

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655037

研究課題名(和文) シリルメチル亜鉛反応剤を蝶番にする 共役系連結法と新規縮環 共役系創出への利用

研究課題名(英文) New connecting method by using silylmethylzinc reagents and its application

研究代表者

依光 英樹 (Yorimitsu, Hideki)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00372566

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：環状ポルフィリン多量体は、光合成中心における光捕集アンテナのモデル分子や新規機能性分子として、古くから盛んに研究がおこなわれてきた。我々は、シリルメチル亜鉛反応剤、ブタジイン、シリレンを蝶番とする新しい共役系連結法を開発し、ポルフィリン多量体の高効率合成法を開発した。

例えば、 $\beta$ -ジエチニルポルフィリンに対して、銅(II)塩を用いたカップリングを行えばブタジイン架橋環状ポルフィリン二量体が、パラジウム(II)触媒を用いる酸化的カップリングにより三量体が選択的に生成することを見いだした。ブタジインユニットを蝶番にした共役系の連結法を開発し、新しいポルフィリン多量体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Different from the predominant formation of cyclic dimers in Cu-mediated reaction, Pd-catalyzed oxidative coupling of 2,18-diethynylporphyrins produced cyclic trimers preferentially. The effectiveness of this synthetic protocol has been demonstrated by the synthesis of a cyclic porphyrin hexamer consisting of a doubly 1,3-butadiyne-bridged conjugated trimeric core and directly meso-appended peripheral porphyrins from a 2,18-diethynyl meso-meso linked diporphyrin.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 有機化学

キーワード：クロスカップリング パラジウム ポルフィリン ケイ素 亜鉛 ブタジイン

## 1. 研究開始当初の背景

芳香族化合物は機能の宝庫であり、その合成法の開発は有機化学の重要命題である。特に、大きく広がった共役系を有する拡張

共役系芳香族分子は、その小さな HOMO-LUMO ギャップに由来する特異な電子・光物性を示し、機能性有機材料として注目を集めている。よって、新しい拡張共役系分子の創出とその合成法の高効率化は、有機エレクトロニクスをはじめとする化学のフロンティア開拓に欠かせない。

拡張共役系分子の合成にはクロスカップリング反応が中心的な役割を果たしている。特にピアリアル骨格やジアリアルアセチレン骨格の構築に高い信頼性を有する。しかしながらクロスカップリング反応で構築できる共役系骨格には制限がある。なかでも、アセン骨格などの高度に縮環した平面型拡張共役系分子の合成は従来法では困難である。

## 2. 研究の目的

本申請の研究では、縮環型拡張共役系分子の合成を指向した新しい方法論の開発を目指す。さらに本手法を用いて従来法では合成困難であった縮環共役系分子を合成し、その特異な構造に基づく斬新な光・電子機能を開拓する。本研究が達成されれば、有機エレクトロニクスの飛躍的發展に大きく寄与できる。

## 3. 研究の方法

(1) 二分子のジハロ芳香族化合物と二分子のシリルメチル亜鉛反応剤の多重クロスカップリング反応について検討し、シリルメチル亜鉛反応剤を蝶番として二つの共役ユニットを二カ所で連結する手法を確立する。(2) ブタジンを蝶番とするポルフィリンの多量体を効率よく合成する手法を確立する。(3) ポルフィリン周辺部に蝶番ユニットを配置し、これを連結する新手法を開発する。(4) これらの手法により合成した分子の光・電子物性を精査して、特異な機能性有機分子としての有用性を見いだす。

## 4. 研究成果

環状ポルフィリン多量体は、光合成中心における光捕集アンテナのモデル分子や新規機能性分子として、古くから盛んに研究がおこなわれてきた。特に、ブタジン架橋環状ポルフィリン多量体はポルフィリン間の大きな電氣的相互作用が期待できるが、その合成例は限られている。

我々は、 $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -ジエチニルポルフィリンに対して、銅(II)塩を用いた Glaser カップリングを行えばブタジン架橋環状ポルフィリン二量体が、パラジウム(II)触媒を用いる酸化的カップリングによりブタジン架橋ポルフィリン三量体が選択的に生成することを見いだした。ブタジンユニットを蝶

