

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「アラインによる芳香環融着型反応を利用した
新奇 π 電子共役系の創製」

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：吉田 拓人
(広島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状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(9)
(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

高歪み・高反応性な炭素-炭素三重結合を有する反応性中間体アラインを駆使した芳香環の融着法を開発するとともに、従前の手法では合成至難であった芳香族 π 電子共役系分子ライブラリを短工程かつ高選択的に自在供給することを目指した。また、得られる芳香族 π 電子共役系分子を色素増感太陽電池材料へと応用展開した。§ 3-(1)に記載の同一研究グループ内で、新反応開発、 π 電子共役系分子創製を吉田、デバイス材料への展開、機能評価を大山が担当した。

具体的には、アラインを鍵中間体とする三成分連結反応・銅触媒カルボスタニル化を開発し、色素増感太陽電池用色素として有望なクマリン・ジアリールアルキンを一段階合成できることを明らかにした。これらの反応では色素に必要な三要素(ドナー・ π 共役部・アクセプター兼吸着基)のうち二要素を一気に分子に組み込めることが最大の特長である。いずれの反応においても、予め塩素を導入したデザイン型アラインを用いた主骨格構築ののち、塩素部位を足がかりとした残りの要素導入により望みの色素へと短工程変換できる。こうして合成した新奇色素は、最大 2.51%のエネルギー変換効率を示した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. アライン, DMF, エステルの三成分連結反応を開発し、機能性有機材料や生理活性分子として頻出のクマリンを一段階で高効率的に合成できることを明らかにした。アラインと DMF の[2+2]環付加・電子環状反応(開環), 生じたオルトキノンメチドとエステルエノラートとの[4+2]環付加, の多段階過程が連続的かつ制御されて起こる反応は機構上もユニークであり, エステルエノラート以外の 2π 成分による芳香族縮合 π 電子共役系合成へと展開できる点で科学技術上インパクトがある。
2. アルキニルスズへのアライン挿入(カルボスタニル化)が配位子フリーの CuCN 存在下進行し, オルトアルキニル置換アリールスズを合成できることを明らかにした。反応中銅触媒の価数が+1に保たれる点でユニークであり, 同様の元素間 σ 結合への挿入反応が概ね触媒の酸化還元(± 2)を経るのとは対照的である。アリールスズやシアノスズの炭素-スズ結合も活性化されアライン挿入が可能なることを明らかにしており, π 電子共役系合成の強力な手法となる点で科学技術上インパクトがある。

<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. クマリン構築反応にピリジル酢酸エステルを用いることで3位選択的にピリジル基を導入できるうえ, これが酸化チタン電極のLewis酸点(Ti)への吸着基として機能することを明らかにした。従来多用されるカルボキシル基が酸化チタンのブレンステッド酸点(OH 基)で吸着するのとは対照的であり, 電子注入効率向上が期待できる。また, 多様な色素骨格に対応できる convergent/divergent 両合成法を確立した。高機能色素創造へと繋がる成果である。
2. π 共役系-スズ間単結合にアラインを挿入し, π 共役系を拡張しながら新たな骨格延伸の足がかりとなる C(aryl)-Sn 結合を一挙構築できることを明らかにした。普遍金属(銅)が触媒である点や特別な配位子を必要としない点で, 一般にパラジウム等の希少金属を必要とする既存の元素間単結合への不飽和結合挿入に比して実用性において優位であり, 様々な拡張 π 電子共役系創出の基軸となる成果である。アルキニルスタニル化の論文は掲載誌の cover picture としてハイライトされた。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

研究代表者: 吉田 拓人 (広島大学大学院工学研究院、准教授)

研究項目

- ・芳香環融着による芳香族 π 電子共役系骨格構築法の開発

研究参加者: 大山 陽介 (広島大学大学院工学研究院、准教授)

研究項目

- ・新奇芳香族 π 電子共役系分子の有機エレクトロニクスデバイス材料への応用展開

参画した研究者の数 (研究員0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

研究チーム外での連携・協働は行っていない。

§ 4. 研究実施内容

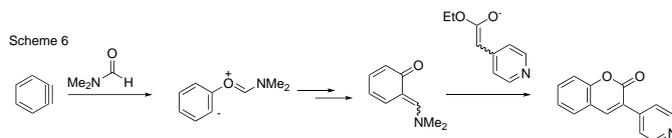
研究項目 1

① 研究のねらい

アラインの高歪み三重結合由来の極めて高い反応活性を活かし、斬新な結合開裂、組み換えを含む三成分連結反応を開発する。特に、アラインの極めて高い求電子性を軸として、任意の中性求核剤との作用で発生する双性イオンを経由する複素環骨格形成反応に焦点を絞る。反応によって形成される π 電子共役系に加えアライン自身の芳香環を融着させることで、生成物全体として一体化した拡張 π 電子共役系を構築し、色素増感太陽電池用色素として応用展開する。

② 研究実施方法

DMF をアラインへの求核剤兼溶媒として用い、求核付加による双性イオンの形成、分子内環化によるベンゾオキセタンへの変換(形式的[2+2]環付加)、続く開環(電子環状反応)を経てオルトキノンメチドを発生させる。同時に活性メチレン部位含有エステルから系中で発生させたエステルエノラートと[4+2]環付加させクマリン骨格を一気に組み上げる(Scheme 6) <優れた基礎研究としての成果1>。特にエステルにはメチレン部



