

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

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：15H05848

研究課題名(和文) 特殊反応場構築による反応集積化

研究課題名(英文) Integrated Synthesis by Designed Reaction Field

研究代表者

安田 誠 (Yasuda, Makoto)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40273601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,500,000円

研究成果の概要(和文)：金属周辺に芳香環を付した金属錯体を創成し、特殊な反応場をデザインした触媒の開発を行った。パイポケット部位に不斉環境を施したり、カゴ構造部位からのスルースペース相互作用を利用した性状制御に成功した。また、カゴ型アルミニウム錯体において、世界で初めての室温での選択的グリコシル化を達成した。中程度のルイス酸性と立体障害のバランスが高選択性の原因である。また、インジウムを触媒としたカップリングを触媒を基軸とし、新規の炭化水素系の有機化合物を創出した。これは、反芳香族性と開殻性を共存するきわめて興味深い分子である。さらに、新反応場を与える金属種による種々のカルボメタル化反応を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属触媒はその金属自身の反応性に依存した触媒活性を示すため、その利用に大きな制限がある。一方で有機化合物は自在に有機合成によりデザインが多様である。この有機骨格を金属に付与することで、精密に性状を制御した金属触媒を合成し、新しい反応場を与えることができる。このことは、枯渇金属種に頼らず、豊富な金属を用いて合成反応を実施することができることから、資源の有効利用に直結する。また、これらの触媒で達成させた選択的反応は、従来法に比して、トータルのエネルギー効率がきわめて高く、効率的な合成反応として位置付けられる。社会全体がこのような反応を活用する方向を目指す端緒となる研究である。

研究成果の概要(英文)：The metal complexes with organic framework surrounding around the metal center were synthesized. They were applied to the catalytic reactions in which the metal complexes act as a catalyst to recognize aromatic compounds. The pi-pocket around the metal center recognized the aromatic moiety of the substrate over aliphatic ones. The complex can be tuned by through-space interaction between organic frame work and metal center that are not bound in covalent bond. The aluminum-cage shaped complex with bromine atoms at ortho positions in pi-pocket moieties catalyzed beta-selective glycosylation at room temperature. The moderate Lewis acidity and appropriate steric hindrance enabled a high selectivity at rt.

Indium-catalyzed reaction gave the coupling product to give diarylethylene derivatives that led to new type of hydrocarbon compounds with anti-aromaticity and open-shell characters in one molecule. Other types of metal catalyzed reaction based on carbometallation have been developed.

研究分野：有機金属化学

キーワード：合成化学 有機化学 錯体化学 触媒 選択的反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機合成において、目的とする化合物を効率良く得ることは重要な課題であることは言うまでもないが、実際は大きな困難を伴う。特に、選択的に特定の部分で反応を生起することは最重要課題である。有機化合物は芳香族化合物と脂肪族化合物に大別されるが、それらを選択的に認識して、一方のみで反応する触媒系はこれまで全く知られておらず、最難関の選択的性制御の課題である。我々は、芳香族/脂肪族混合のモデル反応系において、選択的に芳香族化合物を認識するタイプの端緒となる反応を開発した。これは特殊な反応場を有する触媒が鍵となっている。しかし、実用的には満足できる選択性が得られていないことも事実で、たとえば、同一分子内に芳香族部位と脂肪族部位を有するアルデヒドの反応を試みた場合、低選択性にとどまった。これは、両反応部位の基質認識能の差がきわめて小さく、触媒との長時間接触により選択性が激減するためである。この問題点を解決することができれば、全く新しい反応設計を有機合成化学に導入することができ、本課題の中分子合成の反応プロセスのデザインを改革することができる。

また、存在量が豊富な典型元素を利用した反応場を活用した反応開発は、これからの化学の目指すべき方向であり、そのための基盤となる研究は重要である。上記の目標を基軸として、より広い範囲での選択的反応を目指した金属触媒反応を実現することは、学術的にも社会へのインパクトの点でも急務である。このような背景の中、本研究では、典型元素の性状をそのまま、あるいは修飾により変質させ、多様な触媒反応の反応場構築を行う。

2. 研究の目的

新しい反応場を有する金属錯体および金属塩を用い、選択的反応触媒のデザイン・合成とその応用を目的とする。大きな目的として、芳香族選択的反応触媒の開発を行う。この触媒設計が本質的な選択性を決定することになるため、緻密なデザインが求められる。本触媒は π 骨格のポケットを有することが芳香族選択性の要因であり、また特徴である。したがってこの部位を利用した設計を行う。すなわち、受光部とする有機骨格を適切な位置に配置した新型金属錯体の合成と物性挙動を研究する。光エネルギーを駆動力とする触媒反応をめざす。金属の周りに π 骨格を適切に配置し、ピアリアル結合を介した π ポケット反応場を構築することで、通常の場合では起こり得ない新しい反応を促進する触媒を創成することを目的とする。また、光エネルギーの吸収→分子の活性化→高効率反応の生起、という過程を促進する新しい反応場を構築することを目的とする。共役系有機骨格で金属を包み込む形の新しい金属錯体を創出し、金属周辺へ特異的に光エネルギーの効果を誘発可能な新しい反応場を構築する。堅固な分子形状を有する錯体を設計し、適切な位置に光吸収部位と反応活性点となる金属部位を配置することで、低分子の酸化/還元や、高効率な炭素-炭素結合形成反応を光エネルギーで促進・制御することをめざす。