番にして共役系を自在に連結する手法を開発し、新しいポルフィリン多量体の合成に成功した。

銅(II)塩を用いた反応では三量体はほとんど得られなかったため、この選択性はブタジン架橋形成時における反応機構の違いに由来すると考えられる。すなわち、銅塩を用いるカップリングでは、ブタジン生成過程が pseudo-trans 型で進行するのに対し、パラジウム触媒を用いた場合には、パラジウム上にシスに配置されたアルキニル基からブタジンが生成する。二量体が生成するためには pseudo-trans 型が有利な中間体である一方で、パラジウム触媒では対応する cis-ジアルキニルパラジウム中間体が剛直な骨格ゆえに生成し得ないため、三量化が優先すると考えられる。

X 線結晶構造解析により、三量体は平らな分子ではなくやや歪んだ安定配座をとることが判明した。また、三つのポルフィリンが互いに緩やかに共役していることも分光学的に明らかにした。

本研究は国際的に評価の高い学術誌 *Angewandte Chemie International Edition* に掲載され、雑誌の表紙を飾るに至った。

ポルフィリン多量体の新たな合成法として、ケイ素を蝶番元素とする手法も考案した。まず、周辺ハロゲン化ポルフィリンの高効率合成法を開発した。すなわち、イリジウム触媒を用いて容易に合成できるポリルポルフィリンを N-ハロコハク酸イミドとハロゲン化銅で処理すると、ポリル基がハロゲンに置き換わることを見いだした。さらに塩化イソプロピルマグネシウム塩化リチウム錯体を用いてハロゲンマグネシウム交換を行ったところ、交換が速やかに進行し、ポルフィリニルグリニャール反応剤を発生させることに世界ではじめて成功した。グリニャール反応剤は有機化学における最も基本的な反応剤であり、今後の広がりを期待できる。

ポルフィリニルグリニャール反応剤を用いてケイ素の導入を検討したところ、クロロジメチルシランとの反応で、シリル化が効率よく進行することが明らかになった。これは、ポルフィリン母核周辺部にケイ素が直接結合した世界初の例である。さらに、ジクロロメチルシランとの反応では、ケイ素を蝶番としたポルフィリン二量体を合成できた。二つのポルフィリン間の相互作用は小さく、一カ所でつなぐのではなく、二カ所でつないで二枚のポルフィリンをより強固に固定する必要があると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 26 件)

(1) “Straightforward access to aryl-substituted tetrathiafulvalenes by palladium-catalysed

