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「電子構造の揺らぎに基づく機能性触媒の創製」

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: 倉橋 拓也 (京都大学大学院工学研究科 准教授)

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	の状況について
§ 4. 研究実施内容	(7)
§ 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	(14)
(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

ポルフィリン金属錯体を基盤とする機能性ルイス酸触媒を創製し、従来法では達成が不可能であった新しい触媒反応の開発を実施した。また、磁化率測定や赤外吸収分光、核磁気共鳴分光、XAFSといった分光測定に加えて、量子化学計算を実施することにより、反応機構解析を実施してポルフィリン金属錯体のルイス酸触媒機能を解明した。すなわち、反応過程においてポルフィリン金属触媒のスピンクロスオーバーによる電子構造変化を利用することにより、分子構造変化を抑制することが可能となることを明らかにした。その結果として、基質に対しては配位活性化が可能なように、その一方で反応生成物に対しては立体障害による斥力・歪みが生じるように、触媒の分子構造を精密に設計することが可能であることを示した。したがって、触媒の分子構造に加えて電子構造を考慮した触媒設計により、二律背反の関係にある基質の配位活性化と、生成物解離および触媒再生の両立が可能であることを明らかにした。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 分子構造と電子構造の考察に基づく触媒設計の有効性実証 分子構造と電子構造の二つの観点から触媒分子を設計することで、ルイス酸触媒において二律背 反の関係にある基質の配位活性化と、生成物解離および触媒再生の両立が可能であることを示した。

2. ルイス酸触媒設計における速度論的ルイス酸性度の重要性

反応過程における分子構造およびルイス酸性変化を抑制したポルフィリン金属触媒を利用することにより、遷移状態構造におけるルイス酸性すなわち『速度論的ルイス酸性』を金属により制御することができ、官能基選択的な触媒反応が実現できることを明らかにした。

<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. 複素環新規合成法に基づく農薬シード化合物の創出

地球上の限られた気候・面積の耕作地で農産物の生産性を上げるには、農薬が極めて重要な役割を果たしている。今後予想される世界規模での食糧危機に対処するためには、環境に優しい、人間や家畜に無害・無毒な高機能性農薬の開発が、これまで以上に必要不可欠となっている。したがって、新しい化学構造分類の農薬開発は喫緊の課題とされている。そのためには、創薬シードまたはリード化合物の創出がこれまで以上に求められている。本研究課題で合成に成功した複素環化合物群は新規のシード化合物創出手法として有効であり、農薬開発に応用できることがわかった。

§ 3. 研究実施体制

(1)研究体制について

研究代表者: 倉橋 拓也 (京都大学大学院工学研究科、准教授)

研究項目

- ・新規ポルフィリン金属錯体の設計と合成
- ・ポルフィリン金属触媒による分子変換反応の開発
- ・二酸化炭素活性化による合成プロセス開発
- ・反応解析に基づく触媒活性の解明
- ・不斉合成プロセスへの応用

参画した研究者の数 (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

溶液 XAFS は、京都大学化学研究所の中村正治教授・高谷光准教授(CREST 永島英夫「有機合成用鉄触媒の高機能化」共同研究者)らの助言・協力により測定を行った。なお Spring-8 では、JASRI 本間徹生博士・大渕 博宣博士・高垣昌博士(BL14B2 産業利用 硬 X 線 K 端 Fe)、為則雄祐博士(BL27SU 軟 X 線 L 端 Fe)から、測定方法および解析方法に関して助言を得た。

§ 4. 研究実施内容

研究項目1

①研究のねらい

新規ポルフィリン金属錯体を設計・合成して、中心金属・構造などと触媒活性の相関を評価する。

②研究実施方法

異なる、1)中心金属、2)ポルフィリン環構造(平面型・お椀型・サドル型・ラッフル型)、3)軸配位子、4)ポルフィリン環メゾ位 Ar 置換基、を有する金属錯体の設計・合成を行った。金属の違いによるルイス酸触媒として官能基選択性を評価した。また、ポルフィリン環構造の中心金属の電子状態に与える影響を調査した。また、軸配位子の求核性および配位性が及ぼす触媒活性への影響をあわせて精査した。さらに、ポルフィリン環メゾ位 Ar 置換基による触媒活性への効果を検討した。得られた研究成果を基にして、研究項目②で実施した新規触媒反応開発に応用した。

