

高難度物質変換反応の開発を指向した
精密制御反応場の創出

領域番号：2702

平成27年度～令和元年度
科学研究費助成事業(科学研究費補助金)
(新学術領域研究(研究領域提案型))
研究成果報告書

令和4年9月

領域代表者 真島 和志

大阪大学・基礎工学研究科・教授

はしがき

平成 27 年に発足した新学術領域研究「高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出」(領域略称名：精密制御反応場)は、5 年間の活動を経て、令和 2 年 3 月に終了しました。

領域発足に際し、社会からの要請や国内外の研究状況に対応するために、高難度かつ有用な物質変換反応の実現を目指し、触媒反応活性点のみならず、反応活性点と反応に密接に関わるその周辺領域を合わせた『反応場』を「精密制御反応場」と定義し、班員の皆様と共に研究を開始しました。そして 5 年間の研究期間を通じ、数多くの優れた成果を得るとともに、国際的なトップジャーナルにその成果を継続的に報告することが出来ました。さらに、研究期間中に計 8 回の公開シンポジウム、4 回の国際シンポジウム、2 国間、3 国間シンポジウム、若手シンポジウム等を開催して、領域の研究成果を内外に発表し、多くのご意見・ご支援をいただき、さらなる研究展開への糧となりました。また、班員間の共同研究を積極的に実施することにより、有機合成化学の研究においても共同研究が有効であることを認知していただけたことも有意義な成果である。

研究組織

1 総括班・総括班以外の計画研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
X00 総	15H05795 高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出	平成 27 年度 ～ 令和元年度	真島 和志	大阪大学大学院 基礎工学研究科 教授	1
Y00 国	15K21707 高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出	平成 27 年度 ～ 令和元年度	真島 和志	大阪大学大学院 基礎工学研究科 教授	4
			野崎 京子 (研究分担者)	東京大学大学院 工学系研究科 教授	
			岩澤 伸治 (研究分担者)	東京工業大学 理学院 教授	
			林 高史 (研究分担者)	大阪大学大学院 工学研究科 教授	
A01 計	15H05796 二酸化炭素有効利用に向けた高難度触媒反応開発	平成 27 年度 ～ 令和元年度	野崎 京子	東京大学大学院 工学系研究科 教授	1

A01 計	15H05797 高難度選択酸化反応のための高機能分子触媒の開発	平成 27 年度 ～ 令和元年度	水野 哲孝	東京大学大学院 工学系研究科 特任教授	2
			山口 和也 (研究分担者)	東京大学大学院 工学系研究科 教授	
A01 計	15H05798 窒素分子及び水素分子の新しい変換反応の開発	平成 27 年度 ～ 令和元年度	西林 仁昭	東京大学大学院 工学系研究科 教授	1
A01 計	15H05799 不活性結合活性化による高難度精密有機合成反応の創出	平成 27 年度 ～ 令和元年度	中尾 佳亮	京都大学大学院 工学研究科 教授	1
A02 計	15H05800 多座配位子の創出に基づく金属錯体反応場の構築と新反応開発	平成 27 年度 ～ 令和元年度	岩澤 伸治	東京工業大学 理学院 教授	1
A02 計	15H05801 固相担持法による高活性遷移金属錯体触媒の創製	平成 27 年度 ～ 令和元年度	澤村 正也	北海道大学大学院 理学研究院 教授	1
A02 計	15H05802 精密多点制御を実現する触媒反応活性点の設計と有用物質変換への応用	平成 27 年度 ～ 令和元年度	松永 茂樹	北海道大学大学院 薬学研究院 教授	1
A02 計	15H05803 高活性容積可変反応場での分子変換反応	平成 27 年度 ～ 令和元年度	生越 専介	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1
A03 計	15H05804 タンパク質キャビティを反応場として駆使する新触媒の創製	平成 27 年度 ～ 令和元年度	林 高史	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1
A03 計	15H05805 生体触媒反応場の精密制御に資する理論計算手法の開発と応用	平成 27 年度 ～ 令和元年度	長谷川 淳也	北海道大学 触媒科学研究所 教授	1
A03 計	15H05806 外部添加因子による生体触媒反応場の制御と高難度物質変換	平成 27 年度 ～ 令和元年度	荘司 長三	名古屋大学大学院 理学研究科 教授	1
A03 計	15H05807 モノクローナル抗体に遷移金属錯体を導入した新規ハイブリッド触媒の創製	平成 27 年度 ～ 令和元年度	山口 浩靖	大阪大学大学院 理学研究科 教授	1
A04 計	15H05808 金属間相乗作用を活かした多核金属クラスター反応場の創出	平成 27 年度 ～ 令和元年度	真島 和志	大阪大学大学院 基礎工学研究科 教授	1

A04 計	15H05809 (廃止) デンドリマーリアクターを用いた サブナノ粒子反応場の創出	平成 27 年度 ～ 平成 27 年度	山元 公寿	東京工業大学 化学生命科学研究所 教授	1
A04 計	15H05810 超分子反応場による立体選択性制 御法の開拓	平成 27 年度 ～ 令和元年度	石原 一彰	名古屋大学大学院 工学研究科 教授	1
A04 計	15H05811 らせん高分子を用いた新キラル反 応場の創出	平成 27 年度 ～ 令和元年度	杉野目 道紀	京都大学大学院 工学研究科 教授	1
総括班・総括班以外の計画研究 計 18 件 (廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

2 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
A01 公	16H00996 触媒的骨格転位の精密制御による高度分子変換法の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	中村 達	東北大学大学院 理学研究科 准教授	1
A01 公	16H00997 超活性セシウム HMDS アミド触媒を用いる高精密芳香族 C-H 修飾反応の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	根東 義則	東北大学大学院 薬学研究科 教授	1
A01 公	16H00998 Azado-Cu 協奏触媒の高度機能化による高難度アルコール選択的空気酸化	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	岩渕 好治	東北大学大学院 薬学研究科 教授	1
A01 公	16H00999 フタロシアニン金属触媒系の精密設計を基盤とする環境調和型酸化プロセスの開発と応用	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	徳山 英利	東北大学大学院 薬学研究科 教授	1
A01 公	16H01001 高難度高選択的物質変換反応の理論的設計	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	森 聖治	茨城大学 理学部 教授	1
A01 公	16H01002 フッ素脱離過程を活用する炭素-フッ素結合の活性化	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	市川 淳士	筑波大学 数理物質系 教授	1
A01 公	16H01003 フルオロカーボンの触媒的高難度変換反応：深化と展開	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	網井 秀樹	群馬大学大学院 理工学府 教授	1
A01 公	16H01005 Design of Iron Catalyst for Activation of Simple Arenes and Heteroarenes	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	イリエシュ ラウレアン	東京大学大学院 理学系研究科 准教授	1
A01 公	16H01012 「精密水素移動場」を用いる修飾アミノ酸類の触媒的高効率脱水変換	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	斎藤 進	名古屋大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	16H01018 機能性配位子による金属錯体反応場の制御と高難度脱水素化反応における活用	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	藤田 健一	京都大学大学院 人間・環境学研究科 教授	1
A01 公	16H01019 精密制御反応場の構築によるヘテロ芳香環の分解高機能化	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	依光 英樹	京都大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	16H01022 N-ヘテロ環カルベン配位子が創る反応場を用いる不活性結合の触媒的変換	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	鳶巢 守	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1

A01 公	16H01023 炭素-窒素単結合の遷移金属錯体への酸化的付加を鍵とする飽和環状アミン類の変換反応	平成28年度 ～ 平成29年度	武田 洋平	大阪大学大学院 工学研究科 准教授	1
A01 公	16H01028 末端アルケンへの酸素求核剤の逆マルコフニコフ型付加反応の開発	平成28年度 ～ 平成29年度	浦 康之	奈良女子大学 理学部 准教授	1
A01 公	16H01032 高化学選択性発現のための求核的活性法の開拓	平成28年度 ～ 平成29年度	矢崎 亮	九州大学大学院 薬学研究院 助教	1
A01 公	16H01033 新規酸素分子活性化による立体選択的分子変換法の開発	平成28年度 ～ 平成29年度	内田 竜也	九州大学 基幹教育院 准教授	1
A01 公	16H01037 細孔内を反応場とする脱カルボキシル化/カルボキシル化を伴う新反応開発	平成28年度 ～ 平成29年度	佐藤 哲也	大阪市立大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	16H01040 チェーンウォーキングを活用したプロキラルなメチレンの不斉官能基化	平成28年度 ～ 平成29年度	河内 卓彌	慶應義塾大学 理工学部 准教授	1
A01 公	16H01011 芳香族カルボン酸誘導体をカップリング剤とした高難度変換反応の開発	平成28年度 ～ 平成29年度	山口 潤一郎	早稲田大学 理工学術院 准教授	1
A01 公	16H01044 ファインケミカル合成を指向した酸素酸化用触媒の開発	平成28年度 ～ 平成29年度	田中 真司	産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究員	1
A01 公	18H04231 生体模倣型フタロシアニン金属触媒の精密設計を基盤とする高難度空気酸化の開発と応用	平成30年度 ～ 令和元年度	徳山 英利	東北大学大学院 薬学研究科 教授	1
A01 公	18H04232 キラル Azado-Cu 協奏触媒の精密制御に基づく高エナンチオ選択的アルコール酸化	平成30年度 ～ 令和元年度	岩渕 好治	東北大学大学院 薬学研究科 教授	1
A01 公	18H04233 高難度高選択的物質変換反応の計算化学・情報科学的解析	平成30年度 ～ 令和元年度	森 聖治	茨城大学大学院 理工学研究科 教授	1
A01 公	18H04234 フッ素脱離過程を基盤とする炭素-フッ素結合の活性化と分子変換	平成30年度 ～ 令和元年度	市川 淳士	筑波大学 数理物質系 教授	1
A01 公	18H04235 精密制御反応場が切り拓くフルオロカーボンの触媒的変換	平成30年度 ～ 令和元年度	網井 秀樹	群馬大学大学院 理工学府 教授	1

A01 公	18H04246 二核有機金属錯体反応場の構築と 高難度還元反応への応用	平成 30 年度 ～ 令和元年度	大木 靖弘	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	1
A01 公	18H04247 精密水素移動場を用いるワンポッ ト連続反応の制御に基づく非天然 ペプチド骨格の多様化	平成 30 年度 ～ 令和元年度	斎藤 進	名古屋大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	18H04253 ニッケル錯体のスピントロニクス オーバーが切り開く触媒反応	平成 30 年度 ～ 令和元年度	倉橋 拓也	京都大学大学院 工学研究科 准教授	1
A01 公	18H04254 アート錯体の精密制御によるヘテ ロ芳香環の開環と原子挿入	平成 30 年度 ～ 令和元年度	依光 英樹	京都大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	18H04255 再生可能な有機資源を活用する脱 水素ならびに水素移動過程に基づ く高難度分子変換	平成 30 年度 ～ 令和元年度	藤田 健一	京都大学大学院 人間・環境学研究所 教授	1
A01 公	18H04259 カルボニル化合物の脱カルボニル 化・脱炭酸反応によるフラグメン トカップリング	平成 30 年度 ～ 令和元年度	鷲巢 守	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1
A01 公	18H04262 芳香族近傍ラジカル反応場構築に よる高難度アルキル化反応開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	西形 孝司	山口大学大学院 創成科学研究科 准教授	1
A01 公	18H04263 化学選択的立体障害型クロスカッ プリング反応の開拓	平成 30 年度 ～ 令和元年度	矢崎 亮	九州大学大学院 薬学研究院 助教	1
A01 公	18H04264 分子状酸素活性化を活用した高立 体選択的酸化反応の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	内田 竜也	九州大学 基幹教育院 准教授	1
A01 公	18H04266 ホスフィン-ボラン配位子の特性 を活用した機能性物質創製の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	木村 正成	長崎大学大学院 工学研究科 教授	1
A01 公	18H04267 多孔質反応場を利用したカルボン 酸類の触媒的変換法の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	佐藤 哲也	大阪市立大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	18H04271 精密反応場を利用したチェーンウ ォーキングを経る不活性炭素-水 素結合の不斉官能基化	平成 30 年度 ～ 令和元年度	河内 卓彌	慶應義塾大学 理工学部 准教授	1
A01 公	18H04272 芳香族化合物の触媒的官能基転位 反応の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	山口 潤一郎	早稲田大学理工学術院 先進理工学部 教授	1

A01 公	18H04276 B ₃ NO ₂ 型特殊反応場を駆使する重要触媒反応群の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	熊谷 直哉	微生物化学研究所 主席研究員	1
A01 公	18H04238 Triphosphine ligand-enabled iron catalys	平成 30 年度 ～ 令和元年度	イリエシュ ラウレアン	理化学研究所 チームリーダー	1
A02 公	16H01004 多金属高活性反応場による低分子量分子ジョイント化学	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	荒井 孝義	千葉大学大学院 理学研究科 教授	1
A02 公	16H01006 アルカリ金属イオンの高度不斉修飾に基づく立体選択的強塩基触媒の構築と応用	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	山下 恭弘	東京大学大学院 理学系研究科 准教授	1
A02 公	16H01007 不活性結合変換を指向したラジカル共役型錯体触媒の創製	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	生長 幸之助	東京大学大学院 薬学系研究科 助教	1
A02 公	16H01009 超電子吸引力 SF ₅ 基を有するフォトレドックス触媒の創製と可視光触媒反応の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	小池 隆司	東京工業大学 科学技術創成研究院 助教	1
A02 公	16H01013 電子受容性 π 共役骨格を持つ遷移金属錯体触媒を用いた分子変換反応の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	三宅 由寛	名古屋大学大学院 工学研究科 准教授	1
A02 公	16H01014 金属錯体反応場の精密構築に向けたキラル多座有機配位子の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	北村 雅人	名古屋大学大学院 創薬科学研究科 教授	1
A02 公	16H01031 銅-典型金属結合種から構築される精密制御反応場	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	吉田 拓人	広島大学大学院 工学研究院 准教授	1
A02 公	16H01038 光機能性メタロリガンドの創出に基づく金属錯体反応場の構築と新反応の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	竹本 真	大阪府立大学大学院 理学系研究科 准教授	1
A02 公	16H01039 ハーフメタロセン触媒活性サイトの自在構築と高難度物質の精密合成	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	神川 憲	大阪府立大学大学院 理学系研究科 教授	1
A02 公	16H01043 アルキルニトリルの汎用炭素求核剤としての利用を可能にする新規触媒系の開拓	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	熊谷 直哉	微生物化学研究所 主席研究員	1
A02 公	18H04236 面不斉アミノメタロセニルカルベン金属錯体触媒の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	吉田 和弘	千葉大学大学院 理学研究科 准教授	1

