

| | |
|------------------|--|
| Title | 鉄触媒による不活性炭素-水素結合切断を経る官能基導入法の開発 |
| Sub Title | Developments of new methods of catalytic functionalization of unreactive C-H bonds using an iron complex |
| 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、低原子価鉄錯体を触媒に用いる不活性炭素-水素結合を利用する直截的合成法の開発を行った。低原子価鉄触媒は酸素に不安定なため、有機合成反応における触媒として利用される例はあまり多くなく、特に炭素-水素結合の官能基化に利用した例は少ない。本研究において、芳香族ケトンと2位に置換基をもつメチレンシクロプロパン類との反応を行うと、オルト位炭素-水素結合とシクロプロパン環の炭素-炭素結合という2種類の不活性な結合切断を経て炭素-炭素結合生成反応が進行する新規環境低負荷型高選択的分子変換反応を開発することができた。本反応は、ホモアリル基を炭素-水素結合の切断を経て導入する新手法である。</p> <p>In this research, I have investigated developments of new catalytic coupling reaction of aromatic ketones with methylenecyclopropane (MCP) derivatives via cleavages of carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds. Fe(PMe₃)₄ showed excellent catalytic activity for this coupling reaction. The reaction of pivalophenone with 2-phenyl-1-methylenecyclopropane (2-Ph-MCP) using Fe(PMe₃)₄ as a catalyst gave an ortho homoallylation product in low yield. Interestingly, however, the reaction using 4-trifluoromethylpivalophenone proceeded to give the corresponding homoallylation product in excellent yield. Benzophenone derivatives can be utilized in this reaction. Instead of 2-Ph-MCP, when the reaction was conducted using 2,2-diPh-MCP, the coupling reaction using pivalophenone took place smoothly to give the corresponding homoallylation product in high yield. To the best of our knowledge, this is the first example of the C-H homoallylation using methylenecyclopropanes via C-H and C-C bond cleavages.</p> |
| Notes | 研究種目：挑戦的研究 (萌芽) 研究期間：2017～2019 課題番号：17K19126 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_17K19126seika |

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.

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19126

研究課題名(和文)鉄触媒による不活性炭素-水素結合切断を経る官能基導入法の開発

研究課題名(英文) Developments of New Methods of Catalytic Functionalization of Unreactive C-H Bonds Using an Iron Complex

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低原子価鉄錯体を触媒に用いる不活性炭素-水素結合を利用する直截的合成法の開発を行った。低原子価鉄触媒は酸素に不安定なため、有機合成反応における触媒として利用される例はあまり多くなく、特に炭素-水素結合の官能基化に利用した例は少ない。本研究において、芳香族ケトンと2位に置換基をもつメチレンシクロプロパン類との反応を行うと、オルト位炭素-水素結合とシクロプロパン環の炭素-炭素結合という2種類の不活性な結合切断を経て炭素-炭素結合生成反応が進行する新規環境低負荷型高選択的分子変換反応を開発することができた。本反応は、ホモアリル基を炭素-水素結合の切断を経て導入する新手法である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに遷移金属触媒に用いた合成反応が様々開発され、化学量論反応では多量の化学物質とエネルギーが必要なプロセスを、より環境低負荷な条件で達成できるようになった。しかし、これら反応に用いられる金属はロジウムやパラジウム、白金といった貴金属が多くを占めており、持続的利用が困難視されている。本研究では、安価・安全な鉄触媒に用いることで、長きにわたり利用可能な合成手法を開発することを目指した。特に、炭素-水素結合を結合生成の起点として利用する直截的な合成を目指して検討した。その結果、鉄触媒だからこそ達成できる有用な合成手法を開発できた。このことは、有機合成が進む新しい方向性を示しているといえる。

研究成果の概要(英文)：In this research, I have investigated developments of new catalytic coupling reaction of aromatic ketones with methylenecyclopropane (MCP) derivatives via cleavages of carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds. Fe(PMe₃)₄ showed excellent catalytic activity for this coupling reaction. The reaction of pivalophenone with 2-phenyl-1-methylenecyclopropane (2-Ph-MCP) using Fe(PMe₃)₄ as a catalyst gave an ortho homoallylation product in low yield. Interestingly, however, the reaction using 4-trifluoromethylpivalophenone proceeded to give the corresponding homoallylation product in excellent yield. Benzophenone derivatives can be utilized in this reaction. Instead of 2-Ph-MCP, when the reaction was conducted using 2,2-diPh-MCP, the coupling reaction using pivalophenone took place smoothly to give the corresponding homoallylation product in high yield. To the best of our knowledge, this is the first example of the C-H homoallylation using methylenecyclopropanes via C-H and C-C bond cleavages.

