

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「太陽エネルギーを駆動力とする新変換技術の
開発
—原子効率に優れた炭素—炭素結合形成」

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：村上正浩
(京都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	(11)
(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	(18)
(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

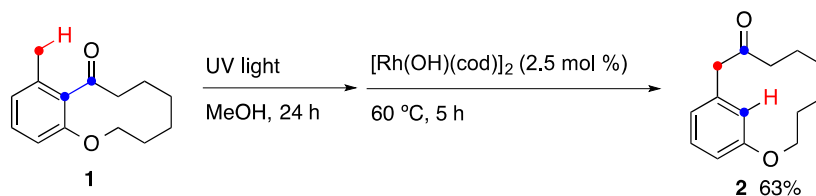
戦略目標である「低コスト、低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくり」に向けた斬新な物質変換技術の創出を目指して、光エネルギーを活用する独自のコンセプトに基づき研究を実施した。すなわち、入手容易な原料から直截的にかつ原子効率よく炭素-炭素結合を形成することを目指して、光のエネルギーを吸収・蓄積して高エネルギー中間体を与える光反応(明反応)と、明反応で得られた高エネルギー中間体を触媒によって選択的に変換する反応(暗反応)を複合化するという指針に基づいて様々な反応機構を設計して、触媒反応の開発検討を行った。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. オルトシクロファンからメタシクロファンへの環拡大

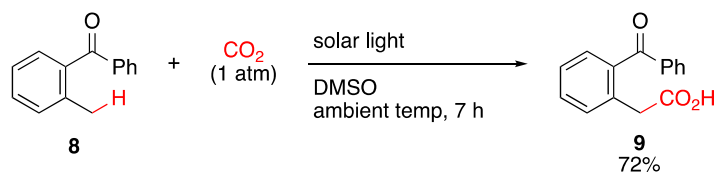
炭素-炭素、炭素-水素結合は熱力学的にも速度論的にも反応性に乏しく、選択的に反応させることは難しい。ましてやこれらの非極性の σ 結合を位置選択的に切断して選択的に交換することは、従来の精密有機合成において皆無であった。本研究ではオルトシクロファン **1** の炭素-水素結合と炭素-炭素結合を位置選択的に交換して、より歪んだ異性体であるメタシクロファン **2** を原子効率良く合成する手法を開発した。これにより炭素-炭素結合と炭素-水素結合を交換する斬新な合成経路を提示した。



<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. 光のエネルギーを駆動力とするオルトアルキルフェニルケトンへの二酸化炭素取り込み反応

二酸化炭素は熱力学的に安定なため、単純な有機化合物と炭素-炭素結合を形成してカルボン酸を生成する反応は、通常エネルギー的に不利である。このため、二酸化炭素を炭素源として有機合成に活用するには、高エネルギーな有機金属反応剤や金属還元剤を用いることが必要であった。本研究では、光を活用することで、単純なオルトアルキルフェニルケトンに二酸化炭素を直接取り込む反応を開発した



§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「村上」グループ

研究代表者：村上正浩（京都大学工学研究科、教授）

研究項目

- ・ 太陽エネルギーを駆動力とする新変換技術の開発
——原子効率に優れた炭素－炭素結合形成

参画した研究者の数（研究員 3 名、研究補助員 2 名、学生 10 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

産業界のニーズの動向調査や意見交換を目的として、化学企業との勉強会を定期的に行っている。

§ 4. 研究実施内容

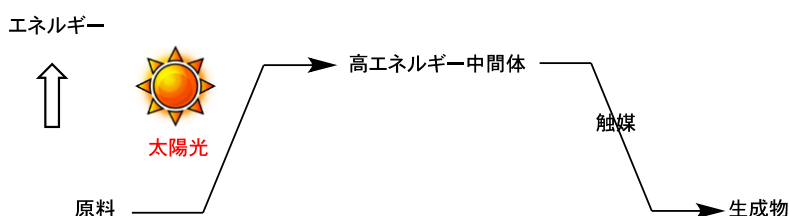
研究項目 1 カルボニル基を基軸とする炭素-水素結合変換法の開発 (京都大学 村上グループ)

①研究のねらい

炭素-水素結合は有機化合物に数多く存在する結合である。一般に熱力学的にも速度論的にも反応性に乏しく、位置選択的に反応させることは難しいが、もし位置選択的に切断して直截炭素-炭素結合の形成に利用できれば効率的な合成手法になると期待される。そこで本研究では炭素-水素結合を切断して炭素-炭素結合を形成する新しい手法の開発を目指した。

②研究実施方法

光合成は光のエネルギーを利用することで、熱力学的に安定な水と二酸化炭素の化学変換を実現している。多数の反応からなる極めて複雑な系であるが、明反応と暗反応の二つの段階に大別できる。明反応では、太陽光を吸収して ADP とリン酸から ATP を、NADP⁺ と水から NADPH を生成する。これらの過程は吸エルゴニックであり、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換して高エネルギー中間体に蓄積するプロセスである。続いて起こる暗反応は、明反応で得られた高エネルギー化合物に蓄えられたエネルギーを利用する熱反応である。中間体の高いエネルギーを駆動力として、熱力学的に安定で反応性に乏しい二酸化炭素を還元する。本研究では、このような明反応と暗反応の二段階の機構に基づいて独自の反応機構を設計することで、炭素-水素結合を切断して炭素-炭素結合を形成する新しい反応の開発を試みた。

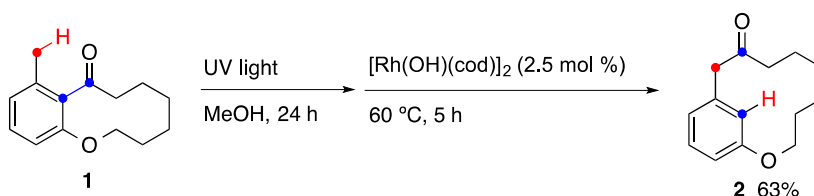


③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

上記のコンセプトに基づいて様々な検討を重ねた結果、新しい反応を複数開発した。代表的な成果は以下の通りである。

光とロジウム触媒の連続作用によるオルトシクロファンからメタシクロファンへの環拡大

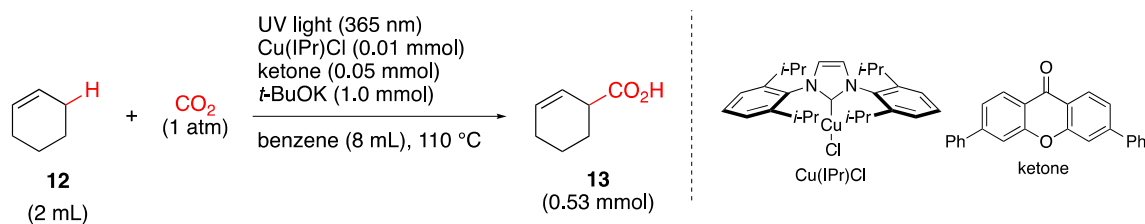
炭素-炭素、炭素-水素結合は熱力学的にも速度論的にも反応性に乏しく、選択的に反応させることは難しい。ましてやこれらの非極性の σ 結合を位置選択的に切断して選択的に交換することは、従来の有機合成において皆無であった。本研究ではオルトシクロファン **1** に光とロジウム触媒を連続的に作用させると、炭素-水素結合と炭素-炭素結合が位置選択的に切断されて交換し、メタシクロファン **2** に環拡大することを見出した。これにより炭素-炭素結合と炭素-水素結合を交換する斬新な合成経路を提示した。



