

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「不活性シグマ結合の触媒的変換手法の開発」

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：鳶巢 守
(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	(8)
(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

従来の有機合成反応は、炭素-ハロゲン結合やパイ結合などの切断されやすい化学結合の変換に依存してきた。この依存から脱却し、不活性な結合の直截的な化学変換技術を開発することで、有機合成における方法論を多様化させ、有用物質の製造効率を根本的に向上させる触媒技術を開発することが本研究のねらいである。具体的には、アニソールに代表される不活性フェノール誘導体の炭素-酸素結合の直截変換を可能にする触媒系の開発に成功した。ニッケル触媒については特許出願し、この課題でトムソンロイター社のリサーチフロントアワードに選定された。リンや硫黄を含む π 電子系化合物の新しい触媒的合成手法として、安定なトリフェニルホスフィンやスルフィドの炭素-リン、炭素-硫黄結合の切断をともなった手法を開発した。さらに、ボリル金属種の分極特性を利用することで、新しい活性化機構に基づく炭素-酸素結合の触媒的変換反応を開発した。本研究において開発した触媒反応群は、フェノールなどの再生可能原料に利用を可能にし、従来多段階を必要としていた物質合成の短工程化による環境負荷低減につながる。さらに、安定官能基の変換による、既存の化合物ライブラリーのさらなる構造多様化といった目的にも活用可能であり、新物質創製にも資する成果である。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 炭素-リン結合切断を経るホスホール合成

従来、何の官能基も持たないトリフェニルホスフィンのような3級ホスフィンが新規リン化合物合成の原料になるという発想はなかった。この入手容易な3級ホスフィンを用いて、「炭素-リン結合から炭素-リン結合を作る」という手法は、リンの合成化学に新概念をもたらした。反応機構の点からも新しく、「酸化的付加で終わる触媒サイクル」を実験的に証明した (*Angew. Chem.*誌表紙でハイライト紹介)。これらの概念は、リンにとどまらず、硫黄、セレンなどの他のヘテロ原子への応用可能であることも実証した。

2. 不活性フェノール誘導体の炭素-酸素結合切断を可能にするロジウム触媒の開発

これまで不活性フェノール誘導体の炭素-酸素結合の活性化には、もっぱらニッケル触媒が用いられてきた。われわれは、強い σ ドナー性を持つカルベン型の配位子を2つ持つロジウム錯体が炭素-酸素活性化触媒として機能することを明らかにした。この触媒を用いることで、ニッケルでは達成されていないC-O結合とベンゼン誘導体のC-H結合とのクロスカップリングの開発に成功した (*Angew. Chem.*誌 Hot Paper に選定)。

<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. N-シクロヘキシルカルベン配位子 (ICy) を用いるアニソールと有機ホウ素試薬とのクロスカップリング

新たに見出したニッケル/ICy触媒系により、アニソールのメトキシ基の切断をともなった有機ホウ素試薬とのクロスカップリングが進行することを明らかにした。従来クロスカップリングでは、ハロゲンやトリフラートを含む化合物をカップリングパートナーとして利用する必要があったが、コストや環境調和性の面で問題であった。本触媒系により、安価で安全なアニソールを原料にクロスカップリングが可能となる。特許出願済 (番号: 2013-151665)。大学 HP で技術シーズを公開し、利用の促進を図っている。

2. ニッケル触媒によるアニソールの直接アルキニル化反応

ハロゲン化アールの触媒的アルキニル化は菌頭反応として知られ、 π 共役系化合物などの有用物質合成に欠かせない反応である。本研究では、ハロゲンフリーな基質であるアニソールを原料とするアルキニル化がニッケル/ICy触媒系で進行することを明らかにした。メトキシ基は、ブチルリチウムやパラジウム触媒系で損なわれないので、複雑 π 骨格構築後にアルキニル基の導入が可能になり、実用的 π 共役系拡張反応として利用価値が高い (実際に有機半導体材料の修飾に利用された: Nishihara, Y. *et al. Org. Chem. Front.* **2015**, 536.)。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 研究代表者グループ

研究代表者： 蔦巢守 (大阪大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・ 不活性シグマ結合の触媒的変換手法の開発

参画した研究者の数 (研究員 1名、研究補助員 0名、学生 11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