- direct C–H arylation and their photophysical and electrochemical properties” Yukihiro Mitamura, Hideki Yorimitsu, Koichiro Oshima, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2017–2021.
- (2) “Palladium-Catalyzed  $\beta$ -Selective Direct Arylation of Porphyrins” Yu Kawamata, Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8867–8870; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9029–9032.
  - (3) “Rearrangements of a [36]Octaphyrin Triggered by Nickel(II) Metalation: Metamorphosis to a Directly meso- $\beta$ -Linked Diporphyrin” Yasuo Tanaka, Hirotaka Mori, Taro Koide, Hideki Yorimitsu, Naoki Aratani, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11460–11464; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11662–11666.
  - (4) “Effective meso-Fabrications of Subporphyrins” Masaaki Kitano, Shin-ya Hayashi, Takayuki Tanaka, Hideki Yorimitsu, Naoki Aratani, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5593–5597; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5691–5695.
  - (5) “Synthesis of a Library of Fluorescent 2-Aryl-3-trifluoromethylnaphthofurans from Naphthols by Using a Sequential Pummerer Annulation/Cross-coupling Strategy and Their Photophysical Properties” Yuuya Ookubo, Atsushi Wakamiya, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 12690–12697.
  - (6) “Preferential Formation of Cyclic Trimers by Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling of 2,18-Diethynylporphyrins” Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12357–12361; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12523–12527.
  - (7) “Direct Arylation of meso-Formyl Porphyrin” Sumito Tokuji, Hiroyuki Awane, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 64–68.
  - (8) “Homoconjugation in Diporphyrins: Excitonic Behaviors in Singly and Doubly Linked Zn(II)porphyrin Dimers” Min-Chul Yoon, Sangsu Lee, Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1756–1764.
  - (9) “Direct Arylation of Porphyrin with  $\pi$ -Extended Aryl Bromides under Ligand-Free Fagnou-Hartwig Conditions” Yutaro Yamamoto, Sumito Tokuji, Takayuki Tanaka, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 320–324.
  - (10) “Organometallic Approaches for Direct Modification of Peripheral C-H Bonds in Porphyrin Cores” Hideki Yorimitsu and Atsuhiko Osuka, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 356–373.
  - (11) “TIPS-TTF as a Precursor for Low-Symmetry TTF Derivatives: Steric Protection Strategy in the Regioselective C-H Modification of TTF” Ryota Ueno, Daishi Fujino, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7156–7161.
  - (12) “Demetalation of Metal Porphyrins via Magnesium Porphyrins by Reaction with Grignard Reagents” Kei Murakami, Yutaro Yamamoto, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9123–9126.
  - (13) “Oxidative Fusion Reactions of meso-(Diarylaminoporphyrins)” Norihito Fukui, Won-Young Cha, Sangsu Lee, Sumito Tokuji, Dongho Kim, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9728–9732; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 9910–9914.
  - (14) “Practical and Scalable Syntheses of Substituted Ketene Dithioacetal Monoxides” Kei Murakami, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 1193–1195.
  - (15) “meso-meso-Linked Subporphyrin Dimer” Masaaki Kitano, Jooyoung Sung, Kyu Hyung Park, Hideki Yorimitsu, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16523–16527.
  - (16) “Amination of meso-Bromoporphyrins and 9-Haloanthracenes with Diarylamines Catalyzed by a Pd-PEPPSI Complex” Yuko Suzuki, Norihito Fukui, Kei Murakami, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 1066–1071.
  - (17) “Palladium-Catalyzed Tetraarylation of 5,15-Dialkylporphyrins with Aryl Bromides” Yutaro Yamamoto, Sumito Tokuji, Takayuki Tanaka, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Heterocycles* **2014**, 88, 223–231.
  - (18) “Synthesis and Catalytic Activities of Porphyrin-based PCP Pincer Complexes” Keisuke Fujimoto, Tomoki Yoneda, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1127–1130; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1145–1148.
  - (19) “Facile Preparation of  $\beta$ -Haloporphyrins as Useful Precursors of  $\beta$ -Substituted Porphyrins” Keisuke Fujimoto, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Org. Lett.* **2014**, 16, 972–975.
  - (20) “Excited-State Electronic Couplings in a 1,3-Butadiyne-Bridged Zn(II)Porphyrin Dimer and Trimer” Sangsu Lee, Heejae

