

Title	平面多環芳香族分子の生体分子複合化に基づいた新機能創製
Sub Title	Development of new functions based on connection of biomolecular with planar polycyclic aromatic molecules
Author	垣内, 史敏(Kakiuchi, Fumitoshi)
Publisher	
Publication year	2020
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2019. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>本研究では、C-HとC-O結合を利用してアントラキノン骨格に異なるアリール基の導入し、それらの多環芳香族炭化水素 (PAH) へ変換と、合成したPAHの溶液中での挙動を利用して薬剤などの生理活性物質を効率的に機能させる手法の開発を目指して検討した。ルテニウム触媒を用いた1-メトキシアントラキノンとアリールボロン酸エステルとの反応を行い、カルボニル基のオルト位4つのうち1つのみが他と異なるテトラアリールアントラキノン合成した。さらに、カルボニル基の変換、Scholl反応で脱水素芳香族化を行い、ホルミル基を1つ持つテトラベンゾコロネン誘導体を合成した。この化合物は溶液中で目的の集積化挙動を示した。</p> <p>Various polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been synthesized for utilization as functionalized organic materials and a large number of efforts have been paid for development of their efficient synthetic methods. Our group has been working on the efficient synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) based on our ruthenium-catalyzed C-H and C-O arylations of aromatic ketones. In this study we have applied this strategy to efficient synthesis of tetrabenzo[a,d,j,m]coronene (TBC) derivatives having a readily transformable formyl group. The chemoselective C-O arylation of 1-methoxyanthraquinone with an arylboronate having an acetal group at a para position proceeded using RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as a catalyst to give a 1-arylanthraquinone. Subsequent C-H triarylation with another arylboronate provided tetraarylanthraquinone with one acetal group. Conversion of carbonyl oxygens to methylidenes, followed by Scholl reaction, afforded the TBC derivative bearing a formyl group.</p>
Notes	<p>研究種目：新学術領域研究 (研究領域提案型)  研究期間：2015～2019  課題番号：15H05839  研究分野：有希合成化学</p>
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15H05839seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15H05839seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：32612

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H05839

研究課題名(和文)平面多環芳香族分子の生体分子複合化に基づいた新機能創製

研究課題名(英文)Development of new functions based on connection of biomolecular with planar polycyclic aromatic molecules

研究代表者

垣内 史敏(Kakiuchi, Fumitoshi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：70252591

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 35,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、C-HとC-O結合を利用してアントラキノン骨格に異なるアリール基の導入し、それらの多環芳香族炭化水素(PAH)へ変換と、合成したPAHの溶液中での挙動を利用して薬剤などの生理活性物質を効率的に機能させる手法の開発を目指して検討した。ルテニウム触媒を用いた1-メトキシアントラキノンとアリールボロン酸エステルとの反応を行い、カルボニル基のオルト位4つのうち1つのみが他と異なるテトラアリールアントラキノン合成した。さらに、カルボニル基の変換、Scholl反応で脱水素芳香族化を行い、ホルミル基を1つ持つテトラベンゾコロロン誘導体を合成した。この化合物は溶液中で目的の集積挙動を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多環芳香族炭化水素(PAH)は有機機能材料への応用を目指した研究が多く行われており、様々な合成法の開発が行われてきた。PAHが持つ光・電子特性ではなく、分子同士がπ-π相互作用で集積しやすい性質を積極的に使い、薬剤などの有用化合物を目的場所に効果的に集める方法へと展開させる研究は、ほとんど行われていない。この研究により、溶液中で分子間相互作用で自己集積化する性質を持つPAHの効率的合成法の開発、またそれら分子に機能性物質を結合させることが可能な部位を導入する方法の開発は、PAHの新機能を創成することを示している。このように、新規合成手法の開発が機能性分子創成にとっても有用である。

研究成果の概要(英文): Various polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been synthesized for utilization as functionalized organic materials and a large number of efforts have been paid for development of their efficient synthetic methods. Our group has been working on the efficient synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) based on our ruthenium-catalyzed C-H and C-O arylations of aromatic ketones. In this study we have applied this strategy to efficient synthesis of tetrabenzo[a,d,j,m]coronene (TBC) derivatives having a readily transformable formyl group.

