

各種の PXP ピンサー型配位子を合成し、そのパラジウム錯体を用いてさまざまなアルケン、アルキンを基質とする反応を検討し、反応性の向上を図る。

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
研究は概ね計画通り進行し、アセチレンのヒドロカルボキシル化反応の実現に成功した。

ピンサー型配位子の中心元素としてケイ素に代わりゲルマニウム、及びスズを持つ配位子、並びにリン原子上に各種アリール基及びアルキル基を持つ配位子、14族元素上の置換基としてメチル基に加えフェニル基を持つものなど、多数の配位子を合成し、そのパラジウム錯体を用いてアルキン、アルケン類を基質とするヒドロカルボキシル化反応の検討を行った。その結果、リン上置換基としてメチル基あるいはエチル基を持つ PGeP ピンサー型錯体を用いた場合に、アルキンを基質とするヒドロカルボキシル化が進行することを見いだした。また、基質としてアセチレン自身を用いた反応についても、最大触媒回転数 7.2 で目的のアクリル酸を得ることができた(式1)。また、リン上置換基としてシクロヘキシル基あるいはエチル基を持つ PGeP ピンサー型錯体を用いることにより、エチレンやいくつかの末端単純アルケンに加え、ビニルシランなどからも対応するヒドロカルボキシル化体を得ることができた。



研究項目 2 単純アルケンの炭素-水素結合の直接カルボキシル化

① 研究のねらい

われわれが開発したロジウム触媒を用いるフェニルピリジン類の炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応を基盤に、まず配向性官能基を持つアルケン、及び、単純芳香族化合物の炭素-水素結合のカルボキシル化反応の実現を行い、それらの成果を踏まえ、単純アルケンさらにはエチレンの炭素-水素結合の直接カルボキシル化を実現する。

② 研究実施方法

ロジウム錯体を用いる炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応に関し、上記基質を用いて配位子や反応条件の検討を徹底的に行うことによりその実現を目指す。

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
この研究項目については、配向性官能基を持つアルケン及び、単純芳香族化合物の炭素-水素結合のカルボキシル化反応を実現した。また単純アルケンの反応についてもその端緒となる成果を得ることができた。

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
酢酸パラジウム触媒存在下、炭酸セシウムを塩基として用いることにより、*o*-アルケニルフェノールのアルケン部位の炭素-水素結合を直接カルボキシル化シクマリン誘導体を得ることに成功した。

研究項目 3 酸化的環化・β水素脱離の利用

① 研究のねらい

新たな配位子及び金属錯体の検討を行うことにより、遷移金属錯体を触媒とするエチレンと二酸化炭素との酸化的環化、β水素脱離によるアクリル酸合成を目指す。

②研究実施方法

アルケンと二酸化炭素との化学量論量の反応においてメタラサイクル形成の実績のあるニッケル錯体を用い

て配位子をさまざまに検討し、 β 水素脱離が進行する系を見出し、反応の触媒化を図る。また、他の低原子価金属錯体を用いた同様のメタラサイクル形成についても検討を行う。

研究項目 4 アルコールや水素を利用する還元法の開発

① 研究のねらい

研究項目 1、2 の反応で必須の還元力の高い有機金属反応剤に代え、安価で入手容易な還元剤を用いて同様の反応を実現する。

② 研究実施方法

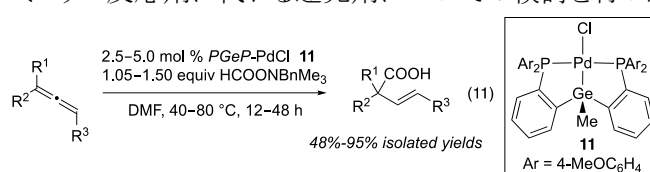
アルコール、ギ酸塩や水素などのヒドリド源を用いて、研究項目 1、2 の各種反応を検討する。

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

PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を用いるヒドロカルボキシ化反応において、ギ酸塩をヒドリド源、かつ二酸化炭素源として利用する反応の開発に成功した。

