

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H05802

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) Design of Catalytically Active Sites for Multi-Centers Control and Their Application to Organic Transformation

研究代表者

松永 茂樹(Matsunaga, Shigeki)

北海道大学・薬学研究院・教授

研究者番号：50334339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 52,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、精密に設計した触媒活性点を創出することで不活性な炭素-水素結合の活性化を伴う官能基化反応における立体制御の実現に取り組んだ。2つの金属を精密に配置した独自触媒や金属触媒とキラルアニオン性の有機触媒を組み合わせた触媒などの開発に成功し、医薬合成などに有用な付加価値の高い合成素子を短工程で合成する手法へと繋げることができた。新規触媒については、共同研究を通じたメカニズム解析も実施し、触媒機能を明らかとすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、精密に設計した触媒活性点を創出することで不活性な炭素-水素結合の活性化を伴う官能基化反応における立体制御を実現した。従来の合成化学的手法と比較し、不活性な炭素-水素結合の活性化を経ることによって短い工程数で有用化合物の合成が可能となった。また、従来、立体制御が難しかった不活性な炭素-水素結合の官能基化において立体制御を可能としたことで、医薬品などの合成への応用可能性が開かれることとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we have succeeded in developing precisely designed catalyst active center towards activation of inert C-H bonds in enantioselective manner. By designing bimetallic catalysts bearing two or more metals in precisely designed position as well as chiral hybrid catalysts of cationic metal complex and chiral organo-anion, we succeeded in concise synthesis of useful building blocks for biologically active molecules. Through collaborative works in this research field, we clarified the reaction mechanism of our newly developed precisely designed catalysts.

研究分野：薬系化学

キーワード：精密制御触媒 不斉合成 不斉触媒 触媒活性点 炭素-水素結合活性化 C-H官能基化 遷移金属触媒 キラル酸

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不活性な炭素-水素結合を遷移金属触媒で活性化し官能基化を行う化学反応は、「C-H 官能基化」と総称され、世界中で活発に研究がなされていた。様々な金属触媒が開発され多くの官能基化反応が実現されてきたが、一方で、立体制御を伴う C-H 官能基化についてはまだまだ未開拓の余地を多く残していた。一般に、不活性な炭素-水素結合を活性化するには高温条件が必要なが多いなど、立体制御を実現する上での制約があったためである。このような背景を踏まえ、研究開始当初までに、我々は温和な条件で C-H 結合を活性化可能な新規触媒として第9族のコバルトを活用した Cp*Co(III)触媒の創出に成功していた。本研究では、これらの背景と成果を踏まえつつ、新しい C-H 活性化触媒の創出、特に、立体制御を可能とするための新たな触媒系の創出に挑むこととした。

2. 研究の目的

本研究課題では、精密に設計した触媒活性点を創出することで不活性な炭素-水素結合の活性化を伴う官能基化反応における立体制御の実現を目指した。炭素-水素結合の活性化および立体制御の両方を実現するためには、温和な条件下で C-H 活性化を実現可能な触媒活性中心の分子設計、および、触媒サイクルにおいて立体制御を如何にして達成するかという考察に基づいたキラル源の適切な設計と導入が鍵となる。新学術領域研究の領域内の共同研究を通じ、異分野の研究者との共同して目的実現に向けて取り組んだ。