③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

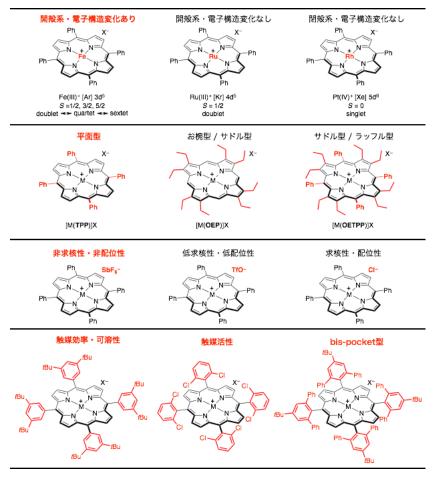
様々な中心金属(Fe(III) Co(III) Cr(III) Mn(III) Cu(III) Mo(VI) Ru(III) Rh(III) Pd(II) Pt(IV) Au(III) など)を含有するポルフィリン錯体の合成に成功した。これらの錯体は、開設系で電子構造の変化を生じうる 3d 元素を含む錯体、開設系の錯体、閉設系の錯体、の3つに分類することができ、それぞれの触媒活性の特徴を研究項目②で調査した。

さらに、ポルフィリン環として、平面型、お椀型、サドル型、ラッフル型の構造を有する錯体を合成し、ポルフィリン環構造が電子構造変化に及ぼす影響を調べた。その結果、中心金属にもよるが、一般的に平面型ポルフィリン錯体の触媒活性が高いことが明らかとなった。具体的には、平面型鉄ポルフィリン錯体の場合には基底状態において中間スピン状態(S=3/2)であるのに対して、サドル型ポリフィリン鉄錯体では高スピン状態(S=5/2)であり、触媒活性を比較した場合に、中間スピン状態を示す平面型ポルフィリン錯体がより高い触媒活性を示すことがわかった。

また、軸配位子の影響も詳細に検討した。基質選択性などに対しては本質的な影響は少ないが、ルイス

酸性の『微調整』には、適切な 軸配位子を選択する必要がある ことがわかった。

ポルフィリン環メゾ位 Ar 置換 基に tBu 基など立体的に嵩高 い置換基を導入することにより、 様々な溶媒に対する可溶性が 向上し、反応温度の低下による 触媒効率の向上が認められた。 これは、立体的に嵩高い置換基 を導入したことにより、カチオン -π 相互作用やπ-π 相互作 用に基づくポルフィリン金属錯 体間の会合を抑制することがで きたためであると考えている。一 方、メゾ位 Ar 置換基に電子求 引性基を導入することにより、ル イス酸性向上と可溶性向上によ り触媒活性が高くなる傾向があ ることを確認した。また、ビスポ ケット型ポルフィリン金属錯体で は、官能基選択性等が向上す ることがわかった。基質に対する 分子認識がポルフィリン金属錯 体の置換基設計により可能であ ることを示すことで、研究項目②



における基礎研究の成果に繋がった。

なお、ポルフィリン金属錯体に対する外部刺激として熱エネルギーを用いて、反応を促進させてながら電子構造を変化させる触媒の設計を主に行ったが、光刺激による電子構造変化の利用可能性もあわせて検討した。

①研究のねらい

合成したポルフィリン金属錯体を用いた新規触媒反応の開発と、触媒活性の比較検討

②研究実施方法

研究項目①で得られた研究成果を基にして、新規触媒反応の開発を実施した。ポルフィリン金属錯体の金属、ポルフィリン環構造、軸配位子、メゾ位 Ar 置換が触媒反応に及ぼす影響を調査した。また、官能基選択性の観点から、どの様なポルフィリン金属錯体が、カルボニル基、π結合、孤立電子対などに対してルイス酸触媒として機能するのかを系統的に調査した。