単純アルケンのアリル位炭素-水素結合のカルボキシル化反応

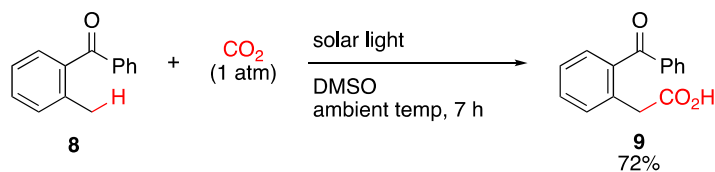
単純な有機化合物と二酸化炭素の間で炭素-炭素結合を形成できれば有用なカルボン酸合成法になると期待される。しかし、二酸化炭素は熱力学的に安定であるために、反応相手としては Grignard 反応剤

などの有機金属反応剤(高エネルギー化合物)が必要であった。本研究では、光のエネルギーを駆動力として利用して、単純なアルケンのアリル位の炭素-水素結合を切断して二酸化炭素に付加させ、カルボン酸を得る触媒反応を開発した。高価な有機金属反応剤や、希少な金属を使うことなく、シンプルなアルケン直截カルボキシル化できる点で魅力的である。



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
光エネルギーを駆動力とするオルトアルキルフェニルケトンへの二酸化炭素取り込み反応

二酸化炭素は熱力学的に安定なため、単純な有機化合物と炭素-炭素結合を形成してカルボン酸を生成する反応は通常エネルギー的に不利である。この熱力学的な問題を克服するために、二酸化炭素を炭素源として有機合成に活用するには、高エネルギーな有機金属反応剤や金属還元剤を用いて、カルボン酸塩として生成物を得ることが必要であった。本研究では、オルトアルキルフェニルケトン **8** に光エネルギーを活用して二酸化炭素を取り込み、カルボン酸を合成する反応を開発した。有機金属反応剤や金属還元剤は不要であり、単純に常温・常圧の二酸化炭素雰囲気の下、オルトアルキルフェニルケトンの DMSO 溶液に光を照射するだけで進行する。太陽光の照射でも十分進行する効率的な反応である。



研究項目 2 キラルな複素環の立体選択的構築 (京都大学 村上グループ)

①研究のねらい

キラルな含窒素環状骨格は医薬品や農薬として極めて重要である。このため、入手容易な原料からエナンチオ選択的に合成する手法の開発が望まれている。本研究ではこのような需要に応えるべく、従来法では合成困難なキラル含窒素環状骨格をターゲットとして新しい不斉炭素-炭素結合形成反応の開発に取り組んだ。

②研究実施方法

研究項目1と同様のコンセプトのもとで、キラルな含窒素環状骨格を構築する新しい手法の開発に取り組んだ。すなわち、吸エルゴンの光反応と遷移金属触媒による骨格転位反応を複合化することで初めて実現する新しい炭素-炭素結合形成法の開発に取り組み、これをさらに不斉反応に展開することを試みた。

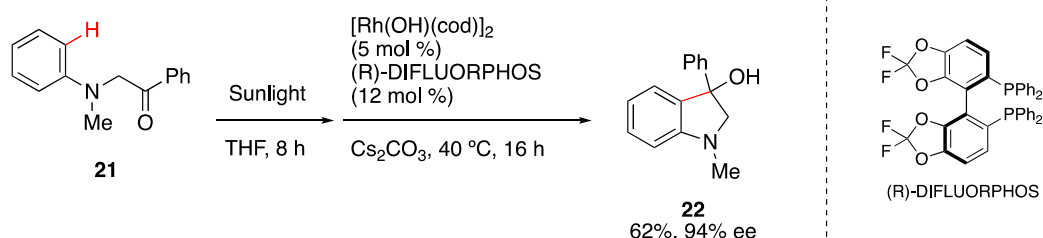
③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況 (§ 2. と関連します)と得られた成果

研究項目1と同様のコンセプトに基づいて様々な検討を重ねた結果、3-ヒドロキシインドリンや3-ヒドロキシペリドンなど、従来法では不斉合成が困難であった化合物のエナンチオ選択的な合成法を開発した。代表的な成果は以下の通りである。

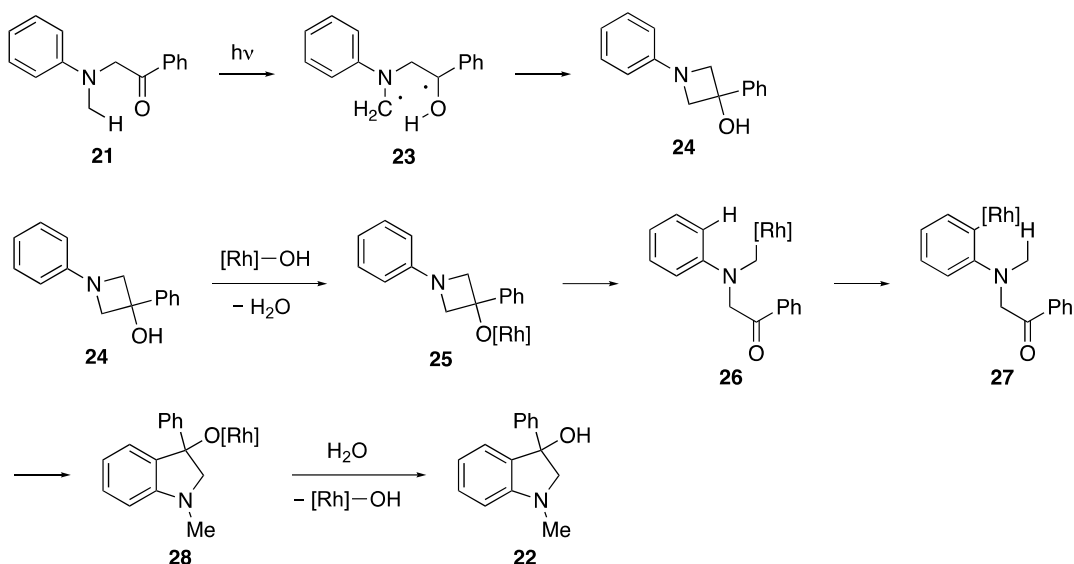
α -*N*-アリアルアミノケトンから 3-ヒドロキシインドリンのエナンチオ選択的な合成

インドリンは様々な天然物や生理活性物質に見られる骨格である。本研究では入手容易な *N*-アリアル- α -アミノケトンから出発して、ワンポットで原子効率よく 3-ヒドロキシインドリンを不斉合成する手法を開発した。

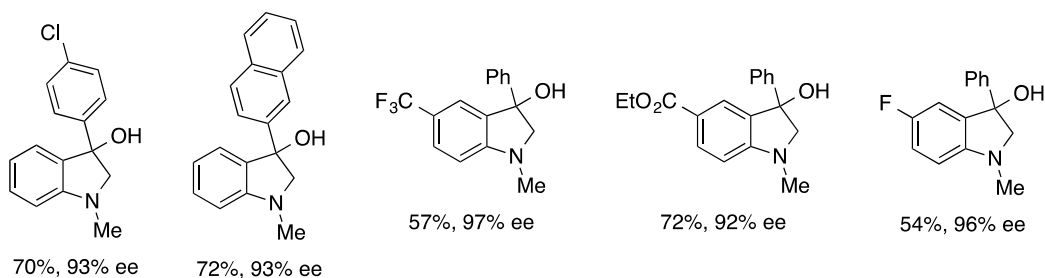
N-アリアル- α -アミノケトン **21** の THF 溶液に太陽光を照射したのちに、触媒量の $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})_2]$ と (*R*)-DIFLUORPHOS を加えて加熱したところ、3-ヒドロキシインドリン **22** が 62%収率、94%のエナンチオマー過剰率で生成した。形式的に、芳香環上のオルト位炭素-水素結合がカルボニル基にエナンチオ選択的に付加して五員環を形成している。