研究分野：有機合成化学

キーワード：鉄錯体触媒 炭素-水素結合切断 直截的合成 環境低負荷型反応 炭素-炭素結合生成 高選択的分子変換

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、エネルギーや元素を無駄にせず効率的かつ選択的に目的の化合物を合成する手法は、様々な資源の枯渇が危惧されている現代において、次世代でも利用可能な技術として重要性が高くなっている。有機合成反応の中で、炭素-水素結合を利用する手法は、官能基導入の必要がなく、また官能基を失わない原子効率が高い反応として広く研究がなされており、この25年間で様々な合成手法が開発され、有機合成化学の方法論が大きく変革している。このように有用な合成手法となっている C-H 結合の官能基化反応であるが、それら反応を効率的に進行させるためには、貴金属からなる錯体を触媒に使う必要がある。これらの金属は将来的に枯渇が危惧されているため、より長く使え、安全なベースメタルを使う反応の開発が検討されている。特に、地殻中に最も多く含まれる遷移金属である鉄は、安全・安価であるため、長きにわたり利用可能な元素であるため、鉄を触媒に用いる C-H 結合の触媒的官能基化の開発は重要な研究課題である。

2. 研究の目的

本研究では、ベースメタルである鉄を触媒に用いることにより、効率的かつ選択的に炭素-水素結合を、炭素-炭素結合へ変換できる新規触媒的合成手法の開発を行った。特に、この20年以上にわたり国内外で広く研究されてきた貴金属錯体やレアメタル錯体を触媒に用いる不活性結合の官能基化反応において適用が困難とされてきた化合物に対して、鉄錯体がもつ特徴を活用し反応を進行させることを目指して検討した。また、これまでほとんど研究が行われていない、鉄触媒を用いた炭素-水素結合官能基化反応における重要因子の解明を目指すことで次世代にも利用可能な技術として確立することを目指した。

3. 研究の方法

低原子価鉄ホスフィン錯体は芳香族イミンと反応することが知られており、その結果を基にして $\text{FeCl}_2/\text{Mg}/\text{PMe}_3$ から系中で調製した低原子価鉄ホスフィン錯体や合成・単離した $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 錯体を触媒に用いて検討し、芳香族ケトン官能基化に関して検討した。

課題1では、芳香族化合物とアルケンならびにアルキンとのカップリング反応の開発を目指した検討を行った。芳香族ケトンやエステル、イミン、ニトリルなどの芳香族化合物の炭素-水素結合をアルケンやアルキンへの付加反応させる反応は、貴金属およびレアメタル触媒が高い活性を示すことが知られている。これらの反応を、合成・単離した $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ 錯体を触媒に用いて様々なアルケンやアルキンをカップリング剤に用いて検討した。特に、本申請者が研究の初期に見出した0価ルテニウム錯体触媒を用いる反応では適用できなかったアルケンの反応を検討した。さらに、アルキンとの反応も検討し、これまで貴金属触媒用いていたアルキル化やアルケニル化反応を、鉄触媒で達成する反応系を開発を目指した。

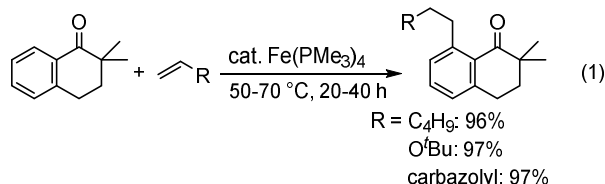
研究課題2では、有機鉄錯体がもつ求核的炭素の特性を利用した官能基導入法を開発を完投した。鉄錯体がもつ特徴の一つとして配位子の種類により反応点が変化することがある。置換基に対してメタ位やパラ位で炭素-水素結合の官能基化が進行する新規触媒反応の開発を目指して検討を行った。

