慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	ハードな配位子をもつソフトな遷移金属錯体を触媒に用いた新分子変換法の開発
Sub Title	Developments of new molecular transformations using soft transition metal catalysts bearing a hard ligand
Author	垣内, 史敏(Kakiuchi, Fumitoshi) 河内, 卓彌(Kōchi, Takuya)
Publisher	
Publication year	2020
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2019.)
JaLC DOI	
Abstract	本研究では、ソフトな遷移金属であるロジウムにハードなキノリノラト配位子を結合させた錯体の合成と、それらを用いた新規触媒反応の開発を行った。キノリノラトにホスフィン部位を導入した三座配位子 (PNO配位子) を持つロジウム錯体を合成した。これら (PNO)Rh錯体を触媒に用い、オルト位にビニル基を持つ末端アリールアセチレンと第二級アミンとの反応を行ったところ、中間体のビニリデン錯体とアミンの反応で生成したと考えられるアミノカルベン中間体を経て 2 - アミノインデン類を与える反応を開発した。この反応は、末端アルキンから発生させたアミノカルベン種を触媒的炭素 - 炭素結合生成反応に利用した初めての反応である。 In this research project, we have investigated developments of new catalytic reactions of terminal alkynes with nucleophilnes using quinolinolato-rhodium complexes as a catalyst. We synthesized a variety of rhodium complexes having a tridentate phosphine-containing quinolinolate ligand (PNO ligand). This (PNO)rhodium complexes showed a unique catalytic activity for reactions of terminal alkynes with nucleophiles such as amines. We used the (PNO)rhodium catalyst in a hydroaminative cyclization reaction of enynes with secondary amines. The reaction of 2-vinylphenylacetylenes with secondary amines gave 2-aminoindenes in good yields via hydroaminative cyclization. The reaction is considered to proceed via carbon-carbon bond formation on a catalytically generated aminocarbene ligand. To the best of our knowledge, this reaction is the first application of aminocarbene ligands catalytically generated in situ from organic substrates to carbon-carbon bond forming reactions.
Notes	研究種目：基盤研究 (B) (一般) 研究期間：2016～2018 課題番号：16H04150 研究分野：有機合成化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_16H04150seika

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.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ７ 月　 ３ 日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2016～2018
課題番号：１６Ｈ０４１５０

研究課題名（和文）ハードな配位子をもつソフトな遷移金属錯体を触媒に用いた新分子変換法の開発

研究課題名（英文）Developments of New Molecular Transformations Using Soft Transition Metal Catalysts Bearing a Hard Ligand

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）　　13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ソフトな遷移金属であるロジウムにハードなキノリノラト配位子を結合させた錯体の合成と、それらを用いた新規触媒反応の開発を行った。キノリノラトにホスフィン部位を導入した三座配位子（PNO配位子）を持つロジウム錯体を合成した。これら(PNO)Rh錯体を触媒に用い、オルト位にビニル基を持つ末端アリールアセチレンと第二級アミンとの反応を行ったところ、中間体のビニリデン錯体とアミンの反応で生成したと考えられるアミノカルベン中間体を経て２-アミノインデン類を与える反応を開発した。この反応は、末端アルキンから発生させたアミノカルベン種を触媒的炭素－炭素結合生成反応に利用した初めての反応である。

研究成果の学術的意義や社会的意義
有機合成化学において、効率的な目的化合物の合成は、限りある資源の有効利用や化学廃棄物を削減のために重要である。その中でも触媒的分子変換法の開発は、エネルギーや化学物質の使用量を削減することができため環境調和型合成手法として、近年益々重要性が高くなっている。本研究では、遷移金属錯体が持つ触媒としての新しい性質を創成することを目指し、ソフトな金属であるロジウムに対してミスマッチングな性質を持つハードな配位子であるキノリノラートを導入させた錯体を触媒に用いた反応を開発した。この触媒を用いることで、新規な反応性を遷移金属に付与できた。この様な方法論は今後の反応開発における新機軸を与えると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we have investigated developments of new catalytic reactions of terminal alkynes with nucleophilnes using quinolinolato-rhodium complexes as a catalyst. We synthesized a variety of rhodium complexes having a tridentate phosphine-containing quinolinolate ligand (PNO ligand). This (PNO)rhodium complexes showed a unique catalytic activity for reactions of terminal alkynes with nucleophiles such as amines. We used the (PNO)rhodium catalyst in a hydroaminative cyclization reaction of enynes with secondary amines. The reaction of 2-vinylphenylacetylenes with secondary amines gave 2-aminoindenes in good yields via hydroaminative cyclization. The reaction is considered to proceed via carbon-carbon bond formation on a catalytically generated aminocarbene ligand. To the best of our knowledge, this reaction is the first application of aminocarbene ligands catalytically generated in situ from organic substrates to carbon-carbon bond forming reactions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：キノリノラトロジウム錯体　ロジウムビニリデン錯体　新規合成手法開発　環境調和型反応　触媒的分子変換　元素消費削減型反応　高難度分子変換