想定される反応経路を以下に示す。まずカルボニル基が励起される。励起されたカルボニル酸素が γ 位の水素を引き抜いて 1,4-ビラジカル **23** が生じる。これが分子内でラジカルカップリングしてアゼチジノール **24** が生成する。この光反応段階は吸エルゴンのため、光のエネルギーを歪みエネルギーとしてアゼチジノール **24** に蓄えている。次にロジウム触媒の作用によって炭素骨格の再構築が起こる。ロジウムヒドロキシドがアゼチジノール **24** を脱プロトンしてロジウムアルコキシド **25** が生成する。 β 炭素脱離によって開環してアルキルロジウム **26** になったのち、1,4-ロジウム転位が起こり、アリアルロジウム **27** が生成する。これが分子内のカルボニル基にエナンチオ選択的に付加したのち、プロトン化されて 3-ヒドロキシインドリン **22** が生成したものと考えられる。

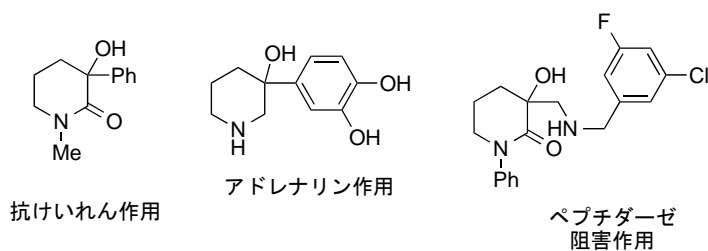


この手法は様々な 3-ヒドロキシインドリン合成に適用可能であった。例えば、塩素原子やエステル基を有する置換 3-ヒドロキシインドリン誘導体を高いエナンチオマー過剰率で与えた。

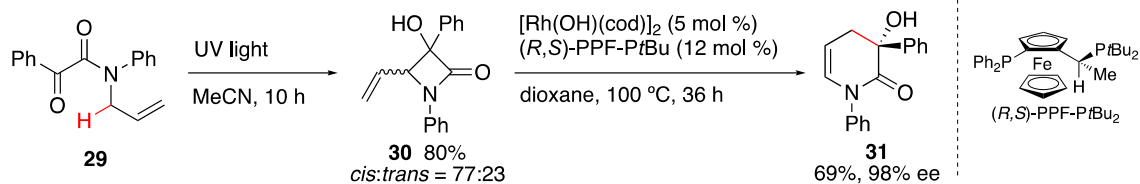


N-グリオキシルアミドを原料とする 3-ヒドロキシピペリドンのエナンチオ選択的な合成

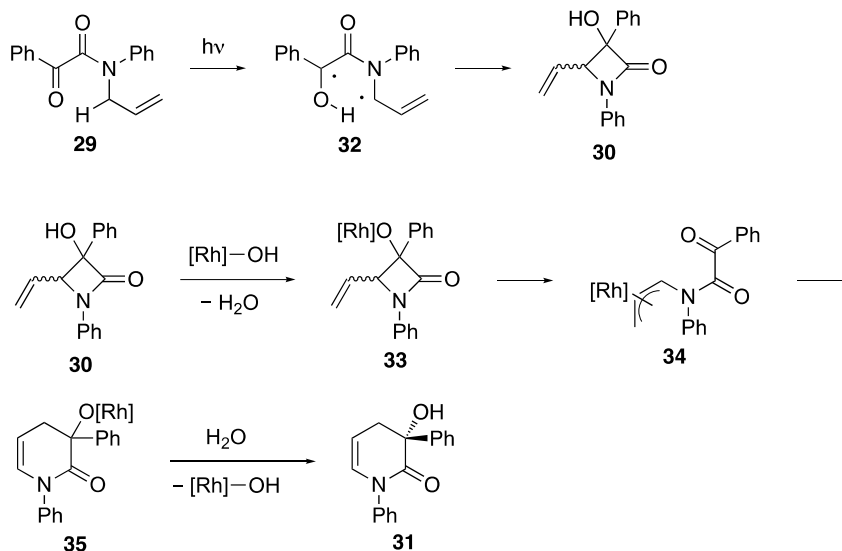
3 位に水酸基を有する含窒素六員環骨格は天然物を含む様々な生物活性物質に広く見られる構造である。本研究では入手容易な N-アリルグリオキシルアミドから四級不斉中心を有する 3-ヒドロキシピペリドン誘導体を不斉合成する手法を開発した。



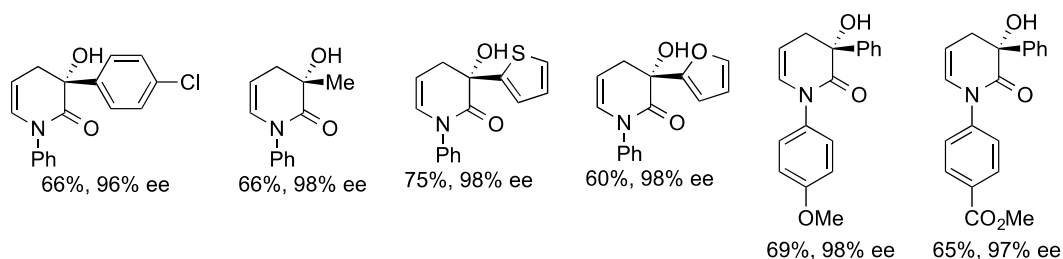
市販のフェニルグリオキシル酸とアニリンを縮合したのち、塩基性条件下で臭化アリルと反応させて N-アリルグリオキシルアミド **29** を得た。**29** のアセトニトリル溶液に紫外光を照射したところ、Norrish-Yang 型の光環化反応が進行してラセミ体の β ラクタム **30** が 80% 収率、77:23 のジアステレオマー混合物として得られた。この反応は太陽光で行うことも可能であった。得られたラクタム **30** のジアステレオマー混合物に触媒量の $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$ と (*R,S*)-PPF-*t*Bu₂ を作用させ、ジオキサン溶媒中 100°C で加熱したところ、両方のジアステレオマーからエナンチオ選択的に骨格転位反応が進行して、ピペリドン **31** が 69% の収率、98% のエナンチオマー過剰率で生成した。



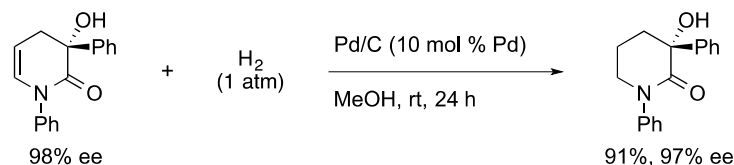
想定される機構は以下の通りである。第一段階では励起されたケトンのカルボニル酸素が γ 位の水素を引き抜き、1,4-ビラジカル **32** が生成したのち、分子内ビラジカルカップリングで **30** が生成する。この段階は吸エルゴンのであり、光エネルギーを歪みエネルギーとして **30** に蓄えている。第二段階では水酸化ロジウムが **30** を脱プロトンしてロジウムアルコキッド **33** となる。続いて炭素-炭素結合が切断されてアリルロジウム **34** となり、ラクタム環上の 2 つの中心性キラルティーは消失する。次にアリルロジウム **38** がカルボニル基の Re 面から選択的に分子内で付加して中心性キラルティーが新たに形成される。生じたロジウムアルコキッド **35** がプロトン化され **31** が生成している。