<共同研究>

森聖治教授 (茨城大学) : 理論計算による C-O 活性化機構の解明

西原康師教授 (岡山大学) : C-O 活性化反応を利用するアルキル化ピセンの合成

澤村正也教授 (北海道大学) : 高分子担持ホスフィンによる C-O 活性化反応

家裕隆准教授 (大阪大学) : C-O 活性化反応を利用する有機半導体材料の合成

神川憲教授 (大阪府立大学) : 炭素-ケイ素切断反応の不斉化

岩本武明教授 (東北大学) : シリレン白金錯体を用いる C-H ボリル化反応

有澤光弘准教授 (大阪大学) : Au 担持触媒による C-S 結合活性化

<産業界とのネットワーク>

社会的貢献推進会議に参加し、産業界からは以下の先生方から研究や大学の社会貢献に関して貴重な意見を頂いた。このネットワークを今後も生かしながら、大学の研究と社会貢献について今後とも考えていきたい。

藤田照典先生 (三井化学)

伊関克彦先生 (東レ)

磯部直彦先生 (住友化学)

浦田尚男先生 (三菱ケミカルホールディングス)

前田浩平先生 (三洋化成工業)

森澤義富先生 (旭硝子)

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 アニソールの有機ホウ素とのクロスカップリング (大阪大学 研究代表者グループ)

①研究のねらい

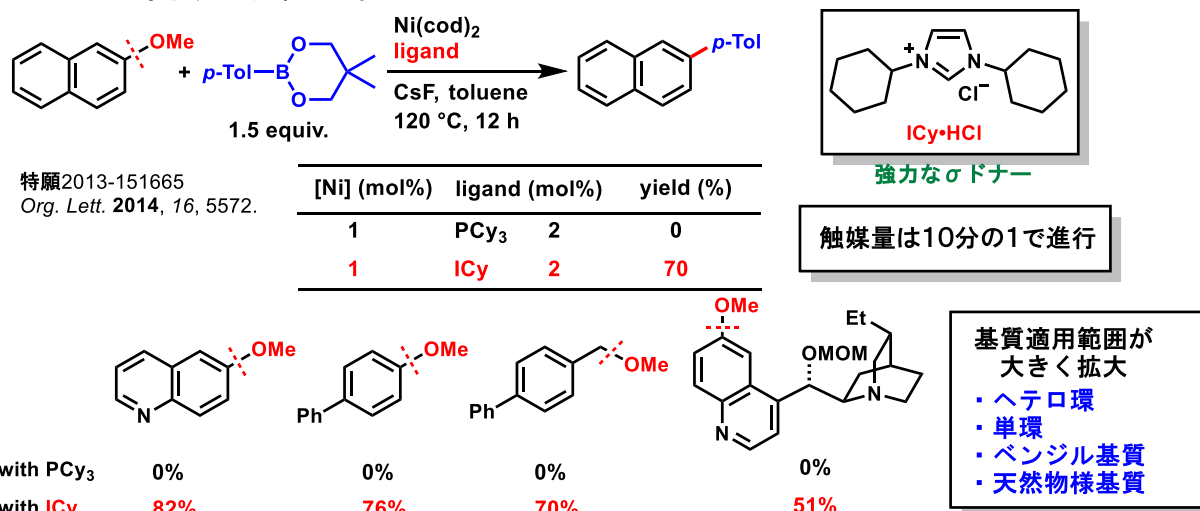
1979年にアニソールのメトキシ基の切断をともなったクロスカップリングがニッケル触媒により進行することが初めて報告された (Wenkert, E. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2246.). この反応では ArMgX がカップリングパートナーとして使われている。しかしながら、その後長い間、この反応は全く注目されず、パラジウム触媒のクロスカップリングのように幅広い求核種との反応へと展開されるには至っていなかった。われわれのグループは、2008年にアニソール誘導体と有機ホウ素試薬のクロスカップリングが進行することを報告した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4866.). この報告は、アニソールのクロスカップリングが ArMgX 以外のカップリングパートナーに適用された初めての例である。しかし、この反応では、ナフタレンなどの多環型基質では良好に反応が進行するものの、単環のアニソール誘導体やヘテロ芳香環の基質では全く反応が進行しない、という問題点があった。そこで、アニソールの有機ホウ素試薬とのクロスカップリングの有用性を示すために、より広範な基質適用範囲を持つ触媒開発を目指した。

②研究実施方法

ニッケル触媒の電子密度を向上させることで、C-O結合の酸化的付加に対する活性が向上するという仮説に基づき、強いシグマドナー性配位子であるN-ヘテロ環カルベン配位子を中心に触媒開発を進めた。