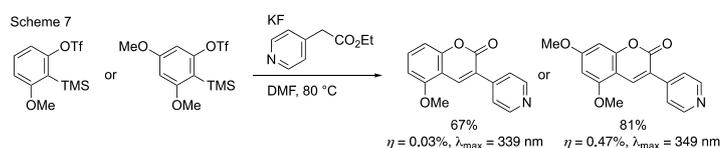
位に十分な酸性度を付与できるピリジル酢酸エステルを用い反応促進を図るとともに、色素増感太陽電池用色素に必要な三要素(ドナー・ π 共役部・アクセプター兼吸着基)のうち二要素(π 共役部:クマリン, アクセプター兼吸着基:ピリジル基)を一段階で分子に組み込む。適切な位置に塩素とアルコキシ基を置換したデザイン型アラインを用いることで反応の位置選択性を高度に制御し、得られる塩素置換クマリンの塩素を起点としたドナー導入反応によりクマリン色素ライブラリーを構築する。これら増感色素を用いたデバイス材料への応用展開、機能評価を行い、分子設計および合成法開発へとフィードバックする。

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 研究達成状況

概ね当初の計画どおり進んでいるが、後述の新たな展開に基づいた新分子設計により研究期間延長している。

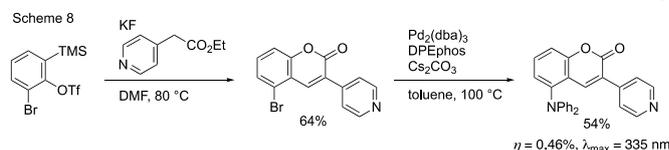
成果

反応形式上、ピリジル基(アクセプター兼吸着基)がクマリン3位に導入されるが、それに対しクマリン骨格を通じて共鳴可能な位置にドナーを配置することがクマリン色素合成における基本分子設計指針である。すなわち、アライン由来の芳香環にドナーを導入することが必要となり、まず、アルコキシ基をドナーとするクマリン合成に取り組んだ。メキシ基置換フェノールから容易に合成できる、3-methoxybenzyne, 3,5-dimethoxybenzyne 前駆体を用いた



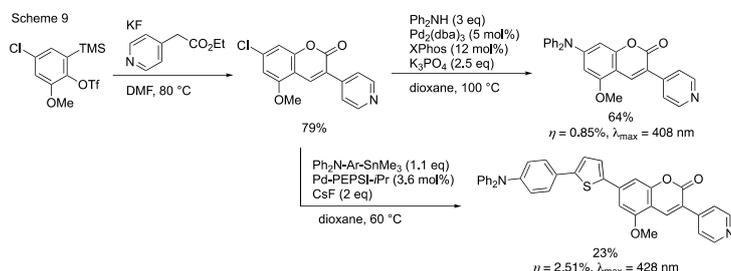
三成分連結反応を行い、高収率で単一の methoxy 置換クマリンを位置選択的に得ることに成功した。いずれの場合も、三重結合隣接位のメキシ基が位置選択性を制御しており、メキシ基から離れた炭素に DMF が付加するため、ピリジル基と共鳴可能な位置にメキシ基を導入できる。特に後者ではドナーが二重に作用可能である。得られたクマリン色素を用いて色素増感太陽電池の機能評価を行ったところ、メキシ基を2つ持つクマリンを用いた際に、エネルギー変換効率(η)が0.47%となった(Scheme 7)。この結果は、ドナー性をクマリンベンゼン環に付与する程、効率向上できることを示唆しており、次にドナー性がより高い窒素系置換基を持つクマリン合成に取り組んだ。

上記のアルコキシ置換のものとは異なり、予め窒素置換したアライン前駆体を合成するのは比較的困難であること、さらに、導入する窒素ドナー、およびそれに伴うクマリン色素構造の多様化を達成するために、ハロゲン置換アラインを用いてクマリンを合成した後に窒素導入を行うダイバージェント型手法を採用した。まず 3-bromobenzyne を三成分カップリングさせ、ピリジル基と共鳴可能な位置

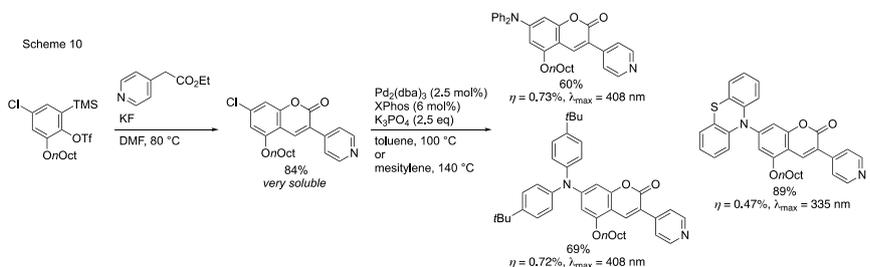


に臭素を導入した臭素置換クマリンを位置選択的に得た。これを Buchwald-Hartwig カップリングにより diphenylamino 基や piperidino 基などの窒素ドナー含有クマリンへと変換した。Scheme 8 のとおり、diphenylamino 基を持つクマリンを色素とした際に、エネルギー変換効率が 0.46%となったが、上記 dimethoxy 置換クマリンのエネルギー変換効率と同等であり、ドナー性の強い窒素置換基導入による効率向上には至らなかった。これは、窒素導入位置がアクセプターのオルト位であり、共鳴した際にキノイド型構造がとれず、当該クマリンの最大吸収波長が短波長側にとどまったためである。そこで、窒素ドナーの置換位置はアクセプター基のパラ位と定めた。パラ位ドナー置換クマリンはキノイド型共鳴が可能で吸収が長波長シフトすることが予測され、それに伴う機能向上を期待した。