A02 公	18H04237 複合金属反応場を用いる高次立体制御触媒の創製	平成 30 年度 ～ 令和元年度	荒井 孝義	千葉大学大学院 理学研究院 教授	1
A02 公	18H04239 ラジカル共役型錯体触媒を用いる C-H クロスカップリング法の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	生長 幸之助	東京大学大学院 薬学系研究科 講師	1
A02 公	18H04240 金属・隣接反応場の協奏作用を基軸とする高難度分子変換	平成 30 年度 ～ 令和元年度	砂田 祐輔	東京大学 生産技術研究所 准教授	1
A02 公	18H04241 高難度分子変換を指向したフォトレドックス触媒システムの開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	小池 隆司	東京工業大学 科学技術創成研究院 助教	1
A02 公	18H04244 精密な反応場空間の制御に基づく新規 Z 型配位子含有金属錯体の設計と触媒反応の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	稲垣 冬彦	神戸学院大学 薬学部 教授	1
A02 公	18H04245 含アクセプター性 NHC 配位子を用いる新反応場の創成	平成 30 年度 ～ 令和元年度	芝原 文利	岐阜大学 工学部 准教授	1
A02 公	18H04249 電子受容性 π 共役骨格を持つ遷移金属錯体触媒を用いた電子移動型変換反応の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	三宅 由寛	名古屋大学大学院 工学研究科 准教授	1
A02 公	18H04250 fac 型配位に構造制御されたルテニウム錯体を触媒に用いるエステル類の選択的水素化	平成 30 年度 ～ 令和元年度	北村 雅人	名古屋大学大学院 創薬科学研究科 教授	1
A02 公	18H04268 メタロリガンドの特異な機能創出に基づく高難度分子変換法の開発	平成 30 年度 ～ 令和元年度	竹本 真	大阪府立大学大学院 理学系研究科 准教授	1
A02 公	18H04269 面不斉ハーフメタロセン錯体を基盤とする精密キラル反応場の創出	平成 30 年度 ～ 令和元年度	神川 憲	大阪府立大学大学院 理学系研究科 教授	1
A02 公	18H04277 金属中心キラリティー内包型錯体が構築する多点不斉反応場の理解と制御	平成 30 年度 ～ 令和元年度	五月女 宜裕	理化学研究所 専任研究員	1
A02 公	18H04280 高度に電子豊富な低スピン鉄反応場の構築と不活性結合の切断	平成 30 年度 ～ 令和元年度	中島 裕美子	産業技術総合研究所 主任研究員	1
A03 公	16H01024 生体分子が繰り出す変幻自在な反応場の機能設計	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	森内 敏之	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1

A03 公	16H01025 タンパク質を機能性配位子とした精密制御反応場の創製	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	藤枝 伸宇	大阪府立大学大学院 生命環境科学研究科 准教授	1
A03 公	16H01029 タンパク質の構造変化で動的反応場変換するバイオ触媒の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	松尾 貴史	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科 准教授	1
A03 公	16H01030 協同効果を利用する精密制御反応場:多官能性ポルフィリン金属錯体	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	依馬 正	岡山大学大学院 自然科学研究科 教授	1
A03 公	16H01035 反応場を意識したバイオインスパイアード触媒の構築と反応特性	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	久枝 良雄	九州大学大学院 工学研究院 教授	1
A03 公	16H01042 自在制御可能な反応空間によって基質の形状を見分ける酵素型選択酸化触媒の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	人見 穰	同志社大学大学院 理工学研究科 教授	1
A03 公	18H04265 反応場を意識したバイオインスパイアード触媒の構築と反応特性	平成 30 年度 ～ 令和元年度	久枝 良雄	九州大学大学院 工学研究院 教授	1
A03 公	18H04270 タンパク質を多能性配位子とした精密制御反応場の創出	平成 30 年度 ～ 令和元年度	藤枝 伸宇	大阪府立大学大学院 生命環境科学研究科 准教授	1
A03 公	18H04274 金属錯体の生体分子への精密固定化を基軸とする精密制御生体分子反応場の創出	平成 30 年度 ～ 令和元年度	人見 穰	同志社大学大学院 理工学研究科 教授	1
A04 公	16H01000 ナノポーラス金属触媒を反応場とする結合活性化反応の開発	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	金 鉄男	東北大学大学院理学研究科 附属巨大分子解析研究センター 准教授	1
A04 公	16H01010 複数活性点をもつ固体表面反応場の site-isolation 概念による設計と構築	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	本倉 健	東京工業大学 物質理工学院 講師	1
A04 公	16H01015 イオン対の活用にもとづく超分子キラル反応場の創出	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	大松 亨介	名古屋大学 トランスフォーメティブ生命分子研究所 特任准教授	1
A04 公	16H01016 動的面不斉を有する超分子型不斉触媒の創製	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	逢坂 直樹	名古屋大学大学院 工学研究科 講師	1
A04 公	16H01017 サブフタロシアニンの曲面 π 空間とフルオラス鎖が創る反応場	平成 28 年度 ～ 平成 29 年度	柴田 哲男	名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授	1

A04 公	16H01020 周辺部の精密修飾による巨大配位子の開発と高難度分子変換反応への応用	平成28年度 ～ 平成29年度	藤原 哲晶	京都大学大学院 工学研究科 准教授	1
A04 公	16H01021 典型元素の特異な触媒能を活用する拡張不斉反応場の精密設計と応用	平成28年度 ～ 平成29年度	橋本 卓也	京都大学大学院 理学研究科 助教	1
A04 公	16H01026 in-situ ナノ空間制御法を用いた機能性分子合成用金属ナノ粒子触媒の創製	平成28年度 ～ 平成29年度	有澤 光弘	大阪大学大学院 薬学研究科 准教授	1
A04 公	16H01027 空間デザイン可能な触媒機能性多孔質有機塩による超分子ナノリアクターの創製	平成28年度 ～ 平成29年度	藤内 謙光	大阪大学大学院 工学研究科 准教授	1
A04 公	16H01036 ゲルのやわらかさによる反応場の構築と合成プロセス	平成28年度 ～ 平成29年度	三浦 佳子	九州大学大学院 工学研究院 教授	1
A04 公	16H01041 精密に分子集積した表面上での特異な触媒反応場の創製	平成28年度 ～ 平成29年度	原 賢二	東京工科大学 工学部 教授	1
A04 公	18H04256 マクロサイクルを不斉反応場とするラジカル触媒の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	橋本 卓也	千葉大学大学院 理学研究院 特任准教授	1
A04 公	18H04242 固体表面への機能集積による有機分子触媒反応の高効率化	平成30年度 ～ 令和元年度	本倉 健	東京工業大学 物質理工学院 准教授	1
A04 公	18H04243 糖認識性大環状分子と触媒部位の連結による大環状触媒の創成と糖鎖の連続誘導化	平成30年度 ～ 令和元年度	井上 将彦	富山大学大学院 医学薬学研究部 教授	1
A04 公	18H04251 (廃止) 不斉ナノ空間を有する超分子型不斉反応場の創製	平成30年度 ～ 平成30年度	逢坂 直樹	名古屋大学大学院 工学研究科 講師	1
A04 公	18H04257 周辺部精密修飾カルボン酸を配位子として用いる高難度分子変換反応の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	藤原 哲晶	京都大学大学院 工学研究科 准教授	1
A04 公	18H04258 水素結合ネットワークに基づく精密環化反応場の設計	平成30年度 ～ 令和元年度	浅野 圭佑	京都大学大学院 工学研究科 助教	1
A04 公	18H04260 in-situ ナノ空間制御法を基盤とする機能性分子合成用金属ナノ粒子触媒の創製	平成30年度 ～ 令和元年度	有澤 光弘	大阪大学大学院 薬学研究科 准教授	1

A04 公	18H04273 固体表面上における金属錯体の精密固定化による高機能化触媒の創製	平成 30 年度 ～ 令和元年度	原 賢二	東京工科大学 工学部 教授	1
A04 公	18H04275 ハロゲン結合を基盤とする有機分子触媒の高分子固定化とキラル反応場の創成	平成 30 年度 ～ 令和元年度	榎山 儀恵	分子科学研究所 准教授	1
公募研究 計 92 件 (廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

交付決定額

年度	合計	直接経費	間接経費
平成 27 年度	310,051,743 円	238,501,341 円	71,550,402 円
平成 28 年度	325,130,000 円	250,100,000 円	75,030,000 円
平成 29 年度	325,130,000 円	250,100,000 円	75,030,000 円
平成 30 年度	322,010,000 円	247,700,000 円	74,310,000 円
令和元年度	322,010,000 円	247,700,000 円	74,310,000 円
合計	1,604,331,743 円	1,234,101,341 円	370,230,402 円

研究領域の目的及び概要

1) 研究の学術的背景

有機合成化学は、創薬科学、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り、社会に対して果たすべき重要な役割は、経済的にも見合うレベルで有用化合物を安定供給すること、そして新しい機能・生理活性を有する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必要に応じて合成可能であると言っても過言ではないが、それに費やすエネルギー、時間、そして副生する廃棄物を最小限にすべき社会的要請に応える必要がある。これらの要請に応えるために、現在、有機合成化学者に要求されている最重要課題は、**可能な限り入手容易で安価な原料利用**（例：炭化水素を直接利用する合成反応）、**枯渇性資源非依存型の物質変換反応**（例：CO₂、O₂、N₂を利用する反応）、**環境負荷軽減**（例：廃棄物ゼロの高原子効率反応や省エネルギー反応）等の**高難度有機合成反応の開発**である。

これらの課題を解決し、高難度かつ有用な物質変換反応を開発するためには、**反応活性点のみならず、反応活性点と反応に密接に関わるその周辺領域を合わせた『反応場』の検討が極めて重要である**。すなわち、遷移金属錯体反応場、生体反応場、固体表面反応場等を駆使した革新的な触媒が鍵を握っており、多分野の研究者を結集して反応場構築に焦点をあてた研究を多面的かつ強力に推進することが最も直截的である。本研究では特に反応活性点周辺領域に新たに設計した**反応性制御部位、基質活性化部位、選択性制御部位等を精密かつ自在に構築すること**（例えば、酸・塩基、疎水場、キラル環境、極性官能基、基質結合サイト等の適切な配置）により、**独創的な反応場（高機能・高活性・高選択性触媒）を開発し、新反応の発見や従来達成が困難とされてきた高難度かつ有用物質変換の実現を目指す**。特異な反応場の構築は、合成ルートを一変するブレイクスルーをもたらす可能性を秘めている。本新学術領域では、触媒開発で実績のある国内最強メンバーを結集し、高難度反応の開発を最終目標として一丸となって精密制御反応場に関わる研究を総合的に展開する。

2) どのような点が「革新的・創造的な学術研究の発展が期待される研究領域」であるか

本新学術領域研究は、有機合成手法に革新的な進展をもたらすために、斬新で独創的な「**精密制御反応場**」の創出により、物質変換反応を担う新たな学際領域の構築を目的としている。従来の触媒開発においては、基質の特異性に応じて触媒活性中心の金属の種類や金属に直接結合する配位子の電子・立体効果のみに着目し、反応性の向上と選択性の制御に固執する研究例が多く見られる。これに対して、本新学術領域では、**反応活性点と反応活性点の周辺領域を合わせた『反応場』に焦点をあて、新現象・新反応を担う触媒開発を学問対象として取り上げる**。反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域の相乗作用により、優れた生成物の立体制御、基質選択性、反応加速（基質の活性化）、副反応の抑制、活性種の安定化等を実現するとともに、**新現象・新反応の開発を目指す**。そのため、関連分野の触媒開発に取り組むトップレベルの専門家を「反応場」というキーワードのもとに結集し、領域内での活発な共同研究を通じて学際的融合を誘起し、「精密制御反応場」研究グループ形成を行う。従って、本新学術領域が対象とする学問分野は、物質変換反応の中心をなす有機合成化学を基軸とし、困難な反応を達成するための触媒化学、そして反応場を設計・構築するための錯体化学、超分子化学、生化学、界面化学、理論化学の各分野から構成される。本学術領域研究では、高難度かつ有用な物質変換反応の達成を目指しており、既存の有機合成化学の枠組内の研究ではその目的を達成することは困難である。広く関連する分野の研究者が結集して、精密制御した反応場構築の課題に取り組み新しい学術研究へと展開することが、我が国がこの分野を先導するために緊急の課題となっている。

本研究領域が対象とする有機合成化学の分野は、物質科学を支える基盤科学技術である。我が国の有機合成化学の国際的優位性は、触媒反応の開発力にあり、その成果はノーベル化学賞（2001年、野依教

授：Ru 錯体触媒による不斉水素化反応；2010 年、鈴木教授・根岸教授：Pd 触媒による炭素-炭素カップリング反応）として高く評価されている。これらの触媒反応の開発は、基礎研究として高いレベルにあるだけでなく、その成果は医薬品や高機能物質を安価かつ安定に供給する実用化へと繋がり、社会において大きな役割を果たしている。しかしながら、触媒反応の開発に際しては、目的とする有機化合物の官能基化に合わせて、既知の触媒前駆体と配位子や反応条件を巧みに組み合わせる課題解決型の研究が主流であり、この実情では、国内外の動向から判断して、今後、我が国が国際的優位性を保ち続けることは容易ではない。当該分野において、我が国がリーダーシップを発揮し、社会から求められる要請に応え続けるためには、新反応の開拓・新現象の発見に繋がる新触媒の開発は必須であり、従来の発想とは異なる新たな研究の方向性の模索が求められている。このような背景のもと、本新学術領域では、反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域を含めた反応場に焦点を絞り、新たな**反応場の精密制御**に取り組む研究に総力を挙げる。昨今、国際的にも、反応活性点近傍を意識した生体触媒開発や超分子触媒開発が少しずつ報告されるようになり、本分野は世界的にも大きな研究の流れとなりつつある。広範囲な分野で優れた業績を持ち、世界をリードする研究者が個々の強みを最大限に活かした共同研究を行うことにより、国内外に例を見ない独創性・新規性を有する有機合成化学の新学術領域を先導することの社会的要請は極めて大きい。

3) 領域設定期間終了後に期待される成果等

本新学術領域研究で得られる研究の成果は、有機合成化学全体へ波及することはもちろんのこと、限られた条件下で複雑な分子を操る必要性のある天然物化学、創薬化学、生物有機化学などの分野の進展に多大な波及効果をもたらすことが期待される。さらには、今回立ち上げる新学術領域研究で提案される精密に制御された金属錯体、固体表面、生体分子、あるいは巨大合成分子が反応場として遷移状態に特異的効果をもたらし、従来は困難とされた触媒反応開発に対する新しい突破口を切り開く契機となり、様々な分野の交流と活性化につながることを確信している。さらに、共同研究を通じて世界を先導する「精密制御反応場」研究コンソーシアムを形成し、世界トップクラスの成果を目指すことにより、我が国の当該分野の若手研究者の育成や国際交流が進み、次世代研究者の国際的な認知度が向上するであろう。

新反応場の創出をトリガーとして取り組む高難度で有用な物質変換反応としては、例えば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、窒素分子、酸素分子、水を物質変換反応の原料として、増炭反応、窒素固定・有機物への取り込み、エネルギー変換等を目指している。これらの反応の開発は、学術的な意義に加えて、低エネルギー消費型物質生産の観点から、社会への波及効果が期待されるため、後半の平成 30、31 年度には、企業の研究支援班の方々の協力を得て、実用的な合成プロセスとしてのフィージビリティを探る計画である。