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

1．研究開始当初の背景

有機合成化学において、遷移金属錯体を触媒に用いた分子変換反応は目的化合物を効率的かつ選択的に得るために不可欠な手法である。これまでに数多くの反応が開発され、多様な形式の炭素－炭素結合ならびに炭素－ヘテロ原子結合形成を効率的に行うことが可能になっている。触媒活性や選択性向上を目的として、金属上にホスフィンやオレフィン、一酸化炭素などの配位子を導入することが広く行われている。中でも、多座配位子は金属からの解離が起こりにくいことから様々な配位子が開発され、用いられている。それらの多くはビスホスフィンやビスオレフィンなどのソフトな配位子であり、それらを配位子に持つ遷移金属錯体を触媒に用いた反応開発の例は数多くある。これに対して、8-ヒドロキシキノリンのようなハードな二座配位子を持つ遷移金属錯体を触媒に用いた反応に関する報告はほとんど無く、本研究により、有機合成化学分野におけるこれまでにない新方法論を創出することができると期待される。

2．研究の目的

ソフト配位子を持つ低原子価後周期遷移金属錯体を触媒に用いた場合には達成が困難な触媒的分子変換法の開発を目指し、ソフト金属とハード配位子の組み合わせを持つ錯体の触媒活性明らかにすることを目指し検討を行った。遷移金属触媒反応において、これまでほとんど利用例が無いハードな 8-ヒドロキシキノリンを配位子に用い、遷移金属として多様な分子変換に多く利用されるソフトな 1 価のロジウムと錯形成させた錯体を触媒に利用した新規分子変換反応の開発を目指した。具体的には、課題１「アルキンと炭素－炭素および炭素－ヘテロ二重結合間での[2+2]型環化反応の開発」、課題 2「キノリノラト配位子上の置換基による反応性の制御」、課題 3「末端アルキンとエポキシドやアジリジンのカップリングによるヘテロ五員環構築法の開発」、課題 4「ビニリデン錯体へのアミンの攻撃を鍵とする共役ジエナミンの合成法の開発」について検討を行った。

3．研究の方法

これまでに行ってきたいくつかの検討結果をもとにして、良好な反応性を持つことを見出している 8-キノリノラト配位子（Q と省略）を持つ１価ロジウム錯体[(Q)Rh(L1)(L2)]を用いて反応の開発を行った。また、これまでの知見や本研究途上で得られた知見をもとにして、他の構造を持つキノリノラト金属錯体を合成し、それらを触媒に利用いて 6 つの課題について検討した。

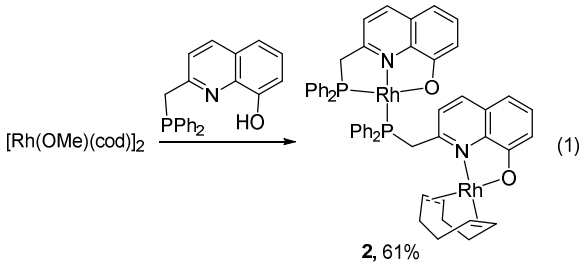
課題１では、これまでの検討で見出した脂肪族末端アルキンとアクリル酸エステルの[2+2]型環化反応によるシクロブテン類合成反応の展開と求電子剤としてカルボニルやイミノ基を持つ化合物を用いてヘテロ原子が置換したシクロブテン類の合成法を開発を目指して検討を行った。課題 2 では、キノリノラト配位子上の置換基により、錯体の反応性を制御し、より効率的・選択的に機能する触媒系の構築を目指して検討を行った。これまでの検討において末端アルキンとアクリル酸エステルとの反応により、形式的な[2+2]付加型生成物であるシクロブテン類の合成には、ホスフィンの添加が必要であることを見出していた。この知見を基にして、8-(2-R-Q)配位子上にホスフィン部位を導入することにより、ホスフィンの添加を必要としない高活性な触媒を合成し、それらを触媒として利用した多置換シクロブタン類の簡便な合成法の開発を検討した。課題 3 に関する検討では、塩基が作用して生じるビニリデンロジウム錯体とエポキシドやアジリジンとの反応により、ヘテロ五員環化合物を合成する新手法の開発を検討した。課題 4 では、アルキン 2 分子と第二級アミンとの反応により共役ジエナミンを与える反応の開発を検討した。さらに、第一級アミンとの反応で対応する共役ケチミンを生成する反応も検討した。