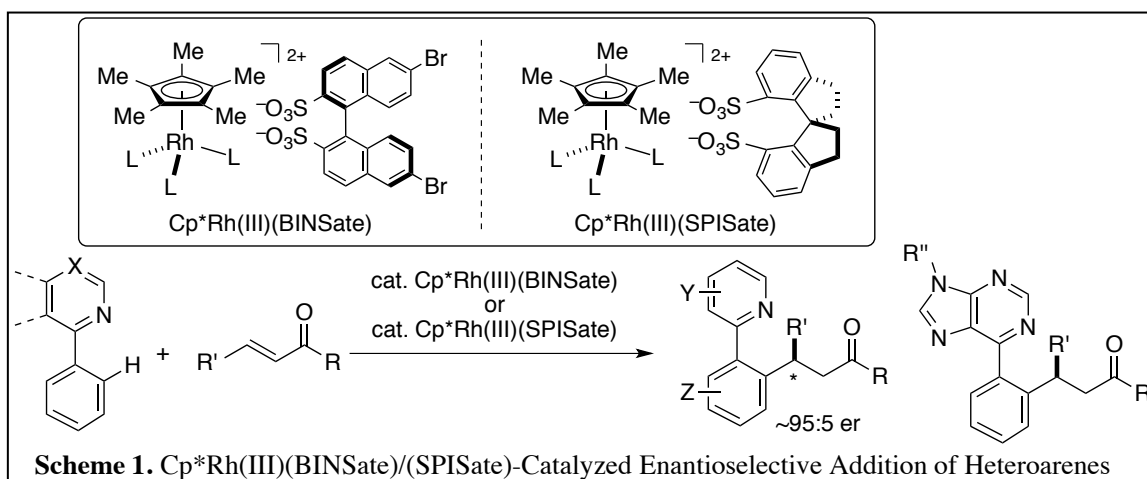
3. 研究の方法

上記の目的に多面的にアプローチするべく、(1)アキラルなロジウム触媒に対しキラルスルホン酸アニオンを組み合わせた触媒系、(2)アキラルなロジウム触媒またはコバルト触媒に対しキラルカルボン酸を組み合わせた触媒系、(3)ヘテロ複核シッフ塩基配位子に C-H 活性化を実現可能な遷移金属を組み込んだ触媒系、(4)キラル外輪型2核ルテニウム触媒系、以上の4点について触媒設計、触媒活性評価、反応機構解析などを展開した。