この手法は様々な置換ピペリドン合成に適用可能であった。例えば、塩素置換基やエステル置換基は分解せず、対応するピペリドンが高いエナンチオマー過剰率で得られた。また、チオフェンやフランなどのヘテロ芳香環を有するピペリドンも合成可能であった。



生成物の二重結合部位はさらに変換できる。例えばパラジウム炭素触媒を用いることで水素化が進行して、還元された生成物が 91%の収率で生成した。



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
本研究では概ね想定通りに研究が進んでおり、該当する結果はありません。

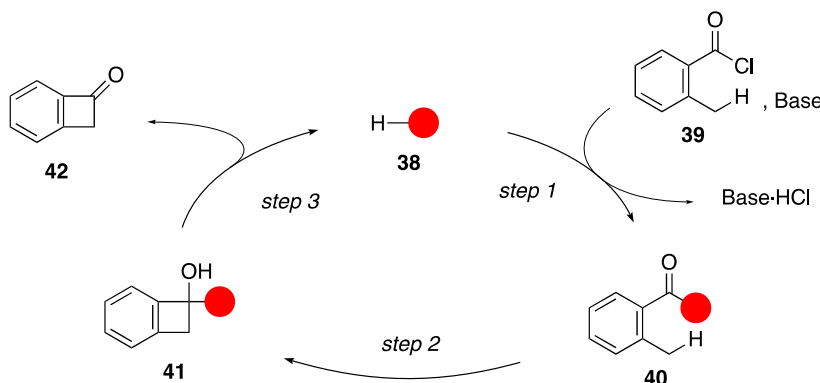
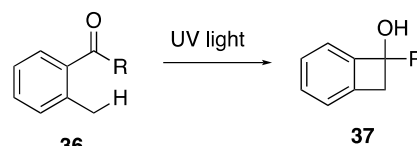
研究項目 3 合成化学を指向した太陽光による高効率光反応の開発 (京都大学 村上グループ)

①研究のねらい

ベンゾシクロブテンはその構造歪みに起因して様々な反応性を示す。例えば加熱すると 4π 電子環状反応により開環してオルトキノジメタンを生じる。これは反応性の高いジエンであり、アルデヒドや α, β -不飽和カルボニル化合物などと[4+2]付加環化する。また、遷移金属触媒の存在下では炭素-炭素結合間に不飽和結合が挿入して環拡大した生成物が得られる。これらの反応は天然物や機能性材料の合成に用いられる有用な合成反応である。本研究ではベンゾシクロブテン骨格を形成する汎用性の高い手法を開発すべく、新しい光反応の開発に取り組んだ。

②研究実施方法

オルトアルキルフェニルケトン **36** に紫外光を照射すると、ベンジル位炭素-水素結合間にカルボニル基が挿入してベンゾシクロブテノール **37** が生成する。このような光環化反応はベンゾシクロブテン骨格の有用な形成法であるが、反応効率が低く、実践的な合成には不向きであった。そこで本研究ではこの課題を克服すべく、酸塩化物の触媒的な環化反応の開発に取り組んだ。当初想定した触媒の作用機構は以下の通りである。



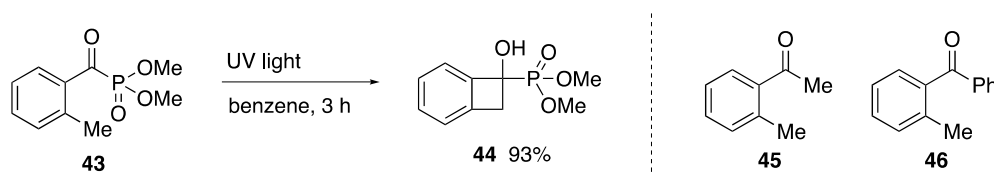
まず、触媒 **38** と酸塩化物 **39** が反応して **40** が生成する。続いて光を吸収して環化し、ベンゾシクロブテン **41** が生成する。ここから触媒 **38** が脱離してベンゾシクロブテノン **42** が生成する。このスキームに基づいて種々検討を行った。

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

当初に想定した触媒反応の実現には至っていないが、これに代わる実用的な合成法を開発した。

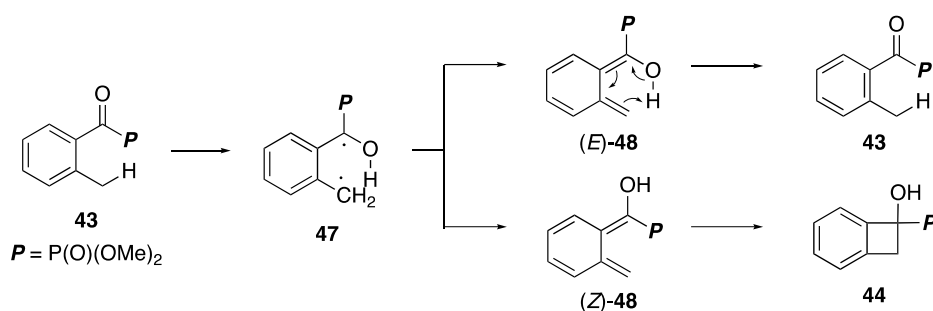
アシルホスホン酸エステルの光環化反応を鍵とするベンゾシクロブテノン合成

上記想定機構の step 2 に関連して、エステルやアミドなど、様々なカルボン酸誘導体の光環化反応を検討したところ、ホスホン酸エステルが極めて効率よく環化することを見出した。すなわち、ベンゾイルホスホン酸エステル **43** のベンゼン溶液に紫外光を照射したところ、原料は 3 時間で消失し、シクロブテノール **44** を 93%収率で与えた。一方、メチルケトン **45** は同じ反応条件下でベンゾシクロブテノールを全く生成せず、フェニルケトン **46** は多数の副生成物とともにごく少量のベンゾシクロブテノールを生じるのみであった。



