

領域略称名：集積反応化学  
領域番号：2105

平成23年度科学研究費補助金「新学術領域研究  
(研究領域提案型)」に係る研究経過等の報告書

「反応集積化の合成化学  
革新的手法の開拓と有機物質創成への展開」

(領域設定期間)  
平成21年度～平成25年度

平成23年6月

領域代表者 京都大学・大学院工学研究科・教授・吉田潤一

## 目 次

1. 研究領域の目的及び概要	… p2
2. 研究の進展状況	… p3
3. 研究を推進する上での問題点と今後の対応策	… p4
4. 主な研究成果	… p5
5. 研究成果の公表の状況	… p15
6. 研究組織と各研究項目の連携状況	… p29
7. 研究費の使用状況	… p31
8. 今後の研究領域の推進方策	… p31
9. 総括班評価者による評価の状況	… p32

## 1. 研究領域の目的及び概要

研究領域名： 反応集積化の合成化学 革新的手法の開拓と有機物質創成への展開

研究期間： 平成21年～平成25年

領域代表者： 京都大学工学研究科・教授・吉田潤一

補助金交付額：平成21年度 203,000千円 平成22年度 220,600千円 平成23年度 217,000千円

### (1) 研究領域の目的

有機合成化学は生物活性物質や機能性材料などの合成を通じ医学・薬学・材料科学等の広範な分野に大きく貢献してきたが、高度の活性や機能を発揮する有機分子の構築において依然として合成法が研究遂行上の律速となっていることも否めない。合成化学をさらに発展させ時代の要請に即応させるためには、今までに蓄積された莫大な知識に立脚し、より効率的なものへと再構築するとともに、新しい視点や斬新な手法を導入し、新たな高みへと飛躍する必要がある。本領域の目的は、時間的・空間的な反応集積化に着目し、短寿命活性種制御という特長を活かして従来達成困難であった分子変換法の構築を目指すとともに、実際の生物活性物質合成や機能性物質合成への展開を通じて実践的合成法に成熟させることである。すなわち、複数の化学反応を時間的・空間的に結合させて新しい直截的かつ効率的分子変換法を組立て、それらを利用して各種生物活性や機能をもった有機分子を精密かつ迅速に合成する化学という新学術領域を創製することである。

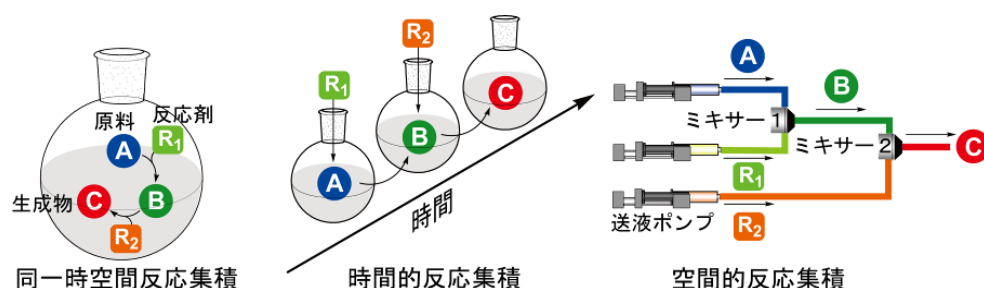
本領域研究により、中間生成物の分離・精製が不要となるなど有機合成を飛躍的に迅速化・効率化できるだけでなく、時間的・空間的反應集積化の特長を活かすことにより短寿命活性種を分解する前に利用でき、それらを活用する新規で直截的な分子変換が実現できる点で意義がある。このような研究成果は、有機合成化学の学術水準の飛躍的向上・強化に繋がるだけでなく、新物質創成を通じて医学・薬学・材料科学等の広範な分野に大きく貢献できると期待される。

### (2) 研究の概要

本研究で提唱する反応集積化の合成化学とは、複数の化学反応を時間的・空間的に結合させて新しい直截的かつ効率的分子変換法を組立て、それらを利用して各種生物活性や機能性をもった有機分子を精密かつ迅速に合成する化学である。集積化の方法は、下図のように同一時空間反応集積、時間的反應集積、空間的反應集積に分類できる。同一時空間反應集積とは、同じ反応器内で同時に複数の反応を協奏的に行うものである。時間的反應集積とは、同じ反応器内で複数の反応を逐次的に行うものである。空間的反應集積とは、複数の反応器を空間的に配置し、それぞれの反応器で同時に反応を行うものである。反応器間の物質移動を高速に行うためにはバッチ系よりも連続フロー系が有利である。

本領域研究では、反応の同一時空間集積化、時間的集積化、および空間的集積化に着目し、短寿命活性種制御という特長を最大限に生かし、従来達成困難であった各種分子変換法を構築するとともに、実際の生物活性物質合成ならびに機能性物質合成への展開を通じて実践的合成法として活用できることを明らかにする。

本領域研究は「多様な研究者による新たな視点や手法による共同研究等の推進により、合成化学の新たな展開を目指すもの」である。そのために、A01反応集積化法、A02生物活性物質の集積合成、およびA03機能性物質の集積合成の三つの研究項目を設け、それぞれの項目で研究に取り組む。



## 2. 研究の進展状況

### A01 反応集積化法

化学量論量反応、触媒反応、特殊反応場での反応の集積化に取り組んだ。

【化学量論量反応の集積化】 保護しないケトンカルボニル基をもつアリアルリチウム種、リチウムイノラート、カルバモイルリチウム種、および有機二亜鉛種の反応において、これらの超不安定有機アニオン種の発生と反応を空間的に集積化することにより、従来達成困難であった反応が可能になることを実証した。また、カチオン種の発生と反応を空間的に集積化することにより、グリコシルカチオン中間体の安定性を見積るとともにグリコシル化反応が行えることを明らかにした。ラジカル反応では、同一時空間集積化が有効であることを実証するとともに、マイクロリアクターによる精密温度制御も有効であることを明らかにした。

【触媒反応の集積化】 フロー・マイクロリアクター内への触媒の担持をめざして、触媒を担持した高分子膜のマイクロ流路内での作成およびそれを用いたクロスカップリング反応、シリカ担持触媒ホウ素化、ナノポーラス金の調製とそれを用いた酸化反応、イオン液体への触媒固定化などの開発を行った。さらに、A02班およびA03班との連携のために、生物活性物質合成や機能性材料開発をめざして、同一時空間集積化を中心に実践的な触媒反応開発に取り組んだ。

【特殊反応場での反応の集積化】 気液二相系の反応ではホウ素含有金-パラジウムナノクラスター触媒を用いた酸化反応で空間的反應集積化が有効であることを見出した。また、流路内に金属ナノ粒子をもつ光反応用デバイスを開発するなど光反応にも取り組んだ。さらに液-液並行流を利用した高活性中間体を空間的に制御する電極反応や、電極反応と触媒反応を時間的に集積化することにも成功した。

### A02 生物活性物質の集積合成

【同一時空間反応集積化】 カルボニルイリドの逆電子要請型分子間1,3-双極付加環化によるエンゲレリンAおよびコプシロシンAの触媒的不斉合成、クラジエリントルペノイドに共通して含まれる11-オキサビシクロ[6.2.1]ウンデカン骨格合成、縮環型カルバズール誘導体合成など、環骨格形成において複数の炭素-炭素結合を一挙に形成する反応集積化法の開発を行った。

【時間的反應集積化】 固相合成による人工塩基を含むDNAオリゴマーやアルカロイド合成において、時間的反應集積化が有効であることを実証した。さらに、同一時空間反応集積化と時間的反應集積化を組み合わせる抗腫瘍性マクロリド天然物(-)-イグジグオリドの初全合成を達成した。

【空間的反應集積化】 シアリル化反応、シガトキシンなどの梯子状ポリエーテルの合成、触媒的シリルエノール化などにおいて、フロー・マイクロリアクターの利用が、とくに大量合成において、極めて有効であることを実証した。

### A03 機能性物質の集積合成

【同一時空間反応集積化】 三段階の連続渡環環化と二量化を経由するインデノフルオレン二量体の合成、ヘキサラジアレンの三重環付加反応、炭素-水素結合切断を含む触媒的連続置換反応などの開発を行い、同一時空間反応集積化が $\pi$ 共役多環化合物を一挙に構築する方法として極めて有効であることを実証した。

【時間的反應集積化】 環状オリゴマー化反応とそれに続く電子移動酸化の時間的集積化により巨大環状ポリアレン合成に成功した。

【空間的反應集積化】 三色エレクトロクロミズムを示すビフェニルジイルジカチオン前駆体の合成は、従来のバッチ型反応では困難であったが、フロー・マイクロリアクターによる空間的集積合成が非常に有効であることを見出した。また、フローリアクターを用いたジアゾメタン誘導体の光分解による三重項カルベンの発生にも成功した。

### 3. 研究を推進する上での問題点と今後の対応策

本新学術領域を発展させるためには研究者間の連携が必要不可欠であるが、そのためには反応集積化の概念を共有するとともに、実際の実験的手法も共有することが重要である。とくに、空間的反応集積化を行うためには、フロー・マイクロリアクターの利用は不可欠であるが、より多くの研究者がフロー系の反応を理解し、それを実際に行えるようになることが、大きな課題である。

そのために、次の項目を実施した。

- (1) 反応集積化の概念を共有し、統一するために、論文・総説を出した。
  - (a) Cationic Three-component Coupling Involving an Optically Active Enamine Derivative. From Time Integration to Space Integration of Reactions. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 404.  
(ワンポットで行っていた反応をいかにしてフローで行うかの実例を示した。)
  - (b) Space Integration of Reactions: An Approach to Increase the Capability of Organic Synthesis. *Synlett* **2011**, 1189.  
(反応集積化の概念を整理して、実例とともに示した。)
- (2) 若手セミナーを開催し、フロー・マイクロリアクターの概念を説明するとともに、個別の研究について、フロー・マイクロリアクターをどのように利用できるのか、綿密にディスカッションを行った。
- (3) 共同利用のために、総括班でフロー・マイクロリアクターシステムを2セット購入した（今まで4研究室が利用）。
- (4) フロー・マイクロリアクターの利用経験がない研究室の学生を、経験豊富な研究室に一定期間派遣し、実際に実験を行うことにより利用法を習熟させた（4名の学生の派遣を実施）。

#### 問題点：

- (1) フロー・マイクロリアクターの合成反応への利用について十分な知識と経験をもっている研究者・研究室も多くなってきたが、まだ、なじみの薄いところもあるのが現状である。フラスコ化学しか経験のない化学者にとって、フロー系での空間的反応集積化を理解するのがなかなか困難である。
- (2) 予算の制約から、貸出用に購入したフロー・マイクロリアクターは、単純な均一系の反应用で、しかも2つの反応の集積化にしか対応していない。
- (3) ノウハウを含めた実験手法の習得のための学生派遣に伴う費用は、その研究室にとって大きな負担となっている。また、受け入れ側の研究室にとっても、実習に伴う消耗品費など経済的な負担が無視できない。このような理由から、学生派遣を多く実施できないのが現状である。当初、共同研究のための費用を総括班に計上していたが、これは制度上認められなかった。

#### 対応策：

- (1) 空間的反応集積化を理解しやすくするために、若手セミナーをさらに活用するとともに、セミナーにおいて実際の反応装置に触れる機会を設けるようにする。
- (2) 多様な反応に対応できるように、異なるタイプのフロー・マイクロリアクターを購入し、共同利用できるようにする。
- (3) 若手研究者の交流に要する経済的負担をなるべく小さくする工夫をすることにより、若手研究者の交流の機会をさらに多くする。
- (4) 今後、総括班の経費に共同研究のための費用を含められるよう、制度を改善していただければ幸いである。

## 4. 主な研究成果

### A01 反応集積化法

#### 【化学量論反応の集積化】

#### アニオン反応の集積化

不安定なアニオン種中間体を使って反応の集積化を行うためには、アニオン種を迅速に発生させ、それが分解する前に望む反応に利用することが必要である。そのためには、滞留時間を極めて短く制御できるフロー・マイクロリアクターを用いる空間的集積化が極めて有効であることを明らかにした。

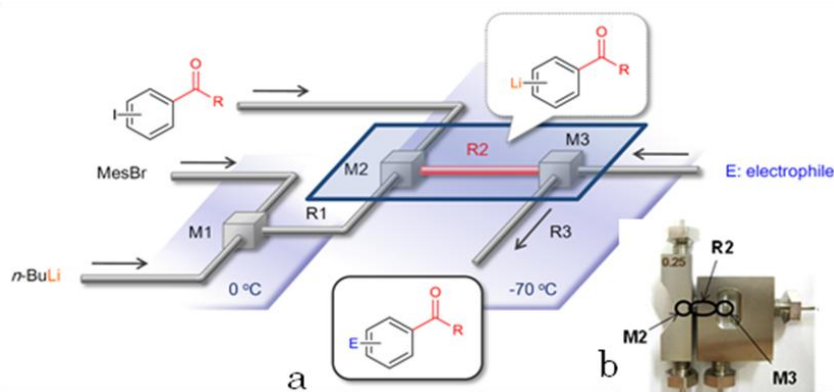


図1. ケトンカルボニル基を保護しない有機リチウム反応 a: フローシステムの概略 b: 新たに開発した集積型デバイス

した。フロー・マイクロリアクターを用い滞留時間を0.003秒以下にすることにより、ケトンのカルボニル基を保護せずに、分子内に有機リチウム種を発生させ、後で加えたアルデヒドなどの求電子剤と反応させることに成功した。さらに、この方法を利用してpauciflorol Fの形式合成も達成した。(吉田) (Kim, H.; Nagaki, A.; Yoshida, J. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 264)

また、フロー・マイクロリアクターによる滞留時間制御は、立体化学的に不安定な有機リチウム種の利用も可能にした。滞留時間を短く制御することにより、エナンチオ選択的に素早く発生させ、エピマー化する前に求電子剤と反応させる空間的集積化により光学活性アレン類の不斉合成を達成した。(吉田) (Tomida, Y.; Nagaki, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3744)

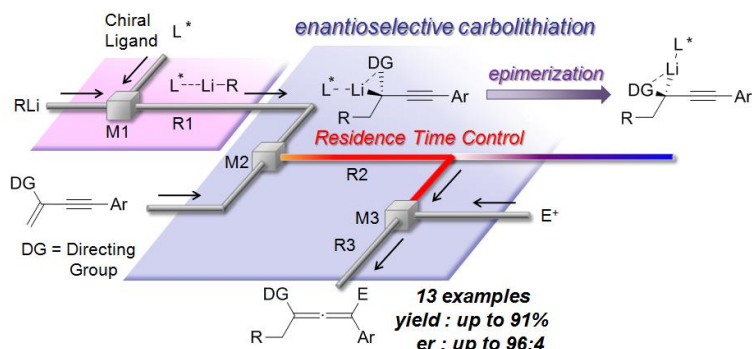


図2. 立体化学的不安定な有機リチウム種を中間体とする不斉合成

有機二亜鉛種と $\gamma$ -アシロキシ $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンとを反応させると3原子の脱離を伴う1,3-ジケトンが生成することを見出した。さらに $\alpha, \beta$ -1,2-ジケトンに対する有機二亜鉛種との反応では、シクロヘプタン-1,3-ジオンが生成することを見出した。この反応の副生物の生成を抑えるためには、低温で反応した後、室温のTHFを大量に加え、反応温度を上げるとともに反応濃度を一挙に下げることが必要である。ところがマイクロフロー法を適用したところ、35°Cで反応が行えることが明らかとなった。(松原) (Takada, Y; Nomura, K; Matsubara, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5204)

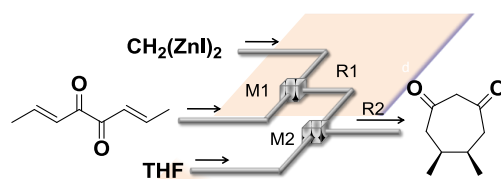


図3. 有機二亜鉛種と $\alpha, \beta$ -1,2-ジケトンとの反応

リチウムイノラートは、カルボニル基と反応すると環化付加により $\beta$ -ラクトンエノラートを与え、速やかな開環により4置換オレフィンを与える有機合成上有用な中間体である。ジブromoエステルの2回のリチウム-ハロゲン交換によりリチウムイノラートを発生させる方法は極低温を必要としスケールアップが困難であった。しかし、フロー・マイクロリアクターを利用することにより、効率よく発生させ各種求電子剤との

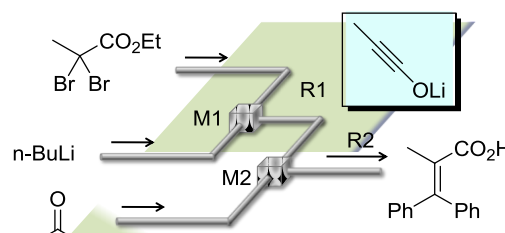


図4. フロー・マイクロリアクターによるリチウムイノラートの発生と反応

反応を行いオレフィン化生成物や複素5員環などを得ることに成功した。(新藤) (Yaji, K.; Shindo, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5469. Yaji, K.; Shindo, M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9808)

低温下でも容易に一酸化炭素を脱離する不安定なカルバモイルリチウム種の発生と反応をカルバモイルテルラートとブチルリチウムを用いフロー・マイクロリアクター中で行うことにより、フラスコに比べて収率・選択性が大きく向上することを明らかにした。(神戸)

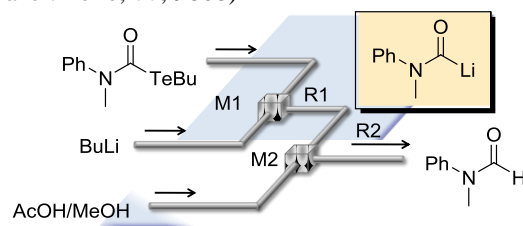


図5. カルバモイルリチウムの発生

時間的反應集積化もアニオン反應の集積化に有効であることを明らかにした。

チオホルムエステルに、リチウムアセチリド、フェニルグリニヤール反応剤、カルボニル化合物などの求電子剤を逐次的に加えることによりプロパルギルスルフィドが得られることを明らかにした。フロー・マイクロリアクターを用いた空間的集積化によりさらなる効率化をめざす計画である。(村井) (Murai, T.; Ohashi T.; Shibahara, F. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 70)

同一時空間反應集積化にも取り組んだ。 $\alpha$ -イミノエステルと塩化ジエチルアルミニウムとの反応で生成するアニオン種をアルデヒドで補足すると3成分カップリング生成物が得られることを見出した。フロー・マイクロリアクターの利用も有効であることが分かり、条件の最適化を行う計画である。(清水)

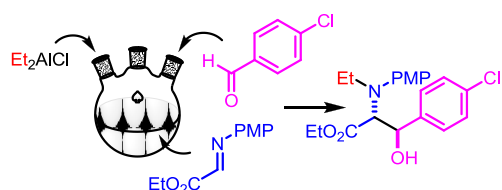


図6. 同一時空間集積型3成分カップリング

カチオン反應の集積化

低温電解酸化反応により調製した $\text{ArS}(\text{ArSSAr})^+\text{BF}_4^-$ をカチオン発生剤として用いるインダイレクトカチオンプール法をフロー系に適用したインダイレクトカチオンフロー法を開発し、温度・滞留時間を変化させてグリコシルカチオンの安定性を評価するとともに、種々のグリコシル化反応に利用することに成功した。(吉田) (Saito, K.; Ueoka, K. Matsumoto, K.; Suga, S.; Nokami, T.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5153)

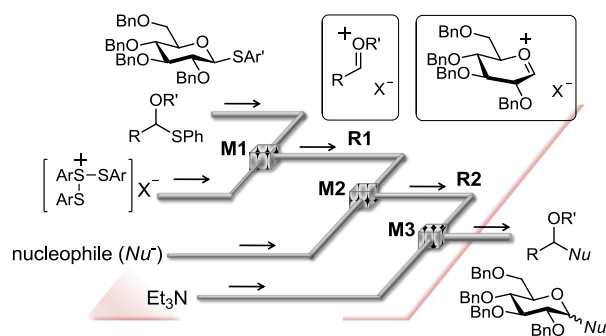


図7. インダイレクトカチオンフロー法によるグリコシル化

低温電解酸化により、第三世代までの dendritic ジアリアルカルベニウムイオンを発生・蓄積し、官能基をもたないポリスチレンとの反応を実現した(時間的反應集積化)。(吉田) (Nokami, T.; Watanabe, T.; Musya, N.; Suehiro, T.; Morofuji, T.; Yoshida, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4664. Nokami, T.; Watanabe, T.; Musya, N.; Morofuji, T.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Yoshida, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5575)

ラジカル反應の集積化

炭素ラジカルの寿命は極めて短いので同一時空間反應集積化が有効である。臭化銅(II)を用いた1,3-シクロヘキサジオン誘導体の連続型臭素化/芳香族化/ラクトン環化法を開発した。これらの反応を触媒的クロスカップリング反応と連結させ、多置換オレフィンや多置換フェノールの形成手法とした。さらに、スチレンのリビングラジカル重合反応をマイクロフロー型反応装置により試みた。バッチ系と比較して、分子量分布の狭いポリスチレンが高収率で得られた。マイクロリアクターの高い熱効率、精密な温度制御によるものと考えられる。(柳) (Kippo, T.; Fukuyama, T.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4006. Ryu, I.; Tani, A.; Fukuyama, T.; Ravell, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1869)

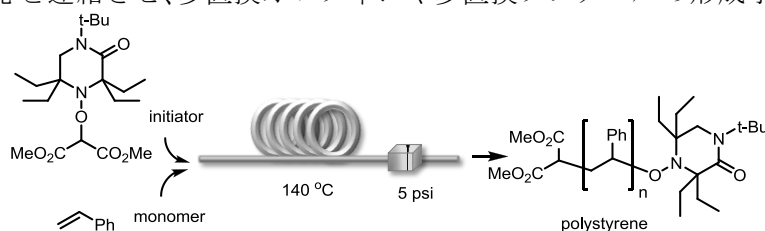


図8. フロー・マイクロリアクターを用いたリビングラジカル重合

### 【触媒反応の集積化】

触媒反応を空間的に集積化するためには、フロー・マイクロリアクター内の触媒担持が有効である。触媒担持高分子膜をマイクロ流路内に作成し、それを用いて鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行う方法を開拓した。また、本手法を医薬品 Losartan, Fenbufen の合成に適用し、その合成的有用性を示した。(魚住) (Yamada, Y. M. A.; Watanabe, T.; Beppu, T.; Fukuyama, N.; Torii, K.; Uozumi, Y. *Chemistry-A Eur. J.* **2010**, *16*, 11311)

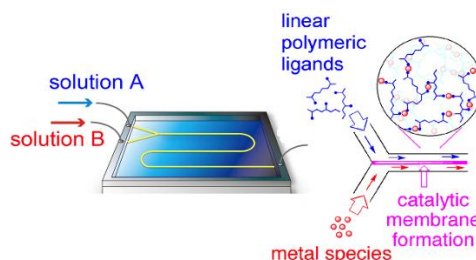


図9. 膜担持触媒によるクロスカップリング

シリカ担持触媒Silica-SMAP-Irを利用した芳香族化合物のオルト位選択的ホウ素化反応、ヘテロ芳香族化合物やフェノール誘導体の位置選択的ホウ素化法を開発した。空間的集積化を検討中である。(澤村) (Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3855. Yamazaki, K.; Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3978)

担体金属酸化物と担持した貴金属の両方から活性種を出す反応集積化の検討も行った。すなわち、コバルト酸化物担持パラジウムナノ粒子触媒がハロゲン化アールのホルミル化に有効であることを示した。(徳永)

ナノスケールの細孔を有するナノポーラス金を調製した。この触媒が、芳香環形成反応、アルコールの酸素酸化反応、および有機シラン化合物の酸化反応に対して優れた触媒活性を示すことを明らかにした。(浅尾) (Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbateur, Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093)

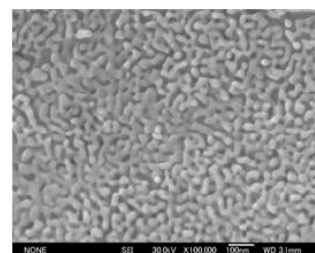


図10. ナノポーラス金薄膜の電子顕微鏡像

イオン液体中への触媒の固定化も検討した。イオン液体中に固定可能な不斉触媒の開発を行い、Diels-Alder反応に有効な不斉触媒・反応媒体一体型リサイクルシステムの構築を達成した。フロー・マイクロリアクターを用いた空間的集積化への展開を計画している。(稲永)

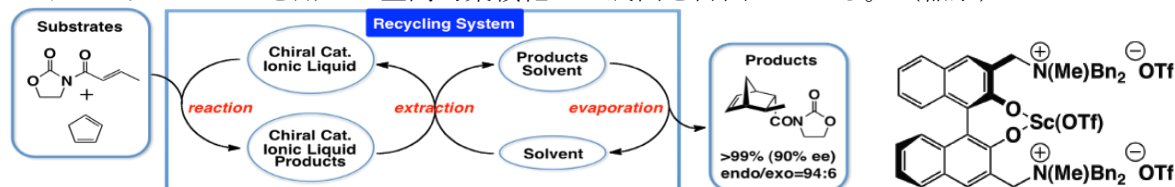


図11. イオン液体に固定化した触媒による不斉反応

時間的反応集積化の場合、一つの反応によって生じた共生成物が次の反応に悪影響を与える可能性がある。そのため、そのような共生成物を生じない環境調和性の高い反応の実現のため、金および白金錯体によるアリルアルコールの窒素求核剤による直接置換反応と時間的集積化を検討した。(大嶋)

触媒反応の同一時空間反応集積化の検討も行った。触媒量のヨウ化インジウム存在下、エステル、アリルトリメチルシランとジメチルフェニルシランとの反応によりホモアリルアルコールを効率的に得ることに成功した。エステルの還元とアリル化が同一時空間で起こっている。(馬場) (Nishimoto, Y.; Inamoto, Y.; Saito, T.; Yasuda, M.; Baba, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3382)

第2班との連携のために、生物活性物質合成をめざした触媒反応の集積化にも取り組んだ。

キラルな二重活性化型有機触媒を用いて、マイケル反応/マンニッヒ反応/アザ-マイケル反応/分子内アルドール反応/脱水反応を同一時空間集積化し、光学活性テトラヒドロピリジン誘導体を得ることに成功した。また、aza-MBH反応に続く分子内aza-Michael反応を同一時空間集積化して、イソインドリン誘導体合成も行った。(笹井) (Takizawa, S.; Inoue, N.; Sasai, H.; *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 377. Takizawa, S.; Inoue, N.; Hirata, S.; Sasai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9725)

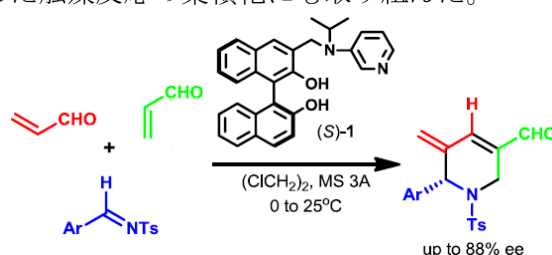


図12. 同一時空間集積化による光学活性テトラヒドロピリジン誘導体合成



イットリウム-錯体触媒による不斉プロトン化およびフッ化銅触媒によるケトンのアリル化反応を鍵反応として、抗結核薬リードであるR207910の世界初の触媒的不斉合成を達成した。(金井) (Saga, Y.; Motoki, R.; Makino, S.; Shimizu, Y.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7905)

多くの生理活性化合物の構造に見られる、第四級不斉炭素中心を有する1,1-二置換テトラヒドロ- $\beta$ -カルボリンを、キラル相間移動触媒を用いたアルキル化反応を利用し、高立体選択的に合成した。生成物の変換により、生理活性化合物の骨格中に見られる四環式化合物を効率的に合成する手法を確立した。(白川) (Shirakawa, S.; Liu, K.; Ito, H.; Maruoka, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1515. Wang, X.; Lan, Q.; Shirakawa, S.; Maruoka, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 321)

第3班との連携のために、機能性材料開発をめざした触媒反応の集積化にも取り組んだ。

スルホンの二重脱離反応と菌頭カップリング、フルオロベンゼンへの求核置換反応を巧みに組み合わせ、n型半導体として働く9種類のフッ素置換フェニレンエチニレンを合成することに成功した。

(折田) (Matsuo, D.; Yang, X.; Hamada, A.; Morimoto, K.; Kato, T.; Yahiro, M.; Adachi, C.; Orita, A.; Otera, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1300)

トリフルオロメチル銅 ( $\text{CF}_3\text{Cu}$ ) は含フッ素化合物の合成に有効であるが、 $\alpha$ -フッ素脱離により生じるジフルオロカルベン ( $:\text{CF}_2$ ) を生じやすい。そこで、 $\alpha$ -フッ素脱離を抑制した芳香族トリフルオロメチル化クロスカップリング反応を開発した。(網井) (Kondo, H.; Oishi, M.; Fujikawa, K.; Amii, H. *Adv. Synth. Cat.* **2011**, *353*, in press)

縮合反応と環化異性化反応の同一時間集積化により、一挙にビス複素環の合成に成功した。すなわち、種々の第一級アミンの存在下、チオカルバモイル基を有するエンインと $\beta$ -ブromo $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドとの菌頭カップリング反応を行ったところ、チエニルピロールが良好な収率で得られた。さらに、ケト基を有するエンインからフリルピロールが良好な収率で得られた。(大江)

### 【特殊反応場での反応の集積化】

均一液相系の反応だけでなく、気液二相系の反応場での反応集積化も検討した。

ホウ素含有金-パラジウムナノクラスター触媒を用いると、アリルアルコールの酸素酸化、続くマイケル付加反応の高分子反応場での集積化が可能になったことが明らかとなった。二段階目が律速段階であり、また、空間的集積化により副反応が抑制できることも

明らかとなった。(宮村) (Miyamura, H.; Yasukawa, T.; Kobayashi, S. *Green. Chem.* **2010**, *12*, 776. Yasukawa, T.; Miyamura, H.; Kobayashi, S. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 621. Kaizuka, K.; Miyamura, H.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15096. Yoo, W.-J.; Miyamura, H.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3095)

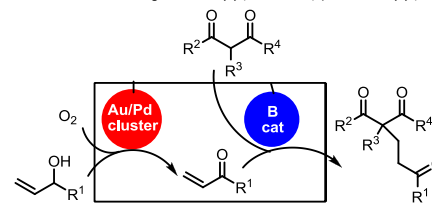


図13. 気液二相系の触媒反応の集積化

オゾンを経由して $\gamma$ -シリルアリルアルコールに作用させると付加型酸化が進行して、対応する $\alpha$ -シリルペルオキシアルデヒドが高収率で得られることを明らかにした。本付加型オゾン酸化反応は、1,3-双極子付加環化とオゾンドの捕捉が同一時間で反応集積化された結果と理解できる。(友岡) (Igawa, K.; Kawasaki, Y.; Tomooka, K. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 233)

一酸化炭素を供給しながらホモジナイザーによる旋断混合を行い、溶液中で一酸化炭素微小泡を生成させながらヨウ化アリのカルボニル化反応を行ったところ、通常攪拌の場合よりも格段に反応が速くなることを見出した。本反応をフロー・マイクロリアクターで行うこともできた。(布施)

環境負荷の小さい合成反応として注目されている光反応の集積化にも取り組んだ。マイクロ流路内部に金属ナノ粒子2次元配列を有するマイクロ流体デバイスの作製を行った。このデバイスを用いてアントラセンカルボン酸の光環化2量反応を行った結果、バルク反応容器に比べて

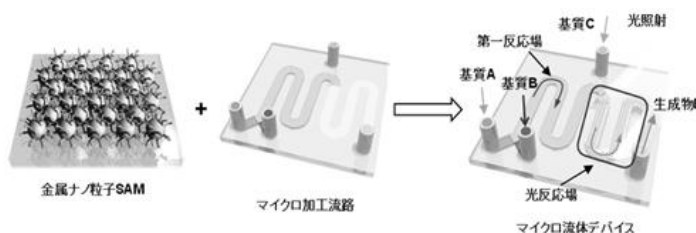


図14. 光反应用マイクロ流体デバイス

1 万倍以上の効率で近接場増強型光化学反応が進行することを明らかにした。(三木) (Isozaki, K.; Ochiai, T.; Taguch, T.; Nittoh, K.; Miki, K. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 221101)

同じく環境負荷の小さい合成反応として注目されている電極反応の集積化にも取り組んだ。

液-液平行流を利用し、電気化学的に発生させた高活性中間体を空間的に制御することで、従来のバッチ型の電解セルでは実現できない基質選択的なアルデヒドとハロゲン化アリルとの陰極クロスカップリング反応を開発した。溶液の導入場所により、大きく選択性が変化する。(跡部) (Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T.; Atobe, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2730)

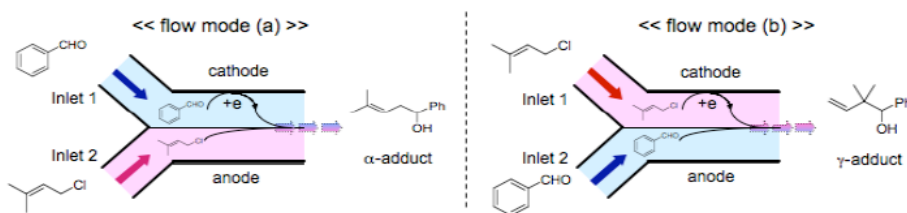


図15. 液-液並行流を利用する有機電解合成

電極反応と触媒反応との集積化においても興味深い成果が得られた。電気的スイッチのオン(酸化条件) / オフ(非酸化条件)を繰り返しながら逐次的に反応を行う、カップリング反応を開発した。(光藤) (Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Mizukawa, J.; Suga, S.; Tanaka, H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9256)

電解酸化によるヨウ素化を行った後に、電流をOFFにすることにより鈴木-宮浦カップリング反応をワンポットで行う電極反応と触媒反応の時間的集積化に成功した。ヨウ素化段階ではPd(II)/Pd(IV)の触媒サイクルが、2段階目のクロスカップリングにおいてはPd(0)/Pd(II)の触媒サイクルが関与していると考えられる。(垣内(史))

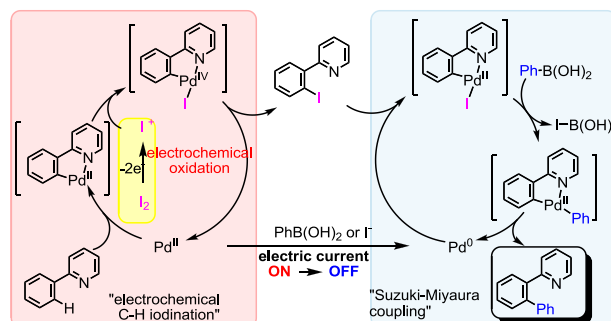


図16. 電解酸化と触媒反応の集積化

## A02 生物活性物質の集積合成

### 【同一時空間反応集積化】

ビニルエーテルやインドールを求双極子剤とするカルボニルイリドの分子間1,3-双極付加環化反応は、含酸素多環式骨格を一挙に与える優れた方法である。 $Rh_2(S\text{-TCPTTL})_4$ を用いる $\alpha$ -ジアゾ- $\beta$ -ケトエステルをカルボニルイリド前駆体とする逆電子要請型分子間1,3-双極付加環化反応による同一時空間反応集積化を基盤とするエングレリンAおよびコプシロシンAの触媒的不斉合成を検討した。(橋本) (Shimada, N.; Hanari, T.; Kurosaki, Y.; Takeda, K.; Anada, M.; Nambu, H.; Shiro, M.; Hashimoto, S. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6039. Shimada, N.; Hanari, T.; Kurosaki, Y.; Anada, M.; Nambu, H.; Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6572)

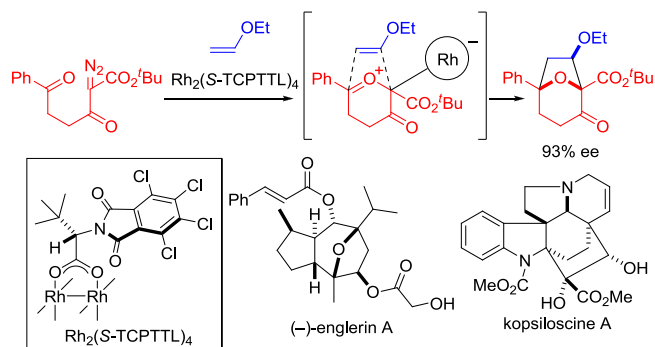


図17. 逆電子要請型分子間1,3-双極付加環化反応による同一時空間反応集積化

環骨格形成において複数の炭素-炭素結合を一挙に形成する反応集積化手法の開発を行った。アセチレンジコバルト錯体の[6+4]型付加環化反応を基盤として、11-オキサビシクロ[6.2.1]ウンデカン骨格を構築し、抗マラリア原虫活性を示すクラジエリントルペノイドである(-)-ポリアンテリンAの不斉全合成を達成した。(谷野) (Mitachi, K.; Shimizu, T.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3983. Dota, K.; Shimizu, T.; Hasegawa, S.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 910)

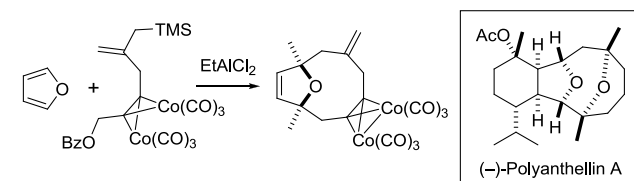


図18. [6+4]型付加環化反応による11-オキサビシクロ[6.2.1]ウンデカン骨格合成

イミン形成、Stilleカップリング、6πアザ電子環状反応、アミノアセタール形成を同一時空間集積化は3つの成分から含窒素6員環構造を一挙に構築できるアルカロイド類合成の強力な方法である。この方法を利用して、テントウムシの分泌する防御物質hippodamine、インドールアルカロイドの20-epiuleineおよびguettardineの立体化学を制御した初の不斉全合成を達成した。(勝村)

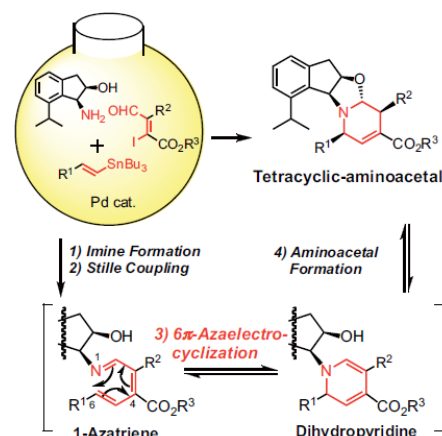


図19. 同一時空間反応集積による含窒素6員環構築

触媒的不斉分子内シクロプロパン化 (CAIMCP) を活用して合成した化合物から(-)-platencin と(-)-platensimycin の形式的な不斉全合成を達成し、CAIMCPが有用な光学活性中間体を合成する有力な手法であることを示した。反応集積化を活用した合成検討をさらに行う計画である。(中田)(Hirai, S.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5076. Hirai, S.; Nakada, M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 518)

医薬品開発の有望なシーズとして期待されている縮環型カルバゾール誘導体の触媒的環化異性化反応の集積化による合成に成功した。さらに本反応のさらなる同一時空間集積化を検討し、三連続、四連続、及び五連続環化反応による高度縮環型カルバゾールの構築に成功した。(大野)(Hirano, K.; Inaba, Y.; Watanabe, T.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 368. Hirano, K.; Inaba, Y.; Takahashi, N.; Shimano, M.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1212)