4. 研究成果

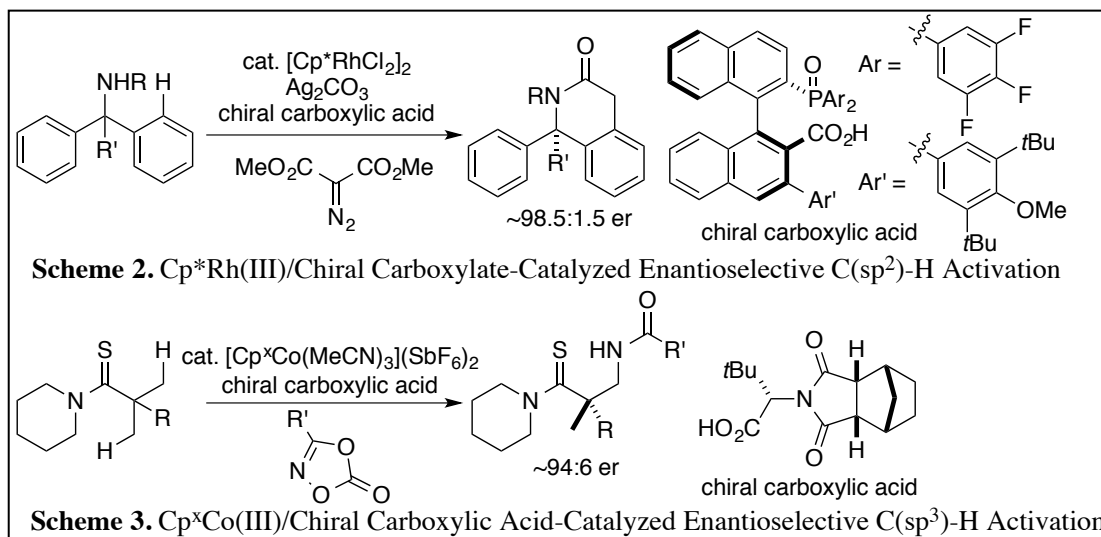
(1)アキラルなロジウム触媒に対しキラルスルホン酸アニオンを組み合わせた触媒系

カチオン性高原子価第9族金属触媒に対して、キラルアニオンを利用してキラル環境を導入することとした。非配位性のキラルアニオンにより、配位不飽和なメタラサイクル中間体を経由する反応においても不斉誘導が実現可能であると考えた。初期検討の結果、Toste や List らにより Au や Pd 錯体で利用されているキラルリン酸との組み合わせでは、C-H 活性化能が大きく低下してしまうことがわかった。キラルリン酸の酸性度が足りないことが原因であると考え、より酸性度の高いキラルスルホン酸の利用を試みることにした。領域内共同研究により、アキラルな Cp*Rh(III)錯体に対しピナフチル骨格を有するジスルホン酸(BINSA)由来のキラルアニオンを導入することで、C-H 活性化後の不斉誘導に成功した。BINSA を炭酸銀で処理後、市販の [Cp*RhCl₂]₂ と混合することで容易にキラル錯体 Cp*Rh(III) (BINSate) を調製することができた。Cp*Rh(III) (BINSate) を利用することで2-アリールピリジンのエノンへの不斉付加が良好な選択性で進行することを見いだした(Scheme 1)。また、6-アリールピリン誘導体のエノンへの不斉付加においては、共同開発したスピロ骨格を有するジスルホン酸(SPISA)を組み込んだキラル錯体 Cp*Rh(III) (SPISate) が最適であった。入手容易なアキラル Cp*Rh(III) 錯体を利用して簡便に不斉誘導が可能であり、標的反応に応じてキラルアニオンを調整可能であることから、本触媒系は様々な不斉 C-H 官能基化反応へと適用可能であると考えている。また、C-H 官能基化以外の化学反応に対しても原理的に適用可能であると考えられ、応用範囲の広い触媒開発に成功したと考えている。



(2) アキラルなロジウム触媒またはコバルト触媒に対してキラルカルボン酸を組み合わせた触媒系

C-H 活性化段階での立体制御にはキラルカルボン酸の活用が有効であった。しかしながら、 $Cp^*M(III)$ 触媒は 利用可能な空き配位場が少ないことから、J.-Q. Yu らの先駆的な研究に代表される Pd(II)触媒と Mono-Protected Amino Acids (MPAA)を組み合わせた系とは異なる、新たなキラルカルボン酸の設計が必要であった。我々は、ビナフチル骨格を母核とし、モノカルボン酸周辺に精密にキラル環境を付与する設計に基づき最適化を行った。 $Cp^*Rh(III)$ 錯体と新たなキラルカルボン酸を組み合わせることで最高 98.5:1.5 er という高いエナンチオ選択性を実現した (Scheme 2)。また、 $Cp^*Co(III)$ 錯体においては、比較的単純で大量に入手容易なアミノ酸由来のキラルカルボン酸を用いることで良好な選択性が発現することも見いだした。チオアミドの β 位 $C(sp^3)$ -H のエナンチオ選択的な活性化が可能であり、C-H アミド化によって不斉四級炭素を含む非天然型 β -アミノ酸の合成前駆体を得ることに成功した (Scheme 3)。



(3)ヘテロ複核シッフ塩基配位子に C-H 活性化を実現可能な遷移金属を組み込んだ触媒系

C-H 活性化を実現可能な遷移金属として酢酸パラジウムを取り込むことを計画し、キラルスルホキンドにより外部配位場を構築した新規複核シッフ塩基配位子を設計し、各種キラルジアミンから合成を行った。内部 N_2O_2 配位場に種々の第一列遷移金属触媒を導入し、酢酸パラジウムとの錯体形成を行った。分子内アリル位 C-H アミノ化反応を指標にして、最適触媒の検討を実施した。結果、内部 N_2O_2 配位場の第一列遷移金属触媒が立体選択性に大きな影響を与えることが判明し、Cu(II)/Pd(II)複核触媒が最適であり、90:10 er 前後の立体選択性を実現することに成功した。特に、既存のパラジウム触媒では C-H 活性化が困難な内部アリル位 C-H 結合の活性化を実現できる点で価値の高い新規触媒だと考えている。