研究項目 1 のカルボキシ化反応において、アルミニウム反応剤に代わる還元剤についての検討を行った。

その結果、リン原子上に 4-メトキシフェニル基を持つ PGeP-ピンサー型パラジウム錯体 **11** に対し、小過剰量(1.05-1.50 モル量)のギ酸ベンジルトリメチルアンモニウムを添加し DMF 中 40 °C で反応を行うことにより、高収率でアレンのヒドロ



カルボキシ化反応が進行することを見出した(式 11)。また、基質としてスチレンを用いる反応についても、リン原子上の置換基としてシクロヘキシル基、あるいはエチル基を持つ錯体を用いることにより、良好な収率で α -フェニルプロピオン酸を得ることに成功した。この反応では、ギ酸塩からヒドリドパラジウム種が生成するとともに二酸化炭素が放出され、これに対し再度ヒドロメタリ化により生成したアリルパラジウム種がカルボキシ化を起こしている。本反応はギ酸塩をヒドリド源としてのみならず CO_2 源としても利用した初めての例である。

研究項目 5 光エネルギーを利用する還元法の開発

① 研究のねらい

研究項目 1、2 で用いている金属還元剤に代え、光レドックス触媒を用いる反応や、励起状態そのものをカルボキシ化反応に利用することを目指す。

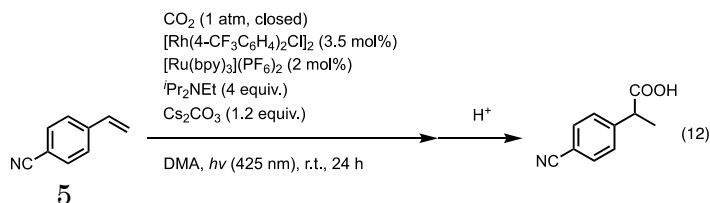
② 研究実施方法

光レドックス触媒を用いる反応については、まずは量論反応で反応中間体と想定される各種のカルボキシレート錯体を用いた還元段階の検討を行う。それらの知見を踏まえ、光照射下での触媒反応を検討する。

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

光酸化還元触媒を用いることにより、金属還元剤を用いないヒドロカルボキシ化反応の実現に成功した。

フォトレドックス触媒と犠牲還元剤としてアミン存在下、Rh(PPh₃)₂(OBz) に対し光照射を行うとヒドリド錯体 RhL(PPh₃)₂(H) が生成することを見いだした。この結果は、実際にロジウム (I) カルボキシレート錯体が多段階の光酸化還元触媒作用によりアミンから二電子・二プロトンを受容してヒドリドロジウム (I) 錯体へと変換され得ることを示しており、これを活性種とする新たな光触媒サイクルの構築が可能であることを示す重要な成果である。そこで、基質として 4-シアノスチレンを用い、カルボキシ化触媒として [Rh(cod)(OCOPh)₂]₂ 及びトリフェニルホスフィン、光酸化還元触媒として [Ru(bpy)₃](PF₆)₂、犠牲電子供与剤としてジイソプロピルエチルアミンを加え、二酸化炭素雰囲気下、室温で可視光照射すると、低収率ながらヒドロカルボキシ化生成物が水素化物と共に得られることを見出した。そこでこの結果をもとにさまざまな条件下、触媒反応の検討を行った結果、ロジウム上の配位子としてトリフェニルホスフィンに代えトリス (*p*-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィンを用い、さらに炭酸セシウムを添加して反応を行うと還元体ならびに重合体の生成が抑えられ収率が