この分子デザインをもとに 5-chloro-3-methoxybenzyne 前駆体を独自に合成した。ここで、メキシ基は上記同様クマリン合成における位置選択性制御と弱いながらもドナーとして作用する機能を持たせている。クマリン構築反応は狙いどおり完全な位置選択性で進行し、アクセプター基のオルト位にメキシ基、パラ位に塩素部を持つ単一のクマリンを収率 79%で合成できた。得られた塩素置換クマリンの塩素部位は Buchwald-Hartwig カップリングにより、収率 64%で diphenylamino 基へと変換できた。また、窒素ドナーとクマリンの間に π 共役系を挿入することで、ドナー性を保持したまま分子全体の π 共役系を拡張できるクマリン合成にも取り組んだ。チオフエンとベンゼンによって共役系を拡張した diphenylamino 置換スズ反応剤を用いた Stille カップリングにより、diphenylamino 置換 π 共役拡張型クマリンを得ることも成功した。こうして得られたクマリンは期待どおり最大吸収波長が 408, 428 nm と大幅に長波長シフトしており、さらに、DSSC のエネルギー変換効率がそれぞれ 0.85, 2.51%にまで向上することを明らかにした (Scheme 9)。

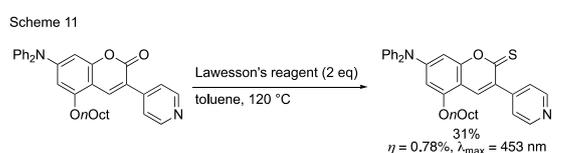


このように有望なクマリン色素の合成に成功したが、中間体であるメキシ塩素置換クマリンは種々の有機溶媒に対して難溶で、ドナー導入反応を行う際の障害となっていたため、これ以上の誘導化は困難であると判断した。そこで、塩素置換クマリンの溶解性向上に向けた長鎖アルコキシ基置換アライン前駆体合成に取り組んだ。入手容易なカテコールからオクチルオキシ基置換アライン前駆体を新奇合成できるルートを確立し、DMF、ピリジル酢酸エステルと反応させることで、目的のクマリンを完全な位置選択性、高収率で得ることに成功した。期待どおり、オクチルオキシ基を導入することで塩素置換クマリンの溶解性は格段に向上し、上記メキシ塩素置換クマリンが全く溶けなかったトルエンにも容易に溶解させることが可能となった。このこと

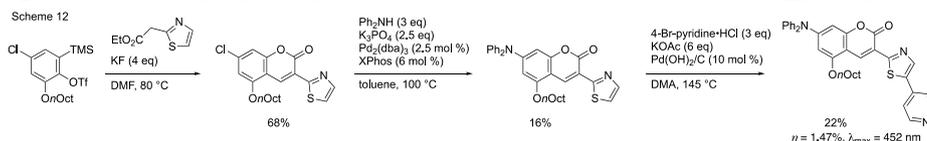


ことは、ドナー導入反応を格段に効率化・多様化し、オクチルオキシ塩素置換クマリンは、これまでの半分の量の Pd 触媒で高効率的に Buchwald-Hartwig カップリングし、diphenylamine, di(4-*tert*-butylphenyl)amine, phenothiazine をドナーとするクマリン色素へと誘導できた。得られたクマリン色素を用いた DSSC 素子を機能評価した結果を示す (Scheme 10)。phenothiazine をドナーとするクマリンの最大吸収波長が短波長シフトし変換効率が下がったが、それ以外の色素はメキシ基のものよりも若干変換効率が低下するもののほぼ同等であった。このように、ドナー部位を直接クマリン骨格に組み込んだ色素は、分子構造の単純化・構造多様化が容易であるうえ、その合成ルートを2工程にまで短縮できたことにより、数多くのクマリン色素を短期間に合成し機能評価することができたが、この分子設計のもとでは、DSSC の変換効率は限界に近づいておりこれ以上の軽微な分子修飾を加えても大幅な向上は期待できないと判断した。

並行して、吸収波長の長波長シフトを念頭にクマリンを Lawesson 試薬と作用させ、一段階でチオクマリンに変換するルートも確立した。得られたチオクマリンは LUMO レベルの低下に伴い期待どおり最大吸収波長が 50 nm も長波長シフトしたが、素子機能は元のクマリンに比べわずかに向上したのみであった (Scheme 11)。吸収波長を長波長側に寄せることが機能向上に繋がる一因であることは疑いないが、それが全てではないといえる。