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と得られた成果

種々検討の結果、窒素上にシクロヘキシル基を持つNHC配位子 (ICy) が本反応に対して高い触媒活性を持つことが分かった。例えば、 PCy_3 配位子を用いる先行研究では 10 mol% の触媒量が必要であり、1 mol% に触媒量を減らすと全く反応は進行しない。これに対して、ICy 配位子を用いた場合、70% の収率で目的物が得られた。さらに、 PCy_3 では全く反応が進行しないヘテロ環、単環、ベンジルエーテル基質でも問題なくクロスカップリングが進行し、より複雑な天然物様の基質への応用も可能となった<課題解決に大きく寄与する成果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

上述の結果をもって、フィージビリティスタディを完了し、本課題へと採択された。本項目のさらなる展開は本課題採択時に項目3として再設定した。

研究項目 2 炭素-ヘテロ結合の活性化反応 (大阪大学 研究代表者グループ)

①研究のねらい

ケイ素、リン、硫黄といった後周期のヘテロ原子を含むホスホールやチオフェンなどの不飽和ヘテロ環は、ヘテロ原子を含まないベンゼンとは全く異なる特有の光電子的性質を示し、多様な応用が期待される化合物群である。しかし、これらの環構造の構築には依然として有機金属試薬とヘテロ原子求電子剤

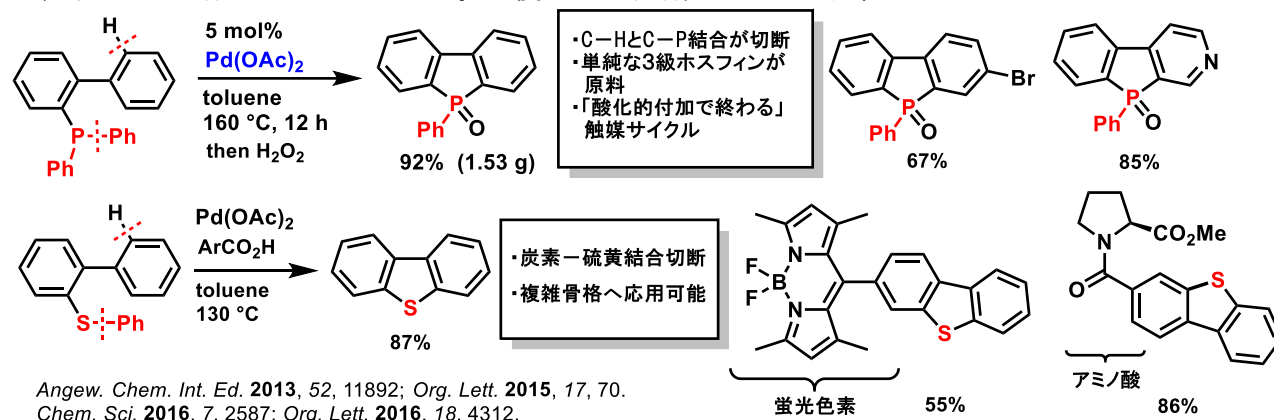
(Si-Cl, P-Cl etc) との反応に依存しており、官能基許容性や用いる試薬の腐食性や悪臭といった問題があった。本研究では、触媒的な手法の開発を目指すだけでなく、用いるヘテロ原子源としても、反応性の高いヘテロ原子-ハロゲン結合を持つ試薬ではなく、安定な炭素-ヘテロ原子結合の切断を経て進行する手法の開発を目指した。

②研究実施方法

われわれは ACT-C に参画する以前の研究で、シロールの新しい触媒的合成法を既に見出している (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7506.)。この反応では、安定な TMS 基の炭素-ケイ素の切断をともなって環化反応が進行する。この触媒反応において、不活性な炭素-ケイ素結合が切断された鍵は、反応中間体において、金属中心と炭素-ケイ素結合が近づけられることにあり、その近接効果により、困難な切断過程が進行したと考えた。そこで、この概念をケイ素以外のヘテロ環構築へ応用し、手法の一般性を明らかにすることを目指した。

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と得られた成果

何の官能基も持たない単純な 3 級ホスフィン为原料に、炭素-リン、炭素-水素結合の切断を経て、ホスホールを合成する触媒反応を開発した。この反応は、酸化的付加で終わるという特徴的な触媒サイクルを経て進行し、反応機構上もユニークである。同様の反応は炭素-硫黄結合の切断にも適用可能であり、本手法の一般性を明らかにした。〈優れた基礎研究としての成果 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