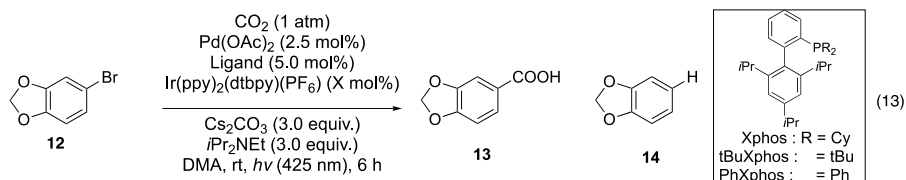


幅に向上することを見出した。現在最適条件として、ロジウム触媒として 3.5 mol%の[RhCl{P(*p*-CF₃C₆H₄)₃}]₂ (Rh 金属として 7 mol%)、光酸化還元触媒として 2 mol% [Ru(bpy)₃](PF₆)₂、4 倍モル量のジイソプロピルエチルアミンを電子供与剤として炭酸セシウムを添加して 425 nm の可視光照射を 24 時間行うことで、基質は 70%転換され、単離収率 67%で目的のヒドロカルボキシル化体を得ることに成功した (式 1 2)。

基質一般性に関しては、電子求引性基の置換したスチレン誘導体や、電子不足アルケンに対して適用可能であるが、反応の進行が全般に遅く、必ずしも良い収率を得ることに成功していない。今後さらなる効率の向上、各種のアルケン、アルキン等、基質一般性の拡大を目指して検討を行う。

続いて我々は、光酸化還元触媒を用いた還元過程を利用した更なるカルボキシル化反応への展開を考え、Pd 触媒によるハロゲン化アリーのカルボキシル化反応について研究を行うことにした。

臭化アリール **1 2** に対し、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下、2.5 mol%の酢酸パラジウム、Xphos 型の様々な配位子および光酸化還元触媒として 1 mol%の Ir 錯体を用い、*i*Pr₂NEt 存在下、LED ランプを用いて 425 nm の可視光を照射し反応を試みた結果、配位子に Xphos を用いたところ、目的のカルボン酸 **1 3** を収率 48%で得ることができたが、同時に基質の還元反応が進行した水素化体 **1 4** も 45%得られることがわかった。続いて添加剤の検討を行った結果、炭酸セシウムを添加することで水素化体の生成が抑制され、リン上の置換基にフェニル基を有する PhXphos を用いることで収率が向上し、さらに Ir 触媒の量を 2.5 mol%まで増やしたところ、カルボン酸 **1 3** を 88%の好収率で得ることに成功した。



本反応は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトリル、アルキン、アルケンを有する臭化アリール誘導体や、インドール、チオフェンなどのヘテロ芳香環を持つ臭化物を用いても、良好な収率でカルボキシル化体を得ることができる。また、*o*-位に非常にかさ高いイソプロピル基を持つ基質においても 76%収率でカルボキシル化体が得られた。これは還元過程である電子移動過程が立体障害の影響をほとんど受けずに反応が進行したためと考えている。

R =	Alkyl, Alkoxy	Halide	Alkene, Alkyne	EWG (tBuXphos)
	H 85% Me 88% OMe 91%	CF ₃ 83% F 96% Cl 90% (4 h)	 85% 82%	CO ₂ Me 76% CN 76% NHoc 77%
	91%	 80%	 67% (tBuXphos)	 72%
			 R = Boc: 72% H : 45%	

続いて、塩化アリール誘導体のカルボキシル化反応について検討を行った。以前、Martin らが報告した Pd 触媒及び還元剤にジエチル亜鉛を用いた反応では、塩化アリールのカルボキシル化反応は進行しなかった。一方、光酸化還元触媒を用いたカルボキシル化反応条件では、反応に用いる配位子を PhXphos から *t*BuXphos へと代えることで様々な官能基を有する塩化アリール誘導体においても収率よくカルボキシル化反応が進行することを見出した。

本反応は従来のハロゲン化アリールのカルボキシル化反応に必須であった化学量論量以上の金属還元剤に代わり、二種の触媒量の遷移金属錯体、電子供与剤としてアミンを用いて可視光照射するだけでカルボキシル化反応を行うことのできる優れた反応である。