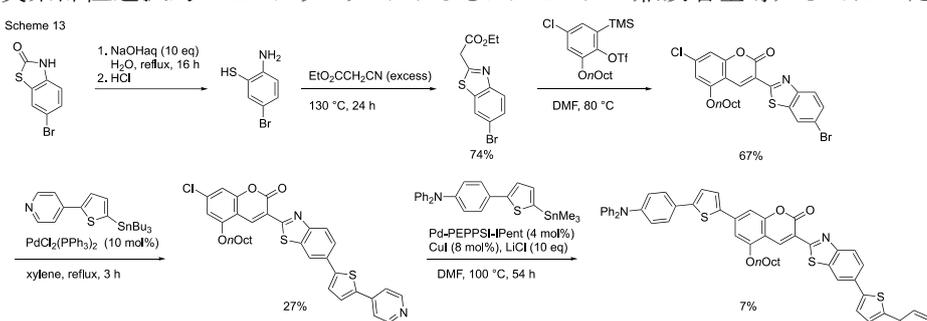


④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果
 上記のとおり最も高い変換効率を示す色素の最大吸収波長は 428 nm であり、これはチオクマリンよりも短波長である。当初想定していなかったが、ドナー部と吸着基間の距離が離れているほど効率が高く、これは色素から酸化チタンへの電荷注入後の電荷再結合が効果的に妨げられるためと解釈できる。そこで、色素デザインを「ドナー部-吸着基間距離を離す」ものへと展開し、まずクマリン-アクセプター部位兼吸着基間への五員環芳香環導入による距離延伸に取り組んだ。アクセプター側への五員環芳香環導入は、反応形式上クマリン骨格構築と同時に起こるため、反応剤のエステルに組み込むとともにエノラート発生に必要な酸性度を付与できるチアゾールを五員環芳香環とした。Scheme 12 に示すとおり、塩素置換アラインとチアゾール含有エステルを反応させ期待通りチアゾール含有クマリンを位置選択的に

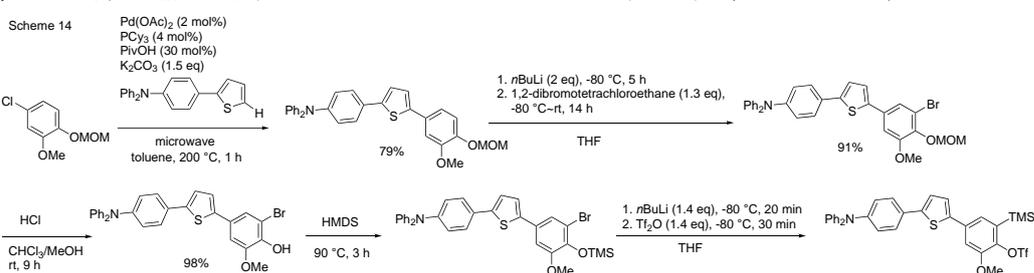


に得ることができた。続く塩素部位での Buchwald-Hartwig カップリング、bromopyridine との位置選択的 C-H カップリングを経てクマリン-ピリジル基間にチアゾールを挿入した色素へと導いた。この色素はドナー側へ五員環芳香環を導入したものよりも長波長シフトの度合いが大きく、これに伴って変換効率が一層向上した。クマリンとピリジル基とが直結しているこれまでの色素は、六員環芳香環間(クマリン-ピリジン)での立体反発で平面性が損なわれ、分子全体の π 共役系が幾分途切れており、この解消によって高機能化が達成できたと考えられる。そこで、これまでの色素の構造的長をハイブリッドした Fig. 2 のクマリンデザインへと成果を展開し、この最終ターゲット分子合成に取り組んでいる。これまでのダイバージェント型合成に従い、臭素置換ベンゾチアゾロンから得たベンゾチアゾール置換酢酸エステルを用いクマリンを位置選択的に得た。続く臭素部位選択的 Stille カップリングによるアクセプター兼吸着基導入までは一定の収率で進行したが

(Scheme 13), 最後のドナー導入の効率が極めて低く、新たにコンバージェント型クマリン合成へと転換した。すなわち、ドナーをあらかじめ組み込んだアライン前駆体、アクセプターをあらかじめ組み



込んだエステルをそれぞれ合成し、最後にクマリンを組み立てる合成計画である。アクセプター導入エステルは、Scheme 13 で合成した臭素化ベンゾチアゾール置換酢酸エステルとピリジルチエニルスズとの Stille カップリングで得ることができた。また、ドナー導入アライン前駆体は、2-methoxy-4-chlorophenol を MOM 保護した化合物を起点とし数ステップで合成できたが (Scheme 14), 特にドナー分子との C-H 結合直接カップリング、MOM 部を配向基とする directed ortho metallation (DOM) を経るルートを確認できたことは新たな展開であり、高次置換アライン前駆体合成に道を拓く成果である。 < 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 >



研究項目 2

① 研究のねらい

アラインが遷移金属錯体に対して高い親和性を有することを利用し、アラインが潜在的に持つ σ 結合活性化能を引き出すことで、新奇な結合開裂、結合形成を含む元素間 σ 結合挿入反応を達成する。特に、

銅錯体への高い親和性を軸として、有機金属反応剤の炭素-金属結合への挿入反応(カルボメタル化)を開発する。カルボメタル化によって形成される炭素-金属結合をクロスカップリングに利用し、 π 電子共役系を拡張する。得られる拡張 π 電子共役系は、色素増感太陽電池用色素として応用展開する。