従来不可能と考えられていた分子変換の実現や、従来予想もされなかった新反応を開発することは、新しい「有機化学」を切り開くチャンスであり、それ自体が研究上の大きなブレイクスルーである。このような新反応の開発により、ものづくりが刷新され、医薬、農薬、機能性化成品、高分子材料などの合成ルートが一変するなどの大きな発展が期待される。従って、新しい「精密制御反応場」の創出は、有機合成化学が支えている物質科学分野の研究者に対して高い機能を持った新規化合物の供給を可能にし、これらの分野の発展に大きく寄与することができる。

研究目的の達成度及び主な成果

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか

本新学術領域研究では、触媒の高活性化、予想外な反応特異性・選択性発現、新反応の発見を次々に行い、本来困難とみなされている反応、あるいは不活性と考えられる基質の変換を目指した。そのための基本戦略として、反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域を含む反応場に着目し、今まで二次的役割として軽視されがちであった反応活性点近傍の立体構造・電子状態を自在に制御し、高難度かつ有用な物質変換反応の達成を目標とし、研究を推進し達成された成果を各研究項目毎に記載する。

研究項目 A01 班 高難度有用物質変換反応の開発

本班は、高難度かつ有用な物質変換反応の開発を実施し、本新領域研究の中心的役割を担った。他の3つの班の支援も受けつつ、様々な反応場を駆使して、きわめて難しい反応の開発に対しても果敢に挑戦し、二酸化炭素を用いる還元的炭素-炭素結合形成、環状脂肪族化合物の脱水素芳香環形成反応、窒素の還元による低温超高効率アンモニア合成、逆マルコフニコフ選択的芳香族アルキル化反応、ニトロアレーンを求電子種源とするクロスカップリング反応といった、いくつかの高難度反応の開発に成功した。また、領域内共同研究の成果として、二酸化炭素の水素化による選択的ギ酸合成(野崎・西林)、アンモニアを原料とするアニリン合成(野崎・水野)など、個人研究では達成できない成果が得られた。

研究項目 A02 班 精密制御金属錯体反応場の創出

本班では、これまで主として行われてきた、遷移金属錯体の金属中心に直接結合している配位子に加えて金属に直接結合していない配位子の立体・電子的な効果を精密に制御することにより、新しい金属錯体反応場の構築を行い、これを活用してさまざまな高難度物質変換反応の実現を目指して研究を推進した。その結果、二酸化炭素のヒドロシリル化反応において世界最高の TOF を可能とする異種二核金属錯体反応場、高エナンチオ選択的 C-H 活性化-ホウ素化反応や 1,4-付加反応が行える新しいキラル金属錯体反応場、動的挙動を示すユニークな金属錯体反応場、可視光エネルギーを利用したカルボキシル化反応を可能とする精密制御反応場などの構築に成功し、さまざまな高難度反応を達成することができた。

研究項目 A03 班 精密制御生体分子反応場の創出

本班では、タンパク質などの生体分子のキャビティを反応場として利用し、水中かつ温和な条件下で酵素類似の反応、天然を凌駕する反応、あるいは天然には見られないような反応をつかさどる生体触媒の開発をめざし、タンパク質や抗体などの生体分子やそのモデル分子を新たな反応場として取り扱い、酵素を範とする高難度反応の開拓や、反応性や選択性の制御に関する研究を実施した。特に、タンパク質反応場に着目し、反応場への人工補因子の導入による不活性アルカンの水酸化、疑似基質の添加による高効率なベンゼンのフェノールへの変換、タンパク質アミノ酸側鎖を配位子に用いた金属酵素の構築とマイケル付加への応用など、新しい生体触媒の創製を達成した。

研究項目 A04 班 精密制御巨大分子反応場の創出

本班の目標は、「 dendroliマー、金属クラスター、キラル高分子などの巨大分子の内孔や界面を精密に制御し形成されるユニークな反応場を構築し、低分子触媒では得られない、反応性、選択性、あるいは新反応の発見を目指す」ことであり、低分子触媒では得られない、反応性、選択性、あるいは新反応の発見に取り組み、金属クラスター反応場による二酸化炭素とエポキシドの交互共重合反応による生分解性ポリマー合成、超分子反応場により不斉ルイス酸触媒反応を開発し、高分子反応場や自己組織化固定化反応場により不斉カップリング反応などの高難度反応を達成した。

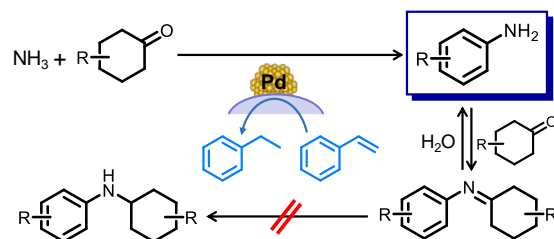
(2) 本研究領域により得られた成果

研究項目 A01 班 高難度有用物質変換反応の開発

○二酸化炭素の水素化によるギ酸合成 野崎(計画班員)と西林(計画班員)の共同研究により、二酸化炭素の水素化触媒として σ 供与性カルベン錯体を用い、有機塩基中での世界最高の触媒レベルの回転数 23

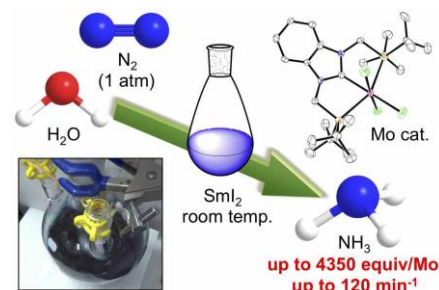
万回を達成した。ギ酸は重要な基礎化学製品で一酸化炭素とメタノールから生産されているが、本法は二酸化炭素の有効利用法として重要な成果である (OM 2018)。

○脱水素芳香環形成反応 水野 (計画班員) と野崎 (計画班員) の共同研究により、脱水素芳香環形成反応に高活性を示す担持パラジウム系ナノ粒子触媒を設計し、シクロヘキサノールからのフェノール合成、シクロヘキサノンオキシムからのアニリン合成などの様々な脱水素芳香環形成反応を達成した。現在ファインケミカルズ合成で主流となっているハロゲンを用いるクロスカップリングの環境調和型代替法として注目されている。さらに、上記

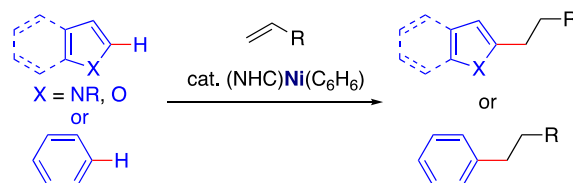


2名に長谷川 (計画班員) も含めた共同研究により、シクロヘキサノンとアンモニアからのアニリン合成を達成、固体表面での水素の授受に関する触媒作用を明らかにした。ベンゼンのニトロ化、還元を経る古典的な手法を代替する成果である (ACIE 2019)。

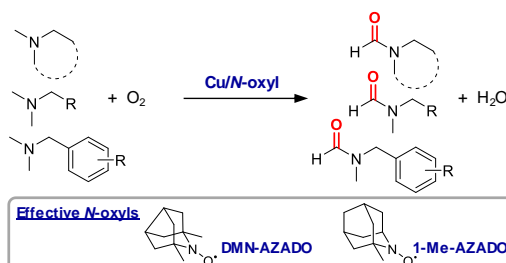
○窒素の還元によるアンモニア合成 西林 (計画班員) は、常温常圧で窒素をアンモニアへと変換する触媒としてピンサー配位子を有する遷移金属錯体に着目し、様々な遷移金属錯体を用いた温和な条件での触媒的アンモニア生成反応を見出した。とりわけ触媒としてカルベンを有する PCP 型ピンサー配位子を有する Mo 錯体、還元剤としてヨウ化サマリウム、プロトン源として水を用いたところ、常温常圧で触媒的アンモニア生成反応が速やかに進行し、世界最高の触媒回転数 4350 回を達成した。常温常圧での触媒的アンモニア合成として初めて水をプロトン源として用いることに成功したのみならず、窒素固定酵素ニトロゲナーゼに匹敵する触媒回転頻度と、ニトロゲナーゼを超える反応効率を実現した (Nature 2019)。



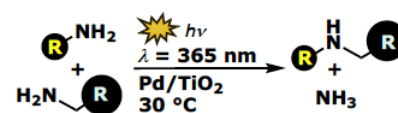
○新規炭素—炭素結合形成反応 中尾 (計画班員) は、Hartwig (UC Berkeley) との国際共同研究により、Ni 触媒によるベンゼンの直鎖選択的アルキル化反応を開発した。還元的脱離による C—C 結合形成が律速段階であること、外周部が高カルベン配位子が主にロンドン分散力により同過程の遷移状態を安定化することを明らかにした (Nat. Chem. 2020)。また、中尾 (計画班員) と山口 (計画班員) は、C—NO₂ 結合が Pd(0) に酸化的付加することを見出し、ニトロアレーンを求電子剤とするクロスカップリング反応と分子内 C—H アリール化反応にも展開した (OL 2019)。



○OAZADO—Cu 協奏触媒による高難度酸化反応 岩渕 (公募班員) は、水野 (計画班員)、長谷川 (計画班員) との共同研究で、分子状酸素を用いるアミンのアミドへの酸化において、不安定ラジカルを生じるメチル基が安定ラジカルを生じるメチレン基に優先して酸化されることを見つけ、その速度論的な理由を明らかにした。精密に制御された立体反応場が、常識を覆す選択性の発現の鍵である (ACIE 2019)。



○半導体表面を反応場とする照射による炭素—窒素結合形成 斎藤 (公募班員) は、有澤 (公募班員) との共同研究で、パラジウム担持チタニア触媒存在下、アミンに対して 365 nm の光を照射すると、2 分子の第 1 級アミンからアンモニア 1 分子の脱離を伴い第 2 級アミンが生成することを見つけた。半導体表面に光励起によってアミンを酸化するサイトと水素移動を促すサイトが生じた。半導体を新たな反応



場と考える興味深い成果である (OL 2019)。

○脱炭酸を鍵とする炭素—炭素結合形成反応 鳶巢 (公募班員)

は、澤村 (計画班員) の合成した高分子担持 2 座ホスフィン配

位子のニッケル錯体を用い、アリールカルバ

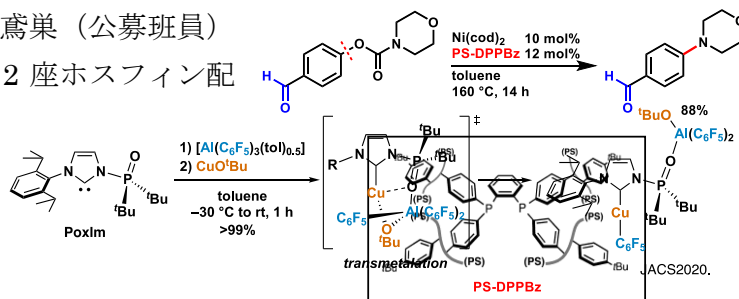
メートからの脱炭酸によるアリールアミン

合成を達成した。共存するホルミル基からの

脱カルボニルは進行しない。精密に制御され

た反応場によって、極めて高い選択性が達成された (JACS

2019)。



○カルボン酸の脱炭酸酸化反応

佐藤 (公募班員) は、真島 (計画班員) との共同研究で、セリウム 6 核錯体の光触媒作用によりカルボ

ン酸からラジカルが生成し、分子状酸素との反応でアルコールを与えることを見つけた。また、カルボキシ

基に隣接する酸素がある場合には、カルボキシラジカルが分子内で水素を引き抜き、新たに生じた炭

素ラジカルに酸素が結合した。多核錯体の与える特異な反応場によって達成された反応である (JACS

2020)。

研究項目 A02 班 精密制御金属錯体反応場の創出

○多核金属錯体反応場の構築による高難度物質変換反応 岩澤 (計画班員) は、6,6'-ビスホスフィノ-

2,2':6',6'-ターピジンを利用して各種の 13 族金属と 9 族、10 族金属間結合を持つ錯体を合成すること

に成功し、異種二核金属錯体反応場の汎用的かつ効率的な構築手法として確立した。また、この手法により

合成した Al-Pd 錯体は二酸化炭素のヒドロシリル化反応に高活性を示し、世界最高の TOF 19300 h⁻¹

を達成することができた (JACS2017)。砂田 (公募班員) は、

ケイ素やゲルマニウムを配位子とする鉄錯体反応場を構築する

手法を開発し、これを利用して高活性なアルケンの水素化

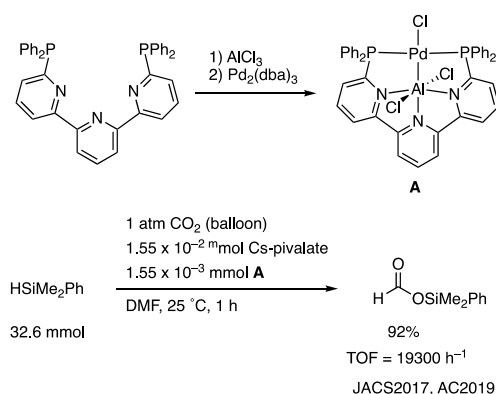
やカルボニル化合物のヒドロシリル化反応の開発を行った。

また、竹本 (公募班員) は、メタロジホスフィン配位子を持つ

多核金属錯体反応場を構築し、水素化反応に極めて高い活性

を持つことを見出し、Ru-Ir 結合の可逆的な生成が重要な役割

を果たしていることを明らかにした。



○キラル錯体反応場の構築による C-H 結合の不斉官能基化

澤村 (計画班員) は、C-H 結合活性化反応として最も難易度の高い、C(sp³)-H 結合のエナンチオ選択的

な修飾反応の開発に成功した。新たに均一系キラルモノホスファイト配位子(L*)を設計し、Ir 触媒による

不活性 C(sp³)-H 結合の不斉ホウ素化反応や、Rh 触媒による窒素原子隣接位のメチレン C(sp³)-H をサイ

トおよびエナンチオ選択的にホウ素化する反応を実現した (JACS 2019, 2020)。松永 (計画班員) は、

カチオン性 Cp*Co(III)触媒の特徴的な触媒活性を利用した各種変換反応を進展させ、石原 (計画班員)

との共同研究により、簡便に構築でき、高度な立体制御が可能な精密キラル反応場の構築に成功した (Nat.