(4)キラル外輪型 2 核ルテニウム触媒系

外輪型キラル二核 Rh 触媒は様々な不斉反応に適用される優れた触媒としての地位を確立している。一方で、長年にわたる徹底した研究の結果、外輪型キラル二核 Rh 触媒が適用可能な反応は概ね研究し尽くされつつあり、大きなブレイクスルーをもたらすには Rh 以外の金属を利用した外輪型キラル二核触媒の開発が望まれていた。我々は、領域内共同研究を通じ、外輪型キラル二核 Ru 触媒の合成、構造決定、そして触媒性能評価を実施した。触媒構造解析において、二つの Ru の価数の決定が X 線結晶構造解析においても難しいという問題に直面したが、領域共用機器として大阪大学に導入された装置を利用し EPR 測定を行い、キラル錯体の価数を Ru(II)-Ru(III)錯体であると確定することができた。合成した外輪型キラル二核 Ru 触媒は C-H アミノ化反応、シクロプロパン化反応、ヘテロ Diels-Alder 反応などにおいて、同じキラル配位子を用いて調製した Rh 触媒と比較評価した。キラル Ru 触媒の特性として、非常に堅牢で耐久性の高いルイス酸触媒として機能すること、および、強い酸化条件でも触媒活性を保持することが明らかとなった。ヘテロ Diels-Alder 反応においては、 $s/c=2,000,000$ でも全く問題なく高いエナンチオ選択性にて反応が進行した。触媒的不斉炭素-炭素結合形成反応に有効なキラルルイス酸として世界最高水準の回転数を記録した。また酸化耐性については、CV 測定により評価を行い、Rh 触媒よりも酸化されにくいことを明らかとした。その特性を生かすことで、超原子価ヨウ素試薬を利用した C-H アミノ化反応やシクロプロパン化において、Rh 触媒を凌駕する性能を示すことを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計26件（うち査読付論文 26件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Takizawa Koji, Sekino Tomoyuki, Sato Shunta, Yoshino Tatsuhiko, Kojima Masahiro, Matsunaga Shigeki	4. 巻 58
2. 論文標題 Cobalt Catalyzed Allylic Alkylolation Enabled by Organophotoredox Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9199 ~ 9203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201902509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Matsuoka Keitaro, Komami Narumi, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of Heteroaryl Iodanes(III) via ipso Substitution Reactions Using Iodine Triacetate Assisted by HFIP	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1107 ~ 1110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/ajoc.201900200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kumagai Yuhei, Murakami Nanami, Kamiyama Futa, Tanaka Ryo, Yoshino Tatsuhiko, Kojima Masahiro, Matsunaga Shigeki	4. 巻 21
2. 論文標題 C-H , , -Trifluoroalkylation of Quinolines via Visible-Light-Induced Sequential Radical Additions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3600 ~ 3605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.orglett.9b01015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Ryo, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 48
2. 論文標題 Cobalt-catalyzed Synthesis of Homoallylic Amines from Imines and Terminal Alkenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1046 ~ 1049
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1246/cl.190378	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Daichi, Ikeda Kazuki, Fukagawa Seiya, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 38
2. 論文標題 Chiral 2-Aryl Ferrocene Carboxylic Acids for the Catalytic Asymmetric C(sp ³)-H Activation of Thioamides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3921 ~ 3926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Ryo, Tanimoto Iku, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 84
2. 論文標題 Imidate as the Intact Directing Group for the Cobalt-Catalyzed C-H Allylation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13203 ~ 13210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.joc.9b01972	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukagawa Seiya, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 58
2. 論文標題 Catalytic Enantioselective Methylene C(sp ³)-H Amidation of 8 Alkylquinolines Using a Cp*Rh III /Chiral Carboxylic Acid System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18154 ~ 18158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201911268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kurihara Takumaru, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 9
2. 論文標題 Cp*CoIII/Chiral Carboxylic Acid Catalyzed Enantioselective 1,4 Addition Reactions of Indoles to Maleimides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 368 ~ 371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/ajoc.201900565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshino Tatsuhiko, Satake Shun, Matsunaga Shigeki	4. 巻 26
2. 論文標題 Diverse Approaches for Enantioselective C-H Functionalization Reactions Using Group 9 CpxMIII Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/chem.201905417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawai Kentaro, Bunno Youka, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 24
2. 論文標題 Weinreb Amide Directed Versatile C-H Bond Functionalization under (5-Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III) Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 10231 ~ 10237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/chem.201801750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kurihara Takumaru, Satake Shun, Hatano Manabu, Ishihara Kazuaki, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of 1,1 -Spirobiindane-7,7 -Disulfonic Acid and Disulfonimide: Application for Catalytic Asymmetric Amination	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2378 ~ 2381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/asia.201800341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Satake Shun, Kurihara Takumaru, Nishikawa Keisuke, Mochizuki Takuya, Hatano Manabu, Ishihara Kazuaki, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 1
2. 論文標題 Pentamethylcyclopentadienyl rhodium(III)/chiral disulfonate hybrid catalysis for enantioselective C-H bond functionalization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 585 ~ 591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1038/s41929-018-0106-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lin Luqing, Fukagawa Seiya, Sekine Daichi, Tomita Eiki, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 57