- Chung, Sumito Tokuji, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2947–2950.
- (21) “Control of the Conformational Dynamics of *meso-meso* Vinylene-bridged Zn(II) Porphyrin Dimers through Diamine Coordination” Minjung Son, Young Mo Sung, Sumito Tokuji, Norihito Fukui, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka, and Dongho Kim, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3078–3080.
- (22) “Synthesis of 7,8-Dehydropurpurin Dimers and Their Conversion to Conformationally Constrained  $\beta$ -to- $\beta$  Vinylene-Bridged Porphyrin Dimers” Norihito Fukui, Hideki Yorimitsu, Jong Min Lim, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4395–4398; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4484–4487.
- (23) “Practical, Modular, and General Synthesis of Benzofurans through Extended Pummerer Annulation/Cross-coupling Strategy” Kei Murakami, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, in press.
- (24) “Efficient Synthesis and Versatile Reactivity of Porphyrinyl Grignard Reagents” Keisuke Fujimoto, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, in press.
- (25) “Regiocontrolled Palladium-Catalyzed Arylative Cyclizations of Alkynols” Daishi Fujino, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, in press.
- (26) “Palladium-Catalyzed [3+2] Annulation of *meso*-Bromoporphyrins with Silylacetylenes and Desilylation of 8<sup>a</sup>-Silyl-7,8-Dehydropurpurin” Norihito Fukui, Seiji Arai, Hiroshi Shinokubo, Hideki Yorimitsu, and Atsuhiko Osuka, *Heterocycles* **2014**, 90, in press.
- 〔学会発表〕(計 44 件)
- (1) ポルフィリン多量体の化学  
依光英樹 第 1 回光科学異分野横断セミナー, 堺, 2014.2.13 (招待講演).
- (2) 遷移金属触媒を駆使する  $\pi$  電子系分子の合成  
依光英樹 第 41 回オルガノメタリックセミナー<錯体触媒化学のフロンティア>, 岡山, 2013.12.19 (招待講演).
- (3) 遷移金属触媒の魅力: パラジウム触媒を用いる有機合成  
依光英樹 東京理科大学大学院総合化学研究科「化学特別講義 1」, 東京, 2013.10.24 (集中講義).
- (4) Oxidative Fusions of *meso*-(Diaryl-amino)porphyrins  
Yorimitsu, H.; Fukui, N.; Tokuji, S.; Osuka, A. 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, 2013.7.28–8.2 (依頼講演).
- (5) Synthesis of New Porphyrin-Based  $\pi$  Systems by Radical Reactions  
Yorimitsu, H. 6th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Vancouver, Canada, 2013.6.16–20 (招待講演).
- (6) パラジウム触媒を用いる新規ポルフィリンの高効率合成  
依光英樹 大阪市立大学理学研究科物質分子系専攻分子無機化学セミナー, 大阪, 2013.4.6 (招待講演).
- (7) Demetalation of Metal Porphyrins by Grignard Reagent via Magnesium Porphyrins  
Murakami, K.; Yamamoto, Y.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto, 2013.9.23–26 (ポスター発表).
- (8) Palladium-Catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with Silylsilatrane  
Yamamoto, Y.; Murakami, K.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto, 2013.9.23–26 (ポスター発表).
- (9) Palladium-Catalyzed Regiocontrolled Cyclization Reactions of  $\square$ -Hydroxy Ynamides with Aryl Triflates and Halides  
Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto, 2013.9.23–26 (ポスター発表).
- (10) Palladium-Catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with Silylsilatrane  
Yamamoto, Y.; Murakami, K.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, 2013.8.4–9 (ポスター発表).
- (11) Efficient Demetalation of Metal Porphyrins by 4-Methylphenylmagnesium Reagent  
Murakami, K.; Yamamoto, Y.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, 2013.7.28–8.2 (ポスター発表).
- (12) Palladium-Catalyzed  $\beta$ -Selective Direct Arylation of Ni(II) Porphyrins  
Yamamoto, Y.; Tokuji, S.; Tanaka, T.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, 2013.7.28–8.2 (ポスター発表).
- (13) Palladium-Catalyzed Regiocontrolled Cyclization Reactions of  $\square$ -Hydroxy Ynamides with Aryl Triflates and Halides  
Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 14th Tetrahedron Symposium, Vienna, Austria, 2013.6.25–28 (ポスター発表).
- (14) Synthesis and Characterization of PCP-type Porphyrin Pincer Complexes

