

令和 6 年 4 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01941

研究課題名(和文)炭素-水素結合変換反応における位置および立体選択性制御法の創出

研究課題名(英文)Creation of Regio- and Stereocontrol Methods of C-H Transformations

研究代表者

國信 洋一郎(Kuninobu, Yoichiro)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：40372685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：触媒と基質との間に働く静電相互作用を利用することで、芳香族アニリニウム塩のオルト位選択的なベンジル位C(sp³)-Hアルキル化反応の開発に成功した。この反応を利用することで、アミノ酸であるバリンやバリンを含むジペプチドやトリペプチドのバリン選択的なC(sp³)-Hアルキル化反応が実現した。また、基質と添加剤との間に働く水素結合を利用することで、インドール誘導体の2位でのC(sp²)-Hボリル化反応が大幅に加速されることを見出した。さらに、芳香族化合物を環状化合物であるシクロデキストリンに包接させることで、芳香族化合物の位置選択的なC(sp²)-Hトリフルオロメチル化反応の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素-水素変換反応は、従来の有機合成反応の一部を置き換える可能性を秘めている重要な反応であるものの、有機化合物には同様の反応性を有する炭素-水素結合が数多く含まれるため、狙った位置でのみ反応を進行させるための位置選択性の制御は重要課題である。本研究は、その重要課題に独自の切り口で取り組むものであり、新しい位置選択性制御法を提供しこれまでに実現が困難だった変換反応を可能にする点で学術的意義は大きい。また、本研究がさらに進展し、様々な有機化合物の炭素-水素結合を自在に変換できるようになれば、有用有機化合物を短工程・短時間かつ安価に製造できるようになるため、社会的重要性も高い。

研究成果の概要(英文)：The ortho- and benzyl-position-selective C(sp³)-H alkylation of aromatic anilinium salts has been successfully developed by utilizing the electrostatic interaction between catalyst and substrate. By using this reaction, valine-selective C(sp³)-H alkylation of dipeptides and tripeptides containing valine(s) was realized. We also found that the C(sp²)-H borylation at the 2-position of indole derivatives is greatly accelerated by utilizing hydrogen bonds between the substrate and the additive. Furthermore, by inclusion of aromatic compounds in cyclodextrin, which is a cyclic compound, we succeeded in developing site-selective C(sp²)-H trifluoromethylation of aromatic compounds.

研究分野：有機合成化学、有機金属化学

キーワード：位置選択性 C-H結合変換 非共有結合性相互作用 触媒

1. 研究開始当初の背景

有機化合物の合成において汎用されている炭素-ハロゲン結合やカルボニル基を足掛かりとする有機合成反応に比べ、炭素-水素 (C-H) 結合の直截的な変換反応では、反応点となる炭素-ハロゲン結合やカルボニル基のような官能基をあらかじめ基質に導入する必要がなく、副生成物の生成も最小限に抑えられるため、理想的な次世代型の反応である。しかし、有機分子内には多種多様な C-H 結合が数多く存在するため、望みの反応点だけで反応を進行させるための位置および立体選択性の制御が重要である。C-H 結合変換反応における位置選択性の制御には、「配向基」と呼ばれる、触媒の金属中心に配位可能な基質に含まれる配位性官能基が多用されてきた (以下、配向基法と記載する)。しかし、配向基法は優れた位置選択性制御法であるにもかかわらず、以下のような問題点が存在する：(1) 基質への配向基の導入や生成物からの配向基の除去が必要なこと、(2) 多くの場合に生成物から配向基を除去することは困難なこと、(3) 基本的に、配向基近傍 (芳香族化合物では配向基のオルト位、脂肪族化合物では配向基の β 位など) での変換反応しか進行させることができないこと、(4) 反応の位置選択性を基質で制御していること。これらの問題点は、C-H 結合変換反応を実用的に利用する際の大きな妨げとなっていた。そのため、配向基法に代わる位置選択性制御法の開発が必要不可欠である。

