

永島 英夫

九州大学先導物質化学研究所 教授

有機合成用鉄触媒の高機能化

§1. 研究実施体制

(1)「永島」グループ

- ① 研究代表者: 永島 英夫 (九州大学先導物質化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 配位子場制御による鉄触媒設計指針の確立と展開

(2)「魚住」グループ

- ① 主たる共同研究者: 魚住 泰広 (自然科学研究機構分子科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 超分子アーキテクチャーによる触媒駆動原理の創出
 - ・ 分子固定化触媒界面や内部構造の解析、反応挙動分析
 - ・ エクステリア／インテリア／反応物質などの協奏的触媒駆動とフロー法による実践的プロセスの実現
 - ・ 鉄触媒と固定化触媒反応場の相乗効果による実践的合成プロセスの開発
 - ・ 銅触媒の設計と反応特性の解明

(3)「高谷」グループ

- ① 主たる共同研究者: 高谷 光 (京都大学化学研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・ 分子性金属種の解析手法の開発、ニッケル触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発、および超分子反応場の構築・反応制御
 - ・ 放射光分光を用いる鉄活性種の同定と溶液構造解析
 - ・ 有機合成用ニッケル触媒の開発
 - ・ 鉄およびニッケル超分子触媒の開発

(4)「吉戒」グループ

①主たる共同研究者:吉戒 直彦 (Nanyang Technological University、Assistant Professor)

②研究項目

- ・コバルト触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(5)「國信」グループ

①主たる共同研究者:國信 洋一郎 (東京大学大学院薬学系研究科、特任研究員(准教授相当))

②研究項目

- ・マンガ触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(6)「澤村」グループ

①主たる共同研究者:澤村 正也 (北海道大学大学院理学研究院、教授)

②研究項目

- ・設計固体表面をプラットフォームとする触媒反応場の構築

(7)「笹井」グループ

①主たる共同研究者:笹井 宏明 (大阪大学産業科学研究所、教授)

②研究項目

- ・新規触媒の創製
- ・キラル配位子の設計
- ・新規反応探索
- ・新規キラル配位子の合成
- ・触媒の新規回収・再利用法の開発

(8)「垣内」グループ

①主たる共同研究者:垣内 史敏 (慶應義塾大学理工学部、教授)

②研究項目

- ・不活性炭素結合を利用した高次縮合多環式芳香族化合物の短工程合成

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

【鉄触媒開発グループ】

鉄触媒開発グループは、鉄触媒と触媒反応の設計、鉄活性種の分析、第一周期遷移金属への展開の3つの戦略で研究を実施している。永島グループにおいて、3つのカテゴリー(①一電子酸化還元系、②混在系、③二電子酸化還元系)に分けて配位子場制御による鉄触媒の設計と、その触媒機能の検証を目標とした研究を実施している。H23年度に引き続き、カテゴリー①の代表例として、原子移動型ラジカル反応において低濃度で機能し、分離回収再利用可能な複核、単核の2種類の鉄触媒の高機能化を達成した。カテゴリー③では、反磁性($S=0$)の14電子反応活性種の設計により、還元反応に有効な鉄触媒の開発を実施し、2つの一酸化炭素配位子と、置換活性な2つのアゴスティック Si-H 配位子を持つジシラフェラサイクル錯体を開発した。ヒドロシロキサンアルケンのアルケンへのヒドロシリル化は、広範に社会で用いられている有機ケイ素化合物の合成法であり、また、シロキサン樹脂の硬化反応として工業的に重要であるが、従来触媒は白金であり、その代替が求められている触媒の元素戦略における重要課題である。新規に開発したジシラフェラサイクル錯体は、ヒドロシロキサンのアルケンへのヒドロシリル化に有効な世界で二例目の触媒である。当該錯体は、鉄触媒で達成例が少ないアルケンの水素化にも活性を示す。さらに、アミドのヒドロシラン還元において、これまで報告された鉄触媒の中で最高の活性をもつ触媒として機能するだけでなく、アルデヒド、ケトン、エステルヒドロシラン還元にも良好な活性を示す。類似構造をもつジシラルテナサイクル錯体は、鉄とルテニウムの触媒特性を理解するのに最適であるが、アミドのヒドロシラン還元において従来報告されている触媒中最高活性を示すことを明らかにした。これら、鉄、ルテニウム触媒、および、触媒反応は特許出願済みである。新規反応開発として、ルテニウム触媒を用いる新しい C-N 結合活性化反応を見出した。⁶⁾