②研究実施方法

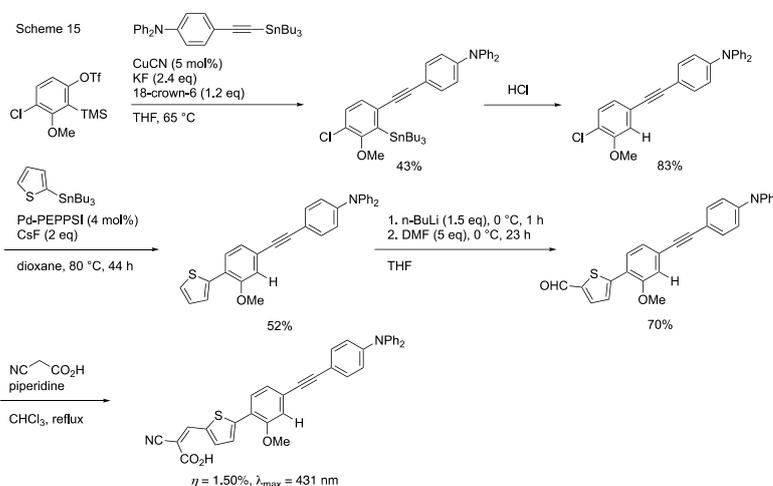
アラインとアルキニルスズとを銅触媒を用い反応させ、オルトアルキニルアールスズを得る。この際、アルキニルスズにドナー部を導入しておき、増感色素に必要な二要素(π 共役部:ジアールアルキン, ドナー)を構築する。アラインには、適切な位置に塩素を置換したものをを用い、得られる塩素置換オルトアルキニルアールスズの塩素およびスズを足がかりとするアクセプター導入・ π 共役系拡張反応を施す。得られるジアールアルキン型増感色素を用いたデバイス材料への応用展開、機能評価を行い、分子設計および合成法開発へとフィードバックする。

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)と得られた成果研究達成状況

概ね当初の計画どおり進んでいる。

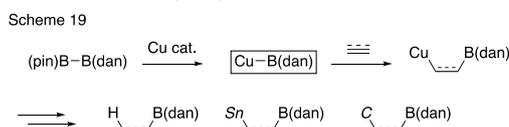
成果

シアン化銅を触媒として用いると特別な配位子を添加することなく、アラインがアルキニルスズの sp 炭素-スズ結合に速やかに挿入し、芳香環の隣接位にアルキニル基とスズとを同時導入できるカルボスタニル化が進行することを明らかにしている<優れた基礎研究としての成果2>。このカルボスタニル化をドナー置換基含有アルキニルスズの(4-ジフェニルアミノフェニル)エチニルスズと、メキシ基と塩素を持つデザイン型アラインへと展開した。ここで、メキシ基にはカルボスタニル化の位置選択性制御の役割があり、実際に単一の位置異性体を収率 43%で得ることに成功した。狙いどおり、ドナー性置換基の diphenylamino 基と塩素とをジアールアセチレン骨格を通じて直線上に配置できた。Scheme 15 に示すとおり、得られたカルボスタニル化体の脱スタニル化で得られるジアールアルキンをスズ置換チオフェンと Stille カップリングさせ、チオフェン置換ジアールアルキンへと導いた。これを n-BuLi による位置選択的脱プロトン化を経たホルミル基導入、続くシアノ酢酸との Knoevenagel 縮合によりシアノアクリル酸を吸着基とするジアールアルキン型色素へと変換した。この色素を用いたデバイスはエネルギー変換効率 1.50%を示すことがわかった。アラインのカルボスタニル化で構築できるジアールアルキン型 π 共役系はこれまで DSSC 用色素としての機能がほぼ未開拓であったが、その潜在能力を実証できたく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>。



研究項目 3

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銅触媒とマスク型ジボロンの選択的 σ 結合メタセシスが進行し、マスク型ボリル銅種を発生できることが明らかになったのは新たな展開であった。この新事実をもとに、マスク型ボリル銅種を鍵活性種とする、アルキン・アルケンの触媒的ヒドロホウ素化(*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8299, *Highlighted in Back Cover*; *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 1204), ボリルスタニル化(*Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6297, *Highlighted in Back Cover*), カルボホウ素化(*Org. Lett.* **2017**, *19*, 830)へと展開できたのは想定外の成果である(Scheme 19)。さらに、マスク型ボリ



ル銅種は有機ハロゲン化物の置換型ホウ素化反応における鍵活性種としても機能することを発見した (*Org. Chem. Front.* **2017**, *Advance article*). これらの成果は総合論文として発表した (*Chem. Rec.* **2016**, *16*, 419).