§ 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 8件】

1. Kota Sasano, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Palladium(II)-Catalyzed Direct Carboxylation of Alkenyl C-H Bonds with CO₂”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(30), 10954-10957 (2013). (DOI:10.1021/ja405503y)
2. Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, Silyl Ligand “Mediated Reversible β-Hydrogen Elimination and Hydrometalation at Palladium”, *Chem. Eur. J.*, 20(37), 11812-11819 (2014). (10.1002/chem.201403220)
3. Takuya Suga, Hajime Mizuno, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Direct Carboxylation of Simple Arenes with CO₂ through a Rhodium-Catalyzed C-H Bond Activation”, *Chem. Commun.*, 50(92), 14360-14363 (2014). (DOI:10.1039/C4CC06188H)
4. Chuan Zhu, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Use of Formate Salts as a Hydride and a CO₂ Source in PGeP-Palladium Complex-Catalyzed Hydrocarboxylation of Allenes”, *Org. Lett.*, 17(7), 1814-1817 (2015). (DOI:10.1021/acs.orglett.5b00692)
5. Takuya Suga, Takanobu Saitou, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Mechanistic Study of the Rhodium-Catalyzed Carboxylation of Simple Aromatic Compounds with Carbon Dioxide”, *Chem. Sci.*, 8(2), 1454-1462 (2017). (DOI: 10.1039/c6sc03838g)
6. Kei Murata, Nobutugu Numasawa, Katsuya Shimomaki, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Construction of a Visible Light-Driven Hydrocarboxylation Cycle of Alkenes by the Combined Use of Rh(I) and Photoredox Catalysts”, *Chem. Commun.*, 53(21), 3098-3101 (2017). (DOI: 10.1039/C7CC00678K)
7. Chuan Zhu, Ko Miyama, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Metallic Reductant-Free Synthesis of α -Substituted Propionic Acid Derivatives through Hydrocarboxylation of Alkenes with Formate Salt”, *Chem. Commun.*, 53(28), 3982-3985 (2017). (DOI: 10.1039/C7CC01377A)
8. Katsuya Shimomaki, Kei Murata, Ruben Martin, Nobuharu Iwasawa, “Visible Light-Driven Carboxylation of Aryl Halides by the Combined Use of Palladium and Photoredox Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(28), 9467-9470 (2017). (DOI: 10.1021/jacs.7b04838)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 鷹谷 絢、岩澤 伸治、「遷移金属触媒を用いる二酸化炭素固定化反応」、月刊ファインケミカル、42巻、pp 11-17 (2013).
2. 鷹谷 絢、岩澤 伸治、「シリルピンスー型パラジウム錯体を利用する触媒反応開発」、有機合成化学協会誌、Vol. 71, pp 417-424 (2014).
3. Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Addition of Carbon Dioxide to Alkenes and Other Unsaturated Hydrocarbons”, “Science of Synthesis, C-1 Building Blocks in Organic Synthesis 1”, Ed by P. W. N. M. van Leeuwen, pp 281-307 (2014).
4. Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Carboxylation of Organometallic Reagents”, “Science of Synthesis, C-1 Building Blocks in Organic Synthesis 2”, Ed by P. W. N. M. van Leeuwen, pp 263-288 (2014).
5. Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, “Heavier Group 14 Elements-Based Pincer Complexes in Catalytic Synthetic Transformations of Unsaturated Hydrocarbons”, in “Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis”, ed by K. J. Szabo and O. F. Wendt, Chapter 9, pp 229-248 (2014).
6. 岩澤伸治、「遷移金属触媒による CO₂ 固定」、化学と工業、Vol. 69, No. 11, pp.951-953 (2016).
7. 岩澤伸治、鷹谷絢、「遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発」、技術情報協会、「CO₂削減、省エネに関する新技術、採用事例、規制対応」中の1節、pp168-178 (2017).

(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 5件)

国内会議

1. 岩澤伸治、「遷移金属触媒を用いる sp² 炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応」、第 26 回万有札幌シンポジウム、札幌、2014.7.5.
2. 岩澤伸治、「遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発」、第 11 回触媒相模セミナー、2014.11.13.