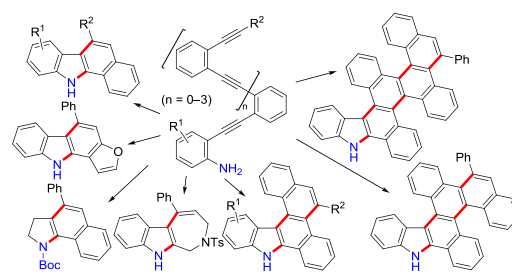


図20. 高度縮環型カルバゾールの構築

鎖状γ,δ-イノンとビニルエーテルの混合物に室温で光学活性白金錯体を作用させると、Englerin Aの部分構造である8-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン誘導体をエナンチオ選択的に一段階で合成した。また、白金錯体を触媒とするプロパルギルエーテル部位を有するアニリン誘導体とビニルエーテルとの反応により多環性インドール類の一段階合成にも成功した。(草間)(Ishida, K.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8842. Saito, K.; Sogo, H.; Suga, T.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 689)

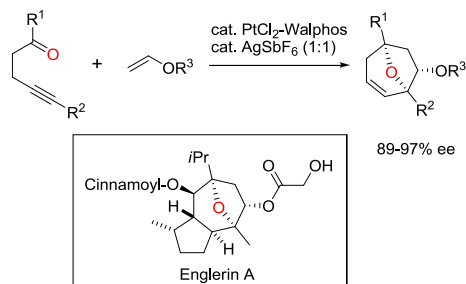


図21. 8-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン誘導体のエナンチオ選択的合成

ラジカル種と分子内二重結合等不飽和結合との反応による環形成反応は多環状化合物を一挙に構築する有用な方法である。ヨウ素化合物を還流クロロベンゼン中 1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) (ACN) 存在下 Bu<sub>3</sub>SnH で処理すると、4つの環をもつ生成物が一挙に得られ、

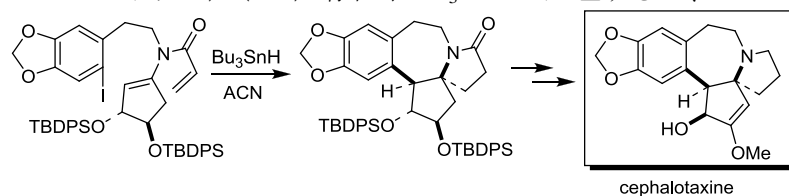


図22. ラジカル環化による多環状化合物合成

この化合物は4工程を経て(-)-セファロタキシンへと導くことができた。(石橋)(Li, Y.-Y.; Wang, Y.-Y.; Taniguchi, T.; Kawakami, T.; Baba, T.; Ishibashi, H.; Mukaida, N. *Int. J. Cancer* **2010**, *127*, 474)

パラジウム触媒存在下、2-(アルキニル)アリアルイソシアナートにベンジルアルコールを作用させると、四級不斉炭素をもつα, α'-二置換オキシインドールが得られることを見出した。

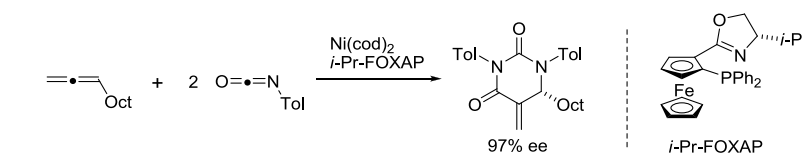


図23. イソシアナート2分子とアレン1分子との[2+2+2]付加環化反応

また、不斉ニッケル触媒の存在下でイソシアナートにアレンを作用させると、イソシアナート2分子

とアレン1分子との分子間[2+2+2]付加環化反応が進行し、ジヒドロピリミジン-2,4-ジオンがエナンチオ選択的に得られることを見出した。(三浦) (Toyoshima, T.; Mikano, Y.; Miura, T.; Murakami, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4584. Miura, T.; Morimoto, M.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15836)

### 【時間的反応集積化】

Rh(II)アミダート錯体を不斉ルイス酸触媒として用いたヘテロDiels-Alder反応と向山Michael反応を時間的集積化したジオスポンジン類の触媒的不斉合成を達成した。(橋本) (Anada, M.; Washio, T.; Watanabe, Y.; Takeda, K.; Hashimoto, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6850)

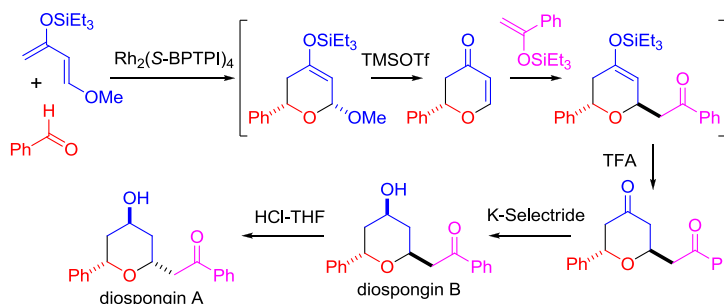


図24. 時間的反応集積化によるジオスポンジン類の触媒的不斉合成

核酸の合成法として使われていた固相合成法の利点を生かし、連続的に異種の反応を行うことで、有用な核酸誘導体を数多く合成することに成功した。4つの水素結合によって相補的塩基であるグアニン塩基と塩基対形成できる(ピロール-2-イル)カルボニル(Pyc)基をシトシン塩基の4位のアミノ基に導入したデオキシシチジンのホスホロアミダイトモノマーユニットの合成し、これを用いて、固相担体でこの人工塩基を含むDNAオリゴマーの合成法を確立した。フロー系での合成を計画している。(関根) (Ohkubo, A.; Kuwayama, Y.; Nishino, Y.; Tsunoda, H.; Seio, K.; Sekine, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2496. Sekine, M.; Oeda, Y.; Iijima, Y.; Taguchi, H.; Ohkubo, A.; Seio, K. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 210. Masaki, Y.; Miyasaka, R.; Ohkubo, A.; Seio, K.; Sekine, M. *J. Phys. Chem. (B)*, **2010**, *114*, 2517)

1,3-シクロヘキサジオンとホモベラトリルアミンをベンゼン中還流して系中でエナミンを生成し、連続的にトリフルオロピルビン酸エチルを作用させ $\gamma$ -ラクタムを得、続けて85%リン酸中で2時間加熱攪拌することにより目的のErythrina alkaloid様分子をワンポットで得ることに成功した。(柴田) (Ogawa, S.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shibata, N. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 521)

PhI(OAc)<sub>2</sub>共存下、触媒量のRh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>を用いるC-Hアミノ化により調製した環状スルファマートを塩基性条件下Boc<sub>2</sub>Oで処理すると、Boc化に続く分子内求核置換反応が進行し、ピロリジン誘導体が一挙に得られることを見出した。このワンポットピロリジン構築法に基づき、グルタミン酸受容体作用天然物カイトセファリンを合成する計画である。(畑山)

同一時空間反応集積化と時間的反応集積化を組み合わせた取り組みも行った。

ヒドロキシアルケンとエノンをRu触媒存在下マイクロ波照射条件下100 °Cで反応させると、交差メタセシス反応と分子内oxa-Michael反応が連続的に進行し、生じたシリルオキシケトン単離することなく、トリエチルシランとBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>で処理すると、目的とするメチレンビステトラヒドロピラン骨格を得ることができた。この化合物から海洋産マクロリド天然物(-)-イグジグオリドの初全合成を達成し、イグジグオリドがヒト肺がん細胞の増殖を顕著に抑制することを突き止めた。(佐々木) (Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1636. Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Heterocycles* **2010**, *82*, 641. Fuwa, H.; Suzuki, T.; Kubo, H.; Yamori, T.; Sasaki, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2678)

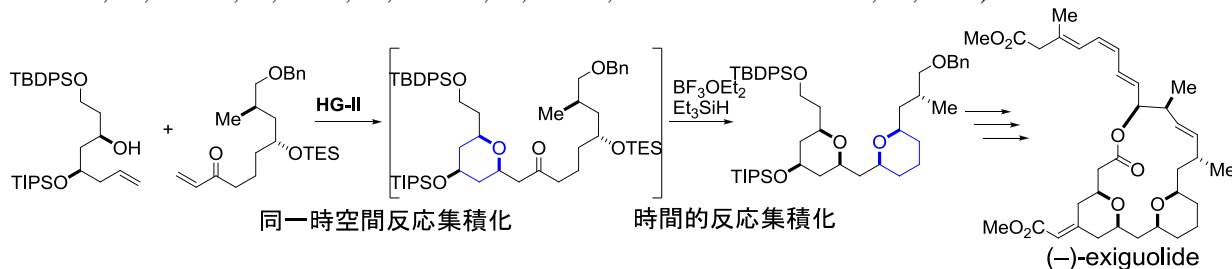


図25. 同一時空間および時間的反応集積化の組み合わせによるメチレンビステトラヒドロピラン骨格構築

### 【空間的反応集積化】

赤潮の原因毒であるブレベトキシンや、熱帯地方の魚介類による食中毒“シガテラ”の原因物質で

あるシガトキシンやマイトトキシンなど、強力な生物活性を示す梯子状ポリエーテル合成に有用な  $\alpha$ -シアノエーテルを経由する二環構築型収束的合成法 ( $\alpha$ -シアノエーテル法) において、フロー・マイクロリアクターを利用すると還元的エーテル化が進行し、用いる基質の量に依存せず良好な収率で目的物を与えることを見出した。(大石) (Oishi, T.; Imaizumi, T.; Murata, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 108)

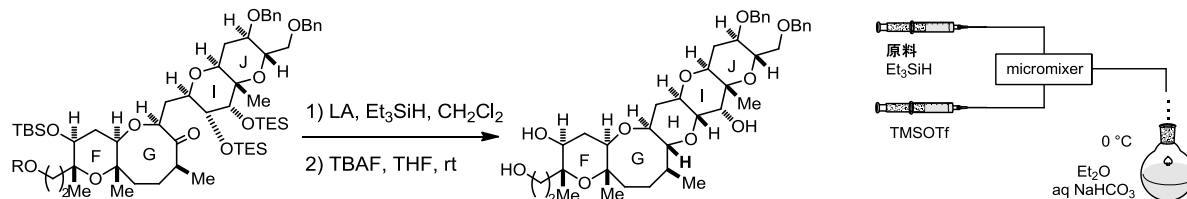


図26. フロー・マイクロリアクターを用いた梯子状ポリエーテル合成

フロー・マイクロリアクターを用いた実用的なシアリル化反応および糖鎖合成において最も難関な合成とされているポリシアル酸の合成を行った。シアリル化/脱保護を繰り返すことによってポリシアル酸構造を伸張するのではなく、マイクロフロー「グリコシル重合反応」によるポリシアル酸合成法を開発した。 $\alpha(2-9)$ 結合が5つ連なったペンタポリシアル酸を一挙に得ることができた。(深瀬)

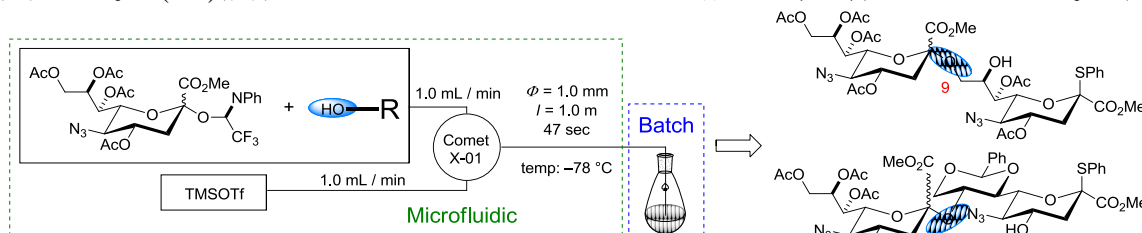


図27. フロー・マイクロリアクターを用いた実用的なシアリル化反応

触媒的シリルエノールエーテル化を開発したが、バッチ条件では、生じたシリルエノールエーテルが未反応の基質とホモアルドール反応を起こすこと、ならびにアリルシランの分解が競合することが問題となっていた。しかし、フローマイクロリアクターで行うと、これらの問題点が劇的に改善されることを明らかにした。(高須) (Takasu, K.; Tanaka, T.; Azuma, T.; Takemoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8246. Takasu, K.; Nagamoto, Y.; Takemoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8427. Fujitani, M.; Tsuchiya, M.; Okano, K.; Takasu, K.; Ihara, M.; Tokuyama, H. *Synlett* **2010**, 822)

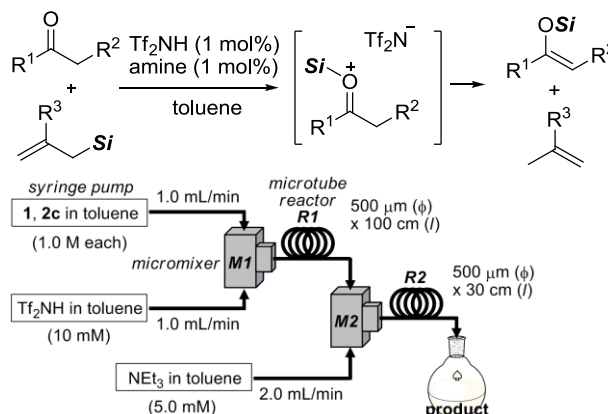


図28. フロー・マイクロリアクターを用いた触媒的シリルエノールエーテル合成

2-(3-フェニルプロピノイル)フェノール誘導体に対し、トリフルオロメタンスルホン酸またはジメチルアミノピリジンを作用させると、位置選択的な環化反応が進行し、望む6-endo環化のみが進行したフラボノイド誘導体を高収率で合成できることを見いだした。これらの合成法は塩などが析出しない均一系での反応が可能であり、フロー合成に適用し、連続流通系かつ触媒的に生物活性化合物を合成する計画である。(土井)

### A03 機能性物質の集積合成

#### 【同一時空間反応集積】

同一時空間反応集積化の概念に基づき、環状共役アセチレン化合物における近接アセチレンの渡環環化を用いて、光電子的機能の観点で興味もたれ、しかも他の方法では合成困難な新奇多環状芳香族化合物の合成を行った。デヒドロベンゾ[10]アヌレンへの求電子攻撃により誘起される渡環環化により、安定なゼトレン誘導体の合成法を開拓した。また、デヒドロベンゾ[14]アヌレンへの求核攻撃により誘起される三段階の連続渡環環化と二量化を経由するインデノフルオ

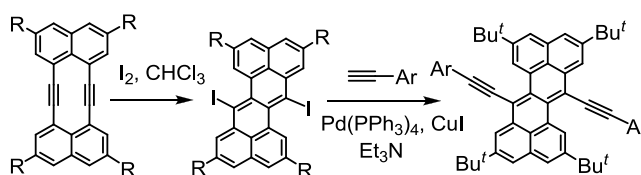


図29. 渡環環化によるゼトレン誘導体合成

レン二量体への変換法を見出した。この反応は三段階の環化反応が逐次進行するだけでなく、それにより生成した活性中間体が二量化するという高度の集積型反応である。(戸部) (Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4104. Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; Tobe, Y. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 871. Wu, T.-C.; Chen, C.-H.; Hibi, D.; Shimizu, A.; Tobe, Y.; Wu, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7059)

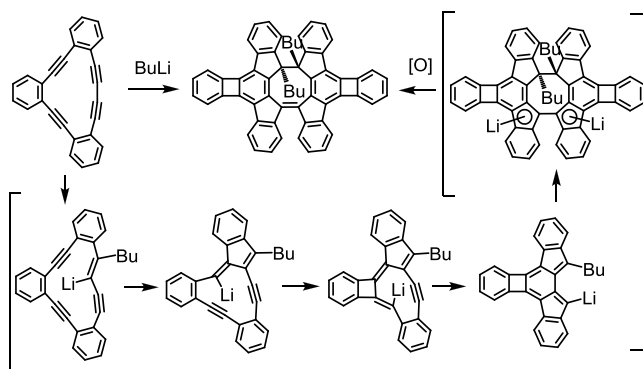


図30. 三段階の連続渡環化と二量化を経由するインデノフルオレン二量体合成

1, 1-ジフルオロアレンは、フッ素原子による特異な反応性が期待できる有用な合成中間体である。一置換および二置換ジフルオロアレンを短工程で効率良く与える一般的合成法を開発するとともに、ドミノ型分子内 Friedel-Crafts 環化により縮合環化合物を合成した。(市川) (Tanabe, H.; Ichikawa, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 248. Nadano, R.; Fuchibe, K.; Ikeda, M.; Takahashi, H.; Ichikawa, J. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1875. Oh, K.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. *Synthesis* **2011**, 881)

ロタキサンなどの分子群では、そのコンポーネントは特殊な空間的配置にあるため、ロタキサン骨格中で連続的な反応が期待できる。そこで、Pdを固定化したマクロサイクルを触媒としアリルウレタンを有する直鎖状高分子の連続的なヒドロアミノ化反応を行った。反応は迅速且つ定量的に進行し、非環状の触媒と比較すると反応速度に顕著な差が生じていることが明らかとなった。(高田) (Miyagawa, N.; Watanabe, M.; Matsuyama, T.; Koyama, Y.; Moriuchi, T.; Hirao, T.; Furusho, Y.; Takata, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1920)

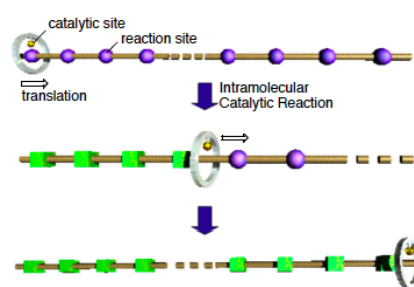


図31. ロタキサン骨格中で連続的な反応

リン原子上に2つの脱離基を有するホスフィンを塩化アルミニウム、硫黄、塩基の存在下、加熱攪拌すると、分子内タンデムホスファFriedel-Crafts反応が進行し、対応するホスファナフトペリレン誘導体、ジベンゾアザホスファクリセン、ジホスファペンタセンが見出された。(畠山)

トリシクロブタベンゼンは四員環の縮環による高い反応性を示すが、加熱条件下、三つの四員環が同時に開環したヘキサラジアレンに異性化することを見出し、1,3-ジエン部位での $\pi$ 共役成分による捕捉を試みたところ、三重環付加反応により、拡張型の $\pi$ 共役系分子を首尾よく与えることが分かった。(羽村)

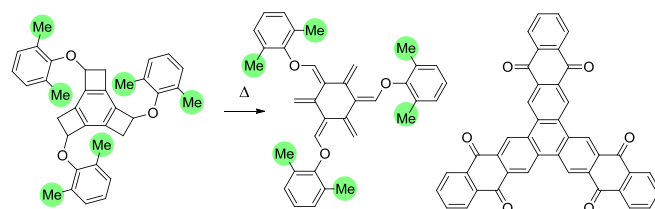


図32. ヘキサラジアレンの三重環付加反応

(Shinozaki, S.; Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Fujii, K.; Uekusa, H.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2248)

トリメチルシリル基の脱保護を反応系内で行ないつつ、系中で生成した末端アセチレン体をカップリング反応に用いるタンデム型反応を開発した。(樋口) (Shimizu, R.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, and the Related Elements*, **2010**, *185*, 952. Yoshino, J.; Shimizu, R.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 110)

配位性官能基をもつ芳香族基質の炭素-水素結合切断を含む触媒的連続置換反応により $\pi$ 共役多環化合物を一挙に構築する同一時空間集積合成法の開発を行った。すなわち、ロジウム錯体触媒および2

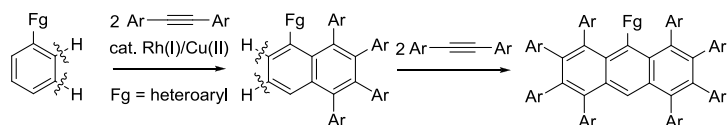


図33. 炭素-水素結合切断を伴うカップリング

価の銅塩存在下、ベンゼン化合物をジアリールアセチレンと反応させると1:2および1:4カップリング生成物であるナフタレンおよびアントラセン化合物が生成することを見出した。(三浦) (Umeda, N.; Hirano, K.; Satoh, T.; Shibata, N.; Sato, H.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 13)

機能性 $\pi$ 共役系母核周辺部に芳香環をはじめとする別の $\pi$ 共役系ユニットを密集配置すれば、優れた機能・特性を有する斬新な $\pi$ 共役系分子の創出に繋がる。そこで、同一時空間反応集積化に基づくポルフィリンの複数アリアル化について検討し、パラジウム触媒により実現した。(依光)

配位能の高い  $N$ -複素環カルベン配位子上に長鎖ポリエーテル基を導入した配位子 (TEG, PEG550, PEG750) の合成を行った。そして、鈴木-宮浦カップリングにおいてその機能を検討した。(辻)

グラフェンには、zigzag端に電子スピンの誘起されるという特徴がある。そのモデル化合物であるteranthenesの直線的多段階合成を行い、電子スピンの誘起される起源を実験的に明らかにした。さらに大きな分子quarteranthenesの合成を行い、MALDI-TOF-MSでその生成を確認した。(久保) (Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021)

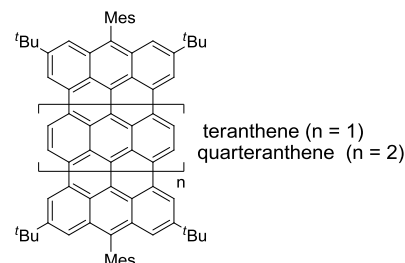


図34. グラフェンモデル化合物

#### 【時間的反應集積化】

複数のエチニル化反応を集積することにより、発光性機能などが期待される多エチニル化アントラセン誘導体の合成法の開発を行った。まず、10-ブロモ-9-アントラアルデヒドとベンジルスルホン誘導体の二重脱離反応を時間的集積化し、続いてフェニルエチン誘導体との園頭反応を行い非対称置換9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン誘導体を合成した。(豊田)

巨大環状ポリアレーンの合成をLipshutz cuprateの環状オリゴマー化反応とそれに続く電子移動酸化を時間的に集積化し行った。巨大環状ポリアレーンとしては、環状ノナフェニレンおよび環状ドデカフェニレンを先ず合成し、さらに本合成法を拡張して環状ペンタデカフェニレンの合成も行った。(伊與田) (Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* in press)

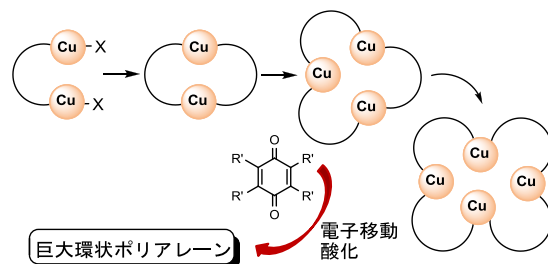


図35. 巨大環状ポリアレーンの合成

#### 【空間的反應集積化】

9-及び10-位に電子的特性の異なるアリアル基が置換した9,10-ジヒドロフェナントレンと対応するビフェニルジイルジカチオンの相互変換では、還元段階でのみカチオンラジカル中間体が有意な濃度で生じるため、ヒステリシスを伴う三色エレクトロクロミズムを示す。その前駆体の合成は、従来のバッチ型反応では困難であったが、フローマイクロリアクターによる集積合成が非常に有効であることを見出した。(鈴木)

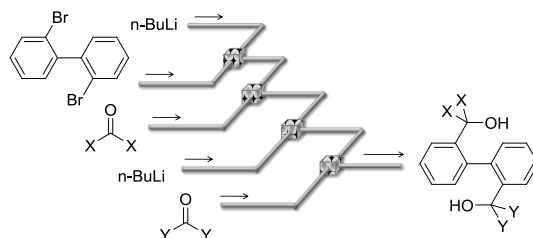


図36. フロー・マイクロリアクターによるビフェニルジイルジカチオン前駆体合成

多数の三重項カルベン分子を互いに強磁性相互作用する形で連結することにより、有機強磁性体につながる高スピンポリカルベンの実現が期待できる。そこで、前駆体であるジアゾメタン誘導体の光分解による三重項カルベンの発生をフローリアクターを用いて行った結果、バッチ条件に比べて1/40の短時間で脱窒素が完了し、フェナントレン型二量体および分子内環化生成物を与えることがわかった。(北川)

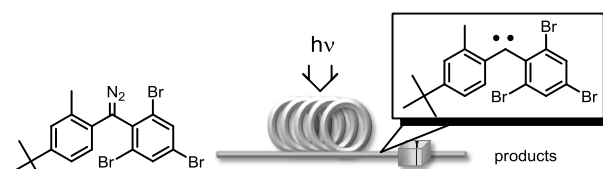


図37. フロー・マイクロリアクターによるジアゾメタンの光分解

ゲスト包接能を持つマクロサイクル類を構成単位とし、これらを段階的に連結することにより合成される共有結合型チューブ状宿主分子の新しい包接現象に興味をもたれている。そこで、構成単位としてのマクロサイクル類の合成法の開発をフロー・マイクロリアクターを用いて行った。(新名主) (Nakagaki, T.; Harano, A.; Fuchigami, Y.; Tanaka, E.; Kidoaki, S.; Okuda, T.; Iwanaga, T.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9676)

## 5. 研究成果の公表の状況

### (1) 主な論文等一覧

発表論文数：566報、特許申請数：40件

#### A01班 「反応集積化法の構築」

##### 研究代表者 吉田潤一 (京都大学) イオン反応の集積化

原著論文 ○A flow microreactor approach to protecting-group-free synthesis using organolithium compounds. Kim, H.; Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 264. ○Asymmetric Carbolithiation of Conjugated Enynes: A Flow Microreactor Enables the Use of Configurational Unstable Intermediates before They Epimerize. Tomida, Y.; Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3744-3747. ○Direct Dendronization of Polystyrenes Using Dendritic Diarylcarbenium Ion Pools. Nokami, T.; Watanabe, T.; Musya, N.; Morofuji, T.; Tahara, K.; Tobe, Y.; \*Yoshida, J. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5575-5577. ○Flow Microreactor Synthesis of Disubstituted Pyridines from Dibromopyridines via Br/Li Exchange without Using Cryogenic Conditions. Nagaki, A.; Yamada, S.; Doi, M.; Tomida, Y.; Takabayashi, N.; \*Yoshida, J. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1110-1113. ○Electrochemical Synthesis of Dendritic Diarylcarbenium Ion Pools. Nokami, T.; Watanabe, T.; Musya, N.; Suehiro, T.; Morofuji, T.; \*Yoshida, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4664-4671. ○Switching Reaction Pathways of Benzo[b]thiophen-3-yl lithium and Benzo[b]furan-3-yl lithium Based on High-Resolution Residence-Time and Temperature Control in a Flow Microreactor. Asai, T.; Takata, A.; Ushioji, Y.; Inuma, Y.; Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 393-395. ○Flash Generation of Alkoxybenzyl Cations and Studies on Stability of Glycosyl Cations. Saito, K.; Ueoka, K.; Matsumoto, K.; Suga, S.; Nokami, T.; \*Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5153-5160. ○Glycosyl Sulfonium Ions as Storable Intermediates for Glycosylations. Nokami, T.; Nozaki, Y.; Saigusa, Y.; Shibuya, A.; \*Manabe, S.; Ito, Y.; \*Yoshida, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1544-1547. ○Organic reactions mediated by electrochemically generated ArS<sup>+</sup>. Matsumoto, K.; Suga, S.; \*Yoshida, J. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2586-2596. ○Anionic Polymerization of Alkyl Methacrylates using Flow Microreactor Systems. Nagaki, A.; Miyazaki, A.; Tomida, Y.; \*Yoshida, J. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 548-555. ○Generation and Reactions of Oxiranilylithiums Using a Flow Microreactor. Nagaki, A.; Takizawa, E.; \*Yoshida, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14149-14158. ○Synthesis of Polystyrenes-Poly(alkyl methacrylates) Block Copolymers via Anionic Polymerization Using an Integrated Flow Microreactor System. Nagaki, A.; Miyazaki, A.; \*Yoshida, J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8424-8429. ○Cross-Coupling in a Flow Microreactor. Space Integration of Lithiation and Murahashi Coupling. Nagaki, A.; Kenmoku, A.; Moriaki, Y.; Hayashi, A.; \*Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7543-7547. ○A Flow Microreactor System Enables Organolithium Reactions without Protecting Alkoxybenzyl Groups. Nagaki, A.; Kim, H.; Moriaki, Y.; Matsuo, C.; \*Yoshida, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11167-11177. ○A new highly sterically demanding silyl (TEDAMS) group. Synthesis by multiple substitution of tris(diphenylmethyl)silane with diarylcarbenium ions. Terao, K.; Watanabe, T.; Suehiro, T.; Nokami, T.; \*Yoshida, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4107-4109. ○Addition of ArSSAr to Carbon-Carbon Multiple Bonds Using Electrochemistry. Fujie, S.; Matsumoto, K.; Suga, S.; Nokami, T.; \*Yoshida, J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2823-2829. ○Cationic Three-Component Coupling Involving an Optically Active Enamine Derivative. From Time Integration to Space Integration of Reactions. Suga, S.; Yamada, D.; \*Yoshida, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 404-406. ○Generation and Reaction of Cyano-Substituted Aryllithium Compounds Using Microreactors. Nagaki, A.; Kim, H.; Usutani, H.; Matsuo, C.; \*Yoshida, J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1212-1217. ○Microflow System Controlled Anionic Polymerization of MMA. Nagaki, A.; Tomida, Y.; Miyazaki, A.; \*Yoshida, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4384-4387. ○Carbolithiation of Conjugated Enynes with Aryllithiums in Microflow System and Applications to Synthesis of Allenylsilanes. Tomida, Y.; Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3614-3617. ○Generation of Diarylcarbenium Ion Pools via Electrochemical C-H Bond Dissociation. Okajima, M.; Soga, K.; Watanabe, T.; Terao, K.; Nokami, T.; Suga, S.; \*Yoshida, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 594-599. ○Generation and Reactions of a-Silyloxiranilylithium in a Microreactor. Nagaki, A.; Takizawa, E.; \*Yoshida, J. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 486-487. ○Oxiranion Anion Methodology Using Microflow Systems. Nagaki, A.; Takizawa, E.; \*Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1654-1655 and 3787. ○ $\alpha$ - and  $\beta$ -Glycosyl Sulfonium Ions: Generation and Reactivity. Nokami, T.; Shibuya, A.; Manabe, S.; Ito, Y.; \*Yoshida, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2252-2255. 解説および総説 ○Space Integration of Reactions: An Approach to Increase the Capability of Organic Synthesis. \*Yoshida, J.; Saito, K.; Nokami, T.; Aichihiro Nagaki, A. *Synlett* **2011**, 1189-1194. ○Green and Sustainable Chemical Synthesis Using Flow Microreactors. \*Yoshida, J.; Kim, H.; Nagaki, A. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **2011**, 4, 331-340. ○マイクロリアクターによる有機リチウム化学の新展開. Nagaki, A.; Tomida, Y.; \*Yoshida, J. *ケミカルエッセンス* **2011**, *56*, 54-63. ○Organic reactions mediated by electrochemically generated ArS<sup>+</sup>—開拓の現状と今後の展望. \*Yoshida, J. *化学経済* **2010**, *6*, 87-90. ○Building Addressable Libraries as Platforms for Biological Assays by an Electrochemical Method. \*Yoshida, J.; Nagaki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3720-3722. ○Flash Chemistry: Flow Microreactor Synthesis Based on High-Resolution Reaction Time Control. \*Yoshida, J. *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 332-341. ○Controlled Polymerizations using Microreactors. Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *Kobunshi* **2010**, *59*, 569-573. ○Organic Electrochemistry, Microreactors, and Their Synergy. \*Yoshida, J. *Interface* **2009**, *18*, 40-45. ○マイクロリアクターによる有機化学の魅力—「時間」を空間で制御する新しい合成化学. 吉田潤一, 永木優一郎, 化学 **2009**, *64*, 22-26. 新聞報道等 ○京都まなびの系譜—有機化学 吉田潤一 2010.7.28 ○微小空間で化学反応制御 吉田潤一 京都新聞 2011.6.1 ○化学プロセス変革 化学工業日報 2011.11.25 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 582). Generation and Reaction of Cyano-Substituted Aryllithium Compounds Using Microreactors. Nagaki, A.; Kim, H.; Usutani, H.; Matsuo, C.; \*Yoshida, J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1212-1217. ○Nature Communications 注目の論文 <http://www.natureasia.com/japan/comms/highlights/> A flow microreactor approach to protecting-group-free synthesis using organolithium compounds. Kim, H.; Nagaki, A.; \*Yoshida, J. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 264

##### 研究代表者 柳 日暉 (大阪府立大学) ラジカル反応の集積化

原著論文 ○Vicinal C-Functionalization of Alkenes. Pd/Light-Induced Multi-Component Coupling Reactions Leading to 4-Keto Esters and Lactones. Fusano, A.; Sumino, S.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2003-2006. ○Radical Carbonylation of  $\alpha$ -Alkynyl Alkenes Leading to  $\alpha$ -Methylene lactams: Synthetic Scope and the Mechanistic Insights. \*Ryu, J.; Fukuyama, T.; Tojima, M.; Uenoyama, Y.; Yanamine, Y.; Terasano, N.; Matsubara, H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3780-3786. ○Efficient Iridium-Catalyzed Decarbonylation Reaction of Aliphatic Carboxylic Acids Leading to Internal or Terminal Alkenes, Maestri, S.; Fukuyama, T.; Suzuki, N.; Ishihara, D.; \*Ryu, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 1389-1394. ○Atom-Economical Synthesis of Unsymmetrical Ketones through Photocatalyzed C-H Activation of Alkanes and Coupling with CO and Electrophilic Alkenes. \*Ryu, J.; Tani, A.; Fukuyama, T.; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1869-1872. ○Microflow Photo-Radical Chlorination of Cycloalkanes. Matsubara, H.; Hino, Y.; Tokizane, M.; \*Ryu, J. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167*, 567-571. ○Monolithic and Flexible Polyimide Film Microreactors for Organic Microchemical Applications Fabricated by Laser Ablation. Min, K.-I.; Lee, T. H.; Park, C.; Wu, Z.-W.; Girault, H. H.; \*Ryu, J.; Fukuyama, T.; Mukai, Y.; Kim, D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7063-7067. ○Regioselective Synthesis of 1-Bromo-1,4-dienes by Free-Radical-Induced Bromoallylation of Activated Acetylenes. Kippo, T.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4006-4009. ○Diastereoselective [2+2]-Photocycloaddition of Chiral Cyclic Enone and Cyclopentene Using a Microflow Reactor System. Tsutsumi, K.; Terao, K.; Yamaguchi, H.; Yoshimura, S.; Morimoto, T.; Kakiuchi, K.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 828-829. ○Thermal Retro-Aldol Reaction Using Fluorous Ether F-626 as a Reaction Medium. Fukuyama, T.; Kawamoto, T.; Okamura, T.; Denichou, A.; \*Ryu, J. *Synlett* **2010**, *14*, 2193-2196. ○A Photoirradiative Phase-Vanishing Method: Efficient Generation of HBr from Alkanes and Molecular Bromine and Its Use for Subsequent Radical Addition to Terminal Alkenes. Matsubara, H.; Tsukida, M.; Ishihara, D.; Kuniyoshi, K.; \*Ryu, J. *Synlett* **2010**, *13*, 2014-2018. ○Synthesis of Functionalized Resorcinols by Rhodium-Catalyzed [5+1] Cycloaddition Reaction of 3-Acyloxy-1,4-Enynes with CO. Brancour, C.; Fukuyama, T.; Ohta, Y.; \*Ryu, J.; Dhiman, A. L.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5470-5472. ○Synthesis of Alkyl Alkynyl Ketones by Pd/Light-Induced Three-Component Coupling Reactions of Iodoalkanes, CO, and 1-Alkynes. Fusano, A.; Fukuyama, T.; Nishitani, S.; Inouye, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2410-2413. ○Stannylcarboxylation of Hydroxy-substituted Alkenes. Intramolecular Trapping of  $\alpha$ -Ketenyl Radicals by a Hydroxy Group Leading to Lactols. \*Ryu, J.; Fukuyama, T.; Nobuta, O.; Uenoyama, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 545-546. ○Synthesis of 2-Hydroxymethyl Ketones by Ruthenium Hydride-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes with Primary Alcohols. Denichou, A.; Fukuyama, T.; Doi, T.; Horiguchi, J.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1-3. ○Black Light Induced Radical Hydroxymethylation of Alkyl Iodides with Atmospheric CO in the Presence of Tetrabutylammonium Borohydride. Kobayashi, S.; Kawamoto, T.; Uehara, S.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1548-1551. ○Novel Radical Cyclization Method Accompanied by Elimination of Hydrazyl Radical. Kobayashi, S.; Hirao, H.; Kawachi, T.; \*Ryu, J. *Heterocycles* **2010**, *80*, 879-885. ○Organocatalytic Enantioselective Synthesis of Nitrogen-Substituted Dihydropyran-2-one. A Key Synthetic Intermediate of 1 $\beta$ -Methylcarbamepens. \*Kobayashi, S.; Uehara, H.; Kinoshita, T.; Sudo, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3934-3937. ○Synthesis of 2-Hydroxymethyl Ketones by Ruthenium Hydride-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes with Primary Alcohols. Denichou, A.; Fukuyama, T.; Doi, T.; Horiguchi, J.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1-4. ○Addition of Allyl bromide to Phenylacetylene Catalyzed by Palladium on Alumina and Its Application to a Continuous Flow Synthesis. Fukuyama, T.; Kippo, T.; \*Ryu, J.; Sagae, T. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 1053-1057. ○Hydroirradiation Triggered Catalytic Conversion of Dialdehydes and Keto Aldehydes to Lactones. Omura, S.; Fukuyama, T.; Murakami, Y.; Okamoto, H.; \*Ryu, J. *Chem. Commun.* **2009**, 6741-6743. ○An Automated-Flow Microreactor System for Quick Optimization and Production: Application to 10- and 100-gram Order Productions of a Matrix Metalloproteinase Inhibitor Using a Sonogashira Coupling Reaction. Suegimoto, A.; Fukuyama, T.; Rahman, M. T.; \*Ryu, J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6364-6367. ○Radical Carbonylations Using a Continuous Microflow System. Fukuyama, T.; Rahman, M. T.; Kamata, N.; \*Ryu, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, Article number 34. ○Microflow Radical Carboaminoylations with a Novel Alkoxyamine, Wienhöfer, I. C.; Studer, A.; Rahman, M. T.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2457-2467. 新聞報道等 ○Introduced in *Organic Chemistry Portal*. (Taber, D. F. *Org. Chem. Highlights* **2011**, February 21.) Black-Light-Induced Radical/Ionic Hydroxymethylation of Alkyl Iodides with Atmospheric CO in the Presence of Tetrabutylammonium Borohydride. Kobayashi, S.; Kawamoto, T.; Uehara, S.; Fukuyama, T.; \*Ryu, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1548.