Cat. 2018)。三宅 (公募班員) は、ジアザポルフィリン鉄錯体がアルカンの触媒的酸化反応に活性を示す

ことを見出した。

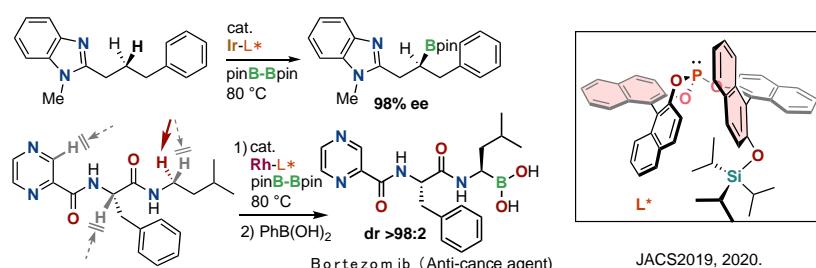
○動的挙動を示す金属錯体反応場の構築

生越 (計画班員) は、結合の回

転により通常の Lewis 酸-塩基対から

frustrated Lewis pair へと変換可能な、

嵩高いホスフィンオキッド側鎖を持



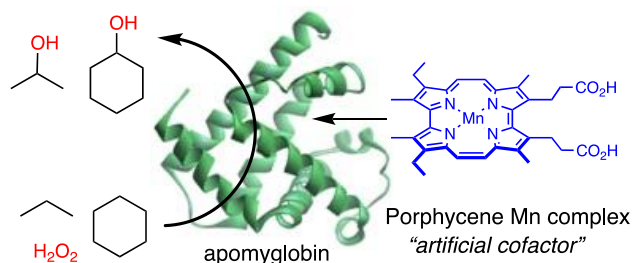
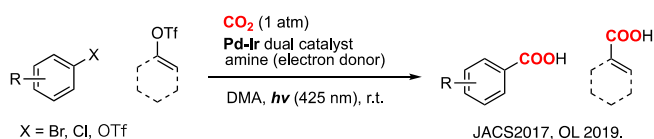
つカルベン配位子を合成し、種々の動的挙動を解明した。また、これを利用して、二つの金属部位の協同作用を利用した Cu と Al 間でのトランスメタル化挙動を観測することに成功した (*JACS* 2020)。中島 (公募班員) は、平面四座 PNNP 配位子を持つ Co(I)錯体が、新しいタイプの金属-配位子協同作用により水素分子の活性化が行えることを見出した。

○光触媒との複合錯体反応場の構築による高難度物質変換反応 岩澤 (計画班員) は、R. Martin (ICIQ, Spain) との国際共同研究により、光酸化還元触媒と Pd 触媒を組み合わせ用いる錯体反応場の構築により、ハロゲン化アリールやアルケニルトリフラートなどの幅広い基質に適用可能なカルボキシル化反応が、化学量論量の金属還元剤を用いずとも進行することを見出した (*JACS* 2017)。また、生長 (公募班員) や小池 (公募班員) らは、光酸化還元触媒を用いた C(sp³)-H 結合の活性化反応やアルケンの修飾反応を実現した。

研究項目 A03 班 精密制御生体分子反応場の創出

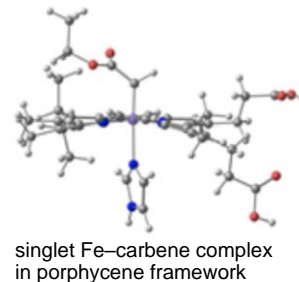
○タンパク質反応場を用いた新しい生体触媒の開発

林 (計画班員) は、酸素貯蔵ヘムタンパク質であるミオグロビンに着目し、ミオグロビンの天然補因子ヘム (ポルフィリン鉄錯体) を除去したアポ体に、ポルフィセンマンガン錯体を挿入し、代表的なヘム酵素のシトクロム P450 に見られる活性を獲得した。具体的には、不活性 C(sp³)-H 結合の活性化を伴うアルカンの水酸化反応を実現し、反応活性種の検出と共に、プロパンやエタンなどの高難度水酸化

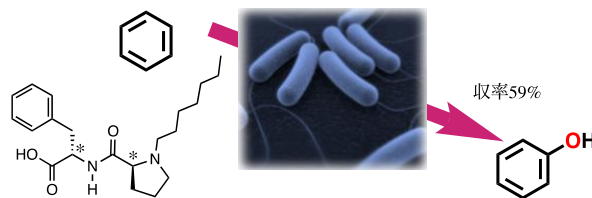


反応も達成した。ヘムポケットのアミノ酸の変異を駆逐することにより、エチルベンゼンの水酸化を 13%ee から約 80%ee まで向上させた (*JACS* 2017)。

○理論に基づく新しい生体触媒の開発 長谷川 (計画班員) は、林 (計画班員) および N. Lehnart (U. Michigan, USA) との国際共同研究により、スチレンのシクロプロパン化反応において、ポルフィセン鉄錯体がミオグロビンのヘムポケット内で、中間体の鉄カルベノイドの生成を顕著に加速することを理論的に証明し、新しい生体触媒開発への展開に結びついた (*JACS* 2017)。



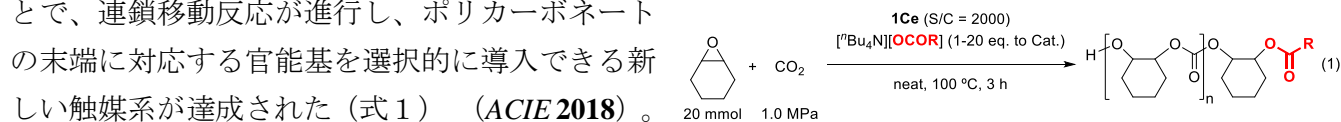
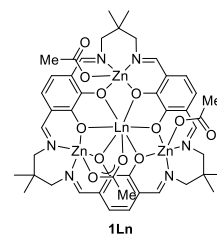
○タンパク質の活性化を伴う生体触媒の開発 荘司 (計画班員) は、長鎖脂肪酸の水酸化酵素のシトクロム P450BM3 (P450BM3) に基質類似分子 (デコイ分子) を取り込ませることによって、ベンゼンを毎分 259 回転 (総触媒回転数 4 万回転) で、フェノールに変換する反応系の構築に成功した。さらに、細胞膜透過性デコイ分子を、P450BM3 を過剰発現させた大腸菌に取り込ませることで、菌体内でのベンゼンのフェノール変換にも成功した。菌体内反応では、P450BM3 を単離精製することなしに簡便にベンゼンからフェノールの変換を収率 59% で達成した (*ACIE* 2020)。



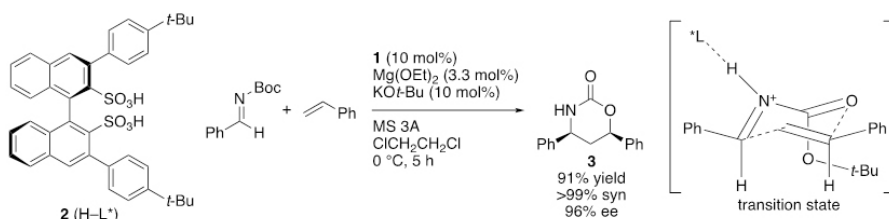
○タンパク質を多機能配位子として用いた生体触媒の開発 藤枝 (公募班員) は、キューピンと呼ばれるタンパク質内部のヒスチジン残基を金属配位子として利用した新しい金属酵素の開発を実施した。特に、Os や Cu 錯体をタンパク質中で形成し、アルケンの位置選択的 cis ジオール化反応や、ニトロアルカンの立体的マイケル付加反応を円滑に水中で実施した。特に後者の反応では、配位子周囲のアミノ酸の変異を施すことにより、99%ee のエナンチオ選択性を伴った生成物を得た (*ACIE* 2020)。

研究項目 A04 班 精密制御巨大分子反応場の創出

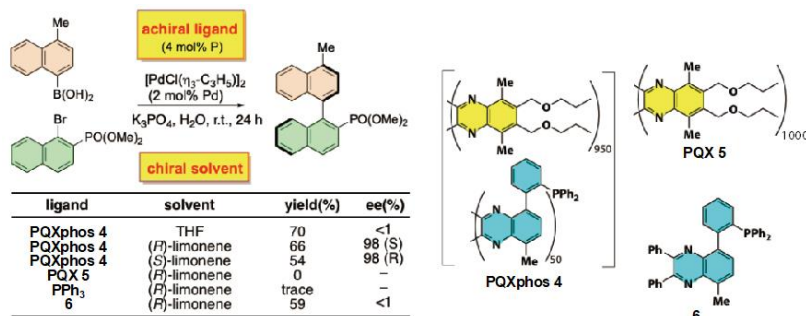
○**金属クラスター反応場の創出** 真島（計画班員）は、1つの希土類金属と3つの亜鉛を含有する異種金属多核錯体 **1Ln** を合成し、VT-NMR 測定を行うことで、**1Ln** が有するアセテート配位子が分子内外を問わず非常に速い速度で交換していることを見出した。また、多様な希土類錯体を合成し、活性を比較したところ中心にセリウムを有する異種金属多核錯体 **1Ce** が最も高い触媒活性を示した。この錯体を用いた二酸化炭素とエポキシドの交互共重合において、カルボン酸アンモニウム塩を添加剤として加えることで、連鎖移動反応が進行し、ポリカーボネートの末端に対応する官能基を選択的に導入できる新しい触媒系が達成された（式1）（*ACIE* **2018**）。



○**超分子反応場の創出** 石原（計画班員）は、3,3'-(4-*t*-BuC₆H₄)₂-BINSAs **2** に、3.3 mol% の Mg(OEt)₂ と 10 mol% の KO^{*t*}Bu を添加して反応に用いると **3** が 91% 収率、>99% syn、96% ee で生成することを見出した（*JACS* **2017**）。予め分子設計した低分子を幾つか混ぜ合わせるだけで、高次機能触媒になり得ることを示した意義は大きい。また、藤原（公募班員）は、かさ高いカルボキシラト配位子を用いることにより、パラジウム触媒による炭素-水素結合活性化反応を開発した。



○**高分子反応場の創出** 杉野目（計画班員）は、安定かつ反転可能な片巻きらせん構造を有するポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（以下 PQX と略記）に触媒活性部位をペンダントとして組み込むモジュール的な分子デザインに基づいて、低分子触媒を超える機能を有する新しいキラル高分子触媒の開発を行った。配位性ユニットをランダム共重合によって導入したアキラルな PQXPhos **4** を合成し、不斉鈴木-宮浦反応に優れた触媒を開発した（*JACS* **2017**）。また、榎山（公募研究）は、ヨウ化テトラフルオロスチレンを機能性モノマーとして用いる求核触媒プリント高分子の創成により水中でのアシル基転移反応を開発した（*特許出願公開* **2019**）。



○**自己組織化固定化触媒の創出** 有澤（公募班員）は、リガンドフリー鈴木-宮浦カップリング反応が進行する Ru のナノ粒子触媒系を開発した（*CPB* **2017**）。また、原（公募班員）はビピリジン基を導入したメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)上に固定化したイリジウム錯体が CAN を酸化剤とする水の酸化反応の触媒となることを見出した（*ACIE* **2016**）。本倉（公募班員）は、固定化 Rh 錯体-有機分子触媒によるヒドロシリル化反応を開発した（*ACS Catal.* **2017**）。

研究発表

<論文発表> (計 1145 件、すべて査読あり)

研究項目 A01 班 高難度有用物質変換反応の開発 (計画班)

1. "Nickel-Catalysed anti-Markovnikov Hydroarylation of Unactivated Alkenes with Unactivated Arenes Facilitated by Non-covalent Interactions" Saper, N. I.; Ohgi, A.; Small, D. W.; Semba, K.; *Nakao, Y.; *Hartwig, J. F. *Nat. Chem.*, **2020**, *12*, 276-283
2. "Ruthenium-Catalysed Oxidative Conversion of Ammonia into Dinitrogen" Nakajima K.; Toda H.; *Sakata K.; *Nishibayashi Y. *Nat. Chem.*, **2019**, *11*, 702-709
3. "Molybdenum-Catalysed Ammonia Production with Samarium Diiodide and Alcohols or Water" Ashida Y., Arashiba K., Nakajima K., *Nishibayashi Y. *Nature*, **2019**, *568*, 536-540
4. "Synthesis of Polyethylene with in-chain α,β -Unsaturated Ketone and Isolated Ketone Units by Pd-catalyzed Ring-opening Copolymerization of Cyclopropanones with Ethylene" Wang, X.; Seidel, F. W.; *Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 12955-12959
5. "Reversible Polymer-Chain Modification: Ring-Opening and Closing of Polylactone" Moon, S.; Masada, K.; *Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 10938-10942
6. "meta-Selective C-H Borylation of Benzamides and Pyridines by an Iridium-Lewis Acid Bifunctional Catalyst" Yang, L.; Uemura, N.; *Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 7972-7979
7. "Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation by Cyclopentadienone Platinum Complexes" Higashi, T.; Ando, H.; Kusumoto, S.; *Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 2247-2250
8. "Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition Reactions of Isocyanacetates with Phosphaalkynes to Prepare 1,3-Azaphospholes" Liang, W.; Nakajima, K.; Sakata, K.; *Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 1168-1173
9. "Single-step Construction of the Anti-deoxypropionate Motif from Propylene: Formal Total Synthesis of the Cuticular Hydrocarbons Isolated from *Antitrogonus Parvulus*" Murayama, T.; *Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11394-11398
10. "Selective Chain-end Functionalization of Polar Polyethylenes: Orthogonal Reactivity of Carbene and Polar Vinyl Monomers in Their Copolymerization with Ethylene" Wang, X.; *Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 15635-15640
11. "Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine Using Vanadium Complexes" Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; *Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9064-9068
12. "Site-Selective Linear Alkylation of Anilides by Cooperative Nickel/Aluminum Catalysis" Okumura, S.; Komine, T.; Shigeki, E.; Semba, K.; *Nakao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 929
13. "Buchwald-Hartwig Amination of Nitroarenes" Inoue, F.; Kashiwara, M.; Yadav, R. M.; *Nakao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13307
14. "Selective Synthesis of Primary Anilines from Cyclohexanone Oximes by the Concerted Catalysis of a Mg-Al Layered Double Hydroxide Supported Pd Catalyst" *Jin, X.; Koizumi, Y.; *Yamaguchi, K.; Nozaki, K.; *Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 13821-13829
15. "The Suzuki-Miyaura Coupling of Nitroarenes" Yadav, R. M.; Nagaoka, M.; Kashiwara, M.; Zhong, R.-L.; Miyazaki, T.; *Sakaki, S.; *Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 9423
16. "para-Selective C-H Borylation of (Hetero)Arenes by Cooperative Iridium/Aluminum Catalysis" Yang, L.; Semba, K.; *Nakao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4853-4857
17. "Nickel- and Photoredox-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides with 4-Alkyl-1,4-dihydropyridines as Visible Light-Mediated Formal Nucleophilic Alkylation Reagents" Nakajima, K.; Nojima, S.; *Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14106-14110
18. "Direct Transformation of Molecular Dinitrogen into Ammonia Catalyzed by Cobalt Dinitrogen Complexes Bearing Anionic PNP Pincer Ligands" Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; *Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14291-14295
19. "Construction of Chiral Tri- and Tetra-arylmethanes Bearing Quaternary Carbon by Using Copper-Catalyzed Enantioselective Propargylation of Indoles with Propargylic Esters" Tsuchida, K.; Senda, Y.; Nakajima, K.; *Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 9728-9732
20. "para-Selective Alkylation of Benzamides and Aromatic Ketones by Cooperative Nickel/Aluminum Catalysis" Okumura, S.; Tang, S.; Saito, T.; Semba, K.; *Sakaki, S.; *Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14699
21. "Supported Gold Nanoparticles for Efficient α -Oxygenation of Secondary and Tertiary Amines into Amides" Jin, X.; Kataoka, K.; Yatabe, T.; Yamaguchi, K.; *Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7212-7217
22. "Anti-Markovnikov Hydroheteroarylation of Unactivated Alkenes with Indoles, Pyrroles, Benzofurans, and Furans Catalyzed by a Nickel-N-Heterocyclic Carbene System" Schramm, Y.; Takeuchi, M.; Semba, K.; *Nakao, Y.; *Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12215.