ビスホスフィンを用いた場合にも、2つのC-P結合の切断を経て、同様にホスホールが触媒的に生成することを見つけた。上述の反応では、ホスホニウム塩を経由したC-P切断機構を考えているが、この2つのC-P切断はそれとは同じ機構で進行するとは考えにくく、新しい切断メカニズムが関与している可能性が高い。同時期にドイツの研究グループが同じ反応を報告した (Morandi, B. *et al. Science* **2017**, *356*, 1059.)。われわれも速やかに本成果を論文投稿した (*Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1296.)。この二回の炭素-リン結合を経る反応は、ユニークな多座リン配位子の合成への展開や、2つの炭素-硫黄結合の切断へと現在さらに展開中である。

研究項目 3 C-O 結合活性化反応の開発 (大阪大学 研究代表者グループ)

①研究のねらい

研究項目 1 で見出したニッケル/ICy 配位子からなる触媒系の開発によりアニソールのメトキシ基の切断を経るクロスカップリングが可能となった。しかし、依然として導入できる炭素求核剤は、アリール基に限定されており、アルキル化やアルキニル化のための一般性の高い手法はなかったため、その達成を目指した。また、C-Oの活性化機構が、酸化的付加により進行すると仮定すると、生成する Ar-Ni-OMe 中間体は、クロスカップリング以外の反応へも利用可能であると考えた。さらに、不活性 C-O 結合の活性化にはもっぱらニッケル触媒が用いられ、鉄とコバルトの例が一例ずつあるものの、広く展開されるには至っていなかった。用いる金属種を多様化することで、反応形式の多様化へとつなが

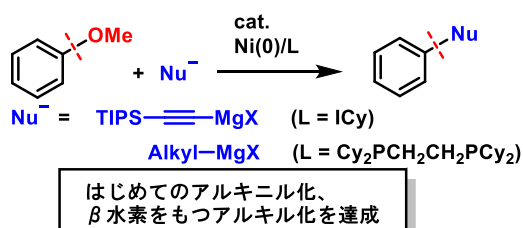
ると考え、ニッケル以外の金属を用いるC-O活性化反応を検討した。

②研究実施方法

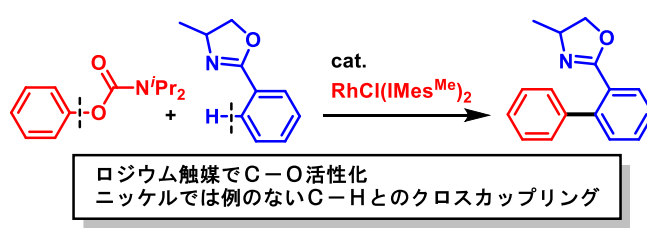
ニッケル触媒によるアニソールのアルキル化、アルキニル化の達成を目指し、求核種を検討するとともに、配位子に関しても ICy とその周辺の配位子を検討する。さらに、ニッケル以外の金属触媒へと展開するために、NHC 配位子に代表されるシグマドナーを用いて、不活性フェノール誘導体の変換反応を探索した。

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と得られた成果

研究項目1で開発した ICy 配位子を用いることで、アニソールにアルキニル基を導入する初めての手法を開発した。＜課題解決に大きく寄与する成果2＞さらに、β水素を持つアルキル基を導入する初の手法を二座配位子 Cy₂PCH₂CH₂PCy₂を用いることで達成した。求核剤非存在下で反応を行うことで、メトキシ基が水素に置き換わる反応を見出した。これは、酸化的付加により生成するニッケル-メトキシド中間体からのβ水素脱離により進行する反応で、鍵中間体をクロスカップリング以外の反応へと展開することができた。ニッケル以外の金属として、ロジウム触媒を用いる不活性C-O活性化を達成した。中でも、ニッケルでは報告例のなかったベンゼン誘導体C-H結合とのクロスカップリングを、ロジウムビス NHC 触媒を開発することにより達成した。＜優れた基礎研究としての成果2＞ロジウム触媒の開発は、ニッケルでは進行しないイソプロパノールを還元剤とするカルバメートの還元的切断 (Synlett 2017, 28, 2569, invited)、プロパルギルアルコールを用いるアルキニル化 (投稿中) へとさらに展開できた。



J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 6711; *Org. Lett.* **2015**, 17, 4352;
Org. Lett. **2015**, 17, 680.



Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 1877.

