

領域略称名：分子活性化
領域番号：2204

平成24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

「直截的物質変換をめざした分子活性化法の開発」

(領域設定期間)
平成22年～平成26年

平成24年6月

領域代表者 大阪大学・大学院工学研究科・教授・茶谷 直人



目 次

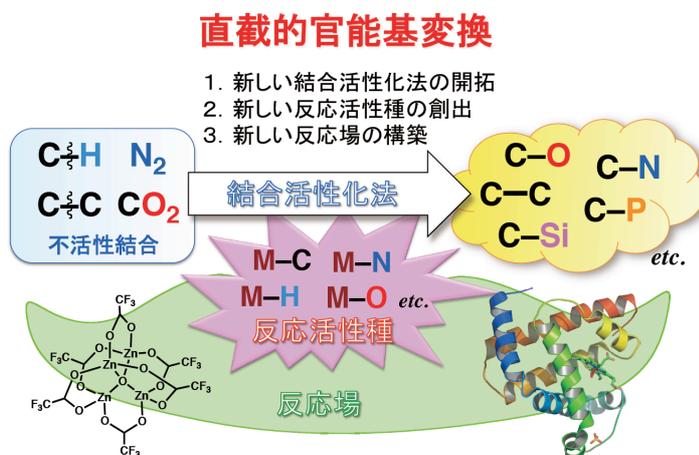
1. 研究の目的および概要	1
2. 研究の進展状況	2
3. 研究を推進する上での問題点と今後の課題および対策	3
4. 主な研究成果	4
A01 班：新しい結合活性化法の開拓	4
A02 班：新しい反応活性種の創出	7
A03 班：新しい反応場の構築	10
5. 研究成果の公表の状況	13
[I] 新学術領域全体としての研究成果公表状況	13
[II] 各班員の個人業績	15
6. 研究組織と各研究項目の連携状況	24
[I] 研究組織	24
[II] 主な共同研究	25
7. 研究費の使用状況	26
[I] 予算配分	26
[II] 予算使用状況	26
[III] 領域内共同利用機器	26
8. 今後の研究領域の推進方策	27
9. 総括班評価者による評価の状況	28

1. 研究の目的および概要

医薬、農薬、材料科学、高分子科学などの物質科学を支える基盤科学技術である有機合成化学が社会に対して果たすべき役割の一つは、機能性の有用化合物を安定に供給すること、および新しい機能をもった新規化合物を創製することである。現在の有機合成化学の力量をもってすれば、どのような複雑な化合物でも合成することが可能である。しかし、現在、有機合成化学者には、資源の有効利用、省エネルギー、アウトプットの対費用効果など様々な厳しい要求がつけつけられている。このように高度な社会的要請を満たすには、現在の有機合成化学のレベルでは力量が不足している。最近、リスクの高い新規反応の開発を避け、比較的データの得やすい研究に取り組むグループが多くなってきている。このような現状がこのまま放置されると、有機合成化学の重要な役割である新しい反応の供給が閉ざされることになる。有機合成化学の進歩は、新しい合成反応の供給によって支えられている。したがって、既知反応の改良や組み合わせでなく、真の新しい合成反応の開発が必要不可欠である。

有機合成化学で残された未開拓の研究領域の一つは、炭素資源の有効利用である。有機化合物は、化学結合の集合体であるが、有機化学者はすべての化学結合を利用しているわけではない。反応性の高い結合のみを利用しているのが実情である。つまり、現在の有機合成化学は反応性の高い化学結合あるいは官能基を利用した変換に大きく依存している。本分野における先駆的な研究として、領域代表者である茶谷らのグループによって発見された不活性炭素-水素結合の触媒的活性化があげられる (*Nature*, 1993, 366, 529)。炭素-水素結合の合成化学的利用は、実現不可能な「夢の反応」といわれていた。しかし、この発見後わずか20年で、炭素-水素結合活性化という新しい研究分野に大きく成長しており、世界中で活発な研究が行われている。さらに、炭素-水素結合活性化反応を鍵反応とする材料合成・生理活性物質合成指向の研究も開始されている。このように、ブレークスルーにつながる新触媒反応の発見は、従来の研究分野を活性化するだけでなく、他分野へ大きな影響を与える。しかしながら、炭素-水素結合以外にも、炭素-炭素、炭素-酸素、炭素-フッ素結合など不活性な結合は他にも数多くあるにもかかわらず、それらの触媒的変換反応の開発は、炭素-水素結合の変換反応に比べ、大きく立ち遅れている。このような有機合成化学の将来に対する危機感をもち、今までにない新しい結合活性化法を開拓、新しい反応性活性種の創出、新しい反応場の構築と相互に連携しながら、今まで困難あるいは不可能と思われていた反応の開発に取り組む。

本新学術領域研究では、有機合成化学だけでなく、有機金属化学、触媒化学、無機化学、生命科学、計算化学など広い分野の研究者と連携する。そして、次に示す3つのキーワード『**新しい結合活性化法の開拓**、**新しい反応活性種の創出**、**新しい反応場の構築**』を掲げ、画期的な触媒反応の開発を積極的に推進する。これにより、これまで不可能あるいは困難とされてきた有機合成反応を開拓する**分子活性化の方法論**を確立し、物質変換手法を直截的なものに刷新することを最終目標とする。



2. 研究の進展状況

本新学術領域研究でめざしているのは、既知反応の改良でもなく、既知現象の組み合わせによる新しい反応の開発でもなく、有用物質合成の実践的合成手法の改善でもない。これまで不可能とされてきた触媒反応の実現による、物質合成手法の刷新である。本研究は新たな発見に大きく依存するため「何をどこまで明らかにするのか」を明言することは難しいが、敢えて言えばできる限り多くの有用な新反応を開発することである。新反応を開発するにあたってのメンバーの達成目標は、具体的には温和な条件下での飽和炭素－水素結合の直截的分子変換，炭化水素類の自在分子変換，二酸化炭素，一酸化炭素を活用した簡便な増炭反応，酸素分子の活性化や窒素の固定等である。これは、申請領域計画書に記載した「研究期間内に何をどこまで明らかにしようとするのか」を抜粋したものであり、領域終了時の達成目標を記載したものであるが、現時点でも、すでに予定以上の成果を挙げている。具体的な成果については、「4. 主な研究成果」項で述べるが、特に、本新学術領域「分子活性化」で最大の目標であった sp^3 炭素－水素結合の直截的分子変換については、すでに茶谷，中尾，塚野，柴田らによって達成されている。茶谷らは、二座配向基を利用することで、また中尾らは二種類の金属による協働作用を利用することで困難な sp^3 炭素－水素結合の新しい結合活性化の方法論を創成し、 sp^3 炭素－水素結合の活性化を経る新しい触媒反応の開発に成功している。また、白川らは、Mizoroki-Heck 反応を金属触媒フリーで達成している。村上らは、原料合成に太陽光を利用することで、ひずみを持った化合物を入手容易な鎖状化合物から合成し、炭素－炭素結合の活性化に利用している。茶谷，生越らは、もっとも強い結合の一つである炭素－フッ素結合の活性化を 2 種金属の協働作用を利用することで達成している。また、二酸化炭素を活用した増炭反応についても佐藤らによって新しい α -アミノ酸合成反応が発見されている。さらに、金属錯体と基質の斬新な組み合わせに基づいて高度な反応活性種を創出し、従来困難とされていた斬新な分子活性化法を実現することを目指した研究も行っている。岩澤らは、独自の Pincer 型配位子を持つポリルパラジウム錯体の創出、ならびにこれを用いたアルケンからのアルケニルボロン酸エステルの合成法を実現した。また、山下，浦らも独自の Pincer 型錯体を反応活性種とする反応開発を積極的に行っている。新たな反応活性種を活用する二酸化炭素固定化反応の開発に関しても精力的に取り組み、例えば岩澤らは sp^2 炭素－水素結合の活性化を経る二酸化炭素との直接的カルボキシル化反応の開発に成功している。川口らは窒素分子の活性化を目指した反応活性種の創製を目指し、また伊東らは、遷移金属オキソ錯体を活性種とする高効率な炭素－水素結合の酸化反応を実現した。竹本，高尾，松永，水田らは、多核錯体を反応活性種とする研究を推進し、金属の協働作用を活用した反応開発に展開している。橋本，大井，河内，砂田らはケイ素と金属との組み合わせを利用して高度な反応活性種を創出し、多様な反応へと展開している。一方、巧みな金属錯体の配位子，分子骨格で組み上げた空間，酵素の基質結合部位を用いることにより、様々な新しい反応場を創成することを目指した研究を進め、従来困難と考えられてきた新しい触媒反応の開発を行っている。真島らは、イリジウム複核錯体触媒による不斉水素化により光学活性テトラヒドロイソキノリンの合成に成功した。城らは、細菌の嫌気呼吸 (NO を N_2O へ変換) に関係する 2 種類の一酸化窒素還元酵素のヘム鉄と非ヘム鉄からなる複核中心の構造解析を決定し、嫌気呼吸の触媒反応機構を解明した。林，松尾らは、タンパク質を反応場とする研究を精力的に進めている。久枝，伊津野らは高分子反応場の研究に取り組んでいる。後藤，藤原，安田らは、嵩高いナノサイズ分子空孔などを活用した新たな触媒の開発に成功している。有澤，原らは、精密に制御した表面反応場を用いた触媒反応場の開発を行っている。いずれも順調に研究が進展している。

3. 研究を推進する上での問題点と今後の課題および対策

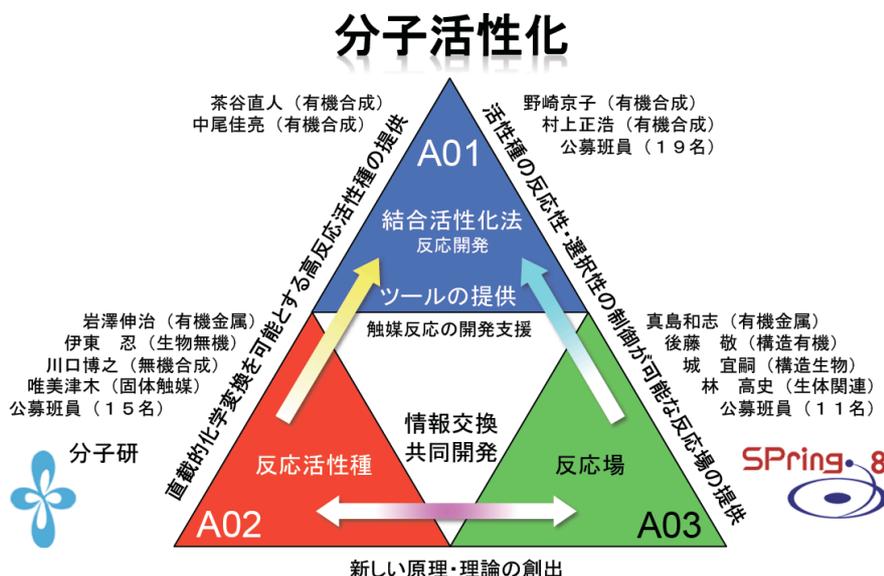
本新学術領域研究が発足して約2年半(公募班員を迎えて約1年)を経ようとしているが、概ね予定通り研究目的を達成しており、大きな問題点はない。

総括班では、領域代表者 茶谷直人 (A01 班長兼務), A02 班長の岩澤伸治, A03 班長の真島和志, 事務担当の林 高史, 広報担当の伊東 忍が中心となり、密に連絡をとりながら本領域の推進に努力してきた。また、他7名の計画研究班員と6名の評価員からなる総括班会議を定期的で開催し、研究の推進状況を確認するとともに、情報交換や運営方針の確認を密に行ってきた。また、総括班員は本新学術領域研究の中心となり、本研究の推進に大きく貢献してきた。しかし、この間の研究活動を振り返ってみると、各分野の専門性の違いなどの理由により、各班ならびに各研究者間の連携が十分であったかという点については多少反省の余地がある。今後、総括班が中心となり先導的に共同研究を推進できるように指導していく必要が有る。加えて研究協力者として、研究全般にわたり評価・提言する研究評価班と、ニーズとシーズのマッチングの調整を担うことを目的とした触媒反応、医薬品、機能性材料等に関連する研究者、および企業で炭素-水素結合活性化を実際に使っている専門家を中心とする企業班友を更に強力なものとし、講演会などを定期的に行い幅広く情報交換を行っていく。

本研究では、従来の研究分野の範疇を超えた未知の現象に出会う可能性を多々秘めており、これに迅速に対応できる研究体制を確立することが必須である。このためにも有機的に連携した異分野の研究者が積極的に共同研究を展開するよう指導するとともに、共同研究を積極的に推進できるような研究環境の整備になお一層の努力が必要である。このためには分野外の研究者(企業研究者も含む)にも分子活性化の情報が得られるようホームページやニュースレターを更に積極的に活用するとともに、分子活性化に関する書籍・総説の出版、および関連するシンポジウムを国内外で更に積極的に開催していく(「8. 今後の研究領域の推進方策」を参照)。

若手研究者の育成については、若手研究者の講演旅行を積極的に支援し、国際化に取り組んできた。また、共同研究推進のかなめの大学院生短期派遣(2週間から2ヶ月程度)なども行ってきた。今後はこれらの若手研究者支援を更に強力に推進していくとともに、国際会議での講演や書籍などの執筆の機会を増やしていく。

一方、評価班の先生の御指摘にあるように、本新学術領域として、未踏でチャレンジな目標課題を幾つか設定し、班員どうしが互いに情報交換を協力して実施しながら、より革新的な研究成果を発信する環境づくりを積極的に行いたい。