The chemoselective C-O arylation of 1-methoxyanthraquinone with an arylboronate having an acetal group at a para position proceeded using RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as a catalyst to give a 1-arylanthraquinone. Subsequent C-H triarylation with another arylboronate provided tetraarylanthraquinone with one acetal group. Conversion of carbonyl oxygens to methylenes, followed by Scholl reaction, afforded the TBC derivative bearing a formyl group.

研究分野：有希合成化学

キーワード：ルテニウム触媒 炭素-水素結合切断 炭素-酸素結合切断 アリールボロン酸エステル 芳香族ケトン 多環芳香族炭化水素 アリール化反応 クロスカップリング

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

身の回りには様々な有用物質があり、中でも有機化合物は分子に多彩な機能をもたせることが可能になるため、有機機能物質の創製が活発に行われている。それら化合物のうち、分子量が500-3000程度の中分子は、個々の官能基の性質だけでなくその分子構造が分子の性質に影響をおよぼし、新しい機能や性質を発現することが期待される。例えば、薬剤では、中分子がタンパク質の特定の空間に収まる適切な大きさを持つことで生理活性を発現するなど、大きさが重要となる場合がある。このように、中分子には小分子や高分子では発現が困難な機能を付与することが可能になると期待でき、それらの合成法の開発と新規機能創製は重要性が高い研究分野である。このような中分子の特徴的性質のうち、多環芳香族炭化水素(PAH)が持つ自己集積化能を使うことにより標的分子をピンポイントで集めることができれば、薬理活性発現の効率化や生体分子検出の高感度化の新手法が創出できると期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノグラフェン構造を持つ多環芳香族炭化水素(PAH)を薬理活性物質として使うことと、標的生体分子の効率的な捕捉に利用する2つの新規機能創製を目指す。ナノグラフェン構造を持つPAHは抗がん作用があることが報告され、それらを効果的に作用させる手法の開発が求められており、ナノグラフェン構造を持つPAHの合成と生物機能分子としての利用が活発に進められている。本研究により、「標的生体分子特異的に作用するナノグラフェン中分子の創製」の研究を行う。

PAHにがん細胞などの標的生体分子に特異的に作用する認識部位の導入し、液体中でそれらが集積化することによりPAHを高濃度化できる中分子を創製する。本申請者は、不活性炭素結合を利用した芳香環連結法により様々な構造を持つPAHを短工程で合成する手法の開発に成功している。この方法をアントラキノン誘導体などのベンゾキノ型分子との反応に用いて、薬剤などの生理活性物質の導入可能部位を持つPAHの合成法を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、「標的生体分子特異的に作用するナノグラフェン中分子の創製と薬理活性評価」を行う。アントラキノン類の炭素-水素結合や炭素-酸素結合を利用したアリール化、続くカルボニル基の変換を利用したナノグラフェン構造を持つPAHの合成を行う。これらナノグラフェン構造を持つPAHは抗がん活性などを示すことが期待される。合成したPAH上にアルキル基を介して生体分子認識部位を結合させる。PAH間での相互作用で薬理活性を持つPAHが高濃度化できる。また生体分子認識部位も高濃度化され、生体分子との特異的作用を効果的に行えることが可能になると期待できる。

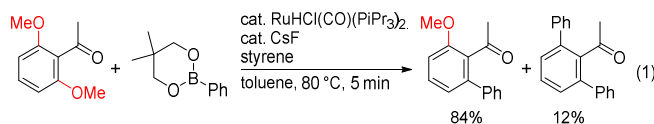
本研究で必要となるナノグラフェン構造を持つ化合物の合成を効率的に達成するために、1-メトキシアントラキノン为原料に用い、C-H結合とC-O結合のルテニウム触媒に対する反応性の違いを利用して、異なるアリール基を導入することを計画した。しかしながら、これらの結合を選択的に切断してアリール基を導入することは通常困難であるため、C-O結合のアリール化を効率的に行える触媒系の開発が必要となる。これらの目的を可能にする反応系の開発を行いながら、ナノグラフェン構造を持つ化合物の合成へと展開した。

