

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 ((共)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. 研究実施の概要

溶液中で有機遷移金属錯体や遷移金属ナノ粒子を触媒として用いる化学反応は、実験室規模から工業規模での機能性有機化合物やポリマーの重要な合成法となっている。触媒反応における元素戦略の重要性は、環境負荷の低減、コスト削減の両面から、現在主として用いられている貴金属のコモンメタル代替(元素代替)を図ること、徹底的な触媒効率の向上を図り元素の減量を図ること(元素減量)、触媒回収再利用で元素を循環すること(元素循環)の3点が社会的要請である。本チームはこの要請に対し、鉄を中心とするコモンメタル触媒の開発と、斬新な触媒回収再利用システムの開発の2本の柱を立て、双方の研究者(鉄触媒開発グループ、プロセス開発グループ)が連携して研究をおこない、元素戦略に沿った新しい触媒、触媒反応の開発を目指している。

永島グループは、元素代替の鍵となる鉄触媒開発指針として「配位子場制御」を提案し、A. 一電子酸化還元系、B. 一電子・二電子混在系、C. 二電子酸化還元系、の3つの分類で触媒設計と触媒反応開発を実施している。平成25年度は、Aの代表例として、制御されたラジカル重合として実用性が期待される原子移動型ラジカル重合触媒として、3つの汎用モノマーすべてに活性、制御性を持ち、低触媒濃度でも反応が進行し、生成したポリマーからの鉄除去が容易(鉄残量<0.28ppm)で触媒回収再利用も可能という世界最高の性能を持つ、トリアザシクロノン配位子を持つ鉄(II)錯体の分子設計に成功した。また、Cの代表例として、カルボニル(CO)配位子とジシラメタラサイクル骨格を持つ鉄錯体を新規に開発し、水素化とカルボニル化合物のヒドロシラン還元優れた触媒活性を示すことを見出した。この触媒は、白金代替触媒の開発が工業的課題である、アルケンのヒドロシリル化触媒としても有効であることを明らかにした。Bはクロスカップリング反応をはじめとした多くの鉄触媒反応が含まれるが、その触媒設計には溶液中の動的な金属錯体種の反応解析を可能にする新しい手法が必要である。高谷グループは永島グループとの共同研究で、鉄ホスフィン錯体触媒中間体の溶液中での状態解析を、SPRING-8のBL14B2およびBL27Suビームラインを用いて実施する手法を完成させた。今後、鉄およびコモンメタル触媒中間体の反応機構解明への応用が期待される。

魚住グループは、元素減量、元素循環を可能とする新しい固定化触媒を、両親媒性ポリマー、オリゴマーに有機金属種や遷移金属ナノ粒子に固定化する手法を開発している。これらの固定化触媒は、とくに水の中で顕著な効果を発揮する。その原因は、水中で疎水性反応基質と触媒が強い相互作用を示すことを利用する、「反応媒体駆動原理」を利用したものであり、永島グループの多分岐高分子アンモニウム塩を安定化剤とするナノ金属粒子触媒を用いる反応にも応用されている。従来、白金・パラジウム・ロジウムなど高価な希少金属を触媒として実施されてきたオレフィン類の水素化反応を実施可能な鉄触媒を創製した。鉄触媒はナノサイズの粒子として高分子担体に埋め込むことで安定に取り扱うことができ、またカートリッジに詰めて原料と水素ガスを流すことで反応を連続的に遂行できる。反応は水中で進行するため安全である。本工程はマーガリン等食品製造やシェールガスの精製への利用が期待されている。

また、チーム内連携は本チームの特徴である。鉄触媒研究は、京大、東大、南洋工大のコモンメタル触媒開発研究、プロセス研究は、北大、京大、阪大、九大グループの固定化触媒開発研究と意見交換しつつ実施されている。コモンメタル触媒は、C-H結合活性化を経由する触媒反応を共