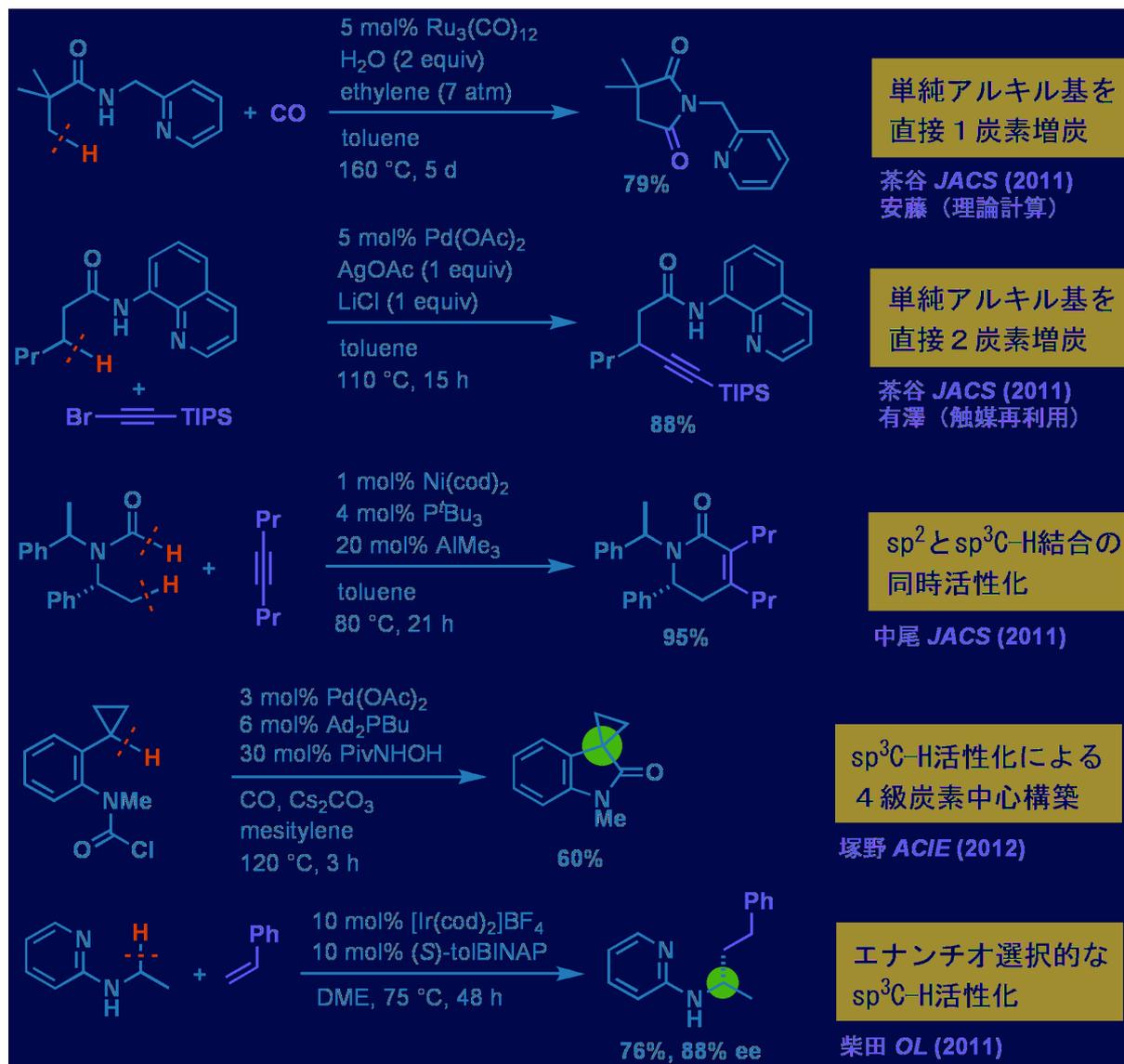


4. 主な研究成果

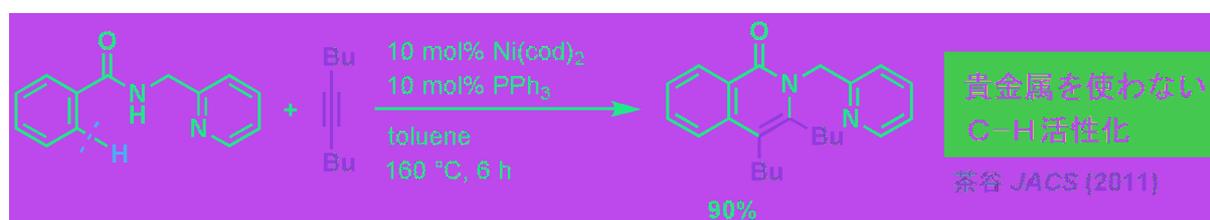
A01 班：新しい結合活性化法の開拓

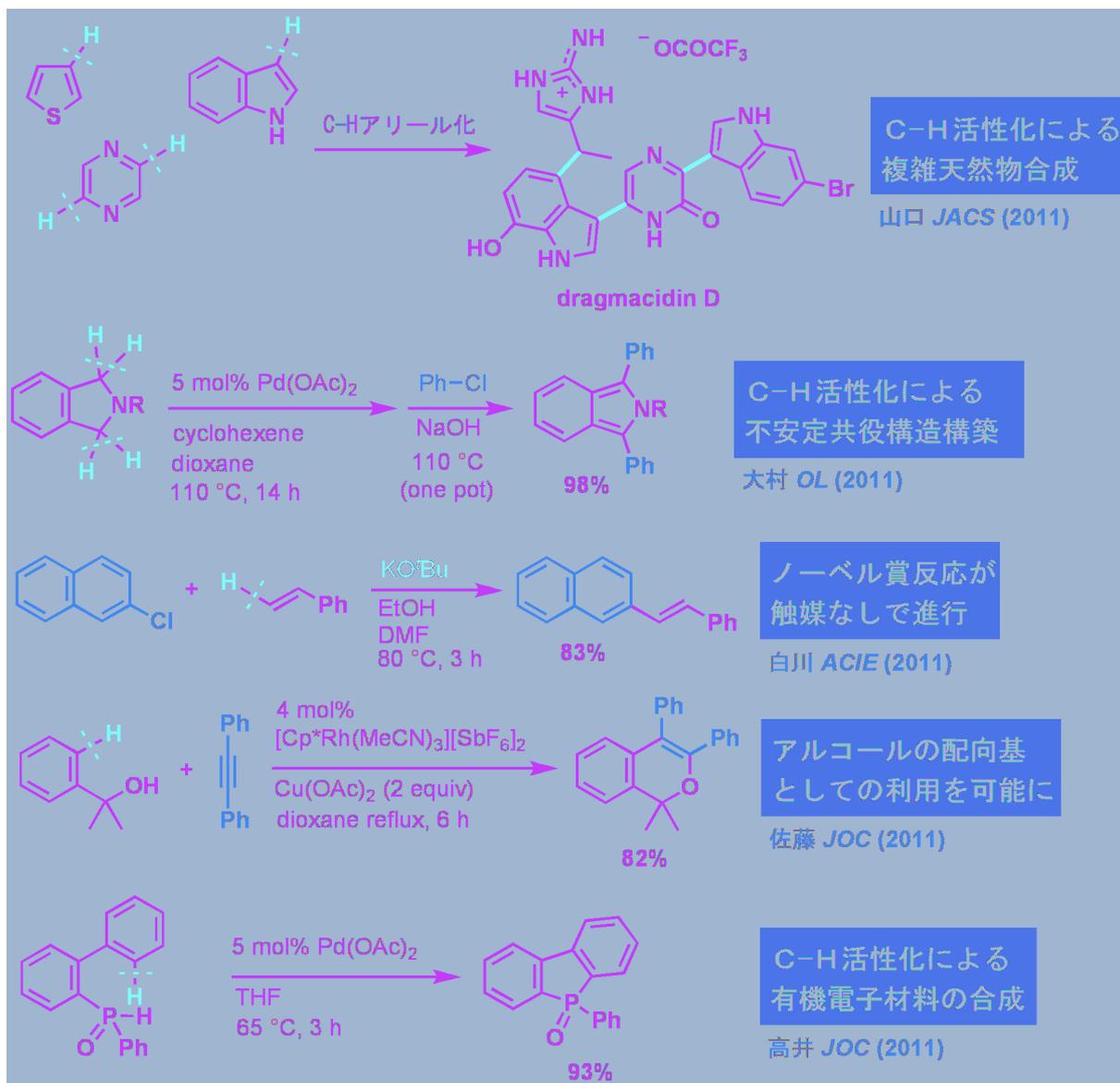
不活性（あるいは比較的安定）な炭素－水素，炭素－炭素，炭素－酸素，炭素－フッ素結合等，これまで利用困難であった様々な結合の活性化に果敢に挑戦し，これら結合を足がかりとする新反応の発見と直截的分子変換をめざしている．以下に主な成果を示す．

(1) sp^3 炭素－水素結合の活性化

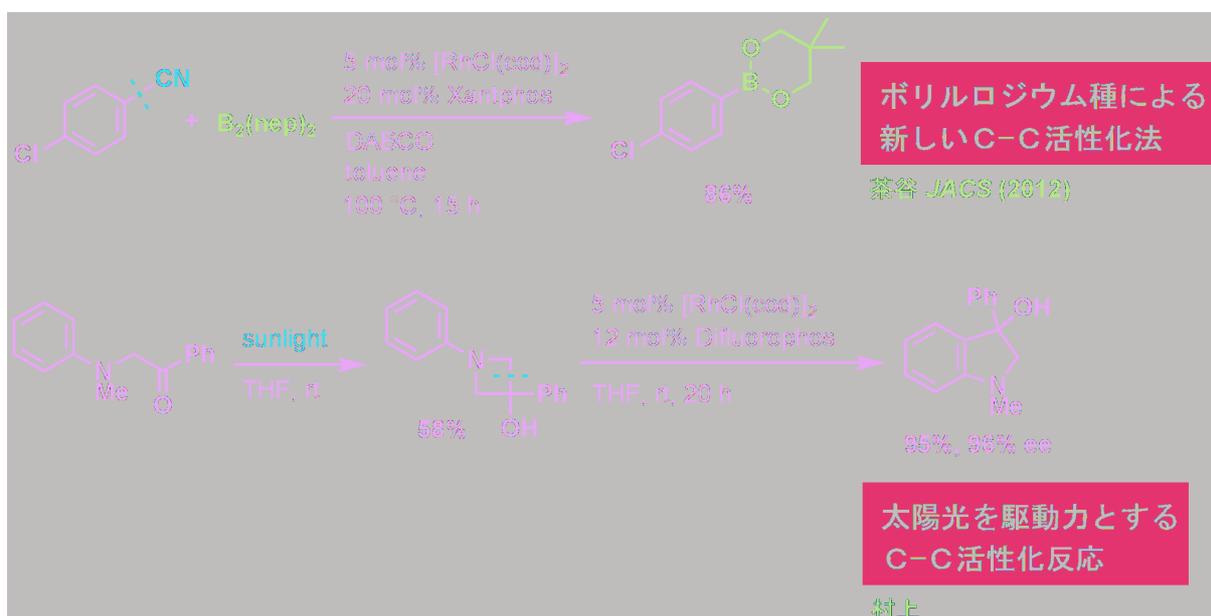


(2) sp^2 炭素－水素結合の活性化





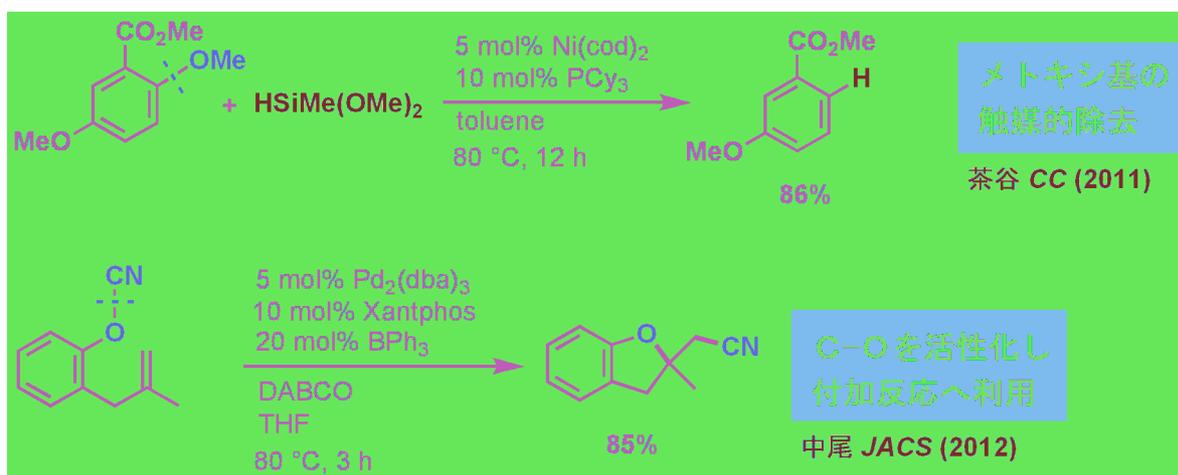
(3) 炭素-炭素結合活性化



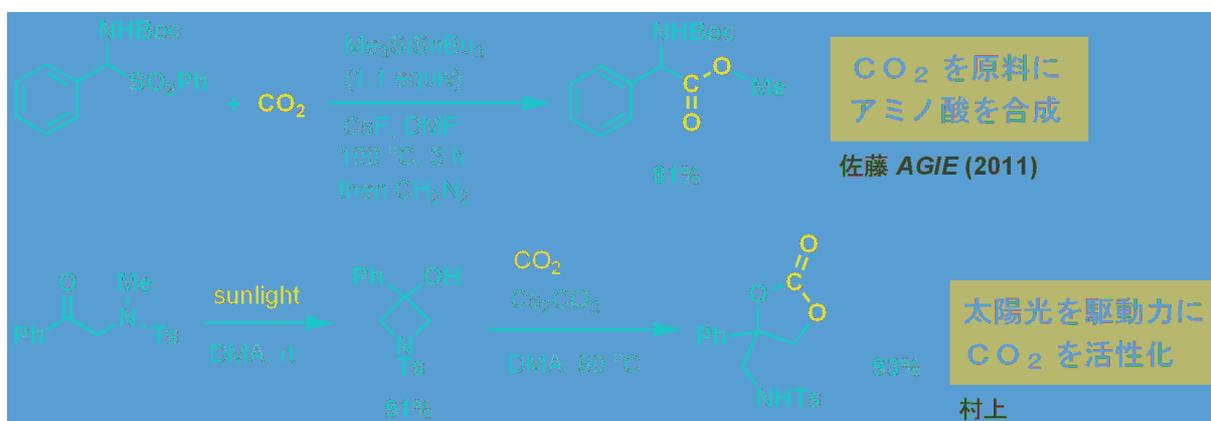
(4) 炭素-フッ素結合の活性化



(5) 炭素-酸素結合の活性化



(6) 二酸化炭素の活性化

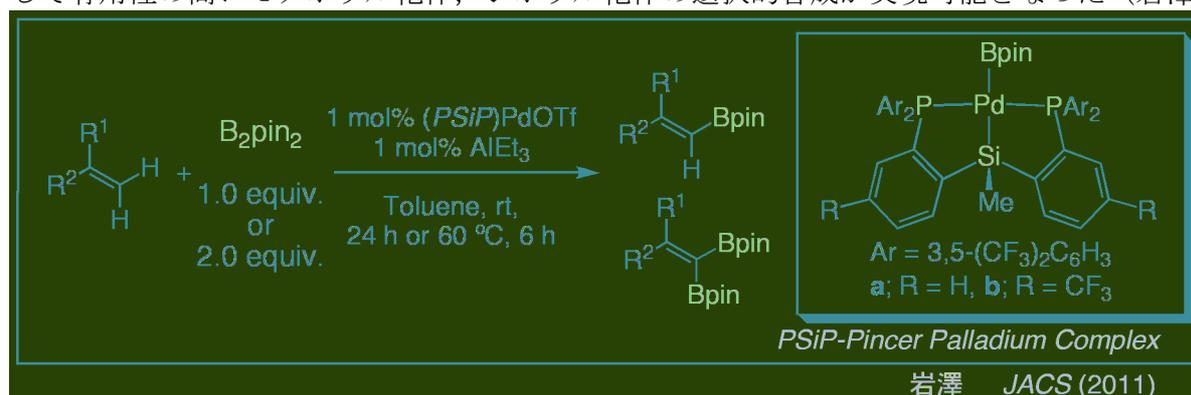


A02 班：新しい反応活性種の創出

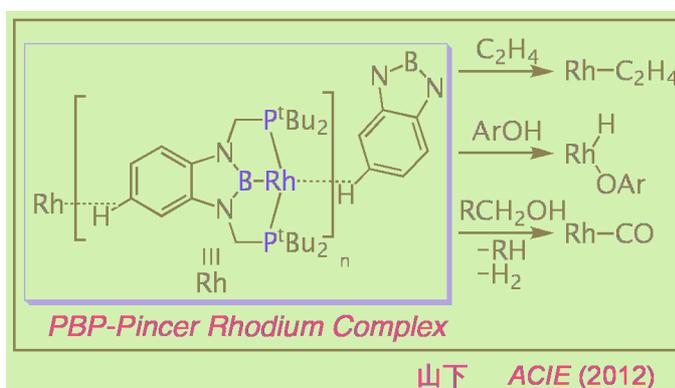
金属錯体と基質の斬新な組み合わせに基づく、高度な反応活性種を創出し、新たな分子活性化法を実現する。例えば二酸化炭素や窒素の固定化や炭化水素の直接酸化などを超効率的に実施し、低反応性のため未利用のままであった炭素・窒素・酸素資源の活用を図る。