### 4. 研究成果

#### C-O結合の効率的なモノアリール化手法の開発

C-O結合を選択的にアリール化するために、本研究者が開発したルテニウム触媒によるエーテル結合を持つ芳香族ケトンとアリールボロン酸エステルとのカップリング反応を利用した。この反応では、反応点が複数ある場合は、両方の反応点でアリール化進行することが選択性と目的生成物の収率低下の原因であった。この問題点を解決するために、C-O結合の選択的モノアリール化法の開発を行った。

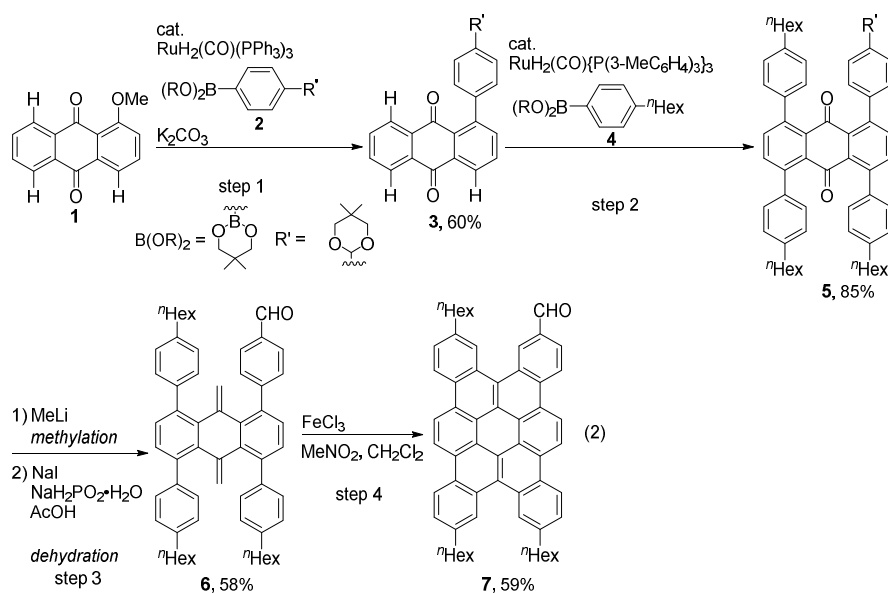
基質として、2,6-ジメトキシアセトフェンをを用い、フェニルボロン酸エステルをカップリング剤に用いたC-O結合のアリール化を行った。ルテニウム触媒として、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{RuH}(\text{OAc})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ または $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ を用い、CsFとスチレン存在下でトルエン中、80℃で行った。その結果、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2/\text{CsF}$ /スチレン/トルエン触媒系を用いると、効率的にモノフェニル化生成物を与えることが明らかとなった(式1)。