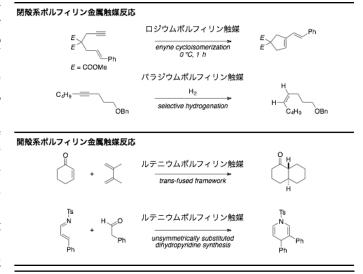
③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

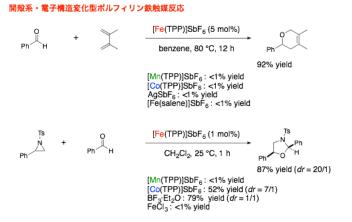
Pt(IV)や Rh(III)などの金属を含有するポルフィリン金属錯体は閉殻系電子構造を有しており、π結合に対するルイス酸としての一般的なルイス酸よりは触媒活性は高いものの、新規反応を実現するほどのルイス酸として特異性または特殊性を有していないことがわかった。例えば、ロジウムポルフィリン触媒を用いるとエンイン環化異性化反応が低温・短時間で進行することを見いだした。また、パラジウムポルフィリン触媒を用いることで、従来法では『意外に』実現困難な、アルキンの選択的半還元が進行することを見いだした。

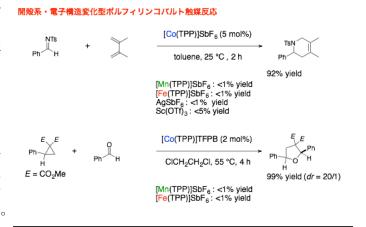
Ru(III)などを含有する開設系ポルフィリン金属錯体は、アルデヒドやケトン、イミンなど多くのカルボニル基に対するルイス酸としての触媒活性が極めて高く、従来型反応とは異なる形式の新規反応の実現が可能となった。Fe(III)や Co(III)を含有するポルフィリン金属ルイス酸とは異なり、官能基選択性は低いもののルイス酸性が高いという特徴を有していることがわかった。

また、Fe(III)や Co(III)などの3d元素を含有して電子構造変化が生じる開設系ポルフィリン金属錯体は、Ru(III)などを含有するポルフィリン金属錯体と同様の基質(カルボニル)を活性化する傾向があるが、エーテル酸素やアミン窒素などの孤立電子対に対してもルイス酸触媒として作用することがわかた。その結果、ルイス酸触媒として、汎用性が高く様々な分子変換反応に応用できることがわかった。さらに、ルテニウムと比較して、官能基選択性や位置・立体選択性、触媒活性の観点からも優れていることがわかった。

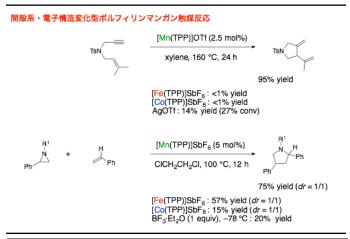
例えば、鉄ポルフィリン触媒を用いることで、 アルデヒドとジエンの環化付加反応が進行する ジンとアルデヒドの環化付加反応が進行する ことを見いだしている。一方で、コバルトポル フィリン触媒を用いると、イミンとジエンの環化 付加反応や、シクロプロパンとアルデヒドの環 化付加反応が進行することを見いだしている。 また、マンガンポルフィリンを用いることで、エ