研究項目 4

- 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
該当なし

§ 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 16 件】

1. Hiroto Yoshida, Shota Kawashima, Yuki Takemoto, Kengo Okada, Joji Ohshita, Ken Takaki
Copper-Catalyzed Borylation Reactions of Alkynes and Arynes
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51* (1), 235–238. (DOI: 10.1002/anie.201106706)
2. Joji Ohshita, Kazuya Murakami, Daiki Tanaka, Hiroto Yoshida
Synthesis and Reactions of Silicon-Bridged Dithienylbiphenyls. Fine Tuning of Electronic States by Bridging Silicon Chain Lengths
Heterocycles **2012**, *86* (2), 1167–1176. (DOI: 10.3987/COM-12-S(N)72)
3. Hiroto Yoshida, Ryuma Yoshida, Ken Takaki
Synchronous Ar–F and Ar–Sn Bond Formation through Fluorostannylation of Arynes
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, *52* (33), 8629–8632. (DOI: 10.1002/anie.201302783)
4. Hiroto Yoshida, Ayako Shinke, Ken Takaki
Copper-Catalyzed Distannylation of Alkynes
Chem. Commun. **2013**, *49* (99), 11671–11673. (DOI: 10.1039/C3CC47173J)
5. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Ken Takaki
A Masked Diboron in Cu-Catalysed Borylation Reaction: Highly Regioselective Formal Hydroboration of Alkynes for Synthesis of Branched Alkenylborons
Chem. Commun. **2014**, *50* (61), 8299–8303. (DOI: 10.1039/c4cc01757J)
6. Ikuo Kageyuki, Hiroto Yoshida, Ken Takaki
Three-component Carboboration of Alkenes under Copper Catalysis
Synthesis **2014**, *46* (14), 1924–1932. (DOI: 10.1055/s-0033-1341267)
7. Yuki Takemoto, Hiroto Yoshida, Ken Takaki
Facile Access to vic-Borylstannylalkanes via Copper-Catalyzed Three-component Borylstannylation of Alkenes
Synthesis **2014**, *46* (22), 3024–3032. (DOI: 10.1055/s-0034-1379385)
8. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Ken Takaki
Direct Synthesis of Boron-Protected Alkenyl- and Alkylborons via Copper-Catalyzed Formal Hydroboration of Alkynes and Alkenes
Asian J. Org. Chem. **2014**, *3* (11), 1204–1209. (DOI: 10.1002/ajoc.201402166)
9. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Ken Takaki
Borylstannylation of Alkynes with Inverse Regioselectivity: Copper-Catalyzed Three-Component Coupling Using a Masked Diboron
Chem. Commun. **2015**, *51* (29), 6297–6300. (DOI: 10.1039/c5cc00439j)
10. Hiroto Yoshida, Yuka Hayashi, Yu Ito, Ken Takaki
Inverse Regioselectivity in the Silylstannylation of Alkynes and Allenes: Copper-Catalyzed Three-Component Coupling with a Silylborane and a Tin Alkoxide
Chem. Commun. **2015**, *51* (46), 9440–9442. (DOI: 10.1039/c5cc01856k)
11. Hiroto Yoshida, Ayako Shinke, Yousuke Kawano, Ken Takaki
Copper-Catalyzed α -Selective Hydrostannylation of Alkynes for Synthesis of Branched Alkenylstannanes
Chem. Commun. **2015**, *51* (53), 10616–10619. (DOI: 10.1039/c5cc02720a)
12. Ikuo Kageyuki, Itaru Osaka, Ken Takaki, Hiroto Yoshida
Copper-Catalyzed B(dan)-Installing Carboboration of Alkenes
Org. Lett. **2017**, *19* (4), 830–833. (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03820)
13. Hiroto Yoshida, Teruhiko Kubo, Hitoshi Kuriki, Itaru Osaka, Ken Takaki, Yousuke Ooyama
Ligand-Free Copper-Catalyzed Cyano- and Alkynylstannylation of Arynes
ChemistrySelect **2017**, *2* (11), 3212–3215. (DOI: 10.1002/slct.201700297)
14. Hiroto Yoshida, Miki Kimura, Itaru Osaka, Ken Takaki
Copper-Catalyzed Borylstannylation of Alkynes with Tin Fluorides
Organometallics **2017**, *36* (7), 1345–1351. (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00058)
15. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Shintaro Kamio, Itaru Osaka, Ken Takaki
Copper-Catalyzed Direct Borylation of Alkyl, Alkenyl and Aryl Halides with B(dan)
Org. Chem. Front. **2017**, *4* (7), 1215–1219 (DOI: 10.1039/C7QO00084G)