通研究目標にあげ、ニッケル・レイス酸の協働触媒によるアニリドのメタ選択的アルキル化(京大・中尾)、コバルト触媒による芳香族イミンのオルト位アルキル化(南洋工大・吉戒)、マンガ触媒のモデルとなるレニウム触媒によるイミノインドリン誘導体の合成(東大・國信)等、で効率的な反応が実現している。新規固定化触媒開発では、シリカ 3 脚固定化ホスフィン配位子とポリスチレン 3 点架橋ホスフィン配位子の開発(北大・澤村)、細孔性メタル化アミノ酸・ペプチド超分子反応場を用いる回収触媒系の開発(京大・高谷)がおこなわれている。これらの研究の出口は機能性化合物の元素戦略に沿った合成である。医・農薬原料となるフェノール類の触媒的不斉酸化反応による合成(阪大・笹井)、有機半導体として利用が期待されている多環式芳香族炭化水素、テトラベンゾコロネン、ベンゾペンタフェン誘導体の効率合成(阪大・垣内)が、その基盤研究として実施されている。これらのチーム間交流から発展的に、高谷・永島グループの共同研究へ展開、成果発表されている等、領域目標に沿った「元素を使いこなす触媒開発」が広い汎用性を持って進行している。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. So-ichiro Nakanishi, Mitsunobu Kawamura, Hidetomo Kai, Ren-Hua Jin, Yusuke Sunada and Hideo Nagashima, "Well-Defined Iron Complexes as Efficient Catalysts for "Green" Atom-Transfer Radical Polymerization of Styrene, Methyl Methacrylate, and Butyl Acrylate with Low Catalyst Loadings and Catalyst Recycling", *Chem. Eur. J.*, in press (DOI: 10.1002/chem.201304593)
2. Takashi Nishikata, Hironori Tsutsumi, Lei Gao, Keisuke Kojima, Katsumi Chikama, and Hideo Nagashima, "Adhesive Catalyst Immobilization of Palladium Nanoparticles on Cotton and Filter Paper: Applications to Reusable Catalysts for Sequential Catalytic Reactions", *Adv. Synth. Catal.*, vol 356, pp951-960, 2014. (DOI: 10.1002/adsc.201300691)
3. Yukihiro Motoyama, Masahiro Taguchi, Nelfa Desmira, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, and Hideo Nagashima, "Chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes and imines by using carbon nanofiber-supported iridium nanoparticles", *Chem. Asian J.*, vol 9, pp71-74, 2014. (DOI: 10.1002/asia.201301184)
4. Yusuke Sunada, Hironori Tsutsumi, Keisuke Shigeta, Ryota Yoshida, Toru Hashimoto, and Hideo Nagashima, "Catalyst design for iron-promoted reductions: an iron disilyl-

dicarbonyl complex bearing weakly coordinating η^2 -(H-Si) moieties”, *Dalton. Trans.*, vol 42, pp16687-16692, 2013. (DOI: 10.1039/c3dt52598h)

5. Lei Gao, Takashi Nishikata, Keisuke Kojima, Katsumi Chikama, and Hideo Nagashima, “Water- and Organo-Dispersible Gold Nanoparticles Supported by Using Ammonium Salts of Hyperbranched Polystyrene: Preparation and Catalysis”, *Chem. Asian. J.*, vol 8, pp3152-3163, 2013. (DOI: 10.1002/asia.201300871)

6. Yusuke Sunada, Ryohei Haige, Kyohei Otsuka, Soichiro Kyushin, and Hideo Nagashima, “A ladder polysilane as a template for folding palladium nanosheets”, *Nat. Commun.*, vol 4, pp3014/1-3014/7, 2013. (DOI: 10.1038/ncomms3014)

7. Yoichi M. A. Yamada, Hidetoshi Ohta, Yoshinari Yuyama and Yasuhiro Uozumi, “Polymeric Bimetallic Catalyst-Promoted In-Water Dehydrative Alkylation of Ammonia and Amines with Alcohols”, *Synthesis*, vol. 45, pp.2093-2100, 2013. (DOI: 10.1055/s-0033-1338797)