##### 研究代表者 折田 明浩 (岡山理科大学) 有機金属反応の集積化

原著論文 ○Fluoro-Substituted Phenyleneethynyls: Acetylenic n-type Semiconductors. Matsuo, D.; Yang, X.; Hamada, A.; Morimoto, K.; Kato, T.; Yahiro, M.; \*Adachi, C.; \*Orita, A.; \*Otera, J. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1300-1302. ○Synthesis and Applications of Novel Fluoroalkyl End-Capped Cooligomers Containing Diphenylacetylene Segments: A New Approach to the Surface Arrangement of Diphenylacetylene Segments on the Traditional Organic Polymer. Mugiawa, M.; Orita, A.; Otera, J.; \*Sawada, H. *Polym. Adv. Tech.* **2010**, *21*, 158-163. ○Fluorous Surface-Active Distanoxane Catalysts. \*Orita, A.; Tanabe, S.; Ono, T.; \*Otera, J. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1419-1423. ○Synthesis and Spectroscopic Study of Phenylene-(poly)ethynyls Substituted by Amino or Amino/Cyano Groups at Terminal(s): Electronic Effect of Cyano Group on Charge-transfer Excitation of Acetylenic  $\pi$ -Systems. Fang, J.-K.; \*An, D.-L.; Wakamatsu, K.; Ishikawa, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Akita, S.-i.; Matsuo, D.; \*Orita, A.; \*Otera, J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5479-5485. ○DFT Study on Activation of Carbon Dioxide by Dimethyltin Dimethoxide for Synthesis of Dimethyltin Carbamate. \*Miyake, N.; Nagahara, H.; Bijanto, B.; Wakamatsu, K.; Orita, A.; Otera, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 1290-1295. *Organometallics* **2010**, *29*, 3062. ○Synthesis and Applications of Novel Fluoroalkyl End-Capped Cooligomers Containing Diphenylacetylene Segments: A New Approach to the Surface Arrangement of Diphenylacetylene Segments on the Traditional Organic Polymer. Mugiawa, M.; Orita, A.; Otera, J.; \*Sawada, H. *Polymers Adv. Technol.* **2010**, *21*, 158-163. ○Synthesis and Spectroscopic Study of Diphenylamino-Substituted Phenylene-(poly)ethynyls: Remarkable Effect of Acetylenic Conjugation Modes. Fang, J.-K.; \*An, D.-L.; Wakamatsu, K.; Ishikawa, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Matsuo, D.; \*Orita, A.; \*Otera, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 917-920. ○Chemistry of Anthracene-Acetylene Oligomers. XIV. Convenient Synthesis of Anthrylthynes by Double Elimination Reaction from Aldehydes and Sulfones. \*Toyota, S.; Azami, R.; Iwanaga, T.; Matsuo, D.; Orita, A.; Otera, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1287-1291. ○Selective Tandem Inter/Intramolecular Eglinton Coupling for Chiral Cyclophane Synthesis. An, D.-L.; Chen, Q.; Yang, Z.; Yan, H.; Fang, J.-K.; Su, Q.; Dong, W. R.; Orita, A.; Otera, J. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3092-3100. ○Synthesis of 2,5-Diaryloxazoles through van Leusen Reaction and Copper-Mediated Direct Arylation. Yoshimizu, T.; Satoh, T.; Hirano, K.; Matsuo, D.; Orita, A.; \*Otera, J.; \*Miura, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3273-3276. ○Synthesis and Spectroscopic Study of Silacyclic-Substituted Phenyleneethynyls. Mao, G.; \*Orita, A.; Matsuo, D.; Hirate, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; \*Otera, J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2860-2864. ○Blue Emitting Fluorophores of Phenyleneethynyls Substituted by Diphenylethynyl Terminal Groups for Organic Light-Emitting Diodes. Mao, G.; Orita, A.; Fenenko, L.; Yahiro, M.; \*Adachi, C.; Otera, J. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 378-384. ○Metalloene Bis(perfluoroalkanesulfonates) as Air-Stable Cationic Lewis Acids. Qiu, R.; Zhang, G.; \*Xu, X.; \*Zou, K.; Shao, L.; Fang, D.; Li, Y.; \*Orita, A.; Saijo, R.; Mineyama, H.; Suenobu, T.; \*Fukuzumi, S.; \*An, D.-L.; \*Otera, J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1524-1528. ○Vibrational CD Spectroscopy as a Powerful Tool for Stereochemical Study of Cyclophanes in Solution. \*An, D.-L.; Chen, Q.; Fang, J.-K.; Yang, H.; Orita, A.; Miura, N.; Nakahashi, A.; \*Monde, C.; \*Otera, J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1689-1692. 解説および総説 ○Fッ化アルキル基を有するルイス酸の合成とそれを用いた触媒反応. \*折田明浩 *Organometallic News* **2010**, 2-7. ○マイクロリアクターを利用した機能性有機化合物の合成. \*折田明浩, 大寺純蔵, *高分子* **2010**, *59*, 593-594.

##### 研究代表者 松原 誠二郎 (京都大学) 特殊反応場の集積化

原著論文 ○A tandem reaction of organozinc reagent prepared from palladium-catalyzed umpolung method: diastereoselective formation of cyclohexene derivatives bearing three adjacent stereocenters. Sada, M.; Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1389-1393. ○Reaction Pathway of Methylenation of Carbonyl Compounds with Bis(iodozincio)methane. Sada, M.; Komagawa, S.; Uchiyama, M.; Kobata, M.; Mizuno, T.; Utimoto, K.; Oshima, K.; \*Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17452. ○Effects of a Flexible Alkyl Chain on an Imidazole Ligand for Copper-Catalyzed Mannich Reactions of Terminal Alkenes. Okamura, T.; Asano, K.; \*Matsubara, S. *Synlett* **2010**, 3053. ○Preparation of a Cyclohexene Ring from a 1,2-Diketone with High Stereoselectivity. Takada, Y.; Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4988. ○Nickel-catalyzed [2+2+1] cycloaddition of alkynes, acrylates and isocyanates. Ozawa, T.; Horie, H.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8055. ○Decarbonylative Cycloaddition of Phtalimides with 1,3-Dienes. Fujiwara, K.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4548. ○Selective synthesis of trienes and dienes via nickel-catalyzed intermolecular cotrimerylation of acrylates and alkynes. Horie, H.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7229. ○Nickel-catalyzed [4+2] Cycloaddition of Alkynes to Carbonylsalicylamides via Elimination of Isocyanates. Yoshino, Y.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 896. ○1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Chemical and Theoretical/Computational Studies. Sada, M.; Furuyama, T.; Komagawa, S.; Uchiyama, M.; \*



Matsubara, S. *Chem.-A Eur. J.* **2010**, *16*, 10474. ○Design of Reaction Media for Nucleophilic Substitution Reactions by Using a Catalytic Amount of an Amphiphilic Imidazolium salt in Water, Asano, K.; \*Matsubara, S. *Heterocycles* **2010**, *80*, 989. ○Preparation of Ester-group Substituted Allylic Zinc by Palladium-catalyzed Umpolung of  $\gamma$ -Acetoxy- $\alpha,\beta$ -unsaturated Ester by Bis(iodozincio)methane, Ueno, S.; Sada, M.; \*Matsubara, S. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 96. ○A Tandem Reaction Initiated by 1,4-Addition of Bis(iodozincio)methane for 1,3-Diketone Formation, Sada, M.; \*Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 432-433. ○A New Zincate-Mediated Rearrangement Reaction of 2-(1-Hydroxyalkyl)-1-alkylcyclopropanol, Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Chem.-A Eur. J.* **2010**, *16*, 703-708. ○Stereo-specific Construction of Chiral Tertiary and Quaternary Carbon by Nucleophilic Cyclopropanation with Bis(iodozincio)methane, Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Chem.-An Asian J.* **2010**, *5*, 147. ○Syntheses of Heterocycles by Nickel-catalyzed Substitution Reaction-Development of [6+2] Reaction, Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2010**, *68*, 33. ○Morita-Baylis-Hillman Reaction on Water without Organic Solvent, Assisted by a 'Catalytic' Amount of Amphiphilic Imidazole Derivatives, Asano, K.; \*Matsubara, S. *Synthesis* **2009**, 3219-3220. ○Sequential Introduction of Carbon Nucleophiles onto Silicon Atoms Using Methyl as a Leaving Group, Horie, H.; Kajita, Y.; \*Matsubara, S. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 116-117. ○Nickel-Catalyzed [4+2] Cycloaddition of Enones with Alkynes, Koyama, I.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1350-1351. ○Amphiphilic Organocatalyst for Schotten-Baumann-Type Tosylation of Alcohols under Organic Solvent Free Condition, Asano, K.; \*Matsubara, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1757-1761. ○Zincate-mediated rearrangement reaction of 2-(1-hydroxyalkyl)-1-alkylcyclopropanol, Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Chem. Comm.* **2009**, 2212-2213. ○Nucleophilic Cyclopropanation Reaction with Bis(iodozincio)methane by 1,4-Addition to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds, Nomura, K.; Hirayama, T.; \*Matsubara, S. *Chem. Asian J.* **2009**, *8*, 1298-1303. ○Nickel-Catalyzed Cycloaddition of Salicylic Acid Ketals to Alkynes via Elimination of Ketones, Ooguri, A.; Nakai, K.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13194-13195. ○Nickel-Catalyzed Decarboxylation Carboamination of Alkynes with Isatoic Anhydrides, Yoshino, Y.; Kurahashi, T.; \*Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7494-7495. ○Stereo-selective Preparation of 3-Alkanyloxyprop-2-en-1-ol Derivatives, Sada, M.; Ueno, S.; Asano, K.; Nomura, K.; \*Matsubara, S. *Synlett* **2009**, 724-726. ○N-Alkylimidazole as Amphiphilic Organocatalyst: 'Catalytic' Morita-Baylis-Hillman Reaction on Water without Organic Solvent, Asano, K.; \*Matsubara, S. *Synlett* **2009**, 35-38.

#### 研究代表者 浅尾 直樹 (東北大学) ナノポーラス金属触媒を用いた反応集積化法の開発

原著論文 ○Stat3 as a Therapeutic Target for the Treatment of Psoriasis: A Chiral Feasibility Study with STA-21, a Stat3 Inhibitor, Miyoshi, K.; Takaishi, M.; Nakajima, K.; Ikeda, M.; Kanda, T.; Tarutani, M.; Iiyama, T.; Asano, N.; DiGiovanni, J.; Sano, S. *J. Invest. Dermatol.* **2011**, *131*, 108-117. ○Nanostructured Materials as Catalysts: Nanoporous-Gold-Catalyzed Oxidation of Organosilanes with Water, \*Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbater, \*Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093-10095. ○Gold-catalyzed C-S bond formation from thiols, Jean, M.; Renault, J.; \*van de Weghe, P.; Asao, N. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 378-381. 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 95.) Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-mediated [4+2] benzannulation as a new synthetic tool for stereoselective construction of haloaromatic compounds. Isogai, Y.; Menggenbater; Khan, F. N.; \*Asao, N. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9575.

#### 研究代表者 藤部 真人 (横浜国立大学) マイクロリアクター内の液一液平行流を活用する電解発生活性種の時間的・空間的制御

原著論文 ○Product Selectivity Control Induced by Liquid-Liquid Parallel Laminar Flow in a Microreactor, Amemiya, F.; Matsumoto, H.; Fuse, K.; Kuroda, C.; Fuchigami, T.; Atohe, M. *Org. Biomol. Chem.* in press. ○Bipolar Patterning of Conducting Polymers by Electrochemical Doping and Reaction, Inagi, S.; Ishiguro, Y.; Atohe, M.; Fuchigami, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10136-10139. ○Liquid | liquid biphasic electrochemistry in ultra-turax dispersed acetonitrile | aqueous electrolyte systems, Watkins, J. D.; Amemiya, F.; Atohe, M.; Bulman-Page, P. C.; Marken, F. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8808-8814. ○Chemoselective Reaction System Using a Two Inlet Micro-Flow Reactor: Application to Carbonyl Allylation, Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T.; Atohe, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2730-2732. ○Electrochemical Reaction of Water-insoluble Organic Droplets in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification, Atohe, M.; Ikari, S.; Nakabayashi, K.; Amemiya, F.; Fuchigami, T. *Langmuir* **2010**, *26*, 9111-9115. ○Characterization and Ion Transport Studies on Polypyrrole Membranes Prepared Electrochemically in Subcritical and Supercritical Fluids, Atohe, M.; Izuka, S.; Kobayakawa, R.; Fuchigami, T. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, E19-E23. ○Selective Hydrogenation by Polymer-encapsulated Platinum Nanoparticles Prepared by an Easy Single-step Sonochemical Synthesis, Atohe, M.; Okamoto, M.; Fuchigami, T.; Park, J.-E. *Ultrasonics Sonochem.* **2010**, *17*, 26-29. 著作 ○超臨界流体中でのテンプレート 電析法を利用する導電性高分子ナノシリンドラレイの創製, 藤部真人, 坂本 健, 吉田宣仁, プラスチックス, **2010**, *61* (2), 65-69. ○分極曲線・サイクリックボルタメトリー (1.1) 有機電解合成, 藤部真人, 電気化学および工業物理化学, **2010**, *78*, 76-79. 特許 ○重合液及びその製造方法, この重合液から得られた透明フィルム及び透明電極, 国立大学法人東京工業大学, 日本ケミコン株式会社, 藤部真人, 中林康治, 町田健治, 武田積洋, 特願2010-44800, 2010.3.1. ○固体電解コンデンサの製造方法及び固体電解コンデンサ, 国立大学法人東京工業大学, 日本ケミコン株式会社, 町田健治, 武田積洋, 藤部真人, 中林康治, 特願2010-44801, 2010.3.1. 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Highlights in Chemical Science* (*Highlights in Chemical Science*, April 2010, Volume 7, Issue 4) Chemoselective Reaction System Using a Two Inlet Micro-flow Reactor: Application to Carbonyl Allylation, Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T.; Atohe, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2730-2732.

#### 研究代表者 網井 秀樹 (群馬大学) 集積型精密制御法による含フッ素活性種の創製とその高次応用

原著論文 ○Novel Axially Chiral Phosphine Ligand with a Fluoro Alcohol Moiety for Rh-Catalyzed Asymmetric Arylation of Aromatic Aldehydes, Morikawa, S.; Michigami, K.; \*Amii, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2520-2523. ○Sodium Bromodifluoroacetate: A Difluoroacetyl Source for the Synthesis of gem-Difluorocyclopropanes, Oshiro, K.; Morimoto, Y.; \*Amii, H. *Synthesis* **2010**, 2080-2084. 著作 ○フッ素系アルコールを使う不斉反応, \*網井秀樹, 月刊ファインケミカル, **2011**, *40* (1), 16-24. ○有機フッ素化合物の合成: フッ素化/C-F結合の形成, \*網井秀樹, 前掲, フッ素化入門2 0 0 基礎と応用の最前線, 日本学術振興会フッ素化学第1 5 5 委員会編, 三共出版, **2010**, 72-103. 特許 ○ジフルオロメチル化ヘテロアリール化合物の製造方法, 国立大学法人群馬大学, セントラル硝子株式会社, 網井秀樹, 藤川憲一, 松浦誠, 特願2011-28545, 2011.2.14. 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 1044.) A Novel Ligand for Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation Reaction, Morikawa, S.; Michigami, K.; Amii, H. *Org. Lett.* **2010**, *8*, 1212.

#### 研究代表者 稲永 純二 (九州大学) タンデム触媒反応系の開発とフロー連続触媒反応システムの構築

原著論文 ○Recent Progress in Asymmetric Catalysis on Nanoparticle Surfaces, Ranganath, K. V. S.; Onitsuka, S.; \*Inanaga, J. *Trends in Org. Chem.* **2010**, *14*, 37-55. 著作 ○ニトロオレフィンへの不斉Michael付加反応/Asymmetric Michael addition to nitroolefin, \*稲永純二, 古野裕史, 使える!有機合成反応241実践ガイド, 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡清編著, 化学同人, **2010**, pp 266-267. ○共役エノンの不斉エポキシ化反応/Asymmetric epoxidation of conjugated enones, \*稲永純二, 鬼東聡明, 使える!有機合成反応241実践ガイド, 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡清編著, 化学同人, **2010**, pp 386-387. 新聞報道等 ○<理科大好き!>レアアース, 稲永純二, 西日本新聞, 2010.10.26

#### 研究代表者 魚住 泰広 (分子科学研究所) 触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製

原著論文 ○A Self-supported Palladium-Bipyridyl Catalyst for the Suzuki-Miyaura Coupling in Water, Osaka, T.; \*Uozumi, Y. *Heterocycles* **2010**, *80*, 505-514. ○Copper-Free Sonogashira coupling in water with an amphiphilic resin-supported palladium complex, Suzuka, T.; Okada, Y.; Ooshiro, K.; \*Uozumi, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1064-1069. ○Heterogeneous Aromatic Amination of Aryl Halides with Arylamines in Water with PS-PEG Resin-Supported Palladium Complexes, Hirai, Y.; \*Uozumi, Y. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1788-1789. ○Green Chemistry - A New Paradigm of Organic Synthesis, \*Uozumi, Y. *Synlett* **2010**, 1988-1989. ○Palladium Membrane-Installed Microchannel Devices for Instantaneous Suzuki-Miyaura Cross-Coupling, Yamada, M.A.Y.; Watanabe, T.; Torii, K.; \*Uozumi, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11311-11319. ○H2O2-Oxidation of Alcohols Promoted by Polymeric Phosphotungstate Catalysts, Yamada, M.A.Y.; Jin, C.K.; \*Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4540-4543.

#### 研究代表者 大江 浩一 (京都大学) 縮合・環化異性化タンデム型反応系を利用した複素環の集積化

原著論文 ○Near-infrared BODIPY dyes modulated with spirofluorene moieties, Kowada, T.; Yamaguchi, S.; Fujinaga, H.; \*Ohe, K. *Tetrahedron*, in press. ○Rhodium-Catalyzed Carbene-Transfer Reactions via Thienylcarbene Complexes Generated from Thiocarbonyl-ene Yne Compounds, Tsumebishi, A.; Okamoto, K.; Ikeda, Y.; Murai, M.; Miki, K.; \*Ohe, K. *Synlett* **2011**, 655-658. ○Gallium(III)-catalyzed bromocycloaddition of alkynes: regio- and stereoselective synthesis of  $\beta$ -bromo- $\alpha,\beta$ -unsaturated nitriles, Murai, M.; Hatano, R.; Kitabata, S.; \*Ohe, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2375-2377. ○Synthesis of Strained Pyridine-Containing Cyclyne via Reductive Aromatization, Miki, K.; Fujita, M.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; \*Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3537-3540. ○Atom-efficient Synthesis of  $\alpha$ -Alkylidene-N-furylimines via Catalytic Vinylcarbene-transfer Reactions to Carbonyl-ene-nitrile Compounds, Murai, M.; Yoshida, S.; Miki, K.; \*Ohe, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3366-3368. ○Synthesis, Structures, and Optical Properties of Heteroarene-Fused Spiro Compounds, Kowada, T.; Kuwabara, T.; \*Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 906-911. ○Highly Fluorescent BODIPY Dyes Modulated with Spirofluorene Moieties, Kowada, T.; Yamaguchi, S.; \*Ohe, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 296-299. ○Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent and Thermally Stable  $\pi$ -Conjugates Involving Spirofluorene-9,4'-[4H]indeno[1,2-b]furan, Kowada, T.; \*Ohe, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 577-581. ○Ring-Opening Metathesis Polymerization-based Synthesis of Polymeric Nanoparticles for Enhanced Turbidity Imaging in Vivo: Synergistic Effect of Folate-Receptor Targeting and PEGylation, Miki, K.; Oride, K.; Inoue, S.; Kuramochi, Y.; Nayak, R. R.; Matsuo, H.; Harada, H.; Hiraoka, M.; \*Ohe, K. *Biomaterials* **2010**, *31*, 934-942. 著作 ○アルキンからのカルベン錯体発生活法と触媒反応, \*大江浩一, *Organometallic News* **2010**, *12*-17. ○カルベン活性種を経由する環化異性化反応他2編, \*大江浩一, 使える!有機合成反応実践ガイド, 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡清編著, 化学同人, **2010**, pp 82-83, 84-85, 382-383. 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 888.) Synthesis of Strained Pyridine-Containing Cyclyne via Reductive Aromatization, Miki, K.; Fujita, M.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; \*Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3537-3540.

#### 研究代表者 大嶋 孝志 (九州大学) 環境調和型直接変換反応の集積化を基軸とした含窒素化合物の新規不斉合成法の開発

原著論文 ○C<sub>1</sub>-Symmetric Rh-Phoxo-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Keto Ester, Ohshima, T.; Kawabata, T.; Takeuchi, Y.; Kakimura, T.; Yonezawa, T.; Murakami, H.; Nishiyama, H.; Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* accepted. ○Trifluoroacetic Acid Adduct of Trifluoroacetate-Bridged  $\mu$ -Oxo-Tetranuclear Zinc Cluster, Zn<sub>4</sub>(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O-CF<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>H: Synthesis under Mild Conditions and Catalytic Transesterification and Oxazoline Formation, Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Fujii, Y.; Matsushima, Y.; Mashima, K. *Catal. Sci. Tech.* in press. ○A Tetranuclear Zinc Cluster-Catalyzed Practical and Versatile Deprotection of Acetates and Benzoates, Iwasaki, T.; Agura, K.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11567-11571. ○Iridium-Difluorophos Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 2-Alkyl and 2-Aryl-Substituted Quinoxalines: A General and Efficient Route into Tetrahydroquinoxalines, Cartigny, D.; Nagano, T.; Ayad, T.; Genêt, J.-P.; Ohshima, T.; Mashima, K.; Ratovelomanana-Vidal V. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1886-1891. 著作 ○Mizoroki-Heck Reaction, Shibasaki, M.; Ohshima, T.; Itano, W. *In Stereoselective Synthesis 3: Stereoselective Pericyclic Reactions, Cross Coupling, and C-H and C-X Activation*; Evans, P. A. Ed.; Thieme: Stuttgart, 2011; 3.12, pp 483-512. ○付加反応1 (炭素-炭素結合形成), 大嶋孝志, レアメタル便覧, 足立吟也編, 丸善, **2010**; 22章 化学工業におけるレアメタル, 触媒 ○亜鉛四核クラスター触媒による環境調和型直接変換反応の開発, 岩崎孝紀, 大嶋孝志, 真島和志, 科学と工業, **2010**, *84* (7), 268-281. その他特記事項 ○亜鉛四核クラスター触媒の市販化, ZnTAC24 (STEM)

#### 研究代表者 垣内 喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学) 集積化チップを用いた有機光反応の革新的手法の開発

原著論文 ○標準プロセスによる偏光分極CMOSイメージセンサの機能向上, 徳田崇, 藤岡信司, 穴戸三四郎, 野田俊彦, 垣内喜代三, 太田淳, 映像情報メディア学会誌 **2011**, *65* (3), 367-371. ○Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition of Chiral Cyclic Enone and Cyclopentene Using a Microflow Reactor System, Tsutsumi, K.; Terao, K.; Yamaguchi, H.; Yoshimura, S.; Morimoto, T.; Kakiuchi, K.; Fukuyama, T.; Ryu, I. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 828-829. ○Diastereodifferentiating [2+2] Photocycloaddition of Ethylene to Arylimethyl Cyclohexenones: Stacking-Driven Enhancement of the Product Diastereoselectivity Which Is Correlated with the Reactant Ellipticity, Tsutsumi, K.; Yanagisawa, Y.; Furutani, A.; Morimoto, M.; Kakiuchi, K.; Wada, T.; Mori, T.; Inoue, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7488-7455.

#### 研究代表者 垣内 史敏 (慶應義塾大学) 電解反応と遷移金属触媒反応の組合せを駆使した反応集積化

原著論文 ○Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Inter-molecular Hydroalkoxylation of Terminal Acetylenes Inter-molecular Hydroalkoxylation of Terminal Acetylenes, Kondo, M.; Kochi, T.; \*Kakiuchi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 32-34. ○Convenient Synthesis of Dibenzof[a,h]anthracenes and Pienes via C-H Arylation of Acetophenones with Arenediboronates, Kitazawa, K.; Kochi, T.; Nitani, M.; Ie, Y.; Aso, Y.; \*Kakiuchi, E. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 300-302. ○Room-Temperature Regioselective C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones Using an Activated Ruthenium Catalyst with a Carbonyl Ligand and Structural Elucidation of Key Intermediates, \*Kakiuchi, E.; Kochi, T.; Mizushima, E.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17741-17750. ○Control of Product Selectivity by a Styrene Additive in Ruthenium-Catalyzed C-H Arylation, Hiroshima, S.; Matsumura, D.; Kochi, T.; \*Kakiuchi, E. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5318-5321. ○RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Arylation of Aromatic Esters Using Arylboronates via C-H Bond Cleavages, Kitazawa, K.; Kotani, M.; Kochi, T.; Langlois, M.; \*Kakiuchi, E. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1163-1167. 解説および総説 ○新展開を見せるC-H活性化研究 一物と転機, そしてC-H functionalizationへ, \*垣内史敏, 化学, **2011**, *66* (3), 25-29. 特許 ○芳香族化合物及びその製造法, 住友化学株式会社, 学校法人慶應義塾, 垣内史敏, 国際出願 WO/2010/084960, PCT/JP2010/050822, 2010年7月29日 ○電気分解を利用した芳香族ハロゲン化合物の製造方法, 学校法人慶應義塾, 垣内史敏, 国際出願 WO/2010/104028, PCT/JP2010/053766, 2010年9月16日

#### 研究代表者 金井 求 (東京大学) 不斉触媒反応集積化による医薬品合成の革新

原著論文 ○Lewis Acid Catalyzed Benzylic C-H Bond Functionalization of Azarenes: Addition to Enones, Komai, H.; Yoshino, T.; \*Matsunaga, S.; \*Kanai, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1706-1709. ○Copper(I)-Secondary Diamine Complex-Catalyzed Enantioselective Conjugate Boration of Linear  $\beta,\beta$ -Disubstituted Enones, Chen, I.-H.; \*Kanai, M.; \*Shibasaki, M. *Org.*

Let. 2010, 12, 4098-4101. ○The First Catalytic Asymmetric Total Synthesis of *ent*-Hyperforin, Shimizu, Y.; Shi, S.-L.; Usuda, H.; \*Kanai, M.\*; Shibasaki, M. *Tetrahedron* 2010, 33, 6569-6584. ○Catalytic Enantioselective Construction of  $\beta$ -Quaternary Carbons via a Conjugate Addition of Cyanide to  $\beta,\beta$ -Disubstituted  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compound, Tanaka, Y.; \*Kanai, M.\*; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 8862-8863. ○Catalytic Asymmetric Synthesis of R2O7910, Saga, Y.; Motoki, R.; Makino, S.; \*Kanai, M.\*; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7905-7907. ○Identification of Modular Chiral Bisphosphines Effective for Cu(II)-Catalyzed Asymmetric Allylation and Propargylation of Ketones, Shi, S.-L.; Xu, L.-W.; Oisaki, K.; \*Kanai, M.\*; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 6638-6639. ○Design and Synthesis of Resin-Conjugated Tamiflu Analogs for Affinity Chromatography, Kimura, Y.; Yamatsugu, K.; \*Kanai, M.\*; Echigo, N.; Kuzuhara, T.; \*Shibasaki, M. Bull. Korean Chem. Soc. 2010, 31, 588-594. ○Catalytic Asymmetric Total Synthesis of *ent*-Hyperforin, Shimizu, Y.; Shi, S.-L.; Usuda, H.; \*Kanai, M.\*; Shibasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1103-1106. ○Ligand, method for producing the same, and catalyst using the ligand, The University of Tokyo, Shibasaki, M.; Kanai, M.; Fujimori, I.; Yamatsugu, K.; Kamijo, S. US7,820,861, 2010.10.26 ○シオロ化合物の製造法, 高砂香料工業株式会社, 柴崎正勝, 金井求, 須藤豊, 特許番号4546773, 2010.7.9

#### 研究代表者 神戸 宣明 (大阪大学) アニオン性不安定活性種の創成と制御並びに合成化学的活用法の開発

原著論文 ○Nickel-Catalyzed Alkyl Coupling Reactions: Evaluation of Computational Methods, Pratt, L. M.; Voit, S.; Okeke, F. N.; Kambe, N. *J. Phys. Chem. A*, in press. ○Cross-coupling of Grignard reagents with Alkyl Halides or Tosylates by the Use of Nickel or Palladium Containing Perovskite, Singh, S. P.; Iwasaki, T.; Terao, J.; Kambe, N. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 774-776. ○Synthesis of Highly Insulated Molecular Wires by Polymerization of Organic-Soluble Symmetrical Linked Inclusion Complex Monomers, Terao, J.; Tsuda, S.; Tsunoi, K.; Kambe, N. *Macromol. Symp.* 2010, 297, 54-60. ○Palladium-Catalyzed Hydrophenoxy-carbonylation of Internal Alkynes by Phenol and CO: The Use of Zn for the Formation of Active Catalyst, Kuniyasu, H.; Yoshizawa, T.; Kambe, N. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 6818-6821. ○Pd-Catalyzed Regioselective Iminothiolation of Alkynes: A Remarkable Effect of the CF3 Group of Iminosulfides, Minami, Y.; Kuniyasu, H.; Sanagawa, A.; Kambe, N. *Org. Lett.* 2010, 12, 3744-3747. ○Regioselectivity of Selenium-Mediated Carbonylation of Organolithium Compounds with Carbon Monoxide, Fujiwara, S.-I.; Nishiyama, A.; Okada, K.; Maeda, H.; Shin-ike, T.; Sonoda, N.; Kambe, N. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 2010, 185, 1117-1123.

#### 研究代表者 笹井 宏明 (大阪大学) 新規多点制御型有機分子触媒の創製を基盤とするドミノ型反応の開発

原著論文 ○Chlorinative Cyclization of 1,6-Enynes by Enantioselective Palladium(II)/Palladium(IV) Catalysis, Takenaka, K.; Hashimoto, S.; Takizawa, S.; \*Sasai, H. *Adv. Synth. Catal.* in press. ○Pd(II)-SPRIX Catalyzed Enantioselective Construction of Pyrrolizones/Pyrroloindoles Employing Molecular Oxygen As the Sole Oxidant, Ramalingam, C.; Takenaka, K.; \*Sasai, H. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 377-380. ○Pd-Catalyzed 5-Endo-Trig-TYPE Cyclization of  $\beta,\gamma$ -Unsaturated Carbonyl Compounds: An Efficient Ring Closing Reaction to Give  $\gamma$ -Butenolides and 3-Pyrrolin-2-ones, Bajracharya, G. B.; Koranne, P. S.; Nadaf, R. N.; Gabr, R. K. M.; Takenaka, K.; Takizawa, S.; \*Sasai, H. *Chem. Commun.* 2010, 46, 9064-9066. ○Enantioselective Synthesis of Isoindoles: Organocatalyzed Domino Process Based on the *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaction (Aza-MBH) Reaction, Takizawa, S.; Inoue, N.; Hirata, S.; \*Sasai, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 9725-9729. ○Formal Total Synthesis of Otelione Using Iridium-Catalyzed Oxidative Desymmetrization, Suzuki, T.; Ghozati, K.; Zhou, D.-Y.; Kato, T.; \*Sasai, H. *Tetrahedron* 2010, 66, 7562-7568. ○Enantioselective Wacker-Type Cyclization of 2-Alkenyl-1,3-Diketones Promoted by Pd-SPRIX Catalyst, Takenaka, K.; Mohanta, S. C.; Patil, M. L.; Rao, C. V. L.; Takizawa, S.; Suzuki, T.; \*Sasai, H. *Org. Lett.* 2010, 12, 3480-3483. ○Acid-Base Organocatalysts for the *Aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaction of Nitroalkenes, Takizawa, S.; Horii, A.; \*Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* 2010, 21, 891-894. ○Enantioselective 6-Endo-Trig Wacker-type Cyclization of 2-Geranylphenols: Application to Facile Synthesis of (-)-Cordiaric Acid, Takenaka, K.; Tanigaki, Y.; Patil, M. L.; Rao, C. V. L.; Takizawa, S.; Suzuki, T.; \*Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* 2010, 21, 767-770. ○Asymmetric Synthesis of Chiral Spiro Bis(isoxazoline) and Spiro (isoxazole-isoxazoline) Ligands, Takenaka, K.; Nagano, T.; Takizawa, S.; \*Sasai, H. *Tetrahedron: Asymmetry* 2010, 21, 379-381. 特許 ○キラルスピロトリアゾール化合物、その製造方法及びその用途, 国立大学法人大阪大学, 笹井宏明, 滝澤忍, 吉田泰志, 特願2011-053422, 2011年3月10日

#### 研究代表者 澤村 正也 (北海道大学) シリカ担持配位子をプラットフォームとする遷移金属触媒の集積化

原著論文 ○Copper-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Allylic Alkylation of Ketene Silyl Acetals, Li, D.; \*Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, in press. ○Copper-Catalyzed Carboxylation of Alkylboranes with Carbon Dioxide: Formal Reductive Carboxylation of Terminal Alkenes, \*Ohmiya, H.; Tanabe, M.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2011, 13, 1086-1088. ○Copper(II)-Catalyzed Regioselective Monoborylation of 1,3-Enynes with an Internal Triple Bond: Selective Synthesis of 1,3-Dienylboronates and 3-Alkynylboronates, Sasaki, Y.; Horita, Y.; Zhong, C.; \*Sawamura, M.; \*Ito, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 2778-2782. ○Copper-Catalyzed Conjugate Additions of Alkylboranes to Imidazolyl  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Formal Reductive Conjugate Addition of Terminal Alkenes, \*Ohmiya, H.; Yoshida, M.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2011, 13, 482-485. ○Sulfonamidopyridine-Palladium(II) Dimer Complex As a Catalyst Precursor for Palladium-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Allylic Aryl Coupling Reaction between Allylic Acetates and Arylboronic Acids, Makida, Y.; \*Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *Chem. Asian J.* 2011, 6, 410-414. ○Construction of Methylenecycloheptane Frameworks through *7-Exo-dig* Cyclization of Acetylenic Silyl Enol Ethers Catalyzed by Triethylphosphine-Gold Complex, Ito, H.; Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 4380-4383. ○Directed Ortho Borylation of Phenol Derivatives Catalyzed by a Silica-Supported Iridium Complex, Yamazaki, K.; Kawamori, S.; Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 3978-3981. ○Direct Enantio-convergent Transformation of Racemic Substrates without Racemization or Symmetrization, \*Ito, H.; Kuni, S.; \*Sawamura, M. *Nature Chem.* 2010, 2, 972-976. ○Enantioselective Synthesis of trans-Aryl- and Heteroaryl-Substituted Cyclopropylboron-ates by Copper(I)-Catalyzed Reactions of Allylic Phosphates with a Diboron Derivative, Zeng, C.; Kuni, S.; Kosaka, Y.; \*Sawamura, M.; \*Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1140-1142. ○Protecting-Group-Free Route to Hydroxylated Pyrrolidine and Piperidine Derivatives through Cu(II)-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Alkenes, Ohmiya, H.; Yoshida, M.; \*Sawamura, M. *Synlett* 2010, 2136-2140. ○Synthesis of *a*-Arylated Allylsilanes through Palladium-Catalyzed  $\gamma$ -Selective Allylic Aryl Coupling, Li, D.; Tanaka, T.; \*Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 3344-3347. ○Copper-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Allylic Aryl Coupling between (Z)-Acyclic and Cyclic Allylic Phosphates and Arylboronates, \*Ohmiya, H.; Yokokawa, N.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 2438-2440. ○Ester-Directed Regioselective Borylation of Heteroarenes Catalyzed by a Silica-Supported Iridium Complex, Kawamori, S.; Ohmiya, H.; \*Sawamura, M. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 3855-3858. ○Stereospecific Synthesis of Cyclopropylboronates through Copper(I)-Catalyzed Reaction of Homoallylic Sulfonates and a Diboron Derivative, \*Ito, H.; Toyoda, T.; \*Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 5990-5992. ○Selective Synthesis of Allenes and Alkynes through Ligand-Controlled, Palladium-Catalyzed Decarboxylative Hydrogenolysis of Propargylic Formates, Ohmiya, H.; Yang, M.; Yamauchi, Y.; Ohtsuka, Y.; \*Sawamura, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 1796-1799. ○Copper-Catalyzed  $\gamma$ -Selective Allylic Aryl Coupling between Allylic Phosphates and Allylboronates, \*Ohmiya, H.; Yokokawa, N.; Makida, Y.; \*Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2895-2897. ○Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Monoborylation of 1,3-Dienes: Synthesis of Enantio-Enriched Chiral Homoallylic and Allylboronates, Sasaki, Y.; Zhong, C.; \*Sawamura, M.; \*Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1226-1227. ○Palladium-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Allylic Aryl Coupling between Acyclic Allylic Esters and Arylboronic Acids, Ohmiya, H.; Makida, Y.; Li, D.; Tanabe, M.; \*Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 879-889. ○Desymmetrization of meso-2-Alkene-1,4-diol Derivatives through Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Boryl Substitution and Stereoselective Allylation of Aldehydes, \*Ito, H.; Okura, T.; Matsuura, K.; \*Sawamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 560-563.

#### 研究代表者 清水 真 (三重大学) 共役イミンへの付加反応を基盤とする反応の集積化と応用

原著論文 ○Titanium Tetraiodide Promoted Reductive Enolate Formation of *a*-Tosyloxy Ketone Derivatives and Aldol Reaction with Aldehydes, Hachiya, I.; Inagaki, T.; Ishihara, Y.; \*Shimizu, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press ○Research Progress of Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, Zhang, P.; Li, L.; He, D.; \*Wu, Y.; \*Shimizu, M. *Acta Polymerica Sinica* 2011, 125-131. ○Efficient Mannich Reaction Using Iminium Salt Generated from Glycine Derivatives, \*Shimizu, M.; Kusunoki, T.; Yoshida, M.; Kondo, K.; Mizota, I. *Chem. Lett.* 2011, 40, 351-353. ○Titanium Tetraiodide Promoted Tandem Prins Reaction of Alkynes with Acetals: Synthesis of (Z,Z)-1,5-Diiodo-1,3,5-triarylpenta-1,4-dienes, \*Shimizu, M.; Okura, K.; Arai, T.; Hachiya, I. *Chem. Lett.* 2010, 39,1052-1054. ○Use of N-Allyldene-1,1-diphenylethanamine as a Latent Acrolein Synthon in the Double Nucleophilic Addition Reaction of Ketene Silyl (Thio)acetals and Allylboronates, \*Shimizu, M.; Kawanishi, M.; Mizota, I.; Hachiya, I. *Org. Lett.* 2010, 12, 3571-3573. ○Synthesis of 3,4-Ethyleneedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-2-yne-1,4-diol, Hachiya, I.; Matsumoto, T.; Inagaki, T.; Takahashi, A.; \*Shimizu, M. *Heterocycles* 2010, 82, 449-460. ○A New Method for the Synthesis of Multi-substituted Pyrroles of Biological Interest by Double Nucleophilic Addition to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines, Takahashi, A.; Kawai, S.; Hachiya, I.; \*Shimizu, M. *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 19, 473-477. ○Facile Synthesis and Ring-Opening of 4-(Tributylstannyl)pyrrolidine-2-carboxylates, \*Shimizu, M.; Ando, H.; Shibuya, H.; Hachiya, I. *Heterocycles* 2010, 80, 773-778. ○ $\alpha,\beta$ -不飽和イミンへの共役付加反応を用いる新規合成反応, 八谷 麻, 清水 真, 有機合成化学協会誌, 2010, 68, 1006-1016. 著作 ○Magnesium Halides, \*Shimizu, M. In *Science of Synthesis Knowledge Updates*; Ishihara, K., Ed.; Thieme: Stuttgart, 2010; Vol 7, Chap. 6.12, pp 21-30. ○Magnesium Oxide, Alkoxides, and Carboxylates, \*Shimizu, M. In *Science of Synthesis Knowledge Updates*; Ishihara, K., Ed.; Thieme: Stuttgart, 2010; Vol 7, Chap. 6.13, pp 31-40. ○Magnesium Amides, \*Shimizu, M. In *Science of Synthesis Knowledge Updates*; Ishihara, K., Ed.; Thieme: Stuttgart, 2010; Vol 7, Chap. 6.14, pp 41-56. 特許 ○電解コンデンサの駆動用電解液及びそれを用いた電解コンデンサ, 国立大学法人三重大学, 清水 真, 特願 2010-144727, 2010.6.25 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* 2010, 1292.) Use of N-Allyldene-1,1-diphenylethanamine as a Latent Acrolein Synthon in the Double Nucleophilic Addition Reaction of Ketene Silyl (Thio)acetals and Allylboronates, \*Shimizu, M.; Kawanishi, M.; Mizota, I.; Hachiya, I. *Org. Lett.* 2010, 12, 3571-3573.