16. Hiroto Yoshida, Hitoshi Kuriki, Fujii Shori, Yu Ito, Itaru Osaka, Ken Takaki
Aryne–Imine–Aryne Coupling Reaction via [4+2] Cycloaddition between Aza-*o*-Quinone Methides and Arynes
Asian J. Org. Chem. **2017**, 6 (8), 973–976 (DOI: 10.1002/ajoc.201700251)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Hiroto Yoshida, Ken Takaki
Multicomponent Coupling Reaction of Arynes for Construction of Heterocyclic Skeletons
Heterocycles **2012**, 85 (6), 1333–1349.
2. Hiroto Yoshida, Ken Takaki
Aryne Insertion Reactions into Carbon–Carbon σ -Bonds
Synlett **2012**, 23 (12), 1725–1732.
3. Hiroto Yoshida
Dearomatization–Aromatization Sequence
in *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction*, ed. by K. Tanaka, John Wiley & Sons, Hoboken, **2013**, 773–796.
4. Hiroto Yoshida
Nucleophilic Coupling with Arynes
in *Comprehensive Organic Synthesis (Second Edition)*, ed. by P. Knochel, G. A. Molander, Elsevier, Amsterdam, **2014**, vol. 4, 517–579.
5. Hiroto Yoshida
Aryne-Based Multicomponent Reactions
in *Multicomponent Reactions in Organic Synthesis*, ed. by J. Zhu, Q. Wang, M.-X. Wang, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, 39–71.
6. 吉田 拓人
銅触媒を用いる炭素–炭素多重結合種のメタル化反応
有機合成化学協会誌, **2015**, 73 (6), 632–648.
7. Hiroto Yoshida
Copper Catalysis for Synthesizing Main-Group Organometallics Containing B, Sn or Si
Chem. Rec. **2016**, 16 (1), 419–434. (DOI: 10.1002/tcr.201500227)
8. Hiroto Yoshida
Borylation of Alkynes under Base/Coinage Metal Catalysis: Some Recent Developments
ACS Catal. **2016**, 6 (3), 1799–1811. (DOI: 10.1021/acscatal.5b02973)
9. Hiroto Yoshida
Stannylation Reactions under Base Metal Catalysis: Some Recent Advances
Synthesis **2016**, 48 (16), 2540–2552. (DOI: 10.1055/s-0035-1561462)

(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 8 件、国際会議 2 件)

1. 吉田 拓人(広島大院工)
銅触媒を用いた炭素–炭素多重結合種のメタル化反応
第 46 回有機金属若手の会, 蔵王, 平成 25 年 7 月 15 日
2. 吉田 拓人(広島大院工)
銅触媒を用いた不飽和炭化水素類のボリル化反応の開発と展開
第 114 回触媒討論会, 東広島, 平成 26 年 9 月 27 日
3. 吉田 拓人(広島大院工)
銅触媒による有機金属化合物の高選択的合成反応
第 1 回次世代の有機化学・広島シンポジウム, 東広島, 平成 26 年 10 月 10 日
4. 吉田 拓人(広島大院工)
銅触媒による有機金属化合物の高選択的合成反応
日本化学会中国四国支部大会, 山口, 平成 26 年 11 月 8 日

5. 吉田 拓人(広島大院工)
銅触媒を用いる有機金属化合物の高選択的合成反応
平成 27 年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒セミナー, 京都, 平成 27 年 5 月 22 日
6. 吉田 拓人(広島大院工)
アラインの化学から銅触媒メタル化の化学への変遷
岡山大学講演会, 岡山, 平成 28 年 2 月 5 日
7. 吉田 拓人(広島大院工)
アラインおよび銅触媒を利用した反応開発
早稲田大学講演会, 東京, 平成 28 年 6 月 17 日
8. Hiroto Yoshida (Hiroshima University)
A masked borylcopper species for catalytic borylation reactions
1st International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffoldings,
Osaka, 平成 28 年 7 月 9 日
9. Hiroto Yoshida (Hiroshima University)
Borylation reactions with a masked diboron under copper catalysis
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2016, Kuching (Malaysia), 平成 28 年 8 月 17 日
10. 吉田 拓人(広島大院工)
有機典型金属化合物の高選択的合成に向けた銅触媒反応の開発
有機金属化学仙台ミニシンポジウム, 仙台, 平成 28 年 9 月 20 日

② 口頭発表 (国内会議 14 件、国際会議 3 件)

1. Hiroto Yoshida, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Borylation Reactions of Alkynes and Arynes
XXV International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 25), Lisbon, 平成 24 年 9 月 3 日
2. 吉田 拓人, 久保輝彦, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いたアラインのカルボスタニル化反応
日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 平成 26 年 3 月 27 日
3. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Borylation Reactions of Alkynes with a Masked Diboron
XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, 平成 26 年 7 月 15 日
4. 吉田 拓人, 景行郁夫, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いた不飽和炭化水素類の三成分カルボホウ素化反応
第 114 回触媒討論会, 東広島, 平成 26 年 9 月 27 日
5. 吉田 拓人, 栗木均, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いたアラインのカルボスタニル化反応
第 116 回触媒討論会, 津, 平成 27 年 9 月 18 日
6. Hiroto Yoshida, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Borylation Reactions with a Masked Diboron
13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), Kyoto,
平成 27 年 11 月 13 日
7. Hiroto Yoshida, Yuki Takemoto, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Reaction of a Masked Diboron with Organic Halides
日本化学会第 96 春季年会, 京都, 平成 28 年 3 月 25 日
8. Hiroto Yoshida, Ikuo Kageyuki, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Three-component Carboboration of Alkenes with a Masked Diboron
日本化学会第 96 春季年会, 京都, 平成 28 年 3 月 25 日
9. 吉田 拓人, 木村美希, 高木謙(広島大院工)
スズフルオリドを用いる銅触媒ボリルスタニル化反応
日本化学会第 96 春季年会, 京都, 平成 28 年 3 月 25 日
10. 吉田 拓人, 栗木均, 久保輝彦, 高木謙(広島大院工)