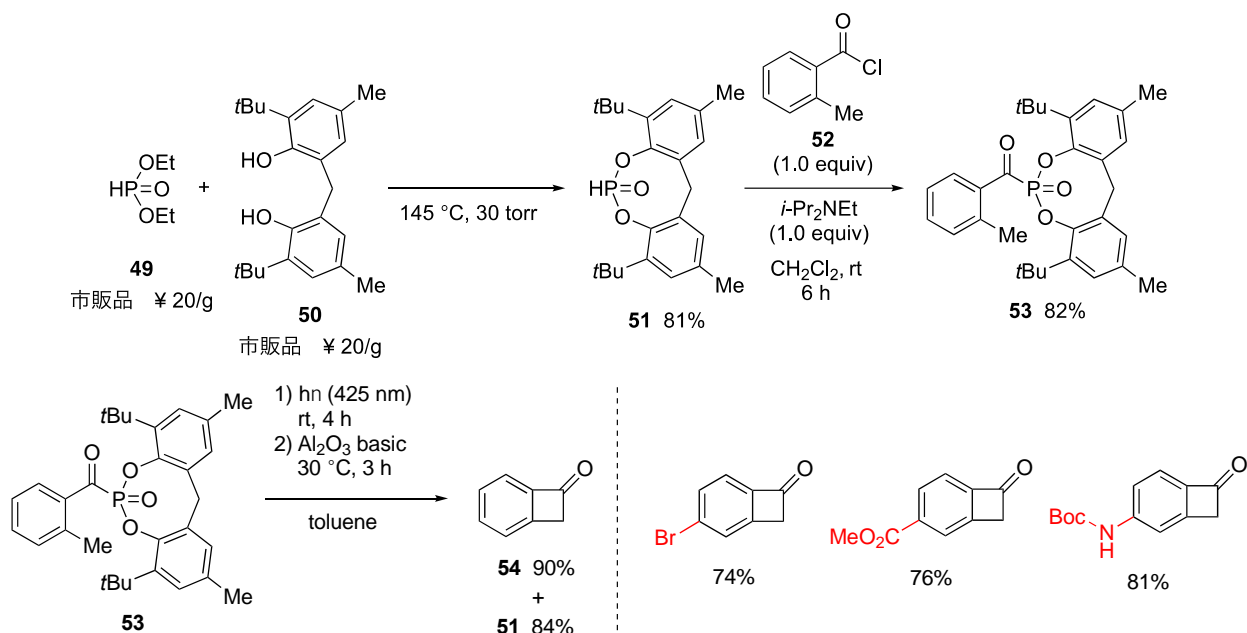
アシルホスホン酸エステル **43** の光環化反応はこれまでに報告されているケトンの光反応と同様の機構で進行していると考えられる。まず、光を吸収して励起されたカルボニル基がベンジル位の炭素-水素結合を引き抜き、1,4-ビラジカル **47** を生じる。これはオルトフェニレン基で連結されているためにオルトキノジメタン **48** になる。この際、二種類の幾何異性体が考えられるが、(E)体は速やかに 1,5-水素移動して **43** に

戻る。一方、(Z)体は4π電子環状反応によって閉環してベンゾシクロブテノール **44** を与える。



アシルホスホン酸エステル **43** とケトン **45,46** の反応性の差は(Z)-キノジメタン中間体の反応性に起因すると考えられる。すなわち、キノジメタンから、プロトン化されて原料に戻る経路と、電子環状反応によって四員環を形成する経路が存在する。ケトン **45,46** の場合はプロトン化が優先するが、電子求引性のホスホン酸エステルはジェン部位の電子密度を下げてプロトン化を抑制するとともに、閉環反応の HOMO の電子を受け取って安定化する。このため、閉環反応が促進され、ベンゾシクロブテンが効率的に得られたと考えられる。

続いてこの効率的な光環化反応を利用してベンゾシクロブテノンの効率的な合成法を開発した。まず、安価に市販されているビスフェノール **50** から亜リン酸ジエステル **51** を合成した。酸塩化物 **52** に亜リン酸ジエステル **51** を作用させてアシルホスホン酸ジエステル **53** を得た。これに可視光を照射したところ、速やかに環化してベンゾシクロブテノールが生成し、さらにワンポットで塩基性アルミナを作用させたところ、亜リン酸ジエステル **51** が脱離してベンゾシクロブテノン **54** が生成した。本手法は官能基許容性が高く、これまで合成が難しかった臭素やカルバメート置換基を有するベンゾシクロブテノンも高収率で得ることができた。



§ 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 40 件】

1. Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Ishida, N.; Murakami, M.
Oxidative Addition of a Strained C–C Bond onto Electron-Rich Rhodium(I) at Room Temperature
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 7142-7145, DOI: 10.1021/ja403461f
2. Miura, T.; Hiraga, K.; Biyajima, T.; Nakamuro, T.; Murakami, M.
Regiocontrolled Synthesis of Polysubstituted Pyrroles Starting from Terminal Alkynes, Sulfonyl Azides, and Allenes
Org. Lett. **2013**, *15*, 3298-3301, DOI: 10.1021/ol401340u
3. Miura, T.; Nishida, Y.; Morimoto, M.; Murakami, M.
Enantioselective Synthesis of anti-Homoallylic Alcohols from Terminal Alkynes and Aldehydes Based on Concomitant Use of Cationic Iridium Complex/Chiral Phosphoric Acid
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 11497-11500, DOI: 10.1021/ja405790t
4. Ishida, N.; Nečas, D.; Shimamoto, Y.; Murakami, M.
Construction of Indole Skeletons by Sequential Actions of Sunlight and Rhodium on α -Amino Acetophenones
Chem. Lett. **2013**, *42*, 1076-1078, DOI: 10.1246/cl.130463
5. Miura, T.; Tanaka, T.; Hiraga, K.; Stewart, S. G.; Murakami, M.
Stereoselective Synthesis of 2,3-Dihydropyrroles from Terminal Alkynes, Azides, and α,β -Unsaturated Aldehydes via *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazoles
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 13652-13655, DOI: 10.1021/ja407166r
6. Ishida, N.; Nakanishi, Y.; Murakami, M.
Reactivity Change of Cyclobutanols towards Isocyanates: Rhodium Favors *C*-Carbamoylation over *O*-Carbamoylation
Angew. Chem., Int. Ed. **2013**, *52*, 11875-11878, DOI: 10.1002/anie.201306343
7. Ishida, N.; Shimamoto, Y.; Murakami, M.
1,5-Rhodium Shift in Rearrangement of *N*-Arenesulfonylazetidins into Benzosultams
J. Am. Chem. Soc. **2013**, *135*, 19103-19106, DOI: 10.1021/ja410910s
8. Ishida, N.; Sawano, S.; Murakami, M.
Stereospecific ring expansion from orthocyclophanes with central chirality to metacyclophanes with planar chirality
Nature Commun. **2014**, *5*, 3111, DOI: 10.1038/ncomms4111
9. Miura, T.; Funakoshi, Y.; Murakami, M.
Intramolecular Dearomatizing [3+2] Annulation of α -Imino Carbenoids with Aryl Rings Furnishing 3,4-Fused Indole Skeletons
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 2272-2275, DOI: 10.1021/ja412663a
10. Ishida, N.; Ikemoto, W.; Murakami, M.
Cleavage of C–C and C–Si σ -Bonds and Their Intramolecular Exchange
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 5912-5915, DOI: 10.1021/ja502601g
11. Miura, T.; Nishida, Y.; Murakami, M.
Construction of Homoallylic Alcohols from Terminal Alkynes and Aldehydes with Installation of *syn*-Stereochemistry
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 6223-6226, DOI: 10.1021/ja502169d
12. Yada, A.; Fujita, S.; Murakami, M.
Enantioselective Insertion of a Carbenoid Carbon into a C–C Bond To Expand Cyclobutanols to Cyclopentanols
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 7217-7220, DOI: 10.1021/ja502229c
13. Miura, T.; Funakoshi, Y.; Tanaka, T.; Murakami, M.
Direct Production of Enaminones from Terminal Alkynes via Rhodium-Catalyzed Reaction of Formamides with *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazoles
Org. Lett. **2014**, *16*, 2760-2763, DOI: 10.1021/ol5010774
14. Miura, T.; Nakamuro, T.; Hiraga, K.; Murakami, M.
The stereoselective synthesis of α -amino aldols starting from terminal alkynes
Chem. Commun. **2014**, *50*, 10474-10477, DOI: 10.1039/C4CC04786A
15. Miura, T.; Nakamuro, T.; Liang, C.-J.; Murakami, M.
Synthesis of *trans*-Cycloalkenes via Enantioselective Cyclopropanation and Skeletal Rearrangement
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 15905-15908, DOI: 10.1021/ja5096045
16. Miura, T.; Tanaka, T.; Matsumoto, K.; Murakami, M.