#### テトラベンゾ[a,d,j,m]コロネン類の短工程合成法の開発

C-O結合とC-H結合のアリール化を用いる1-メトキシアントラキノン(1)のアリールボロン

酸エステルとの反応を利用して短工程でテトラベンゾ[*a, d, j, m*]コロネン7の合成を検討した。テトラベンゾコロネンに生理活性物質を結合させる際に利用するため、1との反応を *p*-ホルミルフェニルボロン酸エステルを用いてカップリングを行ったものの、目的のアリール化は、ほとんど進行しなかった。この低反応性は、ホルミル基がルテニウム触媒と反応してしまうためと考え、ホルミル基をアセタール保護したボロン酸エステル2を用いてカップリングを行った。C-O結合のアリール化反応は、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を触媒に用いた場合でも効率的かつ選択的に進行し、対応するモノアリール化体3が収率良く得られた(式2, step 1)。次に、4-*n*-ヘキシルフェニルボロン酸エステル4との反応を行い、3つのC-H結合のアリール化を行った。この反応では、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3)_3$ を触媒に用いて行うことで、3つのC-H結合のアリール化が進行した(step 2)。これらの2段階で4つの置換基のうち1つのみが、他と異なるテトラアリールアントラキノン5を合成した。さらに、カルボニル基のメチル化、続く脱水反応でメチリデン体へ変換するとともに、アセタール基の脱保護が進行し、ホルミル基を持つジメチリデン体6が得られた(step 3)。FeCl<sub>3</sub>を用いるScholl反応で脱水素芳香族化を行うことで、ホルミル基を1つ持つテトラベンゾ[*a, d, j, m*]コロネン誘導体7が収率良く合成できた(step 4)。合成したホルミル基を持つテトラベンゾ[*a, d, j, m*]コロネン7の溶液中での集積化挙動を温度可変NMR測定で確認したところ、室温ではブロードニングしていたピークが、昇温と共にシャープになり、120 °Cでは各ピークが分裂して観測された。このことは、このテトラベンゾ[*a, d, j, m*]コロネン溶液中で会合していることを示している。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件(うち査読付論文 12件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件)

1. 著者名 Yamasaki Yuya, Kumagai Takaaki, Kanno Shota, Kakiuchi Fumitoshi, Kochi Takuya	4. 巻 83
2. 論文標題 Selective Long-Distance Isomerization of Terminal Alkenes via Nondissociative Chain Walking	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9322 ~ 9333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b01288	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onodera Shunsuke, Ishikawa Soya, Kochi Takuya, Kakiuchi Fumitoshi	4. 巻 140
2. 論文標題 Direct Alkenylation of Allylbenzenes via Chelation-Assisted C-C Bond Cleavage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9788 ~ 9792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b03718	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sano Katsuya, Kimura Naoki, Kochi Takuya, Kakiuchi Fumitoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed C-H Iodination of N-(8-Quinoliny)benzamide Derivatives Under Electrochemical and Non-Electrochemical Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1311 ~ 1314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201800202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kakiuchi Fumitoshi, Izumoto Akiko, Kondo Hikaru, Kochi Takuya	4. 巻 28
2. 論文標題 Synthesis of Fluorine-Containing Tetraarylanthracenes via Ruthenium-Catalyzed C-O or C-F Arylation and their Crystal Structures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 2609 ~ 2613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0036-1590937	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Naoki, Kochi Takuya, Kakiuchi Fumitoshi	4. 巻 139
2. 論文標題 Iron-Catalyzed Regioselective Anti-Markovnikov Addition of C-H Bonds in Aromatic Ketones to Alkenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14849 ~ 14852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b08385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yusuke, Yamada Kohei, Watanabe Kentaro, Kochi Takuya, Ie Yutaka, Aso Yoshio, Kakiuchi Fumitoshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Synthesis of Dibenzo[h,rst]pentaphenes and Dibenzo[fg,qr]pentacenes by the Chemoselective C-O Arylation of Dimethoxyanthraquinones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3791 ~ 3794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b01666	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Konishi Miki, Tsuchida Kazuya, Sano Katsuya, Kochi Takuya, Kakiuchi Fumitoshi	4. 巻 82
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed ortho-Selective C-H Chlorination of Benzamide Derivatives under Anodic Oxidation Conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8716 ~ 8724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakiuchi Fumitoshi, Kochi Takuya	4. 巻 57
2. 論文標題 Selective C-H Functionalizations by Electrochemical Reactions with Palladium Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Israel Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 953 ~ 963
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ijch.201700058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hikaru Kondo, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi	4. 巻 19
2. 論文標題 Selective Monoarylation of Aromatic Ketones and Esters via Cleavage of Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds by Trialkylphosphine Ruthenium Catalysts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 794-797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.6b03761	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuta Koseki, Kentaroh Kitazawa, Masashi Miyake, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi	4. 巻 82
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Ortho C-H Arylation of Aromatic Nitriles with Arylboronates and Observation of Partial Para Arylation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6503-6510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.6b02623	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yohei Ogiwara, Masashi Miyake, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi	4. 巻 36
2. 論文標題 Syntheses of RuHCl(CO)(PAr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> and RuH <sub>2</sub> (CO)(PAr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Containing Various Triarylphosphines and Their Use for Arylation of Sterically Congested Aromatic C-H Bonds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 159-164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and reactivity of phosphine-quinolinolato rhodium complexes: intermediacy of vinylidene and (amino)carbene complexes in the catalytic hydroamination of terminal alkynes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4112-4125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計78件(うち招待講演 23件/うち国際学会 40件)