2. 論文標題 Chiral Carboxylic Acid Enabled Achiral Rhodium(III)-Catalyzed Enantioselective C-H Functionalization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12048 ~ 12052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201807610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanimoto Iku, Kawai Kentaro, Sato Akane, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 99
2. 論文標題 One-Step Synthesis of 4H-3,1-Benzoxazin-4-ones from Weinreb Amides and 1,4,2-Dioxazol-5-ones via Cobalt-Catalyzed C-H Bond Activation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 118-125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.3987/COM-18-S(F)48	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fukagawa Seiya, Kato Yoshimi, Tanaka Ryo, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 58
2. 論文標題 Enantioselective C(sp ³)-H Amidation of Thioamides Catalyzed by a Cobalt(III)/Chiral Carboxylic Acid Hybrid System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1153 ~ 1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/anie.201812215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Komami Narumi, Matsuoka Keitaro, Nakano Ayako, Kojima Masahiro, Yoshino Tatsuhiko, Matsunaga Shigeki	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis of Functionalized Monoaryl- 3-iodanes through Chemo- and Site-Selective ipso-Substitution Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 1217 ~ 1220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/chem.201805970	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 359
2. 論文標題 (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-Catalyzed C-H Bond Functionalization: From Discovery to Unique Reactivity and Selectivity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Adv. Synth. Catal.	6. 最初と最後の頁 1245-1262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.201700042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kato, S.; Saga, Y.; Kojima, M.; Fuse, H.; Matsunaga, S.; Fukatsu, A.; Kondo, M.; Masaoka, S.; Kanai, M.	4. 巻 139
2. 論文標題 Hybrid Catalysis Enabling Room-Temperature Hydrogen Gas Release from N-Heterocycles and Tetrahydronaphthalenes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 2204-2207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b00253	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida, M.; Kawai, K.; Tanaka, R.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 53
2. 論文標題 Cp*CoIII-catalyzed directed C-H trifluoromethylthiolation of 2-phenylpyridines and 6-arylpyridines	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5974-5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC03072J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikemoto, H.; Tanaka, R.; Sakata, K.; Kanai, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 56
2. 論文標題 Stereoselective Synthesis of Tetrasubstituted Alkenes via a Cp*CoIII-Catalyzed C-H Alkenylation/Directing Group Migration Sequence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7156-7160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201703193	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fukagawa, S.; Xu, Y.; Anada, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 94
2. 論文標題 Catalytic Enantioselective Desymmetrization of meso-Aziridines with Fluoromalonates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1337-1350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-17-13725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murakami, N.; Yoshida, M.; Yoshino, T.; Matsunaga S.	4. 巻 66
2. 論文標題 Synthesis of Fluorine-Containing 6-Arylpurine Derivatives via Cp*Co(III)-Catalyzed C-H Bond Activation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Pharm. Bull.	6. 最初と最後の頁 51-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c17-00797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Komami, N.; Matsuoka, K.; Yoshino, T.; Matsunaga S.	4. 巻 50
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Germylation of Aryl Bromides and Aryl Triflates Using Hexamethyldigermene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 2067-2075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0037-1609301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyazawa, T.; Imai, K.; Ito, M.; Takeda, K.; Anada, M.; Matsunaga, S.; Hashimoto, S.	4. 巻 95
2. 論文標題 Diastereo- and Enantioselective Construction of 6,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptane Derivatives by a Dirhodium(II)-Catalyzed Intramolecular C-H Insertion Reaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1211-1229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.3987/COM-16-S(S)72	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, R.; Ikenoto, H.; Kanai, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 18
2. 論文標題 Site- and Regioselective Monoalkenylation of Pyrroles with Alkynes via Cp*Co(III) Catalysis	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 5732-5735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02997	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bunno, Y.; Murakami, N.; Suzuki, Y.; Kanai, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S.	4. 巻 18
2. 論文標題 Cp*Co(III)-Catalyzed Dehydrative C-H Allylation of 6-Arylpyridines and Aromatic Amides Using Allyl Alcohols in Fluorinated Alcohols	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 2216-2219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00846	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件 (うち招待講演 19件 / うち国際学会 18件)