(1) Pincer 型配位子を持つ反応活性種の創出

Pincer 型配位子の特性を活かした反応活性種の創出が新反応開発の重要なアプローチとなっている。例えば *PSiP*-*Pincer* 型ボリルパラジウム錯体がパラジウムトリフラート錯体とジボロンとから合成・単離出来ることを見出した。さらにこれを新たな反応活性種とするアルケン類の脱水素ボリル化反応の開発に成功した。用いるジボロンの量に応じて、合成中間体として有用性の高いモノボリル化体、ジボリル化体の選択的合成が実現可能となった (岩澤)。

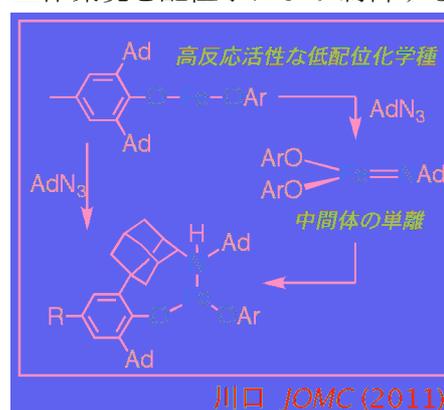


また、*PBP*-*Pincer* 型配位子を有する $\text{Rh}(\text{H})\text{OTf}$ 錯体に塩基を加えることにより、分子間 $\text{C-H} \sigma$ 結合で安定化された反応活性種を単離することに成功した。この活性種はフェノール類やアルコール類の OH 結合と瞬時に反応して、酸化的付加生成物または脱カルボニル生成物を与えることも明らかになった (山下)。 *SNS*-*Pincer* 型パラジウム触媒を用いるアルケンへの位置選択的な酸素求核剤付加反応の鍵段階である $\text{Pd-C}(\text{sp}^3)$ 結合のプロトノリシスを迅速に進行させるための反応活性種の創出を行った (浦)。

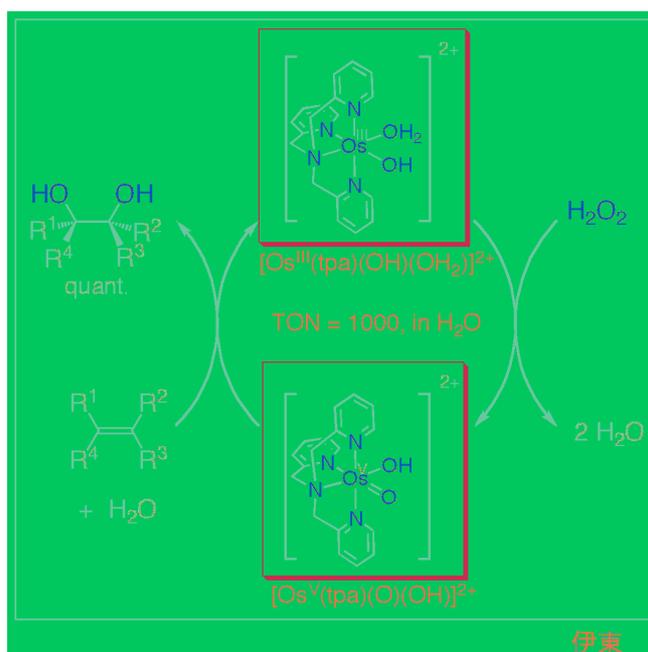


(2) 小分子の活性化を目指した反応活性種の創出

低原子価状態の配位不飽和錯体は高い反応性を示し、窒素分子などの小分子に対し特異な反応性を示すことが期待されている。ここでは金属近傍の立体環境を配位子により制御することで、合成が困難とされてきた直線状 2 配位および平面 3 配位構造をもつ配位不飽和な鉄錯体を合成・単離し、構造、電子状態および、その高い反応性を明らかにした (川口)。酸素源として安価な酸素、過酸化水素、水などを用いて、銅、ニッケル、モリブデン、タングステン、オスミウムなどの新しい遷移金属オキソ錯体を創成し、有機合成化学への応用を目指した検討を行い、 N_4 系配位子を有するオスミウム(III)のアクア/ヒドロキソ錯体から過酸化水素を用いてオスミウム(V)のオキソ/ヒドロ



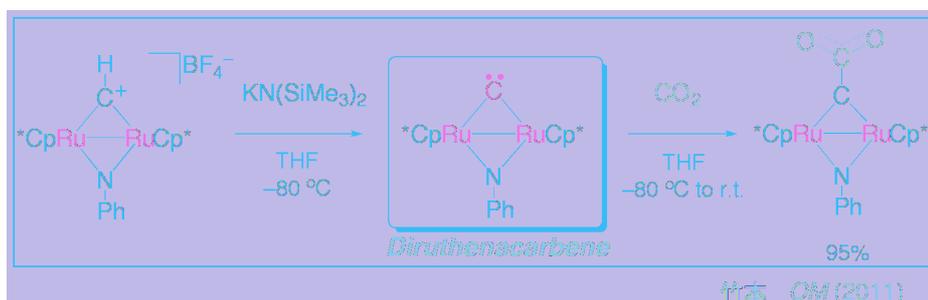
キソ錯体を合成し、それぞれの結晶構造を決定するとともに、水溶液中でのオレフィンの定量的な *cis*-ジオール化を達成した。この場合、オスmium触媒の回転数は 1000 回に達し、原子効率 100%を達成した (伊東)。二酸化炭素の多重還元を目指しフェロセンで二重に架橋したジホスフィンをリンカーで繋ぎ、大環状 4 座リン配位子を合成した。この内部空間に 2 つの金属ヒドリドユニットを内包させることで、複数のヒドリドで基質を多重還元可能な新規反応場をもつ活性種を合成した (水田)。分子性の触媒表面という新しい考え方を触媒活性種形成に取り入れ、これまで分子触媒では困難とされてきた不活性アミドの触媒的水素化を促進できる新しい反応活性種の存在を見出した (斎藤)。



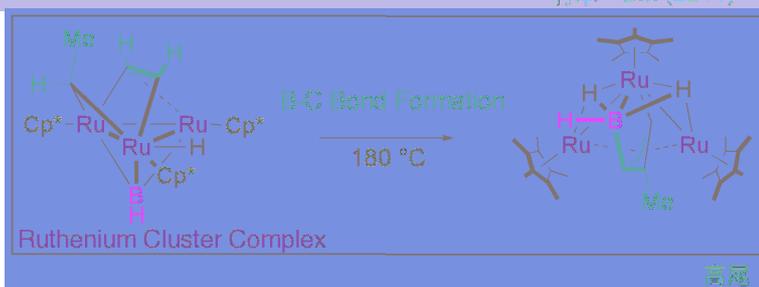
(3) 多核金属錯体反応活性種の創出

複数の金属からなる多核錯体は金属の相乗的な働きにより斬新な反応活性種を生み出すことが可能となる。置換基として 2 つの遷移金属部位を導入したカルベン，すなわちジメタラカルブンの合成に初めて成功するとともに、これを利用した二酸化炭素の活性化ならびに

Fischer-Tropsch 反応に関連した新規な炭素-炭素結合形成反応を見出した (竹本)。ルテニウムクラスター骨格の柔軟性を活かした分子変換反応



の開発を目指し、エチリデン-エチン錯体より *closo* 型ボラルテナシクロペンテニル錯体を合成した。また、クラスター骨格の部分的な開裂を伴うホウ素-炭素結合形成反応について、その機構を明らかにした (高尾)。

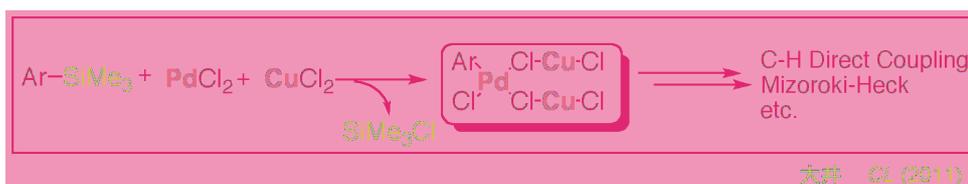
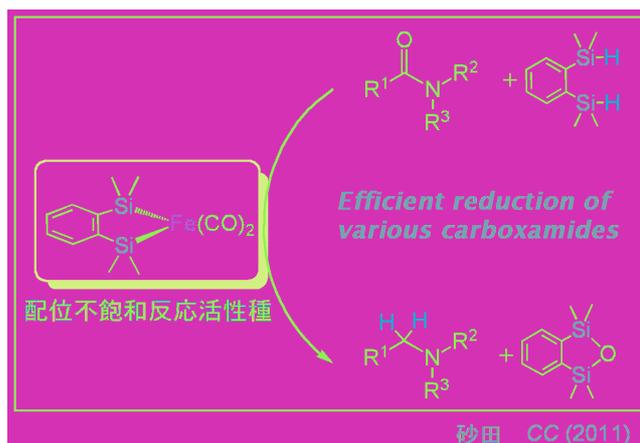


その機構を明らかにした (高尾)。オルト位に MeO 基を有するシッフ塩基配位子を用いることで、従来のサレン触媒に見られる金属:配位子 = 1:1 錯体とは全く異なる *n*:*n* オリゴマー触媒の創製に成功した。これによりイソインドリノンのベンジル位炭素-水素官能基化およびスピロオキシインドールの一挙構築に成功した (松永)。

(4) ケイ素-金属結合を鍵とする反応活性種の創出

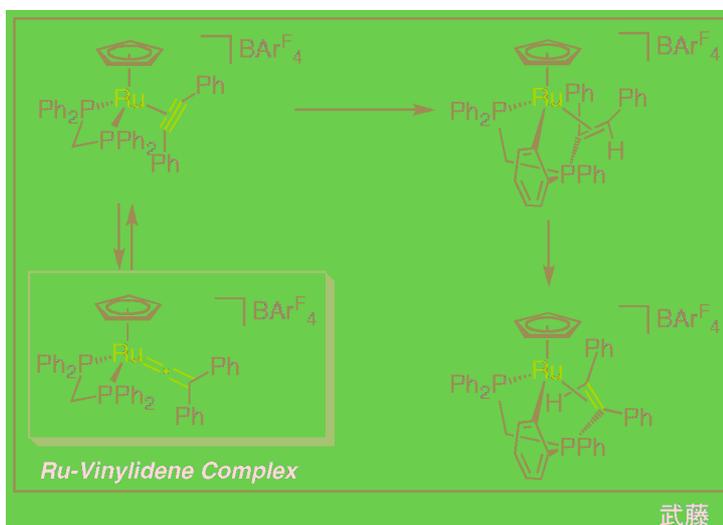
独自に開発した鉄カルボニル錯体から高効率的に発生するキレート型ケイ素配位子を持つ配位不飽和な鉄カルボニル錯体は、アミド化合物のヒドロシラン還元や、配向基を持つ arene

のオルト位炭素-水素結合官能基化に対し高い反応性を示す反応活性種として機能することを明らかにした(砂田). ゲルマニウムと金属との多重結合を持つゲルミレン錯体とカルボジイミドの反応により, 5員環錯体が得られることを見出した. また二酸化炭素との反応によりゲルミリン錯体が生じることを見出した(橋本). 分子内にヒドロシル基を組み込んだトリアリールボランを加熱すると, ケイ素原子上の水素原子とホウ素原子上的のアリール基との交換反応が進行し, 系中でジアリールヒドロボランが生成した. この反応活性種のホウ素-水素部位はさらに, 分子内の芳香環の炭素-水素部位と脱水素化/ホウ素-炭素結合形成(分子内芳香族炭素-水素ボリル化)を起こすことで, 新規含ヘテロ環状化合物ジベンゾシラボリンを良好な収率で与えた(河内). 塩化銅存在下にアリールトリメチルシランと塩化パラジウムのトランスメタル化反応を行うと, パラジウムと銅からなる活性な求電子的アリールパラジウム種が発生し, この活性種がヘテロ芳香族化合物のみならず, 単純な芳香族化合物とも反応し, アリール化生成物を与えることを見出した. また, 環状アルケン類や α,β -不飽和エステル類とも反応し, Mizoroki-Heck 反応とは異なる位置選択性でアルケニル炭素-水素結合がアリール化された生成物を与えた(大井).