芳香族化合物やヘテロ芳香族化合物に含まれる $C(sp^2)$ -H 結合の変換反応に比べて、脂肪族化合物に含まれる $C(sp^3)$ -H 結合の変換反応の開発は難しく、報告例が少ないのが現状である。また、 $C(sp^3)$ -H 結合の不斉変換反応の開発は、未だ発展途上である。不斉 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応の例はあるが、配向基を利用するものがほとんどであり、用いることのできる基質に大きな制約がある。応募者らはこれまでに、触媒と基質間での水素結合や Lewis 酸-塩基相互作用のような非共有結合性相互作用を利用することで、 $C(sp^2)$ -H 結合変換反応における新しい位置選択性制御法を提案し、困難だった位置選択的 $C(sp^2)$ -H 結合変換反応を実現した (*Nature Chem.* **2015**, *7*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1495)。応募者らの研究を契機に、世界中の複数の研究グループによって、水素結合や Lewis 酸-塩基相互作用に加え、静電相互作用や配位結合などの非共有結合性相互作用を用いた位置選択的 $C(sp^2)$ -H 結合変換反応が多数開発されるようになり、応募者が提案した非共有結合性相互作用を利用する方法が $C(sp^2)$ -H 結合変換反応における位置選択性制御に極めて有効であることが実証されている。そこで、非共有結合性相互作用を利用することで、本研究で焦点を当てる $C(sp^3)$ -H 結合変換反応における位置選択性や立体選択性の制御も実現できる、との考えに至った。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに $C(sp^3)$ -H 結合変換反応の位置選択性制御に多用されてきた配向基法の問題点を解決するとともに、これまで実現できなかった $C(sp^3)$ -H 結合変換反応や不斉 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応を開発するため、触媒と基質間に働く非共有結合性相互作用を利用する位置選択性制御法や立体選択性制御法を開発することを目的とした。

配向基を利用する位置選択的 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応の例は知られているが、変換できる $C(sp^3)$ -H 結合が配向基近傍に限られる、という問題がある。また、配向基を用いない $C(sp^3)$ -H 結合変換反応も知られているが、同様の反応性をもつ $C(sp^3)$ -H 結合が複数存在する基質では、位置選択性は発現せず、複数の異性体の混合物が生成するという問題がある (例えば、White ら, *Nature Chem.* **2019**, *11*, 213)。そこで、応募者らが報告するまでは C-H 結合変換反応の位置選択性の制御として報告例のなかった、触媒配位子と基質間での非共有結合性相互作用を利用するという応募者独自の手法により、これまで困難だった位置選択的 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応を実現することを考えた。また、相互作用 (引力) ではなく反発力 (斥力) を C-H 結合変換反応の位置選択性制御に利用した例も、立体反発を利用した数例を除いて報告されていない。本研究では、立体反発を利用した位置選択的 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応も達成することも目標とした。