4．研究成果

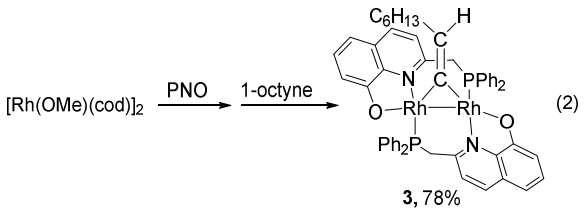
課題 1「アルキンと炭素－炭素および炭素－ヘテロ二重結合間での[2+2]型環化反応の開発」および課題 2「キノリノラト配位子上の置換基による反応性の制御」

キノリノラトロジウム錯体[(Q)Rh(cod)]（**1**）を触媒に用いたアルキンとアルケンの[2+2]型付加反応の展開を効率的に進行させるために反応機構に関する知見を得ることとした。この検討は、課題 2 の「キノリノラト配位子上の置換基による反応性の制御」にも関連した検討である。

反応の進行に必須であるホスフィン部位を配位子上に導入した配位子の合成とそれら配位子を持つロジウム錯体の合成を行った。8－キノリノールの 2 位に CH_2PPh_2 部位を導入し、P^N^O の三座で配位できる配位子（PNO）を合成した。この配位子と[Rh(OMe)(cod)]を反応させると二核 PNO ロジウム錯体 **2** が収率 61%得られた（式 1）。この錯体の COD 配位子は、を様々なホスフィン配位子やピリジン、一酸化炭素配位子に変換可能であった。



錯体 **2** を用いて末端アルキンと電子不足アルケンとの反応を行ったが、反応の進行は確認できなかった。反応のどの段階の進行が抑制されているかについて情報を得るために、系中で発生させた錯体 **2** を用いて、重要中間体であるビニリデンロジウム錯体の発生に関する情報を得るため種々検討した。その結果、ビニリデンが 2 つのロジウム中心に橋掛けしている興味ある錯体 **3** を 78%で得ることが出来た（式 2）。この成果は、末端アルキンとキノリノラトロジウム錯体の反応で、ビニリデン錯体が発生することを直接示したもので、有用な知見である。

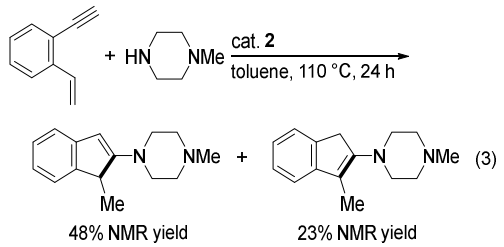


この錯体はアルキンがビニリデンへ異性化したものを捕捉したものであり、この錯体とアルケンとの反応を検討することにより、[2+2]型付加反応を 効率的に進行させるための知見を得ることとした。しかしながら、[2+2]型反応に関する知見は得られなかった。

課題 3「末端アルキンとエポキシドやアジリジンのカップリングによるヘテロ五員環構築法の開発」

ヘテロ五員環構築法の基質の検討を行った。末端アルキンがロジウムキノリノラト錯体との反応で生じるロジウムビニリデン種への求核剤の攻撃によるヘテロ五員環生成物を与える反応条件の検討を、様々な化学量論反応により詳細に行った。その結果、反応途上で生成する中間体の不安定さが反応を効率的に進行させるための障害になっていることが推定された。そこで、ロジウムビニリデン中間体の反応性ならびそれらがアミンと反応した際に生じるロジウムアミノカルベン中間体の反応性を詳細に検討し、アミノカルベン種を効率的に捕捉できる工夫を反応系に導入することで、反応を円滑に進行させることができると推定した。