8. Reuben Hudson, Go Hamasaka, Takao Osako, Yoichi M.A. Yamada, Chao-Jun Li, Yasuhiro Uozumi and Audrey Moores, “Highly efficient iron(0) nanoparticle-catalyzed hydrogenation in water in flow”, *Green Chem*, vol. 15, pp.2141-2148, 2013. (DOI: 10.1039/C3GC40789F)

9. Haifeng Zhou and Yasuhiro Uozumi, “Asymmetric Sonogashira Coupling with a Chiral Palladium Imidazoindole Phosphine Complex”, *Synlett*, vol. 24, pp. 2550-2554, 2013. (DOI: 10.1055/s-0033-1339873)

10. Maki Minakawa, Heeyoel Baek, Yoichi M. A. Yamada, Jin Wook Han and Yasuhiro Uozumi, “Direct Dehydrative Esterification of Alcohols and Carboxylic Acids with a Macroporous Polymeric Acid Catalyst”, *Org. Lett*, vol. 15, pp. 5798-5801, 2013. (DOI: 10.1021/ol4028495)

11. Yoichi M. A. Yamada, Yoshinari Yuyama, Takuma Sato, Shigenori Fujikawa and Yasuhiro Uozumi, “Hybrid of Palladium Nanoparticles and Silicon Nanowire Array: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions”, *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 53, pp. 127-131, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201308541)

12. Kazuki Ogata, Daisuke Sasano, Tomoya Yokoi, Katsuhiro Isozaki, Ryota Yoshida, Takeo Takenaka, Hirofumi Seike, Tetsuya Ogawa, Hiroki Kurata, Nobuhiro Yasuda,

Hikaru Takaya, and Masaharu Nakamura, "Palladium NCN-Pincer Complex-Bound Norvalines: Synthesis, Self-Assembly Properties, and Catalysis", *Chem. Eur. J.* Vol. 19, pp.12356–12375 2013. (DOI: 10.1002/chem.201301513)

13. Hikaru Takaya, Takashi Iwaya, Kazuki Ogata, Katsuhiko Isozaki, Tomoya Yokoi, Ryota Yoshida, Nobuhiro Yasuda, Hirofumi Seike, Takeo Takenaka, and Masaharu Nakamura, "Synthesis, Structure, and Function of PCP Pincer Transition-Metal-Complex-Bound Norvaline Derivatives", *Synlett*, Vol. 24, pp.1910–1914, 2013. (DOI: 10.1055/s-0033-1339473)

14. Hikaru Takaya, Yusuke Haga, Katsuhiko Isozaki, Kazuki Ogata, Takeshi Naota, "Synthesis and Self-Assemble Properties of Pt-Complex Bound Oligoglutamic Acids", *Chem. Lett.* accepted (MS ID CL-140259)

15. 査読付き欧文 Proceeding

Hikaru Takaya, Sho Nakajima, Nicholas Gower, Ryuji Imayoshi, Yusuke Tamenori, Naohisa Nakagawa, Katsuhiko Isozaki, Laksmikanta Adak, Toru Hashimoto, Takiji Hatakeyama, Testuo Honma, Masashi Takagaki, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima, and Masaharu Nakamura, "Homogeneous Solution-Phase Structure of Organoiron Catalysts Illuminated by Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy", *60th Symposium on Organometallic Chemistry*, Japan, The Kinki Chemical Society, Japan, O1-03, P4.

16. Takeshi Yamakawa and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed ortho-Alkenylation of Aromatic Aldimines via Chelation-Assisted C–H Bond Activation", *Tetrahedron*, vol. 69, pp.4459-4465, 2013. (DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.092)

17. Ke Gao and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed Ortho Alkylation of Aromatic Imines with Primary and Secondary Alkyl Halides", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp.9279-9282, 2013. (DOI: 10.1021/ja403759x)

18. Jinghua Dong, Pin-Sheng Lee and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed Branched-Selective Addition of Aromatic Ketimines to Styrenes under Room Temperature Conditions", *Chem. Lett.*, vol. 42, pp.1140-1142, 2013. (DOI: 10.1246/cl.130508)