3. 研究の方法

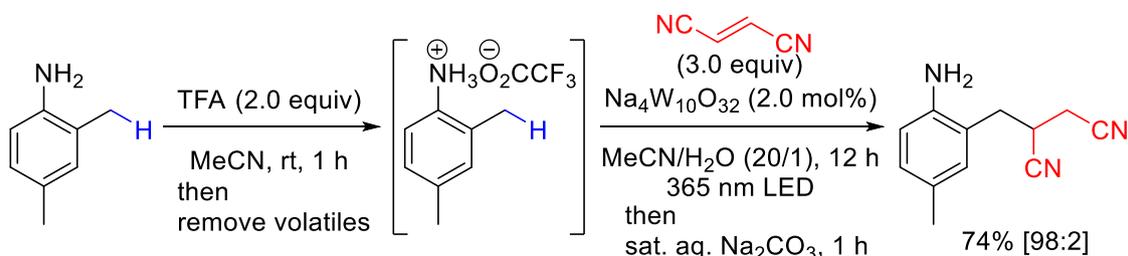
3-1. $C(sp^3)$ -H 変換反応における位置選択性制御法の開発

応募者らはこれまでに、水素結合や Lewis 酸-塩基相互作用のような非共有結合性相互作用を利用した $C(sp^2)$ -H 結合の位置選択性制御法を創出・利用することで、位置選択的 $C(sp^2)$ -H 変換反応を開発してきた (*Nature Chem.* **2015**, *7*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1495)。本研究では、それらの反応開発の際に得られた知見に基づき、静電相互作用や超分子相互作用のような非共有結合性相互作用を巧みに利用することで、位置選択的 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応を開発することを目的に、研究を遂行した。また、将来的に医薬品や農薬、有機機能性材料分子の合成に使用していただくことができるよう、単純な有機分子だけでなく、種々の官能基を有する生体分子 (アミノ酸やペプチド、糖類) をモデル化合物とし、それら有機分子の位置選択的 $C(sp^3)$ -H 結合変換反応も開発することにした。 $C(sp^2)$ -H 結合変換反応とは異なり、本研究で着目する $C(sp^3)$ -H 結合変換反応では、水系溶媒や極性有機溶媒中でラジカル反応を進行させることも想定しているため、利用する非共有結合性相互作用としては、水系溶媒や極性有機溶媒中でも効率よく働く超分子相互作用や静電相互作用を中心に検討した。

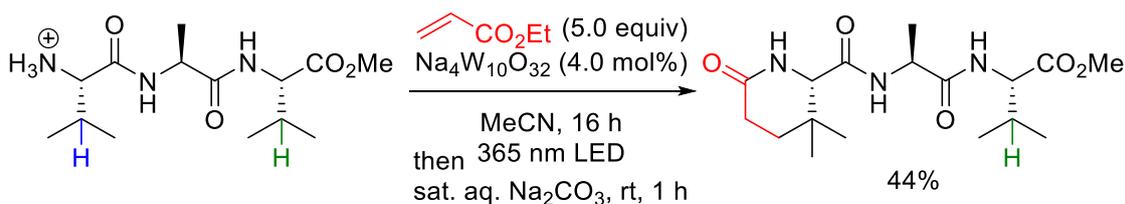
4. 研究成果

本研究では、位置選択的な炭素-水素 (C-H) 結合変換反応を中心に反応の開発を行った。

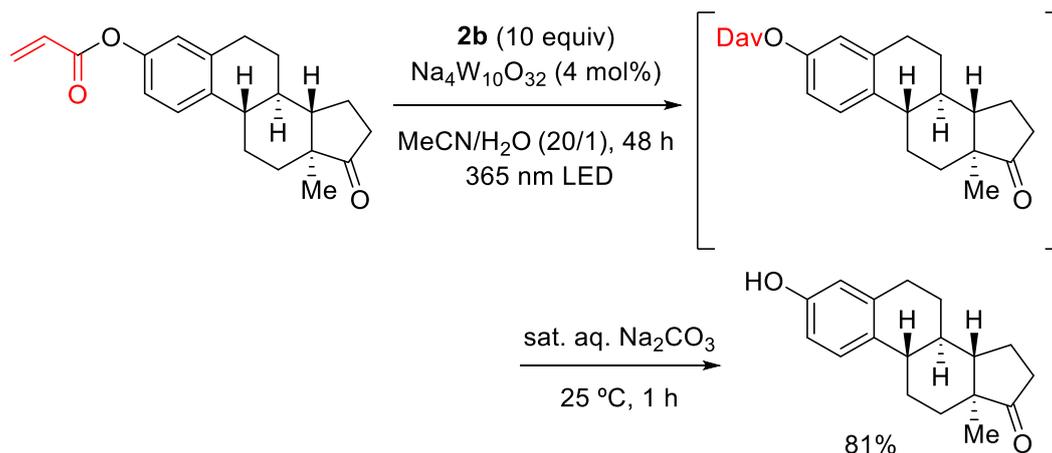
我々は以前に、イリジウム触媒のウレア部位もしくはボリル基と基質との間に働く水素結合もしくは Lewis 酸-塩基相互作用を利用することで、従来困難だった芳香族化合物のメタ位やオルト位選択的な C(sp³)-H ボリル化反応の開発に成功している (*Nat. Chem.* **2015**, *7*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1495)。これらの反応の知見を活かし、基質の適用範囲の拡張を目指すべく、触媒と基質間に働く非共有結合性相互作用を C(sp³)-H 結合変換反応に適用することを考えた。アニオン性を有するデカタングステン酸塩光触媒とカチオン性を有するアニリニウム化合物との間に働く静電相互作用を利用することで、芳香族アニリニウム塩のオルト位選択的なベンジル位 C(sp³)-H アルキル化反応の開発に成功した (*ACS Catal.* **2022**, *12*, 3058)。