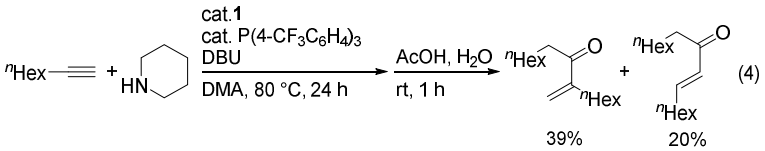
ロジウムカルベン種が持つ反応性を参考にしてアルケンをアミノカルベン種の捕捉剤として用いた反応を検討した。この場合には、アルキンだけでの反応が優先的となり、アミノカルベン種の捕捉を効果的に行うことができないことが分かった。そこで、反応中間体を効率的に捕捉するための分子設計として、芳香環にアルキン部位とアルケン部位が近接位に存在する化合物を基質として用いて、*N*-メチルピペラジンを求核剤に用いて検討を行った。その結果、想定してた生成物ではなく、アルキン部位とアルケン部位ならびに *N*-メチルピペラジンを取り込んだ環状エナミン構造を持つインデン誘導体が生成することが明らかとなった（式 3）。



この反応に適用可能なオルトビニルフェニルアセチレンを調べたところ、ビニル基ならびにアルキニル基のパラ位に置換基を持つ基質でも効率的に反応が進行することが分かった。アミンとしては、環状構造持つものだけでなく、鎖状の第二級アミンも適用できることが明らかとなった。この反応は、アルキンとアミンから発生したアミノカルベン種を触媒的分子変換に取り込んだ初めての研究成果であり、当初予定していた研究計画ではないが、ビニリデン錯体を用いる合成反応に関する研究に有用な知見を与える研究成果である。

課題 4「ビニリデン錯体へのアミンの攻撃を鍵とする共役ジエナミンの合成法の開発」

求核剤として第二級アミンを用いて、アルキン 2 分子とアミン 1 分子の 2:1 型付加反応について検討を行った。ロジウムキノリノラト錯体によりアルキンを活性化させてロジウムビニリデン種へと変化させる際に、溶媒の極性や添加剤が反応性・生成物選択性に影響を与えることが分かった。本反応では、1:1 付加生成物と 2:1 付加生成物が生成するが、溶媒の極性と添加剤を工夫することで、1:1 付加体の生成を抑制することができた。溶媒としてトルエンを用いた場合には 1:1 付加体であるエナミンが選択的に生成した。一方、今溶媒を DMA に変えるだけで、アルキンと第二級アミンの 2:1 付加生成物を優先的に得ることができた（式 4）。さらに、添加剤として用いるホスフィンの種類を変えることにより、2:1 付加体のレジオ選択性が変化することも見出した。



５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計9件（うち査読付論文　6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-Quinolinyl)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 Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi	4．巻 46
2．論文標題 Formation of α-Monosubstituted Propargylamines	5．発行年 2017年
3．雑誌名 Chemistry Letters	6．最初と最後の頁 1620-1623
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.170754	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 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 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 無
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 無
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 Koseki Yuta、Kitazawa Kentaroh、Miyake Masashi、Kochi Takuya、Kakiuchi Fumitoshi	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 2016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 無
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25件（うち招待講演　6件／うち国際学会　14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 2019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 JACI/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-Quinolinolato Rhodium Complexes
３．学会等名 ICOMC 2018（国際学会）
４．発表年 2018年

１．発表者名 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(PMe3)4-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(PMe3)4-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 重金政之、濵﨑太郎、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 森本圭彦、浜田百絵、河内卓彌、垣内史敏
２．発表標題 8-Quinolinolato-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 小野寺俊亮、石川聡也、河内卓彌、垣内史敏
２．発表標題 アリルベンゼン誘導体の炭素-炭素結合切断を経る触媒的直接アルケニル化反応
３．学会等名 第114回有機合成シンポジウム
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 aoki 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

〔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
研究分担者	河内　卓彌 (Kochi Takuya) (70396779)	慶應義塾大学・理工学部（矢上）・准教授 (32612)	