- Fujimoto, K.; Yoneda, T.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposia on Advancing Chemical Science, Kyoto, 2013.6.18-21 (ポスター発表).
- (15) Palladium-Catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with Silylsilatrane  
Yamamoto, Y.; Murakami, K.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposia on Advancing Chemical Science, Kyoto, 2013.6.18-21 (ポスター発表).
- (16) Efficient Synthesis of Low-Symmetrical Tetrathiafulvalenes Using a Silyl Protecting Group  
Ueno, R.; Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposia on Advancing Chemical Science, Kyoto, 2013.6.18-21 (ポスター発表).
- (17) Oxidative Fusion Reactions of *meso*-(Diarylamino)porphyrins  
Fukui, N.; Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposia on Advancing Chemical Science, Kyoto, 2013.6.18-21 (ポスター発表).
- (18) Demetalation of Metal Porphyrins by Grignard Reagent via Magnesium Porphyrins  
Murakami, K.; Yamamoto, Y.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Symposia on Advancing Chemical Science, Kyoto, 2013.6.18-21 (ポスター発表).
- (19) 拡張 Pummerer 型反応を駆使したヘテロ芳香族化合物の合成  
依光英樹 山口大学応用分子生命科学常盤台コロキウム, 宇部, 2013.3.4 (招待講演).
- (20) Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Functional Heteroaromatics  
Yorimitsu, H. 3rd International Collaborative and Cooperative Chemistry Symposium, Hangzhou, China, 2012.10.31-11.1 (招待講演).
- (21) 硫黄の特性と最先端パラジウム触媒を活用した多置換ヘテロ芳香環の合成  
依光英樹 近畿化学協会ヘテロ原子部会平成 24 年度第 1 回懇話会, 尼崎, 2012.7.27 (招待講演).
- (22) Synthesis of Heteroaromatics by Utilizing Sulfur and Palladium  
Yorimitsu, H. Organic Reaction and Processes Gordon Research Conference, Smithfield, RI, USA, 2012.7.15-20 (招待講演).
- (23) Catalytic Selective Direct Arylation of Porphyrin Periphery  
Yorimitsu, H.; Osuka, A. 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, 2012.7.1-6 (招待講演).
- (24) Efficient Access to Multiarylated Tetrathiafulvalenes by Palladium-Catalyzed C-H Direct Arylation and Their Photophysical and Electrochemical Properties  
Ueno, R.; Mitamura, Y.; Fujino, D., Yorimitsu, H.; Osuka, A. 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, Uji, 2012.5.20-25 (依頼講演).
- (25) Palladium-Catalyzed Arylative Cyclization Reactions of Alkynyl-Substituted Malonate Esters with Aryl Halides  
Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; Osuka, A. 7th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Singapore, 2012.12.11-14 (ポスター発表).
- (26) Palladium-Catalyzed Selective Synthesis of Butadiyne-Bridged Porphyrin Trimers  
Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. Novel Functionalized Porphyrinoids: Syntheses and photophysical Properties, Kyoto, 2012.11.15-16 (口頭発表).
- (27) Palladium-Catalyzed Arylative Cyclization Reactions of Alkynyl-Substituted Malonate Esters with Aryl Halides  
Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; Osuka, A. Novel Functionalized Porphyrinoids: Syntheses and photophysical Properties, Kyoto, 2012.11.15-16 (口頭発表).
- (28) Synthesis and Characterization of  $\beta$ -to- $\beta$  1,3-Butadiyne-bridged Porphyrin Oligomers  
Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, 2012.7.1-6 (ポスター発表).
- (29) Palladium-Catalyzed  $\beta$ -Selective Direct Arylation of Ni(II) Porphyrins  
Yamamoto, Y.; Tanaka, T.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, 2012.7.1-6 (ポスター発表).
- (30) Copper-Catalyzed Reaction of Ketene Dithioacetal Monoxide with Alkynyl Sulfide  
Murakami, K.; Imoto, J.; Matsubara, H.; Yoshida, S.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, Uji, 2012.5.20-25 (ポスター発表).
- (31) パラジウム触媒による小員環の構築  
依光英樹 金沢大学薬学シンポジウム 2011—有機合成の最前線—, 金沢, 2012.2.10 (招待講演).
- (32) 機能性  $\pi$  共役系分子周辺部の時空間集積型アリール化  
依光英樹 新学術領域研究「反応集積化の合成化学」平成 23 年度第 2 回成果報告会, 大阪, 2012.1.28-29 (依頼講演).
- (33) Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Functional Aromatics  
Yorimitsu, H. 2012 Taiwan-Japan Symposium of Frontier Research on Design