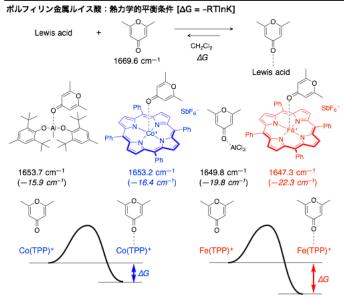






ンイン環化付加反応やアルジミンとアルケン の環化付加反応が進行することを見いだして いる。これらの結果において、最も重要なこと は、『ポルフィリン金属錯体の種類によって、 各々の触媒反応における選択性・収率が大 きく異なる点』であると考えている。すなわち、 ポルフィリン配位子によって分子構造変化が 抑制された錯体において、『遷移状態におけ るルイス酸性』は金属によっておおよそ規定 できるため、官能基選択性が発現することを 示している。例えば、コバルトポルフィリン錯 体と鉄ポルフィリン錯体を比較すると、ルイス 酸性としては鉄ポルフィリン錯体がコバルトポ ルフィリン錯体よりも強いルイス酸であることが 溶液IR測定から明らかとなった。しかしながら、 触媒活性を調査したところ、鉄ポルフィリン錯 体はアルデヒドとジエンの環化付加反応にお いては高活性であるにも関わらず、イミンとジ エンの環化付加反応においては、コバルトポ ルフィリン錯体に劣る結果であった。一方、コ バルトポルフィリン錯体はアルデヒドとジエン の環化付加反応においては低活性であるに も関わらず、イミンとジエンの環化付加反応に おいては、鉄ポルフィリン錯体に勝る結果で あった。中心金属以外の分子構造が同一の 錯体であることを考えれば、金属によって遷 移状態構造が異なり、それに伴って活性化エ ネルギーが異なるとことになる。つまり、一般 的にルイス酸性度は塩基性基質の配位によ る熱力学的平衡状態におけるギブス自由エ





ネルギーの差で表される。しかしながら、触媒反応におけるルイス酸による塩基性基質の配位活性化においては、遷移状態における相互作用の大きさが重要となる。したがって、『熱力学的平衡状態におけるルイス酸性の強弱と、反応遷移状態における速度論的ルイス酸性による活性化能力は、必ずしも一致するものではなく、速度論的ルイス酸性は構造変化が抑制されたポルフィリン金属錯体においては中心金属固有のLUMOによっておおよそ規定できる』ことを示した。

①研究のねらい

ポルフィリン金属ルイス酸の不活性カルボニル化合物または二酸化炭素の活性化への応用

②研究実施方法

研究項目①および②の結果に基づき、ポルフィリン鉄錯体をルイス酸触媒として用いる二酸化炭素の求電子的活性化による分子変換反応の設計を行った。理論化学計算による熱力学平衡の解析により、反応条件および反応基質の最適化を実施した。

③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

最終的な課題である二酸化炭素のポルフィリン金属触媒による求電子的活性化に基づく変換反応と合成プロセスの開発として、二酸化炭素とベンゼンによる安息香酸合成を検討した。二酸化炭素は一般的に考えられている『低い反応性』よりも、『高い安定性』(極めて低い標準生成ギブスエネルギー)が、反応開発やエネルギー効率において問題である。熱力学平衡を利用した反応設計においては、生成自由エネルギー変化が負になるように(発エルゴン的に)設計する必要がある。したがって、高い安定性を有する二酸化炭素をベンゼンと反応させる際に、適切な添加剤を加えることで自由エネルギー変化が負になるように設計する必要があると考えた。実験的試行錯誤での探索は、困難であることから、理論計算に基づいて、反応平衡、反応経路、反応条件、そして反応速度を考慮して、反応系を理論的に設計した。

①研究のねらい

ポルフィリン金属錯体の触媒活性と電子構造変化の相関を明らかにする。

②研究実施方法

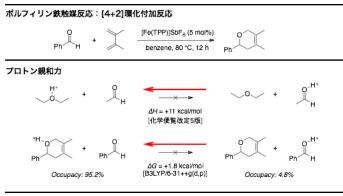
鉄ポルフィリン金属錯体と基質または反応成性物による溶液状態での電子構造変化を各種分光測定により明らかにした。さらに、反応遷移状態における電子構造変化を理論化学計算により調査し、触媒活性や分子構造との相関を解明した。