3. 岩澤伸治、「遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発」、第 42 回有機金属化学セミナー、京都、2015.6.12
4. 岩澤伸治、「遷移金属錯体触媒を用いた sp^2 炭素-水素結合のカルボキシル化反応の開発」、第 48 回有機金属若手の会夏の学校、滋賀、2015.7.13
5. 岩澤伸治、「 CO_2 を用いる炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応」、日本化学会第 96 春季年会特別企画「生命化学研究から見た CO_2 資源化:光合成研究と人工光合成の融合を目指して」、京都、2016.3.24
6. 岩澤伸治、「新しい反応活性種創製法の開発」、有機金属の大潮流、岡崎、2016.9.2-3
7. 岩澤伸治、「遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応の開発」、有機合成化学ミニシンポジウム、千葉、2016.11.14
8. 岩澤伸治、「二酸化炭素固定化反応における還元手法の開発」、日本化学会第 97 春季年会 特別企画、横浜、2017.3.19
9. 岩澤伸治、「遷移金属触媒を用いた二酸化炭素との炭素-炭素結合形成反応の開発」、第 119 回触媒討論会 特別シンポジウム、東京、2017.3.22
10. 岩澤伸治、「遷移金属錯体触媒を用いるカルボキシル化反応の開発」、第 28 回グリーンケミストリーフォーラム、大阪、2017.6.9
11. 岩澤伸治、「PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を用いる有機合成反応の開発」、第 21 回ケイ素化学協会シンポジウム、宮城、2017.10.28
12. 岩澤伸治、「可視光エネルギーを利用するカルボキシル化反応」、日本化学会第 98 春季年会アドバンス・テクノロジー・プログラム(ATP)「人工光合成分野における触媒化学的アプローチ」、千葉、2018.3.20

国際会議

1. Nobuharu Iwasawa, Hajime Mizuno, Takuya Suga, Jun Takaya, “Rhodium Catalyzed Direct Carboxylation Reaction of sp^2 C-H Bond”, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogenous Catalysis, Sapporo, 2013.8.4-9.
2. Nobuharu Iwasawa, “Rhodium- and Palladium-Catalyzed Direct Carboxylation Reaction of sp^2 C-H Bond”, The 16th Korea-Japan Seminar on Organic Chemistry, Sendai, 2013.9.27-30.
3. Nobuharu Iwasawa, “Transition Metal-Catalyzed Direct Carboxylation of sp^2 C-H Bonds”, The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Sitges-Barcelona, 2015.6.28-7.2.
4. Nobuharu Iwasawa, “Reductants for Hydrocarboxylation Reactions”, 9th Asian-European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, Stockholm, Sweden, 2016.9.4-7.
5. Nobuharu Iwasawa, “Visible-light Driven Carboxylation Reactions”, 1st Singapore Japan Germany Trilateral Symposium on Precision Synthesis & Catalysis, NTU, Singapore, 2017.11.20-22.

① 口頭発表 (国内会議17件、国際会議 0件)

国内会議

1. 磯部孝太郎、水野肇、鷹谷絢、岩澤伸治、「ロジウム触媒によるアルケン類の炭素-水素結合活性化を契機とした二酸化炭素固定化反応の開発」、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学、2013.3.22-3.25.
2. 佐々野浩太、鷹谷絢、岩澤伸治、「パラジウム触媒を用いるアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応」、第 60 回有機金属化学討論会、学習院大学、2013.9.12-9.14.
3. 佐々野浩太、鷹谷絢、岩澤伸治、「パラジウム触媒を用いるアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応における反応機構解析」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014.3.27-3.30.
4. 菅拓也、水野肇、鷹谷絢、岩澤伸治、「ロジウム触媒による二酸化炭素を用いた単純芳香族化合物の C-H 結合カルボキシル化反応の開発」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014.3.27-3.30.
5. 朱川、佐々野浩太、鷹谷絢、岩澤伸治、「PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするギ酸塩を用いたアレン類のヒドロカルボキシル化反応」、日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014.3.27-3.30.