#### 研究代表者 白川 誠司 (京都大学) キラル相間移動触媒反応を基盤とした効率的有用化合物合成法の開発

原著論文 ○Catalytic Asymmetric Synthesis of 1,1-Disubstituted Tetrahydro- $\beta$ -carboline by Phase-Transfer Catalyzed Alkylations, Shirakawa, S.; Liu, K.; Ito, H.; Maruoka, K. *Chem. Commun.* 2011, 47, 1515-1517. ○Chiral Bifunctional Phase Transfer Catalysts for Asymmetric Fluorination of  $\beta$ -Keto Esters, Wang, X.; Lan, Q.; Shirakawa, S.; Maruoka, K. *Chem. Commun.* 2010, 46, 321-323. ○Phase-Transfer-Catalyzed Asymmetric Conjugate Additions of  $\beta$ -Ketoesters to Acetylenic Ketones, Lan, Q.; Wang, X.; Shirakawa, S.; Maruoka, K. *Org. Process Res. Dev.* 2010, 14, 684-686. 著作 ○Asymmetric Phase-Transfer and Ion Pair Catalysis, Shirakawa, S.; Maruoka, K. In *Catalytic Asymmetric Synthesis, 3rd ed.*; Ojima, I., ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2010; Chapter 2C, pp 95-117. 新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* 2011, 210.) Catalytic Asymmetric Synthesis of 1,1-Disubstituted Tetrahydro- $\beta$ -carboline by Phase-Transfer Catalyzed Alkylations, Shirakawa, S.; Liu, K.; Ito, H.; Maruoka, K. *Chem. Commun.* 2011, 47, 1515-1517.

#### 研究代表者 新藤 亮 (九州大学) 機能性炭素反応剤を用いた集積化反応の高度複合化研究

原著論文 ○Construction of a fully substituted cyclopentenone as the core skeleton of stemonamide via a Nazarov cyclization, Yaji, K.; \*Shindo, M. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 5469-5472. ○Total Synthesis of Xanthanoides, Matsuo, K.; Ohtsuki, K.; Yoshikawa, T.; Shishido, K.; Yokotani-Tomita, K.; \*Shindo, M. *Tetrahedron* 2010, 66, 8407-8419. ○Cu(II)-Catalyzed Acylation by Thiol Esters Under Neutral Conditions: Tandem Acylation-Wittig Reaction Leading to a One-Pot Synthesis of Butenolides, Matsuo, K.; \*Shindo, M. *Org. Lett.* 2010, 12, 5346-5349. ○Total Synthesis of (+)-Xanthocidin using FeCl<sub>3</sub>-Mediated Nazarov Reaction, Yaji, M.; \*Shindo, M. *Tetrahedron* 2010, 66, 9808-9813. ○Efficient Synthesis of Karrikinolide via Cu(II)-Catalyzed Lactonization, Matsuo, K.; \*Shindo, M. *Tetrahedron* 2011, 67, 971-975. ○ミトコンドリアをターゲットとするアポトーシス阻害剤, 新藤亮, 篠原康雄, 化学と生物, 2010, 48(12), 817-820.

#### 研究代表者 徳永 信 (九州大学) 固体触媒の担体と金属両方を活性種として用いる反応集積化

原著論文 ○Controllable Fischer-Tropsch Synthesis by in situ Produced 1-Olefins, Liu, X.; Tokunaga, M. *ChemCatChem*, 2010, 2, 1569-1572. ○A Metal-Organic Framework as An Electrocatalyst for Ethanol Oxidation, Yang, L.; Kinoshita, S.; Yamada, T.; Kanda, S.; Kitagawa, H.; Tokunaga, M.; Ishimoto, T.; Ogura, T.; Nagumo, R.; Miyamoto, A.; Koyama, M. 2010, 49, 5348-5351. ○Highly Atom Efficient Catalytic Reactions Utilizing Water and Alcohols as Reagents, Hamasaki, A.; Yamamoto, A.; Ito, H.; Tokunaga, M. *J. Organomet. Chem.* 2011, 696, 202-210. ○Irreversible Catalytic Ester Hydrolysis of Allyl Esters to Give Acids and Aldehydes by Homogeneous Ruthenium and Ruthenium/Palladium Dual Catalyst Systems, Nakamura, A.; Hamasaki, A.; Goto, S.; Utsunomiya, M.; Tokunaga, M. *Adv. Synth. Catal.*, in press. ○Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor, Liu, X.; Hamasaki, A.; Homma, T.; Tokunaga, M. *Catal. Today*, in press. ○金属錯体触媒による加水分解, 加アルコール分解およびアルキールの付加反応, 徳永 信, 濱崎昭行, 山本英治, 伊藤 寿, 有機合成化学協会誌, 2010, 68, 738-744. ○Addition Reaction/Kinetic Resolution, Tokunaga, M.; Hamasaki, A. In *Comprehensive Chirality*; Maruoka, K.; Yamamoto, H., Eds.; Elsevier: Vol 5: Synthetic Methods IV-Synthetic Methods IV - Asymmetric Oxidation/Reduction, C-N Chapter 6.20, in press. 著作 ○書評「分子からみた私たち - やさしい生命科学 - 川井正雄著」, 徳永 信, 有機合成化学協会誌, 2010, 68, 880. 特許 ○エステルの不斉加水分解方法, 国立大学法人九州大学, 三慶化学(株) 徳永信, 中村麻美, 宇都宮賢, 特願 2011-006529, 2011年1月16日 ○カルボニル化合物の製造方法, 国立大学法人九州大学, 徳永信, 濱崎昭行, 山本英治, 佐久間毅, 天村直也, 永井あやの, 中村亮太, 特願 2011-006529, 2011年1月16日

#### 研究代表者 友岡 克彦 (九州大学) アルゲンの集積型官能基化法

原著論文 ○Celecoxib and 2,5-dimethyl-celecoxib prevent cardiac remodeling inhibiting Akt-mediated signal transduction in an inherited DCM mouse model, Fan, X.; \*Takahashi-Yanaga, F.; Morimoto, S.; Zhan, D.-Y.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Sasaguri, T. *J. Pharm. Exp. Therap.*, in press. ○Dynamic Chirality of (E)-5-Cyclononen-1-one and its Enolate, \*Tomooka, K.; Ezawa, T.; Inoue, H.; Uehara, K.; Igawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1754-1756. ○Addition-type Oxidation of Silylalkene Using Ozone: An Efficient Approach for Acrylon and Its Derivatives, Igawa, K.; Kawasaki, Y.; \*Tomooka, K. *Chem. Lett.* 2011, 40, 233-235. ○Synthesis and Stereochemical Behavior of Ketoester Derivatives having Trans-Cyclononenone Skeleton, Inoue, H.; Igawa, K.; \*Tomooka, K. *Engineering Science Reports* 2010, 32, 19-22. ○A Unique Functional Group Transformation of Planar Chiral Diolefinic Organonitrogen Cycles Utilizing PtCl<sub>2</sub>(2,4,6-trimethylpyridine) Complexes, \*Tomooka, K.; Shimada, M.; Uehara, K.; Ito, M. *Organometallics* 2010, 29, 6632-6635. ○Enantioselective Synthesis of Planar Chiral Organonitrogen Cycles, \*Tomooka, K.; Uehara, K.; Nishikawa, R.; Suzuki, M.; Igawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9232-9233. ○Asymmetric Synthesis of Chiral Silacarboxylic Acids and Their Ester Derivatives, Igawa, K.; Kokan, N.; \*Tomooka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 728-731.

新聞報道等 ○Selected by Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* 2010, 432.) Asymmetric Synthesis of Chiral Silacarboxylic Acids and Their Ester Derivatives, Igawa, K.; Kokan, N.; \*Tomooka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 728-731.

#### 研究代表者 馬場 章夫 (大阪大学) マルチ機能ルイス酸触媒による同一時間反応の開発

原著論文 ○Characterization of the nucleophilic allylindium species generated from allyl bromide and indium(0) in aqueous media, Yasuda, M.; Haga, M.; Nagaoka, Y.; \*Baba, A. *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 28, 5359-5363. ○Regioselective carbonylation of simple alkenes with indium tribromide and ketene silyl acetals, Nishimoto, Y.; Ueda, H.; Inamoto, Y.; Yasuda, M.; \*Baba, A. *Org. Lett.* 2010, 12, 3390-3393. ○Synthesis and theoretical studies of gallium complexes back-bridged by a cage-shaped framework of tris(m-oxo-benzylidene)arene, Nakajima, H.; Yasuda, M.; Chiba, K.; \*Baba, A. *Chem. Commun.* 2010, 4794-4796. ○Indium Triiodide Catalyzed Direct Hydroallylation of Esters, Nishimoto, Y.; Inamoto, Y.; Saito, T.; Yasuda, M.; \*Baba, A. *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 3382-3386. ○In Situ Observation of Nonequilibrium Local Heating as an Origin of Special Effect of Microwave on Chemistry, Tsukahara, Y.; Higashi, A.; Yamauchi, T.; Nakamura, T.; Yasuda, M.; \*Baba, A. *Wada, Y.* *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 8965-8970. ○Cyclopropylmethylation of Benzylic and Allylic Chlorides with Cyclopropylmethylstannane Catalyzed by Gallium or Indium Halide, Kiyokawa, K.; Yasuda, M.; \*Baba, A. *Org. Lett.* 2010, 12, 1520-1523. ○Diastereoselective Reductive Aldol Reaction of Enones to Ketones Catalyzed by Halogenotin Hydride, Shibata, I.; Tsunoi, S.; Sakabe, K.; Miyamoto, S.; Kato, H.; Nakajima, H.; Yasuda, M.; \*Baba, A. *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 13335-13338. ○Novel catalysts: Indium implanted SiO<sub>2</sub> thin films, Yoshimura, S.; Hine, K.; Kiuchi, M.; Nishimoto, Y.; Yasuda, M.; Baba, A.; Hamaguchi, S. *Appl. Sur. Sci.* 2010, 257, 192-196.

#### 研究代表者 布施 新一郎 (東京工業大学)

原著論文 ○Total Synthesis of Spiruchostatin B Aided by an Automated Synthesizer, Fuse, S.; Okada, K.; Iijima, Y.; Munakata, A.; Machida, K.; Takahashi, T.; Takagi, M.; Shin-ya, K.; Doi, T. *Org. & Biomol. Chem.* in press. ○Continuous-Flow Synthesis of Vitamin D<sub>3</sub>, Fuse, S.; Tanabe, N.; Yoshida, M.; Yoshida, H.; Doi, T.; \*Takahashi, T. *Chem. Commun.* 2010, 46, 8722-8724. Highlighted at Inside Cover Picture (*Chem. Commun.* 2010, 46) ○Rapid Assembly of Resorcinol Acyl Lactone Frameworks via Sequential Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, Fuse, S.; Sugiyama, S.; \*Takahashi, T. *Chem. Asian J.* 2010, 5, 2459-2462. ○Development and Application of a Solution-Phase Automated Synthesizer, 'ChemKonzert', Machida, K.; Hirose, Y.; Fuse, S.; Sugawara, T.; Takahashi, T. *Chem. Pharm. Bull.* 2010, 58, 87-93. 著作 ○Efficient Synthesis of Natural Products Aided by Automated Synthesizers and Microreactors, Fuse, S.; Machida, K.; Takahashi, T. In *New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis*; Bruno Pignataro, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. ○天然物を基盤としたケミカルバイオロジー研究を加速させる合成工学的新技術, 布施新一郎, 高橋孝志, 化学工業, 2011, 62(2), 7-13. 新聞報道等 ○"VITAMIN D-3 GOES WITH THE FLOW", Fuse, S.; Tanabe, N.; Yoshida, M.; Yoshida, H.; Doi, T.; Takahashi, T. *Chemical and Engineering News*, 2011.1.3

#### 研究代表者 三木 一司 (物質・材料研究機構) 近接場増強型光化学反応の空間・時間集積化

原著論文 ○Chemical coating of large-area Au nanoparticle two-dimensional arrays as plasmon-resonant optics, Isozaki, K.; Ochiai, T.; Taguchi, T.; Nittoh, K.; \*Miki, K. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 221101. 特許 ○近接場光マイクロチャネル構造体及び近接場光マイクロリアクター, 独立行政法人物質・材料研究機構, 三木一司, 磯崎勝弘, 落合隆夫, 田口知弥, 日塔光一, 特願2010-101985, 2010.4.27. ○近接場光源2次元アレイ及びその製造方法, 独立行政法人物質・材料研究機構, 落合隆夫, 磯崎勝弘, 田口知弥, 日塔光一, 三木一司, 特願2010-101986, 2010.4.27. ○金属ナノ粒子配列構造体, その製造装置及びその製造方法, 独立行政法人物質・材料研究機構, 磯崎勝弘, 三木一司, 落合隆夫, 田口知弥, 日塔光一, 特願2010-101980, 2010.4.27. ○金属ナノ粒子配列構造体, その製造装置および製造方法, 独立行政法人物質・材料研究機構, 磯崎勝弘, 三木一司, 落合隆夫, 田口知弥, 日塔光一, PCT/JP2011/054965, 2011.3.3. ○近接場光源2次元アレイ及びその製造方法, 2次元アレイ表面プラズモン共振器, 太陽電池, 光センサー, 及びバイオセンサー, 独立行政法人物質・材料研究機構, 落合隆夫, 磯崎勝弘, 田口知弥, 日塔光一, PCT/JP2011/054963, 2011.3.3. ○近接場光マイクロチャネル構造体及び近接場光マイクロリアクター, 独立行政法人物質・材料研究機構, 三木一司, 磯崎勝弘, 落合隆夫, 田口知弥, 日塔光一, PCT/JP2011/054964, 2011.3.3.

#### 研究代表者 光藤 耕一 (岡山大学) 電気的スイッチにより制御されたπ共役系分子の集積構築法の開発

原著論文 ○Electrochemical generation of silver acetylides from terminal alkyne with an Ag anode and integration into sequential Pd-catalyzed coupling with arylboronic acids, \*Mitsudo, K.; Shiraga, T.; Mizukawa, J.; Suga, S.; \*Tanaka, H. *Chem. Commun.* 2010, 46, 9256-9258. 特許 ○現在二件出願準備中, 光藤耕一

#### 研究代表者 宮村 浩之 (東京大学) 分子鎖酸を用いる酸化反応を基盤とする超効率のプロセスの開発

原著論文 ○Aerobic Oxidation of Amines Catalyzed by Polymer-Incarcerated Au Nanoclusters: Effect of Cluster Size and Cooperative Functional Groups in the Polymer, Miyamura, H.; Morita, M.; Inasaki, T.; \*Kobayashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press. ○Polymer-Incarcerated Gold-Platinum Nanoclusters with Boron on Carbon: A Mild and Efficient Catalyst for the Sequential Aerobic Oxidation-Michael Addition of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Allylic Alcohols, Yoo, W.-J.; Miyamura, H.; \*Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3095-3103. ○Rate-Acceleration in Gold-Nanocluster-Catalyzed Aerobic Oxidative Esterification Using 1,2- and 1,3-Diols and Their Derivatives, Yasukawa, T.; Miyamura, H.; \*Kobayashi, S. *Chem. Asian J.* 2011, 6, 621-627. ○Remarkable Effect of Bimetallic Nanocluster Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols: Combining Metals Changes the Activities and the Reaction Pathways to Aldehydes/Carboxylic Acids or Esters, Kaizuka, K.; Miyamura, H.; \*Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15096-15098. ○Polymer-Incarcerated Metal(O) Cluster Catalysts, \*Kobayashi, S.; Miyamura, H. *Chem. Rec.* 2010, 10, 271-290. ○In situ Coupled Oxidation Cycle Catalyzed by Highly Active and Reusable Pt-Catalysts: Dehydrogenative Oxidation Reactions in the Presence of a Catalytic Amount of *o*-Chloranil Using Molecular Oxygen as the Terminal Oxidant, Miyamura, H.; Maehata, K.; \*Kobayashi, S. *Chem. Commun.* 2010, 46, 8052-8054. ○Aerobic Oxidative Esterification of Alcohols Catalyzed by Polymer-Incarcerated Gold Nanoclusters under Ambient Conditions, Miyamura, H.; Yasukawa, T.; \*Kobayashi, S. *Green Chem.* 2010, 12, 776-778. 特許 ○高分子担持遷移金属クラスター触媒, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 松原亮介, 宮村浩之, 特願2010-207764, 2010.9.24. ○カルボニル化合物の製造方法, 触媒およびその製造方法, JX日鉱日石エネルギー株式会社, 国立大学法人 東京大学, 小林修, 松原亮介, 宮村浩之, 山田潤, 特願2010-207773, 2010.9.24. ○ジユロリジン誘導体の製造方法, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 宮村浩之, 特願2010-052763, 2010.3.10. ○高分子担持ホウ素触媒及びこの触媒を用いたマイケル付加反応生成物の製造方法, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 宮村浩之, 特願2010-053976, 2010.3.11. ○PCT国際出願 PCT/JP2011/052731, 2011.2.9. ○金・高付子ナノ構造体担持スカンジウム触媒及びその使用, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 宮村浩之, 特願2010-051987, 2010.3.9. ○PCT国際出願 PCT/JP2011/051987, 2011/2/11. ○高分子固定化金ナノクラスター触媒及びこの触媒を用いたイミン化合物の製造方法, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 宮村浩之, 特願2010-052536, 2010.3.10. ○高分子担持金クラスター触媒を用いた非対称エステル製造法, 独立行政法人科学技術振興機構, 小林修, 宮村浩之, 特願2010-024324, 2010.2.5. ○カルボン酸エステルの製造方法, 触媒及びその製造方法, 国立大学法人 東京大学, JX日鉱日石エネルギー株式会社, 小林修, 宮村浩之, 貝塚互輔, 上野龍一, PCT国際出願 PCT/JP2011/055286, 2011.3.7. ○アルデヒドの製造方法, 触媒及びその製造方法, 国立大学法人 東京大学, JX日鉱日石エネルギー株式会社, 小林修, 宮村浩之, 貝塚互輔, 上野龍一, PCT国際出願 PCT/JP2011/055285, 2011.3.7. 新聞報道等 ○貴金属の組み合わせで欲しいものだけ作るナノ触媒, 東京大学理学系研究科・理学部ニュース2011年1月号 42巻5号 13ページhttp://www.s.u-tokyo.ac.jp. ○化学工業日報 2010年10月4日<東大, アルデヒドとエステルの作り分けに成功, 研究科から自在に>. 日経産報ニュース 2010年10月6日<東大, ナノサイエンスの牽>. 白金・パラジウムによる新しい触媒作用を発見>, 日刊工業新聞 2010年10月7日<東大, ナノクラスターの新たな触媒作用を発見>, 日経産業新聞 2010年11月11日<化学品の, 廃棄物なく室温で合成, 東大が技術, 生産性・省エネ両立>

#### 研究代表者 村井 利昭 (岐阜大学) チオカルボニル基を基軸とする多成分連結反応による反応集積化法の開発

原著論文 ○硫黄原子の酸化的・還元活性化を経る有機合成反応の開発, \*原文利, Y.; 村井利昭, 2011, 69, 28-37. ○Phosphorofluoric Acid Ammonium Salts and Acids: Synthesis, NMR Properties, and Application as Acid Catalysts, \*Murai, T.; Tomonura, Y.; Takenaka, T. *Heteroatom Chem.* 2011 in press. ○Sequential One-pot Reactions of Thioformamides with Organolithium and -Zinc Reagents, \*Murai, T.; Matsushita, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 2011 in press. ○Sequential One-pot Reactions of Thioformates with Lithium Silylacetylides, Arylmagnesium Halides, and Electrophiles Leading to Formation of Propargyl Sulfoxides, \*Murai, T.; Ohashi, T.; Shibahara, F. *PCT Lett.* 2011, 40, 70-71 (Editor's Choice). ○Selenocarbonyl sulfanes and -germanes: Their Synthesis Using Selenocarbonyl lithium and Characterization, \*Murai, T.; Hori, R.; Maruyama, T.; Shibahara, F. *Organometallics* 2010, 29, 2400-2402. ○Thioamide Dianions Derived from N-Arylmethyl Thioamides: Generation and Application as Carbon Nucleophiles Adjacent to the Nitrogen Atom, \*Murai, T. *Pure Appl. Chem.* 2010, 82, 541-554. ○Assignment of the Absolute Configurations of 1-Aryl-2-propanols with the Use of Phosphorosenolyl Chlorides as Chiral Derivatizing Agents, \*Murai, T.; Tsuji, H.; Imaizumi, S.; Maruyama, T. *Chem. Lett.* 2010, 39, 524-526. ○Direct multiple C-H Bond Arylation Reaction of Heteroarenes Catalyzed by Cationic Palladium Complex Bearing 1,10-Phenanthroline, \*Shibahara, F.; Yamaguchi, E.; \*Murai, T. *Chem. Commun.* 2010, 46, 2471-2473. ○Synthesis and Properties of Secondary Thiocarbonyl sulfanes, \*Murai, T.; Hori, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010, 83, 52-57.

#### A02班 「生物活性物質の集積合成」

#### 研究代表者 橋本 俊一 (北海道大学) ワンポット集積化を基盤とする生物活性含窒素多環式天然物の合成

原著論文 ○A Short, Catalytic, Asymmetric Synthesis of Dispongins A and B via a One-pot Sequential Hetero-Diels-Alder/Mukaiyama-Michael Reaction Process, Anada, M.; Washio, T.; Watanabe, Y.; Takeda, K.; \*Hashimoto, S. *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 6850-6854. ○Catalytic Asymmetric Synthesis of Descarainin via 1,3-Dipolar Cycloaddition of a Carbonyl Ylide Using Rh<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>-TCPTTL), Shimada, N.; Hanari, T.; Kurosaki, Y.; Anada, M.; Nambu, H.; \*Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 6572-6575. ○A Polymer-Supported Chiral Dirhodium(II) Complex: Highly Durable and Recyclable Catalyst for Asymmetric Intramolecular C-H Insertion Reactions, Takeda, K.; Oohara, T.; Anada, M.; Nambu, H.; \*Hashimoto, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6979-6983. ○Catalytic Asymmetric Synthesis of the endo-6-Aryl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one Natural Product from *Ligusticum Chuanxing* via 1,3-Dipolar Cycloaddition of a Formyl-Derived Carbonyl Ylide Using Rh<sub>2</sub>(S-TCPTTL), Shimada, N.; Hanari, T.; Kurosaki, Y.; Takeda, K.; Anada, M.; Nambu, H.; Shiro, M.; \*Hashimoto, S. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 6039-6042. ○Asymmetric Intermolecular N-H Insertion Reaction of Phenylidiazooacetates with Anilines Catalyzed by Achiral Dirhodium(II) Carboxylates and Cinchona Alkaloids, Saito, H.; Uchiyama, T.; Miyake, M.; Anada, M.; \*Hashimoto, S.; Takabatake, T.; Miyairi, S. *Heterocycles* 2010, 81, 1149-1155. ○Catalytic Asymmetric Construction of the 7-exo-Aryl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane Framework of Psorocorylifols B and C Using a Carbonyl Ylide Cycloaddition Strategy, Kurosaki, Y.; Shimada, N.; Anada, M.; Nambu, H.; \*Hashimoto, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010, 31, 694-696. ○The Mukaiyama Aldol and Mukaiyama-Michael Reaction Promoted by Commercially Available Molecular Sieves, Anada, M.; Washio, T.; Watanabe, Y.; \*Hashimoto, S. *Heterocycles* 2010, 80, 1489-1503. ○Stereocontrolled Construction of 1,2-cis-*o*-Glycosidic Linkages Using Glycosyl Diphenyl Phosphates and Synthesis of *o*-galactosylceramide KR<sup>N</sup>7000, Nambu, H.; Nakamura, S.; Suzuki, N.; \*Hashimoto, S. *Trends Glycosci. Glycotechol.* 2010, 22, 26-40. ○Highly Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reactions between Rawal's Diene and Aldehydes Catalyzed by Chiral Dirhodium(II) Carboxamides, Watanabe, Y.; Washio, T.; Shimada, N.; Anada, M.; \*Hashimoto, S. *Chem. Commun.* 2009, 7294-7296. ○Asymmetric Synthesis of Neolignans (–)-*epi*-Conocarpan and (+)-Conocarpan via Rh(II)-Catalyzed C-H Insertion Process and Revision of the Absolute Configuration of (–)-*epi*-Conocarpan, Natori, Y.; Tsutsui, H.; Sato, N.; Nakamura, S.; Nambu, H.; Shiro, M.; \*Hashimoto, S. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 4418-4421. ○Enantioselective Construction of 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octane Ring System via [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of Oxonium Ylide Using Chiral Dirhodium(II) Carboxylates, Shimada, N.; Nakamura, S.; Anada, M.; Shiro, M.; \*Hashimoto, S. *Chem. Lett.* 2009, 38, 488-489. ○Asymmetric Approach to the Pentacyclic Skeleton of *Aspidosperma* Alkaloids via Enantioselective Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition of Carbonyl Ylides Catalyzed by Chiral Dirhodium(II) Carboxylates, Nambu, H.; Hikime, M.; Krishnamurthi, J.; Kamiya, M.; Shimada, N.; \*Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 3675-3678. ○Asymmetric Formal Synthesis of (–)-Pancarinin via Catalytic Enantioselective C-H Amination Process, Anada, M.; Tanaka, M.; Shimada, N.; Nambu, H.; Yamawaki, M.; \*Hashimoto, S. *Tetrahedron* 2009, 65, 3069-3077. ○Direct and Stereoselective Synthesis of 2-Azido-2-deoxy- $\beta$ -D-Mannosides Using the Phosphate Method, Nakamura, S.; Tsuda, T.; Suzuki, N.; \*Hashimoto, S. *Heterocycles* (Special Issue) 2009, 77, 843-848. ○カルシウム活性化物質ビントキシンAの全合成, 中村精一, \*橋本俊一, *ファルマシア*, 2009, 45(5), 427-432. 著作 ○(–)-Polysialosides A and B, 中村精一, \*橋本俊一, 天然物の全合成2000-2008(日本), 有機合成化学協会編, 化学同人, 京都, 2009, p. 183. ○(+)-Zaragocic acids A and C, 橋本俊一, 天然物の全合成2000-2008(日本), 有機合成化学協会編, 化学同人, 京都, 2009, pp. 254-255.

#### 研究代表者 関根 光雄 (東京工業大学) 機能性人工核酸の集積合成

原著論文 ○Synthesis of 2'-O-[2-(N-Methylcarbamoyl)ethyl]ribonucleosides Using Oxa-Michael Reaction and Chemical and Biological Properties of Oligonucleotide Derivatives Incorporating These Modified Ribonucleosides, Yamada, T.; Okaniwa, N.; Saneysyri, H.; Ohkubo, A.; Seio, K.; Nagata, T.; Aoki, Y.; Takeda, S.; \*Sekine, M. *J. Org. Chem.*, in press. ○Biochemical Behavior of N-Oxidized Cytosine and Adenine Bases in DNA Polymerase-mediated Primer Extension Reactions, Tsunoda, H.; Kudo, T.; Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Nucleic Acids Res.* in press. ○Versatile site-specific conjugation of small molecules to siRNA using click chemistry, Yamada, T.; Peng, C. G.; Matsuda, S.; Addepalli, H.; Jayaprakash, K. N.; Alam, M. D.; Mills, M.; Maier, A.; Charisse, K.; \*Sekine, M.; Manoharan, M.; \*Rajeev, K. G. J. Org. Chem. 2011, 76, 1198-1211. ○Synthesis and Hybridization Properties of 2'-O-Methylated Oligoribonucleotides Incorporating 2'-O-Naphthyluridines, Sekine, M.; Oeda, Y.; Iijima, Y.; Taguchi, H.; Ohkubo, A.; \*Seio, K. *Org. Biomol. Chem.* 2011, 9,

210-218. ○Synthesis and Triple-forming Properties of Oligonucleotides Containing Thio-substituted C-Nucleoside 4-Thiopseudoisocytidine, Cao, S.; Okamoto, I.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 407-410. ○Synthesis of Oligodeoxynucleotides Using Fully Protected Deoxynucleoside 3'-Phosphoramidite Building Blocks and Base Recognition of Oligodeoxynucleotides Incorporating N<sup>3</sup>-Cyanoethylamine, Tsunoda, H.; Kudo, T.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Molecules* **2010**, *15*, 7509-7531. ○Synthesis and Hybridization Properties of Oligonucleotides Incorporating Bi- and Tri-cyclic Cytosine Derivatives, Ohkubo, A.; Sakae, T.; Tsunoda, H.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 726-727. ○Synthesis and Biochemical Properties of Oligodeoxynucleotides Acylated by the Chemically Stable 2-(Trimethylsilyl)benzoyl (TMSBz) Group at the 5' or 3' Terminus, Yamada, K.; Taguchi, H.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5173-5176. ○Oligonucleotide Synthesis Involving Deprotection of Amidite-type Protecting Groups for Nucleobases under Acidic Conditions, Ohkubo, A.; Kuwayama, Y.; Nishino, Y.; Tsunoda, H.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2496-2499. ○Insights into the DNA Stabilizing Contributions of a Bicyclic Cytosine Analogue: Crystal Structures of DNA Duplexes Containing 7,8-Dihydropyrido[2,3-d]pyrimidin-2-one, Juan, E. C. M.; Shimizu, S.; Ma, X.; Kurose, T.; Haraguchi, T.; Zhang, F.; Tsunoda, H.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M.; Shibata, T.; Millington, C. L.; Williams, D. M.; \*Takanaka, A. *Nucleic Acids Res.* **2010**, *38*, 6737-6745. ○Synthesis of Oligodeoxynucleotides Using the Oxidatively Cleavable 4-Methoxytritylthio (MMTST) Group for Protection of the 5'-Hydroxyl Group, Seio, K.; Shirai, M.; Utawaga, E.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 984-992. ○Linear Relationship between Deformability and Thermal Stability of 2'-O-Modified RNA Hetero Duplexes, Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2517-2524. ○Synthesis of 6-N-(Benzothiazol-2-yl)deoxyadenosine and Its Exciton-coupled Circular Dichroism, Masaki, Y.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Biorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 567-572. ○Microwave-Assisted Synthesis of 2'-O-Aryluridine Derivatives, Oeda, Y.; Iijima, Y.; Taguchi, H.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5582-5585. ○Synthesis and Hybridization of 2'-O-Methyl-RNAs Incorporating 2'-O-Carbamoyluridine and Unique Participation of the Carbamoyl Group in U-G Base Pair, Seio, K.; Tawarada, R.; Sasami, T.; Serizawa, M.; Ise, M.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M. *Biorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 7275-7280. ○Synthesis and Properties of Nucleoside Derivatives Acylated by Chemically Stable 2-(Trimethylsilyl)-benzoyl Group, Yamada, K.; Taguchi, H.; Ohkubo, A.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Biorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 5928-5932. ○Fluorescence Properties of Pyrimidopyrimidinone d(CPP) Incorporated into Oligodeoxynucleotides, Mizuta, M.; Seio, K.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M. *J. Phys. Chem. (B)* **2009**, *113*, 9562-9569. ○Efficient Solid-phase Synthesis of Oligodeoxynucleotides Having a 5'-Terminal 2,2,7-Trimethylguanosine Pyrophosphate Linkage, Ohkubo, A.; Sasaki, K.; Noma, Y.; Tsunoda, H.; Seio, K.; \*Sekine, M. *Biorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 4819-4824. ○Synthesis of Terminally Modified Oligonucleotides and Their Hybridization Dependence on the Size of the Target RNAs, Seio, K.; Takaku, Y.; Miyazaki, K.; Kurohagi, S.; Masaki, Y.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2440-2451. ○Computational Evaluation of the Stability of 2'-O-methyl-RNA Duplexes Incorporating 3-Deazaguanine Derivatives by Ab Initio Calculations and a Molecular Dynamics Simulation, Sasami, T.; Tawarada, R.; Ohkubo, A.; \*Sekine, M.; Seio, K. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2009**, *899*, 54-60. ○Introduction of 3'-Terminal Nucleosides Having a Silyl-Type Linker into Polymer Supports without Base Protection, Ohkubo, A.; Noma, Y.; Aoki, K.; Tsunoda, H.; Seio, K.; \*Sekine, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2817-2823. 著作 ○人工核酸を用いる遺伝子治療の現状と新しいアンチセンス法の展開, 注目記事—融合研究分野, 関根光雄, 中国科学技術月報, 2011, 50号. ○新規siRNA分子の創製, \*関根光雄, 医療・診断をめざす先端バイオテクノロジー, 工学図書, 2009, 22-28. 新聞報道等 ○22年度日本化学会賞—常識覆す新たな人工核酸を合成, 関根光雄, 科学新聞 8面, 2011. 3. 25.

#### 研究代表者 深瀬 浩一 (大阪大学) マイクロフロー合成と固相合成を基盤にした糖鎖ならびに関連化合物の高効率合成

原著論文 ○Self and Non-self Recognition with Bacterial and Animal Glycans, Surveys by Synthetic Chemistry, Fujimoto, Y.; Tanaka, K.; Shimoyama, A.; \*Fukase, K. *Methods in Enzymology* **2010**, *478*, 323-342. ○Non-invasive imaging of dendrimer-type N-glycan clusters: in vivo dynamics dependence on oligosaccharide structure, Tanaka, K.; Siwu, R. O. E.; Minami, K.; Hasegawa, K.; Nozaki, S.; Kanayama, Y.; Koyama, K.; Chen, C. W.; Paulson, C. J.; Watanabe, Y.; \*Fukase, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8195-8200. ○New strategy in synthetic biology: from enzyme inhibition and natural products synthesis to PET imaging by 6 $\alpha$ -azietrocyclization, Tanaka, K.; Fukase, K.; \*Katsumura, S. *The Chemical Record* **2010**, *10*, 119-139. ○Probe design and synthesis of Gal $\beta$ (1 $\rightarrow$ 3)[NeuAc(2 $\rightarrow$ 6)GlcNAc $\beta$ (1 $\rightarrow$ 2)Man azeite of N-glycan, Bao, G.-m.; Tanaka, K.; Ikenaka, K.; \*Fukase, K. *Biorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 2010, 3760-3766. ○A Practical Synthesis of Man $\beta$ (1-4)GlcNAc Fragment via Microfluidic  $\beta$ -Mannosylation, Tanaka, K.; Mori, Y.; \*Fukase, K. *J. Carbohydr. Chem.* **2009**, *28*, 1-11. ○Library-directed Synthesis of N-Glycans: Synthesis of Sialic Acid-containing Complex-type N-Glycan on Solid-supports, Tanaka, K.; Fujii, Y.; Tokimoto, H.; Mori, Y.; Tanaka, S.; Bao, G.-m.; Siwu, E. R. O.; Nakayabu, A.; \*Fukase, K. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 574-580. ○Chemical N-Glycosylation by Asparagine under Combined Microfluidic/Batch Conditions, Tanaka, K.; Miyagawa, T.; \*Fukase, K. *Synlett* **2009**, 1571-1574. ○Renaissance of Traditional Organic Reactions under Microfluidic Conditions: A New Paradigm for Natural Products Synthesis, Tanaka, K.; \*Fukase, K. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 983-990. ○Acid-Mediated Reactions under Microfluidic Conditions: A New Strategy for Practical Synthesis of Biofunctional Natural Products, Tanaka, K.; \*Fukase, K. *Beilstein Journal of Organic Chemistry-Thematic series "Flow Chemistry" 2010*, in press. 著作 ○生体分子の新規糖鎖化法の開発と in vivo イメージング, 田中克典, 深瀬浩一, 「化学フロンティア2010: 生命現象を理解する分子ツール最前線—イメージングから生体機能解析まで」化学同人, 2010, 22, 54-62. ○糖鎖の侵襲的イメージング, 田中克典, 深瀬浩一, 「創薬研究への分子イメージング応用」, メディカルドット, 2010, 66-73. 特許 ○特許題目 吸着材用不溶性担体及びエンドトキシン吸着材, 出願人, 発明者 深瀬浩一, 田中克典, 齋藤政利, 畑中真博, 築地美鈴, 出願準備中. 新聞報道等 ○化学反応を利用した生細胞の糖鎖化に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 日経プレスリリース (HP), 2010年4月19日 ○生きた細胞 すぐに観察, 田中克典, 深瀬浩一, 朝日新聞, 2010年5月18日 ○生きた細胞の動きを観察することに成功, 田中克典, 深瀬浩一, 日経プレスリリース (HP), 2010年5月20日 ○リン酸を用いた糖の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 2010年5月20日 ○化学的に糖鎖で覆ったリン酸球を用いて糖の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 読売新聞 (HP), 2010年5月21日 ○化学的に糖鎖で覆ったリン酸球を用いて糖の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 読売新聞, 2010年5月21日 ○生きた細胞の糖鎖と糖の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 科学新聞, 2010年6月4日 ○Structure dictates glycan story, 田中克典, 深瀬浩一, RSC, Chemistry World, 2010年9月27日, <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2010/September/27091001.asp>

#### 研究代表者 中田 雅久 (早稲田大学) 立体選択的タンデム反応の開発と生物活性物質の集積合成への活用

原著論文 ○Enantioselective Divergent Approaches to both (-)-Platensimycin and (-)-Platencin, Hirai, S.; \*Nakada, M. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 518-530. ○An Enantioselective Approach to (-)-Platencin via Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation, Hirai, S.; \*Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5076-5079. ○Synthesis of NH006—A Photostable Fungicide Effective against *Botrytis Cinerea*—According to the Asymmetric Total Synthesis of MK8383, Hayashi, N.; Yamamoto, K.; Minowa, N.; \*Nakada, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1821-1825. ○Synthetic Studies on Nemorosone via Enantioselective Intramolecular Cyclopropanation, Abe, M.; Saito, A.; \*Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1298-1302. ○Structure Elucidation and Enantioselective Total Synthesis of the HMG-CoA Reductase Inhibitors, FR901512 and FR901516, Inoue, M.; \*Nakada, M. *Synthesis* **2009**, 3694-3707. ○Asymmetric Total Synthesis of (+)-Carneic Acid A and Structure Revision of its Natural Form, Yamakoshi, S.; Hayashi, N.; Suzuki, T.; \*Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5372-5375. ○Development of Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation for  $\alpha$ -Dialdo- $\beta$ -Keto Sulfones and Applications to Natural Product Synthesis, Honma, M.; Takeda, H.; Takano, M.; \*Nakada, M. *Synlett* **2009**, 1695-1712. 著作 ○野崎-樽山-岸 (NHK) 反応: 有機クロム化合物の調製と反応, \*中田雅久, 化学と教育, 2009, 57(9), 410-411. ○抗腫瘍性化合物FR182877の不斉全合成, \*中田雅久, ファルマシア, 2009, 45, 451-456.