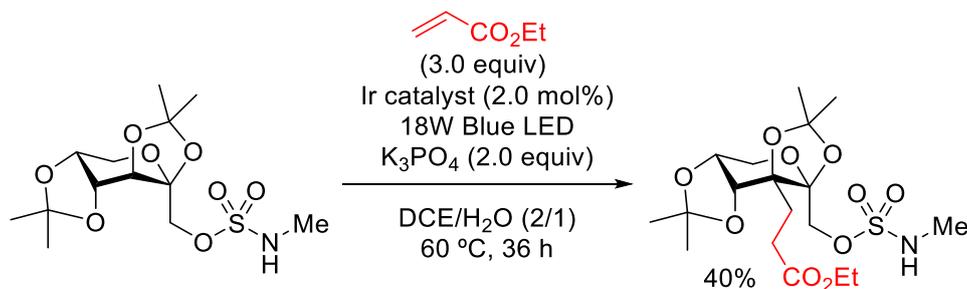
この反応の基質適用範囲の拡張を図るべく、複数の官能基を含む生体分子であるアミノ酸やペプチド類の選択的な変換反応について検討した。N 末端をプロトン化することでカチオン性官能基であるアンモニウム塩とし、アニオン性のデカタングステン酸塩光触媒との静電相互作用を形成することで、アミノ酸であるバリンやバリンを含むジペプチドやトリペプチドのバリン選択的な C(sp³)-H アルキル化反応が実現できることを明らかにした (*Org. Lett.* **2023**, *25*, 3708)。



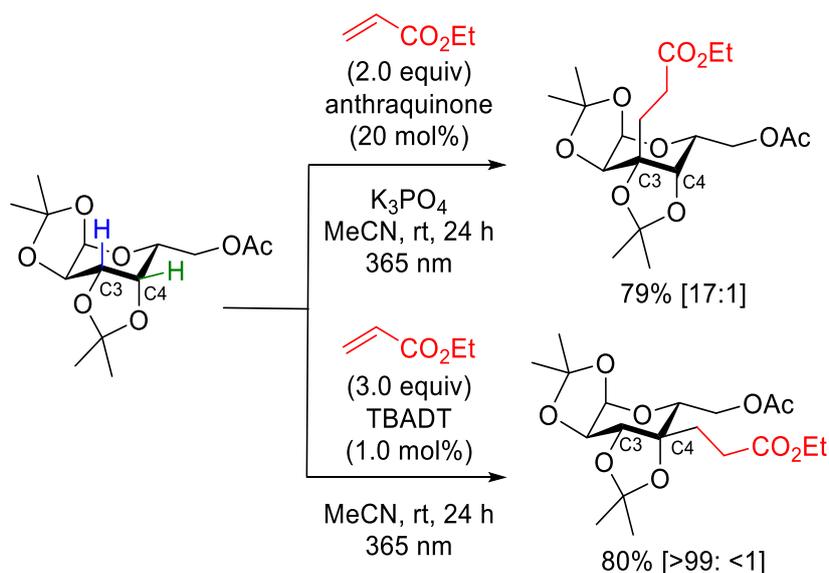
また、本反応を利用することで、新たな脱離基である 5-アンモニウム-4,4-ジメチルバレリル基を開発し、アルコール類やフェノール類、アニリン類の脱保護反応や、脱保護反応を利用する生物活性分子や蛍光性分子の放出反応を開発することができた (*Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202301015)。



生体分子として、アミノ酸やペプチドのみならず、糖類での位置選択的な C(sp³)-H 変換反応も実現した。分子内水素原子移動反応を利用することにより、糖類の位置選択的な C(sp³)-H アルキル化反応が進行することを見出した (*Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3124)。