研究項目4 シリル及びボリルロジウム錯体を用いる結合活性化（大阪大学 研究代表者グループ）

①研究のねらい

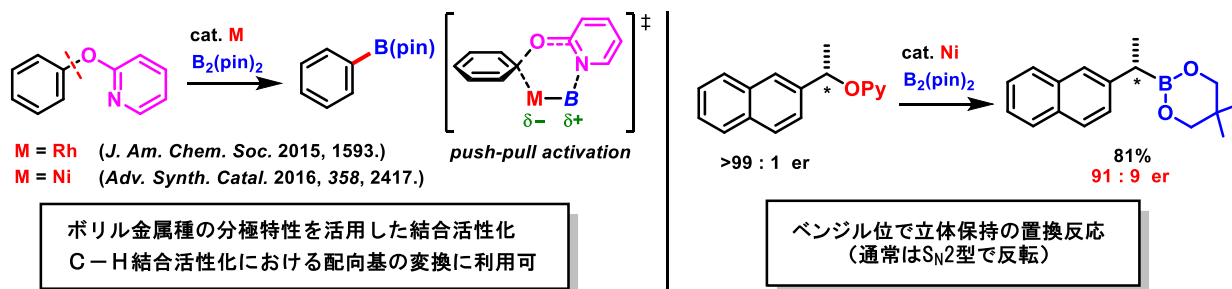
われわれはこれまでに、シリルまたはボリル金属錯体が、ケイ素やホウ素配位子に基づく Lewis 酸性と金属中心の Lewis 塩基性を併せ持つ特徴的な活性種としてはたき、ニトリルの炭素-炭素結合を活性化し、触媒的に変換することができることを明らかにしてきた（例えば、*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 115.）。この触媒系を多様な不活性結合活性化への応用を検討する。

②研究実施方法

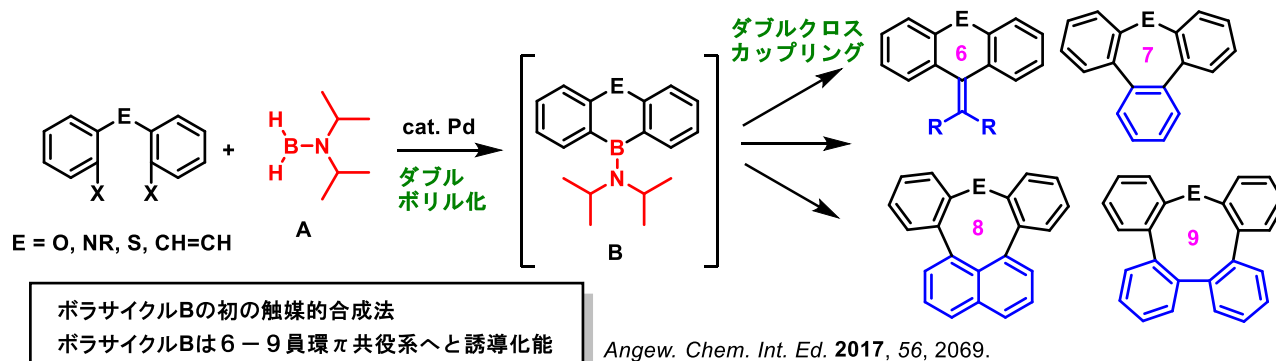
活性化する結合を炭素-酸素結合に設定し、Lewis 酸性のホウ素配位子が相互作用できる Lewis 塩基点を持つ基質設計としてピリジルエーテルを選択した。ピリジルエーテルはC-H結合変換反応の配向基として広く利用されているものの、触媒的な直接変換法がなく、合成化学的な利用を妨げていた。

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と得られた成果

ニトリルの活性化で実績のあったロジウム触媒を用い、ピリジルエーテルの切断を経るボリル化反応を開発した。ピリジルエーテルを配向基にしたオルト官能基化、続くピリジルエーテルの変換による多置換ベンゼンの触媒的合成に応用可能である。さらに、同様の反応はニッケル触媒でも進行する。特筆すべきニッケルの特徴は二級ベンジル基質にも適用可能であり、ベンジル位の立体化学が保持されながらホウ素化が進行する点である。



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
 ホウ素上の置換基効果などを検討中、ジイソプロピルアミノボラン (A) を用いる触媒反応を見出した。
 この試薬は2つのB-H結合を持っているものの、立体的要因からか2つのB-H結合を両方も新しい結
 合形成に利用した例はなかった。我々は、ジハライド化合物と反応させることによりダブルボリル化が
 進行し、環状ホウ素化合物Bを触媒的に合成できることを見出した。化合物Bは、続くダブルクロス
 カップリングにより6-9員環を持つ π 共役系へと容易に誘導できることも明らかにした。さらに、この
 アミノボラン試薬はアニソール誘導体のメトキシ基の還元的切断反応において、従来報告されている度
 の系よりも高い触媒活性を示すことを明らかにした (論文作成中)。