(5) 新たな反応活性種の創出

内部アルキンも対応するビニリデンとの平衡を形成することがルテニウム錯体上のリン配位子の環サイズを小さくすることにより, 初めて観測できた. 炭素二置換のビニリデン錯体を鍵活性種とする内部アルキンの変換反応を設計する上で, ジホスフィン配位子の環サイズが重要であることが明らかとなった(武藤). 金ナノ粒子をニッケル上に担持したもの(Au/Ni)を, 一酸化炭素雰囲気下加熱処理するとニッケルカルボニルに類似した活性種が発生し, ハロゲン化アリールのカルボニル化反応が円滑に進行することを見いだした. 本法では密閉された反応系中においてのみ活性種が発生するので, Au/Ni はニッケルカルボニルの安全な代替試薬として期待される(濱崎). さらに金属酵素反応や, 金属触媒を用いた有機合成反応のメカニズムについて量子化学的検討を行った. 幾つかの反応について energy profile と中間体, 遷移状態の構造最適化によって, 反応活性種を精密に推定した(森).

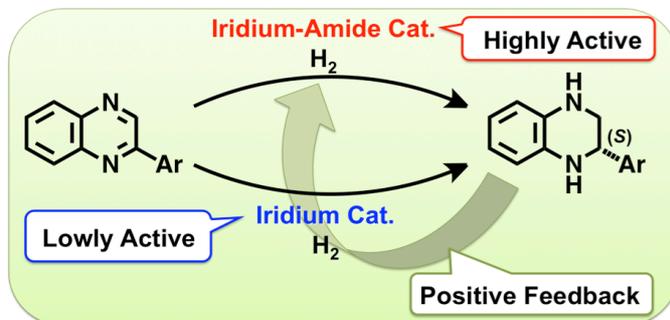


A03 班：新しい反応場の構築

巧みな金属錯体の配位子，分子骨格で組み上げた空間，酵素の基質結合部位まで，様々な反応場を設計・利用して，遷移状態の安定化，反応の制御，基質選択性向上，不斉合成等をめざし，今までの常識を覆すような反応性の発現・制御を図ることを目指し，以下のような成果を得た。

(1) 不斉合成における不斉増幅現象の解明

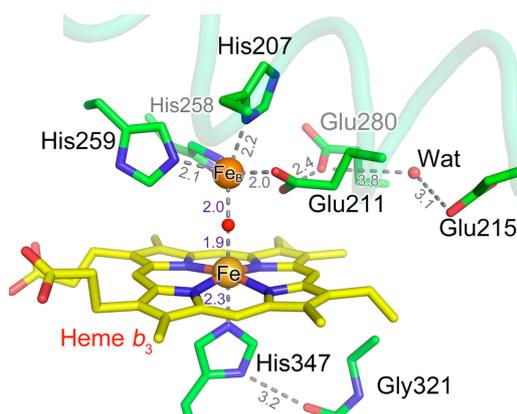
光学活性イリジウム二核錯体を用いたキノキサリン類の触媒的不斉水素化反応において，生成物であるテトラヒドロキノキサリン類が触媒に作用することで，より高活性な触媒が生じて反応速度及びエナンチオ選択性が加速的に向上する不斉増幅現象(Autoinductive Asymmetric Hydrogenation)を見いだした。



真島 CEJ (2012)

(2) 酵素の反応機構の解明と酵素反応場

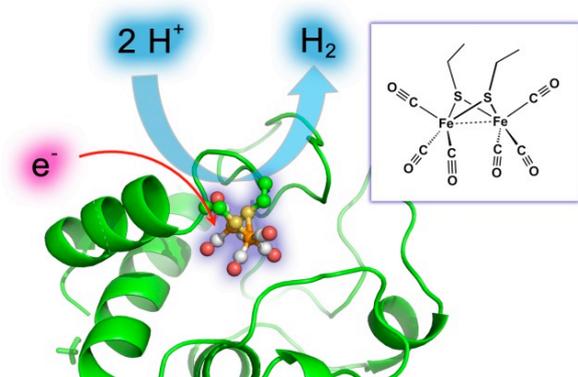
細菌の嫌気呼吸 (NO を N₂O へ変換) に関する 2 種類の一酸化窒素還元酵素の結晶構造解析に成功し，ヘム鉄と非ヘム鉄からなる複核中心の構造に基づき，嫌気呼吸の触媒反応機構を解明した (城). この成果は，Science 誌に掲載された。



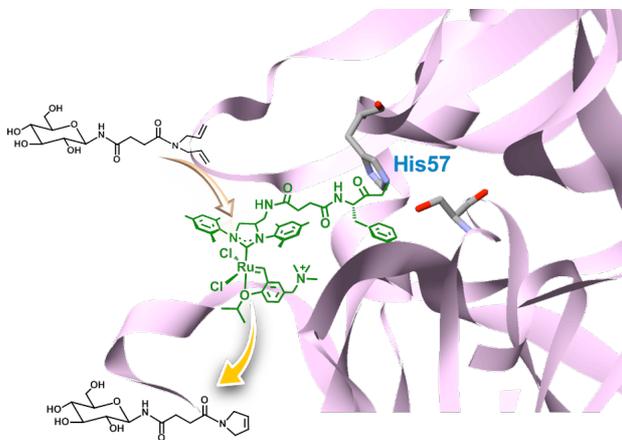
城 Science (2011)

タンパク質を触媒反応の新しい反応場とする触媒開発を進めている. ヒドロゲナーゼの鉄-硫黄クラスターに着目し，ヘムを除去したチトクロム *c* をタンパク質マトリクスとして鉄 2 核カルボニル錯体を挿入した新しいタンパク質触媒を構築しており，プロトンを水素に還元する触媒能を達成している (林). また，ルテニウムカルベン錯体を有する

プロテアーゼ阻害剤を合成し， α -キモトリプシンの不可逆的阻害機構に基づく有機金属-タンパク質ハイブリッド触媒による水中オレフィンメタセシス反応が開発されている (松尾, 林).



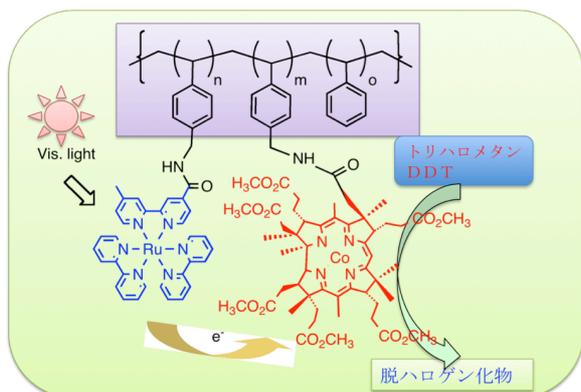
林 CC (2011)



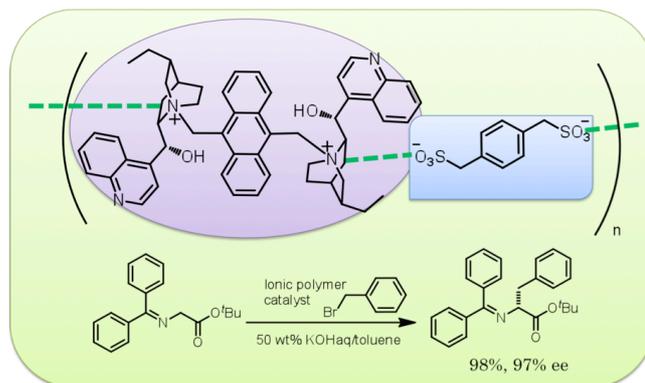
松尾・林 CC (2011)

(3) 高分子反応場

生体酵素の活性中心であるビタミンB12と光捕集機能を持つルテニウム金属錯体を高分子上で複合化した光駆動型的人工酵素の開発に成功した。可視光を駆動力とする世界初のビタミンB12型高分子触媒であり、トリハロメタンやDDT等の様々な環境汚染物質の分解反応に応用できる(久枝)。キラル第四級アンモニウムハライド二量体とジスルホン酸ジナトリウム塩からスルホン酸第四級アンモニウム塩構造が形成され、イオン結合でつながったキラル高分子が生成する。この高分子は有機分子触媒として高活性を示した(伊津野)。



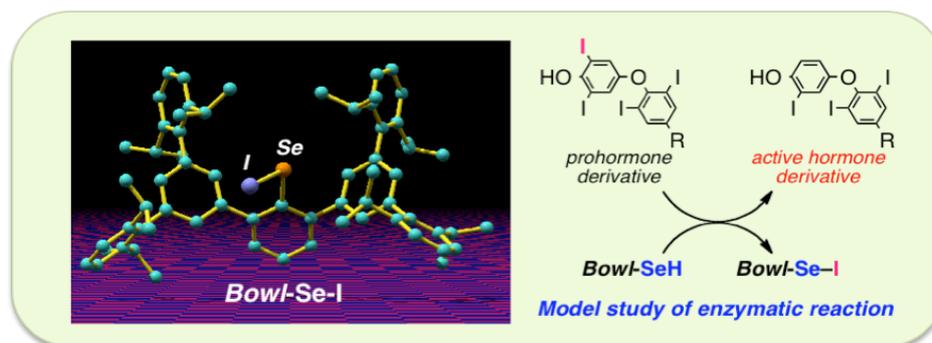
久枝 *CC* (2011)



伊津野 *CC* (2012); *JACS* (2010)

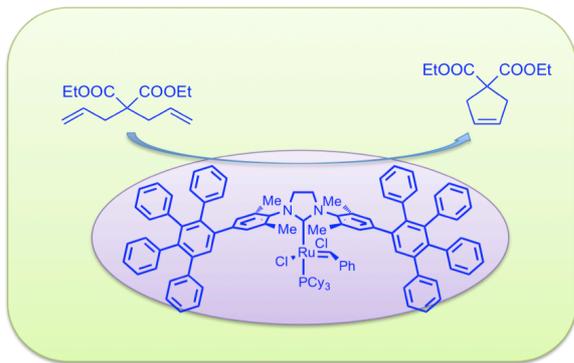
(4) 嵩高い反応場による反応の制御や基質選択性向上

嵩高いナノサイズ分子空孔を活用することにより、酵素反応の活性中間体であるヨウ化セレンニル (RSeI) の合成単離に成功し甲状腺ホルモン活性化酵素における基質分子の活性化機構を解明した。さらに、有機合成へ応用し、新規なアルケン合成反応を開発した(後藤)。

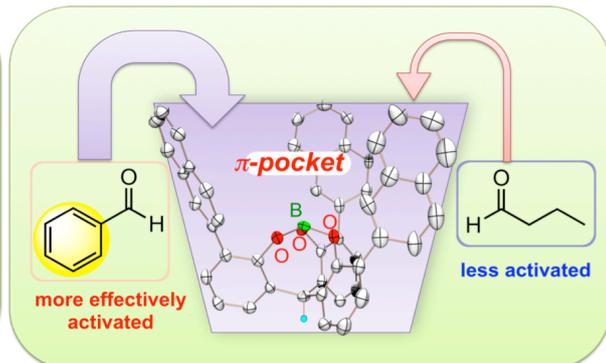


後藤 *ACIE* (2010)

配位子の嵩高さを反応活性点近傍に導入することにより従来と異なる触媒機能の開発にも取り組んでいる。触媒の遠隔位に剛直な立体を導入したルテニウムメタセシス触媒を設計合成し、これが高活性を示すことを明らかにした(藤原)。また、ルイス酸周辺を芳香環で囲み、 π ポケット場を金属錯体に付与した触媒により、従来困難であった芳香族アルデヒドと脂肪族アルデヒドを選択的に認識(芳香族/脂肪族 = 27.5/1)することに成功した(安田)。



藤原 *CC* (2011)



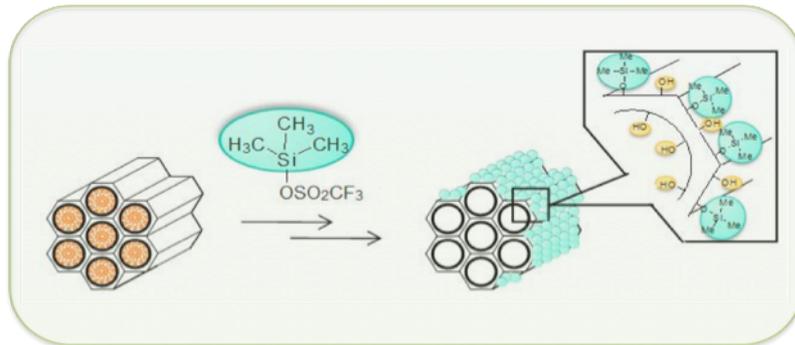
安田 *ACIE* (2012)

(5) 孔の特性を活かした反応場

有機溶媒に可溶性シクロデキストリン誘導体を合成し、これにフラーレンを包接させ、2:1 (CD:C₆₀) の複合体を調製し、フラーレンが不溶である汎用性有機溶媒に可溶にでき、さらに大部分のフラーレン表面を遮蔽させることによって選択的な化学修飾を可能にした (南方). メソポーラスシリカの外表面を選択的に有機基で修飾して、内表面選択的に触媒活性種を導入する手法を確立した (原).



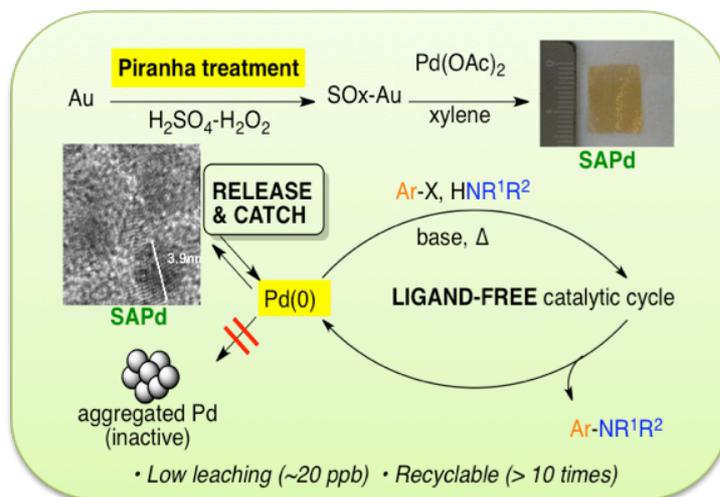
南方 *CC* (2011)



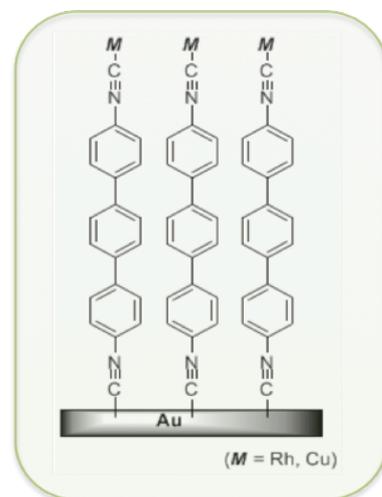
原 *JPC* (2012)

(6) 精密に制御した表面反応場

ピラニア溶液で前処理した金基板を、酢酸パラジウムのキシレン溶液に浸したところ、金基板の上に2-5 nmのPdナノパーティクルが約70 nmの厚さで集積することを見いだした. Pd NPsはリガンドフリーBuchwald-Hartwig反応の触媒となる (有澤). また、金表面上に形成したロジウムおよび銅-ジイソシアニド単分子層の特異な触媒機能を見出した (原).