19. Zhenhua Ding and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed Intramolecular Olefin Hydroarylation Leading to Dihydropyrroloindoles and Tetrahydropyridindoles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp.8574-8578, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201305151)

20. Bin Wu and Naohiko Yoshikai, "Versatile Synthesis of Benzothiophenes and Benzoselenophenes by Rapid Assembly of Arylzinc Reagents, Alkynes, and Elemental Chalcogens", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp.10496-10499, 2013.
(DOI: 10.1002/anie.201304546)
21. Takeshi Yamakawa and Naohiko Yoshikai, "Alkene Isomerization-Hydroarylation Tandem Catalysis: Indole C2-Alkylation with Aryl-Substituted Alkenes Leading to 1,1-Diarylalkanes", *Chem. Asian J.*, published online, 2014.
(DOI: 10.1002/asia.201400135)
22. Ke Gao and Naohiko Yoshikai, "Low-Valent Cobalt Catalysis: New Opportunities for C-H Functionalization", *Acc. Chem. Res.*, published online, 2014.
(DOI: 10.1021/ar400270x)
23. Shunsuke Sueki and Yoichiro Kuninobu, "Copper-Catalyzed *N*- and *O*-Alkylation of Amines and Alcohols using Alkylborane Reagents", *Organic Letters*, vol. 15, No. 7, pp. 1544-1547, 2013. (DOI: 10.1021/ol400323z)
24. Shunsuke Sueki, Yuanfang Guo, Motomu Kanai and Yoichiro Kuninobu, "Rhenium-Catalyzed Synthesis of 3-Imino-1-isoindolinones via C-H Bond Activation and Successive Dealkoxylative Annulation and Its Application to Synthesis of Polyimide Derivatives", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, No. 45, pp. 11879-11883, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201306360)
25. 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, 2013. (DOI: 10.1002/adsc.201200949)
26. 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, pp. 5350-5354, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201305973)
27. Tomohiro Iwai, Yuki Akiyama and Masaya Sawamura, "Synthesis of a Chiral *N*-Heterocyclic Carbene Bearing a *m*-Terphenyl-Based Phosphate Moiety as an Anionic *N*-Substituent and Its Application to Copper-Catalyzed Enantioselective Boron

Conjugate Addition”, *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 24, pp. 729-735, 2013.
(DOI: 10.1016/j.tetasy.2013.05.013)

28. Takaoki Ishii, Ryo Watanabe, Toshimitsu Moriya, Hirohisa Ohmiya, Seiji Mori and Masaya Sawamura, “Cooperative Catalysis of Metal and O–H···O/sp³-C–H···O Two-point Hydrogen Bonds in Alcoholic Solvents: Copper-catalyzed Enantioselective Direct Alkynylation of Aldehydes with Terminal Alkynes”, *Chemistry A European Journal*, vol. 19, pp. 13547-13553, 2013. (DOI: 10.1002/chem.201301280)

29. Takamichi Wakamatsu, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, “Synthesis of Trisubstituted Alkenylstannanes through Copper-Catalyzed Three-Component Coupling with Alkylboranes, Alkynoates, and Tributyltin Methoxide”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 11620-11623, 2013.
(DOI: 10.1002/anie.201305973)

30. Tomohiro Iwai, Tomoya Harada, Kenji Hara and Masaya Sawamura, “Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behaviors and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp³)–H Borylation”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 12322-12326, 2013.
(DOI: 10.1002/anie.201306769)

31. Shota Konishi, Soichiro Kawamorita, Tomohiro Iwai, Patrick G. Steel, Todd, B. Marder and Masaya Sawamura, “Site-selective C–H Borylation of Quinolines at the C-8 Position Catalyzed by a Silica-supported Phosphane-Iridium System”, *Chemistry An Asian Journal*, vol. 9, pp. 434-438, 2014. (DOI: 10.1002/asia.201301423)