§ 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 20件】

1. Katsuaki Baba, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Palladium-Catalyzed Direct Synthesis of Phosphole Derivatives from Triarylphosphines via Cleavage of Carbon-Hydrogen and Carbon-Phosphorus Bonds”
Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 11892–11895. (DOI: 10.1002/anie.201307115)
2. Mamoru Tobisu,* Ayaka Yasutome, Hirotaka Kinuta, Keisuke Nakamura, Naoto Chatani*
“1,3-Dicyclohexylimidazol-2-ylidene as a Superior Ligand for the Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Aryl and Benzyl Methyl Ethers with Organoboron Reagents”
Org. Lett. **2014**, 16, 5572–5575. (DOI: 10.1021/ol502583h)
3. Katsuaki Baba, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Palladium-Catalyzed Synthesis of Six-Membered Benzofused Phosphacycles via Carbon-Phosphorus Bond Cleavage”
Org. Lett. **2015**, 17, 70–73. (DOI: 10.1021/ol503252t)
4. Hirotaka Kinuta, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl 2-Pyridyl Ethers through Cleavage of the Carbon-Oxygen Bond: Borylative Removal of the Directing Group”
J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 1593–1600. (DOI: 10.1021/ja511622e)
5. Mamoru Tobisu,* Tsuyoshi Takahira, Akimichi Ohtsuki, Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Alkynylation of Anisoles via C-O Bond Cleavage”
Org. Lett. **2015**, 17, 680–683. (DOI: 10.1021/ol503707m)
6. Keisuke Nakamura, Kousuke Ysasui, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Rhodium-catalyzed Cross-coupling of Aryl Carbamates with Arylboron Reagents”
Tetrahedron **2015**, 71, 4484. (DOI: 10.1016/j.tet.2015.02.088)
7. Mamoru Tobisu,* Tsuyoshi Takahira, and Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Anisoles with Alkyl Grignard Reagents via C-O Bond Cleavage”
Org. Lett. **2015**, 17, 4352. (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02200).
8. Keisuke Nakamura, Mamoru Tobisu,* and Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Formal Homocoupling of Methoxyarenes for the Synthesis of Symmetrical Biaryls via C-O Bond Cleavage”
Org. Lett. **2015**, 17, 6142. (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03151).
9. Mamoru Tobisu,* Yoshihiro Masuya, Katsuaki Baba, and Naoto Chatani*
“Palladium(II)-Catalyzed Synthesis of Dibenzothiophene Derivatives via the Cleavage of Carbon-Sulfur and Carbon-Hydrogen Bonds”
Chem. Sci. **2015**, 7, 2857. (DOI: 10.1039/c5sc04890g).
10. Mamoru Tobisu,* Takuya Igarashi, and Naoto Chatani*
“Iridium/N-heterocyclic carbene-catalyzed C–H borylation of arenes by diisopropylaminoborane”
Beilstein J. Org. Chem. **2016**, 12, 654 (DOI: 10.1039/c5sc04890g).
11. Mamoru Tobisu,* Tsuyoshi Takahira, Toshifumi Morioka, Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Alkylative Cross-Coupling of Anisoles with Grignard Reagents via C–O Bond Activation”
J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 6711. (DOI: 10.1021/jacs.6b03253).
12. Mamoru Tobisu,* Jiangning Zhao, Hirotaka Kinuta, Takayuki Furukawa, Takuya Igarashi, Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Borylation of Aryl and Benzyl 2-Pyridyl Ethers: A Method for Converting a Robust ortho-Directing Group”
Adv. Synth. Catal. **2016**, 358, 2417. (DOI: 10.1002/adsc.201600336)
13. Yoshihiro Masuya, Mamoru Tobisu,* and Naoto Chatani*
“Palladium-Catalyzed Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzothiophenes via the Annulation of Aryl Sulfides with Alkynes”
Org. Lett. **2016**, 18, 4312. (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02055).
14. Akimichi Ohtsuki, Shun Sakurai, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Nickel-catalyzed Ring-opening Cross-coupling of Cyclic Alkenyl Ethers with Arylboronic Esters via Carbon-Oxygen Bond Cleavage”
Chem. Lett. **2016**, 45, 1277 (DOI: 10.1246/cl.160712).