研究項目 A01 班 高難度有用物質変換反応の開発 (公募班)

23. "Cerium(IV) Carboxylate Photocatalyst for Catalytic Radical Formation from Carboxylic Acids: Decarboxylative Oxygenation of Aliphatic Carboxylic Acids and Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids" Shirase, S.; Tamaki, S.; Shinohara, K.; Hirose, K.; *Tsurugi, H.; *Sato, T.; *Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5668-5675
24. "Chemoselective Catalytic α -Oxidation of Carboxylic Acids: Iron/Alkali Metal Cooperative Redox Active Catalysis" Tanaka, T.; *Yazaki, R.; *Ohshima, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4517-4524
25. "Nickel-Catalyzed [5+2] Cycloaddition of 10 π -Electron Aromatic Benzothiofenones with Alkynes To Form Thermally Metastable 12 π -Electron Nonaromatic Benzothiepinones" Inami, T.; Takahashi, T.; *Kurahashi, T.; *Matsubara, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 12541-12544
26. "Metal-Catalyzed Sequential Formation of Distant Bonds in Organic Molecules: Palladium-Catalyzed Hydrosilylation/Cyclization of 1,*n*-Dienes via Chain Walking" *Kochi, T.; Ichinose, K.; Shigekane, M.; Hamasaki, T.; Kakiuchi, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 5261-5265
27. "Direct Catalytic Asymmetric Aldol Reaction of α -Alkoxyamides to α -Fluorinated Ketones" Pluta, R.; *Kumagai, N.; *Shibasaki, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 2459-2463
28. "Neighboring Protonation Unveils Lewis Acidity in the B₃NO₂ Heterocycle" Noda, H.; Asada, Y.; *Shibasaki, M.; *Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 1546-1554
29. "Achiral Trisubstituted Thioureas as Secondary Ligands to Cu(I) Catalysts: Direct Catalytic Asymmetric Addition of α -Fluoronitriles to Imines" Balaji, P. V.; Brewitz, L.; *Kumagai, N.; *Shibasaki, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 2644-2648
30. "A Cell-Targeted Non-Cytotoxic Fluorescent Nanogel Thermometer Created with an Imidazolium-Containing Cationic Radical Initiator" *Uchiyama, S.; Tsuji, T.; Kawamoto, K.; Okano, K.; Fukatsu, E.; Noro, T.; Ikado, K.; Yamada, S.; Shibata, Y.; Hayashi, T.; Inada, N.; Kato, M.; Koizumi, H.; *Tokuyama, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5413-5417

31. "Direct Alkenylation of Allylbenzenes via Chelation-Assisted C-C Bond Cleavage" Onodera, S.; Ishikawa, S.; Kochi, T.; *Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 9788-9792
32. "Copper-Catalyzed Ring-Opening Silylation of Benzofurans with Disilane" Saito, H.; Nogi, K.; *Yorimitsu, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11030-11034.
33. "Palladium-Catalyzed Insertion of Isocyanides into the C-S Bonds of Heteroaryl Sulfides" Otsuka, S.; Nogi, K.; *Yorimitsu, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6653-6657
34. "anti-Selective Catalytic Asymmetric Nitroaldol Reaction of α -Keto Esters; Intriguing Solvent Effect, Flow Reaction, and Synthesis of APIs" Karasawa, T.; Oriez, R.; *Kumagai, N.; *Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 12290-12295
35. "Iron-Catalyzed Regioselective Anti-Markovnikov Addition of C-H Bonds in Aromatic Ketones to Alkenes" Kimura, N.; Kochi, T.; *Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 14849-14852
36. "Nickel-Mediated Decarbonylation of Simple Unstrained Ketones through the Cleavage of Carbon-Carbon Bonds" Morioka, T.; Nishizawa, A.; Furukawa, T.; *Tobisu, M.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1416
37. "Synthesis of Octaaryl Naphthalenes and Anthracenes with Different Substituents" Suzuki, S.; *Itami, K.; *Yamaguchi, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 15010-15013
38. "Total Synthesis of Actinophyllic Acid" Yoshii, Y.; Tokuyama, H.; Chen, D. Y.-K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 12277
39. "Lewis Acid-Promoted Single C-F Bond Activation of the CF₃ Group: SnI⁺-type 3,3-Difluoroallylation of Arenes with 2-Trifluoromethyl-1-alkenes" Fuchibe, K.; Hatta, H.; Oh, K.; Oki, R.; *Ichikawa, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 5890-5893
40. "Cu/Pd Synergistic Dual Catalysis: Asymmetric α -Allylation of an α -CF₃ Amide" Saito, A.; *Kumagai, N.; *Shibasaki, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 5551-5555
41. "C-O Activation by a Rhodium Bis(N-Heterocyclic Carbene) Catalyst: Aryl Carbamates as Arylating Reagents in Directed C-H Arylation" *Tobisu, M.; Yasui, K.; Aihara, Y.; *Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1877-1880
42. "Reversible Interconversion between 2,5-Dimethylpyrazine and 2,5-Dimethylpiperazine by Iridium-Catalyzed Hydrogenation/Dehydrogenation for Efficient Hydrogen Storage" *Fujita, K.; Wada, T.; Shiraishi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10886-10889
43. "Total Synthesis of (-)-Histrionicotoxin through a Stereoselective Radical Translocation-Cyclization Reaction" Sato, M.; Azuma, H.; Daigaku, A.; Sato, S.; Takasu, K.; Okano, K.; *Tokuyama, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1087-1091
44. "Decarbonylative Diaryl Ether Synthesis by Pd and Ni Catalysis" Takise, R.; Isshiki, R. Muto K.; *Itami, K.; *Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 3340-3343
45. "Nickel-Mediated Decarbonylation of Simple Unstrained Ketones through the Cleavage of Carbon-Carbon Bonds" Morioka, T.; Nishizawa, A.; Furukawa, T.; *Tobisu, M.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1416-1419
46. "Reversible Stereoselective Folding/Unfolding Fueled by the Interplay of Photoisomerism and Hydrogen Bonding" Opie, C. R.; *Kumagai, N.; *Shibasaki, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 3349-3353
47. "Synthesis of 1,3-Cycloalkadienes from Cycloalkenes: Unprecedented reactivity of Oxoammonium Salts" Nagasawa, S.; Sasano, Y.; *Iwabuchi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 13189-13194
48. "Bioinspired Total Synthesis of the Dimeric Indole Alkaloid (+)-Haplophytine by Direct Coupling and Late-Stage Oxidative Rearrangement" Satoh, H.; Ojima, K.; Ueda, H.; *Tokuyama, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15157-15161
49. "Nickel-Catalyzed Boron Insertion into the C2-O Bond of Benzofurans" Saito, H.; Otsuka, S.; Nogi, K.; *Yorimitsu, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 15315-15318
50. "Metal-Free Approach to Biaryls from Phenols and Aryl Sulfoxides by Temporarily Sulfur-Tethered Regioselective C-H/C-H Coupling" Yanagi, T.; Otsuka, S.; Kasuga, Y.; Fujimoto, K.; Murakami, K.; Nogi, K.; *Yorimitsu, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14582-14585
51. "Pictet-Spengler Synthesis of Quinoline-Fused Porphyrins and Phenanthroline-Fused Diporphyrins" Gao, K.; Fukui, N.; Jung, S. I.; *Yorimitsu, H.; *Kim, D.; *Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 13038-13042

研究項目 A02 班 精密制御金属錯体反応場の創出 (計画班)

1. "Asymmetric Synthesis of α -Aminoboronates via Rhodium-Catalyzed Enantioselective C(sp³)-H Borylation" Reyes, R. L.; Sato, M.; Iwai T.; *Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 589-597
2. "Iridium-catalyzed Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C(sp³)-H Bonds" Reyes, R. L.; Iwai, T.; *Maeda, S.; *Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6817-6821
3. "Enantioselective Synthesis of Polycyclic γ -Lactams with Multiple Chiral Carbon Centers via Ni(0)-Catalyzed Asymmetric Carbonylative Cycloadditions without Stirring" Ashida, K.; Hoshimoto, Y.; Tohnai, N.; Scott D.; Ohashi M.; Imaizumi H.; Tsuchiya Y.; *Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 1594-1602
4. "Rotation-Triggered Transmetalation on Heterobimetallic Cu/Al N-Phosphine-Oxide-Substituted Imidazolylidene Complex" Asada, T.; *Hoshimoto, Y.; *Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 9772-9784
5. "Rhodium-Catalyzed C-H Activation Enabled by an Indium Metalloligand" Yamada, R.; Iwasawa, N.; *Takaya, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 17251-17254
6. "Gallylene in a Pincer Type Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity of PGaIP-Ir Complexes" Saito, N.; *Takaya, J.; *Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9998-10002
7. "Catalytic Enantioselective Methylene C(sp³)-H Amidation of 8-Alkylquinolines Using Cp*Rh^{III}/Chiral Carboxylic Acid System" Fukagawa, S.; Kojima, M.; *Yoshino, T.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 18154-18158
8. "Cobalt-Catalyzed Allylic Alkylation Enabled by Organophotoredox Catalysis" Takizawa, K.; Sekino, T.; Sato, S.; Yoshino, T.; *Kojima, M.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9199-9203
9. "Ruthenium-catalyzed ortho C-H Borylation of Arylphosphines: A Powerful Tool for Late-Stage Modification of Phosphorus Compounds" Fukuda, K.; Iwasawa, N.; *Takaya, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 2850-2853
10. "Enantioselective C(sp³)-H Amidation of Thioamides Catalyzed by a Cobalt^{III}/Chiral Carboxylic Acid Hybrid System" Fukagawa, S.; Kato, Y.; Tanaka, R.; Kojima, M.; *Yoshino, T.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 1153-1157
11. "Palladium-Catalyzed Asymmetric C(sp³)-H Allylation of 2-Alkylpyridines" Murakami, R.; Sano, K.; Iwai, T.; Taniguchi, T.; Monde, K.; *Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9465-9469
12. "Re(I)-Catalyzed Hydropropargylation of Silyl Enol Ethers Utilizing Dynamic Interconversion of Vinylidene-Alkenylmetal Intermediates via 1,5-Hydride Transfer" *Iwasawa, N.; Watanabe, S.; Ario, A.; Sogo, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 7769-7772
13. "Strain-Induced Double Carbon-Carbon Bond Activations of Cycloparaphenylenes by a Platinum Complex: Application to the Synthesis of Cyclic Diketones" *Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K., Ogoshi, S.; *Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11418-11421
14. "Chiral Carboxylic Acid-Enabled Achiral Rhodium(III)-Catalyzed Enantioselective C-H Functionalization" Lin, L.; Fukagawa, S.; Sekine, D.; Tomita, E.; *Yoshino, T.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12408-12052