#### 研究代表者 谷野 圭持 (北海道大学) 新たな集積合成手法に基づく多環性生物活性天然物の短環段階合成

原著論文 ○Synthetic Studies of the Zoanthamine Alkaloids: Total Synthesis of Zoanthamine Based on Isomerization Strategy, Yoshimura, F.; Takahashi, Y.; Tanino, K.; Miyashita, M. *Chem. Asia J.* **2011**, *6*, 922-931. ○Formal [6+4] Cycloaddition of a Dicolbal Acetylene Complex with Furan Derivatives, Dota, K.; Shimizu, T.; Hasegawa, S.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 910-912. ○Mugineic Acid Derivatives as Molecular Probes for the Mechanistic Elucidation of Iron Acquisition in Barley, Namba, K.; Kobayashi, K.; Murata, Y.; Hirakawa, H.; Yamagaki, T.; Iwashita, T.; Nishizawa, M.; Kusumoto, S.; Tanino, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9956-9959. ○Practical Synthesis of (E)- and (Z)-2-Silyl-3-penten-1-ols with High Enantioselectivity, Fukuda, K.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4523-4525. ○Asymmetric Total Synthesis of Glycinecinolepin A: Generation of a Novel Bridgehead Anion Species, Shiina, Y.; Tomata, Y.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 835-837. ○Cyclooctanone Synthesis via a Formal [6+2] Cycloaddition Reaction of a Dicolbal Acetylene Complex, Mitachi, K.; Shimizu, T.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3983-3986. ○Total Synthesis of Furaverthin B. Construction of a Hydroazulene Skeleton via a Novel [5+2] Cycloaddition Reaction of Silyloxallylene, Mitachi, K.; Yamamoto, T.; Kondo, F.; Shimizu, T.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 630-632. ○Synthetic Studies on Azadirachtin: Stereoselective Construction of the ABC Ring System, Nakagawa, D.; Miyashita, M.; Tanino, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2771-2773. ○4-Aminopyridines-catalyzed Direct and Regioselective Acylation of N-tosylhydrazide, \*Namba, K.; Shoji, I.; Nishizawa, M.; \*Tanino, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4970-4973. ○Total Synthesis of Zoanthoneol, Takahashi, Y.; Yoshimura, F.; Tanino, K.; Miyashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8905-8908. ○Stereoselective SN<sup>2</sup> Alkylation Reaction Sequence of the  $\gamma,\delta$ -Epoxy- $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ester System via  $\gamma,\delta$ -Chlorohydrin Intermediates by the Use of a R3Al-CuCN Reagent, Yoshimura, F.; Matsui, A.; Hirai, A.; \*Tanino, K.; \*Miyashita, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5126-5129. ○Synthetic Studies of the Zoanthamine Alkaloids: The Total Syntheses of Zoanthamine and Zoanthamine, Yoshimura, F.; Sasaki, M.; Hattori, I.; Komatsu, K.; Sakai, M.; Tanino, K.; \*Miyashita, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6626-6644. ○Toward Palau' amine: Hg(OTf)<sub>2</sub>-Catalyzed Synthesis of the Cyclopentane Core, \*Namba, K.; Kaihara, Y.; Yamamoto, H.; Imagawa, H.; Tanino, K.; Williams, R. M.; \*Nishizawa, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6560-6563. 著作 ○ゾアナンチン系アルカロイドの全合成, 宮下正昭, 谷野圭持, 吉村文彦, 天然物全合成の最新動向: 北泰行 監修, シーエムシー出版, 東京, 2009; 第13章, pp 191-212.

#### 研究代表者 石橋 弘行 (金沢大学) タンデムラジカル環化反応を用いるアルカロイド合成

原著論文 ○Iron-Catalyzed Radical Formations from Sulfonilylhydrazides and Oxidative Addition to Alkenes, \*Taniguchi, T.; Idota, A.; Ishibashi, H. *Org. Biomol. Chem.* in press. ○A Mild Oxidative Aryl Radical Addition into Alkenes Using Aerobic Oxidation of Arylhydrazines, \*Taniguchi, T.; Zaimoku, H.; Ishibashi, H. *Chem. Eur. J.* in press. ○Iron-Mediated One-Pot Formal Nitrocylation onto Unactivated Alkenes, \*Taniguchi, T.; Fujii, T.; Ishibashi, H. *Org. Biomol. Chem.* in press. ○Iron-Catalyzed Oxidative Addition of Alkoxybenzyl Radical to Alkenes with Carbazates and Air, \*Taniguchi, T.; Sugiura, Y.; Zaimoku, H.; Ishibashi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10154-10157. ○Iron-Mediated Radical Halo-Nitration of Alkenes, \*Taniguchi, T.; Fujii, T.; Ishibashi, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8126-8132. ○Asymmetric Synthesis of 2,3-Dihydro-4-pyranones by Reaction of Chiral 3-Alkoxybenzylketone and Aldehyde, Negishi, S.; Ishibashi, H.; \*Matsuo, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4984-4987. ○Titanium(IV) Chloride-Mediated Carbon-Carbon Bond-Forming Reaction Between 3,3-Dialkylcyclobutanones and Aldehydes, \*Matsuo, J.; Kawano, M.; Okuno, R.; Ishibashi, H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 960-962. ○Asymmetric Reduction of Aliphatic Ketones and Acyl Silanes Using Chiral anti-Pentane-4-diol and a Catalytic Amount of 2,4-Dinitrobenzenesulfonic Acid, \*Matsuo, J.; Hattori, Y.; Hashizume, M.; Ishibashi, H. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6062-6069. ○A New Synthesis of 2,3-Di- or 2,3,3-Trisubstituted 2,3-Dihydro-4-pyridones by Reaction of 3-Ethoxycyclobutanones and N-p-Toluenesulfonyl Imines Using Titanium(IV) Chloride: Synthesis of ( $\pm$ )-Bremazocine, \*Matsuo, J.; Okado, R.; Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3266-3268. ○An Efficient Procedure for Preparation of 2-Monoalkyl or 2-Monoaryl-3-ethoxycyclobutanones, \*Matsuo, J.; Okuno, R.; Takeuchi, K.; Kawano, M.; Ishibashi, H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3736-3737. ○Brønsted Acid-Catalyzed Asymmetric Reduction of Ketones and Acyl Silanes Using Chiral anti-Pentane-2,4-diol, \*Matsuo, J.; Hattori, Y.; Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2294-2297. ○Identification of Stemonamide Synthetic Intermediates as a Novel Potent Anti-Cancer Drug with an Apoptosis-Inducing Ability, Li, Y.-Y.; Wang, Y.-Y.; Taniguchi, T.; Kawakami, T.; Baba, T.; Ishibashi, H.; \*Mukai, N. *Int. J. Cancer* **2010**, *127*, 474-484. ○Trialkylamine-Mediated Intramolecular Acylation of Alkenes with Carboxylic Acid Chloride, \*Matsuo, J.; Hoshikawa, T.; Sasaki, S.; Ishibashi, H. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 591-592. ○Intramolecular Formal [4+2] Cycloaddition of 3-Ethoxycyclobutanones and Alkenes, \*Matsuo, J.; Sasaki, S.; Hoshikawa, T.; Ishibashi, H. *Chem. Commun.* **2010**, 934-936. ○Iron-Mediated Radical Nitro-Cyclization Reaction of 1,6-Diene, Taniguchi, T.; Goto, N.; Nishibata, A.; \*Ishibashi, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 112-115. ○Water in Amine-Dependent Single Electron Transfer Reaction of N-Allylic Trichloroacetamides, Taniguchi, T.; Sasaki, M.; \*Ishibashi, H. *Heterocycles* **2010**, *80*, 657-662. 特許 ○光学活性アルカロイドの製造方法, 国立大学法人金沢大学, 石橋弘行, 松尾淳一, 美濃島 徹, 高梨一也, 特願2010-090198 2010.4.9

#### 研究代表者 大石 徹 (九州大学) 梯子状ポリマー天然物のマイクロフロー合成

原著論文 ○Detection of Rap1A as a Yessotoxin Binding Protein from Blood Cell Membranes, Ujihara, S.; Oishi, T.; Mouri, R.; Tamate, R.; Konoki, K.; Matsumori, N.; Murata, M.; Oshima, Y.; Sugiyama, N.; Tomita, M.; Ishihama, Y. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 6443. ○Sterol Effect on Interaction between Amphiphilic 3 and Liposomal Membrane as Evidenced by Surface Plasmon Resonance, Swanson, R.; Mouri, R.; Morsy, N.; Matsumori, N.; Oishi, T.; Murata, M. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 2215. ○Second-Generation Synthesis of Endogenous Sperm-Activating and Attracting Factor (SAAF) Isolated from the Ascidian *Ciona intestinalis*, Oishi, T.; Ootou, K.; Shibata, H.; Murata, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2600. ○Reductive Etherification under Microfluidic Conditions: Application to Practical Synthesis of the FGHII-Ring System of Yessotoxin, Oishi, T.; Imaizumi, T.; Murata, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 108.

#### 研究代表者 大野 浩章 (京都大学) 触媒的多成分反応・高原子効率反応の高効率化と創薬展開

原著論文 ○Enantioselective Total Synthesis of (+)-Lysergic Acid, (+)-Lysergol, and (+)-Isolysergol by Palladium-Catalyzed Domino Cyclization of Allenes Bearing Amino and Bromoindolyl Groups, Inuki, S.; Iwata, A.; Oishi, S.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* in press. ○Direct Synthesis of Fused-Indoles by Gold-Catalyzed Cascade Cyclization of Diynes, Hirano, K.; Inaba, Y.; Takahashi, N.; Shimano, M.; Oishi, S.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1212-1227. ○Direct Synthesis of Quinazolines through Copper-Catalyzed Domino C-H Alkylation and Cyclization of Aniline-Derived Benzamides, Ohta, Y.; Tokimizu, Y.; Oishi, S.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3963-3965. ○Stereoselective Divergent Synthesis of Four Diastereomers of Pachastriamine (Jaspine B), Yoshimitsu, Y.; Inuki, S.; Oishi, S.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3843-3846. ○Ring-Construction/Stereoselective Functionalization Cascade: Total Synthesis of Pachastriamine (Jaspine B) through Palladium-Catalyzed Bis-cyclization of Propargyl Chlorides and Carbonates, Inuki, S.; Yoshimitsu, Y.; Oishi, S.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3831-3842. ○Construction of Linked Nitrogen Heterocycles by Palladium(0)-Catalyzed Intramolecular Domino Cyclization of 2-Alkynylaziridines Bearing a 2-Aminoethyl Group via Ring Expansion with Isocyanate, Okano, A.; Oishi, S.; Tanaka, T.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3396-3400. ○Synthesis of Fused and Linked Bicyclic Nitrogen Heterocycles by Palladium-Catalyzed Domino Cyclization of Propargyl Bromides, Okano, A.; Tsukamoto, K.; Kosaka, S.; Maeda, H.; Oishi, S.; \*Tanaka, T.; \*Fujii, N.; \*Ohno, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8410-8418. ○Gold-Catalyzed Intramolecular Alkyne Cycloisomerization Cascade: Direct Synthesis of Aryl-Annulated[aj]carbazoles from Aniline-Substituted Diethynylarenes, Hirano, K.; Inaba, Y.; Watanabe, T.; Oishi, S.; \*Fujii, N.;

\* Ohno, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 368–372. ○Efficient Synthesis of Pyrimido[1,2-c][1,3]benzothiazin-6-imines and Related Tricyclic Heterocycles by  $S_NAr$ -Type C-S, C-N, or C-O Bond Formation with Heterocumulenes, Mizuhara, T.; Oishi, S.; \*Fuji, N.; \*Ohno, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 265–268.  
特許 ○キナーゼ阻害剤, 国立大学法人京都大学, 学校法人近畿大学, 公立大学法人大阪府立大学, 辻本豪三, 平澤明, 村田克美, 藤井信孝, 大野浩章, 大石真也, 鈴木大和, 俵増雄, 仲西功, 木下蒼富, 特願2011–48325, 2011.3.4

#### 研究代表者 勝村 成雄 (関西学院大学) 実践的アルカロイド合成法としての新規ワンポット不斉 $\alpha$ アザエタロシンの開発と展開

原著論文 ○Singlet and Triplet State Spectra and Dynamics of Structurally-modified Peridins, Fucimam, M.; Enriquez, M.; Kaligotta, S.; Niedzwiedzki, D.; Kajikawa, T.; Aoki, K.; Katsunuma, S.; Frank, H. A. *J. Phys. Chem.* **2011**, Manuscript ID: jp-2010-10092c.R2. ○Total synthesis of (-)-20-epiulneine via stereoselective azaelectrocyclization followed by novel 1,4-addition reaction, Sakaguchi, T.; Kobayashi, S.; Katsunuma, S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 257–264. ○N- and O-methylation of sphingomyelin markedly affects its membrane properties and interactions with cholesterol, Björkborn, A.; Kankaanpää, T.; Ró, P.; Lindroos, D.; Kaszuba, K.; Kurita, M.; Yamaguchi, S.; Yamamoto, T.; Jaikishan, S.; Paavola, L.; Päivärinne, J.; Nyholm, T. K. M.; Katsunuma, S.; Vattulainen, J.; Slotte, J. P. *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1808*, 1179–1186. ○N-cholesterol sphingomyelin – A synthetic sphingolipid with unique membrane properties, Sergejev, C.; Yamaguchi, S.; Yamamoto, T.; Slotte, J. P.; Katsunuma, S. *Biochim. Biophys. Acta* **2011**, *1808*, 1054–1062. ○Stark absorption spectroscopy of peridinin and allene-modified analogues, Kusumoto, T.; Horibe, T.; Kajikawa, T.; Hasegawa, S.; Iwashita, T.; Cogdell, R. J.; Birge, R. R.; Frank, H. A.; Katsunuma, S.; Hashimoto, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *373*, 71–79. ○An Approach Based on Organic Synthesis Toward Elucidating the Mechanism of Super Energy Transfer Efficiencies of Peridinin in Photosynthesis, Kajikawa, T.; Furuichi, N.; Katsunuma, S. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **2010**, *68*, 625–637. ○Syntheses of ylide/butenolide-modified derivatives of peridinin and their stereochemical and spectral characteristics, Kajikawa, T.; Aoki, K.; Iwashita, T.; Niedzwiedzki, D. M.; Frank, H. A.; Katsunuma, S. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2513–2516. ○New Strategy in Synthetic Biology: from Enzyme Inhibition and Natural Products Synthesis to PET Imaging by  $6\pi$ -Azaelectrocyclization, Tanaka, K.; Fukase, K.; Katsunuma, S. *Chemical Record* **2010**, *10*, 119–139.

#### 研究代表者 草間 博之 (東京工業大学) アルキンの求電子的活性化に基づく連続環化反応の開発と生物活性物質の高効率合成

原著論文 ○Rhenium(D)- and Tungsten(0)-Catalyzed Tandem Cyclization of Acetylenic Dienol Silyl Ethers Based on Geminal Carbon-Functionalization of Alkynes, Kusama, H.; Karibe, Y.; Imai, R.; Onizawa, Y.; Yamabe, H.; Iwasawa, N. *Chem. Eur. J.* in press. ○Photochemically Promoted Transition Metal-Free Cross Coupling of Acylsilanes with Organoboronic Esters, Ito, K.; Tamashima, H.; Iwasawa, N.; Kusama, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3716–3719. ○Platinum(II)-Catalyzed Generation and [3+2] Cycloaddition Reaction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbene Complex Intermediates for the Preparation of Polycyclic Compounds, Saito, K.; Sogo, H.; Suga, T.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 689–691. ○Synthetic Studies on and Mechanistic Insight into  $W(CO)_5(L)$ -Catalyzed Stereoselective Construction of Functionalized Bicyclo[5.3.0]decane Frameworks, Onizawa, Y.; Hara, M.; Hashimoto, T.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10785–10796. ○Rhodium-catalyzed Synthesis of  $\gamma$ -Pyrone by Three Consecutive Redox-Alkyl Reactions of Allylic Alcohols with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes, Mizuno, A.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8248–8250. ○Enantioselective Preparation of 8-Oxabicyclo[3.2.1]octane Derivatives via Asymmetric [3+2]-Cycloaddition of Platinum-Containing Carbonyl Ylides with Vinyl Ethers, Ishida, K.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8842–8843. ○Gold-Catalyzed Tandem Cyclization of Dienol-Silyl Ethers for the Preparation of Bicyclo[4.3.0]nonane Derivatives, Kusama, H.; Karibe, Y.; Onizawa, Y.; Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4269–4272. ○Rhenium(I)-Catalyzed Cyclization of Silyl Enol Ethers Containing a Propargyl Carboxylate Moiety: A Versatile Access to Highly Substituted Phenols, Saito, K.; Onizawa, Y.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4716–4720.

#### 研究代表者 佐々木 誠 (東北大学) 反応集積化に基づく海産マクロリド天然物の実践的全合成

原著論文 ○Biosynthesis-Inspired Intramolecular Oxa-Conjugate Cyclization of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thioesters: Stereoselective Synthesis of 2,6-*cis*-Substituted Tetrahydropyrans, \*Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1820–1823. ○A Convergent Synthesis of the C1–C16 Segment of Goniodomin A via Palladium-Catalyzed Organostannane-Thioester Coupling, \*Fuwa, H.; Nakajima, M.; Shi, J.; Takeda, Y.; Saito, T.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1106–1109. ○Total Synthesis and Biological Assessment of (-)-Exiguolide and Analogues, \*Fuwa, H.; Suzuki, T.; Kubo, H.; Yamori, T.; Sasaki, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2678–2688. ○Suppression of Colon Cancer Metastasis by Aes Through Inhibition of Notch Signaling, Sonoshita, M.; Aoki, M.; Fuwa, H.; Aoki, K.; Hosogi, H.; Sakai, Y.; Hashida, H.; Takabayashi, A.; Sasaki, M.; Robine, S.; Itoh, K.; Yoshioka, K.; Kakizaki, F.; Kitamura, T.; Oshima, M.; \*Taketani, M. *Cancer Cell* **2011**, *19*, 125–137. ○Asymmetric Synthesis and In Vivo Biological Inactivity of Right-Hand Terpenoid Fragment of Terpendole E, \*Oikawa, M.; Hashimoto, R.; Sasaki, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 538–546. ○Studies toward the Total Synthesis of Gambieric Acids: Convergent Synthesis of the GHU-Ring Fragment Having a Side Chain, Tsubone, K.; Hashizume, K.; Fuwa, H.; \*Sasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *51*, 548–551. ○Synthetic Studies on Goniodomin A: Convergent Synthesis of the C15–C36 Segment via Palladium-Catalyzed Organostannane-Thioester Coupling, Saito, T.; Fuwa, H.; \*Sasaki, M. *Tetrahedron* **2011**, *66*, 429–445. ○A Convergent Assembly of The Spiroacetal Subunit of Didemnetaketal B, \*Fuwa, H.; Noji, S.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5354–5357. ○An Enantioselective Total Synthesis of Aspergillides A and B, \*Fuwa, H.; Yamaguchi, H.; Sasaki, M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7492–7503. ○Studies toward the Total Synthesis of Gambieric Acids: Stereoselective Total Synthesis of a DEFG-Ring Model Compound, \*Fuwa, H.; Noji, S.; \*Sasaki, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5072–5082. ○A Concise Total Synthesis of (-)-Centrolbine, \*Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Heterocycles* **2010**, *82*, 641–647. ○The Marine Polyether Gambierol Enhances Muscle Contraction and Blocks a Transient  $K^+$  Current in Skeletal Muscle Cells, Schlumberger, S.; Ouanounou, G.; Girard, E.; Sasaki, M.; Fuwa, H.; Louzao, M. C.; Botana, L. M.; Benoit, E.; \*Molgè, J. *Toxicol. Lett.* **2010**, *55*, 785–791. ○A Series of Structurally Novel Heterocyclic  $\alpha$ -Amino-3-Hydroxy-5-Methyl-4-Isoxazole-Propionate Receptor-Selective Antagonists, Gill, M. B.; Frausto, S.; Ikoma, M.; Sasaki, M.; Oikawa, M.; Sakai, R.; \*Swanson, G. T. *Br. J. Pharmacol.* **2010**, *159*, 1417–1429. ○Improved Synthesis and In Vitro/In Vivo Activities of Natural Product-Inspired, Artificial Glutamate Analogs, \*Oikawa, M.; Ikoma, M. B.; Swanson, G. T.; Shimamoto, K.; Sakai, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 3795–3804. ○An Efficient Synthesis of 2,6-Disubstituted 2,3-Dihydro-4H-Pyran-4-ones via Sonogashira Coupling of *p*-Toluenethiol Esters, \*Fuwa, H.; Matsukida, S.; Sasaki, M. *Synlett* **2010**, 1239–1242. ○A Unified Total Synthesis of Aspergillides A and B, \*Fuwa, H.; Yamaguchi, H.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1848–1851. ○Stereoselective Synthesis of Substituted Tetrahydropyrans via Domino Olefin Cross-Metathesis/Intramolecular Oxa-Conjugate Cyclization, \*Fuwa, H.; Noto, K.; Sasaki, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1636–1639. ○A Concise Total Synthesis of (+)-Neopeltolide, \*Fuwa, H.; Saito, A.; Sasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3041–3044. ○Calcium Oscillations Induced by Gambierol in Cerebellar Granule Cells, Alonso, E.; Vale, C.; Sasaki, M.; Fuwa, H.; Konno, Y.; \*Botana, L. M. *J. Cell. Biochem.* **2010**, *109*, 497–508.  
著作 ○平成22年度 理科年表 (国立大学文庫編, 丸善) 佐々木誠 編集, 生物物質 物182–物193, 生活活性物質 物195–物199.  
特許 ○抗癌作用を有するマクロリド化合物, 国立大学法人東北大学, 不破春彦, 佐々木誠, 久保裕司, 鈴木隆哉, 特願2010-286945, 2010.12.24  
新聞報道等 ○抗がん剤物質 合成成功 東北大グループ新薬開発へ応用も, 不破春彦, 佐々木誠, 河北新報3面, 2011.2.7

#### 研究代表者 柴田哲男 (名古屋工業大学) 含フッ素生理活性物質の集積合成

原著論文 ○Catalyst-free and Catalytic Friedel-Crafts Alkylations of Indoles in Solkaner R36mf, an Environmentally Benign Alternative Solvent, Xu, X.; Kusuda, A.; Tokunaga, E.; \*Shibata, N. *Green Chem.* **2011**, *13*, 46–50. ○Asymmetric Synthesis of Both Mirror Images of 3-Fluorohalidomide by Enantioselective Fluorination Using a Single, Cinchona Alkaloid, Yamamoto, T.; Suzuki, Y.; Ito, E.; Tokunaga, E.; \*Shibata, N. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 470–473. ○Inherent Oxygen Preference in Enolate Monofluoromethylation and a Synthetic Entry to Monofluoromethyl Ethers, Nomura, Y.; Tokunaga, E.; \*Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1885–1889. ○Cinchona Alkaloid-Catalyzed Asymmetric Trifluoromethylation of Alkynyl Ketones with Trimethylsilyl Trifluoromethane, Kawai, H.; Tachi, K.; Tokunaga, E.; Shiroy, M.; \*Shibata, N. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5104–5107. ○Expedient Synthesis of Trifluoromethylated Heterocycles: Noncatalytic, 1,3-Dipolar Cyclization of Azomethine Imines with ( $\alpha$ -Trifluoromethyl)acrylates, Ogawa, S.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; \*Shibata, N. *Synthesis* **2010**, 3274–3281. ○Enantioselective Synthesis of Trifluoromethyl-Substituted 2-Isoxazolines: Asymmetric Hydroxylamine/Enone Cascade Reaction, Matoba, K.; Kawai, H.; Furukawa, T.; Kusuda, A.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shiroy, M.; \*Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5762–5766. ○Trifluoroethoxy-Coating Improves the Axial Ligand Substitution of Subphthalocyanine, \*Shibata, N.; Das, B.; Tokunaga, E.; Shiroy, M.; \*Kobayashi, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7554–7562. ○Cinchona Alkaloid/TiIV-Catalyzed Enantioselective Enamine-Trifluoropyruvate Condensation-Cyclization Reaction and Its Application to Drug-like Heterocycles, Ogawa, S.; Iida, N.; Tokunaga, E.; Shiroy, M.; \*Shibata, N. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7090–7095. ○Perfluoroisopropyl Zinc Phthalocyanines Conjugated with Deoxyribonucleosides: Synthesis, Photophysical Properties and In Vitro Photodynamic Activities, Das, B.; Tokunaga, E.; Tanaka, M.; Sasaki, T.; \*Shibata, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2878–2884. ○Synthesis of Benzene-centered Trinuclear Phthalocyanines by Triple-cyclic Chemistry, Das, B.; Umeda, M.; Tokunaga, E.; Toru, T.; \*Shibata, N. *Chem. Lett.* **2010**, 337–338. ○Enantioselective Friedel-Crafts Reaction of  $\beta$ -Trifluoromethylated Acrylates with Pyrroles and Its Application to the Synthesis of Trifluorinated Heliotridane, Huang, Y.; Tokunaga, E.; Suzuki, E.; Shiroy, M.; \*Shibata, N. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1136–1138. ○2-Fluoro-1,3-benzodithiole-1,1,3,3-tetraoxide: A Reagent for Nucleophilic Monofluoromethylation of Aldehydes, Furukawa, F.; Goto, Y.; Kawazoe, J.; Tokunaga, E.; Nakamura, N.; Yang, Y.; Du, H.; Kakehi, A.; Shiroy, M.; \*Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1642–1647. ○Solubility of Trifluoroethoxyphthalocyanines and -Subphthalocyanines in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, Das, B.; Tokunaga, E.; \*Shibata, N.; \*Kobayashi, N. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 652–654. ○Self-disproportionation of Enantiomers of Heterocyclic Compounds Having a Tertiary Trifluoromethyl Alcohol Center on Chromatography with a Non-chiral System, Ogawa, S.; Nishimine, T.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; \*Shibata, N. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 521–524. ○Efficient Access to Extended Yagupolskii-Umemoto-Type Reagents: Triflic Acid Catalyzed Intramolecular Cyclization of ortho-Ethynylaryltrifluoromethylsulfanes, Matsnev, A.; Noritake, S.; Nomura, Y.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; \*Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 572–576. ○Synthesis and Configurational Stability of (S)- and (R)-Deuteriohalidomides, Yamamoto, T.; Tokunaga, E.; Nakamura, S.; Shibata, N.; Toru, T. *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 110–112.  
著作 ○Part1 C-C結合生成反応, Part2 不斉C-C結合生成反応, Part3 C-X結合生成反応, \*柴田哲男 編著, 有機合成反応21 実践ガイド; 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敏, 大寺純樹, 富岡 清, Eds.; 化学同人, 2010; 1.10, 2.118, 148, 3.158, 159, pp.201, 238, 239, 300, 301, 320–323. ○求電子的トリフルオロメチル化試薬の創製と新展開, \*柴田哲男, 純竹 化学工業, 2010, 61, 265–281. ○有機フッ素化学基礎—不斉合成, \*柴田哲男 編著, フッ素化学入門2010 基礎と応用の最前線, 独立行政法人 日本学術振興会, フッ素化学第155委員会, Eds.; 三共出版, 2010; 2.2, 3, pp.135–191. ○ドラッグライクな有機分子創出を目指した含フッ素環化反応の不斉合成, \*柴田哲男, 小川真一, 月刊サイエンスミカド, 2010, 40, 7–15. ○Oxidation [C-X bond formation: C-X = halogen, S, Se), Shibata, N.; Xu, X.-H.; Suzuki, S.; Cahard, D. -In *Comprehensive Chirality*; Geraghty, F., Ed.; ELSEVIER, 2010; 6.11, in press.  
特許 ○トリフルオロメチル化試薬およびそれらの誘導体の簡便合成法, 国立大学法人名古屋工業大学, 柴田哲男, 安井宏有貴, 12/801717, 2010.6.22 ○トリフルオロメチル化試薬誘導体塩, その製造方法並びにそれを用いたトリフルオロメチル基含有化合物類の製造法, 国立大学法人名古屋工業大学, 東ソー・エフテック株式会社, 柴田哲男, PCT/JP2010/004518, 2010.7.13  
新聞報道等 ○研究戦略YAKU学No.17—研究現場から臨床へ— フッ素薬学—神ができなかったことに挑戦?, 柴田哲男, 薬事日報, 2011.2.14

#### 研究代表者 高須 清誠 (京都大学) タンデム触媒系を用いた単行程高度分子変換法の開発と生理活性物質合成への応用

原著論文 ○Synthesis and Properties of Chiral Thioureas Bearing an Additional Function at a Remote Position Tethered by a 1,5-Disubstituted Triazole. \*Takasu, K.; Azuma, T.; Enkhtaivan, T.; Takemoto, Y. *Molecules*, **2010**, *15*, 8327–8348. ○Catalytic Asymmetric Synthesis of Both Enantiomers of 4-Substituted 1,4-Dihydropyridines with the Use of Bifunctional Thiourea-Ammonium Salts Bearing Different Counter Ions, Yoshida, K.; Inokuma, T.; Takasu, K.; \*Takemoto, Y. *Molecules*, **2010**, *15*, 8305–8326. ○Enantioselective Total Synthesis of (-)- and (+)-Petrosin. Toya, H.; Okano, K.; Takasu, K.; Ihara, M.; Takahashi, A.; Tanaka H.; Tokuyama, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5196–5199. ○Auto-tandem Catalysis: Facile Synthesis of Substituted Alkylidene-cyclohexanones by Domino (4+2) Cycloaddition-Elimination Reaction, Takasu, K.; Tanaka, T.; Azuma, T.; Takemoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8246–8248. ○Unprecedented Synthesis of *N,N*-Divinylamines by  $Tf_2NH$ -Catalyzed Reaction of N-ylide with Ketimines, Shindoh, N.; Takemoto, Y.; Takasu, K. *Heterocycles*, **2011**, *82*, 1133–1136. ○Stereoselective Synthesis of Spiro[2.2]alkenes by Ring Contraction of Fused-Cyclobutanols, Takasu, K.; Nagamoto, Y.; Takemoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8427–8432. ○Selective Accumulation of Rhodacyanine in the Plasmaloid Mitochondria is Related to the Growth Inhibition of Malaria Parasites, Morisaki, D.; Kim, H.-S.; Inoue, H.; Terauchi, H.; Kuge, S.; Naganuma, A.; Tokuyama, H.; Ihara, M.; Takasu, K. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 206–209. ○Bronsted Acid—Thiourea Co-catalysis: Asymmetric Synthesis of Functionalized 1,4-Dihydropyridines from  $\beta$ -Enaminoesters and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes, Yoshida, K.; Inokuma, T.; Takasu, K.; Takemoto, Y. *Synlett* **2010**, 1865–1869. ○Synthesis of Trifunctional Thioureas Bearing 1,5-Disubstituted Triazole Tether by Ru-Catalyzed Huisgen Cycloaddition, Takasu, K.; Azuma, T.; Takemoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2737–2740. ○Total Synthesis of (+)-Lepidiformine A via Radical Translocation/Cyclization Reaction, Fujitani, M.; Tsuchiya, M.; Okano, K.; Takasu, K.; Ihara, M.; Tokuyama, H. *Synlett* **2010**, 822–826. ○Fluorinated Rhodacyanine (SJL-01) Possessing High Efficacy for Visceral Leishmaniasis (VL) Yang, M.; Arai, C.; Baker, M. A.; Lu, J.; Ge, J.-F.; Pudhom, K.; Takasu, K.; Kasai, K.; Kaiser, M.; Brun, R.; Yardley, B.; Itoh, I.; Ihara, M. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 368–373.  
著作 ○触媒不斉をもつアミンの触媒的不斉合成法の開発とキラル合成素子としての活用, \*高須清誠, 薬学研究所の進歩, **2011**, 31–36.  
特許 ○シリルエノールエーテル類の製造法, 国立大学法人京都大学, 高須清誠, 竹本佳司, 倉橋慧, PCT/JP2011/54945, 2011.3.2

#### 研究代表者 土井隆行 (東北大学) フロー系を用いる骨格形成反応の開発研究

原著論文 ○(S)-Steroisomer of Telomestatin as a Potent G-quadruplex Binder and Telomerase Inhibitor, \*Doi, T.; Shibata, K.; Yoshida, M.; Takagi, M.; Tera, M.; Nagasawa, K.; Shin-ya, K.; \*Takahashi, T. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 387–393. ○Continuous-Flow Synthesis of Vitamin D<sub>3</sub>, Fuse, S.; Tanabe, N.; Yoshida, M.; Yoshida, H.; Doi, T.; \*Takahashi, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8722–8724. ○Use of Molecular Oxygen as a Reoxidant in the Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles via Palladium-Catalyzed C-H Functionalization/Intramolecular C-S Bond Formation, \*Inamoto, K.; Hasegawa, C.; Kawasaki, J.; Hiroya, K.; \*Doi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2643–2655. ○Synthesis, Structure Determination, and Biological Evaluation of Destruxin E, Yoshida, M.; Takeuchi, H.; Ishida, Y.; Yashiroda, Y.; Yoshida, M.; Takagi, M.; Shin-ya, K.; \*Doi, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3792–3795. ○Construction of the ABC Ring System of Taxanes via the Stereoselective One-Pot Three-Component Coupling Reaction and the Intramolecular Alkylation of Protected Cyanohydrin Ether, Serizawa, T.; Miyamoto, S.; Fuse, S.; Doi, T.; \*Takahashi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 942–949. ○Facile Conversion of Thioamides into the Corresponding Amides in the Presence of Tetrabutylammonium, \*Inamoto, K.; Shiraiishi, M.; Hiroya, K.; \*Doi, T. *Synthesis* **2010**, 3087–3090. ○Palladium-Catalyzed Intramolecular Amidation of C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds: Synthesis of 4-Aryl-2-quinolones, \*Inamoto, K.; Saito, T.; Hiroya, K.; \*Doi, T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3900–3903. ○Synthesis of Chiral Polyazamacrocycles of Variable Ring Size, Kamioka, S.; Sugiyama, S.; Takahashi, T.; \*Doi, T. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2529–2536. ○Derivatization of a Tris-oxazole Using Pd-catalyzed Coupling

Reactions of a 5-Bromooxazole Moiety, Shibata, K.; Yoshida, M.; \*Doi, T.; \*Takahashi, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1674-1677.

**研究代表者 畑山 範(長崎大学) ワンボット連続反応を基盤とするグルタミン酸受容体作用天然物の高効率合成**

原著論文 ○Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Quinine and Quinidine, Sarkar, S. M.; Taira, Y.; Nakano, A.; Takahashi, K.; Ishihara, J.; Hatakeyama, S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 923-927. ○Synthesis and Preliminary Biological Evaluation of 20-Epi-edecalcalitol [20-Epi-1 $\alpha$ ,25-dihydroxy-2 $\beta$ -(3-hydroxypropoxy)vitamin D], Hatakeyama, S.; Yoshino, M.; Eto, K.; Takahashi, K.; Ishihara, J.; Ono, Y.; Saito, H.; Kubodera, N. *J. Steroid Biochem.* **2010**, *121*, 25-28. ○Synthesis of 20-Epi-edecalcalitol [20-Epi-1 $\alpha$ ,25-dihydroxy-2 $\beta$ -(3-hydroxypropoxy)vitamin D], Yoshino, M.; Eto, K.; Takahashi, K.; Ishihara, J.; Hatakeyama, S.; Ono, Y.; Saito, H.; Kubodera, N. *Heterocycles* **2010**, *81*, 381-394. ○Synthetic Study on Clutiolide Based on a Remote Chelation Controlled Ireland-Claisen Rearrangement, Ishihara, J.; Tokuda, O.; Shiraishi, K.; Nishino, Y.; Takahashi, K.; Hatakeyama, S. *Heterocycles* **2010**, *80*, 1067-1079.  
著作 ○インジウムトリフラートを触媒とするConia-エン反応と生物活性アルカロイドの合成, 高橋圭介, 畑山 範, 有機合成化学協会誌, **2010**, *68* (9), 951-961.

**研究代表者 三浦 智也(京都大学) 反応集積化を活用した含窒素ヘテロ環構築反応の開発**

原著論文 ○Synthesis of Cross-Conjugated Trienes by Rhodium-Catalyzed Dimerization Reaction of Monosubstituted Allenes, Miura, T.; Biyajima, T.; Toyoshima, T.; \*Murakami, M. *Beilstein J. Org. Chem.* in press. ○Palladium-Catalyzed Denitrogenation Reaction of 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-ones Incorporating Isocyanides, Miura, T.; Nishida, Y.; Morimoto, M.; Yamauchi, M.; \*Murakami, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1429-1431. ○Stereoselective Synthesis of 3-(1-Cyanoalkylidene)oxindoles by Palladium-Catalyzed Cyclization Reaction of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Copper(I) Cyanide, Miura, T.; Toyoshima, T.; Kozawa, O.; \*Murakami, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1132-1133. ○Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Isocyanates and Allenes Catalyzed by Nickel, Miura, T.; Morimoto, M.; \*Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15836-15838. ○Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles by Palladium-Catalyzed Tandem Reaction of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Benzylic Alcohols, Toyoshima, T.; Mikano, Y.; Miura, T.; \*Murakami, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4584-4587. ○Nickel-Catalyzed Denitrogenative Annulation Reaction of 1,2,3,4-Benzotriazin-4(3H)-ones with 1,3-Dienes and Alkenes, Miura, T.; Morimoto, M.; Yamauchi, M.; \*Murakami, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5559-5562. ○Stereoselective Synthesis of Vinyl-Substituted (Z)-Stilbenes by Rhodium-Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Allenic Alcohols, Miura, T.; Shimizu, H.; Igarashi, T.; \*Murakami, M. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4074-4076. ○Nickel-Catalyzed Regio- and Enantioselective Annulation Reaction of 1,2,3,4-Benzotriazin-1(2H)-diones with Allenes, Miura, T.; Yamauchi, M.; Kosaka, A.; \*Murakami, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4955-4958. ○Enantioselective Synthesis of 3,3-Dihydroisquinolin-1(2H)-ones by Nickel-Catalyzed Denitrogenative Annulation of 1,2,3,4-Benzotriazin-4(3H)-ones with Allenes, Yamauchi, M.; Morimoto, M.; Miura, T.; \*Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 54-55. ○Preparation of 2-Sulfonyl-1,2,3-triazoles by Base-Promoted 1,2-Rearrangement of a Sulfonyl Group, Yamauchi, M.; Miura, T.; Murakami, M. *Heterocycles* **2010**, *80*, 177-181. ○アリールジウム種の付加を起点とする触媒反応の開発, 三浦智也, \*村上正浩, 有機合成化学協会誌, **2010**, *68*, 745-754.  
新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2011**, 180). Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Isocyanates and Allenes Catalyzed by Nickel, Miura, T.; Morimoto, M.; \*Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15836-15838. ○Selected by the Front Cover of *JACS* (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, no.45) Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition Reaction of Isocyanates and Allenes Catalyzed by Nickel, Miura, T.; Morimoto, M.; \*Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15836-15838. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 1348). Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles by Palladium-Catalyzed Tandem Reaction of 2-(Alkynyl)aryl Isocyanates with Benzylic Alcohols, Toyoshima, T.; Mikano, Y.; Miura, T.; \*Murakami, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4584-4587. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 1001). Nickel-Catalyzed Regio- and Enantioselective Annulation Reaction of 1,2,3,4-Benzotriazin-1(2H)-diones with Allenes, Miura, T.; Yamauchi, M.; Kosaka, A.; \*Murakami, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4955-4958. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 426). Enantioselective Synthesis of 3,4-Dihydroisquinolin-1(2H)-ones by Nickel-Catalyzed Denitrogenative Annulation of 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-ones with Allenes, Yamauchi, M.; Morimoto, M.; Miura, T.; \*Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 54-55.