研究課題3では、鉄錯体触媒を用いた炭素-水素結合官能基化反応の機構解明を検討した。鉄触媒を用いた炭素-水素結合官能基化は、二価や三価の鉄化合物を系中で活性な化学種へ変換させて利用する手法が多く用いられている。そのため、反応系に常磁性の化学種が存在することにより、NMR スペクトル測定が困難になる場合が多く、触媒活性種の構造についての知見はこれまでほとんど明らかになっていない。本課題では、反磁性鉄錯体を触媒に用いることにより、これまで手つかずである炭素-水素結合官能基化に活性を示す錯体の構造解析や速度論解析を行い、鉄錯体に貴金属錯体と同レベルの触媒活性をもたせるための重要因子を解明を検討した。

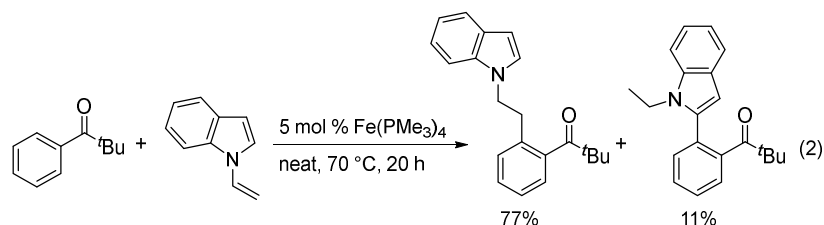
4. 研究成果

【研究課題1】芳香族化合物とアルケンならびにアルキンとのカップリング反応の開発

芳香族ケトンのオルト位 C-H 結合の0価鉄錯体触媒への酸化的付加を経るアルケンへの付加反応を見出した。この反応では、アセトフェノンの様に 1 位に水素をもつアシル基に対しては適用が困難であるが、ベンゾフェノンやピバロフェノンの様に 1 位に水素をもたない芳香族ケトンに対して高い活性を示した。本カップリング反応に利用可能なカップリング剤を検討したところ、ビニルエーテルやエナミンなど、ルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンとの反応には適用できなかったアルケンも反応に利用できることが分かった(式1)。



さらに、計画していた反応に加えて、鉄錯体では例が無い金属が結合位置を変える転位を経て進行する反応も見出すことができた。ピバロフェノンと*N*-ビニルインドールとの反応を行ったところ、想定生成物であるオルト位アルキル化体に加えて、インドールの2位でピバロフェノンのオルト位炭素でC-C結合生成が進行した生成物が得られることを見出した(式2)。この結果は、鉄触媒を用いた場合にも1,4-金属移動でC-H結合の切断とC-C結合生成が進行することを示している。適用可能なケトンとアルケンの組み合わせは限定的であるが、鉄触媒の特性を示す結果と言える。



さらに、メチレンシクロプロパン類をアルケンとして利用した場合、C-H結合のアルケン部位への付加に続くシクロプロパン環の開環を経て生成したと考えられるホモアリル化生成物が生成することを見出した。この反応では、C-H結合とC-C結合という2種類の不活性結合切断を経る触媒反応であり、これまでに報告例が無い形式の反応である。この反応は計画していなかった反応であるが、反応で得られる生成物は、形式的に1,3-ブタジエン類との反応により生成する型の物である。しかしながら、ブタジエン類との反応例がほとんど知られていないことが進行した形式の生成物であるなど、既存の合成法では合成困難な構造の化合物を簡便に与える有用な合成手法である。