- One-Pot Synthesis of 2,5-Dihydropyrroles from Terminal Alkynes, Azides, and Propargylic Alcohols by Relay Actions of Copper, Rhodium, and Gold
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 16078-16082, DOI: 10.1002/chem.201405357
17. Ishida, N.; Ishikawa, N.; Sawano, S.; Masuda, Y.; Murakami, M.
Construction of tetralin skeletons based on rhodium-catalysed site-selective ring opening of benzocyclobutenols
Chem. Commun. **2015**, *51*, 1882-1885, DOI: 10.1039/C4CC09327E
 18. Masuda, Y.; Ishida, N.; Murakami, M.
Synthesis of Acylphosphonates by a Palladium-Catalyzed Phosphonocarbonylation Reaction of Aryl Iodides with Phosphites
Chem. Asian J. **2015**, *10*, 321-324, DOI: 10.1002/asia.201403260
 19. Miura T.; Nakamuro, T.; Biyajima, T.; Murakami, M.
Synthesis of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated Imines from *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazoles and Allenes through Rhodium-catalyzed Cyclopropanation and Thermal Rearrangement
Chem. Lett. **2015**, *44*, 700-702, DOI: 10.1246/cl.150080
 20. Miura, T.; Funakoshi, Y.; Fujimoto, Y.; Nakahashi, J.; Murakami, M.
Facile Synthesis of 2,5-Disubstituted Thiazoles from Terminal Alkynes, Sulfonyl Azides, and Thionoesters
Org. Lett. **2015**, *17*, 2454-2457, DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00960
 21. Ishida, N.; Okumura, S.; Nakanishi, Y.; Murakami, M.
Ring-Opening Fluorination of Cyclobutanols and Cyclopropanols Catalyzed by Silver
Chem. Lett. **2015**, *44*, 821-823, DOI: 10.1246/cl.150138
 22. Ishida, N.; Nečas, D.; Masuda, Y.; Murakami, M.
Enantioselective Construction of 3-Hydroxypiperidine Scaffolds by Sequential Action of Light and Rhodium upon *N*-Allylglyoxylamides
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 7418-7421, DOI: 10.1002/anie.201502584
 23. Miura, T.; Zhao, Q.; Funakoshi, Y.; Murakami, M.
Thermal Reaction of 4-(*p*-Aminophenyl)-1-sulfonyl-1,2,3-triazoles Furnishing Benzoyl Cyanides Through *N*-Sulfinyl Imine Intermediates
Chem. Lett. **2015**, *44*, 967-969, DOI: 10.1246/cl.150320
 24. Miura, T.; Fujimoto, Y.; Funakoshi, Y.; Murakami, M.
A Reaction of Triazoles with Thioesters Producing β -Sulfanyl Enamides by Insertion of an Enamine Moiety into the Sulfur-Carbonyl Linkage
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 9967-9970, DOI: 10.1002/anie.20154013
 25. Yada, A.; Okajima, S.; Murakami, M.
Palladium-Catalyzed Intramolecular Insertion of Alkenes into the Carbon-Nitrogen Bond of α -Lactams
J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 8708-8711, DOI: 10.1021/jacs.5b05308
 26. Miura, T.; Zhao, Q.; Funakoshi, Y.; Murakami, M.
Site-Selective Introduction of an Enamido Group at the C(3)-Position of Indoles
Heterocyclies **2015**, *91*, 1579-1584, DOI: 10.3987/COM-15-13261
 27. Sawano, S.; Ishida, N.; Murakami, M.
Hydrogenolysis of 1-Alkoxybenzocyclobutenes with Site-Selective Cleavage of the Sterically Hindered C(sp²)-C(sp³) Bond
Chem. Lett. **2015**, *44*, 1521-1523, DOI: 10.1246/cl.150719
 28. Morimoto, M.; Miura, T.; Murakami, M.
Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Aliphatic Terminal Alkenes with Pinacolborane
Angew. Chem., Int. Ed. **2015**, *54*, 12659-12663, DOI 10.1002/anie.201504013
 29. Masuda, Y.; Ishida, N.; Murakami, M.
Light-Driven Carboxylation of *o*-Alkylphenyl Ketones with CO₂
J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 14063-14066, DOI 10.1021/jacs.5b10032
 30. Ishida, N.; Masuda, Y.; Uemoto, S.; Murakami, M.
A Light/Ketone/Copper System for Carboxylation of Allylic C-H Bonds of Alkenes with CO₂
Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 6524-6527, DOI: 10.1002/chem.201600682
 31. Ishida, N.; Masuda, Y.; Murakami, M.
Aryl Ketones as Single-Electron-Transfer Photoredox Catalysts in the Nickel-Catalyzed Homocoupling of Aryl Halides
Eur. J. Org. Chem. **2016**, *35*, 5822-5825, DOI: 10.1002/ejoc.201601352
 32. Yada, A.; Liao, W.; Sato, Y.; Murakami, M

- Buttressing Salicylaldehydes: Multipurpose Directing Group for C(sp³)-H Bond Activation
Angew. Chem., Int. Ed. **2017**, *56*, 1073-1076, DOI: 10.1002/anie.201610666
33. Ishida, N.; Yano, T.; Murakami, M.
Acceleration of Inward Ring Opening of 3-Phosphorylcyclobutenes
Asian J. Org. Chem. **2017**, *6*, 174-176, DOI: 10.1002/ajoc.201600585
 34. Ishida, N.; Masuda, Y.; Ishikawa, N.; Murakami, M.
Cooperation of a Nickel-Bipyridine Complex with Light for Benzylic C-H Arylation of Toluene Derivatives
Asian J. Org. Chem. **2017**, *6*, 669-672, DOI: 10.1002/ajoc.201700115
 35. Ishida, N.; Yano, T.; Yuhki, T.; Murakami, M.
Photo-Induced Cyclization of (*o*-Alkylbenzoyl)phosphonates to Benzocyclobutenols
Chem. Asian J. **2017**, *12*, 1905-1908, DOI: 10.1002/asia.201700766
 36. Miura, T.; Nakahashi, J.; Zhou, W.; Shiratori, Y.; Stewart, S. G.; Murakami, M.
Enantioselective Synthesis of anti-1,2-Oxaborinan-3-enes from Aldehydes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes Using Ruthenium and Chiral Phosphoric Acid Catalysts
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 10903-10908, DOI: 10.1021/jacs.7b06408
 37. Okumura, S.; Sun, F.; Ishida, N.; Murakami, M.
Palladium-Catalyzed Intermolecular Exchange between C-C and C-Si σ -Bonds
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 12414-12417, DOI: 10.1021/jacs.7b07667
 38. Miura, T.; Zhao, Q.; Murakami, M.
Selective Functionalization of Aromatic C(sp²)-H Bonds in the Presence of Benzylic C(sp³)-H Bonds by Electron-Deficient Carbenoids Generated from 4-Acyl-1-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles
Angew. Chem., Int. Ed. **2017**, *56*, 16645-16649, DOI: 10.1002/anie.201709384
 39. Yano, T.; Kawasaki, T.; Yuhki, T.; Ishida, N.; Murakami, M.
Synthetic Approach to Benzocyclobutenones Using Visible Light and a Phosphonate Auxiliary
Org. Lett. **2018**, *20*, 1224-1227, DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00160
 40. Ishida, N.; Okumura, S.; Murakami, M.
Site- and Regio-Selective Incorporation of Carbon Dioxide into the C(sp²)-Si Bond of Benzosilacyclobutenes
Chem. Lett. Advance Publication, DOI: 10.1246/cl/171211

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 村上正浩、石田直樹、炭素-炭素単結合の活性化を基盤とする新合成手法の開拓、有機合成化学協会誌、**2015**, *73*, 29-38.
2. Murakami, M.; Ishida, N. Potential of Metal-Catalyzed C-C Single Bond Cleavage for Organic Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13759-13769, DOI: 10.1021/jacs6b01656.
3. Murakami, M.; Ishida, N. β -Scission of Alkoxy Radicals in Synthetic Transformations, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1692-1700, DOI: 10.1246/cl.170834.