6. 朱川、佐々野浩太、鷹谷絢、岩澤伸治、「PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするギ酸塩を用いたアレン類のヒドロカルボキシル化反応」、第 61 回有機金属化学討論会、九州大学、2014.9.23-9.25.
7. T. Suga, J. Takayaa N. Iwasawa, “Mechanistic Study of Rhodium-Catalyzed Caboxylation of Simple Aromatic Compounds with Carbon Dioxide”, 日本化学会 第 95 春季年会、日本大学、2015.3.26-3.29.
8. 齋藤崇伸、深山航、鷹谷絢、岩澤伸治、「ピラゾールを除去可能な配向性官能基として利用するアルケン類の C-H 結合カルボキシル化反応の開発」、日本化学会 第 95 春季年会、日本大学、2015.3.26-3.29.
9. 深山航、鷹谷絢、岩澤伸治、「PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするアルケン類のヒドロカルボキシル化反応の開発」、日本化学会 第 95 春季年会、日本大学、2015.3.26-3.29.
10. 永松麻由子・三浦律男・鷹谷絢・岩澤伸治、「高周期 14 族元素含有ピンサー型配位子をもつ 6 族金属錯体の合成と反応」、日本化学会第96春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016.3.24-27.
11. 山田凌輔、伊藤龍好、鷹谷絢、岩澤伸治、「Si-キラル PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするエナンチオ選択的ヒドロカルボキシル化反応の開発」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、2016.3.24-27.
12. 村田慧、沼澤宣次、下牧克也、鷹谷絢、岩澤伸治、「ロジウム (I) 及び光酸化還元触媒を用いる可視光駆動型ヒドロカルボキシル化反応の開発」、第 63 回有機金属化学討論会、東京、2016.9.14-16
13. 張錦良、山田凌輔、伊藤龍好、高橋講平、岩澤伸治、「ホスフィンメチル基の置換した NHC-ニッケル錯体を用いたエチレンと二酸化炭素からのアクリル酸の触媒的合成」、日本化学会 第 97 春季年会、横浜、2017.3.16-19.
14. 齋藤崇伸、鷹谷絢、浅野輝一、千葉成倫、岩井智弘、澤村正也、岩澤伸治、「ポリマー架橋型ビスホスフィン配位子を用いた単純芳香族化合物の C-H 結合カルボキシル化反応の開発」、日本化学会 第 97 春季年会、横浜、2017.3.16-19.
15. 下牧克也、村田慧、ルーベン マーティン、岩澤伸治、「パラジウム及び光酸化還元触媒を用いるハロゲン化アリアルルの可視光駆動型カルボキシル化反応」、第 64 回有機金属化学討論会、東北大学、2017.9.7-9.9.
16. 沼澤宣次、下牧克也、村田慧、岩澤伸治、「ロジウム (I) 及びレドックス光増感剤を触媒として用いる可視光駆動型ヒドロカルボキシル化反応の効率化」、日本化学会第98春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018.3.20-23.
17. T. Ito, K. Takahashi, N. Iwasawa “Ruthenium-catalyzed Synthesis of Acrylic Acid from Ethylene and CO₂” 日本化学会第98春季年会、日本大学船橋キャンパス、2018.3.20-23.

国際会議
該当なし

② ポスター発表 (国内会議 9件、国際会議 5件)

国内会議

1. 深山航、中村修平、伊藤龍好、鷹谷絢、岩澤伸治、「PGeP-ピンサー型配位子を有するアルキルパラジウム錯体の合成と反応」、第 60 回有機金属化学討論会、学習院大学、2013.9.12-9.14.
2. 深山航、中村修平、伊藤龍好、鷹谷絢、岩澤伸治、「ゲルマニウム含有ピンサー型配位子を持つアルキルパラジウム錯体の合成と反応」、第 30 回有機合成化学セミナー、岡山、2013.9.17-9.19.
3. 深山航、鷹谷絢、岩澤伸治、「PGeP-ピンサー型パラジウム錯体の創製に基づくアルキンまたはアルケンのヒドロカルボキシル化反応の開発」、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2014.5.22.
4. 山田凌輔、伊藤龍好、安藤祐一郎、鷹谷絢、岩澤伸治、「光学活性 PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするエナンチオ選択的ヒドロカルボキシル化反応の開発」、第 31 回有機合成化学セミナー、福岡、2014.9.17-9.19
5. 菅拓也、水野肇、鷹谷絢、岩澤伸治、「ロジウム触媒による二酸化炭素を用いた単純芳香族化合物の C-H 結合カルボキシル化反応の開発」、第 61 回有機金属化学討論会、九州大学、2014.9.23-

9.25.