有澤 *ASC* (2011)



原

5. 研究成果の公表の状況

[I] 新学術領域全体としての研究成果公表状況

① 主催シンポジウム・会議

- (1) キックオフミーティング (平成 22 年 10 月 9 日 : 岐阜市ホテルグランヴェール岐山)
[非公開]
- (2) 第 1 回公開シンポジウム (平成 23 年 1 月 12 日 : 東京都目黒区東京工業大学蔵前ホール)
[公開 : 120 名参加]
- (3) 第 1 回全体会議 (平成 23 年 5 月 27 日~28 日 : 大阪市大阪大学中之島センター)
[非公開]
- (4) 第 2 回公開シンポジウム (平成 24 年 1 月 19 日~20 日 : 京都市京都大学船井講堂)
[公開 : 106 名参加]
- (5) 第 3 回公開シンポジウム (平成 24 年 5 月 18 日~19 日 : 金沢市金沢歌劇座)
[公開 : 135 名参加]

② 主催国際シンポジウム

- (1) First International Symposium on Molecular Activation (Nov. 9–10, 2011: Awaji, Awaji Yumebutai International Conference Center)
[公開 : 110 名参加]

③ 若手セミナー

- (1) 第 1 回若手セミナー (平成 22 年 12 月 10 日~11 日 : 岡崎市分子科学研究所)
[非公開]
- (2) 第 2 回若手セミナー (平成 23 年 9 月 23 日~24 日 : 北海道壮瞥町洞爺サンパレス)
[非公開]

④ 共催、後援シンポジウム等

- (1) The Seventh International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-7) (Oct. 9–10, 2011 Kobe, Seaside Hotel Maiko Villa)
- (2) 第 18 回グリーンケミストリーフォーラム『分子活性化を鍵とするグリーンケミストリー』
(平成 23 年 10 月 31 日 : 岡山市岡山コンベンションセンター)
- (3) 第 44 回酸化反応討論会 (平成 23 年 11 月 4 日~5 日 : 吹田市大阪大学銀杏会館)
- (4) International Symposium on Organometallic Chemistry 2011 (ISOMC2011) (Nov. 11–12, 2011, Toyonaka, Osaka University)
- (5) 日本化学会第 92 春季年会シンポジウム『直截的分子変換手法の開発 : 有機分子の新活性化法』 (平成 24 年 3 月 26 日 : 横浜市慶應義塾大学)

⑤ 外国人研究者招へい

- (1) Christopher John Cramer (University of Minnesota, USA) Mar. 13–18, 2011
- (2) Kilian Müniz (Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Spain) Jun. 27–28, 2011
- (3) Ruben Martin (Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Spain) Oct. 7–10, 2011
- (4) Thomas Ward (University of Basel, Switzerland) Nov. 5–11, 2011
- (5) Philip Mountford (Oxford University, UK) Nov. 5–13, 2011

- (6) Andreas Pfaltz (University of Basel, Switzerland) Nov. 6–9, 2011
- (7) Peter Junk (Monash University, Germany) Nov. 6–12, 2011
- (8) Olivier Baudoin (University of Lyon, France) Nov. 7–11, 2011
- (9) Seth Herzon (Yale University, USA) Nov. 8–10, 2011
- (10) Jennifer Love (University of British Columbia, UK) Nov. 8–10, 2011
- (11) Ning Jiao (Peking University, China) Nov. 8–11, 2011
- (12) Milton R. Smith (Michigan State University) Jan. 18–31, 2012

⑥ 若手海外講演旅行派遣

- (1) 計画班員 中尾佳亮講師 (京都大学大学院工学研究科)
Spain (Univ. Santiago de Compostela, Univ. Alicante, Univ. Autonoma de Barcelona, Univ. Zaragoza, ICIQ)
Jan. 27–Feb. 13, 2011
- (2) 計画班連携研究者 小野田晃助教 (大阪大学大学院工学研究科)
USA (UCSD, Univ. Rochester, Texas Univ. San Antonio)
Feb. 7–13, 2011
- (3) 公募班連携研究者 大橋理人講師 (大阪大学大学院工学研究科)
Germany, England (RWTH-Aachen, Freie Univ Berlin, Julius-Maximilians Univ. Würzburg, Univ. York)
Jan. 16–24, 2012
- (4) 公募班員 佐藤哲也准教授 (大阪大学大学院工学研究科)
USA (Univ. Rochester, SUNY-Buffalo, Columbia Univ.)
March 11–18, 2012
- (5) 公募班員 有澤光弘准教授 (北海道大学大学院薬学研究院)
Germany, The Netherlands, Belgium, France (Univ. Potsdam, Univ. Amsterdam, Ghent Univ., Free Univ. Brussels, EPSCI)
April 12–22, 2012
- (6) 計画班連携研究者 三浦智也准教授 (京都大学大学院工学研究科)
Taiwan (National Taiwan University, National Tsing Hua University)
May 24–29, 2012

⑦ 企業特別講演

津幡健治 (日本農薬 (株)) 第 2 回公開シンポジウムにて
(平成 24 年 1 月 19 日)
「新規農薬の製造法開発過程で発見した芳香族 C–H ヨウ素化反応」

⑧ 書籍出版

CSJ Current Review 「不活性結合・不活性分子の活性化—革新的な分子変換反応の開拓」日本化学会編, 化学同人, 2011 年.

⑨ ホームページ

本新学術領域発足当初から次のサイトにホームページを立ち上げ. 積極的に国内外に領域の紹介とアクティビティーを示している. <http://www.molecular-activation.jp/index.html>

[II] 各班員の個人業績

① 学術論文 (計 474 報) (*Science, Nat. Strl. Biol., JACS, Angew. Chem.* のみ掲載)

- (1) Structural Basis of Biological N₂O Generation by Bacterial Nitric Oxide Reductase
Hino, T.; Matsumoto, Y.; Nagano, S.; Sugimoto, H.; Fukumori, Y.; Murata, T.; Iwata, S.; *Shiro, Y.
Science **2010**, *330*, 1666–1670.
- (2) Crystal Structure of Quinol-Dependent Nitric Oxide Reductase from *Geobacillus Stearothermophilus*
Matsumoto, Y.; Tosha, T.; Pislakov, A. V.; Hino, T.; Sugimoto, H.; *Nagano, S.; Sugita, Y.; *Shiro, Y.
Nat. Strl. Mol. Biol. **2012**, *19*, 238–245.
- (3) Hydrodesulfurization of Bis(dithiolene)oxo(disulfido)tungsten(VI) Complex Related to the Reaction Center of the Fourth Tungsten-Containing Enzyme (WOR₄) from *Pyrococcus furiosus*
*Sugimoto, H.; Tano, H.; Toyota, K.; Tajima, R.; Miyake, H.; Takahashi, I.; Hirota, S.; *Itoh, S.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 8–9.
- (4) Enantioselective Synthesis of 3,4-Dihydroisoquinolin-1(2*H*)-ones by Nickel-Catalyzed Denitrogenative Annulation of 1,2,3-Benzotriazin-4(3*H*)-ones with Allenes
Yamauchi, M.; Morimoto, M.; Miura, T.; *Murakami, M.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 54–55.
- (5) 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.
- (6) ONIOM Study on a Missing Piece in Our Understanding of Heme Chemistry: Bacterial Tryptophan 2,3-Dioxygenase with Dual Oxidants
Chung, L. W. Li, X.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; *Morokuma, K.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 11993–12005.
- (7) Selective C-4 Alkylation of Pyridine by Nickel/Lewis Acid Catalysis
*Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashiwara, N.; *Hiyama, T.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 13666–13668.
- (8) 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.
- (9) Why Did Incorporation of Acrylonitrile to a Linear Polyethylene Become Possible? Comparison of Phosphine-Sulfonate Ligand with Diphosphine and Imine-Phenolate Ligands in the Pd-Catalyzed Ethylene/Acrylonitrile Copolymerization
*Nozaki, K., Kusumoto, S., Noda, S., Kochi, T., Chung, L. W., *Morokuma, K.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 16030–16042.
- (10) Platinum(II)-Catalyzed Generation and [3 + 2]-Cycloaddition Reaction of α,β -Unsaturated Carbene Complex Intermediates for the Preparation of Polycyclic Compounds
Saito, K.; Sogou, H.; Suga, T.; Kusama, H.; *Iwasawa, N.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 689–691.
- (11) Oxidant-Free Direct Coupling of Internal Alkynes and 2-Alkylpyridine via Double C–H Activations by Alkylhafnium Complexes
Tsurugi, H.; Yamamoto, K.; *Mashima, K.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 732–735.
- (12) Post-translational His-Cys Cross Linkage Formation in Tyrosinase Induced by Copper(II)-Peroxo Species
Fujieda, N.; Ikeda, T.; Murata, M.; Yanagisawa, S.; Aono, S.; Ohkubo, K.; Nagao, S.; Ogura, T.; Hirota, S.; Fukuzumi, S.; Nakamura, Y.; Hata, Y.; *Itoh, S.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 1180–1183.
- (13) Coordination-Insertion Copolymerization of Allyl Monomers with Ethylene
Ito, S.; Kanazawa, M.; Munakata, K.; Kuroda, J.-i.; Okumura, Y.; *Nozaki, K.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 1232–1235.
- (14) Rhodium(I)-Catalyzed Direct Carboxylation of Arenes with CO₂ via Chelation-Assisted C–H Bond Activation
Mizuno, H.; Takaya, J.; *Iwasawa, N.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 1251–1253.
- (15) Dehydrogenative [4 + 2]-Cycloaddition of Formamides with Alkynes through Double C–H Activation
*Nakao, Y.; Morita, E.; Idei, H.; *Hiyama, T.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 3264–3267.
- (16) 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.

- (17) Catalytic Asymmetric Ring-Opening of *meso*-Aziridines with Malonates Under Heterodinuclear Rare Earth Metal Schiff Base Catalysis
Xu, Y.; Lin, L.; Kanai, M.; *[Matsunaga, S.](#); *Shibasaki, M.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 5791–5793.
- (18) Rhodium-Catalyzed Highly Enantioselective Cyclizations of γ -Alkynylaldehydes with Acyl Phosphonates: Ligand and Substituent-Controlled C–P or C–H Bond Cleavage
Masuda, K.; Sakiyama, N.; Tanaka, R.; Noguchi, K.; *[Tanaka, K.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 6918–6921.
- (19) Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Pyridines Leading to the Synthesis of Silylated Dihydropyridines
Oshima, K.; *[Ohmura, T.](#); *Suginome, M.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 7324–7327.
- (20) Highly Regioselective Carbonylation of Unactivated C(sp³)-H Bonds by Ruthenium Carbonyl
Hasegawa, N.; Charra, V.; Inoue, S.; Fukumoto, Y.; *[Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 8070–8073.
- (21) Switch in Stereoselectivity Caused by the Isocyanide Structure in the Rhodium-Catalyzed Silylimination of Alkynes
*Fukumoto, Y.; Hagihara, M.; Kinashi, F.; [Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 10014–10017.
- (22) Rh(I)-Catalyzed Formal [6 + 2] Cycloaddition of 4-Allenals with Alkynes or Alkenes in a Tether
Oonishi, Y.; Hosotani, A.; *[Sato, Y.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 10386–10389.
- (23) Synthesis of Dragmacidin D via Direct C–H Couplings
Mandal, D.; Yamaguchi, A. D.; [Yamaguchi, J.](#); *Itami, K.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 10716–10719.
- (24) PSiP-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes: Efficient Route to Mono- and Diborylalkenes From Alkenes and Diboron
Takaya, J.; Kirai, N.; *[Iwasawa, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 12980–12983.
- (25) Palladium-Catalyzed Direct Ethynylation of C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Carboxylic Acid Derivatives
Ano, Y.; *Tobisu, M.; *[Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 12984–12986.
- (26) Nickel-Catalyzed Formation of Cyclopentenone Derivatives via the Unique Cycloaddition of α,β -Unsaturated Phenylesters with Alkynes
*Ohashi, M.; Taniguchi, T.; *[Ogoshi, S.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 14900–14903.
- (27) Nickel-Catalyzed Chelation-Assisted Transformations Involving the ortho C–H Bond Activation: The Regioselective Oxidative Cycloaddition of Aromatic Amides to Alkynes
Shiota, H.; Ano, Y.; Aihara, Y.; Fukumoto, Y.; *[Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 14952–14955.
- (28) Nickel-catalyzed Dehydrogenative [4 + 2] Cycloaddition of 1,3-Dienes with Nitriles
Ohashi, M.; Takeda, I.; Ikawa, M.; *[Ogoshi, S.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 18018–18021.
- (29) Carbon Radical Generation by d⁰ Tantalum Complexes with α -Diimine Ligands through Ligand-Centered Redox Processes
Tsurugi, H.; Saito, T.; Tanahashi, H.; Arnold, J.; *[Mashima, K.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 18673–18683.
- (30) Nickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction of Aryl Fluorides
*Tobisu, M.; Xu, T.; Shimasaki, T.; *[Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 19505–19511.
- (31) End-functionalized Polymerization of 2-Vinylpyridine through Initial C–H Bond Activation of *N*-Heteroaromatics and Internal Alkynes by Yttrium Ene-diamido Complexes
Kaneko, H.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; *[Mashima, K.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 19626–19629.
- (32) Inversion or Retention? Effects of Acidic Additives on the Stereochemical Course in Enantiospecific Suzuki-Miyaura Coupling of α -(Acetylamino)benzylboronic Esters
Awano, T.; *[Ohmura, T.](#); *Suginome, M.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 20738–20741.
- (33) Rhodium(I)-Catalyzed Borylation of Nitriles through the Cleavage of Carbon–Cyano Bonds
*Tobisu, M.; Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; *[Chatani, N.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 115–118.