クロスカップリングはカテゴリー②で進行する反応の代表例であるが、高谷グループでは、クロスカップリング用鉄触媒の開発に加え、ヘテロ元素官能基導入反応の開発を行い、ジフェニルプロパン型の新しい配位子を有する鉄触媒やマグネシウムアミドを用いる芳香族の触媒的アミノ化反応を見出した。¹²⁾また、永島、高谷のチーム内共同研究で、アリール鉄錯体の α,β -不飽和ケトンへの共役付加反応の素反応過程の解析をおこない、また、その触媒化を達成した。³⁾放射光を用いる XAFS 法を用いる反応溶液中の触媒活性種の同定と構造解析について、新型の流体セルの設計・開発を行い、Fe-SciOPP 触媒を用いる熊田-玉尾-Corriu 型および鈴木-宮浦型クロスカップリング反応の溶液中鉄活性種の同定と構造決定に成功した。また、系中で発生させたこれらの鉄活性種と臭化シクロヘプチルとのクロスカップリング反応の XAFS 追跡を行い、反応機構の決定に成功した。さらに有機溶媒中に溶解した鉄錯体の軟 X 線 XAFS に成功した初めての例である、Fe-SciOPP 触媒前駆体および上述のクロスカップリング反応における溶液中活性種の Fe L-edge、P K-edge および Br K-edge スペクトルの取得に成功した。常磁性鉄触媒の溶液構造は、均一系鉄触媒反応の機構を解明する鍵であるが、従来法では達成できない。本手法は、本プロジ

エクトの成功の鍵となる成果である。

鉄と同様に常磁性になりやすいニッケル、コバルト、マンガンは、鉄触媒研究と連携して高機能性触媒化を図る研究対象である。高谷グループは、位置選択的複素芳香環 C-H 結合への 1-アルケンの挿入による直鎖選択的アルキル化反応において、N-ヘテロ環状カルベンを配位子とするニッケル触媒が有効であること、ベンゾオキサゾールをはじめとするいくつかの複素芳香環の同反応において、有機アルミニウムなどのルイス酸触媒の劇的な反応加速効果を見出した。吉戒グループでは、コバルトに特徴的な選択性を示す分子内配位による C-H 結合活性化を鍵とする芳香族およびオレフィンのアルキン、スチレン等への付加反応の開発に成功するとともに、新しい C-H 結合活性化反応として、1, 4-コバルト移動を経るアリール亜鉛反応剤のアルキンへの付加反応を見出した。これらの知見は、國信グループでのマンガン触媒研究とあわせて、第一周期遷移金属の触媒機能の系統的な理解への展開を図る基盤を構築している。

【プロセス開発グループ】

プロセス開発グループは、繰り返し再利用、金属の漏れ出しのない、斬新な触媒系、触媒プロセスを固定化触媒で開発する研究を、まず、取り扱いやすい貴金属で達成し、鉄等の第一周期遷移金属へ展開する戦略で研究を実施している。魚住グループは H23 年度報告したイミダゾール配位子を有する不溶性超分子パラジウム触媒 MPPI-Pd が、アリルエステル類と有機ボレート試薬とのアリル位アリル化反応においてが最少 0.80 mol ppm Pd (0.000080 mol %) の触媒量でも、効率的に機能し、対応する生成物が定量的に与えることを見出した。^{①-⑧}さらに、この手法を不溶性高分子銅触媒調製に適用し、触媒回転数は最高 200,000 以上であり、触媒活性の低下、金属の浸出なく触媒が再利用できる固定化触媒開発に成功した。⁷⁾この銅触媒は、ハロゲン化アルキル、NaN₃を反応剤とした三成分環化反応についても高い活性を示す。