**A03班 「機能性物質の集積合成」**

**研究代表者 戸部 義人(大阪大学) 集積化アルキンの反応制御による新奇芳香族化合物の創出**

原著論文 ○Self-Assembled Monolayers of Alkyl-Substituted Octadecylbenzo[12]annulenes on a Graphite Surface: Attempts at *peri*-Benzopolyacene Formation by On-Surface Polymerization, Tahara, K.; Inukai, K.; Hara, N.; Johnson, C. A.; Haley, M. M.; \*Tobe, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8319-8328. ○Conductance of Single Triangular Dehydrobenzo[12]annulene Derivative Bridged between Au Electrodes, \*Kiguchi, M.; Tahara, K.; Takahashi, Y.; Hasui, K.; \*Tobe, Y. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 788-789. ○Role of Pseudopolymorphism on Concentration Dependent Competitive Adsorption at a Liquid/Solid Interface, Lei, S.; Tahara, K.; \*Tobe, Y.; \*De Feyter, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9125-9127. ○Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Dibenzo[de, mn]naphthalenes, Wu, T.-C.; Chen, C.-H.; Hibi, D.; Shimizu, A.; Tobe, Y.; \*Wu, Y.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7059-7062. ○3-(2-Aminocarbonylphenyl)propanoic Acid Analogs as Potent and Selective EP3 Receptor Antagonists. Part 3: Synthesis, Metabolic Stability, and Biological Evaluation of Optically Active Analogs, \*Asada, M.; Obitsu, T.; Kinoshita, A.; Nagase, T.; Yoshida, T.; Yamaura, Y.; Takizawa, H.; Yoshikawa, K.; Sato, K.; Narita, M.; Nakai, H.; Toda, M.; Tobe, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 3212-3223. ○Towards Two-Dimensional Nanoporous Networks: Crystal Engineering at the Solid-Liquid Interface, Lei, S.; Tahara, K.; Adisojoso, J.; Balandina, T.; \*Tobe, Y.; De Feyter, S. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3369-3381. ○Supramolecular Surface-Confinement Architectures Created by Self-Assembly of Triangular Phenylene-Ethynylene Macrocycles via van der Waals Interaction, \*Tahara, K.; Lei, S.; Adisojoso, J.; \*De Feyter, S.; \*Tobe, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8507-8525. ○PdCl<sub>2</sub>-Catalyzed Cyclization of *o*-Diethynylbenzene Derivatives Triggered by Intramolecular Nucleophilic Attack, Miki, K.; Kuge, H.; Umeda, R.; Sonoda, M.; \*Tobe, Y. *Synth. Commun.* in press. ○Tetrahydrodiphenyl[10]annulene and its Transformation into Zethrene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Forgotten Aromatic Hydrocarbon, Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; \*Tobe, Y. *Pure Appl. Chem.* in press. ○Two-Dimensional Networks of Rhombic-Shaped Fused Dehydrobenzo[12]annulenes: Structural Variants under Concentration Control, Tahara, K.; Okuhata, S.; Adisojoso, J.; Lei, S.; Fujita, T.; \*De Feyter, S.; \*Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17583-17597. ○Tetrahydrodiphenyl[10]annulene: A Hitherto Unknown Dehydroannulene and a Viable Precursor to Stable Zethrene Derivatives, Umeda, R.; Hibi, D.; Miki, K.; \*Tobe, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4104-4106. ○Two-Dimensional Crystal Engineering: A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface, Adisojoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; \*Tobe, Y.; \*De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7553-7556. ○Selective Metallation of 3-Halothiophenes: Practical Methods for the Synthesis of 2-Bromo-3-formylthiophene, Sonoda, M.; Kinoshita, S.; Luu, T.; Fukuda, H.; Miki, K.; Umeda, R.; \*Tobe, Y. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3315-3323.  
著作 ○Polynuclear Cyclophanes, \*Tobe, Y.; Takeda, T. In *Science of Synthesis*; Siegel, J. S.; Tobe, Y. Eds.; Aromatic Ring Assemblies, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Conjugated Polynes; Georg Thieme: Stuttgart, 2010; Vol. 45b, Product Class 29, pp 1311-1348. ○巨大共役パイ電子系炭化水素の創出と機能, \*戸部義人, 信末俊平, 化学工業, **2009**, *60*, 20-24.

**研究代表者 鈴木 孝紀(北海道大学) 集合化を特徴とする動的酸化還元系分子の集積合成: 二次元的秩序性の外部刺激制御**

原著論文 ○Drastic Change in Racemization Barrier upon Redox Reactions: Novel Chiral-mercury Units Based on Dynamic Redox Systems, \*Suzuki, T.; Wada, K.; Ishigaki, Y.; Yoshimoto, Y.; Ohta, E.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*(23), 4100-4102. ○Intramolecular Chirality Transfer in *trans*-5,6-Diaryl-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline-5,6-diols: Solvato- and Halochemical Responses by Circular Dichroism, \*Suzuki, T.; Miura, Y.; Nehira, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*(7), 695-697. ○Intramolecular Triaryl-methane-methylum Complex: Generation, Properties and X-ray Structure of C-H Bridged Carbocation, \*Suzuki, T.; Takeda, T.; Yoshimoto, Y.; Nagasu, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*(4), 1033-1044. ○Halochemical Chiroptical Response of Novel Bis(9-acridinyl)-type Fluorophores with a Helical  $\pi$ -Framework, Nehira, T.; Yoshimoto, Y.; Wada, K.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; \*Suzuki, T. *Chem. Lett.* **2010**, *39*(3), 165-167. ○Phenanthrene-4,5-diyldibis(10-methylacridinium) with a Short C-C<sup>+</sup> Contact: Preparation, Molecular Structure, Redox Properties, and Electrochromic Interconversion with Dihydropyrene Derivative, \*Suzuki, T.; Yoshimoto, Y.; Wada, K.; Takeda, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Heterocycles*, **2010**, *80*(1), 149-155. ○Dynamic Molecular Propeller: Supramolecular Chirality Sensing by Enhanced Chiroptical Response through the Transmission of Point Chirality to Mobile Helicity, Kato, R.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; \*Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16896-16904. ○Multi-input-Multi-output Molecular Response System Based on Dynamic Redox Behavior of 3,3,4,4-Tetraaryldihydro[5]helicene Derivatives: Reversible Formation/Destruction of Chiral Fluorophore and Modulation of Chiroptical Properties by Solvent Polarity, \*Suzuki, T.; Ishigaki, Y.; Iwai, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Ikeda, H.; Kano, Y.; Mizuno, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9434-9441. ○4,5-Bis(diarylmethylene)-1,3-dithiolenes: A Novel Helical Electron Donor Exhibiting Electrochromic Behavior, \*Suzuki, T.; Mikuni, S.; Ishigaki, Y.; Higuchi, H.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 748-749. ○Preparation and X-ray Structures of *trans*-5,6-Diaryl-5,6-dihydro-1,10-phenanthroline-5,6-diols: Formation of Supramolecular Rod by Hydrogen Bonds, \*Suzuki, T.; Miura, Y.; Tamaki, R.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 670-671. ○Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2-tetraarylpolyacene derivatives at room temperature, Takeda, T.; Kawai, H.; Herges, R.; Mucke, E.; Sawai, Y.; Murakoshi, K.; H.; Fujiwara, K.; \*Suzuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (50th anniversary special issue), 3693-3697. ○Intramolecular methylacridin-methylacridin complexes with a phenanthrene-4,5-diyldi or related skeleton: Geometry-properties relationship in isolable C-H bridged carbocations, \*Suzuki, T.; Yoshimoto, Y.; Takeda, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2210-2216.

**研究代表者 北川 敏一(三重大学) 有機磁性材料の構築を目指したポリジアンボ化物の集積合成**

原著論文 ○Self-Sensitized Photoxygenation of a C<sub>60</sub>-Cycloheptatriene Dye to Form Norcoradiene-Derived Endoperoxides, Hanamura, M.; Kamada, J.; Amano, A.; Takeuchi, K.; Okazaki, T.; Hirai, K.; \*Kitagawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3257-3264. ○Cyclobutadieneiron Tricarbonyl Annulated with Homoadamantene Frameworks, Minegishi, S.; Komatsu, K.; \*Kitagawa, T. *Organometallics* **2011**, *30*, 1002-1007. ○Triplet Diphenylcarbene Protected by Iodine and Bromine Groups, \*Hirai, K.; Besho, K.; Kitagawa, T.; Tomioka, T. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, in press. ○Stable-Ion NMR Spectroscopy and GIAO-DFT Study of Carbocations Derived from Multibridged [3n]Cyclophanes, \*Laali, K. K.; Okazaki, T.; Kitagawa, T.; Shinmyozu, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4451-4457.

**研究代表者 久保 孝史(大阪大学) 新機能発見場としての巨大な二次元および三次元パイ共役系分子の創造と合成法の開拓**

原著論文 ○"Marking" the nitrogen atoms of phenyl-(2-pyridyl)-(3-pyridyl)-(4-pyridyl)-methane. Synthesis and absolute configuration of the corresponding tris(pyridine N-oxide), \*Matsumoto, K.; Miki, K.; Inagaki, T.; \*Nehira, T.; Pescitelli, G.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kawase, T.; \*Kubo, T. *Chirality*, in press. ○Alternating Covalent Bonding Interactions in a One-Dimensional Chain of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekulé Structures, Shimizu, A.; \*Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Morita, Y.; Nakasuiji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14421-14428. ○Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures, Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; \*Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023. ○Singlet Diradical Character from Experiment, \*Kamada, K.; Ohta, K.; Shimizu, A.; \*Kubo, T.; Kishi, R.; Takahashi, H.; Botek, E.; Champagne, B.; \*Nakano, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 937-940. ○Hydrogen-Bonded Quartz-type Network of Diprotinated Tetrakis(4-pyridyl)methane Dications, \*Matsumoto, K.; Inokuchi, D.; Hirao, Y.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2854-2856. ○Pentaleno[1,2-c:4,5-c']dithiophene Derivatives: First Synthesis, Properties, and a Molecular Structure, Konishi, A.; Fujiwara, T.; Ogawa, N.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Kitamura, C.; \*Kawase, T. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 300-301. ○Electronic structure of delocalized singlet biradical Ph<sub>2</sub>IDPL solid film, \*Kanai, K.; Noda, Y.; Kato, K.; Kubo, T.; Iketaki, K.; Shimizu, A.; Ouchi, Y.; Nakasuiji, K.; Seki, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12570-12577. ○Dinaphthalenones: Pentaleone Derivatives for Organic Thin-Film Transistors, \*Kawase, T.; Fujiwara, T.; Kitamura, C.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Shinamura, S.; Mori, H.; Miyazaki E.; \*Takimiya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7728-7732. ○Giant electric field effect on the second hyperpolarizability of symmetric singlet diradical molecules, \*Nakano, M.; Champagne, B.; Botek, E.; Ohta, K.; Kamada, K.; Kubo, T. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 154302-1-15. ○Signature of multiradical character in second hyperpolarizabilities of rectangular graphene nanoflakes, Nagai, H.; \*Nakano, M.; Yoneda, K.; Kishi, R.; Takahashi, H.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Botek, E.; Champagne, B. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 212-218. ○Synthesis and Electronic Structure of Bisanthene: A Small Molecular-Sized Graphene with Zigzag Edges, \*Hirao, Y.; Konishi, A.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* in press. ○Theoretical consideration of singlet open-shell character of polypericyclics using Clar's aromatic sextet valence bond model and quantum chemical calculations, Shimizu, A.; Hirao, Y.; \*Kubo, T.; Nakano, M.; Botek, E.; \*Champagne, B. *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* in press. ○Synthesis and Identification of a Trimethylenemethane Derivative  $\pi$ -Extended with Three Pyridinyl Radicals, \*Matsumoto, K.; Inokuchi, D.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Sato, K.; Takui, T.; \*Kubo, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 836-839. ○フェナレニルを基盤とする非局在型一重項ピラジカルの化学, \*久保孝史, 清水章弘, 中野雅由, 中筋一弘, 有機合成化学協会誌, **2010**, *68*, 64-74. ○Resonance Balance Shift in Stacks of Delocalized Singlet Biradicals, Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5482-5486. ○Magnetic Properties of Iron(II) and Cobalt(II) Complexes of Tetrakis(2-pyridyl)methane. Spin-crossover Behavior in the Cobalt(II) Complex, Ishikawa, R.; \*Matsumoto, K.; Onishi, K.; Kubo, T.; Fuyuhiko, A.; Hayami, S.; Inoue, K.; Kaizaki, S.; \*Kawata, S. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 620-621.  
著作 ○Singlet Open-Shell Character of Polypericyclics 1,4-Dialkylbutatrienes: Synthesis, Stability, and Perspectives in the Chemistry of carbo-Benzenes, Shimizu, A.; Konishi, A.; Hirao, Y.; Kubo, T. In *Graphene and its Fascinating Attributes*; Swapan, P.; Enoki, T.; Rao, C. N. R. Eds.; World Scientific Publisher: Place of Publication, 2011; Chapter 3, pp 46-57.  
新聞報道等 ○Highlighted by Prof. Christoph Lambert in *Angew. Chem. Int. Ed.* (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756-1758) Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures, Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; \*Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023. Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *11*, 1238) Synthesis and Characterization of Teranthene: A Singlet Biradical Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Having Kekulé Structures, Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; \*Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; \*Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *5*, 0530) Synthesis and Identification of a Trimethylenemethane Derivative  $\pi$ -Extended with Three Pyridinyl Radicals, \*Matsumoto, K.; Inokuchi, D.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Sato, K.; Takui, T.; \*Kubo, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 836-839.

**研究代表者 新名主 輝男(九州大学) 新奇 $\pi$ 電子系オリゴマー類の合成法の開発とそれらの機能に関する研究**

原著論文 ○Structural Properties of Charge-Transfer Complexes of Multilayered [3.3]Paracyclophanes. Shibahara, M.; Watanabe, M.; Chang, Y.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* in press. ○Changing Volume of a Giant Macrocycle: The Swelling of the Macrocycle with Organic Solvents. Harano, A.; Tanaka, M.; Nakagaki, T.; Annaka, M.; Ideta, K.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, Advanced Article (DOI: 10.1039/C1OB05272A). ○1,4-Dialkylbutatrienes: Synthesis, Stability, and Perspectives in the Chemistry of carbene-Benzenes. Maraval, V.; Leroyer, L.; Harano, A.; Barthes, C.; Saquet, A.; Duhamon, C.; Shinmyozu, T.; Chauvin, R. ○N-(4-Phenylbutyl)azacalix[3.1.1]arene: Self-Inclusion of the Side Chain Through CH...π Interactions. Takemura, H.; Yonebayashi, Y.; Nakagaki, T.; Shinmyozu, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1968-1971. ○Facile Synthesis of 3-(succinimid-3-yl)-2-oxo-2,3-dihydroimidazo[1,2-a]pyridine Derivatives by Sequential Intra- and Intermolecular Michael Reactions between 2-Aminoacrylonitriles and maleimides. Shimo, T.; Itoh, T.; Araki, Y.; Iwanaga, T.; Shinmyozu, T.; Somekawa, K. *Heterocycles* **2011**, 83, 47-55. ○Delocalization of Positive Charge in p-Stacked Multilayered Rings in Multilayered Cyclophanes. Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Shibahara, M.; Watanabe, M.; Shinmyozu, T.; Majima, T. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 741-746. ○Formation of Nanoporous Fibers by the Self-Assembly of a Pyromellitic Diimide-Based Macrocycle. Nakagaki, T.; Harano, A.; Fuchigami, Y.; Tanaka, E.; Kidoaki, S.; Okuda, T.; Iwanaga, T.; Goto, K.; Shinmyozu, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9676-9679. ○2,1,3-Benzothiazole Dimers: Preparation, Structure, and Translational Electronic Interactions of syn- and anti-[2.2](4,7)Benzothiazolophanes. Watanabe, M.; Goto, K.; Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Majima, T.; Shinmyozu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 1155-1161. ○Synthesis, Structure, Electronic and Photophysical Properties of Two- and Three-layered [3.3]Paracyclophane-based Donor-Acceptor Systems. Watanabe, M.; Goto, K.; Shibahara, M.; Shinmyozu, T. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6104-6114. ○Spherical Molecular Assembly Formed by the Interplay of Hydrophobic and Hydrogen Bonding Interactions. Formation of a Hexameric Ball. Goto, K.; Miyahara, Y.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 832-835. ○Molecular Tubes and Capsules. Part 5. Molecular Recognition of Polymethoxybenzenes by Host Molecule Comprised of Two Pyromellitic Diimides and Two Dialkoxynaphthalenes. Nakagaki, T.; Kato, S.-i.; Harano, A.; Shinmyozu, T. *Tetrahedron* **2010**, 66, 976-985.

著作 ○Monocyclic Cyclophanes. Shinmyozu, T.; Shibahara, M. In *Science of Synthesis*; Siegel, J. S.; Tobe, Y., Eds.; Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2010, 45b, 1267-1310.

#### 研究代表者 市川 淳士 (筑波大学) ドミノカチオン環化を基軸とするヘリセン・アセン類の自在合成

原著論文 ○Oxidative Arylation Mediated by Naphthalene-1,8-diybis(diphenylmethyl)ium: Synthetic Route to Triarylsulfonium Salts. Tanabe, H.; Kawai, T.; Saitoh, T.; Ichikawa, J. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 56-57. ○Transition-metal-catalyzed Electrophilic Activation of 1,1-Difluoro-1-alkenes: Oxidole Synthesis via Intramolecular Amination. Tanabe, H.; Ichikawa, J. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 248-249. ○Rapid and Slow Generation of 1-Trifluoromethylpyrrolidinium: Syntheses and Applications of CF<sub>3</sub>-Containing Allylic Alcohols, Allylic Amines, and Vinyl Ketones. Nadano, R.; Fuchibe, K.; Ikeda, M.; Takahashi, H.; Ichikawa, J. *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1875-1883. ○Synthetic Methods for Heterocycles and Carbocycles Bearing Fluorinated One-Carbon Units (=CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>, or CF<sub>3</sub>): Intramolecular Reaction of 2-Trifluoromethyl-1-alkenes. Ichikawa, J. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2010**, 68, 1175-1184. ○A Facile Synthesis of 1,1-Difluoroalkenes from Commercially Available 1,1,1-Trifluoro-2-iodoethane, Oh, K.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. *Synthesis* **2011**, 881-886. ○5-Endo-Trig Cyclization of 1,1-Difluoro-1-Alkenes: Synthesis of 3-Butyl-2-Fluoro-1-Tosylindole (1H-Indole, 3-Butyl-2-Fluoro-1-[(4-Methylphenyl)Sulfonyl]-). Ichikawa, J. *Org. Synth.* in press. ○Domino Friedel-Crafts-Type Cyclizations of Difluoroalkenes Utilizing the  $\alpha$ -Cation-Stabilizing Effect of Fluorine: An Efficient Method for Synthesizing Turn PAHs. Fuchibe, K.; Kudo, T.; Jyono, H.; Fujiwara, M.; Yokota, M.; Ichikawa, J. *Chem. Eur. J.*, accepted.

#### 研究代表者 伊奥田 正彦 (首都大学) 巨大環状ポリアレンおよび巨大環状ヘテロポリアレンの反応集積化による合成

原著論文 ○Nano-Sized to Giant Conjugated Macrocycle: New Concepts and Versatile Applications. Iyoda, M.; Yamakawa, J.; Rahman, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. ○Probing Coherence in Synthetic Cyclic Light-Harvesting Pigments. Donehue, J. E.; Varnavski, O. P.; Cemborski, R.; Iyoda, M.; Goodson III, T. *J. Am. Chem. Soc.* in press. ○Self-assembly and nanostructure formation of amphiphilic 4,5-bis(2-pyridylethynyl)-tetraethylenylene. Isomura, E.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Supramolecular Chem.* in press. ○McMurry Coupling of Diformylidithienylacetylene: Synthesis of [24]-, [36]-, and [48]annulenes Composed of Thiophene, Acetylene, and Ethylene Units. Iyoda, M.; Huang, P.; Nishiuchi, T.; Takase, M.; Nishinaga, T. *Heterocycles* in press. ○Synthesis and electrical conductivity of perchlorate-doped TTF diamide nanofibers. Ahn, S.; Kim, Y.; Beak, S.; Ishimoto, S.; Enozawa, H.; Isomura, E.; Hasegawa, M.; Iyoda, M.; Park, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10817-10823. ○Biradical Character of Linear  $\pi$ -Conjugated Oligomer Dication Composed of Thiophene, Pyrrole and Methylthio End-Capping Units. Nishinaga, T.; Tateno, M.; Fujii, M.; Fujita, W.; Takase, M.; Iyoda, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 5374-5377. ○Shape-controllable gold nanocrystallization using an amphiphilic polythiophene. Minami, T.; Nishiyabu, R.; Iyoda, M.; Kubo, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8603-8605. ○Star-Shaped Oligothiophenes with Unique Photophysical Properties and Nanostructures. Narita, T.; Takase, M.; Nishinaga, T.; Iyoda, M.; Kamada, K.; Ohta, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12108-12113. ○An Efficient Synthesis of Chiral Isoquinulindines by Diels-Alder Reaction Using Lewis Acid Catalyst. Hirama, M.; Kato, Y.; Seki, C.; Nakano, H.; Takeshita, M.; Oshikiri, N.; Iyoda, M.; Matsuyama, H. *Tetrahedron* **2010**, 66, 7618-7624. ○Conducting supramolecular nanofibers and nanorods. Hasegawa, M.; Iyoda, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2420-2427. ○Synthesis and Properties of Thienylene-Ethynylene-Tetraethylenylene Oligomers. Hasegawa, M.; Hara, K.; Tokuyama, K.; Iyoda, M.; Phosphorus, Sulfur and Silicon **2010**, 185, 1061-1067. ○Synthesis and Properties of Octithiophene Dication Sterically Segregated by Annellation with Bicyclo[2.2.2]octene Units. Nishinaga, T.; Yamazaki, D.; Tateno, M.; Iyoda, M.; Komatsu K. *Materials* **2010**, 3, 2037-2052. ○Fully Conjugated Macrocycles Composed of Thiophenes, Acetylenes, and Ethylenes. Iyoda, M. *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 831-841. ○Structural, electronic and magnetic properties of Cu(II) complexes of 2-substituted tropone bearing ferrocenyl group at 5-position. Iyoda, M.; Enoki, T.; Miyasaka, H.; Otani, H.; Iyoda, M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2293-2300. ○Synthesis and  $\pi$ -Amphoteric Properties of Tris(tetrahydrofuran)hexahydro-1[2]annulene. Hara, K.; Hasegawa, M.; Kuwatani, Y.; Enozawa, H.; Iyoda, M. *Heterocycles* **2010**, 80, 909-915. ○Recent Studies on the Aromaticity and Antiaromaticity of Planar Cyclooctatetraene. Nishinaga, T.; Omae, T.; Iyoda, M. *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 831-841. ○Cyclic Tetraethylenylene Planarized by Silicon and Sulfur Bridges Bearing an Antiaromatic Cyclooctatetraene Core: Syntheses, Structures, and Properties. Ohmae, T.; Nishinaga, T.; Wu, M.; Iyoda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1066-1074. ○Synthesis of bis(tetrahydrofuran)ethylenes with FeCl<sub>3</sub>-mediated homo-coupling of tetrahydrofuryl- magnesium chloride and molecular fiber formation from tetrakis(dodecylthio)tetrahydrofuran. Honna, Y.; Isomura, E.; Enozawa, H.; Hasegawa, M.; Takase, M.; Nishinaga, T.; Iyoda, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 679-682.

著作 ○Conjugated Molecular Belts Based on 3-D Benzannulene Systems. Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Nishinaga, T.; Takase, M.; Nishiuchi, T. In *Frangments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*, Eds. Petruchina, A. M.; Scott, L. T., Wiley-VCH, in press. ○Fully Conjugated Nano-Sized Macrocycle: Syntheses and Versatile Properties. Takase, M.; Iyoda, M. In *Conjugated Polymer Synthesis- Methods and Reactions*, Ed. Chujo, Y., Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp 165-194. ○導電性超分子ナノ集積体の構築と機能, 長谷川真士, 伊奥田正彦, *フライングミカル*, **2011**, 40(3), 29-35. ○有機分子のナノ集積体化学, 伊奥田正彦, *フライングミカル*, **2011**, 40(3), 5-6.

#### 研究代表者 高田 志和 (東京工業大学) 空間連結を基盤とする触媒系の設計と分子モーター、高分子合成への応用

原著論文 ○C-C Bond-Forming Click Synthesis of Rotaxanes Exploiting Nitrite N-Oxide. Matsumura, T.; Ishiwari, F.; Koyama, Y.; Takata, T. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3828-3831. ○An Efficient Synthetic Entry to Rotaxane Utilizing Reversible Cleavage of Aromatic Disulfide Bond. Yoshii, T.; Kohsaka, Y.; Moriyama, T.; Suzuki, T.; Koyama, Y.; Takata, T. *Supramol. Chem.* **2010**, 22, 1029-1048. ○Synthesis of Main Chain-Type Polyrotaxanes by New Click Polyrotaxation Using Homodiotopic Nitrite N-Oxides via Rotaxanation-Polymerization Protocol. Lee, Y.-G.; Koyama, Y.; Yonekawa, M.; Takata, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 4070-4080. [Selected as Cover Page Picture] ○Synthesis of acetylene-functionalized [2]rotaxane monomers directed toward side chain-type polyrotaxanes. Nakazono, K.; Fukasawa, K.; Sato, T.; Koyama, Y.; Takata, T. *Polym. J.* **2010**, 42, 208-215. [Selected as Cover Page Picture] ○High-Yield One-Pot Synthesis of Permethylenated  $\alpha$ -Cyclodextrin-based Polyrotaxane in Hydrocarbon Solvent through an Efficient Heterogeneous Reaction. Nakazono, K.; Takashima, T.; Arai, T.; Koyama, Y.; Takata, T. *Macromolecules* **2010**, 43, 691-696. ○Successive Catalytic Reactions Specific to Pd-Based Rotaxane Complexes as a Result of Wheel Translation along the Axle. Miyagawa, N.; Watanabe, M.; Matsuyama, T.; Koyama, Y.; Moriuchi, T.; Hirao, T.; Furusho, Y.; Takata, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1920-1922. ○Neutralization of sec-Ammonium Group Unusually Stabilized by the "Rotaxane Effect": Synthesis, Structure, and Dynamic Nature of a "Free, sec-Amine/Crown Ether-Type Rotaxane. Nakazono, K.; Takata, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13783-13794. ○Thiazolium-Tethering Rotaxane-Catalyzed Asymmetric Benzoin Condensation: Unique Asymmetric Field Constructed by the Cooperation of Rotaxane Components. Tachibana, Y.; Kihara, N.; Nakazono, K.; Takata, T. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2010**, 185, 1182-1205. ○Selective Transformation of a Crown Ether/sec-Ammonium Salt-Type Rotaxane to N-Alkylated Rotaxanes. Suzuki, S.; Nakazono, K.; Takata, T. *Org. Lett.* **2010**, 12, 712-715. ○Photoinduced electron transfer processes of fullerene rotaxanes containing various electron-donors. Sandanayaka, A. S. D.; Sasabe, H.; Ito, O. *J. Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, **2011**, 11, 73-92. ○Axle Length Effect on Photoinduced Electron Transfer in Triad Rotaxane with Porphyrin, [60]Fullerene, and Triphenylamine. Sandanayaka, A. S. D.; Sasabe, H.; Araki, Y.; Kihara, N.; Furusho, Y.; Takata, T.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5242-5250. [Selected as Cover Page Picture]

特許 ○ポリ環状ロタキサン製造方法、架橋体の製造方法及びポリマーの回収方法, 国立大学法人東京工業大学+株式会社ブリヂストン, 八子貫之, 高坂泰弘, 高田志和, 特開2010-209301

新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 647). Successive Catalytic Reactions Specific to Pd-Based Rotaxane Complexes as a Result of Wheel Translation along the Axle. Miyagawa, N.; Watanabe, M.; Matsuyama, T.; Koyama, Y.; Moriuchi, T.; Hirao, T.; Furusho, Y.; Takata, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1920-1922.

#### 研究代表者 辻 康之 (京都大学) 長鎖ポリエーテル基により包み囲まれた遷移金属触媒中心による反応集積化

原著論文 ○Palladium(II) complexes bearing a salicylaldimino ligand with hydroxy group: synthesis, structure, deprotonation, and catalysis. Murata, Y.; Ohgi, H.; Fujihara, T. *Org. J.* **2010**, 12, 1516-1519. ○Iron-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Alkyl Halides. Hatakeyama, T.; Hashimoto, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Seike, H.; Takaya, H.; Tamada, Y.; Ono, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10674-10676. ○Nickel-Catalyzed Alkenylative Cross-Coupling Reaction of Alkyl Sulfides. Ishizuka, K.; Seike, H.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13117-13119. ○Tandem Phospho-Friedel-Crafts Reaction Toward Curved  $\pi$ -Conjugated Frameworks with a Phosphorus Ring Junction. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2011**, in press. 著作 ○鉄触媒クロスカップリング反応への展開, 山田琢次, 中村正治, *雑誌「科学」*, **2011**, 81(1), 12-16. ○鉄族元素触媒によるクロスカップリング反応, 山田琢次, 中村正治, *化学工業*, **2011**, 63(4), 70-75. 特許 ○多環芳香族化合物, 国立大学法人京都大学, 中村正治, 山田琢次, 橋本士雄磨, 国際特開 (PCT Int. Appl.) 2010-104047, 2010.9.16. ○多環芳香族化合物, 国立大学法人京都大学, 山田琢次, 中村正治, 橋本士雄磨, 特開 2011-53242, 2011.3.10.

#### 研究代表者 豊田 真司 (岡山理科大学) 集積アルキニル化による機能性芳香族アセチレンの高効率合成

原著論文 ○Rotational Isomerism Involving Acetylene Carbon. Toyota, S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5398-5424. ○How to Construct Chiral Macrocycles from Anthracene Units and Acetylene Linkers. Toyota, S. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 12-18. ○Chemistry of Anthracene-Acetylene Oligomers XVII. Synthesis, Structure, and Dynamic Behavior of 1,8-Anthrylene Pentamers and Hexamers with Acetylene Linkers. Toyota, S.; Kawakami, T.; Shinishi, R.; Sugiki, R.; Suzuki, S.; Iwanaga, T. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4997-5006. ○Synthesis and spectroscopic study of phenylene-(poly)ethynylene substituted by amino or amino/cyano groups at terminal(s): electronic effect of cyano group on charge-transfer excitation of acetylenic  $\pi$ -systems. Fang, J.-K.; An, D.-L.; Wakamatsu, K.; Ishikawa, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Akita, S.-i.; Matsuo, D.; Orita, A.; Otera, J. *Tetrahedron* **2010**, 66, 5479-5485. ○Structures and Conformational Analysis of 1,8-Bis-(9-triptycylethynyl)anthracene and Its Derivatives as Prototypes of Molecular Spur Gears. Toyota, S.; Shimizu, T.; Iwanaga, T.; Wakamatsu, K. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 312-314.

#### 研究代表者 山田 琢次 (京都大学) 多重ビアリールカップリングを鍵としたヘテログラフエン類集積体の集積合成

原著論文 ○Transition-Metal-Free Electrophilic Amination between Aryl Grignard Reagents and N-Chloroamines. Hatakeyama, T.; Yoshimoto, Y.; Sujit, K. G.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1516-1519. ○Iron-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Alkyl Halides. Hatakeyama, T.; Hashimoto, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Seike, H.; Takaya, H.; Tamada, Y.; Ono, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10674-10676. ○Nickel-Catalyzed Alkenylative Cross-Coupling Reaction of Alkyl Sulfides. Ishizuka, K.; Seike, H.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13117-13119. ○Tandem Phospho-Friedel-Crafts Reaction Toward Curved  $\pi$ -Conjugated Frameworks with a Phosphorus Ring Junction. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2011**, in press. 著作 ○鉄触媒クロスカップリング反応への展開, 山田琢次, 中村正治, *雑誌「科学」*, **2011**, 81(1), 12-16. ○鉄族元素触媒によるクロスカップリング反応, 山田琢次, 中村正治, *化学工業*, **2011**, 63(4), 70-75. 特許 ○多環芳香族化合物, 国立大学法人京都大学, 中村正治, 山田琢次, 橋本士雄磨, 国際特開 (PCT Int. Appl.) 2010-104047, 2010.9.16. ○多環芳香族化合物, 国立大学法人京都大学, 山田琢次, 中村正治, 橋本士雄磨, 特開 2011-53242, 2011.3.10.

#### 研究代表者 羽村 季之 (関西学院大学) 高反応性分子の自発的集積化法の開発と新規機能性分子の創製

原著論文 ○Siloxo(trialkoxo)ethene Undergoes Regioselective [2+2] Cycloaddition to Ynonenes and Ynoates en route to Functionalized Cyclobutenediones. Iwata, S.; Hamura, T.; Suzuki, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5316-5318. ○Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxy tricyclobutabenzenes: Synthesis and Characterization. Shinozaki, S.; Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Fujii, K.; Uekusa, H.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2248-2250. 新聞報道等 Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, 649). Hexaradialenes via Successive Ring Openings of Trisalkoxy tricyclobutabenzenes: Synthesis and Characterization. Shinozaki, S.; Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Fujii, K.; Uekusa, H.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2248-2250.

#### 研究代表者 樋口 弘行 (富山大学) 新規なポルフィリンフェロセン誘導体の合成及び機能性制御のための集積化研究

原著論文 ○A General Synthetic Method for 1,1'-Bis(diacetylene-group) Connected Ferrocene and  $\pi$ -electronic System. Yoshino, J.; Shimizu, R.; Hayashi, N.; Higuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84, 110-118. ○Quinone dimers connected by 1,4-phenylene and 2,5-thienylene moieties as a p-linker. Hayashi, N.; Sakakibara, T.; Ohnuma, T.; Yoshino, J.; Higuchi, H.

*Heterocycles*, **2010**, *80*, 1227-1238. ○Generation of 1,1'-diethynylferrocene for practical use. One-pot synthesis of 1,1'-bis(diacetylene-group) connected ferrocene derivative, Shimizu, R.; Hayashi, N.; \*Higuchi, H. *Phosphorus, Sulfur, and the Related Elements*, **2010**, *185*, 952-956.  
 著作 ○「有機合成化学入門—基礎を理解して実践に備える—」, \*西村淳・\*樋口弘行・\*大和武彦 共著, 丸善(東京), 2010年9月, 全133ページ.

**研究代表者 三浦 雅博 (大阪大学) 触媒的連続置換反応による多置換縮合芳香族化合物の集積合成**

原著論文 ○Direct Carbon-Hydrogen Bond Functionalization of Heterocyclic Compounds, Hirano, K.; \*Miura, M. *Synlett* **2011**, 294-307. ○Copper-Mediated Intermolecular Direct Aryl Coupling, Kitahara, M.; Umeda, N.; \*Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2160-2162. ○Ruthenium-Catalyzed Oxidative Vinylation of Heteroarene Carboxylic Acids with Alkenes via Regioselective C-H Bond Cleavage, Ueyama, T.; Mochida, S.; Fukutani, T.; Hirano, K.; \*Satoh, T.; \*Miura, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 706-708. ○Copper-Catalyzed Direct Sulfoximation of Azoles and Polyfluoroarenes under Ambient Conditions, Miyasaka, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 359-361. ○Rhodium-Catalyzed Oxidative 1:1, 1:2, and 1:4 Coupling Reactions of Phenylazoles with Internal Alkynes through the Regioselective Cleavages of Multiple C-H Bonds, Umeda, N.; Hirano, K.; \*Satoh, T.; Shibata, N.; \*Sato, H.; \*Miura, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 13-24 (Featured Article). ○Synthesis of Stilbene and Distyrylbenzene Derivatives through Rhodium-Catalyzed Ortho-Olefination and Decarboxylation of Benzoic Acids, Mochida, S.; Hirano, K.; \*Satoh, T.; \*Miura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5776-5779. ○Palladium- and Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of Azoles with Unactivated Alkyl Bromides and Chlorides, Yao, T.; \*Hirano, K.; \*Miura, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12307-12311. ○Palladium Nanoparticles in Ionic Liquid by Sputter Deposition as Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling in Water, Oda, Y.; Hirano, K.; Yoshii, K.; Kuwabata, S.; Torimoto, T.; \*Miura, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1069-1071. ○Oxidative Coupling of Aromatic Substrates with Alkynes and Alkenes under Rhodium Catalysis, \*Satoh, T.; \*Miura, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212-11222. ○Oxidative Nickel-Air Catalysis in C-H Arylation: Direct Cross-Coupling of Azoles with Arylboronic Acids using Air as Sole Oxidant, Hachiya, H.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1403-1406. ○Palladium-Catalyzed Direct Oxidative Alkenylation of Azoles, Miyasaka, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5421-5424. ○Transition-Metal-Catalyzed Regioselective Arylation and Vinylation of Carboxylic Acids, \*Satoh, T.; \*Miura, M. *Synthesis* **2010**, *20*, 3395-3409. ○Rhodium-catalyzed Oxidative Coupling/Cyclization of Benzamides with Alkynes via C-H Bond Cleavage, Mochida, S.; Umeda, N.; Hirano, K.; \*Satoh, T.; \*Miura, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 744-746.