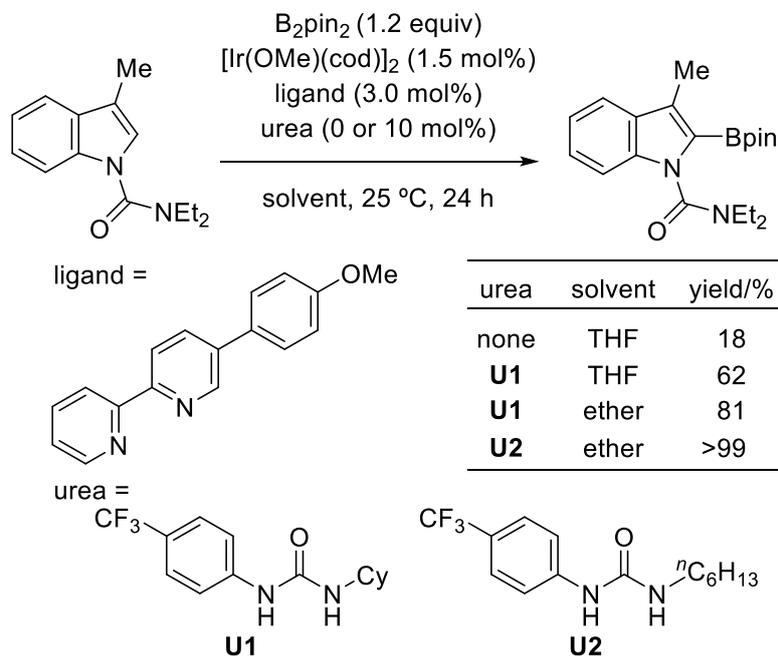


この反応を分子間水素原子移動反応に展開することに成功し、糖類の位置選択的な分子間 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ アルキル化反応の開発に成功した (*Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 2577)。本反応において、アントラキノン触媒では結合解離エネルギーの最も小さい C-H 結合で、よりかさ高いデカタングステン酸塩光触媒では立体障害の最も少ない C-H 結合でそれぞれ反応が進行することを見出すことができ、触媒を置き換えることで反応点をスイッチできることを明らかにした。

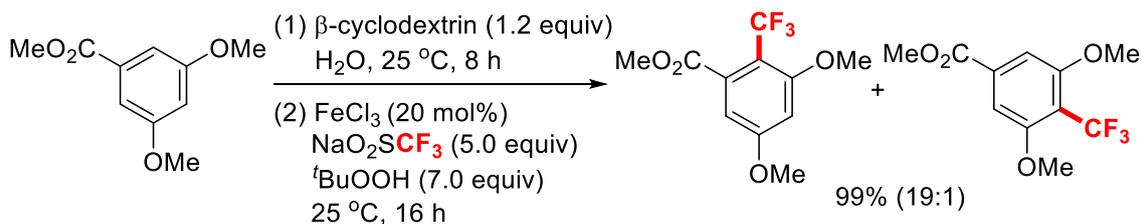


$\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合変換反応としては、その他にも、マンガン触媒によるラジカル的な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 臭素化反応の開発も行った (*Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, 17, 885)。

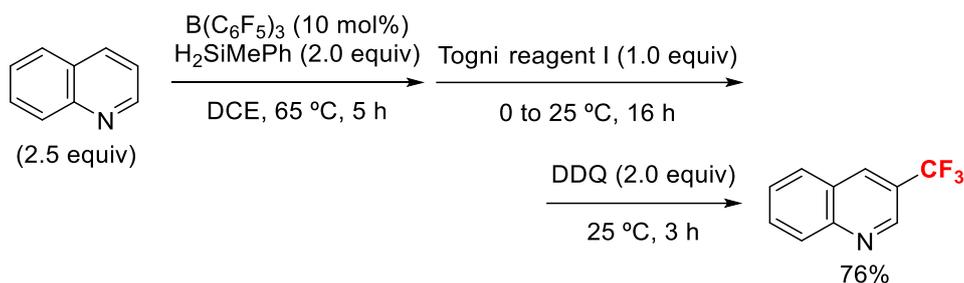
窒素原子上にカルボニル基を有するインドール類の C-H ボリル化反応において、ウレアを添加することで、2位での C-H ボリル化反応が大幅に加速されることを見出した (*Chem. Lett.* **2021**, 50, 808)。