〔研究課題2〕有機鉄錯体をもつ求核的炭素の特性を利用した官能基導入法の開発

触媒として系中で発生させた0価鉄錯体を用いて、芳香族ケトンとの反応を行った場合、パラ位のC-H結合がもう一分子の芳香族ケトンのカルボニル基に付加した形式の生成物を与えることを見出した。鉄0価種を系中で発生させるために、FeCl₂をMgで還元する方法を取っていたため、カルボニル基はMgからの電子移動で還元されることが分かった。そこで、合成したFe(PMe₃)₄を触媒に用いて、Mgが存在しない条件で反応を行い、望まないカルボニル基の還元を回避することを検討した。その結果、目的のパラ位C-H結合の付加反応も停止してしまうことが分かった。適切な還元電位をもつ金属を電子源に用いることが必要であることが分かった。

〔研究課題3〕鉄錯体触媒を用いた炭素-水素結合官能基化反応の機構解明

鉄触媒を用いたC-H結合のアルキル化反応に関して、触媒反応に関与する錯体の構造についての知見は取るために量論反応をNMRチューブ中で検討した。シールドキャップ付きNMRチューブを使い、グローブボックス中でサンプリングしてNMR測定を行ったが、寿命な分解能が得られるスペクトルの測定は困難であった。出発原料錯体はNMR測定可能であることから、途中で生成する中間体の一部が熱または酸素、水に不安定であり、分解してしまうことが可能性の一つとして考えられた。React IRやNMRでのMix技術など他のスペクトル測定法を使い、中間体の構造を解析することが必要であるとの結論に至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Kochi Takuya, Ichinose Kazuya, Shigekane Masayuki, Hamasaki Taro, Kakiuchi Fumitoshi | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Metal-Catalyzed Sequential Formation of Distant Bonds in Organic Molecules: Palladium-Catalyzed Hydrosilylation/Cyclization of 1,n-Dienes by Chain Walking | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 5261 ~ 5265 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201814558 | 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 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 J. Am. Chem. Soc. | 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 Org. Lett. | 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 Kondo Hikaru、Kochi Takuya、Kakiuchi Fumitoshi | 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 Org. Lett. | 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 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 2017年 |
| 3. 雑誌名 J. Org. Chem. | 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 - |

[学会発表] 計44件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 16件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Arylation of Aromatic C-H and C-O Bonds Using Arylboronates |
| 3. 学会等名 28th International Congress on Organometallic Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 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 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 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 28th International Congress on Organometallic Chemistry (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 28th International Congress on Organometallic Chemistry (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 28th International Congress on Organometallic Chemistry (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 ₃) ₄ -Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones |
| 3. 学会等名 28th International Congress on Organometallic Chemistry (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 43rd International Conference on Coordination Chemistry (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 ₃) ₄ -Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones |
| 3. 学会等名 4th International Symposium on C-H Activation (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Issei Suzuki, Hikaru Kondo, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Selective Monoarylation of Aromatic Ketones via C-H Bond Cleavage by Trialkylphosphine Ruthenium |
| 3. 学会等名 4th International Symposium on C-H Activation (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、濱崎太郎、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 森本圭彦、浜田百絵、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 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 14th The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (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 14th The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (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 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 Naoki Kimura, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi |
| 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 2018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回有機合成化学談話会 (湯河原セミナー) |
| 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 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 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小野寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏 |
| 2. 発表標題 環状アルケニル炭酸エステルを用いた芳香族炭素 - 水素結合切断を経る アリールケトンの触媒的合成 |
| 3. 学会等名 第6回JACI/GSCシンポジウム |
| 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 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 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shunsuke Onodera, Yusuke Hara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Catalytic Synthesis of α -Aryl Ketones Using Cyclic Alkenyl Carbonate via Cleavage of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds |
| 3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Naoki Kimura, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Iron-Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones |
| 3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) |
| 4. 発表年 2018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 Cleavage of Unreactive Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds |
| 3. 学会等名 The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) |
| 4. 発表年 2018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 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi |
| 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 2018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 2018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 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Palladium-catalyzed C-H Halogenation and Its Application by Means of Electrochemical Oxidation |
| 3. 学会等名 th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis (招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi |
| 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) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Fumitoshi Kakiuchi |
| 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) |
| 4. 発表年 2018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アミド類のオルト位炭素 - 水素結合の塩素化反応 |
| 3. 学会等名 第41回有機電子移動化学討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2018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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|