- (34) Nickel-Catalyzed C–H/C–O Coupling of Azoles with Phenol Derivatives
Muto, K.; Yamaguchi, I.; *Itami, K.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 169–172.
- (35) Synthesis of α -Amino Ketones from Terminal Alkynes via Rhodium-Catalyzed Denitrogenative Hydration of *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazoles
Miura, T.; Biyajima, T.; Fujii, T.; *Murakami, M.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 194–196.
- (36) Iron–Copper Cooperative Catalysis in the Reactions of Alkyl Grignard Reagents: Exchange Reaction with Alkenes and Carbometalation of Alkynes
*Shirakawa, E.; Ikeda, D.; Masui, S.; Yoshida, M.; *Hayashi, T.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 272–279.
- (37) Iridium-Catalyzed Addition of Aryl Chlorides and Aliphatic Acid Chlorides to Terminal Alkynes
Iwai, T.; Fujihara, T.; Terao, J.; *Tsuji, Y.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 1268–1274.
- (38) Regioselective Synthesis of 1,2-Dihydropyridines by Rhodium-Catalyzed Hydroboration of Pyridines
Oshima, K.; *Ohmura, T.; *Suginome, M.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 3699–3702.
- (39) Rhodium-Catalyzed Enantioselective Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Helically Chiral 1,1'-Bitriphenylenes
Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 4080–4083.
- (40) Intramolecular Oxycyanation of Alkenes by Cooperative Pd/BPh₃ Catalysis
Koester, D. C.; Kobayashi, M.; Werz, D. B.; *Nakao, Y.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 6544–6547.
- (41) Rhenium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Addition of Imines to Terminal Alkynes Leading to *N*-Alkylideneallylamines
*Fukumoto, Y.; Daijo, M.; Chatani, N.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 8762–8765.
- (42) Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide Using a Silane and an Alcohol
Fujihara, T.; Nogi, K.; Xu, T.; Terao, J.; *Tsuji, Y.
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 9106–9109.
- (43) Modeling of the 5'-Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase: Chemical Corroboration of a Selenenyl Iodide Intermediate
*Goto, K.; Sonoda, D.; Shimada, K.; Sase, S.; *Kawashima, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 545–547.
- (44) Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Carboxylates via the Cleavage of Aryl-Oxygen Bonds
Shimasaki, T.; *Tobisu, M.; *Chatani, N.
Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 2929–2932.
- (45) 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.
- (46) Nickel-Catalyzed Regio- and Enantioselective Annulation Reaction of 1,2,3,4-Benzothiazine-1,1(2*H*)-diones with Allenes
Miura, T.; Yamauchi, M.; Kosaka, A.; *Murakami, M.
Angew. Chem. Int. Ed., **2010**, *49*, 4955–4958.
- (47) [4 + 2]-Cycloaddition Reaction of Cyclic Alkyne-Co₂(CO)₆ Complexes with Dienes
*Iwasawa, N.; Ooi, I.; Inaba, K.; Takaya, J.
Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 7534–7537.
- (48) Nickel-Catalyzed Cyclization of Difluoro-Substituted 1,6-Enynes with Organozinc Reagents Leading to through the Stereoselective Activation of C-F Bonds: Synthesis of Bicyclo[3.2.0]heptene Derivatives
Takachi, M.; Kita, Y.; Tobisu, M.; Fukumoto, Y.; *Chatani, N.
Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 8717–8720.
- (49) Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of Alkynes Using Carbon Dioxide and Hydrosilanes
Fujihara, T.; Xu, T.; Semba, K.; Terao, J.; *Tsuji, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 523–527.
- (50) Borylcyanocuprate in a One-Pot Carboboration by a Sequential Reaction with an Electron-Deficient Alkyne and an Organic Carbon Electrophile
Okuno, Y.; *Yamashita, M.; *Nozaki, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 920–923.
- (51) One-Pot Synthesis of α -Amino Acids from Imines via CO₂ Incorporation: An Alternative Method of the Strecker Synthesis

- *Mita, T.; Chen, J.; Sugawara, M.; *Sato, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 1393–1396.
- (52) Enantioselective Construction of Bridged Multicyclic Skeletons by Intermolecular [2 + 2 + 2] Cycloaddition/Intramolecular Diels-Alder Reaction Cascade
Kobayashi, M.; Suda, T.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 1664–1667.
- (53) Oxidative Biaryl Coupling of Thiophenes and Thiazoles with Arylboronic Acids through Palladium Catalysis: Otherwise Difficult C4-Selective C–H Arylation Enabled by Boronic Acids
Kirchberg, S.; Tani, S.; Ueda, K.; Yamaguchi, J.; *Studer, A.; *Itami, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 2387–2391.
- (54) Fe/Amino Acid-Catalyzed Direct *N*-Alkylation of Amines with Alcohols
Zhao, Y.; Foo, S. W.; *Saito, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 3006–3009.
- (55) Hierarchical Assembly of a Helicene Functionalized with Phthalhydrazide
Kaseyama, T.; Furumi, S.; Zhang, X.; Tanaka, K.; *Takeuchi, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 3684–3687.
- (56) Palladium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Hydroarylation of Alkynes to Form Axially Chiral 4-Aryl-2-quinolinones
Shibuya, T.; Shibata, Y.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 3963–3967.
- (57) Stereodivergent Direct Catalytic Asymmetric Mannich-type Reaction of α -Isothiocyanato Ester with Ketimines
Lu, G.; Yoshino, T.; Morimoto, H.; *Matsunaga, S.; *Shibasaki, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 4382–4385.
- (58) Rhodium-Catalyzed Asymmetric Formal Olefination or Cycloaddition: 1,3-Dicarbonyl Compounds Reacting with 1,6-Diynes or 1,6-Enynes
Suda, T.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 4475–4479.
- (59) Mizoroki–Heck Type Reaction Mediated by Potassium *tert*-Butoxide
*Shirakawa, E.; Zhang, X.; *Hayashi, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 4671–4674.
- (60) Stereocomplex of Poly(propylene carbonate): Synthesis of Stereogradient Poly(propylene carbonate) via Stereo- and Enantioselective Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide.
Nakano, K.; Hashimoto, S.; Nakamura, M.; Kamada, T.; *Nozaki, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 4868–4871.
- (61) C1-Symmetric Rh/Phebox-Catalyzed Asymmetric Alkynylation of α -Ketoesters
*Ohshima, T.; Kawabata, T.; Takeuchi, Y.; Kakinuma, T.; Iwasaki, T.; Yonezawa, T.; Murakami, H.; Nishiyama, H.; *Mashima, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 6296–6300.
- (62) Highly Enantioselective Cyclopropanation Reaction of 1-Alkynes with α -alkyl- α -diazoesters Catalyzed by Dirhodium(II) Carboxylates
Goto, T.; Takeda, K.; Shimada, N.; Nambu, H.; Anada, M.; Shiro, M.; Ando, K.; *Hashimoto, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 6803–6808.
- (63) Direct Synthesis of Alkynylstannanes: ZnBr₂ Catalyst for the Reaction of Tributyltin Methoxide and Terminal Alkynes
Kiyokawa, K.; Tachikake, N.; Yasuda, M.; *Baba, A.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10393–10396.
- (64) Manganese-Catalyzed Cleavage of a Carbon–Carbon Single Bond between Carbonyl and α Carbon Atoms of Ketones
*Kuninobu, Y.; Uesugi, T.; Kawata, A.; *Takai, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10406–10408.
- (65) Selective 1:2 Coupling of Aldehydes and Allenes with Control of Regiochemistry
Toyoshima, T.; Miura, T.; *Murakami, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10436–10439.
- (66) Catalytic [2 + 2 + 1] Cross-Cyclotrimerization of Silylacetylenes and Two Alkynyl Esters to Produce Substituted Silylfulvenes
Shibata, Y.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10917–10921.
- (67) Rhodium-Catalyzed Intermolecular [2 + 2 + 2] Cross-Trimerization of Aryl Ethynyl Ethers and Carbonyl Compounds To Produce Dienyl Esters
Miyachi, Y.; Kobayashi, M.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 10922–10926.
- (68) Rhodium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboronates with Aldehydes Leading to Allylation Products
Shimizu, H.; Igarashi, T.; Miura, T.; *Murakami, M.

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11465–11469.
- (69) [3 + 2] Cycloaddition Reaction of Cyclopropyl Ketones with Alkynes Catalyzed by Nickel/Me₂AlCl
Tamaki, M.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 12067–12070.
- (70) (E)- and (Z)- β -Borylallylsilanes via Alkyne Silaboration Followed by Regio- and Stereoselective Double Bond Migration
*Ohmura, T.; Oshima, K.; *Suginome, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 12501–12504.
- (71) Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols with Aqueous Ammonia: Selective Synthesis of Primary Allylamines
Das, K.; Shibuya, R.; Nakahara, Y.; Germain, N.; *Ohshima, T.; *Mashima, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 150–154.
- (72) Cross-Coupling of Aryl Grignard Reagents with Aryl Iodides and Bromides through S_{RN}I Pathway
*Shirakawa, E.; Hayashi, Y.; Itoh, K.; Watabe, R.; Uchiyama, N.; Konagaya, W.; Masui, S.; *Hayashi, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 218–221.
- (73) Regio- and Stereoselective Carbobismuthination of Alkynes
Nishimoto, Y.; Takeuchi, M.; Yasuda, M.; *Baba, A.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 1051–1054.
- (74) Nickel-Catalyzed Enantio- and Diastereoselective Three-Component Coupling of 1,3-Diene, Aldehyde, and Silylborane Leading to an α -Chiral Allylsilane
*Saito, N.; Kobayashi, A.; *Sato, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 1228–1231.
- (75) Atom- and Step-Economical Pathway to Chiral Benzobicyclo[2.2.2]octenones through Carbon–Carbon Bond Cleavage
Liu, L.; Ishida, N.; *Murakami, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 2485–2488.
- (76) Photocurrent Generation of Hierarchical Zinc-substituted Hemoprotein Assemblies Immobilized on a Gold Electrode
Onoda, A.; Kakikura, K.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; *Hayashi, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 2628–2631.
- (77) Palladium-Catalyzed Amidation by Chemoselective C(sp³)-H Activation: Concise Route to Oxindoles Using a Carbamoyl Chloride Precursor
Tsukano, C.; Okuno, M.; *Takemoto, Y.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 2763–2766.
- (78) Formation of a Germylyne Complex: Dehydrogenation of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex with Mesityl Isocyanate
*Hashimoto, H.; Fukuda, T.; *Tobita, H.; Ray, M.; Sakaki, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 2930–2933.
- (79) Chemically Programmed Supramolecular Assembly of Hemoprotein and Streptavidin with Alternating Alignment
Oohora, K.; Burazerovic, S.; Wilson, Y. M.; *Ward, T. R.; *Hayashi, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 3818–3821.
- (80) Recognition of Aromatic Compounds by π Pocket within a Cage-Shaped Borate Catalyst
Nakajima, H.; *Yasuda, M.; Takeda, R.; *Baba, A.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 3867–3870.
- (81) Ruthenium/C₃Me₅/Bisphosphine- or Bisphosphite-Based Catalysts for *normal*-Selective Hydroformylation
Takahashi, K.; *Yamashita, M.; Tanaka, Y.; *Nozaki, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 4383–4357.
- (82) Catalytic Asymmetric Total Synthesis of Chimonanthine, Folicanthine, and Calycanthine via Double Michael Reaction of Bisoxindole
Mitsunuma, H.; Shibasaki, M.; *Kanai, M.; *Matsunaga, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5217–5221.
- (83) Synthesis of Fluorene Derivatives through Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization
Morimoto, K.; Itoh, M.; Hirano, K.; *Satoh, T.; Shibata, Y.; Tanaka, K.; *Miura, M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5359–5362.
- (84) Double Molecular Recognition with Aminoorganoboron Complexes: Selective Alcoholysis of β -Dicarbonyl Derivatives
Oishi, S.; *Saito, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5395–5399.
- (85) Alkylation of Pyridone Derivatives by Nickel/Lewis Acid Catalysis
Tamura, R.; Yamada, Y.; *Nakao, Y.; *Hiyama, T.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5679–5682.
- (86) Zinc-Catalysed Amide Cleaved Esterification of β -Hydroxyethylamides
Kita, Y.; Nishii, Y.; Higuchi, T.; *Mashima, K.

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5723–5726.

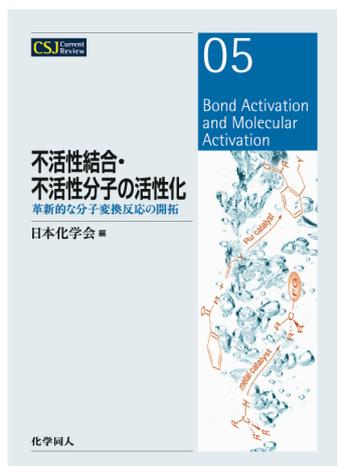
- (87) Rhodium-Catalyzed Intramolecular Cyclization of Naphthol- or Phenol-Linked 1,6-Enynes via Cleavage and Formation of sp^2 C–O Bond
Sakiyama, N.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 5976–5980.
- (88) Chromium(0)-Catalyzed Tandem Cyclization of α,β -Unsaturated Thioimides Containing an Enyne Moiety
Karibe, Y.; Kusama, H.; *Iwasawa, N.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 6214–6218.
- (89) Dearomatization of Fused Arenes via Platinum-Catalyzed Intramolecular Double C–C Bond Formation
Shibuya, T.; Noguchi, K.; *Tanaka, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 6219–6222.
- (90) C–H Bond Functionalization: Emerging Synthetic Tools for Natural Products and Pharmaceuticals
Yamaguchi, J.; Yamaguchi, A. D.; *Itami, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, in press.
- (91) Catalytic Asymmetric Synthesis of Spirooxindoles via Mannich-type Reaction of Isothiocyanato Oxindoles
Kato, S.; Yoshino, T.; Shibasaki, M.; *Kanai, M.; *Matsunaga, S.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, in press.
- (92) Isolation of PBP-Pincer Rhodium Complex Stabilized by an Intermolecular C–H σ -Coordination as the Fourth Ligand
Hasegawa, M.; Segawa, Y.; *Yamashita, M.; *Nozaki, K.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, in press.