15. Akimichi Ohtsuki, Kousuke Yanagisawa, Takayuki Furukawa, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Nickel/N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Suzuki–Miyaura Type Cross-Coupling of Aryl Carbamates”
J. Org. Chem. **2016**, *81*, 9409. (DOI: 10.1021/acs.joc.6b01627).
16. Mamoru Tobisu,* Kosuke Yasui, Yoshinori Aihara, Naoto Chatani*
“C–O Activation by a Rhodium Bis(N-Heterocyclic Carbene) Catalyst: Aryl Carbamates as Arylating Reagents in Directed C–H Arylation”
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 1877. (DOI: 10.1002/anie.201610409)
17. Takuya Igarashi, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Catalytic Double Carbon–Boron Bond Formation for the Synthesis of Cyclic Diarylborinic Acids as Versatile Building Blocks for p-Extended Heteroarenes”
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 2069. (DOI: 10.1002/anie.201612535).
18. Katsuaki Baba, Yoshihiro Masuya, Naoto Chatani,* and Mamoru Tobisu*
“Palladium-Catalyzed Cyclization of Bisphosphines to Phosphacycles via the Cleavage of Two Carbon-Phosphorus Bonds”
Chem. Lett. **2017**, *46*, 1296–1299. (DOI: 10.1246/cl.170581)
19. Martin C. Schwarzer, Ryosuke Konno, Takayuki Hojo, Akimichi Ohtsuki, Keisuke Nakamura, Ayaka Yasutome, Hiroaki Takahashi, Toshiaki Shimasaki, Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani,* and Seiji Mori*
“Combined Theoretical and Experimental Studies of Nickel-Catalyzed Cross-Coupling of Methoxyarenes with Arylboronic Esters via C–O Bond Cleavage”
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 10347–10358. (DOI: 10.1021/jacs.7b04279)
20. Kosuke Yasui, Masaya Higashino, Naoto Chatani,* Mamoru Tobisu*
“Rhodium-Catalyzed Reductive Cleavage of Aryl Carbamates Using Isopropanol as a Reductant”
Synlett **2017**, *28*, 2569–2572. (DOI: 10.1055/s-0036-1589093)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Remote Control by Steric Effects”
Science **2014**, *343*, 850. (DOI:10.1126/science.1250335).
2. Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Cross-Couplings Using Aryl Ethers via C–O Bond Activation Enabled by Nickel Catalysts”
Acc. Chem. Res., **2015**, *48*, 1717 (10.1021/acs.accounts.5b00051).
3. 鷲巢守, “Cross-coupling Reactions via the Cleavage of Strong σ -Bonds” *The Chemical Times*, *240*, 8-14, 2016.
4. Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Unreactive Phenolic Electrophiles via C–O Bond Activation”
Top. Curr. Chem. **2016**, *374*, 41.
5. Mamoru Tobisu,* Naoto Chatani*
“Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Unreactive Phenolic Electrophiles via C–O Bond Activation”
In Ni- and Fe-Based Cross-Coupling Reactions; Correa, A. Ed.; Springer: Cham, 2017; pp 129-156.

(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 5件、国際会議 22件)
1. 鷲巢守 (阪大)、不活性シグマ結合の触媒的変換反応、第25回万有札幌シンポジウム、札幌、2013年7月6日
 2. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), “Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds”, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Germany, October 14th, 2013.
 3. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), “Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds”, Max-Planck-Institute für Kohlenforschung, Mülheim, Germany, October 16th, 2013.
 4. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), “Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds”, ETH Zürich, Zürich, Switzerland, October 18th, 2013.

5. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Merck Research Laboratories in Rahway, Rahway, USA, October 22nd, 2013.
6. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", MIT, Cambridge, USA, October 24th, 2013
7. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Harvard University, Cambridge, USA, October 25th, 2013.
8. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Caltech, Pasadena, USA, October 28th, 2013.
9. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", UC Berkeley, Berkeley, USA, October 29th, 2013.
10. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), "Catalytic Transformations of Strong σ -Bonds", Stanford University, Palo Alto, USA, October 30th, 2013.
11. 鷹巢守 (阪大)、Palladium-Catalyzed Synthesis of Phospholes via the Cleavage of a Carbon-Phosphorus Bond、Osaka-Aachen Joint Symposium、大阪、2013年3月10日
12. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、大津会議、大津プリンスホテル、2014年10月21日
13. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds: Recent Findings、MBLA10周年講演会、日本大学、2015年3月29日
14. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、National University of Singapore、2014年9月8日
15. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、Nanyang Technological University、2014年9月9日
16. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、Peking University、2014年10月13日
17. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science、2014年10月14日
18. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、Shanghai Institute of Materia Medica、2014年10月16日
19. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、セミナー、Shanghai Institute of Organic Chemistry、2014年10月17日
20. 鷹巢守 (阪大)、Rhodium-Catalyzed Borylation of Nitriles via C-C Bond Cleavage、Conference on C-C Bond Cleavage、京大桂キャンパス、2014年11月25日
21. 鷹巢守 (阪大)、Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、The symposium of SAKURA Science Plan、阪大吹田キャンパス、2014年12月11日
22. 鷹巢守 (阪大)、Cross-Couplings via Activation of Inert Carbon-Oxygen Bonds、5th CCS-CSJ Joint Forum on "Molecular Activation"、日本大学、2015年3月27日
23. 鷹巢守 (阪大)、不活性シグマ結合の触媒的変換、触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー、京大桂キャンパス、2015年5月22日
24. 鷹巢守、「不活性結合の触媒的変換」名古屋大学 Organic Seminar: 反応性と選択性をいかに制御するか、名古屋大学、1月14日(2016)。
25. 鷹巢守、「不活性結合の変換を可能にする触媒反応」有機合成2月セミナー、大阪科学技術センター、2月2日(2016)。
26. Mamoru Tobisu、Cross-Coupling Reactions of Anisoles through C-O Activation、International Symposium on C-O Activation、姫路、2016年10月26日
27. Mamoru Tobisu、Cross-Coupling of Inert Phenol Derivatives via C-O Activation、International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals、台北、2016年11月12日

② 口頭発表 (国内会議 1件、国際会議 1件)

1. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), Nickel-catalyzed transformations of aryl methyl ethers、245th ACS National Meeting、New Orleans、April 7th、2013.
2. 鷹巢守 (阪大)、パラジウム触媒を用いた炭素-リン結合の切断を経るホスホール合成反応、60回有機金属化学討論会、学習院大学、2013年9月14日

③ ポスター発表 (国内会議 0件、国際会議 2件)

1. Mamoru Tobisu (Osaka Univ.), Catalytic Transformations of Strong sigma-Bonds、蓼科会議、蓼科、2014年11月8日
2. 鳶巣守(阪大)、Cross-Couplings via the Activation of Inert C-O Bonds、the 50th Bürgenstock Conference, Brunen, Switzerland, April 29th, 2015

(4)知財出願

① 国内出願 (1件)

1. 芳香族・ヘテロ芳香族及びベンジルエーテルと有機ホウ素化合物のクロスカップリング用触媒、鳶巣守・茶谷直人、国立大学法人大阪大学、2013.7.22、2013-151665

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

1. Mamoru Tobisu, Asian Core Program Lectureship Award to Singapore、2013年11月28日
2. Asian Core Program Lectureship Award to China、Mamoru Tobisu、2013年11月28日
3. トムソンロイター・リサーチフロントアワード、鳶巣 守・茶谷直人、2016年10月21日
4. Mukaiyama Award、鳶巣 守、2017年10月3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。)

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・本研究で得られた炭素-酸素結合活性化技術について、民間企業1社(守秘義務有り)と共同研究中。
- ・本研究成果により出願した特許情報をインターネットで公開し、一般に情報提供している(http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=6755&a2=0000009&a3=1000043&o=affiliation&sm=affiliation&sl=ja&sp=1#item_seeds_2)。...

② 社会還元的な展開活動

- ・本研究成果の一部を含む講演動画をインターネット (URL; http://www.banyu-zaidan.or.jp/mbla_pub/mbla_2012.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

年月日	名称	場所	参加人数	概要
28年3月 5, 6日	ACT-C 不斉炭素 - 炭素結合形成反応・若手ワークショップ	ホテルグラ ンドヒル市 ヶ谷	34人	ACT-C に参画している若手研究者を中心に、他領域で活躍の研究者との情報共有・意見交換。広い視野で今後の不斉合成反応の方向性を議論。
29年3月 5日	ACT-C 社会的貢献推進会議	JST 東京本 部別館	16人	ACT-C に参画する若手研究者と企業で実用化を達成した経験を有し、経営的センスを持った有識者が、「世の中に役立つ研究とは」等のテーマで本音で議論。