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Rhodium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation Reactions via Unreactive Bond Cleavage
3. 学会等名 JGP Chem & ChemEn International Workshop, Sustainability-Oriented Organic Synthesis (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Functionalization of Unreactive Bonds Using Rhodium Catalysts
3. 学会等名 Pre International Symposium on Organic Reaction (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Iron-Catalyzed Regioselective Addition of C-H Bonds in Aromatic Ketones to Olefins
3. 学会等名 13th International Symposium on Organic Reaction (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Transition-Metal-Catalyzed C-H Functionalization of Aromatic Compounds by Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 Catalysis Research Laboratory, Winter School (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Functionalization via Unreactive Bond Cleavage
3. 学会等名 Catalysis Research Laboratory, Winter School (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Rhodium-catalyzed alkenylation of allylbenzenes via C-C bond cleavage
3. 学会等名 Spring 2019 ACS National Meeting & Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 低原子価鉄ホスフィン錯体触媒による芳香族ケトンのC-Hアルキル化反応
3. 学会等名 第75回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 鉄ホスフィン錯体触媒を用いた芳香族ケトンのオルト位C-H結合のアルキル化反応
3. 学会等名 第7回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikaru Kondo, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Selective Direct Monoarylation of Aromatic Compounds via Cleavage of Unreactive C-O and C-N Bonds by Trialkylphosphine Ruthenium
3. 学会等名 ICOMC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Transformations of Terminal Alkynes with Secondary Amines by Phosphine-Quinololato Rhodium Complexes
3. 学会等名 ICOMC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Onodera, Soya Ishikawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Alkenylation of Allylbenzene Derivatives via Chelation-Assisted C-C Bond Cleavage
3. 学会等名 ICOMC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Kimura, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Fe(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones
3. 学会等名 ICOMC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Transformations of Terminal Alkynes with Secondary Amines by Rhodium Complexes Bearing a Pincer-type PNO Ligand
3. 学会等名 ICCC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Kimura, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Fe(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones
3. 学会等名 ISCHA-4 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺俊亮、石川聡也、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアリルベンゼン誘導体の炭素-炭素結合切断を経る直接アルケニル化反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金政之、瀧崎太郎、内田竜也、垣内史敏、河内卓彌
2. 発表標題 Cycloisomerization of 1,n-Dienes via Chain-Walking by Chiral Bioxazoline Palladium Catalysts
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺俊亮、石川聡也、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 8-Quinololinolato-Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes with Primary Amines
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Onodera, Soya Ishikawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Directed Alkenylation of Allylbenzenes via C-C Bond Cleavage
3. 学会等名 IKCOC-14 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Kimura, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Iron-Catalyzed ortho-Selective C-H Alkylation of Aromatic Ketones
3. 学会等名 IKCOC-14 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Development of In Situ Generated Ruthenium Phosphine Catalysts for Selective Arylation of Aromatic Compounds via C-O Bond Cleavage and Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鷹野祥太郎、塩見亮介、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアミノカルベン中間体を経るエンイン類の新規環化ヒドロアミノ化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 パラジウム触媒を用いたアリールトリフラートとピラゾール誘導体のカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 鉄触媒によるメチレンシクロプロパンを用いた芳香族ケトンのオルト位官能基化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本圭彦、浜田百絵、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 キノリノラトロジウム触媒を用いた末端アルキン類の芳香族第一級アミンによる逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐野勝也、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 陽極酸化を用いたパラジウム触媒による炭素-水素結合切断を経る芳香族アミド類のオルト位選択的ヨウ素化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田浩平、鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いた芳香族炭素 - 酸素結合切断を経るハロアリアル基導入反応とその応用
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones Catalyzed by a Low-Valent Iron Complex
3. 学会等名 IRCCS-JST CREST Joint Symposium "Chemical sciences facing difficult challenges" (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Palladium-catalyzed Aromatic C-H Functionalization by Means of Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 Department Seminar, The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 パラジウム触媒と陽極酸化を組み合わせた芳香族炭素 - 水素結合の官能基化
3. 学会等名 京都大学大学院理学研究科化学専攻講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 ちょっとした工夫で 共役を大きく育てる
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2017 特別企画: 「中分子」に託そう、分子化学の未来を! (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Palladium-catalyzed C-H Halogenation and Its Application by Means of Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 7th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Concise Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ruthenium-catalyzed Arylations of C-H and C-O Bonds in Aromatic Ketones