芳香族化合物の位置選択的な C(sp²)-H トリフルオロメチル化反応の報告例は、配向基を利用する反応に限られていた。本研究では、芳香族化合物を環状分子であるシクロデキストリンで包接することで、位置選択的な C(sp²)-H トリフルオロメチル化反応の開発に成功した (*Org. Lett.* **2021**, *23*, 4327)。



ピリジン類やキノリン類のボラン触媒によるヒドロシリル化によるエナミン型中間体の生成、引き続き Togni 試薬 I との反応および DDQ による酸化により、ピリジン類やキノリン類の 3 位でのトリフルオロメチル化に初めて成功した (*Org. Lett.* **2022**, *24*, 8218)。



また、本研究期間内に、非共有結合性相互作用を利用する位置選択的な C-H 変換反応の開発および位置選択的なフッ素官能基導入反応の開発に関する Personal Account を執筆した (非共有結合性相互作用を利用する位置選択的な C-H 変換反応の開発: *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, *80*, 421; *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300149、位置選択的なフッ素官能基導入反応の開発: *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300003)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wu Di, Shiozuka Akira, Kawashima Kyohei, Mori Toshifumi, Sekine Kohei, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 25
2. 論文標題 Bifunctional 1-Hydroxypyrene Photocatalyst for Hydrodesulfurization via Reductive C(Aryl)-S Bond Cleavage	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3293 ~ 3297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.3c01061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Song Jizhou, Torigoe Takeru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 25
2. 論文標題 Decatungstate-Catalyzed C(sp ³)-H Alkylation of a Val Residue Proximal to the N-Terminus Controlled by an Electrostatic Interaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3708 ~ 3712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.3c01154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Li Yanru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 365
2. 論文標題 Site Selective Direct Intermolecular C(sp ³)-H Alkylation of Saccharides and Switching of Reaction Sites by Changing Photocatalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 2577 ~ 2587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.202300329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kuninobu Yoichiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Regioselective C-H Trifluoromethylation and Its Related Reactions of (Hetero)aromatic Compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202300003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202300003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuninobu Yoichiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Non Covalent Interaction Controlled Site Selective C-H Transformations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202300149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202300149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Song Jizhou, Torigoe Takeru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 26
2. 論文標題 5 Ammonium 4,4 dimethylvaleryl (Amv) Group: Generation from Acryloyl Group through Decatungstate Catalyzed C(sp ³)-H Addition and Removal by Base Triggered Cyclization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202301015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202301015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Kohei, Kuninobu Yoichiro, Shiozuka Akira	4. 巻 54
2. 論文標題 Photoinduced Organic Reactions by Employing Pyrene Catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 2330 ~ 2339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1739-4793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuninobu Yoichiro	4. 巻 80
2. 論文標題 Creation of Transition Metal Catalysts with Substrate Recognition Moiety and Development of Regioselective and Substrate Specific Reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 421 ~ 430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.80.421	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawazu Ryohei, Torigoe Takeru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Iridium Catalyzed C(sp ³)-H Borylation Using Silyl Bipyridine Pincer Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202202327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202202327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiozuka Akira, Sekine Kohei, Toki Takumi, Kawashima Kyohei, Mori Toshifumi, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Photoinduced Divergent Deaminative Borylation and Hydrodeamination of Primary Aromatic Amines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 4281 ~ 4285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c01663	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Toshiaki, Sekine Kohei, Kawashima Kyohei, Mori Toshifumi, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 2022
2. 論文標題 Near Infrared and Dual Emissions of Diphenylamino Group Substituted Malachite Green Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202200873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Muta Ryuhei, Torigoe Takeru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 24