32. Tomohiro Iwai, Ryotaro Tanaka, Tomoya Harada and Masaya Sawamura, “Tripod Immobilization of Triphenylphosphane on a Silica Gel Surface to Enable Selective Mono-P-ligation to Palladium: Application to Suzuki–Miyaura Cross-Coupling with Chloroarenes”, *Chemistry A European Journal*, vol. 20, pp. 1057-1065, 2014.
(DOI: 10.1002/chem.201304081)

33. Yutaka Matsuo, Yoichiro Kuninobu, Shingo Ito, Masaya Sawamura, Eiichi Nakamura, “Friedel-Crafts Functionalization of Cyclopentadienyl Ligand in Bucky Metallocenes”, *Dalton Transactions*, 2014. in press. (DOI: 10.1039/C3DT52002A)

34. Tomohiro Iwai, Tomoya Harada, Ryotaro Tanaka and Masaya Sawamura, “Silica-supported Tripod Triarylphosphines: Application to Palladium Catalyzed

Borylation of Chloroarenes”, *Chemistry Letters*, 2014, in press.

(DOI: 10.1246/cl.131161)

35. Tomohiro Iwai, Ryo Murakami, Tomoya Harada, Soichiro Kawamorita and Masaya Sawamura, “Silica-Supported Tripod Triarylphosphane: Application to Transition Metal Catalyzed C(sp³)-H Borylations”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, in press.

(DOI: 10.1002/adsc.201301147)

36. Kentaro Hojoh, Yoshinori Shido, Hirohisa Ohmiya and Masaya Sawamura, “Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Cross-Coupling with Alkylboranes”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, in press. (DOI: 10.1002/anie.201402386)

37. Shinobu Takizawa, Fernando A. Arteaga, Yasushi Yoshida, Junpei Kodera, Yoshihiro Nagata and Hiroaki Sasai, “Vanadium-Catalyzed Enantioselective Friedel-Crafts-Type Reactions”, *Dalton Transactions*, vol. 42, No. 33, pp.11787-11790, 2013.

(DOI: 10.1039/C2DT32202A)

38. Emmanuelle Rémond, Jérôme Bayardon, Shinobu Takizawa, Yoann Rousselin, Hiroaki Sasai, Sylvain Jugé, “*σ*-(Hydroxyalkyl) P-Chirogenic Phosphines as Functional Chiral Lewis Bases”, *Organic Letters*, vol. 15, No. 8, pp.1870-1873, 2013.

(DOI: 10.1021/ol400515e)

39. Takeyuki Suzuki, Yuka Ishizaka, Kazem Ghozati, Da-Yang Zhou, Kaori Asano, Hiroaki Sasai, “Enantioselective Multicatalytic Synthesis of α -Benzyl- β -hydroxyindan-1-ones”, *Synthesis*, vol. 45, No. 15, pp.2134-2136, 2013.

(DOI: 10.1055/s-0033-1338479)

40. Randa K. 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*, vol. 19, No. 29, pp.9518-9525, 2013.

(DOI: 10.1002/chem.201203189)

41. Taichi Kusakabe, Takeo Takahashi, Rong Shen, Ayumi Ikeda, Yogesh D. Dhage, Yuichiro Kanno, Yoshio Inouye, Hiroaki Sasai, Tomoyuki Mochida, Keisuke Kato, “Carbonylation of Propargyl Carbamates with Palladium(II) Bisoxazoline Catalysts:

Efficient Synthesis of 5-Methyl-3(2H)-furanones”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, No. 30, pp.7845-7849, 2013. (DOI: 10.1002/anie.201303684)

42. Vellaisamy Sridharan, Lulu Fan, Shinobu Takizawa, Takeyuki Suzuki, Hiroaki Sasai, “Pd(II)-SDP-Catalyzed Enantioselective 5-Exo-Dig Cyclization of γ -Alkynoic Acids: Application to the Synthesis of Functionalized Dihydrofuran-2(3H)-ones Containing a Chiral Quaternary Carbon Center”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 11, No. 35, pp.5936-5943, 2013. (DOI: 10.1039/C3OB41103F)