- 銅触媒を用いたアラインのアールスタニル化反応
日本化学会第 96 春季年会, 京都, 平成 28 年 3 月 24 日
11. 吉田 拓人, 藤井翔理, 高木謙, 大山陽介(広島大院工)
アラインの三成分連結反応によるクマリン合成とその応用
日本化学会第 96 春季年会, 京都, 平成 28 年 3 月 26 日
 12. 吉田 拓人, 景行郁夫, 尾坂格, 是永敏伸(広島大院工, 岩手大理工)
白金触媒を用いたアントラニルアミド置換非対称ジボロンによるアルキンの位置選択的ジボリル化反応
日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 平成 29 年 3 月 18 日
 13. 吉田 拓人, 神尾慎太郎, 景行郁夫, 尾坂格(広島大院工)
パラジウム触媒を用いたアントラニルアミド置換非対称ジボロンによるハロゲン化アールのホウ素化反応
日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 平成 29 年 3 月 18 日
 14. 吉田 拓人, 対馬拓海, 景行郁夫, 尾坂格(広島大院工)
銅触媒を用いたアントラニルアミド置換非対称ジボロンによる末端アルキンの高位置選択的ヒドロホウ素化反応
日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 平成 29 年 3 月 18 日
 15. 吉田 拓人, 村重有哉, 尾坂格(広島大院工)
ジアミノナフタレン置換非対称ジボロンを用いた炭素求電子剤の銅触媒置換型ホウ素化反応
第 120 回触媒討論会, 松山, 平成 29 年 9 月 12 日
 16. 吉田 拓人, 神尾慎太郎, 尾坂格(広島大院工)
アントラニルアミド置換非対称ジボロンを用いたハロゲン化アールのパラジウム触媒置換型ホウ素化反応
第 120 回触媒討論会, 松山, 平成 29 年 9 月 12 日
 17. 吉田 拓人, 対馬拓海, 尾坂格(広島大院工)
アントラニルアミド置換非対称ジボロンを用いたアルキンの銅触媒位置選択的ヒドロホウ素化反応
第 120 回触媒討論会, 松山, 平成 29 年 9 月 12 日

③ ポスター発表 (国内会議 10 件、国際会議 2 件)

1. 村上和也, 大下浄治, 吉田拓人, 大山陽介, 水雲智信(広島大院工)
Si-Si 結合へのベンザイン挿入反応を用いた新規環状有機ケイ素化合物の合成
第 59 回有機金属化学討論会, 大阪, 平成 24 年 9 月 15 日
2. 吉田 拓人, 新家彩子, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いたジスタニル化反応
第 60 回有機金属化学討論会, 東京, 平成 25 年 9 月 14 日
3. 吉田 拓人, 景行郁夫, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いたアルケンの三成分連結カルボホウ素化
第 61 回有機金属化学討論会, 福岡, 平成 26 年 9 月 25 日
4. 吉田 拓人, 新家彩子, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いた末端アルキンの位置選択的ヒドロスタニル化による分岐型アルケニルスズ化合物の合成
第 61 回有機金属化学討論会, 福岡, 平成 26 年 9 月 25 日
5. 吉田 拓人, 竹本雄紀, 景行郁夫, 高木謙(広島大院工)
マスク型ジボロンを用いる銅触媒ボリル化反応
第 62 回有機金属化学討論会, 大阪, 平成 27 年 9 月 9 日
6. 吉田 拓人, 藤井翔理, 高木謙, 大山陽介(広島大院工)
アラインの三成分連結反応によるクマリン合成とその応用展開
第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 平成 27 年 10 月 13 日
7. 吉田 拓人, 栗木均, 高木謙(広島大院工)
銅触媒を用いたアラインのカルボスタニル化反応

- 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 東京, 平成 27 年 10 月 13 日
8. Hiroto Yoshida, Ikuo Kageyuki, Ken Takaki (Hiroshima University)
Copper-Catalyzed Three-component Carboboration of Alkenes with a Masked Diboron
13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), Kyoto,
平成 27 年 11 月 12 日
 9. Hiroto Yoshida (Hiroshima University)
Copper-catalyzed stannylation reactions of alkynes
20th International Symposium on Homogeneous Catalysis, Kyoto, 平成 28 年 7 月 14 日
 10. 木村美希, 吉田拓人(広島大院工)
スズフルオリドを用いるアルキンの銅触媒ボリルスタニル化反応
第 63 回有機金属化学討論会, 東京, 平成 28 年 9 月 15 日
 11. 吉田拓人, 村重有哉, 尾坂格(広島大院工)
銅触媒を用いたマスク型ジボロンによる置換型ホウ素化反応
第 111 回有機合成シンポジウム, 岡山, 平成 29 年 6 月 8 日
 12. 吉田拓人, 田中英也, 尾坂格(広島大院工)
銅触媒を用いたアラインのアリアルスタニル化反応
第 64 回有機金属化学討論会, 仙台, 平成 29 年 9 月 9 日

(4)知財出願

該当なし

① 国内出願 (0 件)

② 海外出願 (0 件)

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

該当なし

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

原著論文 13 (**Ligand-Free Copper-Catalyzed Cyano- and Alkynylstannylation of Arynes**, *ChemistrySelect* **2017**, 2 (11), 3212–3215. DOI: 10.1002/slct.201700297)が該当号の Cover Picture として紹介された (*ChemistrySelect* **2017**, 2 (11), 3211. DOI: 10.1002/slct.201700706).

(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
該当なし

年月日	名称	場所	参加人数	概要