斬新な固定化触媒系の開発研究では、澤村グループが、かご型第三級ホスフィン分子をシリカ表面に直接結合させた固相担持配位子を利用し、ロジウム触媒ではアミド、ウレアおよびアミノピリジン類の窒素隣接位の脂肪族 C-H 結合、イリジウム触媒では、2-アルキルピリジン類の脂肪族 C-H 結合の直接ホウ素化反応を実現した。³²⁾笹井グループでは、不斉合成への展開を指向した、金属触媒と有機分子触媒双方の特性を併せ持つ「ハイブリッド型金属架橋ネットワーク固定化不斉触媒」の開発に向けて、単量体の設計と合成、新たな不活性結合の活性化反応として、イソオキサゾール環 5 位にある炭素-水素結合を直接アリル化できる触媒系の探索に成功している。高谷グループは非天然型のアミノ酸であるノルバリン側鎖と Pd、Pt¹⁶⁾および Ru 錯体触媒からなるメタル化アミノ酸の合成、自己組織化により、再利用可能な超分子触媒を開発し、アルキン酸の付加環化反応やアルコール類、電子豊富な芳香族化合物の過酸化水素酸化に有効であることを見出した。¹⁷⁾永島グループでは、ハイパーブランチポリスチレンを担体とするナノ白金粒子担持触媒の開発と液相固定に成功した。⁴⁾

元素戦略で達成される機能性分子の開発研究では、垣内グループがルテニウム触媒を用いるアントラキノンとアリールボロン酸エステルとのクロスカップリング反応を利用して、テトラベンゾ [a,d,j,m]コロンを短工程で合成する手法の開発に成功した。各工程の条件の最適化をさらに行

う必要はあるが、目的としていたグラフェンの部分構造をもつ化合物を炭素－水素結合を利用して短工程で合成する方法論を開発することに成功している。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Yusuke Sunada, Tsuyoshi Imaoka and Hideo Nagashima, “Disilametallacycles as a Platform for Stabilizing M(II) and M(IV) (M = Fe, Ru) Centers: Synthesis and Characterization of Half-Sandwich Complexes and Their Application to Catalytic Double Silylation of Alkenes and Alkynes”, *Organometallics*, vol 32, pp2112-2120, 2013 (DOI: DOI:10.1021/om3012322)
2. Yuki Toma, Takayoshi Kuribara, Takuya Ikuza, Hideo Nagashima and Soichiro Kyushin, “Synthesis, structure, and electronic properties of benzo-hexasilabicyclo [2.2.2]octene”, *Chem. Lett.*, vol 42, pp250-252, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.250)
3. Daisuke Noda, Yusuke Sunada, Takuji Hatakeyama, Masaharu Nakamura and Hideo Nagashima, “Iron promoted conjugate addition: implication of the six-centered mechanism based on the isolation of the iron-enolate intermediate”, *Chem. Commun.*, vol 48, pp12231-12233, 2012 (DOI: 10.1039/C2CC37144H)
4. Keisuke Kojima , Katsumi Chikama , Makoto Ishikawa , Akihiro Tanaka , Takashi Nishikata , Hironori Tsutsumi , Kazunobu Igawa and Hideo Nagashima, “Hydrophobicity/hydrophilicity tunable hyperbranched polystyrenes as novel supports for transition-metal nanoparticles”, *Chem. Commun.*, vol 48, pp10666-10668, 2012 (DOI: 10.1039/C2CC35390C)
5. Youngjin Lee, Yukihiro Motoyama, Keita Tsuji, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida and Hideo Nagashima, “(Z)-Selective Partial Hydrogenation of Internal Alkynes by Using Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber”, *ChemCatChem*, vol 4, pp778-781, 2012 (DOI: 10.1002/cctc.201200058)
6. Takashi Nishikata, and Hideo Nagashima, “N-Alkylation of Tosylamides Using Esters as Primary- and Tertiary-Alkyl Sources Mediated by Hydrosilanes Activated by a Ruthenium Catalyst”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol 51, pp5363-5366, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201201426 and 10.1002/ange.201201426)
7. Yoichi M.A.Yamada, Shaheen M. Sarkar, and Yasuhiro Uozumi, “Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Copper Catalyst to Parts per Million Levels: Click Chemistry ”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.134, pp.9285-9290, 2012 (DOI:10.1021/ja3036543)
8. Yoichi M.A.Yamada, Shaheen M. Sarkar, and Yasuhiro Uozumi, “Self-Assembled