15. "Dynamic Interconversion Between Boroxine Cages Based on Pyridine Ligation" Ono, K.; Shimo, S.; Takahashi, K.; Yasuda, N.; Uekusa, H. *Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 3113-3117
 16. "Utilization of Donor-Acceptor Interaction for the Catalytic Acceleration of the Nucleophilic Addition to Aromatic Carbonyl Compounds" Uchikura, T.; Ono, K.; Takahashi, K.; *Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 2130-2133
 17. "Phosphine-Catalyzed anti-Carboboration of Alkynoates with 9-BBN-Based 1,1-Diborylalkanes: Synthesis and Use of Multisubstituted γ -Boryllallylboranes" Yamazaki, A.; Nagao, K.; Iwai, T.; *Ohmiya, H.; *Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 3196-3199
 18. "Fluorinated Vinylsilanes from the Copper-Catalyzed Defluorosilylation of Fluoroalkene Feedstocks" Sakaguchi, H.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *57*, 328-332
 19. "Transition-metal-free Catalytic Hydrodefluorination of Polyfluoroarenes via a Concerted Nucleophilic Aromatic Substitution with a Hydrosilicate" Kikushima, K.; Grellier, M.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16191-16196
 20. "Synthesis and Reactivity of Fluoroalkyl Copper Complexes by the Oxycupration of Tetrafluoroethylene" Ohashi, M.; Adachi, T.; Ishida, N.; Kikushima, K.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11911-11915
 21. "Visible Light-Driven Carboxylation of Aryl Halides by the Combined Use of Palladium and Photoredox Catalysts" Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; *Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 9467-9470
 22. "Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Aluminum-Metalloligand in Hydrosilylation of CO₂" *Takaya, J.; *Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6074-6077
 23. "Efficient Synthesis of Polycyclic γ -Lactams by Catalytic Carbonylation of Ene-Imines via Nickelacycle Intermediates" Hoshimoto, Y.; Ashida, K.; Sasaoka, Y.; Kumar, R.; Kamikawa, K.; Verdagner, X.; Riera, A.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 8206-8210
 24. "Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes via Cp^{III}Co^{III}-Catalyzed C-H Alkenylation/Directing Group Migration Sequence" Ikemoto, H.; Tanaka, R.; Sakata, K.; Kanai, M.; *Yoshino, T.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7156-7160
 25. "Nickel(0)-Mediated Transformation of Tetrafluoroethylene and Vinylarenes into Fluorinated Cyclobutyl Compounds" *Ohashi, M.; Ueda, Y.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2435-2439
 26. "Strategic Utilization of Multifunctional Carbene for Direct Synthesis of Carboxylic-Phosphinic Mixed Anhydride from CO₂" *Hoshimoto, Y.; Asada, T.; Hazra, S.; Kinoshita, T.; Sombut, P.; Kumar, R.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 16075-16079
 27. "Copper-Catalyzed Enantioselective Allyl-Allyl Coupling between Allylic Boronates and Phosphates with a Phenol/N-Heterocyclic Carbene Chiral Ligand" Yasuda, Y.; *Ohmiya, H.; *Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10816-10820
 28. "Re(I)-Catalyzed Generation of α,β -Unsaturated Carbene Complex Intermediates from Propargyl Ethers for Preparation of Cycloheptadiene Derivatives" Sogo, H.; *Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10057-10060
 29. "Copper-Catalyzed Reaction of Trifluoromethylketones with Aldehydes via a Copper Difluoroenolate" Doi, R.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 341-344
 30. "Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Azoles" *Ohmiya, H.; Zhang, H.; Shibata, S.; Harada, A.; *Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 4777-4780
 31. "A Strategy to Control the Reactivation of Frustrated Lewis Pairs from Shelf-Stable Carbene Borane Complexes" *Hoshimoto, Y.; Kinoshita, T.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 11666-11671
 32. "Catalytic Asymmetric Iterative/Domino Aldehyde Cross-Aldol Reactions for the Rapid and Flexible Synthesis of 1,3-Polyols" Lin, L.; Yamamoto, K.; Mitsunuma, H.; Kanzaki, Y.; *Matsunaga, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15418-15421
 33. "Cp^{III}Co^{III} Catalyzed Site-Selective C-H Activation of Unsymmetrical O-Acyl Oximes: Synthesis of Multisubstituted Isoquinolines from Terminal and Internal Alkynes" Sun, B.; Yoshino, T.; *Kanai, M.; *Matsunaga, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12968-12972
 34. "Synthesis of 1,1-Diborylalkenes through a Brønsted-base-catalyzed Reaction between Terminal Alkynes and Bis(pinacolato)diboron" Morinaga, A.; Nagao, K.; *Ohmiya, H.; *Sawamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 15859-15862
- 研究項目 A02 班 精密制御金属錯体反応場の創出 (公募班)**
35. "Catalysis Based on C-I^{•••} Halogen Bonds: Electrophilic Activation of 2-Alkenylindoles by Cationic Halogen-Bond-Donors for [4+2] Cycloadditions." Kuwano, S.; Suzuki, T.; Yamanaka, M.; Tsutsumi, R.; *Arai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 10220-10224
 36. "Disilaruthena- and Ferracyclic Complexes Containing Isocyanide Ligands as Effective Catalysts for Hydrogenation of Unfunctionalized Sterically Hindered Alkenes" Sunada, Y.; Ogushi, H.; Yamamoto, T.; Uto, S.; Sawano, M.; Tahara, A.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; *Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 4119-4134
 37. "Structures of the Heme Acquisition Protein HasA with Iron(III)-5,15-Diphenyl-Porphyrin and Derivatives Thereof as an Artificial Prosthetic Group" Uehara, H.; Shisaka, Y.; Nishimura, T.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Miyake, Y.; Shinokubo, H.; Watanabe, Y.; *Shoji, O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 15279-15283
 38. "Catalytic Stereoselective 1,4-Addition Reactions Using CsF on Alumina as a Solid Base: Continuous-Flow Synthesis of Glutamic Acid Derivatives" Borah, P.; Yamashita, Y.; *Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10330-10334
 39. "Catalytic Enantioselective [3+2] Cycloaddition of α -Keto Ester Enolates and Nitrile Oxides" Bartlett, S. L.; *Sohtome, Y.; Hashizume, D.; White, P. S.; Sawamura, M.; *Johnson, J. S.; *Sodeko, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 8661-8666
 40. "Synthesis, Structures, and Properties of Hexapole Helicenes: Assembling Six [5]Helicene Substructures into Highly Twisted Aromatic Systems" Hosokawa, T.; Takahashi, Y.; Matsushima, T.; Watanabe, S.; Kikkawa, S.; Azumaya, I.; *Tsurusaki, A.; *Kamikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18512
 41. "Efficient Synthesis of Polycyclic γ -Lactams by Catalytic Carbonylation of Ene-Imines via Nickelacycle Intermediates" Hoshimoto, Y.; Ashida, K.; Sasaoka, Y.; Kumar, R.; Kamikawa, K.; Verdagner, X.; Riera, A.; Ohashi, M.; *Ogoshi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 8206-8210.
 42. "Catalytic Direct-type 1,4-Addition Reactions of Alkylazaarenes" Suzuki, H.; Igarashi, R.; Yamashita, Y.; *Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4520-4524
 43. "Planar-Chiral Phosphine-Olefin Ligands Exploiting a (Cyclopentadienyl)manganese(I) Scaffold to Achieve High Enantioselectivity" *Kamikawa, K.; Tseng, Y.-Y.; Jisn, J.-H.; Takahashi, T.; *Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 1545-1553
 44. "Development of a Divergent Synthetic Route to the Erythrina Alkaloids: Asymmetric Syntheses of 8-Oxo-erythrine, Crystamidine, 8-Oxo-erythraline, and Erythraline" Umihara, H.; Yoshiko, T.; Shimokawa, J.; *Kitamura, M.; *Fukuyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 6915-6918
 45. "Enantioselective Total Synthesis of (+)-Hinckdentine A via a Catalytic Dearomatization Approach" Douki, K.; Ono, H.; Taniguchi, T.; Shimokawa, J.; *Kitamura, M.; *Fukuyama, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14578-14581
 46. "Catalytic Asymmetric Synthesis of 3-Indolyl Methanamines Using Unprotected Indoles and N-Boc Imines under Basic Conditions." *Arai, T.; Kakino, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15263-15267
 47. "Transition metal-free tryptophan-selective bioconjugation of proteins" Seki, Y.; Ishiyama, T.; Sasaki, D.; Abe, J.; Sohma, Y.; *Oisaki, K.; *Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10798-10801

研究項目 A03 班 精密制御生体分子反応場の創出 (計画班)

1. “Thermoresponsive Micellar Assembly Constructed from a Hexameric Hemoprotein Modified with Poly(*N*-isopropylacrylamide) toward an Artificial Light-Harvesting System” Hirayama, S.; *Oohora, K.; *Uchihashi, T.; *Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 1822-1831
2. “Crystals in Minutes: Instant On-Site Microcrystallisation of Various Flavours of the CYP102A1 (P450BM3) Haem Domain” Stanfield, J. K.; Omura, K.; Matsumoto, A.; Kasai, C.; *Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Watanabe, Y.; *Shoji, O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 4611-7618
3. “Myoglobin Reconstituted with Ni Tetrahydrocorrin as a Methane Generating Model of Methyl-coenzyme M Reductase” *Oohora, K.; Miyazaki, Y.; *Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 13813-13817
4. “Methyl-Selective α -Oxygenation of Tertiary Amines to Formamides by Employing Copper/Moderately Hindered Nitroxyl Radical (DMN-AZADO or 1-Me-AZADO)” Nakai, S.; Yatabe, T.; Suzuki, K.; Sasano, Y.; Iwabuchi, Y.; Hasegawa, J.; Mizuno, N.; *Yamaguchi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 16651-16659
5. “Selective Synthesis of Primary Anilines from NH₃ and Cyclohexanones by Utilizing Preferential Adsorption of Styrene on the Pd Nanoparticle Surface” Koizumi, Y.; Jin, X.; Yatabe, T.; Miyazaki, R.; Hasegawa, J.; Nozaki, K.; Mizuno, M.; *Yamaguchi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 10893-10897
6. “Supramolecular Hemoprotein Assembly with a Periodic Structure Showing Heme-Heme Exciton Coupling” *Oohora, K.; Fujimaki, N.; Kajihara, R.; Watanabe, H.; Uchihashi, T.; *Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 10145-10148
7. “Solvent-Free Photoresponsive Artificial Muscles Rapidly Driven by Molecular Machines” Ikejiri, S.; *Takashima, Y.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; *Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17308-17315
8. “Whole-Cell Biotransformation of Benzene to Phenol Catalysed by Intracellular Cytochrome P450BM3 Activated by External Additives” Karasawa, M.; Stanfield, J. K.; Yanagisawa, S.; *Shoji, O.; *Watanabe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12264-12269
9. “Dual-Functional Small Molecules for Generating an Efficient Cytochrome P450BM3 Peroxygenase” Ma, N.; Chen, Z.; Chen, J.; Chen, J.; Wang, C.; Zhou, H.; Yao, L.; Shoji, O.; Watanabe, Y.; *Cong, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 43836
10. “Catalytic Cyclopropanation by Myoglobin Reconstituted with Iron Porphycene: Acceleration of Catalysis due to Rapid Formation of the Carbene Species” Oohora, K.; Meichin, H.; Zhao, L.; Wolf, M.; Nakayama, A.; Hasegawa, J.; *Lehnert, N.; *Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 17265-17268
11. “Formation of a New Strong Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification” *Tamura, M.; Kishi, R.; Nakayama, A.; *Nakagawa, Y.; Hasegawa, J.; *Tomishige, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 11857-11867
12. “A Pyrene-Linked Cavity within a β -Barrel Protein Promotes an Asymmetric Diels-Alder Reaction” Himiyama, T.; Taniguchi, N.; Kato, S.; *Onoda, A.; *Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13618-13622
13. “Catalytic Cyclopropanation by Myoglobin Reconstituted with Iron Porphycene: Acceleration of Catalysis due to Rapid Formation of the Carbene Species” Oohora, K.; Meichin, H.; Zhao, L.; Wolf, M.W.; Nakayama, A.; Hasegawa, J.-Y.; *Lehnert, N.; *Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 17265-17268
14. “Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol by Cytochrome P450BM3 Triggered by Amino Acid Derivatives” *Shoji, O.; Yanagisawa, S.; Stanfield, J. K.; Suzuki, K.; Cong, Z.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; *Watanabe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10324-10329

研究項目 A03 班 精密制御生体分子反応場の創出 (公募班)

15. “Cupin Variants as Macromolecular Ligand Library for Stereoselective Michael Addition of Nitroalkanes” *Fujieda, F.; Ichihashi, H.; Yuasa, M.; Nishikawa, Y.; Kurisu, G.; *Itoh, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 7717-7720
16. “Specific Enhancement of Catalytic Activity by a Dicopper Core: Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide” Tsuji, T.; Zaoputra, A. A.; Hitomi, Y.; Mieda, K.; Ogura, T.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Sato, H.; *Kodera, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7779-7782
17. “A Well-Defined Osmium-Cupin Complex: Hyperstable Artificial Osmium Peroxygenase” *Fujieda, N.; Nakano, T.; Taniguchi, Y.; Ichihashi, H.; Sugimoto, H.; Morimoto, Y.; Nishikawa, Y.; Kurisu, G.; *Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5149-5155

研究項目 A04 班 精密制御巨大分子反応場の創出 (計画班)

1. “Chemoselective oxidative generation of ortho-quinone methides and tandem transformations” Uyanik M.; Nishioka K.; Kondo R.; *Ishihara K. *Nat. Chem.*, **2020**, *12*, 353-362
2. “Cerium(IV) Carboxylate Photocatalyst for Catalytic Radical Formation from Carboxylic Acids: Decarboxylative Oxygenation of Aliphatic Carboxylic Acids and Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids” Shirase, S.; Tamaki, S.; Shinohara, K.; Hirose, K.; *Tsurugi, H.; *Satoh, T.; *Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 5668-5675
3. “Stereoinvertive C-C Bond Formation at the Boron-Bound Stereogenic Centers via Copper-Bipyridine-Catalyzed Intramolecular Coupling of α -Aminobenzylboronic Esters” Yoshinaga, Y.; *Yamamoto, T.; *Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 7251-7255
4. “Cobalt-Catalyzed E-Selective Cross-Dimerization of Terminal Alkynes: A Mechanism Involving Cobalt(0/II) Redox Cycles” Ueda, Y.; *Tsurugi, H.; *Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *59*, 1552-1556
5. “Structure and Reactivity of Aromatic Radical Cations Generated by FeCl₃” Horibe, T.; Ohmura, S.; *Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 1887-1881
6. “Bis(imido)vanadium(V)-Catalyzed [2+2+1] Coupling of Alkynes and Azobenzenes Giving Multisubstituted Pyrroles” Kawakita, K.; Beaumier, E. P.; Kakiuchi, Y.; *Tsurugi, H.; *Tonks, I. A.; *Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 4194-4198
7. “Chiral Supramolecular U-shaped Catalysts Induce the Multiselective Diels-Alder Reaction of Propargyl Aldehyde” Hatano, M.; Sakamoto, T.; Mizuno, T.; Goto, Y.; *Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 16253-16263
8. “Enantioselective Halo-oxy- and Halo-azacyclizations Induced by Chiral Amidophosphate Catalysts and Halo-Lewis Acids” Lu, Y.; Nakatsuji, H.; Okumura, Y.; Yao, L.; *Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 6039-6043
9. “Lanthanide Complexes Supported by a Trizinc-crown Ether as Catalysts for Alternating Copolymerization of Epoxide and CO₂: Telomerization Controlled by Carboxylate Anions” Nagae, H.; Aoki, R.; Akutagawa, S.; Kleemann, J.; Tagawa, R.; Schindler, T.; Choi, G.; Spaniol, T. P.; Tsurugi, H.; *Okuda, J.; *Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 2492-2496
10. “Chirality-Amplifying, Dynamic Induction of Single-handed Helix by Chiral Guests to Macromolecular Chiral Catalysts Bearing Boronyl Pendants as Receptor Sites” Yamamoto, T.; Murakami, R.; Komatsu, S.; *Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3867-3870
11. “Elucidating the Solvent Effect on the Switch of the Helicity of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: A Conformational Analysis by Small-Angle Neutron Scattering” *Nagata, Y.; Nishikawa, T.; *Suginome, M.; Sato, S.; *Sugiyama, M.; Porcar, L.; Anne, M.; Inoue, R.; Sato, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2722-2726
12. “Asymmetric Cycloisomerization of α -Alkenyl-N-methylanilines to Indolines through Iridium-Catalyzed C(sp³)-H Addition to Carbon-Carbon Double Bonds” Torigoe, T.; *Ohmura, T.; *Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 14272-14276
13. “Structural and Electronic Noninnocence of α -Diimine Ligands on Niobium for Reductive C-Cl Bond Activation and Catalytic Radical Addition Reactions” Nishiyama, H.; Ikeda, H.; Saito, T.; Krieger, B.; *Tsurugi, H.; *Arnold, J.; *Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,

139, 6494-6505

14. "Single-Handed Helical Poly(quinaxaline-2,3-diyl)s Bearing Achiral 4-Aminopyrid-3-yl Pendants as Highly Enantioselective, Reusable Chiral Nucleophilic Organocatalysts in the Steglich Reaction" Yamamoto, T.; Murakami, R.; *Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 2557-2560
15. "Low Temperature Activation of Supported Metathesis Catalysts by Organosilicon Reducing Agents" Mougel V.; Chan K.-W.; Siddiqi G.; Kawakita K.; Nagae H.; Tsurugi H.; *Mashima K.; Safonova O.; Coperet C. *ACS Cent. Sci.*, **2016**, *2*, 569-576 "Three-Way Switchable (Right/Left/OFF) Selective Reflection of Circular Polarized Light on Solid Thin Films of Helical Polymer Blends" *Nagata, Y.; Uno, M.; *Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7126-7130
16. "Chemoselective Reduction of Tertiary Amides to Amines Catalyzed by Triphenylborane" Mukherjee, D.; Shirase, S.; Mashima, K.; *Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 13326-13329
17. "Chloride-bridged Dinuclear Rhodium(III) Complexes Bearing Chiral Diphosphine Ligands as New Rhodium(III) Catalyst Precursors for Asymmetric Hydrogenation of Simple Olefins" Kita, Y.; Hida, S.; Higashihara, K.; Jena, H. S.; Higashida, K.; *Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 8299-8303
18. "Majority-Rule-Type Poly(quinaxaline-2,3-diyl)s as Highly Efficient Chiral Amplification System for Asymmetric Catalysis" Ke, Y.-Z.; Nagata, Y.; Yamada, T.; *Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 9333-9337
19. "Salt-free Reduction of Base Transition Metal Compounds: Generation of Amorphous Ni Nanoparticles for Catalytic C-C Bond Formation" Yurino, T.; Ueda, Y.; Shimizu, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, H.; Tsurugi, H.; *Sato, K.; *Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *127*, 14437-14441