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 The Unique Reactivity and Selectivity of Cp*Co(III) Catalysis in C-H Activation
3. 学会等名 1st Sino-Japanese Symposium on Catalysis for Precision Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 Unique Reactivity and Selectivity of Cp*Co(III) Catalysis in C-H Activation
3. 学会等名 ISCHA-4, 4th International Symposium on C-H Activation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 Chiral Acid-Enabled Achiral Rh(III)&Co(III)-Catalyzed Asymmetric C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asian (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 Chiral Acid-Enabled Achiral Rh(III)&Co(III)-Catalyzed Asymmetric C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 Indian Institute of Technology, Delhi講演会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 Chiral Acid-Enabled Achiral Rh(III)&Co(III)-Catalyzed Asymmetric C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 Indian Institute of Technology, Kanpur講演会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Matsunaga
2. 発表標題 Chiral Acid-Enabled Achiral Rh(III)&Co(III)-Catalyzed Asymmetric C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 International Conference on Organometallics and Catalysis (2018), ICOC-2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 不斉C-H官能基化を実現する 精密立体制御触媒の創製
3. 学会等名 新学術領域 精密制御反応場 第6回公開シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 Cp*Co(III)触媒の特性を活かしたC-H官能基化反応の開発と不斉化に向けた取り組み
3. 学会等名 三井化学講演会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shun Satake, Takumaru Kurihara, Takuro Suzuki, Tatsuhiko Yoshino, Masahiro Anada, Shigeki Matsunaga, Shunichi Hashimoto
2. 発表標題 Rhodium Catalyzed Asymmetric Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions
3. 学会等名 OMCOS 19(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo Tanaka, Hideya Ikemoto, Motomu Kanai, Tatsuhiko Yoshino, Shigeki Matsunaga
2. 発表標題 Site- and Regioselective Monoalkenylation of Pyrroles with Alkynes via Cp*CoIII Catalysis
3. 学会等名 OMCOS 19(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Seiya Fukagawa, Masahiro Anada, Tatsuhiko Yoshino, Shigeki Matsunaga
2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Ring-Opening meso-Aziridines with 2-Fluoromalonates under Heterodinuclear Rare Earth Metal Schiff Base Catalysis
3. 学会等名 Chirality 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shun Satake, Takuro Suzuki, Fumiya Tanada, Yudai Watanabe, Masahiro Anada, Shigeki Matsunaga, Shunichi Hashimoto
2. 発表標題 Catalyst-controlled diastereoselective Hetero-Diels-Alder reaction catalyzed by chiral dirhodium(II) carboxamidates