② 主な招待講演等 (計 303 件) (計画班員の一部のみ掲載)

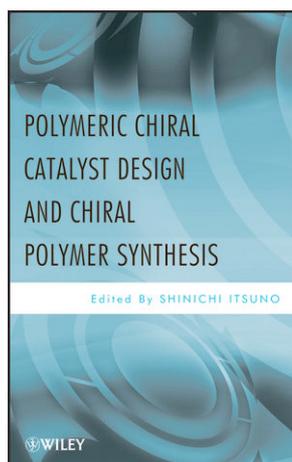
- (1) The 6th Asian-European Symposium on Metal Mediated Efficient Reactions
“Transition Metal Catalyzed Nucleophilic Carboxylation Reaction Under CO₂ Atmosphere”
Iwasawa, N.
June, 2010. Nanyang Technological University, Singapore.
- (2) 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis
“Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols under Mild Conditions”
Mashima, K.; Nakahara, Y.; Kalpataru, D.; Ohshima, T.
July, 2010. Poznan, Poland.
- (3) 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)
Preparation and Characterization of Supramolecular Hemoprotein Polymers Through Heme-Heme Pocket Interaction
Hayashi, T.
July, 2010. Santa Ana Pueblo, USA.
- (4) 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6)
“Nitric Oxide Reductases: Chemistry of N–O bond Cleavage and N–N Bond Formation”
Shiro, Y.; Hino, T.; Matsumoto, Y.; Nagano, S.; Sugimoto, H.; Tousha, T.
July, 2010. Santa Ana Pueblo, USA.
- (5) ACS Symposium “Commemoration of the Founding of the ACS Journal Organometallics (ACS meeting)
“PSiP-Pincer Palladium Complexes for Innovative Catalytic Reactions”
Iwasawa, N.
August, 2010. Boston, USA.
- (6) The 5th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-5)
“Mononuclear Copper Active Oxygen Species”
Itoh, S.
November, 2010. Ambassador Hotel, Kaohsiung, Taiwan.
- (7) PacificChem2010 Symposium on Dioxygen Activation Chemistry and Catalytic Oxidation Reactions (#108)
“Modeling Mononuclear Copper Reaction Centers of Copper Monooxygenases and Copper Oxidases”
Itoh, S.
December, 2010. Hilton Hawaiian Village, Waikiki, Hawaii, USA.
- (8) PacificChem2010
“Modification of Hemoproteins by Heme-substitution”
Hayashi, T.; Matsuo, T.; Onoda, A.
December, 2010. Honolulu, USA.
- (9) 15th International Conference of Biological Inorganic Chemistry
“Molecular Structures and Mechanism of Bacterial Nitric Oxide Reductase”
Shiro, Y.
August, 2011. Vancouver, Canada.

- (10) IME Boron XIV Conference
“Stereoselective Synthesis of Alkenylborons by Palladium-Catalyzed Reaction of Alkynylborates”
Murakami, M.
September, 2011. Niagara Falls, Canada.
- (11) 2nd International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium
“Carbocyanation Reaction of Unsaturated Bonds”
Nakao, Y.
October, 2011. Brisbane, Australia.
- (12) 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry
“Tantalum and Niobium Hydride Complexes Supported by Aryloxy Ligands”
Kawaguchi, H.
October, 2011. New Delhi, India.
- (13) 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC-3)
“Reactivity of Copper(II) Alkylperoxy Complexes”
Itoh, S.
October, 2011. New Delhi, India.
- (14) 10th International Symposium on Organic Reactions (ISOR10)
“Construction of Carbon Frameworks through Cleavage of Carbon–Carbon Single Bonds”
Murakami, M.
November, 2011. Yokohama, Japan.
- (15) 1st International Symposium on Creation of Functional Materials
“Modeling of Reactive Species Derived from Cysteine and Selenocysteine Residues by Utilizing a Phenylene-based Molecular Cavity”
Goto, K.
December, 2011. Tsukuba, Japan.
- (16) 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18)
“Chelation-Assisted Transformations Involving C–H Bond Activation”
Chatani, N.
July, 2012. Toulouse, France.
- (17) 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis
“Enhanced Positive Feedback in Asymmetric Hydrogenation of 2-Substituted Quinoxalines by Chiral Iridium Complexes: Amine-Promoted Bifunctional Mechanism”
Mashima, K.; Nagano, T.; Iimuro, A.; Kita, Y.
July, 2012. Toulouse, France.
- (18) 7th Asian European Symposium on Metal Mediated Efficient Organic Synthesis
“Catalytic Transformations Involving Activation of C–H Bonds Utilizing a Bidentate Directing System”
Chatani, N.
July, 2012. Tarragona, Spain.
- (19) 7th Asian–European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis
“Cyanofunctionalization by Cooperative Catalysis”
Nakao, Y.
July, 2012. Taragona, Spain.
- (20) 7th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines
“Structure and Function of Bacterial Nitric Oxide Reductases”
Shiro, Y.; Hino, T.; Tosha, T.; Sugimoto, H.; Nagano, S.
July, 2012. Jeju, Korea
- (21) 6th International Symposium on Bioorganometallic Chemistry
“Heme Pocket is an Attractive Cavity for Bioorganometallic Reaction Centers”
Hayashi, T.
July, 2012. Toronto, Canada
- (22) 6th Asian Conference on Biological Inorganic Chemistry (AsBIC6)
“Mononuclear Copper Active-Oxygen Complexes”
Itoh, S.
November, 2012. Hong Kong, China.
- (23) 6th Asian Conference on Biological Inorganic Chemistry (AsBIC6)
“Hemoproteins Reconstituted with Artificially Created Metalloporphyrins”
Hayashi, T.
November, 2012. Hong Kong, China.

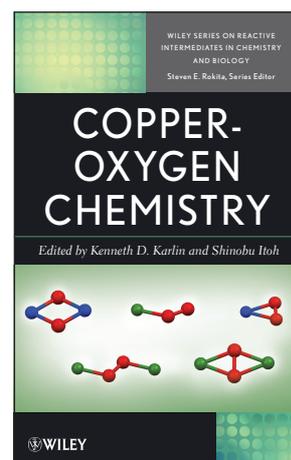
③ 書籍 (本新学術領域に直接関係する書籍の編集のみ)



編集者：岩澤伸治 (計画班員), 茶谷直人 (計画班員), 村上正浩 (計画班員)



編集者：伊津野真一 (公募班員)

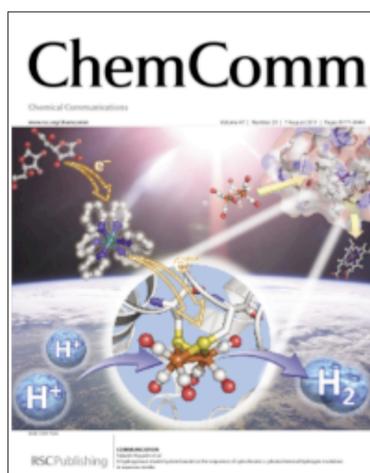


編集者：伊東 忍 (計画班員) 他 1 名

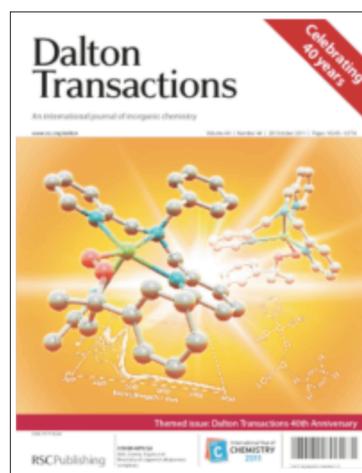
④ 論文表紙



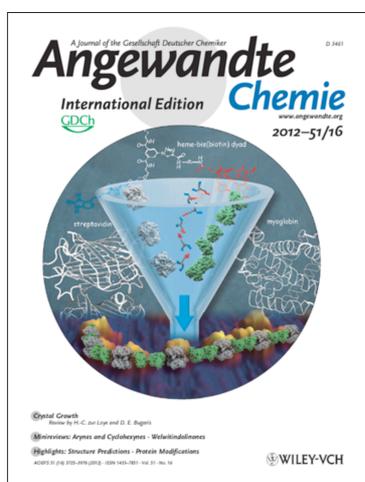
主著者：久枝良雄 (公募班員)



主著者：林 高史 (計画班員)



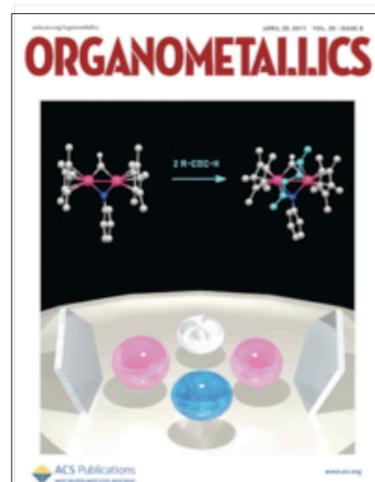
主著者：伊東 忍 (計画班員)



主著者：林 高史 (計画班員)



主著者：真島和志 (計画班員)



主著者：竹本 真 (公募班員)

⑤ 主な受賞

- (1) 日本化学会第 60 回進歩賞 「不飽和化合物のカルボシアン化反応の研究」平成 23 年 3 月 中尾佳亮
- (2) 平成 23 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞 「不飽和化合物のカルボシアン化創出に関する研究」中尾佳亮
- (3) 第 3 回リサーチフロントアワード (トムソン・ロイター) 「炭素-水素結合切断を経る酸化のカップリングの新技术開発」平成 24 年 2 月 14 日 三浦雅博, 佐藤哲也
- (4) 2011 年研究企画賞 (有機合成化学協会) ダイセル研究企画賞 「新規有機金属酵素の創成による生体分子内有機金属触媒反応システムの開発」平成 24 年 2 月 松尾貴史
- (5) 2011 年研究企画賞 (有機合成化学協会) 田辺三菱製薬研究企画賞 「逐次的脱水素化による飽和炭化水素鎖の酸化的官能基化」平成 24 年 2 月 上野 聡

⑥ 主な新聞発表

- (1) 平成 22 年 11 月 26 日 日経産業新聞 「亜酸化窒素作る酵素 結晶化し構造解析」城 宜嗣
- (2) 平成 22 年 11 月 26 日 日刊工業新聞 「一酸化窒素還元酵素 立体構造を解明」城 宜嗣
- (3) 平成 22 年 12 月 7 日 朝日新聞 「呼吸タンパク質の祖先解明 SPring-8」城 宜嗣
- (4) 平成 23 年 1 月 19 日 読売新聞 「CO₂を資源化 薬・工業品原料に」岩澤伸治
- (5) 平成 23 年 1 月 25 日 朝日新聞 「二酸化炭素で工業原料 東工大教授ら有機合成反応を開発」岩澤伸治
- (6) 平成 23 年 2 月 1 日 毎日新聞 「「炭素資源」の生成手法開発」岩澤伸治
- (7) 平成 23 年 2 月 3 日 読売新聞 「光合成に学ぶ CO₂から医薬品や樹脂」岩澤伸治
- (8) 平成 23 年 2 月 7 日 日本経済新聞 「クロスカップリング進化 前処理, 安価な物質で」中尾佳亮
- (9) 平成 23 年 3 月 8 日 日本経済新聞 「CO₂を原料に汎用樹脂 東大と住友精化」野崎京子
- (10) 平成 23 年 3 月 23 日 日刊工業新聞 「CO₂から樹脂・医薬品 「C-H 活性化」の研究進む 触媒使って化合物に結合」岩澤伸治
- (11) 平成 23 年 5 月 10 日 日本経済新聞 「燃料電池用 樹脂原料, 簡単に合成」生越専介
- (12) 平成 23 年 5 月 27 日 科学新聞 「ルテニウム金属錯体を高分子上で複合化 九大 光駆動型人工酵素開発」久枝良雄
- (13) 平成 23 年 6 月 9 日 化学工業日報 「九大一日産化学 光駆動型人工酵素を開発」久枝良雄
- (14) 平成 23 年 6 月 23 日 日刊工業新聞 「ポリケトン系樹脂 47度で変形可能」野崎京子
- (15) 平成 23 年 6 月 24 日 科学新聞 「光駆動型の人工酵素 九大が開発 ビタミン B12 保持」久枝良雄
- (16) 平成 23 年 7 月 15 日 科学新聞 「ビタミン B12 に光増感作用 九大の久枝教授らが発見」久枝良雄
- (17) 平成 23 年 12 月 9 日 中日新聞 「有用化合物安く合成 クロスカップリング 名大が新手法」山口潤一郎
- (18) 平成 23 年 12 月 9 日 読売新聞 「クロスカップリング反応 名大, 次世代型を開発」山口潤一郎
- (19) 平成 23 年 12 月 12 日 化学工業日報 「簡便クロスカップリング ニッケル触媒 鈴木式より安価」山口潤一郎
- (20) 平成 23 年 12 月 20 日 日刊工業新聞 「骨格化合物を効率合成 低コスト手法開発」山口潤一郎
- (21) 平成 24 年 1 月 23 日 神戸新聞 「古代微生物の構造突き止め 呼吸の進化解明に手がかり」城 宜嗣
- (22) 平成 24 年 2 月 15 日 産経新聞 「先端科学研究者に日本の 16 人を選出」佐藤哲也
- (23) 平成 24 年 1 月 1 日 科学新聞 「名大 次世代型クロスカップリング法開発 ビアリアル化合物安価・短工程で合成」山口潤一郎
- (24) 平成 24 年 5 月 17 日 日刊工業新聞 「銅触媒を用いる二酸化炭素固定化反応の開発」藤原哲晶

⑦ 社会に対する啓蒙活動等

- (1) 小中高校生への啓蒙活動 青少年のための科学の祭典 2011 サイエンス・フェスタ大阪大会 「クロスカップリングと炭素-水素結合カップリング: 次のノーベル化学賞?」平成 23 年 8 月 20 日 大阪市 茶谷直人
 - (2) 一般向け講演会 ノーベル賞のケミストリー「クロスカップリング」が開く有機合成化学 第 71 回東北大学サイエンスカフェ 平成 23 年 8 月 仙台市 大井秀一
 - (3) 鳥栖中学/高校講演会 SPring-8 でタンパク質の「形」を見る. 「見る」と何が分かる? 平成 23 年 10 月 18 日 鳥栖市 城 宜嗣
 - (4) 高等学校教諭対象講演会 「脱石油化学に挑む: 次世代触媒化学の創製を目指して」日本理化学協会東海ブロック研究会第 18 回研究発表大会 平成 23 年 10 月 19 日 名古屋市 斎藤 進
- その他, 各地での工業高等専門学校, 高等学校等での「分子活性化」に関する講演, 実験指導など 12 件

6. 研究組織と各研究項目の連携状況

[I] 研究組織

総括班

茶谷直人（阪大院工：領域代表・A01 班長）
岩澤伸治（東工大院理工：A02 班長）
真島和志（阪大院基礎工：A03 班長）
林 高史（阪大院工：事務担当）
伊東 忍（阪大院工：広報担当）

評価班

岩澤康裕（電気通信大学大学院情報理工学研究科）
田中晃二（京都大学物質-細胞統合システム拠点）
檜山爲次郎（中央大学研究開発機構）
宮浦憲夫（北海道大学大学院工学研究院）
村井眞二（奈良先端科学技術大学院大学）
渡辺芳人（名古屋大学大学院理学研究科）