研究項目 A04 班 精密制御巨大分子反応場の創出 (公募班)

20. "Indanol-Based Chiral Organiodine Catalysts for Enantioselective Hydrative Dearomatization" *Hashimoto, T.; Shimazaki, Y.; Omatsu, Y.; *Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 7200-7204
21. "trans-Cyclooctenes as Halolactonization Catalysts" Einaru, S.; Shitamichi, K.; Nagano, T.; Matsumoto, A.; *Asano, K.; *Matsubara, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13863-13867
22. "Steric Effect of Carboxylate Ligands on Pd-Catalyzed Intramolecular C(sp²)-H and C(sp³)-H Bond Arylation Reactions" Tanji, Y.; Mitsutake, N.; *Fujihara, T.; *Tsuji, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10314-10317
23. "A Hydrogen-Bonded Hexagonal Buckybowl Framework." *Hisaki, I.; Toda, H.; *Sato, H.; Tohnai, N.; *Sakurai, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 15294-15298
24. "Gold-Catalyzed [3+2]/Retro-[3+2]/[3+2] Cycloaddition Cascade Reaction of N-Alkoxyazomethine Ylides." Sugita, S.; Takeda, N.; Tohnai, N.; *Miyata, M.; *Miyata, O.; Ueda, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 2469-2472
25. "Boraformylation and Silaformylation of Allenes" *Fujihara, T.; Sawada, A.; Yamaguchi, T.; Tani, Y.; Terao, J.; *Tsuji, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 1539-1543
26. "Molecular Design of a Chiral Brønsted Acid with Two Different Acidic Sites: Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction of Azopyridinecarboxylate with Amidodienes Catalyzed by Chiral Carboxylic Acid-Monophosphoric Acid" *Momiya, N.; Tabuse, H.; Noda, H.; Yamanaka, M.; Fujinami, T.; Yamanishi, K.; Izumiseki, A.; Funayama, K.; Egawa, F.; Okada, S.; Adachi, H.; *Terada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 11353-11359
27. "Heterogeneous Catalysis for Water Oxidation by an Iridium Complex Immobilized on Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica" Liu X.; Maegawa Y.; Goto Y.; Hara K.; *Inagaki S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7943-7947
28. "Carboxyzincation Employing Carbon Dioxide and Zinc Powder: Cobalt-Catalyzed Multicomponent Coupling Reactions with Alkynes" Nogi, K.; *Fujihara, T.; Terao, J.; *Tsuji, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 5547-5550
29. "Redox Switching of Orthoquinone-Containing Aromatic Compounds using Gas Energy" Urakawa, K.; Sumimoto, M.; *Arisawa, M.; *Matsuda, M.; *Ishikawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7432-7436
30. "Unsupported Nanoporous Gold Catalyst for Chemoselective Hydrogenation Reactions under Low Pressure: Effect of Residual Silver on the Reaction" Takale, B. S.; Feng, X.; Lu, Y.; Bao, M.; Jin, T.; Minato, T.; *Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10356-10364
31. "Enantioselective Trichloromethylation of MBH-Fluorides with Chloroform Based on Silicon-assisted C-F Activation and Carbanion Exchange Induced by a Ruppert-Prakash Reagent" Nishimine, T.; Taira, H.; Tokunaga, E.; Shiro, M.; *Shibata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 359-363

<書籍> (計 5 件)

1. 「高機能性金属錯体が拓く触媒科学 革新的分子変換反応の創出をめざして」CSJ Current Review 37 (日本化学会), 岩澤伸治 (編)
2. 「C-H 結合活性化反応」, 化学の要点シリーズ (日本化学会、共立出版), イリエシュ ラウレアン 著
3. 「Nitrogen Fixation」, Topics in Organometallic Chemistry (Springer), 西林仁昭 (編)
4. 「Transition Metal-Dinitrogen Complexes: Preparation and Reactivity」, Overviews of Preparation and Reactivity of Transition-Metal-Dinitrogen Complexes (Wiley-VCH), 西林仁昭 (編)
5. 「天然有機分子の構築—全合成の魅力—」, 化学の要点シリーズ (日本化学会、共立出版), 有澤光弘

研究組織の連携体制

研究組織 (公募研究を含む)

本新学術領域研究では、触媒の高活性化、予想外な反応特異性・選択性発現、新反応の発見を次々に行い、本来困難とみなされている反応、あるいは不活性と考えられる基質の変換を目指す。そのための基本戦略として、反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域を含む反応場に着目し、今まで二次的役割として軽視されがちであった反応活性点近傍の立体構造・電子状態を自在に制御し、高難度かつ有用な物質

変換反応の達成を目指して、次の4つの研究項目(班)を構成している。

研究項目 A01 班：高難度有用物質変換反応の開発（計画研究と公募研究）

研究項目 A02 班：精密制御金属錯体反応場の創出（計画研究と公募研究）

研究項目 A03 班：精密制御生体分子反応場の創出（計画研究と公募研究）

研究項目 A04 班：精密制御巨大分子反応場の創出（計画研究と公募研究）

図 8-1 に示すような研究組織を構築して本新学術領域研究を推進した。本領域では、A01 班が新反応開発の中心に位置し、高分子化学、有機金属化学、生体関連化学、固体触媒化学の各分野の国内第一線級のメンバーをそろえ、それぞれの強みを活かした反応場により高難度物質変換反応に挑戦した。A02～A04 班は、金属錯体反応場、生体分子反応場、巨大分子反応場の種類ごとに研究項目を設定し、研究項目に応じて独創的な反応場の開発を進めた。

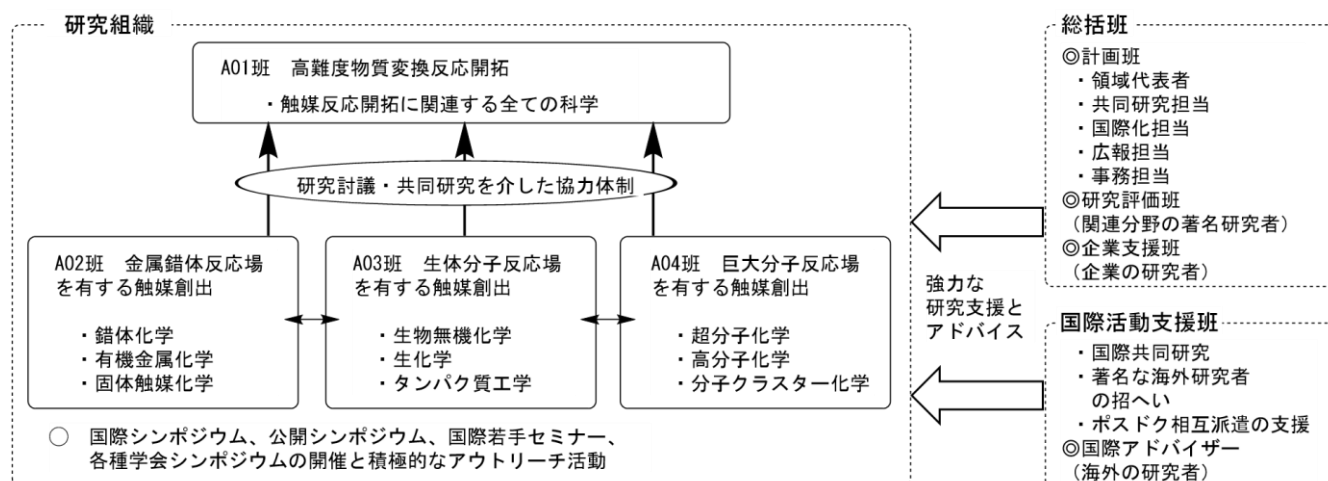


図 8-1. 領域相関図

初年度（平成 27 年度）に、計画班員でキックオフミーティングを開催し、計画班員のお互いの研究について理解を深めるとともに、それぞれの専門分野を活かした共同研究の模索を行った。特に、A02 班の有機金属化学、錯体化学の立場から、反応活性点とその近傍の精密制御を意識した反応場の構築、A03 班のタンパク質が有するキャビティーを活かした生体反応場の構築、A04 班の巨大合成分子が提供するユニークな反応場の構築を、それぞれの研究グループとして積極的に展開した。また A01 は、CO₂ の固定、N₂ の固定や不活性な C-H 結合の活性化など、それぞれ高難度の反応に果敢に挑戦し、多くの成果を得ている。平成 28 年度からの四年間は、公募計画が採択され、公募班員と計画班員、ならびに、公募班員間の有機的な情報交換と積極的な共同研究を実施した。特に、公募班員間の具体的な共同研究提案については、公募班員の国内旅費を総括班から支援することにより、単にサンプルなどの交換にとどまらず、直接的な議論とアイデアを共有する形で、共同研究の推進を行った。その結果、班内だけでなく、班間の交流も活発に行われ、有機合成化学の分野において、これまで共同研究は活発でなかったが、共同研究の有用性が認識され、新しい文化が根付く契機となった。

研究費の使用状況

1. 研究領域内の設備・装置の購入・実験資料の共用について

以下の大型機器については、ニューズレター上で、班員に公開し、共同測定の提案を行った。

・高分解能核磁気共鳴装置 (NMR) — [東京工業大学]

日本電子社製 (平成 28 年 3 月納入)

東京工業大学理学院に設置し、学内外の班員、および学内の構成員にオープンにしている。

・核スピン共鳴装置 (ESR) — [大阪大学]

ブルカーバイオスピン社製 (平成 27 年 12 月納入)

大阪大学工学研究科分析センターに設置し、学内外の班員 (A02 班: 松永、A03 班: 林、森内、松尾、藤枝ら) が共有している。また、現在では班員のみならず、分析センターの所有機器として学内に広く公開している。

・X 線結晶構造解析装置 — [大阪大学]

リガク社製 (平成 27 年 11 月納入)

大阪大学基礎工学研究科に設置し、学内の班員 (A03 班: 林) や企業班員の所属企業からの依頼、また、学外の班員からも使用依頼を受けている。さらに、大阪大学のオープンファシリティーとして登録し、広く大阪大学の構成員にもオープンにしている。

・GC-MS システム — [北海道大学]

島津製作所社製 (平成 27 年 10 月納入)

北海道大学薬学研究院に設置し、学内外の班員、および広く北海道大学の構成員にオープンにしている。

2. 総括班経費の主な活動と経費使途

総括班の主な活動経費は、以下の通りである。

- (1) 班員内外の交流、企業研究者、海外研究者との研究討議を目的とした、国際シンポジウム (計 4 回)、公開シンポジウム (計 8 回)、若手国際シンポジウム (計 4 回)、全体会議 (計 1 回) それぞれ開催し、その主催の経費 (会場費、招へい者の旅費、会議費、要旨集・ポスター印刷とその郵送費等) を、総括班から各担当者に支給した。
- (2) 新しい取り組みとして他領域との交流を企図し、3 領域の合同シンポジウム (本領域と分子アーキテクトニクス、高次複合光応答) (平成 28 年 11 月)、4 領域の合同シンポジウム (本領域と光圧ナノ物質操作、分子アーキテクトニクス、高次複合光応答) (平成 29 年 12 月) を、それぞれ総括班経費を用いて開催した。
- (3) 若手支援のための海外派遣制度 (若手レクチャーシップ賞) を作り、若手の公募班員に対して、旅費 (4 年間で 8 名欧米に派遣) や、共同研究の企画・議論のための双方の訪問旅費の支援 (計 3 件) を行った (本報告書の項目 1 1 に詳細を記載)。
- (4) 本領域研究の広報と班員の研究力活性化の一環として、関連学会 (日本化学会、錯体化学会、日本薬学会、有機合成化学協会等) でのシンポ



図 9-1. 本領域の後援で開催された 3 カ国国際シンポジウムのポスター (令和元年 1 2 月)

ジウムの企画とその際の必要経費（演者招へい費等）を支援した（5件）。また班員が主催した国際会議（10件）や国内シンポジウム（1件）に対して、本領域の成果広報の一環として、後援の立場でサポートを行った（図9-1）。

- (5) 広報活動として、領域のホームページの作成・更新と、ニュースレターの領域ホームページ上への掲載を実施した。さらに、各年度末には成果報告書を作成し、各班員だけではなく、領域の関係者に郵送した（企業にも配付）。

特に、ニュースレターについては、各号とも班員数名の研究紹介と領域の活動を記し、電子ファイルとウェブ上で5年間にわたり、計50回定期的に配信して最終号となった（図9-2）。

- (6) 企業班員制度を設け、本領域と関係の深い化学系企業15社が登録を行い、本領域からの成果発信（年度末成果報告書やニュースレターの配信）を行うとともに、シンポジウムでの産学官の研究討議と交流を深めた。

- (7) 総括班が主体となり、各班員が本領域のアウトリーチ活動についても積極的に実施した。特に多かったのは、中高生対象の体験実験や出前講義などで、総括班が作成したポスターを利用して、本領域やその関連分野の紹介（有機合成反応の仕組み、触媒の役割、二酸化炭素や窒素を原料に用いた反応開発等）を5年間でのべ133件実施した（図9-3）。

これらの取り組みの成果として、これまで5年間で、本新学術領域の班員の招待講演数は587件（うち基調講演60件）、国際学会での受賞43件、国内の学会関連の賞も43件となった。さらにそれぞれの研究グループの若手研究者や大学院生を中心に、国内学会や国際学会の会議において講演賞やポスター賞を523件（国内学会428件、国際学会95件）受賞しており、若手育成に貢献できていると考えている。また、これらの結果から、計画班に留まらず、計画班と公募班、公募班内といった領域全体にわたり計152件の共同研究が進行している。このような活発な共同研究は有機化学を主体とする研究分野においては画期的であり、本新学術領域研究の発展に直接繋がっており、既に国内・国際学会での数多くの発表や学術論文（58報）に結実している。

3. 領域設定期間最終年度の繰越しが承認された計画研究

A02班岩澤、A02班生越、及びA03班林においては、いずれも予想と異なる結果に基づく研究方針の変更、成果をまとめるための途上でのさらなる触媒条件の最適化の必要等の理由から繰越しを申請し、承認された。総括班・国際活動支援班については、繰越し申請はない。

当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況

○本研究領域の成果が当該学問分野に与えたインパクトや波及効果



図9-2. 本領域の News Letter Vol. 7（表紙、1、3、6-8ページのみ掲載）



図9-3. 北海道教育大学附属函館中学校生徒へのアウトリーチ活動の様子（平成30年11月）

我が国は、世界の最先端をリードする研究を推進する有機合成化学分野の研究者が極めて多い。しかしながら、欧米に比べると共同研究が非常に少なく、関連分野の横のつながりは必ずしも強くなく、単独での研究として完結していた。このような背景の下、革新的触媒開発において、錯体化学、超分子化学、生物化学、界面化学、理論化学等との分野横断的な連携が必須であり、各分野から、単独でも十分に世界を先導できる研究者を新学術領域というコンソーシアムの枠組みに結集し、情報交換や共同研究を積極的かつ有機的に推進することにより、触媒開発における融合とブレークスルーが誘発され、有用物質変換の研究分野において、世界を先導できる成果を得ることを目指し、応募時に「②当該領域の格段の発展・飛躍的な展開を目指すもの」を選択した。