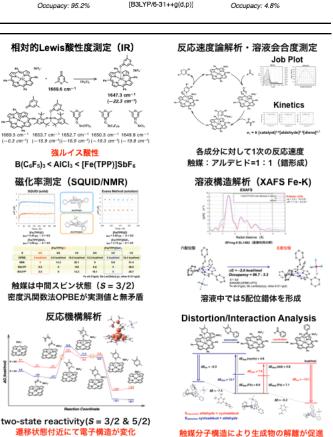
③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

研究項目(1)および②での検討結果により、 鉄ポルフィリン錯体がルイス酸触媒として特 異な反応性を有していることを明らかにした。 そこで、鉄ポルフィリン錯体の触媒反応にお ける電子構造変化を明らかにするために、ア ルデヒドとジエンの環化付加反応を解析モ デルとして、反応機構および触媒機能の解 明を実施した。その結果、剛直なポルフィリ ン配位子により触媒分子の構造変化を抑制 することにより、金属に由来する特異的なル イス酸性(LUMO)を発現させることができ、 官能基選択的活性化が可能となることを明ら かにした。また、反応過程において触媒の分 子構造変化が抑制されることにより、かわりに 電子構造が変化することで、反応に必要な 『ルイス酸性のゆとり』が得られることがわかっ た。見方を変えると、配位活性化の過程にお いて従来のルイス酸とは異なり、分子構造を 変化させる必要がないことから、触媒分子全 体として構造を基質に対する分子認識のた めに最適化することが可能となった。したがっ て、分子構造と電子構造の両面から触媒分 子を設計することで、ルイス酸触媒におい て二律背反の関係にある基質の配位活性 化と、生成物解離および触媒再生の両立が 可能であることを示した。触媒設計の指針 を新たに提示するものである。<優れた基 礎研究の成果1>

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

当初計画ではXAFS測定を想定していなかったが、反応溶液における錯体の電子構造や分子構造・配位状態が測定できるXAFSの利用は、触媒活性解明に有効であることがわかった。XAFS測定と理論化学計算を並列して実施し、それぞれで得られた結果を再帰的





ポルフィリン鉄触媒機能

電子構造変化により反応経路におけるルイス酸性 (エネルギー) 変動に対応 分子構造は反応経路において変化が小さい 生成物の触媒からの解離が促進 (分子構造による分子認識)

に利用することで、分光測定と理論化学計算の整合性を確認することが可能となった。これにより、ポルフィリン金属錯体の触媒活性と電子構造変化による触媒機能を明らかにした。実験に加えて、分光測定と理論化学計算を実施して研究を進める手法が、触媒開発において有効であることを実証した。

①研究のねらい

ポルフィリン金属ルイス酸の不斉触媒反応への応用

②研究実施方法

研究項目①に基づき、ポルフィリンのメゾ位置換基に不斉環境を取り入れた錯体を合成し、研究項目②で開発した触媒反応に用いることで、新規不斉触媒反応の開発を検討した。

③採択当初の研究計画に対する研究達成状況と得られた成果

本研究項目に関しては、当初の研究計画とは異なり、研究達成状況は全く十分なものではない。不斉触媒反応の検討実施結果を解析した結果、ポルフィリン金属錯体の構造に起因することが、研究項目④による触媒機能解析の結果からも明らかとなった。すなわち、金属により活性化された反応中心と不斉環境が空間的に余りにも離れているために、不斉環境による立体選択性を発現させることが不可能であることがわかった。実際に、異なる形式の環化付加反応において不斉ポルフィリン金属錯体を用いた検討を実施したが、不斉触媒反応を実現することができなかった。

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 不斉ポルフィリン金属錯体を用いた不斉触媒反応の実現が、実験的・理論的に困難であることがわかったことから、新たな触媒系を設計・考案した。