2. 論文標題 3-Position-Selective C-H Trifluoromethylation of Pyridine Rings Based on Nucleophilic Activation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 8218 ~ 8222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c03327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang, J.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y.	4. 巻 50
2. 論文標題 Urea-accelerated Iridium-catalyzed 2-Position-selective C-H Borylation of Indole Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 808-811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li, Y.; Miyamoto, S.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y.	4. 巻 19
2. 論文標題 Regioselective C(sp ³)-H Alkylation of Fructopyranose Derivative by 1,6 HAT	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 3124-3127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D10B00326G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sneh, K.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y.	4. 巻 17
2. 論文標題 Manganese/Bipyridine-catalyzed Non-directed C(sp ³)-H Bromination Using NBS and TMSN ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Beilstein J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 885-890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.17.74	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lu, X.; Kawazu, R.; Song, J.; Yoshigoe, Y.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 Regioselective C-H Trifluoromethylation of Aromatic Compounds by Inclusion in Cyclodextrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 4327-4331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01259	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiozuka, A.; Sekine, K.; Kuninobu, Y.	4. 巻 23
2. 論文標題 Photoinduced Deaminative Borylation of Unactivated Aromatic Amines Enhanced by CO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 4774-4778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dong, Y.; Sekine, K.; Kuninobu, Y.	4. 巻 57
2. 論文標題 Facile Synthesis of Tribenzosilolepins from Terphenyls and Dihydrosilanes by Electrophilic Double Silylation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 7007-7010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC02326H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jiang, Z.; Sekine, K.; Kuninobu, Y.	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of Fluorenes and Their Related Compounds from Biaryls and Meldrum's Acid Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 843-846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06212C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li, H.-L.; Yang, D.; Jing, H.-Q.; Antilla, J.; Kuninobu, Y.	4. 巻 24
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Enantioselective C(sp ³)-H Arylation of 2-Propyl Azaaryls Enabled by Amino Acid Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 1286-1291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c04215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Zeng, J.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y.	4. 巻 12
2. 論文標題 Control of Site-Selectivity in Hydrogen Atom Transfer by Electrostatic Interaction: Proximal-Selective C(sp ³)-H Alkylation of 2-Methylanilinium Salts Using a Decatungstate Photocatalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3058-3062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c00278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計38件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 曾 嘉林、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 静電相互作用を利用したデカタングステン酸塩光触媒による2-メチルアニリニウム塩の位置選択的C(sp ³)-Hアルキル化
3. 学会等名 第32回万有福岡シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩塚 朗、関根 康平、土岐 拓未、川島 恭平、森 俊文、國信 洋一郎
2. 発表標題 光誘起電子移動を鍵とする芳香族第一級アミンの炭素-窒素結合切断を伴うポリル化および脱アミノ化反応の開発
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宋 濟舟、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ペプチド主鎖N末端アンモニウムとの静電相互作用を利用したデカタングステン酸塩光触媒によるバリン残基の選択的なC(sp ³)-Hアルキル化
3. 学会等名 120回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土岐 拓未、塩塚 朗、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 光誘起電子移動を鍵とする芳香族第一級アミンの脱アミノ化反応の開発
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牟田 龍平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ピリジン環の求核的活性化を経る3位選択的トリフルオロメチル化
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 峯 海史、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型PNSiピンサー配位子を用いたイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥越 尊、河津 稜平、峯 海史、國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型ピンサー配位子を用いるイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤 和人、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ロジウム触媒によるベンゾシロール誘導体の合成
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤 和人、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いた含ケイ素環状分子合成法の開発
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Synthesis of pi-Conjugated Molecules by Double (Sila-)Friedel-Crafts Reaction
3. 学会等名 The International Symposium on Organic Reactions (ISOR-15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Synthesis of pi-Conjugated Molecules by Double (Sila-)Friedel-Crafts Reaction