43. Shinobu Takizawa, Emmanuelle Rémond, Fernando A. Arteaga, Yasushi Yoshida, Vellaisamy Sridharan, Jérôme Bayardon, Sylvain Jugé, Hiroaki Sasai, “P-Chirogenic Organocatalysts: Application to the aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) Reaction of Ketimines”, *Chemical Communications*, vol. 49, No. 75, pp.8392-8394, 2013. (DOI: 10.1039/C3CC44549F)

44. Shinobu Takizawa, Fernando A. Arteaga, Yasushi Yoshida, Michitaka Suzuki, Hiroaki Sasai, “Organocatalyzed Formal [2+2] Cycloaddition of Ketimines with Allenates: Facile Access to Azetidines with a Chiral Tetrasubstituted Carbon Stereogenic Center”, *Organic Letters*, vol. 15, No. 16, pp.4142-4145, 2013. (DOI: 10.1021/ol401817q)

45. Kazuhiro Takenaka, Yogesh D. Dhage, Hiroaki Sasai, “Enantioselective Pd(II)/Pd(IV) Catalysis Utilizing SPRIX Ligand: Efficient Construction of Chiral 3-Oxy-Tetrahydrofurans”, *Chemical Communications*, vol. 49, No. 95, pp.11224-11226, 2013. (DOI: 10.1039/C3CC44797A)

46. Shuichi Hirata, Kouichi Tanaka, Katsuya Matsui, Fernando A. Arteaga, Yasushi Yoshida, Shinobu Takizawa, Hiroaki Sasai, “Chiral Bifunctional Organocatalysts Bearing a 1,3-Propanediamine Unit for the aza-MBH Reaction”, *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 24, No. 19, pp.1189-1192, 2013. (DOI: 10.1016/j.tetasy.2013.08.005)

47. Shinobu Takizawa, Junpei Kodera, Yasushi Yoshida, Makoto Sako, Stefanie Breukers, Dieter Enders, Hiroaki Sasai, “Enantioselective Oxidative-coupling of Polycyclic Phenols”, *Tetrahedron*, vol. 70, No. 9, pp.1786-1793, 2014. (DOI: 10.1016/j.tet.2014.01.017)

48. Shinobu Takizawa, Fernando A. Arteaga, Yasushi Yoshida, Michitaka Suzuki, Hiroaki Sasai, “Enantioselective Organocatalyzed Formal [4+2] Cycloaddition of

Ketimines with Allenates: Easy Access to a Tetrahydropyridine Framework with a Chiral Tetrasubstituted Carbon Stereogenic Center”, *Asian Journal of Organic Chemistry*, in press (DOI: 10.1002/ajoc.201300244)

49. Kazuhiro Takenaka, Suman C. Mohanta, Hiroaki Sasai, “Palladium Enolate Umpolung: Cyclative Diacetoxylation of Alkynyl Cyclohexadienones Promoted by Pd/SPRIX Catalyst”, *Angewandte Chemie International Edition*, in press (DOI: 10.1002/anie.201311172)

50. Yohei Ogiwara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Aromatic C–H Alkenylation with Alkenyl Carbonates”. *Chem. Lett.* in press.

51. Yohei Ogiwara, Masaru Tamura, Takuya Kochi, Yusuke Matsuura, Naoto Chatani, and Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed *ortho*-Selective C–H Alkenylation of Aromatic Compounds with Alkenyl Esters and Ethers. *Organometallics* vol. 33, No. 1, pp. 402-420, 2014. (DOI: 10.1021/om401204h).

52. Kazuya Tsuchida, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Copper-Catalyzed Electrochemical Chlorination of 1,3-Dicarbonyl Compounds Using Hydrochloric Acid”, *Asian J. Org. Chem.* vol. 2, No. 11, 2088-2092, 2013. (DOI: 10.1002/ajoc.201300168).

53. Tetsuro Koreeda, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed Reductive Deamination and Tandem Alkylation of Aniline Derivatives”, *J. Organomet. Chem.* vol. 742-742, 741-742, 148-152, 2013. (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.06.001)

(3-2) 知財出願

①平成 25 年度特許出願件数 (国内 2 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)