計画班（12名）

A01 班

茶谷直人（阪大院工），野崎京子（東大院工）*，中尾佳亮（京大院工），村上正浩（京大院工）

A02 班

岩澤伸治（東工大院理工），川口博之（東工大院理工），唯美津木（分子研）*，
伊東 忍（阪大院工）

A03 班

真島和志（阪大院基礎工），後藤 敬（東工大院理工），林 高史（阪大院工），
城 宜嗣（理研播磨）

*平成 22 年度のみ

公募班（44名）

A01 班

佐藤美洋（北大院薬），中村 達（東北大院理），中田憲男（埼玉大院理工），
田中 健（東京農工大院工），平野雅文（東京農工大院工），向 智里（金沢大院医薬保健），
安藤香織（岐阜大工），山口潤一郎（名大院理），大村智通（京大院工），白川英二（京大院理），
塚野千尋（京大院薬），佐藤哲也（阪大院工），森本 積（奈良先端大物質），
高井和彦（岡山大院自然），上野 聡（九大院理），木村正成（長崎大院工），
尾野村治（長崎大院医歯薬），秋山隆彦（学習院大理）**，緒方賢一（中央大理工），
柴田高範（早稲田大先進理工）

**平成 23 年度のみ

A02 班

橋本久子（東北大院理），大井秀一（東北大環境保全），森 聖治（茨城大理），
松永茂樹（東大院薬），高尾俊郎（東工大院理工），斎藤 進（名大院理），
浦 康之（奈良女大理），河内 敦（広大院理），水田 勉（広大院理），濱崎昭行（九大院理），

砂田祐輔（九大先導研），竹本 真（府大院理），武藤雄一郎（東京理科大），
山下 誠（中央大理工），椎名 勇（東京理科大）

A03 班

有澤光弘（北大院薬），原 賢二（北大触媒），尾中 篤（東大院総合），
伊津野真一（豊橋大院工），藤原哲晶（京大院工），安田 誠（阪大院工），
南方聖司（阪大院工），生越専介（阪大院工），林 昌彦（神戸大院理），
松尾貴史（奈良先端大物質），久枝良雄（九大院工）

アカデミック班友（2名）

野崎京子（東大院工），唯美津木（分子研）

企業班友（10社）

宇部興産(株) 研究開発本部有機化学研究所・所長 宮田博之
(株)エーピーアイコーポレーション ヘルスケア事業部応用開発研究所・主席研究員 関 雅彦
(株)クラレ くらしき研究センター合成研究所・所長 大木弘之
住友化学(株) 有機合成研究所・フェロー 池平秀行
ダイセル化学工業(株) 研究統括部コーポレート研究所・主任研究員 高瀬一郎
(株)日本触媒 基盤技術研究所・所長 中川浩一
富士フイルム(株) R & D 統括本部有機合成化学研究所・研究主幹 中村剛希
三井化学(株) 触媒科学研究所・所長 田脇新一郎
(株)三菱化学科学技術研究センター 合成研究所 大瀧央士
三菱レイヨン(株) 中央技術研究所・所長 吉川雅博

[II] 主な共同研究

○領域内共同研究による論文発表 ----- 7 報

(1) Nickel/Lewis Acid-catalyzed Cyanoesterification and Cyanocarboxylation of Alkynes

Hirata, Y.; Yada, A.; Nakao, Y.; Hiyama, T.; Ohashi, M.; Ogoshi, S.
J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 10070–10077.

(2) Synthesis of Fluorene Derivatives through Rhodium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization

Morimoto, K.; Itoh, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Shibata, Y.; Tanaka, K.; Miura M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, in press.

(3) Copper(I)-Dioxygen Reactivity in a Sterically Demanding Tripodal Tetradentate tren Ligand. Formation and Reactivity of a mononuclear Copper(II) End-on Superoxo Complex

Kobayashi, Y.; Ohkubo, K.; Nomura, T.; Kubo, M.; Fujieda, N.; Sugimoto, H.; Fukuzumi, S.; Goto, K.; Ogura, T.; Itoh, S.
Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, in press.

(4) Creation of an Artificial Metalloprotein with a Hoveyda–Grubbs Catalyst Moiety through the Intrinsic Inhibition Mechanism of α -Chymotrypsin

Matsuo, T.; Imai, C.; Yoshida, T.; Saito, T.; Havashi, T.; Hirota, S.
Chem. Commun. **2012**, *48*, 1662–1664.

他 3 報

○領域内共同研究による学会発表 ----- 7 報

○領域内で新たに現在計画・進行中の共同研究 ----- 45 件

○領域外との共同研究による論文発表 ----- 71 報

7. 研究費の使用状況

[I] 予算配分

	平成22年度	平成23年度
総括班	9,200,000 円	13,000,000 円
計画班	208,300,000 円	124,400,000 円
公募班	0 円	122,900,000 円

[II] 予算使用状況

平成22年度	物品費	旅費	謝金等	その他	合計
総括班	1,024,334 円	4,553,430 円	357,934 円	3,264,302 円	9,200,000 円
計画班	195,234,425 円	8,734,482 円	230,432 円	4,091,611 円	208,300,000 円

平成23年度	物品費	旅費	謝金等	その他	合計
総括班	355,654 円	7,628,949 円	711,889 円	4,303,508 円	13,000,000 円
計画班	99,879,213 円	10,323,781 円	8,944,713 円	3,550,445 円	122,698,152 円*
公募班	91,697,768 円	13,227,293 円	401,624 円	9,015,076 円	114,341,761 円**

* 2名の計画班の辞退と繰越分の差額が発生 ** 1名の公募班員の辞退と繰越分の差額が発生

[III] 領域内共同利用機器 (研究の迅速な推進のために平成22年度に購入)

- ① 核磁気共鳴装置 日本電子製 JEOL ECS-400
設置場所：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
- ② 微小結晶用 X線回折装置 リガク製 VariMax with Saturn
設置場所：東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻
- ③ イオンスプレー付飛行型質量分析計 ブルカーダルトニクス製 micrOTOF-II
設置場所：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
- ④ 微小結晶用 X線回折装置 リガク製 VariMax with IP (image plate)
設置場所：大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻
- ⑤ タンパク質結晶化装置 (ナノリッター分注システム) Bio-Lab 製 mosquito
設置場所：理化学研究所播磨研究所城生体金属科学研究室

いずれも新学術領域ホームページ
<<http://www.molecular-activation.jp/contact/index.html>>に掲載し (右の写真付き), 班員間の有効な共同利用を図り, 領域の研究全体のスムーズな遂行に寄与している.



8. 今後の研究領域の推進方策

① 若手育成を図るための方策：今年度の若手シンポジウム等

- (1) 第3回若手セミナー（平成24年8月31日～9月1日：岩手県花巻市大沢温泉）
〔非公開：第3回から若手外国人研究者を招へいし、国際若手シンポジウムとして企画〕
Soon H. Hong (Seoul National University, Korea)
Chun-Yu Ho (The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong) を招へい
- (2) その他、若手班員、連携研究者の海外講演旅行派遣（本年度3件程度）
- (3) 主催、共催の国際シンポジウムでの優先的発表

② 海外研究者との積極的交流推進のための方策：主催国際シンポジウム

- (1) 2nd International Symposium on Molecular Activation (Nov. 11–12, 2012: Nara, Todaiji Culture Center)
- (2) 3rd International Symposium on Molecular Activation (July 26–27, 2013, Colorado, USA)
- (3) Japan-Canada Joint Symposium on Molecular Activation (Jul. 5–6, 2014, Ottawa, Canada)

③ 企業との連携を図るための方策：企業講演

- (1) 田形 剛（広栄化学工業（株））第4回公開シンポジウムにて、
企業特別講演（平成25年1月31日）「炭素－水素結合のポリル化（仮題）」
- (2) 関 雅彦（（株）エーピーアイコーポレーション）第5回公開シンポジウムにて
企業特別講演（平成25年5月）「ルテニウムを触媒とする炭素－水素結合のフェニル化を用いた中間体合成（仮題）」
- (3) 第6回公開シンポジウム以降も、毎回企業特別講演を企画予定
- (4) 企業班友との交流：公開シンポジウム参加要請、企業に向けての情報発信（ニュースレター、成果報告書の発送等）

④ 分野の拡大と広報活動

- (1) 新学術領域「有機分子触媒」とのジョイント公開シンポジウム（平成26年6月を予定）
- (2) 書籍出版「C–H and C–C Bond Cleavage Reactions（仮題）」
N. Chatani, K. Takai, and M. Murakami (Editors)
Wiley-VCH Verlag
- (3) 日本化学会第93春季年会シンポジウム『アジア国際シンポジウム』（平成25年3月）
（有機化学ディビジョン、グリーンケミストリーディビジョンと共催の予定）
- (4) 第4回公開シンポジウム（平成25年1月31日～2月1日：福岡市九州大学医学部百年講堂）
- (5) 第5回公開シンポジウム（平成25年5月：姫路市）
- (6) 錯体化学会第62回討論会（富山大学）において分子活性化ミニシンポジウム主催
「直截的分子変換を可能とする金属触媒反応場の化学」（平成24年9月21日）
- (7) International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC XVI)において、分子活性化ミニ国際シンポジウムを主催（平成25年8月3日）
- (8) 共同研究推進のため、班員どうしの共同研究に付随する旅費を総括班から積極的にサポートする制度を継続する。

9. 総括班評価者による評価の状況

電気通信大学大学院情報理工学研究科 岩澤康裕 先生

新学術領域研究「分子活性化」は、わが国が強い有機合成研究領域をさらに発展させて、特に、結合活性化法、新しい反応活性種、新しい反応場という3つの王道ともいべき柱を設定し、チャレンジすべき課題に正面から力強く向き合い、各班とも幾つかの注目される世界を先導する研究成果を挙げており、今後の期待を一層強く抱かせる。班員相互の連携、共同に基づく研究成果も見え出している。今後は、真に目標を実現した成果や予想外の成果がどの位生まれるか、化学のみならず他分野へのインパクトも視野にいたした研究活動と成果が生まれるか、また、次代を担う若者に魅力を感じさせるなど社会的な波及効果も生まれることが期待される。各班の方針と進むべき方向は妥当であり成果も十分に上がっていると評価される。

京都大学物質-細胞統合システム拠点 田中晃二 先生

本新学術領域(略称:分子活性化)の第3回公開シンポジウムが金沢歌劇座で5月18, 19日に開催され、班員による18件の研究発表と1件の特別講演(Karl Scheidt, USA)が行われた。本領域研究の主テーマの一つである有機化合物の特定箇所の炭素—炭素、炭素—水素結合の生成と切断に関しては、幾つかの興味ある研究報告がなされた。たとえば、有機カルボニル化合物の光励起を利用する位置選択的な炭素—水素結合開裂に引き続いた骨格変換が見いだされた。現状では光源として近紫外光が用いられているが、適当な光増感剤との組み合わせで通常の可視光を使った分子変換への展開が期待された。安価なNi錯体触媒を用いて多様なヘテロ芳香環に対する芳香環直接アリール化反応の開発に成功し、数種類のヘテロビアリール骨格形成に成功しており、同様の骨格を有する生物活性物質合成に大きな進展を与えた。これらかの物質変換反応として遷移金属を用いない炭素—炭素結合生成も重要な研究課題となっており、今回、温和な反応条件下、遷移金属を用いることなく炭素—炭素結合が順次生成する過程を見事に解明しており、新たな炭素鎖形成反応として今後の発展に非常に興味を持たれた。CO₂, CO等の気体分子とともに、有力なC1源であるHCHOを用いたスチレンとのヒドロホルミル化反応による不斉アルデヒド合成が報告された。一方、HCHOは通常3量体(HCHO)₃として存在するために単量体を発生するためには250℃以上の加熱を必要とするが、ゼオライト中では(HCHO)₃よりも単量体HCHOが安定に存在することが見いだされており、HCHOをC1源とする新たな反応系の開発が期待された。

これらの研究成果は本新学術領域(略称:分子活性化)が目指す化学結合の新たな活性化、新しい触媒反応、反応場の開発と合致しており、当初の研究目的が順調に進展しており、これからの発展が大いに期待される。

中央大学研究開発機構 檜山爲次郎 先生

2010年のノーベル化学賞がクロスカップリング反応の普及に貢献した3氏に与えられたことは、遷移金属触媒を利用する炭素—炭素結合形成を研究する有機金属化学、有機合成化学に従事する者を鼓舞する出来事であった。ただ、反応自身は今から40年も前に見つけられていたもので、有機金属反応剤や有機ハロゲン化合物を予め調製しておく必要があるとか、副生する金属塩を廃棄しなければならないとか、将来の合成反応に求められるグリーンケミス

トリーの観点からすれば、旧式の反応であるとの感はぬぐいきれない。これからは、これらの問題点を克服する反応が求められる。そのアプローチの一つが、不活性結合の活性化を利用する変換反応である。この新学術領域研究は、この課題に焦点をあてて、いろいろな視点から検討を加え、21世紀に求められる合成反応を確立しようとしている、誠に時宜を得たものである。研究チームメンバーは比較的若手が多いだけでなく、若手を中心とするシンポジウムを開催したり、普段の研究発表会での討議も熱心である。実際、目を見張る成果が相次いで得られていて、今後の発展に大きな期待をもっている。また、この分野はわが国が欧米に比して最も強い分野であり、わが国の有機合成の将来を明るいものにしていく。従って、今後も強力に支援すべきであると考えている。

北海道大学大学院工学研究院 宮浦憲夫 先生

次世代の有機化学の最先端課題である化学的に不活性な水素-炭素あるいは炭素-炭素結合の活性化と合成化学的利用に精力的に取り組んでおり、すでに海外から注目される多くの成果をあげている。また、次世代の後継者である若手の育成も順調に推移しており、成果が期待される。

奈良先端科学技術大学院大学 村井眞二 先生

学術的・社会的に要請されている物質の入手のための合成法の革新を追求するプロジェクトであり、斬新で波及効果を持つすぐれた成果が多数見られ、期待以上にうまく進行している。一方、何を作るべきかよりも、なにが作りやすいかを起点とする研究者も散見され、本プロジェクトの目標としての方法論および標的について参加者の意識を高める努力が望まれる。

名古屋大学大学院理学研究科 渡辺芳人 先生

分子活性化プログラムは、炭素-炭素結合の形成反応や酸化、還元反応等を様々な触媒の特性を活かしながら、一気に進める反応系の開発に焦点を絞っている。今後、日本の合成化学、有機金属化学などを先導する事が期待される若手研究者を意識的にメンバーに入れている点が高く評価できる。また、焦点が絞られているだけに、各研究者間の議論も的確であり、お互いを刺激するシンポジウム・成果報告会が開催されており、当該分野の研究が、今後とも世界のリーダーとして研究を牽引する事を感じさせる。各研究者は、自分の独自の反応系というものを持っており、これが強みとなっていることは明らかである。一方で、こうした優秀な若手を折角集めることに成功しているのだから、このメンバーが共通して挑戦するような課題を複数設定し、共同研究などにより未踏でチャレンジな課題に積極的にアタックするという様な仕掛けにより、より革新的な研究成果を導き出すという工夫をしてはどうだろうか。