- Poly(imidazole-palladium): Highly Active, Reusable Catalyst at Parts per Million to Parts per Billion Levels ”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.134, pp.3190-3198, 2012 (DOI:10.1021/ja210772v)
9. Kyofumi Inamoto, Chisa Hasegawa, Kou Hiroya, Yoshinori Kondo, Takao Osako, Yasuhiro Uozumi, and Takayuki Doi, “Use of dimethyl carbonate as a solvent greatly enhances the biaryl coupling of aryl iodides and organoboron reagents without adding any transition metal catalysts”, *Chem. Commun.*, vol.48, pp.2912-2914, 2012 (DOI:10.1039/C2CC17401D)
 10. Takao Osako, Duanghathal Panichakul, Yasuhiro Uozum, “Enantioselective Carbenoid Insertion into Phenolic O-H Bonds with a Chiral Copper(I) Imidazoindolephosphine Complex” , *Org. Lett.*, vol.14, pp.194-197, 2012 (DOI:10.1021/ol202977j)
 11. Yoichi, M. A. Yamada, Toshihiro Watanabe, Aya Ohno, Yasuhiro Uozumi, “Development of Polymeric Palladium-Nanoparticle Membrane-Installed Microflow Devices and their Application in Hydrodehalogenation”, *ChemSusChem*, Vol. 5, 293-299, 2012 (DOI:10.1002/cssc.201100418)
 12. Takuji, Hatakeyama, Ryuji Imayoshi, Yuya Yoshimoto, Sujit K. Ghorai, Masayoshi Jin, Hikaru Takaya, Kazuhiro Norisue, Yoshiki Sohrin, Masahru Nakamura, "Iron-Catalyzed Aromatic Amination for Nonsymmetrical Triarylamine Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp.20262–20265, 2012 (DOI: 10.1021/ ja309845k)
 13. Kazuhiro Fukami, Ryo Koda, Tetsuo Sakka, Tomoko Urata, Ken-ichi Amano, Hikaru Takaya, Masahru Nakamura, Yukio Ogata, Masahiro Kinoshita, "Platinum electrodeposition in porous silicon: The influence of surface solvation effects on a chemical reaction in a nanospace", *Chemical Physics Letters.*, vol. 542, pp.99–105, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.078)
 14. Tomoya Taguchi, Katsuhiko Isozaki, Kazushi Miki, “Enhanced Catalytic Activity of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles”, *Adv. Mater.*, vol. 24, pp.6462–6467, 2012 (DOI: 10.1002/adma.201202979)
 15. Yoshitaka Terashima, Mayumi Takayama, Katsuhiko Isozaki Hiromitsu Maeda, “Ion-based materials of boron-modified dipyrrolyldiketones as anion receptors”, *Chem. Commun.*, vol. 49, pp.2506–2508 (DOI: 10.1039/C3CC38494B)
 16. Katsuhiko Isozaki, Kazuki Ogata, Yuske Haga, Daisuke Sasano, Tetsuya Ogawa, Hiroki Kurata, Masahru Nakamura, Takeshi Naota, Hikaru Takaya, "Metal array fabrication through self-assembly of Pt-complex-bound amino acids", *Chem. Commun.* vol. 48, pp.3936–3938, 2012 (DOI: 10.1039/C2CC17530D)