- and Applications of Fine Chemicals, Taipei, Taiwan, 2012.1.6 (招待講演).
- (34) 機能性  $\pi$  共役系分子周辺部の直接的多重アリール化  
依光英樹 グローバル COE 第八回有機元素化学セミナー, 京都, 2011.11.21-22 (招待講演).
- (35) Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Porphyrins  
Kawamata, Y.; Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. Yonsei International Symposium on Nano-Bio Molecular Assembly, Seoul, Korea, 2011.10.27-29 (招待講演).
- (36)パラジウム触媒による複数結合の一挙構築を基盤とする新分子創製  
依光英樹 第38回有機反応懇談会, 大阪, 2011.8.3 (招待講演).
- (37)  $\pi$  共役系分子の創出を指向した反応開発  
依光英樹 愛媛大学工学部応用化学科セミナー第167回ミニシンポジウム, 松山, 2011.7.29 (招待講演).
- (38) Rhodium-Catalyzed Arylzincation of Terminal Allenes Providing Allylzinc Reagents and Its Application to Versatile Three-Component Coupling Reaction  
Murakami, K.; Yoshida, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. 5th ChemComm International Symposium, Kyoto, 2011.5.16 (ポスター発表).
- (39) Palladium(II)-Triggered Rearrangement of Heptaphyrins to N-Confused Porphyrins  
Yoneda, T.; Saito, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 5th ChemComm International Symposium, Kyoto, 2011.5.16 (ポスター発表).
- (40) Synthesis of Methylenecyclopropanes by Palladium-Catalyzed Reaction of Propargyl-Substituted Malonate Esters with Aryl Halides by Anti-Carbopalladation Pathway  
Fujino, D.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Shanghai, China, 2011.7.24-28 (ポスター発表).
- (41) Palladium(II)-Triggered Rearrangement of Heptaphyrins to N-Confused Porphyrins  
Yoneda, T.; Saito, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Eugene, Oregon, USA, 2011.7.24-29 (ポスター発表).
- (42) Synthesis of Porphyrin Dimers via Pinacol Coupling-Rearrangement  
Tokuji, S.; Maeda, C.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Eugene, Oregon, USA, 2011.7.24-29 (ポスター発表).
- (43) Synthesis of Porphyrins Dimers by Sequential  $\text{SmI}_2$ -Promoted Pinacol Coupling and Acid-Mediated Rearrangement

- Tokuji, S.; Maeda, C.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Shirahama, 2011.9.25-28 (ポスター発表).
- (44) Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Porphyrins  
Kawamata, Y.; Tokuji, S.; Yorimitsu, H.; Osuka, A. 7th International Symposium on Integrated Synthesis, Kobe, Japan, 2011.10.9-10 (ポスター発表).

〔図書〕(計5件)

- (1) “Free Radical Reactions” Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, In *Science of Synthesis: Water in Organic Synthesis*, Shu Kobayashi, Ed.; Thieme: **2012**, Vol. 2011/7, Chapter 5.8.
- (2) “Transition Metals and Radicals” Hideki Yorimitsu, In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Chrystostomos Chatgililoglu and Armido Studer, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2012**, Vol. 1, Chapter 35.
- (3) 「スミス基礎有機化学(第三版)上」山本尚, 大島幸一郎監訳, 大島幸一郎, 高井和彦, 忍久保洋, 依光英樹, 化学同人, **2012**.
- (4) 「スミス基礎有機化学(第三版)下」山本尚, 大島幸一郎監訳, 大島幸一郎, 高井和彦, 忍久保洋, 依光英樹, 化学同人, **2013**.
- (5) “Heteroatom-stabilized Allylic Anions” Hideki Yorimitsu and Koichiro Oshima, In *Comprehensive Organic Synthesis II*, Paul Knochel, Gary Molander, Koichi Mikami, Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2014, Vol. 2, Chapter 2.4.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/shuyu/j/yorimitsu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

依光英樹(京都大学大学院理学研究科・准教授) 研究者番号: 00372566

(2) 研究分担者 該当なし

(3) 連携研究者 該当なし