§ 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11件】
 - 1. 前田和輝(京都大学大学院工学研究科) 寺田拓真(京都大学大学院工学研究科) 岩本隆弘 (京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学 大学院工学研究科) Ruthenium-Porphyrin-Catalyzed [4 + 2] Cycloaddition of α , β -Unsaturated Imines and Aldehydes *Organic Letters* **2015** *17* 5284-5287 (10.1021/acs.orglett.5b02654)
 - 2. 寺田拓真(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) Diastereoselective Construction of Trans-Fused Octalone Framework via Ruthenium-Porphyrin-Catalyzed Cycloaddition *Organic Letters* **2014** *16* 2594-2597 (10.1021/ol500625r)
 - 3. 芝隆宏(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) Cobalt Porphyrin Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Cyclopropanes and Carbonyl Compounds *Synlett* **2014** *25* 2005-2008 (10.1055/s-0034-1378394)
 - 4. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) Rhodium(III) Porphyrin-catalyzed Reactions via Activation of Alkynes *Chemistry Letters* **2014** *43* 1937-1939 (10.1246/cl.140810)
 - 5. 西林亮(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) Palladium Porphyrin Catalyzed Hydrogenation of Alkynes: Stereoselective Synthesis of *cis*—Alkenes *Synlett* **2014** *25* 1287-1290 (10.1055/s=0033-1341240)
 - 6. 小沢卓也(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) [3+2] Cycloaddition of Aziridines and Alkenes Catalyzed by a Cationic Manganese Porphyrin *Synlett* **2013** *24* 2763-2767 (10.1055/s-0033-1340012)
 - 7. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) Dicationic Platinum Porphyrin Catalyzed Cycloisomerization of Enynes *Tetrahedron Letters* **2013** *54* 6196-6198 (10.1246/cl.140810)
 - 8. 桑野徹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) Iron Corrole-catalyzed [4 + 2] Cycloaddition of Dienes and Aldehydes *Chemistry Letters* **2013** *42* 1241-1243 (10.1246/cl.130672)
 - 9. 若林亮太(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) Synthesis of Phenanthrenes by Cationic Chromium(III) Porphyrin-Catalyzed Dehydration Cycloaromatization Synlett 2013 24 2297-2301 (10.1055/s-0033-1339710)
 - 10. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) Dicationic platinum porphyrin catalyzed cycloisomerization of enynes *Tetrahedron Letters* **2013** *54* 6196-6198 (10.1016/j.tetlet.2013.08.128)
 - 11. 寺西覚(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) Cationic Iron(III) Porphyrin Catalyzed Dehydrative Friedel-Crafts Reaction of Alcohols with Arenes Synlett 2013 24 2148-2152 (10.1055/s-0033-1339640)
- (2)その他の著作物(総説、書籍など) (0件) 該当なし
- (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3件、国際会議0件)
 - 1. 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) ポルフィリン金属錯体をルイス酸触媒として用いる有機合成反応 有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」大阪科学技術センター 2016 年 8 月 30 日
 - 2. 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) ポルフィリン金属触媒を用いる有機合成 プロセス化

- 学会 第9回ラウンジ 和光純薬工業湯河原研修所 2014年12月12日
- 3. 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) ポルフィリン金属触媒を用いる複素環合成 立命館大学琵琶湖草津キャンパス 2012 年 11 月 21 日

②口頭発表 (国内会議 17件、国際会議 0件)