6. 齋藤崇伸・磯辺孝太郎・深山航・菅拓也・鷹谷絢・岩澤伸治、「ピラゾールを除去可能な配向性官能基とするロジウム触媒を用いたアルケニル炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応」、第62回有機金属化学討論会、関西大学千里山キャンパス、2015.9.7-9.
7. 齋藤崇伸・磯部孝太郎・菅拓也・鷹谷絢・岩澤伸治、「ピラゾールを除去可能な配向性官能基として利用するアルケン類の炭素-水素結合カルボキシル化反応の開発」、第109回有機合成シンポジウム、東京、2016.6.8-9.
8. 山田凌輔・伊藤龍好・鷹谷絢・岩澤伸治、「Si-キラル PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするエナンチオ選択的ヒドロカルボキシル化反応の開発」、第109回有機合成シンポジウム、東京、2016.6.8-9.
9. 伊藤龍好・高橋講平・岩澤伸治、「エチレンと二酸化炭素からのルテナラクトン形成とその反応性」、第63回有機金属化学討論会、東京、2016.9.14-16.

国際会議

1. Kotaro Sasano, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, "Palladium(II)-Catalyzed Direct Carboxylation of Alkenyl C-H Bonds with CO₂", The 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Colorado (USA), 2013.7.28-8.1.
2. Ko Miyama, Shuhei Nakamura, Tatsuyoshi Ito, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, "Development of PGeP-Palladium Complex-Catalyzed Hydrocarboxylation Reaction of Alkenes and Alkynes with CO₂", The Second International Conference on Organometallic and Catalysis, Nara, 2014.10.26-10.29.
3. Ryosuke Yamada, Tatsuyoshi Ito, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, "Development of Enantioselective Hydrocarboxylation Reaction Catalyzed by Si-Chiral PSiP-Pincer Type Palladium Complexes", International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016), Himeji, October 25-27, 2016.
4. Takanobu Saitou, Kotaro Isobe, Takuya Suga, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, "Pyrazole as a Removable Directing Group in Rhodium-Catalyzed Direct Carboxylation of Alkenyl C-H Bond with CO₂", International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016), Himeji, October 25-27, 2016.
5. Katsuya Shimomaki, Kei Murata, Nobuharu Iwasawa, "Visible Light-Driven Carboxylation of Aryl Halides by the Combined Use of Pd and Photoredox Catalysts", 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19), Jeju (Korea), 2017.6.25-6.29.

(4)知財出願

① 国内出願 (3件)

1. 「ギ酸塩を用いるアルケン類のヒドロカルボキシル化」、岩澤伸治、鷹谷 絢、深山 航、川本教博、株式会社日本触媒、2015.1.22、2014-0135.
2. 「不飽和カルボン酸塩の製造方法」、岩澤伸治、高橋講平、伊藤龍好、川本教博、株式会社日本触媒、2016.8.26、2016-166140.
3. 「二酸化炭素と芳香族ハロゲン化合物とから芳香族カルボン酸又はそのエステルを製造するための触媒組成物」、岩澤伸治・村田慧・下牧克也、国立大学法人東京工業大学・三菱ケミカル株式会社、2017.9.6、2017-17110

② 海外出願 (0件)

該当なし

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))

該当なし

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 文部科学大臣表彰「科学技術賞(研究部門)」、岩澤伸治、2016年4月12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。)
該当なし

③ その他

該当なし

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

該当なし

② 社会還元的な展開活動

該当なし

§ 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
2012.11.2	東工大の最先端研究	東工大田町 キャンパス イノベーション センター	86 人	一般向け公開講座の形で本研究に関連する内容の講演を行った。

なお研究室内ミーティング(非公開)は頻繁に行っている。