3. 学会等名 Junior ICCEOCA-7 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 Cationic Cp*Co(III) Catalysis for C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 19th HU-SNU Joint Symposium on New Frontiers on Chemical Pharmaceutical Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 Cationic Cp*Co(III) Catalysis for C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 4th Lower Saxonian Catalysis Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 Cationic Cp*Co(III) Catalysis for C-H Bond Functionalization
3. 学会等名 3rd International Conference on Organometallics and catalysis (OM & Cat 2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 First-Row Transition Metal Catalysis for Atom-Efficient Organic Synthesis ~Dinuclear Schiff Base Asymmetric Catalysis & Cationic Cp*Co(III) Catalysis~
3. 学会等名 Lecture at Pusan National University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 First-Row Transition Metal Catalysis for Atom-Efficient Organic Synthesis ~Dinuclear Schiff Base Asymmetric Catalysis & Cationic Cp*Co(III) Catalysis~
3. 学会等名 Lecture at Chungbuk National University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Matsunaga, S.
2. 発表標題 First-Row Transition Metal Catalysis for Atom-Efficient Organic Synthesis ~Dinuclear Schiff Base Asymmetric Catalysis & Cationic Cp*Co(III) Catalysis~
3. 学会等名 Lecture at Seoul National University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 高原子価カチオン性コバルト触媒の開発とC-H官能基化反応
3. 学会等名 第13回触媒相模セミナー（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 第1列遷移金属触媒を駆使する精密有機合成
3. 学会等名 薬学シンポジウム2016有機化学の先進的ビジョン（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shigeki Matsunaga
2. 発表標題 Dinuclear Schiff Base Cooperative Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 5th UK-Japanese Asymmetric Catalysis Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 第一遷移金属触媒を活用した精密有機合成～不斉合成およびC-H結合直載変換反応～
3. 学会等名 若手研究者のための有機化学札幌セミナー（招待講演）
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Yudai Suzuki, Bo Sun, Ken Sakata, Tatsuhiko Yoshino, Shigeki Matsunaga, Motomu Kanai
2. 発表標題 Dehydrative direct C-H allylation with allylic alcohols under Cp*CoIII catalysis
3. 学会等名 The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry 2015 (IKCOC-13) (国際学会)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 松永茂樹
2. 発表標題 第一遷移金属触媒を活用した精密有機合成～不斉合成およびC-H結合直截変換反応～
3. 学会等名 第5回 徳島文理大学薬学部主催 学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 宮澤拓, 南和志, 今井こずえ, 竹田幸司, 穴田仁洋, 松永茂樹, 橋本俊一
2. 発表標題 二核ロジウム(II)錯体を用いた α -ジアゾエステル分子内不斉C-H挿入反応
3. 学会等名 第45回複素環化学討論会
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学大学院薬学研究院 薬品製造化学研究室ホームページ 発表論文
<http://www.pharm.hokudai.ac.jp/yakuzou/publication.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉野 達彦 (YOSHINO Tatsuhiko)		
研究協力者	小島 正寛 (KOJIMA Masahiro)		
研究協力者	深川 聖弥 (FUKAGAWA Seiya)		
研究協力者	田中 亮 (TANAKA Ryo)		
研究協力者	文野 優華 (BUNNO YOUKA)		
研究協力者	リン ルーチン (LIN Luqing)		
研究協力者	宮澤 拓 (MIYAZAWA Taku)		
研究協力者	佐竹 瞬 (SATAKE Shun)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	河合 賢太郎 (KAWAI Kentaro)		
研究協力者	松岡 慶太郎 (MATSUOKA Keitaro)		
研究協力者	栗原 拓丸 (KURIHARA Takumaru)		