- 1. 前田和輝(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリンを配位子とする Ag 触媒の開発 第 97春 季年会 慶應義塾大学 日吉キャンパス 2017年3月16日
- 2. 冨藤玲(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄触媒を用いるヘテローディールスアルダー反応の開発 第 97 春季年会 慶應義塾大学 日吉キャンパス 2017年3月19日
- 3. 冨藤玲(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄触媒によるヘテローディールスアルダー型環化付加反応の開発 第96春季年会 同志社大学 京田辺キャンパス 2016年3月25日
- 4. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) カチオン性ロジウムポルフィリン錯体を用いる環化異性化反応による複素環合成法 第96春季年会 同志社大学 京田辺キャンパス 2016年3月25日
- 5. 前田和輝(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリン-フラーレン連結型光応答性ルイス酸触媒の開発 第96春季年会 同志社大学 京田辺キャンパス 2016年3月26日
- 6. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) ロジウムポルフィリン触媒を用いるイミンとインドールの付加反応 第95春季年会 日本大学理工学部船橋キャンパス 2015年3月26日
- 7. 冨藤玲(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) アルデヒドとジエンの[4+2]環化付加反応 第 95 春季年会 日 本大学理工学部船橋キャンパス 2015年3月26日
- 8. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) ロジウムポルフィリン触媒を用いるイミンとインドールの付加反応 第95春季年会 日本大学理工学部船橋キャンパス 2015年3月26日
- 9. 黒田大樹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリン触媒を用いるケトンとジエンの[4+2]環化付加反応 第95春季年会 日本大学理工学部船橋キャンパス 2015年3月29日
- 10. 前田和輝(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリン触媒を用いる不飽和イミンとアルデヒドの脱水型[4+2]環化付加反応 第 95 春季年会 日本大学理工学部船橋キャンパス 2015年3月29日
- 11. 黒田大樹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリノイドを用いる新規触媒反応の開発 第 94 春季年会 名古屋大学東山キャンパス 2014年3月28日
- 12. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) ロジウムポルフィリン触媒を用いるエンインの環化異性化反応 第94春季年会 名古屋大学東山キャンパス 2014年3月29日
- 13. 寺西覚(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄ポルフィリン錯体を用いるアジリジンとカルボニル化合物の [3+2]環化付加反応 第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013年3月23日
- 14. 桑野徹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄ポルフィノイド錯体を用いるジエンとアルデヒドのヘテロディー ルスアルダー反応 第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013年3月23日
- 15. 寺田拓真(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) ルテニウムポルフィリン錯体を用いるエノンとジエンのディールスアルダー反応 第93春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013年3月23日
- 16. 西林亮(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎

(京都大学大学院工学研究科) パラジウムポルフィリン錯体を用いる水素添加反応 第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013年3月23日

17. 長谷川誠(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 白金ポルフィリン錯体を用いるエンインの環化異性化反応第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013年3月22日

③ポスター発表 (国内会議4件、国際会議0件)

- 1. 冨藤玲(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄触媒を用いるイミンとジエンの[4+2]型環化付加反応 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年9月7日
- 2. 前田和輝(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 金属ポルフィリン触媒を用いる不飽和イミンとアルデヒドの脱水型 [4+2] 環化付加反応 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 年9月8日
- 3. 黒田大樹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎(京都大学大学院工学研究科) 鉄ポルフィリン触媒によるアルデヒドとジエンの[4+2]環化付加反応 第61回有機金属化学討論会 九州大学病院キャンパス 2014年9月24日
- 4. 桑野徹(京都大学大学院工学研究科) 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科) 鉄コロール錯体を触媒とするジエンとアルデヒドの[4+2]環化付加反応 第60回有機金属化学討論会 九州大学病院キャンパス 2013年9月13日

(4)知財出願

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

(5)受賞•報道等

①受賞(2件)

- 1. 桑野徹(京都大学大学院工学研究科) 第 60 回有機金属化学討論会 ポスター賞 2013年10 月8日 鉄コロール錯体を触媒とするジエンとアルデヒドの[4+2]環化付加反応
- 2. 倉橋拓也(京都大学大学院工学研究科) 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 2014年4月15日 遷移金属触媒を用いた複素環新規合成法の開発に関する研究
- ②マスコミ(新聞・TV等)報道 (0件) 該当なし
- ③その他 (0件) 該当なし

(6)成果展開事例

- ①実用化に向けての展開
 - 本研究で得られた複素環合成技術を利用した農薬シード化合物合成
- ② 社会還元的な展開活動
 - ・ 本研究成果をインターネットで公開して一般に情報提供

§ 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 該当なし