3. 学会等名 Institut für Organische und Biomolekulare Chemie seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Palladium-catalyzed Selective Functionalization of Arene C-H Bonds Using Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 Institut für Organische und Biomolekulare Chemie seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアリルベンゼン誘導体の炭素-炭素結合切断を経る分子変換反応
3. 学会等名 第15回関東支部談話会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 鉄触媒による芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合切断を経るアルケンを用いたアルキル化反応
3. 学会等名 第34回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 鉄触媒を用いた芳香族ケトンのアルケンによるオルト位選択的C-Hアルキル化反応
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアリルベンゼン誘導体の炭素-炭素結合切断を経る分子変換反応
3. 学会等名 第15回関東支部談話会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いた炭素-ヘテロ元素結合切断を経る芳香族ケトンおよびエステル類の選択的モノアリール化反応
3. 学会等名 第6回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Selective Direct Monofunctionalization via Cleavage of Unreactive Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds
3. 学会等名 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Transition-Metal-Catalyzed C-H Functionalization of Aromatic Compounds Using Cyclic Alkenyl Carbonates
3. 学会等名 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Iron-Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones
3. 学会等名 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒による芳香族炭素 - ヘテロ元素結合切断を経る選択的モノアルケニル化およびアリール化反応
3. 学会等名 第111回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 鉄触媒による芳香族ケトンのC-H/オレフィンカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 陽極酸化を用いたパラジウム触媒による炭素 - 水素結合切断を経る芳香族アミド類のオルト位選択的塩素化反応
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアリル基を有する芳香族化合物の炭素-炭素結合切断を経る新規変換反応
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hikaru Kondo, Nana Akiba, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Selective Direct Monofunctionalization via Aromatic Carbon-Oxygen Bond Cleavage
3. 学会等名 The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shunsuke Onodera, Yusuke Hara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Synthesis of $\alpha$ -Aryl Ketones by C-H Functionalization of Arenes Using Cyclic Alkenyl Carbonates
3. 学会等名 The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 炭素-水素結合の触媒的官能基化反応 - アルキル化反応を中心に -
3. 学会等名 第二回魚住触媒研究会 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Coupling Reaction of Aromatic Compounds with Organoboron Compounds
3. 学会等名 The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Catalytic Coupling Reactions of Aromatic Compounds with Alkenyl Esters via C-H Bond Cleavages
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Organometallics and Catalysis 2016 (OM&Cat-2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hikaru Kondo, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Selective Monoarylation via Aromatic Carbon-Oxygen Bond Cleavage
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Organometallics and Catalysis 2016 (OM&Cat-2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 浜田百絵、望月克史、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 官能基化された8-キノリノラト配位子をもつロジウム錯体を用いた末端アルキンと第二級アミンの触媒的1:1型および2:1型付加反応
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 パラジウム触媒による芳香族炭素 - 水素結合切断と電解酸化を組み合わせた二座配向基をもつベンズアミド類のオルト位塩素化反応
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒による不活性な芳香族炭素 - 酸素結合切断を経る選択的モノアリール化
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Syntheses and Reactivities of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and Aminocarbene Complexes in Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes
3. 学会等名 錯体化学会第66回討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒による芳香族炭素 - 酸素結合切断を利用した選択的モノ官能基化反応の開発と応用
3. 学会等名 第33回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hikaru Kondo, Nana Akiba, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Selective Monofunctionalization via Cleavage of Inert Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi,
2. 発表標題 Intermediacy and Chemistry of Vinylidene and Aminocarbene Complexes in Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes Catalyzed by Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒による炭素 - ヘテロ元素結合切断を経る芳香族ケトンの選択的モノアルケニル化反応
3. 学会等名 第109回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 キノリノラト - ホスフィン配位子もつロジウム触媒による末端アルキンの第二級アミンを用いた逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応とその反応機構に関する研究
3. 学会等名 第109回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 キノリノラトとホスフィン部位からなるPNO配位子をもつロジウム触媒を用いた末端アルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応とその反応機構に関する研究
3. 学会等名 第5回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒を用いた芳香族炭素 - 酸素結合切断を経る選択的モノアリール化反応の開発
3. 学会等名 第71回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 不活性結合切断を利用した触媒的官能基導入
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会第二回例会（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Development of Quinolinolato-rhodium-catalyzed Coupling Reactions Using Terminal Alkynes
3. 学会等名 Centre in Green Chemistry and Catalysis Annual Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Chelation-Assisted Catalytic C-H Functionalization by Means of Electrochemical Oxidation
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on C-H Activation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi
2. 発表標題 Development of Quinolinolato Rhodium-Catalyzed Reactions Using Terminal Alkynes
3. 学会等名 12th International Symposium on Organic Reactions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Development of New Coupling Reaction Using Alkenyl Esters and Its Mechanistic Studies
3. 学会等名 Department Seminar at Nanyang Technological University (Singapore) (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Convenient Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Unreactive Carbon Bonds Cleavages
3. 学会等名 BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年