(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 19 件)

1. Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Two Reactions in Sequence, National Organic Symposium Trust-OCC, Agra Fort, India, October 10, 2012.
2. Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Reorganization of C-C Bonds Once Cleaved, 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS17), Fort Collins, US, July 28, 2013.
3. Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Solar-Driven Incorporation of Carbon Dioxide into α -Amino Ketones, 2nd Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry and Polymers, Essen, Germany, October 7, 2013.
4. Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Stereospecific Transfer of Central Chirality to Planar Chirality in Ring Expansion from Orthocyclophanes to Metacyclophanes, The 11th International Symposium on Organic Reaction (ISOR-11), Taipei, Taiwan, November 20, 2013
5. Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Multi-Functionalization of Terminal Alkynes via Triazoles, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC 2013), Beijing, China,

- December 2, 2013.
- Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), One-Pot Multiple-Step Transformation Starting from Terminal Alkynes, The 12th Kinki-Youngnam Joint Symposium on Organometallic Chemistry, Busan, Korea, January 24, 2014.
 - 村上正浩(京大院工)、有機金属指向有機合成化学、近畿化学協会有機金属部会第2回例会、東京、2014年6月27日。
 - 村上正浩(京大院工)、Energy- and Step-Conscious Organic Synthesis、有機合成化学協会東北支部「仙台地区春の講演会」、宮城、2014年6月28日。
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Reactions Set up in Sequence Open New, Save Lots, 8th AES Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, September 8, 2014
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Energy-Conscious Organic Synthesis, Sweden-Kyoto Symposium, September 11, 2014
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), A Terminal Alkyne Dramatically Increases Its Molecular Complexity in One-Pot, The 24th French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry (FJS-2014), Lyon, France, September 15, 2014
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Exploitation of Photon as the Energy Source in Organic Synthesis, 7th Kansai-Korea joint Meeting on OMCOS2014, Gifu, Japan, October 19, 2014.
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Reactions Set Up in Sequence Open New, Save Lots, State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry (SKLEOC 2014), Tianjin, China, November 15, 2014.
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Reactions Set up in Sequence Open New, Save Lots, 6th Yonsei International Symposium on NanoBio Assembly, Seoul, Korea, January 9, 2015.
 - 石田直樹、光を駆動力として利用する炭素-炭素単結合・炭素-水素結合の変換に関する研究、日本化学会第95春季年会、千葉、2015年3月28日
 - Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Asymmetric Synthesis via Four-Membered Compounds, The 25th Symposium on Optically Active Compounds, Tokyo, November 27, 2015.
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Synthetic Use of Photo-generated Quinodimethanes, Pre-ISOR Symposium, Kyoto, April, 2016.
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Photon-Assisted Synthetic Reactions, 2016 National Symposium of the Korean Society of Organic Synthesis, Korea, September 29, 2016.
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.) Photon-Assisted Synthetic Reactions, The 7th International Forum on Homogeneous Catalysis, Hefei, China, October 8, 2016.
 - 石田直樹(京大院工)、光エネルギーを活用する二酸化炭素の固定化反応、分子研研究会「若い世代が創る次世代型分子触媒の開発とその展望」、愛知、2016年11月10日
 - Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Synthetic Transformations Exploiting Light as the Energy Source, The 13th Kinki-Youngnam Joint Symposium on Organometallic Chemistry, Kyoto, January 25, 2017.
 - Naoki Ishida (Kyoto Univ.), A Study on Synthetic Transformations Exploiting Light as the Energy Source, The 97th CSJ Annual Meeting, Asian International Symposium, Kanagawa, March 16, 2017.
 - 石田直樹(京大院工)、光エネルギーを活用する有機合成手法の開発、平成29年度第1回有機金属若手研究者の会、仙台、2017年9月6日
 - 村上正浩(京大院工)、Photon-Assisted Organic Synthesis、上智大学2017年度物質生命理工学科コロキウム、東京、2017年9月12日
 - 石田直樹(京大院工)、光エネルギーを活用する有機合成手法の開発、第2回分子性触媒若手セミナー、東京、2017年10月17日
 - Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Generation of Allylboronates through Double-Bond Transposition, The 11th Australasian Organometallics Meeting (OZOM11), Australia, January 16, 2018.

② 口頭発表 (国内会議 17 件、国際会議 5 件)

- Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), One-Pot Multiple-Step Transformation Starting from Terminal Alkynes, Post ISOR Symposium, Taipei, Taiwan, November 23, 2013.
- 澤野将太(京大院工)、面性キラリティー構築手法としての炭素-炭素結合の切断、日本化学会第94春季年会、名古屋、2014年3月27日
- 増田侑亮(京大院工)、パラジウム触媒による芳香族ヨウ化物のホスホノカルボニル化反応、日本化学会第94春季年会、名古屋、2014年3月27日
- 矢野孝明(京大院工)、オルトアルキルベンゾイルホスホン酸エステルの回転選択的な光環化反応、日本化学会第94春季年会、名古屋、2014年3月27日