3. 学会等名 ICPAC Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤 和人、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いたアルキンの分子内および分子間ヒドロ官能基化による含ケイ素環状化合物の選択的な合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Di Wu, Akira Shiozuka, Kohei Sekine, Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Photoinduced Hydrodesulfurization of Alkylthio Group-substituted Aromatic Compounds via C(sp ²)-S Bond Cleavage
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hui Jiang, Takeru Torigoe, Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Hydrogen Bond-Accelerated Decatungstate-Catalyzed C(sp ³)-H Alkylation of 2-Methylphenylboronic Acid Derivatives
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 曾 嘉林、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 紫外光照射によるSelect fluorを用いる2-メチルベンゼンスルホン酸塩誘導体のベンジル位ジフッ素化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩塚 朗、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 光エネルギーを利用する不活性なC-N結合切断を伴う芳香族アミンのポリル化反応
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 姜 志彦、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 二重炭素 炭素結合形成によるフルオレン合成反応の開発
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤 和人、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ロジウム触媒によるケイ素架橋スチルベン類の新規合成反応の開発
3. 学会等名 第118回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 艶茹, 宮本 翔太, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 Regioselective C(sp ³)-H Alkylation of Fructopyranose Derivative by 1,6 HAT
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 姜 志彦, 関根 康平, 國信 洋一郎
2. 発表標題 二重炭素 炭素結合形成によるフルオレン合成反応の開発
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曾 嘉林, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 デカタングステン酸塩光触媒を用いたアニリニウム塩の位置選択的なC(sp ³)-H結合官能基化反応
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宋 濟舟, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 デカタングステン酸塩光触媒を用いたアミノ酸残基の選択的C(sp ³)-Hアルキル化
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河津 稜平, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型NNSi ピンサー配位子を用いたC(sp ³)-H結合ホウ素化
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤 和人, 関根 康平, 國信 洋一郎
2. 発表標題 ロジウム触媒によるケイ素架橋スチルベンの新規合成反応の開発
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤 和人, 関根 康平, 國信 洋一郎
2. 発表標題 ケイ素架橋スチルベン合成反応の開発
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曾 嘉林, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 非共有結合性相互作用を利用したデカタングステン酸塩光触媒によるC(sp ³)-H結合アルキル化の位置選択性制御
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河津 稜平, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型NNSi ピンサー配位子を有するイリジウム触媒を用いたC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牟田 龍平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ビリジン類の求核的活性化に基づく3位選択的トリフルオロメチル化
3. 学会等名 第44回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 姜 志彦、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ビアリール化合物とメルドラム酸誘導体からのフルオレン類の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩塚 朗、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 光誘起電子移動を鍵とする芳香族アミンのC-N結合切断を伴うポリル化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 峯 海史、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ヒドロシリル基を有するキノリン骨格トリアリールホスフィン配位子を用いたイリジウム触媒によるC-Hポリル化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土岐 拓未、塩塚 朗、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 光誘起電子移動を利用した芳香族第一級アミンの脱アミノ化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河津 稜平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ヒドロシリル基を有するピピリジン配位子を用いたイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryuhei Muta, Takeru Torigoe, Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 3-Position-selective Trifluoromethylation of Pyridine Rings Using Nucleophilic Activation based on 1,4-Reduction
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宋 濟舟、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ペプチド主鎖の末端アンモニウム基とデカタングステン酸塩光触媒との相互作用を利用した選択的なバリン残基のC(sp ³)-H官能基化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jialin Zeng, Takeru Torigoe, Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Decatungstate-catalyzed Site-selective C(sp ³)-H Alkylation of 2-Methylanilinium Salts Controlled by Noncovalent Interactions
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 濱 孟徳、関根 康平、國信 洋一郎
2. 発表標題 ジベンゾペンタレン骨格を起点とする 拡張および環拡大反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoichiro Kuninobu
2. 発表標題 Creation of High-Performance Catalysts That Enable Regioselective C-H Transformations
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yoichiro Kuninobu	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 19
3. 書名 Handbook of CH-Functionalization	

〔産業財産権〕

〔その他〕

國信研究室ホームページ（日本語）
<https://kuninobu-lab.weebly.com/>
國信研究室ホームページ（英語）
<https://kuninobu-lab-english.weebly.com/>

6. 研究組織

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Beibu Gulf Marine Research Center	Tianjin University		