1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Short Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Arylation of C-H and C-O Bonds in Aromatic Ketones
3. 学会等名 Pacifichem2015 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 垣内史敏
2. 発表標題 Catalytic alpha-Acylation at ortho C-H Bond in Arenes with Cyclic Alkenyl Carbonates
3. 学会等名 Pacifichem2015 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 三宅将士、荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Arylation of Sterically-Congested C-H Bonds of Aromatic Ketones
3. 学会等名 Pacifichem2015 (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones via Selective Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds Cleavage
3. 学会等名 Pacifichem2015 (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Efficient Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Ruthenium-Catalyzed C-O Arylation
3. 学会等名 Pacifichem2015 (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 三宅将士、荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 トリアリールホスフィン配位子を持つルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンの立体的に込み合った位置における炭素 - 水素結合切断を経るアリール化
3. 学会等名 第70回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Monoselective Alkenylation of Aromatic Ketones via Cleavage of Carbon-Heteroatom Bonds with Unconventional Chemoselectivity
3. 学会等名 the 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 ルテニウム触媒による芳香族ケトン類のオルト位炭素 - 酸素結合の選択的アリール化を用いた多環芳香族炭化水素の効率的合成
3. 学会等名 第62回有機金属化学討論会
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Efficient Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Ruthenium-Catalyzed C-O Arylation
3. 学会等名 International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7) and 4th JACI/GSC Symposium (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏
2. 発表標題 Development of Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones via Chemoselective Cleavage of Carbon-Oxygen Bonds
3. 学会等名 International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7) and 4th JACI/GSC Symposium (国際学会)
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考