5. 澤野将太(京大院工)、面性キラリティー構築手法としての炭素-炭素結合の切断、第 61 回有機金属化学討論会、福岡、2014 年 9 月 24 日
 6. Naoki Ishida (Kyoto Univ.) Studies on Transformations of C-C and C-H Bonds Utilizing Light as the Driving Force, Conference on C-C Bond Cleavage (CCCC), Kyoto, Japan, October 24, 2014.
 7. 石川徳多(京大院工)、ロジウム触媒による 1-ビニルベンゾシクロブテノールから β -テトラロンへの環拡大反応、日本化学会第95春季年会、千葉、2015 年 3 月 26 日
 8. 増田侑亮(京大院工)、*N*-アリル- α -オキソアミドへの光とロジウムの連続作用による光学活性ジヒドロピリドンの合成、日本化学会第95春季年会、千葉、2015 年 3 月 26 日
 9. Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Enantioselective Construction of 3-Hydroxypiperidine Skeletons by Sequential Actions of Light and Rhodium upon *N*-Allylglyoxylamides, 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS18), Sitges, Spain, June 30, 2015.
 10. 増田侑亮(京大院工)、ケトン及び銅を触媒とする二酸化炭素を用いた光によるアリル位炭素-水素結合カルボキシル化反応、日本化学会第 96 春季年会、京都、2016 年 3 月 24 日
 11. 奥村慎太郎(京大院工)、シラシクロブテンの炭素-ケイ素結合への位置選択的な二酸化炭素挿入反応、日本化学会第 96 春季年会、京都、2016 年 3 月 24 日
 12. 増田侑亮(京大院工)、光とニッケル触媒による炭化水素と芳香属臭化物のクロスカップリング反応、第63回有機金属化学討論会、東京、2016 年 9 月 16 日
 13. 石田直樹(京大院工)、Light-Driven Synthetic Reactions, 一般財団法人 有機合成化学研究所講演会(第31回)、京都、2016 年 11 月 22 日
 14. 増田侑亮(京大院工)、Photo-Induced Arylation of Benzylic C-H Bonds Catalyzed by Nickel、日本化学会第 97 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 16 日
 15. 今村優也(京大院工)、ケトン/ニッケル共触媒によるベンジル位炭素-水素結合の光カルボキシル化、日本化学会第 94 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 16 日
 16. 奥村慎太郎(京大院工)、パラジウム触媒によるベンゾシクロブテノンとシラシクロブタンの反応：炭素-炭素結合と炭素-ケイ素結合の σ 結合メタセシス、日本化学会第 94 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 16 日
 17. 矢野孝明(京大院工)、シクロブテンの開環反応におけるホスホン酸エステルの置換基効果、日本化学会第 94 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 17 日
 18. Wenqing Liao (Kyoto Univ.), Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Bromides with 2,2-Diaryl-2-hydroxyacetates via C-C Bond Cleavage, 日本化学会第 94 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 17 日
 19. Fangzhu Sun (Kyoto Univ.), Tetraarylglycols as Recyclable Reductants for Reductive Coupling of Organic Halides, 日本化学会第 94 春季年会、神奈川、2017 年 3 月 17 日
 20. Masahiro Murakami (Kyoto Univ.) Generation of Allylboronates through Double-Bond Transposition, Nordic/Kyoto OMCOS2017, Kyoto, June 23, 2017.
 21. 村上正浩(京大院工)、光を促進力として使う有機合成、平成 29 年度 第 1 回 産学共同学習セミナー「新物質・新材料研究会」、京都、2017 年 7 月 18 日
 22. Naoki Ishida (Kyoto Univ.) Synthetic Transformations Exploiting Light as the Energy Source, The 7th International Kyoto Symposium on Organic Nanostructures and Molecular Technology (IKSON+MT7), Kyoto, December 9, 2017.
- ③ ポスター発表 (国内会議 7 件、国際会議 10 件)
1. 矢野孝明(京大院工)、オルトアルキルベンゾイルホスホン酸エステルの光環化、第3回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2014 年 5 月 22 日
 2. 石川徳多(京大院工)、ロジウム触媒によるベンゾシクロブテノールの sp^2 炭素- sp^3 炭素間への電子不足アルケン挿入反応、第31回有機合成化学セミナー、福岡、2014 年 9 月 17 日
 3. 増田侑亮(京大院工)、光とロジウムの連続作用による *N*-アリル- α -オキソアミドから光学活性ジヒドロピリドンの合成、第 61 回有機金属化学討論会、福岡、2014 年 9 月 24 日
 4. Yusuke Masuda (Kyoto Univ.), Enantioselective Synthesis of 3-Hydroxy-3,4-dihydropyridones by Sequential Action of Light and Rhodium on *N*-Allyl- α -oxoamides, Conference on C-C Bond Cleavage (CCCC), Kyoto, Japan, October 25, 2014.
 5. Shota Sawano (Kyoto Univ.), Stereospecific Transfer of Central Chirality to Planar Chirality through Carbon-Carbon Bond Cleavage, Conference on C-C Bond Cleavage (CCCC), Kyoto,

- Japan, October 25, 2014.
- Masahiro Murakami (Kyoto Univ.), Dramatic Increase of Molecular Complexity Starting from Terminal Alkynes in One Pot, The 9th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOC-9), Malaysia, December #4 2014.
 - 増田侑亮(京大院工)、パラジウム触媒による芳香族ヨウ化物のホスホノカルボニル化反応、第62回有機金属化学討論会、大阪、2015年9月8日
 - Yusuke Masuda (Kyoto Univ.), Light-Driven Carboxylation of *o*-Alkylphenyl Ketones with Carbon Dioxide, The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12), Kyoto, April 22, 2016.
 - 増田侑亮(京大院工)、光を駆動力とする *o*-アルキルフェニルケトンの二酸化炭素によるカルボキシル化反応、第5回 JACI/GSC シンポジウム、神戸、2016年6月2日
 - 奥村慎太郎(京大院工)、ベンゾシラシクロブテンの炭素-ケイ素結合への位置選択的な二酸化炭素挿入反応、第63回有機金属化学討論会、東京、2016年9月15日
 - Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Light-Driven Carboxylation of *o*-Alkylphenyl Ketones with CO₂, Tateshina Conference on Organic Chemistry, Chino, December 11, 2016.
 - Tairin Kawasaki (Kyoto Univ), Synthesis of Benzocyclobutenones via Photocyclization of Acylphosphonates, Nordic/Kyoto OMCOS2017, Kyoto, June 23, 2017.
 - Junki Nakahashi (Kyoto Univ), Enantioselective Synthesis of (*E*)- δ -Boryl-Substituted anti-Homoallylic Alcohols by Relay Work of Palladium and Chiral Phosphoric Acid upon 1,1-Di(boryl)alk-3-enes and Aldehydes, Nordic/Kyoto OMCOS2017, Kyoto, June 23, 2017.
 - Shintaro Okumura (Kyoto Univ), Intermolecular σ -Bond Exchange Between A C-C Bond of Benzocyclobutenone and a C-Si Bond of Silacyclobutane, Nordic/Kyoto OMCOS2017, Kyoto, June 23, 2017.
 - Qiang Zhao (Kyoto Univ), Rhodium-Catalyzed Functionalization of Aromatic C-H Bonds with 4-Acyl-1-mesyl-1,2,3-triazoles, Nordic/Kyoto OMCOS2017, Kyoto, June 23, 2017.
 - 奥村慎太郎(京大院工) ベンゾシクロブテノンの炭素-炭素結合とシラシクロブテンの炭素-ケイ素結合の分子間 σ 結合メタセシス反応、第64回有機金属化学討論会、仙台、2017年9月8日
 - Naoki Ishida (Kyoto Univ.), Palladium-Catalyzed Intermolecular Exchange between C-C and C-Si σ -Bonds, Tateshina Conference on Organic Chemistry, Chino, December 10, 2017.

(4)知財出願

該当なし

(5)受賞・報道等

① 受賞

- 村上正浩 平成25年度 有機合成化学協会協会賞(学術的なもの) 平成26年2月
- Masahiro Murakami, Humboldt Research Award, March, 2014
- 石田直樹 平成26年度 日本化学会第64回進歩賞 平成27年3月
- 増田侑亮 日本化学会第96春季年会学生講演賞 平成28年6月
- 今村優也 京都大学工学部吉田卒業研究・論文賞 平成28年4月
- Yusuke Masuda, The 2016 Reaxys PhD Prize Finalist, Shortlisted Candidate, June, 2016
- 増田侑亮 大津会議 研究発表賞 平成28年10月
- 石田直樹 平成28年度(第29回)有機合成化学協会研究企画賞(東ソー) 平成28年12月
- 石田直樹 新化学技術推進協会 第6回新化学技術研究奨励賞 平成29年6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。)

- プレス発表(京都大学)、光と触媒によって炭素骨格を組み替える - 効率的な有機合成手法の開発に期待 -、2014年1月17日、
http://www.kyoto-u.ac.jp/static/ja/news_data/h/h1/news6/2013_1/140117_1.htm

2. 日本経済新聞(2014年1月21日付16面)、炭素の結合簡単に分離
3. 日刊工業新聞(2014年1月23日付23面)、光とロジウム触媒で環状化合物を合成

③ その他

該当はありません

(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

・本研究成果の概要をインターネット

(URL; <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/murakami-lab/publications/publications.html>)

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