新聞報道等 ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2011**, *2*, 230.) Palladium Nanoparticles in Ionic Liquid by Sputter Deposition as Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling in Water, Oda, Y.; Hirano, K.; Yoshii, K.; Kuwabata, S.; Torimoto, T.; \*Miura, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1069-1071. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *8*, 930.), Selected by the Editor of *Synform* (*Synform* **2010**, *8*, A68.) A New Entry of Amination Reagents for Heteroaromatic C-H Bonds: Copper-Catalyzed Direct Amination of Azoles with Chloroamines at Room Temperature, Kawano, T.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6900-6901. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *7*, 771) Rhodium-Catalyzed Oxidative Coupling/Cyclization of 2-Phenylindoles with Alkynes via C-H and N-H Bond Cleavages with Air as the Oxidant, Morimoto, K.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2068-2071. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *4*, 466) Synthesis of  $\alpha,\omega$ -Diarylbutadienes and Hexatrienes via Decarboxylative Coupling of Cinnamic Acids with Vinyl Bromides under Palladium Catalysis, Yamashita, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; \*Miura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 592-595. ○「クロスカップリング」進化, 三浦雅博他, 日本経済新聞, 科学技術面, 2011.2.7

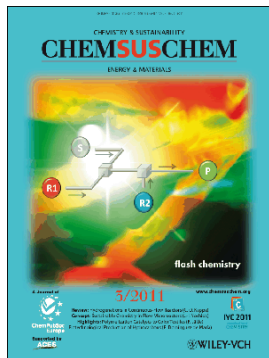
**研究代表者 依光 英樹 (京都大学) ボルフィリン類の集積型自在合成**

原著論文 ○Allyl-, Allenyl-, and Propargyl-Transfer Reactions through Cleavage of C-C Bonds Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene/Copper Complex: Synthesis of Multisubstituted Pyrroles, Sai, M.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. ○Palladium(II)-Triggered Rearrangement of Heptaphyrins to N-Confused Porphyrins, Yoneda, T.; Saito, S.; Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* in press. ○Cobalt-Catalyzed Addition of Styrylboronic Acids to 2-Vinylpyridine Derivatives, Kobayashi, T.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 669-673. ○Intermolecular Reductive Radical Addition to 2-(2,2,2-Trifluoroethylidene)-1,3-dithiane 1-Oxide: Experimental and Theoretical Studies, Nakayama, R.; Matsubara, H.; Fujino, D.; Kobatake, T.; Yoshida, S.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5748-5751. ○Palladium-Catalyzed Addition of Silyl-Substituted Chloroalkynes to Terminal Alkynes, Wada, T.; Iwasaki, M.; Kondoh, A.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10671-10674. ○Synthesis of 3-Trifluoromethylbenzo[b]furans from Phenols via Direct *Ortho* Functionalization by Extended Pummerer Reaction, Kobatake, T.; Fujino, D.; Yoshida, S.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11838-11840. ○Palladium-Catalyzed Intramolecular Carboxoacylation of 4-Pentenyl-Substituted Malonate Esters with Iodobenzene Diacetate, Fujino, D.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1758-1760. ○Silver-Catalyzed Coupling Reactions of Alkyl Halides with Indenylolithiums, Someya, H.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5993-5999. ○Cobalt-Catalyzed Benzylzincation of Alkynes, Murakami, K.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7688-7691. ○Rhodium-Catalyzed Arylzincation of Terminal Allenes Providing Allylic Reagents and Its Application to Versatile Three-component Coupling Reaction, Yoshida, Y.; Murakami, K.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8878-8879. ○Palladium-Catalyzed Allylation of Aryl Halides with Homoallyl Alcohols Bearing a Trisubstituted Double Bond: Application to Chirality Transfer from Hydroxylated Carbon to Benzylic One, Wakabayashi, R.; Fujino, D.; Hayashi, S.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4337-4343. ○Silver-Catalyzed Benzoylation and Allylation of Tertiary Alkyl Bromides with Organozinc Reagents, Mitamura, Y.; Asada, Y.; Murakami, K.; Someya, H.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1487-1493. ○Arylation of Styrenes with Aryliron Complexes [CpFe(CO)<sub>2</sub>Ar], Yasuda, S.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 2634-2636. ○Nickel-Catalyzed Arylative Ring-Opening of 3-Methylenecycloalkane-1,1-dicarboxylates, Sumida, Y.; \*Yorimitsu, H.; \*Oshima, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2254-2257.

著作 ○Aryl Grignard Reagents, Yorimitsu, H. *In Science of Synthesis*; Ishihara, K., Ed.; Knowledge Updates 2010/3; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2011; Volume 7, Chapter 7.6.5.6, pp 1-9. ○Alkyl Grignard Reagents, Yorimitsu, H. *In Science of Synthesis*; Ishihara, K., Ed.; Knowledge Updates 2010/3; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2011; Volume 7, Chapter 7.6.10.9, pp 11-19.

新聞報道等 ○Most-published principal authors in Chemistry—An Asian Journal since the first issue in 2006. Hideki Yorimitsu, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 4-7, 2010.12.22 ○Highlighted as a Hot Paper in *Angew. Chem. Int. Ed.* Allyl-, Allenyl-, and Propargyl-Transfer Reactions through Cleavage of C-C Bonds Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene/Copper Complex: Synthesis of Multisubstituted Pyrroles, Sai, M.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, in press. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *10*, 1225.) Synthesis of 3-Trifluoromethylbenzo[b]furans from Phenols via Direct *Ortho* Functionalization by Extended Pummerer Reaction, Kobatake, T.; Fujino, D.; Yoshida, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11838-11840. ○Selected as Highlight in *Org. Proc. Res. Dev.* (*Org. Proc. Res. Dev.* **2011**, *15*, 2-9.) Synthesis of 3-Trifluoromethylbenzo[b]furans from Phenols via Direct *Ortho* Functionalization by Extended Pummerer Reaction, Kobatake, T.; Fujino, D.; Yoshida, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11838-11840. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *10*, 1037.) Cobalt-Catalyzed Benzylzincation of Alkynes, Murakami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7688-7691. ○Highlighted as Synfact of the Month by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *11*, 1171.) Rhodium-Catalyzed Arylzincation of Terminal Allenes Providing Allylic Reagents and Its Application to Versatile Three-component Coupling Reaction, Yoshida, Y.; Murakami, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8878-8879. ○Highlighted as a Featured Article by the Associate Editor of *J. Org. Chem.* Palladium-Catalyzed Allylation of Aryl Halides with Homoallyl Alcohols Bearing a Trisubstituted Double Bond: Application to Chirality Transfer from Hydroxylated Carbon to Benzylic One, Wakabayashi, R.; Fujino, D.; Hayashi, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4337-4343. ○Selected as Highlight in *Org. Proc. Res. Dev.* (*Org. Proc. Res. Dev.* **2010**, *14*, 1276-1286.) Palladium-Catalyzed Allylation of Aryl Halides with Homoallyl Alcohols Bearing a Trisubstituted Double Bond: Application to Chirality Transfer from Hydroxylated Carbon to Benzylic One, Wakabayashi, R.; Fujino, D.; Hayashi, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4337-4343. ○Selected by the Editorial Board of *Synfacts* (*Synfacts* **2010**, *9*, 927.) Nickel-Catalyzed Arylative Ring-Opening of 3-Methylenecycloalkane-1,1-dicarboxylates, Sumida, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2254-2257.

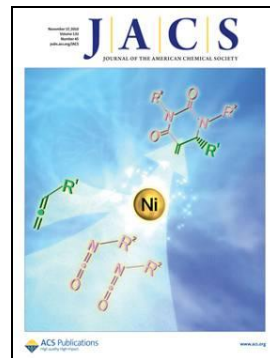
【学術誌の表紙を飾った研究】



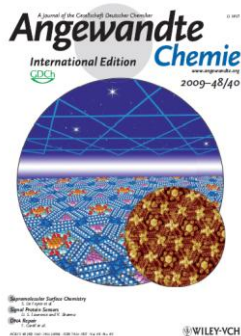
Yoshida, J. *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, 331-340.



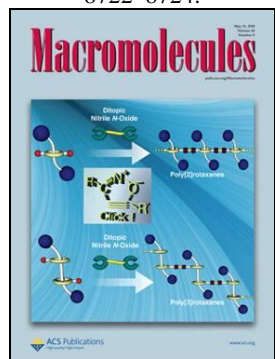
Fuse, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8722-8724.



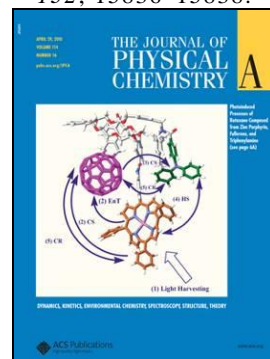
Miura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15836-15838.



Tobe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7553-7556.



Takata, T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4070-4080



Takata, T. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 5242-5250.



【新聞による紹介】



京都まなびの系譜—有機化学, 吉田潤一, 京都新聞, 2010.7.28.



微小空間で化学反応制御, 吉田潤一, 京都新聞, 2011.6.1.



<理科大好き!>レアアース, 稲永純二, 西日本新聞, 2010.10.26.



東大, アルデヒドとエステルのはり分けに成功, アルコールから自在に, 宮村浩之, 化学工業日報, 2010.10.4.



東大, ナノクラスター触媒の酸化反応で制御実証, 宮村浩之, 日刊工業新聞, 2010.10.7.



化学品, 廃棄物なく室温で合成, 東大が技術, 生産性・省エネ両立, 宮村浩之, 日経産業新聞, 2010.11.11.



生きて細胞 すぐに観察, 田中克典, 深瀬浩一, 朝日新聞, 2010.5.18.



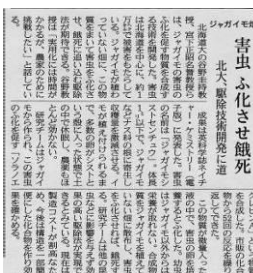
化学的に糖鎖で覆ったリンパ球を用いて癌の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 読売新聞, 2010.5.21.



生きて細胞の標識と癌の検出に成功, 田中克典, 深瀬浩一, 科学新聞, 2010.6.4.



ジャガイモの害虫 駆除へ一歩, 谷野圭持, 朝日新聞 (北海道版), 2011.5.24.



害虫 ふ化させ餓死, 谷野圭持, 日本経済新聞, 2011.5.24.



ふ化促進物質を合成, 谷野圭持, 北海道新聞, 2011.5.24.



抗がん物質 合成成功 東北大グループ新薬開発へ応用も, 佐々木誠, 河北新報, 2011.2.7.



研究戦略YAKU学 No.17—研究現場から臨床へ— フッ素薬学—神がでなかつたことに挑戦?, 柴田哲男, 薬事日報, 2011.2.14.



「クロスカップリング」進化, 三浦雅博, 日本経済新聞, 科学技術面, 2011.2.7.

## (2) ホームページについて

本領域研究では領域発足後直ちにホームページを開設し、領域の趣旨、研究内容と成果の公表に努めてきた。ホームページは自作であるため華美では無いが、更新が極めて簡便で各項目のアクセス回数が分かるようにデザインされている。また、下記に示すようなアクセス回数の多さからも本領域研究が広く認知されていることが分かる。



アクセス回数のトップ10 (2011年6月9日現在)

アクセス回数 (回)	掲示開始時期	項目
844	2010年5月24日	平成22年度第一回成果報告会ポスター
705	2010年7月28日	ニュースレター (No. 1)
674	2009年12月28日	平成21年度第一回成果報告会ポスター
442	2010年12月20日	ニュースレター (No. 2)
372	2011年1月14日	平成22年度第二回成果報告会ポスター
359	2010年10月18日	平成22年度3~9月受賞・報道等
332	2010年6月14日	第23回公開講演会 (フロー・マイクロ研究会) プログラム
301	2010年9月17日	第48回研究会 案内
273	2011年3月14日	ニュースレター (No. 3)
216	2011年1月31日	第3回若手シンポジウム ポスター

## (3) 公開発表について

### 【シンポジウムやセミナーの開催状況】

本新学術領域研究の成果報告会および若手シンポジウムを定期的に行うとともに、集積有機合成国際シンポジウムを開催している。成果報告会では、外国人研究者を招き、招待講演により最新の情報を得るとともに、研究に対する助言をもらっている。また、近畿化学協会フロー・マイクロ合成研究会も関連するシンポジウムと位置づけ、情報発信と情報収集の場として利用している。

- 本新学術領域研究 平成23年度第1回成果報告会, 北海道大学, 2011.6.20-21. (外国人招待講演1件)
- 本新学術領域研究 第4回若手シンポジウム (中部地区), 三重大学, 2011.6.11.
- 本新学術領域研究 第3回若手シンポジウム (九州地区), 九州大学, 2011.2.5.
- 本新学術領域研究 平成22年度第2回成果報告会, 早稲田大学, 2011.1.28-29. (外国人招待講演2件)
- 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会 第24回公開講演会-東京講演会-, 日本大学, 2011.1.28 (吉田潤一, 代表幹事).
- 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会 第48回研究会, 大阪, 2010.10.29 (吉田潤一, 代表幹事).
- 第6回集積有機合成国際シンポジウム (ISIS-6), 兵庫, 2010.10.23-24 (吉田潤一, 共同組織委員長).
- 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会 第23回公開講演会-講演&展示-, 大阪, 2010.7.30 (吉田潤一, 代表幹事).
- 本新学術領域研究 平成22年度第1回成果報告会, 京都大学, 2010.7.18-19. (外国人招待講演2件)
- 第2回若手シンポジウム (北海道地区), 北海道大学, 2010.6.4.
- 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会 第22回公開講演会-東京講演会, 東京, 2010.3.12 (吉田潤一, 代表幹事).
- 本新学術領域研究 第1回若手シンポジウム (関西地区), 京都大学, 2010.3.6.
- 本新学術領域研究 平成21年度第1回成果報告会, 京都大学, 2010.1.9. (外国人招待講演2件)
- 本新学術領域研究 キックオフミーティング, 同志社大学, 2009.9.10.

### 【招待講演】

#### A01班

- フラッシュケミストリー: フローマイクロリアクターを用いる超高速精密化学合成  
吉田潤一, 日本学術振興会第116委員会 創発機能化学講演会, 学士会館 (2011年6月7日) (招待講演)
- Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis Using Flow Microreactors, Yoshida, J. 2<sup>nd</sup> Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conference, Nanjing, China (May 25-27, 2011) (基調講演)
- Synergy between Organic Electrochemistry and Flow Microreactor Chemistry, Yoshida, J. PacifiChem 2010, Green Electrochemistry Hawaii, U.S.A. (Dec. 17, 2010) (招待講演)
- Flash chemistry using flow microreactors, Yoshida, J. PacifiChem 2010. Achieving Efficiency in Organic Reactions via Greener Processes and Practices Hawaii, U.S.A. (Dec. 17, 2010) (招待講演)
- 電解酸化とマイクロリアクターを利用する芳香族ヨウ素化合物の製造プロセス, 吉田潤一, 第13回ヨウ素学会シンポジウム, 千葉大学 (2011年11月9日) (招待講演)
- Flash Chemistry Fast Chemical Synthesis in Flow Microreactors. Yoshida, J. The 14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Groningen, The Netherlands (3-7-October 2010) (基調講演)
- Iterative Molecular Assembly Based on the Cation-Pool Method. Convergent Synthesis of Dendritic Molecules First Symposium on Electrosynthesis Yoshida, J. Bonn, Germany (October, 2, 2010) (招待講演)
- Flash Chemistry Fast Chemical Synthesis in Flow Microreactors Yoshida, J. Ischia Advanced School of Organic Chemistry Ischia Porto, Napoli, Italy (September 25-29, 2010) (招待講演)
- 時間を空間で制御する合成化学, 吉田潤一, 近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会第23回公開講演会, 大阪科学技術センター (2010年7月30日) (招待講演)
- 「時間を空間で制御する合成化学」, 吉田潤一, 第10回CGSCシンポジウム学術総合センター, 一橋記念講堂 2010/3/4 (招待講演)
- 「フラッシュケミストリーフローマイクロリアクターを用いる超高速精密有機合成」 吉田潤一, 社団法人日本粉体工業技術協会, 平成21年度 第3回晶析分科会, キャンパスプラザ京都 2010/2/2 (招待講演)
- 「Flash Chemistry. The Concept and Some Applications」 The German Environment Foundation (DBU) Workshop Nobel Process Windows in Chemical Engineering, Osnabruck, Yoshida, J. Muenster, Germany, 2009/12/10 (招待講演)

- (13) 「Iterative Molecular Assembly Based on the Cation-Pool Method. Convergent Synthesis of Dendritic Molecules.」 Yoshida, J. The Sixth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, The University of Tokyo 2009/11/14~16 (招待講演)
- (14) 「フラッシュフローケミストリー ミクロ構造をもつフロー型反応器中での超高速反応を利用する有機合成」 吉田潤一、平成21年度有機合成化学北陸セミナー、富山観光ホテル 2009/10/9~10 (招待講演)
- (15) 21世紀の化学製造はフロー系で：巨大プラントとの決別、柳 日馨、大阪府立大学理学部公開セミナー；21世紀における化学のあるべき姿とは、大阪、2011年1月22日 (招待講演)
- (16) Energy-Saving Photoreaction System Using Microreactor and Compact Light Source  
Fukuyama, T.; Ryu, I. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (17) マイクロリアクターによる連続フロー型有機合成の進歩、柳 日馨、マイクロ化学プロセス分科会講演会、東京、2010年11月26日 (招待講演)
- (18) 一酸化炭素を組み込む多成分連続反応の新展開、柳 日馨、第27回有機合成夏期セミナー、神戸、2010年9月2日 (招待講演)
- (19) Some Unique Anionic Strategies for Multi-Component Coupling Reactions, Ryu, I. 9<sup>th</sup> International Symposium on Carbanion Chemistry, Florence, Italy, 2010, 7.20-24 (招待講演)
- (20) マイクロリアクターを用いた機能性有機分子の合成、折田明浩、第48回フロー・マイクロ合成研究会、大阪、2010年10月 (依頼講演)
- (21) Nanoporous Metallic Materials as Effective Green Catalysts for Molecular Transformations Asao, N. The 2011 WPI-AIMR Annual Workshop, Sendai, Japan, 2011.2.21-24 (招待講演)
- (22) Nanoporous Gold as an Effective Heterogeneous Catalyst for Molecular Transformations Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbaatar, Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. WCU/AMS (POSTECH)-WPI/AIMR (TOHOKU Univ) Joint Workshop, Pohang, Korea, 2010.6.17-19 (招待講演)
- (23) A Novel Electrosynthetic System Using Parallel Laminar Flow in a Micro-Flow Reactor  
Atobe, M.; Amemiya, F.; Hori, D.; Fuchigami, T. The 61st Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Nice, France, 2010.9.30 (招待講演)
- (24) Electrosynthetic Processes Using Unique Fields and Methods, Atobe, M. The 1st German-Japanese Symposium on Electrosynthesis, Bonn, Germany, 2010.10.2 (招待講演)
- (25) Electrochemical Polymerization of Water-Insoluble Monomers in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification  
Atobe, M. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (26) 特殊反応場を活用する導電性高分子材料の構造制御型電解合成、跡部真人、高分子学会 高分子エレクトロニクス研究会、横浜、2010.2.9 (招待講演)
- (27) 超音波場、遠心場、超臨界流体ならびにイオン液体を反応場とする導電性高分子材料の電解合成、跡部真人、サイエンス&テクノロジーセミナー、東京、2010.12.9 (招待講演)
- (28) Recent Advances in Cu-Catalyzed Aromatic Trifluoromethylation, Amii, H.; Kondo, H.; Oishi, M. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (29) Recent Progress in Catalytic Aromatic Fluoroalkylation, Amii, H. 11th National Meeting on Fluorine Chemistry, Shanghai, China, 2010.10.13-16 (招待講演)
- (30) New Chiral Phosphine Ligands with Fluoro Alcohol Moieties for Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Transformation Amii, H. 第8回日中フッ素化学工業会議ファインケミカル部門、東京、2010.6.9-10 (招待講演)
- (31) Chiral Phosphine Ligands with Fluoro Alcohol Moieties for Rh-Catalyzed Asymmetric Arylation of Alkylhalides Amii, H. The 1st Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis-2010 (WCCAS-2010), Beijing, China, 2010.5.18-21 (依頼講演)
- (32) Synthesis, Property, and Function of Stimuli-Responsive-Conjugated Pyridine Derivatives Inanaga, J. The 5<sup>th</sup> Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Organic Molecules, Taipei, Taiwan, 2010.10.17-20 (招待講演)
- (33) 金属錯体からの電子移動：反応制御と立体制御に関する考察、稲永純二、第34回有機電子移動化学討論会、大阪、2010.6.25-26 (特別講演)
- (34) 水中で有機反応が可能か？不均一パラジウム触媒による精密化学変換、魚住泰広、創薬機能化学講演会、東京、2010.6.8 (招待講演)
- (35) 水中不均一での不斉 Pd 触媒反応、魚住泰広、第22回万有札幌シンポジウム構築的有機合成化学：医療そして材料科学の未来へ、札幌、2010.7.3 (招待講演)
- (36) 水中不均一での Pd 触媒反応、魚住泰広、第43回有機金属若手の会 夏の学校、志賀島、2010.7.6 (招待講演)
- (37) Organic Molecular Transformations in Water with Recyclable Transition Metal Catalysts, Yasuhiro Uozumi, NIMS 2010 Conference Challenges of Nanomaterials Science: towards the Solution of Environment and Energy Problems, 筑波、2010.7.14 (招待講演)
- (38) Organic Molecular Transformations in Water with Recyclable Transition Metal Catalysts, Yasuhiro Uozumi, McGill-RIKEN Scientific Workshop on Nanotechnology and Green Chemistry, Quebec, Canada, 2010.9.22 (招待講演)
- (39) Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with Polymer-Supported Palladium Complexes Yasuhiro Uozumi, China-Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, 天津中国、2010.9.26 (招待講演)
- (40) Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with a Chiral Palladium Catalyst Supported on an Amphiphilic Resin Yasuhiro Uozumi, Japan-Korea Symposium on Organometallic Chemistry, 奈良、2010.10.3 (招待講演)
- (41) クリーン有機合成を実現する水中触媒性固定化遷移金属触媒、魚住泰広、2010 ウィンターシンポジウム (日本プロセス化学会)、愛知、2010.12.3 (招待講演)
- (42) 水中での触媒的有機化学合成、魚住泰広、水科学ワークショップ「水を知る、水を活かす、水を創る」(理化学研究所)、埼玉、2010.12.6 (招待講演)
- (43) Asymmetric Suzuki-Miyaura coupling, Yasuhiro Uozumi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, 2010.12.15 (招待講演)
- (44) Instantaneous cross-coupling using catalytic membrane-installed microchannel devices, Yasuhiro Uozumi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, 2010.12.16 (招待講演)
- (45) Heterogeneous catalytic asymmetric synthesis in water with polymeric palladium complexes, Yasuhiro Uozumi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, 2010.12.17 (招待講演)
- (46) 触媒制御による不活性官能基の選択的活性化～水酸基の直接活性化を中心に～、大嶋孝志、山口大学常盤台コロキウム、山口大学、2011年1月21日 (招待講演)
- (47) 触媒制御による不活性官能基の選択的活性化～環境調和型触媒反応の開発を目指して～、大嶋孝志、名古屋大学総合講演会、名古屋大学、2011年1月13日 (招待講演)
- (48) 環境に優しい化学の開発に向けて～金属クラスター触媒で酵素に挑む～、大嶋孝志、文部科学省科学研究費 特定領域研究「協奏機能触媒」(終了研究領域) 講演会「私たちに役立つ触媒って何?」、東京工業大学、2011年1月11日 (招待講演)
- (49) Development of New Direct Catalytic Reactions Using Tetranuclear Zinc Clusters, Ohshima, T. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (50) Development of New Direct Catalytic Reactions Using Tetranuclear Zinc Clusters, Ohshima, T. TAKASAGO SYMPOSIUM 2010 "New Paradigm Led by Catalysts", Tokyo, Japan, 2010.12.3 (招待講演)
- (51) 触媒制御による不活性官能基の選択的活性化～環境調和型触媒反応の開発を目指して～、大嶋孝志、文部科学省科学研究費 特定領域研究「協奏機能触媒」(終了研究領域) 講演会「私たちに役立つ触媒って何?」、日本薬学会会長記念会館、2010年11月17-18日 (招待講演)
- (52) 協奏機能型触媒を活用した新規環境調和型触媒反応の開発、大嶋孝志、理研シンポジウム 第5回有機合成化学のフロンティア、理化学研究所、2010年7月9日 (招待講演)
- (53) Development of New Photolabile Protecting Groups: Thiochromone S,S-dioxides  
Kakiuchi, K. The 2nd International Forum on Photoenergy Future (IFPF), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.21 (招待講演)
- (54) Polarization-analyzing CMOS image sensors with monolithically embedded wire grid structure Tokuda, T.; Ohta, J.; Kakiuchi, K. 2010 CMOS Emerging and Technologies Workshop, Whistler, British Columbia, Canada, 2010.5.19-21 (招待講演)
- (55) Catalytic Functionalization of Aromatic Compounds via Carbon-Hydrogen Bond Cleavage and Its Applications Kakiuchi, F. 14th SANKEN International Symposium 2011, 大津、2011.1.25-26 (招待講演)
- (56) 不活性炭素結合と有機ホウ素化合物とのクロスカップリング反応、垣内史郎、第3回グリーン元素科学シンポジウム、岡山、2010.10.10 (招待講演)
- (57) Ruthenium-catalyzed Regio-selective Introduction of Carbonyl Functionality on Aromatic Ring via C-H bond Cleavage, Kakiuchi, F. Pacifichem2010, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (58) Mechanistic Studies of Ruthenium-Catalyzed Cross Coupling of *ortho*-Acylnilines with Arylboron Acid Esters Kakiuchi, F. 24th International Conference on Organometallic Chemistry, Taipei, Taiwan, 2010.7.18-23.
- (59) Catalytic Asymmetric Synthesis of Biologically Active Molecules Containing Chiral Tetrasubstituted Carbons Kanai, M. The 2010 International Chemistry Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.19 (招待講演)
- (60) Asymmetric C-C Bond-formation via Cu(I)-Catalyzed Activation of C-Nucleophiles Kanai, M. The 2010 International Chemistry Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.16 (招待講演)
- (61) New Paradigm in Asymmetric Cu(I) Catalysis, Kanai, M. Takasago Symposium 2010 "New Paradigm Led by Catalysts" Tokyo, Japan, 2010.12.3 (招待講演)
- (62) ハードアニオン共役1価銅触媒の開発と展開、Kanai, M. 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム、千葉大、2010.11.22 (招待講演)
- (63) Hard Anion-Conjugated Cu(I) Catalysis: Application to Asymmetric Tetrasubstituted Carbon Construction and Synthesis of Drug Leads  
Kanai, M. The 5<sup>th</sup> International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-5) Hsinchu, Taiwan 2010.11.8 (招待講演)
- (64) 希土類不斉触媒と生体高分子の類似性、Kanai, M. 第17回希土類サマースクール、金沢、2010.7.29 (招待講演)
- (65) 不斉触媒反応集積化による医薬分子合成の効率化  
Kanai, M. 新学術領域研究反応集積化の合成化学 平成22年度第1回成果報告会、京都大学船井哲良記念講堂、京都、2010.7.19 (招待講演)
- (66) ハードアニオン共役1価銅触媒を用いた不斉 C-C 結合形成反応、Kanai, M. 日本プロセス化学会 2010 サマーシンポジウム、東京、2010.7.15 (招待講演)
- (67) 次世代の不斉触媒反応をめざして、Kanai, M. 静岡県立大学薬学部、静岡、2010.6.25 (招待講演)
- (68) Hard Anion-Conjugated Cu(I)-Catalyzed Asymmetric C-C Bond-Formation, Kanai, M. BIT's 1st Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis (WCCAS 2010), Beijing, China 2010.5.21 (招待講演)
- (69) Transition Metal Catalyzed Alkylation Reactions, Nobuaki Kambe, The 6<sup>th</sup> Asian European Symposium on Metal Mediated Efficient Reactions, Nanyang Technological University, Singapore, 2010.6.7-9 (招待講演)
- (70) Transition Metal Catalyzed Alkylation Reactions, Nobuaki Kambe, 2nd Joint Symposium between Strasbourg and Osaka, 2010, Strasbourg, France, 2010.6.30-7.3 (招待講演)
- (71) Synthetic Reactions via Transition Metal Ate Complexes Intermediates, Nobuaki Kambe, Aachen Symposium, Aachen, Germany, 2010.9.5-8 (招待講演)
- (72) Transition Metal Catalyzed Alkylation Reactions by the Use of Grignard Reagents Nobuaki Kambe, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (73) Alkyl Fluorides as Promising Alkylating Reagents  
Nobuaki Kambe, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (74) Novel Oxidative Asymmetric Cyclizations Promoted by Pd-SPRIX Catalyst  
Sasai, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (75) Development of Chiral Bifunctional Organocatalysts  
Sasai, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (76) One-Pot Preparation of Chiral Dinuclear Vanadium(V) Complex, Takizawa, S.; Rajesh, D.; Katayama, T.; Sasai, H. 7<sup>th</sup> International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, Toyama, Japan, 2010.10.6-9 (招待講演)
- (77) 二重活性型不斉触媒による炭素-炭素結合生成反応、笹井宏明、日本プロセス化学会 2010 サマーシンポジウム、タワーホール船堀、東京、2010.7.15-16 (招待講演)
- (78) Intriguing Reactions Using Activated Imino Compounds, Shimizu, M. The 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers & IUPAC 6th International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Wuhan, China, 2010.10.10-14 (招待講演)

- (79) ヘテロ原子の特徴を活かしたワンポット多段階反応を基軸とする合成反応の開発、清水 真、有機合成化学協会特別賞・協会賞記念講演会、東京、2011.2.18 (招待講演)。
- (80) Torque-selective Olefination with Ynolates, Shindo, M. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)。
- (81) 「フローリアクターを利用したイノラトの生成と反応」、新藤充、反応集積化の合成化学、第3回若手シンポジウム、福岡 2011.2.5 (招待講演)。
- (82) 「植物の自己防御機能分子は環境調和型農薬となるか?」、新藤充、第4回エコファーマシンポジウム、熊本、2010.2.8 (招待講演)。
- (83) 水やアルコールの付加反応 —不斉合成から石油化学まで— および亜硝酸エステルを酸化剤に用いるアルコールの酸化反応、徳永 信、宇都興産、宇部、3月17日(2010) (依頼講演)
- (84) 金ナノ粒子触媒による有機合成反応の展開、徳永 信、統合物質創製(化学)推進事業第一回若手研究会、福岡、6月12日(2010) (招待講演)
- (85) 酸化物質持金ナノ粒子触媒による合成反応、徳永 信、第43回有機金属若手会夏の学校2010、福岡、7月6日(2010) (依頼講演)
- (86) 金ナノ粒子複合金属触媒を用いる新規カルボニル化反応、徳永 信、住友化学、大阪、1月24日(2011) (依頼講演)
- (87) Scope and Mechanistic Study of Electroreductive Intramolecular Cyclization of Haloaryl Ethers, K. Mitsuado, Y. Nakagawa, J. Mizukawa, S. Suga, R. Akaba H. Tanaka ECS 217<sup>th</sup> Annual Meeting, Vancouver, Canada, 2010.03.29-31 (招待講演)
- (88) Pd/TEMPO-Catalyzed Electrooxidative Coupling of Arylbromic Acids and Terminal Alkynes, K. Mitsuado, T. Shiraga, J. Mizukawa and H. Tanaka ECS 217<sup>th</sup> Annual Meeting, Vancouver, Canada, 2010.03.29-31 (招待講演)
- (89) 電気化学的に発生させた活性パラジウム種を触媒とするカップリング反応の開発、光藤耕一、第26回若手化学者のための化学道場、山梨苑 鳥取、2010.09.06-07 (招待講演)
- (90) 平成22年度第1回「有機金属若手研究者の会」、光藤耕一、平成22年度第1回有機金属若手研究者の会、東京大学、2010.09.15 (招待講演)
- (91) Environmentally Benign Oxidations Catalyzed by Polymer Encarcerated Metal Cluster Catalysts, Miyamura, H. The Reaxys® PhD Prize Symposium, 3<sup>rd</sup> EuChemS Chemistry Congress Nümburg 2011, Nümburg, Germany, 2010.8.29-2 (受賞講演)。
- (92) Synthesis and Application of Chalcogen Isologues of Optically Active Phosphoric Acid Derivatives, Murai, T. The 11<sup>th</sup> International Chemistry Conference and exhibition in Africa, Luxor, Egypt, 2010.11.20-23 (基調講演)。
- (93) Sequential Addition Reaction of Two Different Organometallic Reagents to Thiocarbonyl Compounds, Murai, T. The 24th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCs-24), Firenze, Italy, 2010.7.25-30 (招待講演)。

#### A02班

- (94) Catalytic Asymmetric Reactions Using Chiral Rh(II) Complexes Hashimoto, S.\* BIT's 1st World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis 2010, Beijing, China, 2010.5.19-21 (招待講演)。
- (95) Catalytic Asymmetric Reactions Using Chiral Rh(II) Complexes, Hashimoto, S.\* Symposium on Molecular Chirality 2010, Sapporo, Japan, 2010.7.11-12 (招待講演)。
- (96) Rh(II)-Catalyzed Asymmetric Ring Forming Reactions, Hashimoto, S.\* 日本プロセス化学会サマージンポジウム、東京、2010.7.15-16 (招待講演)。
- (97) Triplex Forming Oligonucleotides Containing Thiolated Nucleobases, Sekine, M. 18th International Conference on Phosphorus Chemistry, Wrocław University of Technology Wrocław, Poland, 2010.7.13 (招待講演)。
- (98) New Triplex Forming Oligonucleotides Capable of Binding to DNA Duplexes under Neutral Conditions, Sekine, M. Joint Workshop for Advanced Biotechnology, Heidelberg University, Germany, 2010.7. (招待講演)。
- (99) 新規糖鎖医薬の創製を指向した合成研究、関根光雄、第54回日本薬学会関東支部大会、東京薬科大学、2010.10.2 (招待講演)。
- (100) 糖鎖医薬を指向した新規 RNA 誘導体の合成法の開発、関根光雄、第3回分子複合医薬研究会、産業総合研究所関西センター、分子複合医薬研究会、2010.10.6 (招待講演)。
- (101) 糖鎖指向型ライブラリー構築と生命科学への貢献、深瀬浩一、日本化学会第91回春季年会、神奈川大学、2011.3.26-29(特別企画講演)
- (102) 精密有機合成と生体イメージングを基盤とする生物活性複合糖質の機能解明、深瀬浩一、日本化学会第91回春季年会、神奈川大学、2011.3.26-29(学術賞受賞講演)
- (103) 免疫抑制を指向したケミカルグリコノイドの合成、深瀬浩一、日本化学会第91回春季年会、神奈川大学、2011.3.26-29(招待講演)
- (104) 有機合成と生体イメージングを用いて糖鎖の生物機能を解明する  
深瀬浩一、第1回生体分子科学シンポジウム、第2回ケミカルバイオロジー研究所シンポジウム、大阪府立大学理学系研究科、2011.3.4(招待講演)
- (105) Synthetic approach for in vivo functional studies of glycans: Application of PET imaging Fukase, K. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010.12.14-20 (招待講演)
- (106) Study of microfluidic reactions toward production of bifunctional molecules: Application to glycan synthesis Fukase, K. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010.12.14-20 (招待講演)
- (107) Pep TenChip への糖鎖/ペプチド導入の革新的導入法と生体分子社会構築のデザイン 田中克典、ハイペップ研究所2010 紅葉ワークショップ、京都、2010.12.03 (招待講演)
- (108) A New Strategy in Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6r-Azaelectrocyclizations Tanaka, K., Department of Chemistry, Georgia State University, (Atlanta) 2010.11.18 (招待講演)
- (109) A New Strategy in Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6r-Azaelectrocyclizations Tanaka, K., Departments of Chemistry and Medicinal Chemistry, University of Michigan (Michigan) 2010.11.16 (招待講演)
- (110) A New Strategy in Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6r-Azaelectrocyclizations Tanaka, K., Department of Chemistry, The University of Toledo (Ohio), 2010.11.15 (招待講演)
- (111) A New Strategy in Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6r-Azaelectrocyclizations Tanaka, K., Department of Chemistry, Wayne State university, (Detroit), 2010.11.12 (招待講演)
- (112) A New Strategy in Synthetic Biology: From Enzyme Inhibition, Natural Products Synthesis to PET Imaging by 6r-Azaelectrocyclizations, Department of Chemistry Tanaka, K., North Carolina State university, (Raleigh), 2010.11.10 (招待講演)
- (113) Synthetic Approach for Elucidating Glycan Codes, Fukase, K., Fujimoto, Y.; Tanaka, K., The 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-5), Hsinchu, Taiwan, 2010.11.7-11 (招待講演)
- (114) Visualization of N-Glycan dynamics in living animals: A new strategy from synthetic chemistry & molecular imaging Tanaka, K., Asian Communications of Glycobiology and Glycotechnology (ACGG), Taipei, 2010.10.29 (招待講演)
- (115) Synthetic Approach for Elucidation of Biological Relevance of Glycans, Fukase, K. The Sixth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-6) Seaside Hotel Maiko Villa Kobe, 2010.10.23-24 (招待講演)
- (116) Synthetic Approach toward Understanding In Vivo Functions of Glycans, Fukase, K. The 25th International Carbohydrate Symposium (ICS 2010), Chiba, 2010.8.1-6 (招待講演)
- (117) Syntheses and biological activities of lipid A and Kdo-lipid A from parasitic bacteria, Fukase, K. Deciphering links between pathogen sensors and inflammatory diseases, Institute of Medical Science, the University of Tokyo, 2010.7.28 (招待講演)
- (118) Azaelectrocyclization-Based Labeling and Bioconjugation of Proteins and Living Cells: Application to Imaging of N-Glycans and Lymphocytes Fukase, K., The 4th HiPEP-Okinawa International Workshop, Okinawa Industry Support Center, 2010.7.9 (招待講演)
- (119) 革新的結合形成反応の糖鎖科学への応用：マイクロフロー/固相合成システムによる N-結合型糖鎖の合成と非侵襲的イメージング、田中克典、財団法人野口研究所、東京、2010.5.28 (招待講演)
- (120) Synthetic Approach for In Vivo Functional Studies of Glycans, Fukase, K. The 21st French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry (FIS2010) Kyoto Garden Palace, 2010.5.9-12 (招待講演)
- (121) Non-Invasive In Vivo Imaging of N-Glycans, Tanaka, K.; Fukase, K. International Symposium on Organellar Networks: Interface among Infection-Immunity, Cell Biology and Glycobiology, Osaka, 2010.4.12-13(招待講演)
- (122) タキソールの取組的不斉全合成への挑戦、中田雅久、第45回天然物総話会、愛知県蒲郡市、2010年7月 (招待講演)
- (123) 新合成ルートによるタキソールの取組的不斉全合成への挑戦、中田雅久、理研シンポジウム第5回「有機合成化学のフロンティア」、埼玉県和光市、2010年7月 (招待講演)
- (124) ニスト線虫神経伝達物質ソラノエクレピンAおよびグリノエクレピンAの不斉全合成、谷野圭持、第22回名古屋コンファレンス「グリーン&ライフ分子創薬化学の最先端」、名古屋、2010.11.26 (招待講演)
- (125) Asymmetric Total Synthesis of Glycinocephalin A, Tanino, K. The Pre-Symposium of 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Kaohsiung, Taiwan, 2010.11.5-7 (招待講演)。
- (126) Asymmetric Total Synthesis of Glycinocephalins, Tanino, K. Peking University & Hokkaido University Joint Seminar on Organometallic Chemistry and Organic Syntheses, Beijing, China, 2010.5.29 (招待講演)。
- (127) 特異な [6+4] 型付加環化反応を鍵とする海産アルペノイドの全合成、谷野圭持、日本化学会第90回春季年会「天然有機化合物の全合成：効率的分子構築のための新しい反応と戦略」、大阪、2010.3.27 (招待講演)。
- (128) 触媒的連鎖結合形成反応による縮環型複素環骨格の単一構築と天然物合成への応用、大野浩章、6th Organic Syntheses Lectureship, 東京大学大学院薬学研究所、東京、2011.2.22 (招待講演)。
- (129) 触媒的連鎖結合形成反応による複素環骨格構築法の開発研究  
大野浩章、京都大学グローバルCOE有機若手ワークショップ、京都大学理学系研究科セミナーハウス、京都、2010.9.13-14 (招待講演)。
- (130) 複雑な海洋天然物の全合成、佐々木 誠、第13回生命科学研究会「分子で拓く生命科学」、秋保、2011.1.8 (招待講演)。
- (131) 環状エーテル構造を含む海洋天然物の全合成、佐々木 誠、第27回有機合成化学セミナー、神戸、2010.9.24 (招待講演)。
- (132) Environmentally benign organic synthesis based on fluorine chemistry Shibata, N. 23rd International Conference on ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT, Florida, USA, 2010.2.28-3.2 (招待講演)。
- (133) Recent progress of monofluoromethylation reactions using FBSM and FBDT as synthetic equivalents for monofluoromethide species Shibata, N. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)。
- (134) Shelf-Stable Electrophilic Trifluoromethylating Reagents, Shibata, N. 11th National Meeting on Fluorine Chemistry, China, 2010.10.13-16. (招待講演)。
- (135) Synthesis and Properties of Trifluoroethoxy-Coated Sulphthalocyanines Shibata, N. 3rd Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Daejeon, Korea, 2010.9.9-10 (招待講演)。
- (136) Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-organic Compounds: Building Block Approach Shibata, N. 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana, Slovenia, 2010.7.18-23 (招待講演)。
- (137) Asymmetric Trifluoromethylation Reaction, Shibata, N. The Perugia Fluorine Days Symposium, Perugia, Italy, 2010.7.11-15 (招待講演)。
- (138) Trifluoroethoxy-Coated Sulphthalocyanines: Synthesis, Characterization, Reactivity and Solubility, Shibata, N. Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico USA, 2010.7.4-9 (招待講演)。
- (139) Enantiocontrolled Synthesis of Fluoro-organic Compounds, Shibata, N. Catalytic Asymmetric Synthesis-2010, Beijing, China, 2010.5.19-21 (招待講演)。
- (140) 生物活性天然物の全合成と機能解明に向けた研究、土井隆行、第32回東北薬学セミナー、仙台、平成22年12月3日 (招待講演)
- (141) 環状ペプチド様生理活性天然物の全合成から機能解明へのアプローチ、土井隆行、創薬懇話会 in 蔵王、富城、平成22年11月12-13日 (招待講演)
- (142) 生物活性環状ペプチドの全合成と機能解明を目指して、土井隆行、第45回天然物総話会、愛知、平成22年7月6-8日 (招待講演)
- (143) Total Synthesis of Apratoxin A and Its Analogs and Their Biological Evaluation, Doi, T.; Numajiri, Y.; Takahashi, T.; Takagi, M.; Shin-ya, K. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (144) ニッケル触媒を用いる含窒素ヘテロ環化合物の新しい合成法、Miura, T. 第17回有機元素化学セミナー、京都大学宇治キャンパス、日本、2010.11.1-2 (招待講演)。