17. Kazuki Ogata, Daisuke Sasano, Tomoya Yokoi, Katsuhiko Isozaki, Hirofumi Seike, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, "Pd-Complex-Bound Amino Acid-Based Supramolecular Gel Catalyst for Intramolecular Addition-Cyclization of Alkynoic Acids in Water", *Chem. Lett.* vol 41, pp.498–500 (DOI: 10.1246/cl.2012.498)
18. Zhenhua Ding and Naohiko Yoshikai, "Mild and Efficient C2-Alkenylation of Indoles with Alkynes Catalyzed by a Cobalt Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, pp.4698-4701, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201200019)
19. Ke Gao, Pin-Sheng Lee, Chong Long, and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed *Ortho*-Arylation of Aromatic Imines with Aryl Chlorides", *Org. Lett.*, vol. 14, pp.4234-4237, 2012 (DOI: 10.1021/ol301934y)
20. Zhenhua Ding and Naohiko Yoshikai, "C2-Alkylation of *N*-Pyrimidyl Indole with Vinylsilanes via Cobalt-Catalyzed C–H Bond Activation", *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 8, pp.1536-1542, 2012 (DOI: 10.3762/bjoc.8.174)
21. Boon-Hong Tan, Jinghua Dong, and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed Addition of Arylzinc Reagents to Alkynes to Form *ortho*-Alkenylarylzinc Species through 1,4-Cobalt Migration", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, pp.9610-9614, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201204388)
22. Pin-Sheng Lee and Naohiko Yoshikai, "Alimine-Directed Branched-Selective Hydroarylation of Styrenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp.1240-1244, 2013 (DOI: 10.1002/anie.201207958)
23. Takeshi Yamakawa and Naohiko Yoshikai, "Annulation of α,β -Unsaturated Imines and Alkynes via Cobalt-Catalyzed Olefinic C–H Activation", *Org. Lett.*, vol. 15, pp.196-199, 2013 (DOI: 10.1021/ol303259m)
24. Kazunori Nagao, Umi, Yokobori, Yusuke Makida, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Reversible 1,3-*Anti/Syn* Stereochemical Courses in Copper-Catalyzed γ -Selective Allyl–Alkyl Coupling between Chiral Allylic Phosphates and Alkylboranes" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 8982-8987, 2012. (DOI: 10.1021/ja302520h)
25. Mika Yoshida, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Enantioselective Conjugate Addition of Alkylboranes Catalyzed by a Copper–*N*-Heterocyclic Carbene Complex", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 11896-11899, 2012. (DOI: 10.1021/ja304481a)
26. Umi Yokobori, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Synthesis of Allenylsilanes through Copper-Catalyzed γ -Selective Coupling between γ -Silylated Propargylic Phosphates and Alkylboranes" *Organometallics*, vol. 31,

- pp. 7909-7913, 2012. (DOI: 10.1021/om300552f)
27. Soichiro Kawamorita, Tatsuya Miyazaki, Tomohiro Iwai, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Rh-Catalyzed Borylation of *N*-Adjacent C(sp³)-H Bonds with a Silica-Supported Triarylphosphine Ligand" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 12924-12927, 2012. (DOI: 10.1021/ja305694r)
 28. Soichiro Kawamorita, Kenji Yamazaki, Hirohisa Ohmiya, Tomohiro Iwai and Masaya Sawamura, "Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated Carbonyl and Carboxyl Compounds with Poly(methylhydrosiloxane) Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphane-Copper Complex", *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 354, pp. 3440-3444, 2012. (DOI: 10.1002/adsc.201200555)
 29. Yoshinori Shido, Mika Yoshida, Masahito Tanabe, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution with Alkylboranes" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 18573-18576, 2012. (DOI: 10.1021/ja3093955)
 30. Hideto Ito, Ayumi Harada, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, "Use of a Semihollow-Shaped Triethynylphosphane Ligand for Efficient Formation of Six- and Seven-Membered Ring Ethers through Gold(I)-Catalyzed Cyclization of Hydroxy-Tethered Propargylic Esters", *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 355, pp. 647-652, 2012. (DOI: 10.1002/adsc.201200949)
 31. Tomohiro Iwai, Hiori Okochi, Hideto Ito and Masaya Sawamura, "Construction of Eight-Membered Carbocycles via Gold Catalysis with Acetylene-Tethered Silyl Enol Ethers", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 4239-4242, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201300265)
 32. Soichiro Kawamorita, Ryo Murakami, Tomohiro Iwai and Masaya Sawamura, "Synthesis of Primary and Secondary Alkylboronates through Site-Selective C(sp³)-H Activation with Silica-Supported Monophosphine-Ir Catalysts", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 2947-2950, 2013. (DOI: 10.1021/ja3126239)
 33. Shinobu Takizawa, Tue Minh-Nhat Nguyen, André Grossmann, Dieter Enders, Hiroaki Sasai, "Enantioselective Synthesis of α -Alkylidene- γ -Butyrolactones: Intramolecular Rauhut-Currier Reaction Promoted by Acid/Base Organocatalysts", *Angewandte. Chemie. International Edition*, vol. 51, No. 22, pp.5423-5426, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201201542)
 34. Yasushi Yoshida, Shinobu Takizawa, Hiroaki Sasai, "Design and Synthesis of Spiro Bis(1,2,3-triazolium) Salts As Chiral Ionic Liquids", *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 23, No. 11-12, pp.843-851, 2012 (DOI:

- 10.1016/j.tetasy.2012.06.007)
35. Shinobu Takizawa, Tue Minh-Nhat Nguyen, André Grossmann, Michitaka Suzuki, Dieter Enders, Hiroaki Sasai, “Facile Synthesis of α -Methylidene- γ -Butyrolactones: Intramolecular Rauhut-Currier Reaction Promoted by Chiral Acid-Base Organocatalysts”, *Tetrahedron*, vol. 69, No. 3, pp.1202-1209, 2013 (DOI: 10.1016/j.tet.2012.11.046)
 36. Tetsuro Koreeda, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Substituent Effects on Stoichiometric and Catalytic Cleavage of Carbon-Nitrogen Bonds in Aniline Derivatives by Ruthenium-Phosphine Complexes”, *Organometallics* vol. 32, No. 2, pp.682-690, 2012 (DOI: 10.1021/om3011855)
 37. Hiroko Aiso, Takuya Kochi, Hitoshi Mutsutani, Takamasa, Tanabe, Shigeru Nishiyama, and Fumitoshi Kakiuchi, “Catalytic Electrochemical C–H Iodination and One-Pot Arylation by ON/OFF Switching of Electric Current”, *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 77, No. 17, pp. 7718-7724, 2012 (DOI: 10.1021/jo3012286)
 38. Daiki Matsumura, Kentaroh Kitazawa, Seiya Terai, Takuya Kochi, Yutaka Ie, Masashi Nitani, Yoshio Aso, and Fumitoshi Kakiuchi, “Short Synthesis of Alkyl-Substituted Acenes Using Carbonyl-Directed C-H and C-O Functionalization”, *Organic Letters*, vol. 14, No. 15, 2012 (DOI: 10.1021/ol301608m)
 39. Takeshi Yamakawa and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed *ortho*-Alkenylation of Aromatic Aldimines via Chelation-Assisted C–H Bond Activation", *Tetrahedron*, 2013, in press (DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.092)
 40. Shunsuke Sueki, Yoichiro Kuninobu, “Copper-Catalyzed *N*- and *O*-Alkylation of Amines and Alcohols using Alkylborane Reagents”, *Organic Letters* 2013, in press
 41. Yusuke Makida, Yurie Takayama, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, “Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Synthesis of Skipped Enynes”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, 2013. (in press)
 42. Shinobu Takizawa, Arteaga Arteaga Fernando, Yasushi Yoshida, Junpei Koderu, Yoshihiro Nagata, Hiroaki Sasai, “Vanadium-Catalyzed Enantioselective Friedel-Crafts-Type Reactions”, *Dalton Transaction*, in press (DOI: 10.1039/C2DT32202A)
 43. Randa Kasem Mohamed Gabr, Takuji Hatakeyama, Kazuhiro Takenaka, Shinobu Takizawa, Yoshihiro Okada, Masaharu Nakamura, Hiroaki Sasai, “DFT

Study on 5-Endo-Trig-Type Cyclization of 3-Alkenoic Acids Using Pd-SPRIX Catalyst: Importance of the Rigid Spiro Framework for Both Selectivity and Reactivity”, *Chemistry A European Journal*, in press.

(3-2)知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 3 件)

- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)