世界を先導できる研究者を新学術領域の枠組みに結集する重要な理由は、**有機合成化学、触媒化学分野において、共同研究を積極的に取り入れる文化の導入と深化であり、それにより、「精密制御反応場」の飛躍的発展を目指した。**この目的のために計画研究については、採択直後の平成 27 年 9 月に、計画班員全員の発表会を非公開で開催し、具体的な共同研究の提案を促した。研究開始当初は、総計 25 件の共同研究の提案が行われた。さらに、平成 28 年度と平成 30 年度に採択された公募班員と計画班員、公募班員間の有機的な情報交換と積極的な共同研究の実施を目指した。この結果、班員間のマッチングが予想以上に進み、多くの共同研究の提案が行われた（総数 152 件）。公募班員間の共同研究提案については、公募班員の国内旅費を総括班から支援し、単にサンプルなどの交換にとどまらず、直接議論することにより、アイディアの共有を促した。その結果、58 件の共著論文に結実した。また、国際共同研究についても実施し、56 件の国際共著論文の成果を得た。

これらの実績を踏まえ、有機合成化学の研究分野では従来活発でなかった共同研究を行うことの有効性が認識され、活発化する契機となり、より高いレベルの反応場研究へと発展させることにより、世界を先導し続けることに繋がることを期待される。

○本研究領域の成果が関連学問分野に与えたインパクトや波及効果

本領域には、均一系触媒開発に関連した有機合成、有機金属化学の国内第一線級のメンバーを揃えるとともに、関連学問分野である錯体化学、高分子化学、生体関連化学、固体触媒化学の分野で活躍する強力なメンバーが一堂に会し、本領域主催のシンポジウムおよび国際会議、若手シンポジウムやニューズレターや共同研究のための相互派遣（公募研究）による情報交換などの頻繁で活発な交流により、多くの研究成果を得ることができた。また、これらの活動の枠を越えて、異分野の交流による新しい研究領域のきっかけを得ることを企図し、新学術領域の 3 領域[分子アーキテククス：単一分子の組織化と新機能創成(茅田代表)・高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築(宮坂代表)・高難度物質変換反応を指向した精密制御反応場の創出(真島代表)]が集う合同シンポジウム(大阪大学豊中キャンパスシグマホール：平成 28 年 11 月 18 日(金)・19 日(土))を開催した。これらを契機に領域を越えた共同研究が開始されるなどの効果があり、これらの活動を通じ、関連学問分野に大きな波及効果があった。

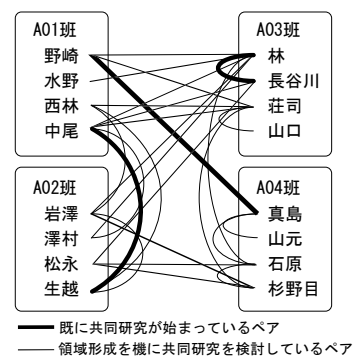


図 10-1. 研究開始当初の共同研究

若手研究者の育成に関する取組実績

若手研究者の育成として、主に次の2点について取り組みを行った。

(1) 海外レクチャーシップ賞： 若手公募班員に対して、海外での1週間～2週間のセミナーツアーの旅費を支援する「海外レクチャーシップ賞」を設定し、海外の大学・研究機関でのセミナー発表と研究討議の機会を与え、国際的な学術交流を通じて、若手研究者のモチベーションの向上と成長の応援を行うことを目的とした。4年間にわたって「海外レクチャーシップ賞」を募り、計8名の若手公募班員を欧米の大学へのセミナー派遣を実施した。



図 11-1. ホストの Prof. Weinhold (左から2番目) と A02 班五月女 (右から2番目)、RWTH Aachen, Germany

A01 班 河内 [慶應大] (Univ. Utah, Caltech, UC Irvine, Scripps Res. Inst. US Berkeley)

A02 班 熊谷 [微生物化学研] (Princeton Univ., Univ. Michigan, Caltech, Univ. Utah)

A04 班 橋本 [京都大] (Max-Planck Inst., Int. Chem. Res. Catalonia, Ecole Polytechnique, Lausanne, ETH)

A01 班 浦 [奈良女子大] (Univ. Washington, Univ. Maryland, N. Carolina State Univ., Washington Univ.)

A02 班 五月女 [理研] (Justus-Liebig-Univ. Giessen, RWTH Aachen, Philipps-Univ. Marburg, Univ. Groningen, Univ. Amsterdam) (図 11-1)

A02 班 芝原 [岐阜大学] (Columbia Univ., The State Univ. of NY at Stony Brook, Univ. Texas at Austin, Queen's Univ. at Kingston, McMaster Univ., Univ. Toronto)

A01 班 山口 [早稲田大] (Univ. Manchester, Univ. Oxford, Univ. Bristol, Univ. Cambridge)

A02 班 生長 [東京大] (Imperial College London, Univ. Nottingham, Univ. Bristol, Univ. Glasgow, Univ. Manchester)

(2) 国際若手セミナー： 本領域では、若手研究者の交流のために、平成 28 年度以降毎年 1 回、以下に示す国際若手セミナーを企画・開催した。本セミナーは、原則 45 歳以下の計画・公募班員とその共同研究者のみで構成し、班長がオブザーバーとして可能な限り参加した。平成 28 年度および平成 29 年度は、それぞれ箕面、蒲郡において開催し、同年代の欧米外国人若手研究者とシニアの著名外国人研究者を若干名招待した。また、平成 30 年度および令和元年度は、触媒による精密有機合成の分野で世界を先導しつつある上海有機化学研究所など中国の有力研究機関所属の若手 PI とともに、Japanese-Sino Symposium on Catalysis for Precision Synthesis と題して、それぞれ上海、京都において開催した。いずれのミーティングも 1 泊 2 日の日程で開催し、それぞれ約 30 名の同年代の参加者が集まって、C-H 官能基化、不活性結合活性化、フォトドックス触媒反応、電解触媒反応、触媒的不斉合成など精密有機合成における最重要課題に対して、遷移金属触媒、典型金属触媒、有機触媒、超分子触媒、生体触媒など均一系触媒科学における幅広いアプローチからの最新の成果について活発に熱く議論された (図 11-2)。極めて精力的に研究している中国の同年代の研究者との議論は特に有意義で、国際共同研究等のさらなる学術交流とともに、触媒的精密有機合成における両国の先導的地位の確立と次世代のさらなる育成につながることを目指して、本領域終了後も令和 3 年に第 3 回シンポジウムを廈門で開催し、継続していくことが満場一致で決まった。以上のように本領域の国際若手セミナーは、次世代を担う触媒科学若手研究者の育成、国際ネットワーク構築に大きな役割を果たした。



図 11-2. 令和元年 12 月の日中セミナー

図 11-2. 令和元年 12 月の日中セミナー

総括班評価者による評価

茶谷直人（大阪大学大学院工学研究科・教授）

新学術領域「精密制御反応場」は、精密に制御された反応場の創出に基づいて入手容易な原料の利用、枯渇性資源非依存型の物質変換反応の開発、環境負荷軽減等の高難度有機合成反応の実現などを目的としてきた。伝統的にわが国が強い研究領域である触媒の有機合成反応をさらに発展させて、新反応の発見、あるいは従来達成が困難とされてきた高難度物質変換反応の実現をめざした。領域代表の指導力もあり、当初の研究目的は順調に進展し、成果も十分に上がっていると評価される。また、国際共同研究により大きな成果も挙げていることは多いに評価できる。

丸岡啓二（京都大学大学院理学研究科・教授）

本新学術領域研究は、平成27年度より日本のお家芸ともいえる触媒化学分野の研究者の粋を集めて始まったものであり、5年間の研究業績は国際的にもトップレベルのものである。近年、日本の科学の沈滞傾向が続いているが、この触媒化学の分野に限っては無縁の話であろう。最近の新学術領域研究では、共同研究、国際化、若手育成の三つのキーワードが重要視されており、本新学術領域研究では遷移金属錯体反応場、生体反応場、固体表面反応場等を駆使した革新的な触媒開発で顕著な成果を挙げるとともに、これらの研究を通して、三つのキーワードに関しても十分達成されている。総合的にみると、5年の研究期間において計画班員・公募班員が一丸となって、この領域の深化と大幅な展開が認められ、数多くの高難度物質変換反応を開発することができた点は注目に価する。

山口雅彦（東北大学大学院薬学研究科・教授）

本新学術領域研究は入手の容易な資源を用いて環境に配慮した高難度の物質変換反応を開発して、高機能物質の開発と製造に貢献することを目的とした内容です。本研究の対象とする金属触媒、有機触媒および生体触媒の開発では我が国が世界を先導しており、この研究分野をさらに強化することは極めて重要です。このことは我が国の国際競争力を強化して輸出産業を育成すること、我が国が機能的で環境調和した社会を構築することにつながると期待されます。本新学術領域研究では以上の観点から精力的な研究活動が進められ、結果として特筆すべき研究成果が多数あげられています。また、学術的に新しい化学的、物理的および生物現象の発見と展開もなされています。このことは2019年12月に東大寺総合文化センター（奈良）にて開催された最終シンポジウムにおいてよく示されています。あわせて我が国の30-40代の若手研究者が海外の研究者と競争・協力を精力的に進めている様子が印象的でした。今後、このような物質変換に関わる研究者の協力体制が継続されることを強く望みます。

渡辺芳人（名古屋大学・理事、副総長、大学院理学研究科・教授）

私の記憶では、この新学術領域研究「精密制御反応場」のキックオフミーティングの時だと思うが、野崎先生が「CO₂の化学変換反応はエネルギー的にアップヒルとなるが、それをダウンヒルにすることが出来る触媒反応の開発を目指す」という趣旨の研究計画を発表されていた。それに対して、様々な角度からの意見や質問が出て、穏和な条件下でのCO₂の化学変換は難しいという雰囲気であった。それから何年も経たないうちに、いくつかの反応触媒を見いだすに至っている。一方、西林先生はN₂の穏和な条件下でのアンモニア合成に道を開くMo触媒とヨウ化サマリウムによる反応系を見だし、世界に大きなインパクトを与えている。この新学術領域研究に参加しているメンバーは、野崎先生や西林先生と同じように、それぞれの研究ターゲットを明確にして、5年間に亘って研究を進められ、大きな成果を挙げている。産業化を見据えた研究は新聞などで報道されやすいが、このプログラムを通じて見いだされた基礎研究の段階にある新たな触媒は、今後、様々な研究者によって新たな反応開発に向けたツールとして活用されるであろう。

昨年12月、奈良で開催された公開シンポジウムを兼ねた国際シンポジウムの開催は、秀逸といえる学会だった。個人的には、友人である奥田教授や Studer 教授に久しぶりに会えたことがうれしかったが、学術的な観点でいえば、国内外の触媒化学のトップランナーが、自分たちの最新の研究成果を議論する事で「お互いに刺激しあったこと」と、国内の若手研究者が彼ら、彼女らと議論する様々なチャンスを意識的に主催者が提供していた（私にはそう見えた）事が、印象的であった。

Joost N. H. Reek (University of Amsterdam, The Netherlands)

I have been invited to reflect on the symposium "Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding" hold on 3-5 Dec 2019 and the related research program. The consortium of scientist that contribute to the research program are of outstanding quality and their contribution to science is internationally recognized. This is clear from the scientific output as well as the scientific network. Next to establishing this research network, they were able to get an international advisory board of scientist that operate at the forefront of science that will able to advise the

consortium at the best level. The conference was a reflection of the research spirit of the research consortium. Scientists from all over the world that are at the forefront of their expertise were invited to give research presentations. The level of the talks was outstanding, and the atmosphere that was created was excellent, facilitating discussions after the talks as well as during breaks and poster sessions. One of the unique aspects of both the research program as well as the conference is that a central research question “how to design catalysts with high precision” was addressed from different research angles. This brings scientists from different areas together, which is mutual inspirational which is the ground for novel break throughs. It is of both the hospitality and this multidisciplinary character of the symposium that made this a great success. I hope that the consortium of scientist will continue this initiative.

Arvido Studer (University of Muenster, Germany)

The Japanese speakers presented the outcome of the collaborate research program. I saw highly interesting chemistry that was mostly achieved in collaboration between the principal investigators of the program “Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding”. Joint publications appeared in highest ranked journals. I also noted that in selected cases the collaborative program was a germ to initiate new projects people would not have addressed alone. In many lectures, I saw the basic research plan “The creation of new catalysts with a specific field will open up new "synthetic organic chemistry", leading to the renovation of synthetic methodologies in industry and contributing to the realization of a sustainable society” fully addressed. It might be that some catalysts developed within this program will be applied in future at larger scale. Four major research areas that are well selected have been nicely addressed: 1) Development of Extremely Difficult Substrate Conversion, 2) Precise Formation of Transition Metal Catalysts with Molecular Scaffolding, 3) Precise Formation of Catalysts with Biomolecular Scaffolding and 4) Precise Formation of Catalysts with Large Scale Molecular Scaffolding. Overall, I rate that program as highly successful and I like to congratulate the principal investigators to their achievements.

Kuiling Ding (Shanghai Jiaotong University, PR China)

First, I would like to say that the symposium was extremely successful in Nara. The topics selected in the symposium were definitely the frontiers and most challenging aspects of synthetic chemistry and catalysis. The distinguished speakers are leaders of the area and they are the most active scientists in the world. The symposium has provided an excellent platform for the leading scientists from the different part of the world in this exciting and emergent area to share the their most recent research results, inspire discussions and foster collaborations in the future. The symposium also provided very excellent opportunity for the organic chemists from other part of the world to communicate with many top scientists from Japan. The organization was perfect in all aspects, the conference place and the dinner with Japanese culture were particularly impressive. The project of Precisely designed catalysts with customized scaffolding organized by Professor Mashima is extremely important area in chemistry. As we know, chemistry meets a lot of challenges for sustainable development of our society, but I believe we have more opportunities than the challenges. Catalysis is the central and maybe only approach to green and sustainable development of future for own human beings. The important advances realized in the project impressed me very much. These results will significantly impact the development of catalysis without doubt and eventually result in the transformative synthesis via catalysis. The project should be extended in the future by Japanese government.

In summary, I would like once again to thank you, Prof. Mashima and your colleagues for your great effort in organizing this very exciting event. I enjoyed the symposium very much in many aspects. I would be very happy to do my best to advance the collaboration between China and Japan.

Jun Okuda (RWTH Aachen University, Germany)

The 4th International Symposium on “Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding“ held in December, 2019 at Kinsho Hall/Todaiji Culture Center in Nara was an impressive showcase of all the scientific achievements which all invited international speakers as well as industrial attendants could witness first-hand. The scientific output of this program is excellent in light of the internationally highly competitive research area, uniquely addressing current challenges in catalysis research from many directions. In conclusion, I can firmly state that this program led by Prof. Mashima and his colleagues has tremendously contributed to the progress of developing new catalysis concepts beyond the conventional areas of homogeneous, biological and heterogeneous catalysis, published internationally visible results and disseminated these in well-attended symposia.