#### A03班

- (145) Transannular Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Dehydrobenzoannulenes Tobe, Y. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)。
- (146) 2D Self-Assembly of Triangular Molecules on Surfaces via Alkyl Group Interdigitation: Dynamics and Control Tobe, Y. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii,

- USA, 2010.12.15-20 (招待講演) .
- (147) Two-Dimensional Self-Assembly of Triangular Molecules on Surfaces via Alkyl Group Interdigitation: Control and Dynamics Tobe, Y. The 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences, King Hussein bin Talal Convention Center at the Dead Sea, Jordan, Jordan, 2010.10.6-10 (招待講演)
- (148) 固液界面において形成される2次元分子ネットワークのダイナミクスと制御 戸部義人, 第22回万有札幌シンポジウム, 札幌芸術文化の館, 札幌, 北海道, 2010.7.3 (招待講演)
- (149) 自己組織化分子膜の化学変換と機能化, 北川敏一, 東海コンファレンス 2010, 三重大学, 2010年12月10日 (招待講演) .
- (150) Persistent Triplet Diphenylcarbenes: Steric Protection by Ortho or Para-substituents Hirai, K.; Kitagawa, T.; Tomioka, H. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演) .
- (151) Synthesis and Investigation of Anti-Ferromagnetic State of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Kubo, T.\* Graphene Workshop in Tsukuba, Tsukuba, Japan, 2011.1.17-18 (招待講演)
- (152) Experimental consideration on intermolecular spin-spin interaction of delocalized singlet biradicals, Kubo, T.\* The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (153) Coupling nature of two electrons in bisanthroxylyls, Kubo, T.\* The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演)
- (154) 開環電子構造を有する縮合多環芳香族化合物の合成と性質, 久保孝史\*, 第4回有機 $\pi$ 電子系シンポジウム (招待講演), シーノバル須磨, 兵庫, 2010.11.9-10.
- (155) Anti-ferromagnetic State of Conjugated Kekulé Molecules, Kubo, T.\*; Shimizu, A.; Hirao, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Nakano, M. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, Japan, 2010.7.4-9.
- (156) Electronic Structures and Solid State Properties of Oligoene-Bridged Bisphenalenyl, Hirao, Y.\*; Ishida, M.; Daifuku, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, Japan, 2010.7.4-9.
- (157) Crystal Structure and Properties of the Salts of Diprotated Tetrakis(4-pyridyl)methane, Inokuchi, D.; Matsumoto, K.; Hirao, Y.; Kurata, H.; Kubo, T. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, Japan, 2010.7.4-9.
- (158) Friedel-Crafts Cyclizations of Fluoro Alkenes Directed toward Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Synthesis Ichikawa, J., 3rd Korea-Japan-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Daejeon, Korea, Sept. 9, 2010 (招待講演) .
- (159) Transformation of C-F Bonds via Electrophilic Activation of Fluoro Alkenes and its Application to PAH Synthesis, Ichikawa, J. Yonsei University, Wonju, Korea, Nov. 11, 2010 (招待講演) .
- (160) 5-endo Cyclizations Promoted by Fluorine Substituent and their Application to Fluoroheterocycle Synthesis, Ichikawa, J. Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea, Nov. 12, 2010 (招待講演) .
- (161) Transformation of C-F bonds via electrophilic activation of fluoro alkenes, Ichikawa, J. Pacifichem 2010, Honolulu, Hawaii, Dec. 15, 2010 (招待講演) .
- (162) Takayu Arai and Toshikazu Takata, Cyclodextrin Oligomer for Supramolecular Cross-Linker Producing Quickly Thermo-Responsive Hydrogel, 15th International Cyclodextrin Symposium, Vienna, Austria, May 9-12th, 2010
- (163) Toshikazu Takata, Recyclable and Thermo-responsive Polymers Possessing Mechanical Crosslinks, 2nd International Symposium on Polymer Materials Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin, China, May 31st - June 04 (Invited Lecture)
- (164) Toshikazu Takata, Recyclable Polymers and Thermo-Responsive Polymers Derived from Topological Cross-Links, Hokkaido University Graduate School of Science Seminar, Sapporo, June 30th - July 4th, 2010 (Invited Lecture)
- (165) Toshikazu Takata, New "Click Chemistry" Using Nitrile *N*-Oxide, Japan-Taiwan Bilateral Meeting, Hokkaido University, Sapporo, June 30th - July 4th, 2010 (Invited Lecture)
- (166) Toshikazu Takata and Fumitaka Ishiwari, One-Handed Helices Controlled by Rotaxane Chirality, Chirality 2010 (ISCD-22), Sapporo, July 12th - 15th, 2010 (Invited Lecture)
- (167) 高田十志和, 空間連結を基盤とする触媒系の設計と分子モーター, 高分子合成への応用, 新学術領域「集積応用化学」第1回成果報告会, 京都大学, 京都, 2010年7月18日-19日 (依頼講演)
- (168) Fumitaka Ishiwari and Toshikazu Takata, ロタキサンスイッチで制御するヘリックス誘起, 日本化学会関東支部会, 筑波大学, つくば, 2010年8月30日-31日 (招待講演)
- (169) 高田十志和, 分子不斉とその動的特徴に基づくらせん性制御, 高分子討論会, 北海道大学, 札幌, 2010年9月15日-17日 (依頼講演)
- (170) Toshikazu Takata, Synthesis, Structure Control, and Application of Stable and Dynamic Helical Polymers, Materials Department Seminar, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, Korea, Oct. 6th, 2010 (Invited Lecture)
- (171) Toshikazu Takata, Thermo-responsive Hydro Gels Possessing Mechanical Crosslinks, The Polymer Society of Korea, Daegu, Korea, Oct. 7th-8th, 2010 (Invited Lecture)
- (172) Toshikazu Takata, Synthesis and Application of Interlocked Molecules and Their Polymers Open Seminar of TIT and Tsinghua University Program, Tsinghua University, Beijing, China, Nov. 2nd, 2010 (Invited Lecture)
- (173) Toshikazu Takata, Chemistry of Macromolecular Self-Assembly: Synthesis and Application of Cyclodextrin-based Polyrotaxanes, Chemistry Department Seminar, Tsinghua University, Beijing, China, Nov. 3rd, 2010 (Invited Lecture)
- (174) 高田十志和, 超分子ゲル, 化学ゲルの合成, 機能, 物性, 東京理科大学特別講義, 東京, 2010年11月10日 (招待講演)
- (175) 高田十志和, 架橋点可動型ポリマーネットワーク, エボキシ樹脂技術協会講演会, 工学院大学, 東京, 2009年11月16日 (招待講演)
- (176) 高田十志和, 高速移動・高速応答ヒドロゲル-ロタキサン架橋の効果-, 第17回ゲム技術シンポジウム, 東京電業会館, 東京, 2010年3月8日 (招待講演)
- (177) 高田十志和, トポロジカル結合が作り出す空間の機能とその制御 - 緩やかな束縛系の役割 -, 日本化学会春季年会, 神奈川大学, 横浜, 2010年3月26日-29日 (ATP 招待講演)
- (178) 有機デバイス材料を指向した新規 $\pi$ 共役化合物の合成と結晶構造解析 山崎琢次, 第1回Spring-8 粉末材料構造解析研究会, 東京, 2010.9.28. (依頼講演)
- (179) 鉄触媒クロスカップリング反応の開発と展望 山崎琢次, 関西 TLO 技術情報クラブ, 京都, 2010.12.1. (招待講演) .
- (180) 反応機構解析に立脚した鉄触媒クロスカップリング反応の精密制御 山崎琢次, 第1回熊本有機合成化学セミナー, 熊本, 2011.3.5. (招待講演) .
- (181) 鉄触媒クロスカップリング反応の開発と工業利用 山崎琢次, Spring-8 重点産業利用課題成果報告会, 東京, 2011.3.2. (依頼講演) .
- (182) 遷移金属触媒を用いる直接的芳香族カップリング 三浦雅博, 第72回ファインケミカルズ研究会例会, 大阪国際交流センター (大阪市) , 2011.3.3 (招待講演)
- (183) 遷移金属触媒を用いる直接的芳香族カップリングの新展開, 三浦雅博, 第38回オルガノメタリックセミナー (触媒学会) , 大阪大学 (吹田キャンパス) , 2010.11.22 (招待講演) .
- (184) 炭素-水素結合切断を経る触媒的芳香族カップリング, 三浦雅博, 平成22年度後期有機合成化学講習会 (有機合成化学協会) , 東京 (日本薬学会会長井記念館) , 2010.11.17 (招待講演) .
- (185) Copper- or Nickel-Catalyzed Direct Functionalization of Azole Compounds Miura, M. China-Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, Nankai University, Tianjin, China, 2010.9.24-26 (招待講演) .
- (186) New Development of Aromatic Coupling by Transition Metal Catalysis Miura, M. Japan-Turkey Organometallic Catalysis Mini-Symposium, Izmir Institute of Technology, Turkey, 2010.9.13 (招待講演) .
- (187) Unsaturated Alcohols as Surrogates of Organometallic Reagents in Palladium-Catalyzed C-C Bond Formation, Yorimitsu, H. The Fifth Mitsui Chemicals International Symposium on Catalysis Science (MICS 2011), Kisarazu, Japan, 2011.3.9-10 (三井化学触媒科学奨励賞受賞講演) .
- (188) Unsaturated Alcohols as Surrogates of Organometallic Reagents in Palladium-Catalyzed C-C Bond Formation, Yorimitsu, H. 2011 KAIST-Kyoto University Chemistry Symposium, Kyoto, Japan, 2011.2.17-18 (招待講演) .
- (189) Catalytic Allylation of Alkyl Halides with Allylic Metals Creating Quaternary Carbons, Yorimitsu, H.; Oshima, K. The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii, USA, 2010.12.15-20 (招待講演) .
- (190) Pd-Catalyzed Selective Reactions Utilizing Tertiary Unsaturated Alcohols, Yorimitsu, H. 1st International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium, Singapore, 2010.11.15-16 (招待講演) .
- (191) Carbonmetalation of C-C Multiple Bonds under Cobalt, Chromium, or Rhodium Catalysis, Yorimitsu, H. 9th International Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-9), Florence, Italy, 2010.7.20-24 (基調講演) .
- (192) Synthesis of Organophosphorus and Organosulfur Compounds via Radical Processes, Yorimitsu, H. EUCEM Conference on Organic Free Radicals, Bologna, Italy, 2010.6.28-7.2 (招待講演) .

#### (4) 「国民との科学・技術対話」について

本領域研究の班員及び研究協力者は、所属研究機関の公開などに合わせ、「国民との科学・技術対話」に対して積極的な取り組みを行っている。研究期間の後半では学会などの開催に合わせて、総括班が主宰の一般市民向けの公開講演会などを開催し、研究領域の成果を広く公開する計画である。

実施者	実施時期	実施内容	参加者
A01班 魚住	2010年6月5日	分子科学研究所オープンキャンパス、ポスターによる研究成果発表	約50名
A01班 笹井	2010年5月3日	産業科学研究所一般公開 タイトル:「右手型化合物と左手型化合物を効率的に作り分ける」	61名(高校生2名、小学生7名を含む)
A01班 三木	2010年12月08日	公開講座「知の市場」知の市場事務局 お茶の水女子大学、 タイトル:「有機材料のデバイス化」	一般市民・学生
A01班 三木	2011年2月16日-18日	nano tech 2011、ナノスケール光源を並べて大面積化 - 高効率光センサーなどに応用へ -、ポスターと展示	一般市民
A02班 深瀬	2009年10月31日、11月7日、2010年10月23日、10月30日	公財)ひょうご震災記念21世紀研究機構主催のひょうご講座 (兵庫県民対象の生涯学習のための市民講座)にて講義 タイトル:「糖の世界」、「免疫の仕組み」、他	約40名、年齢:30代~80代、性別:男女半数
A02班 深瀬	2010年8月11日、8月18日	雲雀丘学園中学校、職業人インタビュー	年齢:14-15歳

## 6. 研究組織と各研究項目の連携状況

### 研究組織

**<総括班>**

領域代表	吉田 潤一	(京都大学大学院工学研究科・教授)
評価委員	大寺 純蔵	(岡山理科大学工学部・教授)
	柴崎 正勝	(微生物化学研究会微生物化学研究所・化学系所長)
	玉尾 皓平	(理化学研究所基幹研究所・所長)
	富岡 清	(同志社女子大学薬学部医療薬学科・教授)
	檜山 爲次郎	(中央大学研究開発機構・教授)
	丸岡 啓二	(京都大学大学院理学研究科・教授)
	山本 嘉則	(東北大学原子分子材料科学高等研究機構・機構長)

班長 A01「反応集積化法の構築」 吉田 潤一 (京都大学大学院工学研究科・教授)  
 A02「生物活性物質の集積合成」 橋本 俊一 (北海道大学大学院薬学研究院・教授)  
 A03「機能性物質の集積合成」 戸部 義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科・教授)

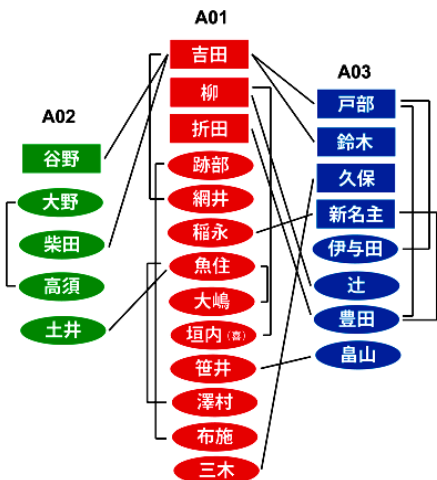
事務局 松原 誠二郎 (京都大学大学院工学研究科・教授)

	研究課題名	研究者	
<b>&lt;研究項目A01「反応集積化法の構築」&gt;</b>			
計画	イオン反応の集積化	代表 吉田潤一 (京都大学大学院工学研究科・教授) 分担 野上敏材 (京都大学大学院工学研究科・講師)	
	ラジカル反応の集積化	代表 柳 日馨 (大阪府立大学大学院理学系研究科・教授) 分担 小林正治 (大阪府立大学・助教)	
	有機金属反応の集積化 特殊反応場の集積化	代表 折田明浩 (岡山理科大学工学部・教授) 代表 松原誠二郎 (京都大学大学院工学研究科・教授)	
公募	ナノポーラス金属触媒を用いた反応集積化法の開発	代表 浅尾直樹 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授)	
	マイクロリアクター内の液-液平行流を活用する電解発生活性種の時間的・空間的制御	代表 跡部真人 (横浜国立大学大学院環境情報研究院・教授)	
	集積型精密制御法による含フッ素活性種の創製とその高次応用	代表 網井秀樹 (群馬大学大学院工学研究科・教授)	
	タンデム触媒反応系の開発とフロー型連続触媒反応システムの構築	代表 稲永純二 (九州大学先端物質化学研究所・教授)	
	触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製	代表 魚住泰広 (分子科学研究所・教授)	
	縮合・環化異性化タンデム型反応を利用した複素環の集積化	代表 大江浩一 (京都大学大学院工学研究科・教授)	
	環境調和型直接変換反応の集積化を基軸とした含窒素化合物の新規不斉合成法の開発	代表 大嶋孝志 (九州大学大学院薬学研究院・教授)	
	集積化チップを用いた有機光反応の革新的手法の開拓	代表 垣内喜代三 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科・教授)	
	電解反応と遷移金属触媒反応の組合せを駆使した反応集積化	代表 垣内 史敏 (慶應義塾大学理工学部・教授)	
	不斉触媒反応集積化による医薬分子合成の革新	金井 求 (東京大学大学院薬学系研究科・教授) 平成23年4月 辞退	
	アニオン性不安定活性種の創成と制御並びに合成化学的活用法の開発	代表 神戸宣明 (大阪大学大学院工学研究科・教授)	
	新規多点制御型有機分子触媒の創製を基盤とするドミノ型反応の開発	代表 笹井宏明 (大阪大学産業科学研究所・教授)	
	シリカ担持配位子をプラットフォームとする遷移金属触媒の集積化	代表 澤村正也 (北海道大学大学院理学研究院・教授)	
	共役イミンへの付加反応を基盤とする反応の集積化と応用	代表 清水 真 (三重大学大学院工学研究科・教授)	
	キラル相間移動触媒反応を基軸とした効率的有用化合物合成法の開発	代表 白川誠司 (京都大学大学院理学研究科・准教授)	
	機能性炭素反応剤を用いた集積化反応の高度複合化研究	代表 新藤 充 (九州大学先端物質化学研究所・教授)	
	固体触媒の担体と金属両方を活性種として用いる反応集積化	代表 徳永 信 (九州大学大学院理学研究院・教授)	
	アルケンの集積型官能基化法	代表 友岡克彦 (九州大学先端物質化学研究所・教授)	
	マルチ機能ルイス酸触媒による同一時空間反応の開発	代表 馬場 章夫 (大阪大学大学院工学研究科・教授)	
	一酸化炭素ナノパブルを活用するフロー系超高効率連続カルボニル化反応の開発	代表 布施新一郎 (東京工業大学大学院理工学研究科・助教)	
	近接場増強型光化学反応の空間・時間集積化	代表 三木一司 (物質・材料研究機構ナノ有機センター・グループリーダー)	
	電気的スイッチにより制御された共役系分子の集積的構築法の開発	代表 光藤耕一 (岡山大学大学院自然科学研究科・助教)	
	分子状酸素を用いる酸化反応を基盤とする超効率的フローシステムの開発	代表 宮村浩之 (東京大学大学院理学系研究科・特任助教)	
	チオカルボニル基を基軸とする多成分連結反応による反応集積化法の開発	代表 村井利昭 (岐阜大学工学部・教授)	
	<b>&lt;研究項目A02「生物活性物質の集積合成」&gt;</b>		
	計画	ワンポット集積化を基盤とする生物活性含窒素多環式天然物の合成	代表 橋本俊一 (北海道大学大学院薬学研究院・教授) 分担 中村精一 (北海道大学大学院薬学研究院・准教授) 分担 南部寿則 (北海道大学大学院薬学研究院・助教)
		機能性人工核酸の集積合成	代表 関根光雄 (東京工業大学大学院生命理工学研究科・教授)
マイクロフロー合成と固相合成を基盤にした糖鎖ならびに関連化合物の高度集積合成		代表 深瀬浩一 (大阪大学大学院理学研究科・教授) 連携 田中克典 (大阪大学大学院理学研究科・助教)	
立体選択的タンデム反応の開発と生物活性物質の集積合成への活用		代表 中田雅久 (早稲田大学大学院理工学術院・教授) 分担 林 伸行 (早稲田大学大学院理工学術院・助手)	
新たな集積合成手法に基づく多環性生物活性天然物の短段階全合成		代表 谷野圭持 (北海道大学大学院理学研究院・教授)	
公募	タンデムラジカル環化反応を用いるアルカロイド合成	代表 石橋弘行 (金沢大学医薬保健研究域薬学系・教授)	
	梯子状ポリエーテル天然物のマイクロフロー合成	代表 大石 徹 (九州大学大学院理学研究院・教授)	
	触媒的多成分反応・高原子効率反応の高度集積化と創薬展開	代表 大野浩章 (京都大学大学院薬学研究院・准教授)	
	実践的アルカロイド合成法としての新規ワンポット不斉アザ環化反応の開発と展開	代表 勝村成雄 (関西学院大学理工学部化学科・教授)	
	アルケンの求電子的活性化に基づく連続環化反応の開発と生物活性物質の高効率合成	代表 草間博之 (東京工業大学大学院理工学研究科・准教授)	
	反応集積化に基づく海産マクロリド天然物の実践的全合成	代表 佐々木 誠 (東北大学大学院生命科学研究所・教授)	
	含フッ素生体活性物質の集積合成	代表 柴田哲男 (名古屋工業大学大学院工学研究科・教授)	
	タンデム触媒系を用いた単行程高度分子変換法の開発と生体活性物質合成への応用	代表 高須清誠 (京都大学大学院薬学研究院・教授)	
	フロー系を用いる骨格形成反応の開発研究	代表 土井隆行 (東北大学大学院薬学研究院・教授)	
	ワンポット連続反応を基盤とするグルタミン酸受容体作用天然物の高効率合成	代表 畑山 範 (長崎大学大学院歯薬学総合研究科・教授)	

	反応集積化を活用した含窒素ヘテロ環構築反応の開発	代表 三浦智也 (京都大学大学院工学研究科・講師)
<b>&lt;研究項目A03「機能性物質の集積合成」&gt;</b>		
計画	集積化アルキンの反応制御による新奇芳香族化合物の創出	代表 戸部義人 (大阪大学大学院基礎工学研究科・教授) 分担 田原一邦 (大阪大学大学院基礎工学研究科・助教) 分担 梅田 豊 (関西大学化学生命工学部・助教)
	集合化を特徴とする動的酸化還元系分子の集積合成：二次的秩序性の外部刺激制御	代表 鈴木孝紀 (北海道大学大学院理学研究院・教授)
	有機磁性材料の構築を目指したポリジアゾ化合物の集積合成	代表 北川敏一 (三重大学大学院工学研究科・教授) 分担 平井克幸 (三重大学生命科学研究支援センター・准教授) 分担 岡崎隆男 (三重大学大学院工学研究科・准教授)
	新機能発見場としての巨大な二次元および三次元パイ共役系分子の創造と合成法の開拓	代表 久保孝史 (大阪大学大学院理学研究科・教授) 分担 蔵田浩之 (大阪大学大学院理学研究科・講師) 分担 松本幸三 (大阪大学大学院理学研究科・助教) 分担 平尾泰一 (大阪大学大学院理学研究科・助教)
	新奇π電子系オリゴマー類の合成法の開発とそれらの機能に関する研究	代表 新名主輝男 (九州大学先端物質化学研究所・教授) 分担 武村裕之 (日本女子大学理学部・教授) 分担 五島健太 (九州大学先端物質化学研究所・助教) 分担 芝原雅彦 (大分大学教育福祉科学部・准教授) 分担 出田圭子 (九州大学先端物質化学研究所・技術職員)
公募	ドミノカチオン環化を基軸とするヘリセン・アセン類の自在合成	代表 市川淳士 (筑波大学大学院数理工学系研究科・教授)
	巨大環状ポリアレンおよび巨大環状ヘテロポリアレンの反応集積化による合成	代表 伊與田正彦 (首都大学東京大学院理工学研究科・特任教授)
	空間連結を基盤とする触媒系の設計と分子モーター、高分子合成への応用	代表 高田十志和 (東京工業大学大学院理工学研究科・教授)
	長鎖ポリエーテル基により包み囲まれた遷移金属触媒中心による反応集積化	代表 辻 康之 (京都大学大学院工学研究科・教授)
	集積アルキニル化による機能性芳香族アセチレンの高効率合成	代表 豊田真司 (岡山理科大学理学部化学科・教授)
	多重ビアリールカップリングを鍵としたヘテログラフェン類縁体の集積合成	代表 畠山琢次 (京都大学化学研究所・助教)
	高反応性分子の自発的反応集積化法の開発と新規機能性分子の創製	代表 羽村季之 (関西学院大学理工学部・准教授)
	新規なボルフィリンフェロセン誘導体の合成及び機能性制御のための集積化研究	代表 樋口弘行 (富山大学大学院理工学研究部・教授)
	触媒的連続置換反応による多置換縮合芳香族化合物の集積合成	代表 三浦雅博 (大阪大学大学院工学研究科・教授)
	ボルフィリン類の集積型自在合成	代表 依光英樹 (京都大学大学院理学研究科・准教授)

## 各研究項目の連携状況

班員相互の連携は有機的に行われており、申請時にイメージしたA01班を中心とする共同研究が進捗し、論文や学会発表などの具体的成果に結実しつつある。A01班の計画研究班員はフロー合成において指導的立場にあり、公募班員と協力してA02班、A03班との連携を強化している。実施状況から分かるように、人的交流が活発化しており、若手研究者の育成にも寄与している。研究実施期間の後半ではさらに同一班内の共同研究を推進すると同時に、異なる班の研究メンバー間の分野を横断した連携をさらに強化する。



\*矢印は人員またはサンプルの移動を表す。

## 共同研究の実施状況

研究代表者	研究内容と連携形態	状況
吉田(A01)←柴田(A02)	フローマイクロリアクターシステムを用いるDiphenylthioacetalの脱プロトン化 (学生派遣)	実施
吉田(A01)←谷野(A02)	デオキシシムギネ酸のマイクロリアクター合成 (学生派遣)	学会発表
吉田(A01)←網井(A01)	フローマイクロリアクターシステムを用いたペルフルオロアルキルリチウム種の発生と反応 (学生派遣)	学会発表
吉田(A01)→戸部(A03)	原子間力顕微鏡(AFM)を用いたデンドロナイズドポリマーの観察 (教員・学生派遣)	論文発表
吉田(A01)←鈴木(A03)	非対称ヘキサフェニルエタン誘導体のフローマイクロリアクター合成 (学生派遣)	学会発表
柳(A01)→辻(A03)	フルオラスポリエーテルを有するフルオラス配位子の合成と触媒反応への利用 (学生派遣)	実施中
折田(A01)→豊田(A03)	アリーレンエチニレンオリゴマーの蛍光スペクトル測定 (学生派遣)	論文発表
折田(A01)→豊田(A03)	アレン誘導体の絶対量子収率の測定 (学生派遣)	学会発表
跡部(A01)→布施(A01)	キャピテーションメーターによるマイクロバブルの確認 (装置貸出)	実施
稲永(A01)→新名主(A03)	フローマイクロリアクターシステムを用いたSmI <sub>2</sub> の反応 (学生派遣)	実施中
魚住(A01)←澤村(A01)	固相担持触媒のSR-MAS-NMR測定 (教員派遣)	実施
魚住(A01)←土井(A02)	遷移金属触媒を添加しない Suzuki-Miyaura カップリングプロセスの機構解明 (教員派遣)	実施
大嶋(A01)⇔魚住(A01)	高分子白金触媒膜導入型マイクロデバイスを用いたアルルアルコールの直接アミノ化反応 (相互教員派遣)	実施
垣内(A01)→柳(A01)	フローマイクロリアクターシステムを用いた光反応 (学生派遣) (学生派遣)	論文発表
笹井(A01)→畠山(A01)	密度汎関数計算による反応機構解析 (学生派遣)	学会発表
三木(A01)←久保(A03)	近接場光反応リアクターを用いたオリゴアントラセン誘導体の2光子環化反応 (測定評価)	実施中
大野(A02)→高須(A02)	高度縮環型カルバゾールの結晶構造解析 (学生派遣)	実施
大野(A02)→高須(A02)	動的不斉をもつ不飽和カルボニル型化合物の円二色性スペクトル (学生派遣)	実施
戸部(A03)←豊田(A03)	新規パイ共役化合物が固液界面において形成する二次元分子配列の走査型トンネル(STM)顕微鏡観察 (学生派遣)	学会発表
戸部(A03)←伊与田(A03)	新規パイ共役化合物が固液界面において形成する二次元分子配列の走査型トンネル(STM)顕微鏡観察 (測定評価)	実施
豊田(A03)→新名主(A03)	高輝度X線装置を用いたアントラセンオリゴマーの結晶およびピアントリル包接結晶の構造解析 (教員派遣)	学会発表

## 7. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）

新領域発足初年度である平成21年度内に高額分析装置を導入し、北大、京大、阪大に設置した。各大学には班員が多数所属しており、他大学からもサンプルの持ち込みによる利用や郵送による依頼測定が実施されているため、導入装置や設置場所は適切であった。総括班はホームページをフリーソフトで自作し、成果報告会は計画班員が所属している大学の無料施設で開催するなど、経費の節減と有効利用に努めている。班員全員が効率的かつ適正に研究費を使用しており、東北大をはじめ被災した班員も多いことから、引き続き新学術領域研究による支援が必要である。

高額装置の一覧

装置名	導入場所	導入年月	金額 (千円)
JNM-ECS400FT NMR装置	北海道大学	平成22年 3月	36,288
ultraflex III KE TOF/TOFシステム	京都大学	平成21年10月	39,879
STM/AFMシステム	大阪大学	平成22年 1月	24,262

平成21年度および22年度の研究費

単位 (千円)

		H21 年度		H22 年度		H21-22年度通算	
		交付申請	使用実績	交付申請	使用実績	交付申請	使用実績
計画研究	物品費	78,555	77,549	67,605	63,303	146,160	140,852
	旅費	7,520	7,428	9,220	10,289	16,740	17,717
	その他	9,025	10,123	10,375	13,608	19,400	23,731
公募研究	物品費	0	0	98,055	92,101	98,055	92,101
	旅費	0	0	13,405	13,771	13,405	13,771
	その他	0	0	8,540	14,128	8,540	14,128
総括班	物品費	103,700	102,421	4,300	3,238	108,000	105,659
	旅費	2,700	747	2,500	1,152	5,200	1,899
	その他	2,000	4,732	6,100	9,010	8,100	13,742
総計		203,000	203,000	220,600	220,600	423,600	423,600

## 8. 今後の研究領域の推進方策

同一時空間反応集積、時間的反応集積、空間的反応集積の各集積化法の開発とそれを用いた生物活性物質や機能性物質の合成の基本的な部分については、一定の成果をあげたので、さらに次のステージをめざす。そのために次の3つの項目に重点をおいて研究を推進する。

### (1) 集積化する反応数を増す

複雑な生物活性物質や機能性物質の合成には多段階を要することが多い。しかし、今までの研究では、多段階反応集積化の例もいくつかあるが、2つの反応の集積化に関する研究が中心であった。そこで、これまでの成果をもとに、多数の反応の集積化をめざす。

### (2) 異なるタイプの反応を集積化する

今までは、同じタイプの反応の集積化に関する研究が中心であったが、全く異なるタイプの反応の集積化を試みる。すでに先駆的な例として、電極反応と触媒反応の集積化などを行っているが、これらに限らず、化学量論量の反応、触媒反応、特殊反応場の反応を自由自在に組み合わせられる集積化法を開拓する。そして、それらを利用した生物活性物質や機能性物質の合成へと発展させる。

### (3) 異なる集積化法を組み合わせる

今までの研究では、同一時空間反応集積、時間的反応集積、空間的反応集積をそれぞれ別々に行ってきたが、これらを組み合わせる方法を開拓する。先駆的な例として同一時空間反応集積化と時間的反応集積化を組み合わせるメチレンビステトラヒドロピラン合成をすでに実施しているが、3つの集積化法を自由自在に組み合わせられる方法を開拓する。

以上の3つの項目を行うためには、研究者間のさらなる連携が必要不可欠であり、領域全体として基礎概念と実験手法の共有を強固なものにし、国内外の情報収集にも力を入れ、研究者間の情報交換を密にし、共同研究を強力に推進する。このような施策により、従来不可能とされていた分子変換を実現するとともに生物活性物質や機能性物質合成の新しい展開を行い、反応集積化の合成化学という領域のさらなる拡充と深化をめざす。



## 9. 総括班評価者による評価の状況

### 岡山理科大学 大寺 純蔵

領域代表の吉田潤一教授はこの分野で先駆的な業績を挙げており、さらに班員にもエキスパートが網羅されている。過去2年間に報告された業績からは本研究チームのレベルの高さが窺える。しかし、これらの多くは本研究領域の立ち上げ以前の成果に基づくものと推測され、本領域研究の真価は今後3年間の研究成果によって判断すべきであろう。

新学術領域研究の重要な意義の一つは班員間の協力によるシナジー効果の発現にあるが、これまでのところ班員間の連携が必ずしも十分でないように思われる。報告書によれば共同研究を行っている班員は全体の半数以下であり、その内容も単なる技術的な支援に終わっているものが多いように見受けられる。異なる専門分野の研究者の交流により新規な研究概念の創出に至るようなレベルの共同研究が生まれるように領域が運営されることが望まれる。その意味でも、報告書に述べられているように、総括班に共同研究の費用を付与することは極めて有効であると考えられる。

### (財)微生物化学研究会 柴崎 正勝

目的とした研究課題に向けた着実な成果が得られていると考える。但し、報告書の中にも記載されているようにマイクロリアクターの更なる普及、コンセプトを変えるような画期的研究成果が待たれる。

### 理化学研究所 玉尾 皓平

時間的・空間的な反応集積化によって短寿命活性種制御を中心課題とし、従来達成困難であった分子変換法を開拓するとともに、生物活性物質や機能性物質の集積合成に展開し、革新的かつ実戦的手法として確立、普及を図ろうとする意欲的な取り組みである。3つの班で、計画班員14名、公募班員45名、とそれらの共同研究者を含めた70余名で2年間にわたって連携研究も積極的にすすめ、研究発表論文数560件余、招待講演約200件、新聞報道15件など、顕著な成果を上げているといえる。特許申請についてのデータがないのが残念であるが、知的財産権の確保も重要と考える。

フロー・マイクロリアクターの合成反応への活用、有用性の普及についての解説論文発表、経労利用機器購入、学生への講習指導などの取り組みは、領域代表者の並々ならぬリーダーシップが発揮されていて、これまであまり前例のない研究活動、取り組みであると高く評価したい。研究活動のための学生派遣費用が予算化できないとのことであるが、制度を変え、学生レベルでの交流も促進すべきであると考えられる。

領域代表者らによって最近得られた成果は特記に値する。すなわち、フロー・マイクロリアクターによるアニオン活性種の迅速発生と滞留時間制御に関する定量的解析で、この分野に定量性を導入して信頼性を確立したものであり、この手法の普及に大きな期待をもたらすものと言えよう。

### 同志社女子大学 富岡 清

観察できる個々の事象は、幾つかの素過程の同時或いは時系列の直列或いは並列配列で成り立つ。偶然と必然が併起する根本である。本研究は、個々の集積化を意図した革新的計画であり、想定外或いは超想定 of 化学革新に向けた歩みを始めたところである。不安定活性種概念の集積化法の核になる事は間違いないさそうである。反応集積化法の革新と生物活性化化合物並びに機能性化合物の集積合成を指標とした勇猛な歩みが楽しみである。

### 中央大学 檜山 爲次郎

『集積反応化学』と略称されている本研究領域では、いくつかの合成反応を、同一時空間反応、時間的反応、空間的反応ととらえて、それぞれを集積化することによって、多段階の反応工程を簡単かつ精緻に実施し、標的分子を入手する手法を主題として、3班(計画班員14名、公募班員45名)で精力的に展開されている。それぞれの実績は、実験室における従来の合成操作の簡略化につながるばかりか、近い将来、合成の自動化につながり、合成化学の概念そのものを変えることになる。班員間のフローシステムを利用することを積極的に奨励して、数多くの共同研究が実施されている今後3年間における発展が楽しみである。

### 京都大学 丸岡 啓二

本領域研究では、平成21年度より2年の間に数多くの優れた研究成果を得ており、領域全体の研究が順調に進んでいることが判る。研究者間の連携についても、反応集積化の概念の共有化とともに実際の実験的手法の共有化に関する実現化の努力がなされている。しかし、実際に実験的な手法を習得するための学生派遣に伴う旅費や消耗品費の負担も大きく、共同研究のための費用を総括班費で賄えるようにする等の措置が必要であろう。私も数年前に特定領域研究の領域代表をやった折、研究者間の連携を目指した共同研究のための費用捻出には頭を痛めた経緯があり、以前は認められていた総括班費から共同研究費用を負担させる制度を復活させるべきだと思われる。領域の運営については健全になされており、若手セミナー等を通して領域の次世代を育てる努力も盛込まれている。本領域としては、反応集積化の合成化学という点において、最初の2年間で基本的な部分での研究成果は十分達成できたため、今後はこの領域の更なる深化と力強い展開に向けて、計画班員・公募班員が丸一となり、新しい学術領域を打ち立ててもらいたい。

### 東北大学 山本 嘉則

反応集積化の合成化学、という新しい切り口を提案し、新進気鋭の若手から確立したシニアの研究リーダー達まで幅広い第一線級の人材を集めて、新しい学術領域を切り開こうとしている。すなわち、反応集積化の方法を、同一時空間反応集積、時間的反応集積、空間的反応集積、の3つに分類し系統的に合成化学における反応集積化を達成することにより、効率的分子変換法の開拓、および生物活性や新機能をもった新規有機分子の精密迅速合成を目指している。研究提案は斬新であり、研究成果は提案の線に従って、着実につつある。このことは、発表論文数とその論文の質、scientific media(学術誌等の表紙)での取り上げられ方、一般向けの新聞への掲載され方、から見て明白である。また、個々の研究者の単独研究に立脚した研究の集合ではなく、班内及び班を越えた共同研究の実施状況の表から明らかなように、研究者間の共同研究や融合研究が活発に行われており、この学術領域を形成した意味合いを十分に発揮しつつあると思われる。今後の方針は、報告書に述べられている線に進められるのが結構と思われるが、この新領域やこの研究者集団の達成度の国際的な位置づけを示せたらさらにインパクトは大きくなるであろう。