具体的には、以下の3点を目的として触媒設計を行う。

(1) 有機骨格規制金属制御法開発

カゴ型金属錯体の多様な基本テンプレートを作成し、それぞれの構造と金属の性状変化の関係を明らかにする。多様な性状チューニング要素が、それぞれ金属中心の性状に与える影響を精査し、その要素の組み合わせにより多彩な金属錯体を合成する。

(2) 光エネルギー変換金属触媒の創成と反応への利用

光照射により誘起される反応触媒の開発をめざす。芳香族選択的反応に対する、 π 骨格の影響を光のON/OFFとの関連とともに検討する。また、 π 骨格と金属の遠隔相互作用を有する分子において、光照射時のd軌道の摂動を利用した、酸化還元反応を検討する。

(3) 中分子合成の効率化を指向する触媒反応開発

糖類の専門の研究室と共同研究を行い、立体選択的グリコシル化を実現するための触媒としての展開をめざす。本触媒の反応場の立体影響と孤立反応空間を巧みに利用した検討を利用する。

(4) 豊富に存在する典型元素を用いた触媒反応場開発

上記の目的を目指す検討を行う中で、典型元素に特有の金属塩を用いた触媒開発を行い、新規反応開発および、新物性を有する炭化水素系化合物の創出を目指す。

3. 研究の方法

(1) カゴ型ホウ素錯体の不斉反応場の構築

π ポケット型カゴ型ホウ素錯体は、金属周辺を覆う分子設計がなされていることから、不斉環境を付与することで、キラル認識が可能と考えられる。軸不斉部位をカゴ型錯体に導入し、その挙動および不斉触媒としての機能を検討する。

(2) カゴ錯体構造部位の検討-有機骨格規制金属制御法の開発

カゴ型金属錯体は、期間部位、腕部位、金属部位から構成される。これらそれぞれのチューニングおよび組み合わせを検討し、触媒活性との相関情報を得る。

(3) 光エネルギー変換金属触媒の創成と反応への利用

カゴ型錯体の構造制御により光照射により誘起される反応触媒の開発をめざす。光照射制御による芳香族選択的反応触媒の開発を目的とし、 π ポケットルイス酸に複素芳香環を導入し、分子内分極および光照射下での電荷移動を促す金属錯体の検討を行う。ヘテロ芳香環導入により光照射時の電荷移動が金属周辺の芳香環の電子密度を変化させ、反応場状態を制御することができる。

(4) 立体選択的合成触媒反応への展開

本触媒の高立体障害部位を反応場周辺に有するルイス酸触媒を用いることで、多糖類合成のグリコシル化における β -face 攻撃の選択性の向上が期待される。多様な π ポケットルイス酸およびその類縁体を検討し、実用的な高選択的反応へ展開する。

(5) 典型元素の性状を活用した触媒合成および新規反応開発

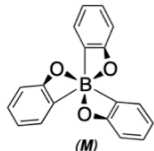
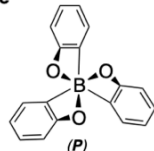
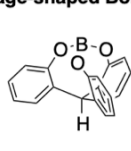
新反応場の開発研究を行う中で、典型元素全般に視野を広げ、多様な性状を有する触媒反応を検討する。新しい選択的反応を構築し、有用な合成ビルディングブロックを創出する。また、新規反応を活用し、新しい有機骨格の構築法の開発研究を行い、最終的には新物性を有する炭化水素系化合物の合成を目標として検討を行う。

4. 研究成果

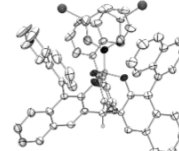
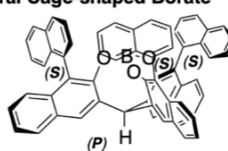
(1) 不斉カゴ型ホウ素錯体の合成と触媒利用

ルイス酸は有機合成において基礎的かつ重要な位置を占め、その開発は重要課題である。緻密な設計を指向したルイス酸として、我々はカゴ型有機骨格を基軸としたホウ素化合物が触媒として効率よく作用することを報告してきた。この化合物は、プロペラ型の螺旋構造により、P/M のラセミ体として存在し、またその変換は速く分離することはできない。そこで本研究では、この化合物に軸不斉部位を導入し、P 体と M 体をジアステレオマー関係にすることでその分離を試みたところ、一方のみを選択的に得ることができた (S, S, S, P)。このカゴ型不斉ホウ素錯体は、単純アミンのキラル認識能を示すことがわかった。また、いくつかの有機反応の不斉触媒として効率よく作用することが明らかとなった

Cage-shaped Borate

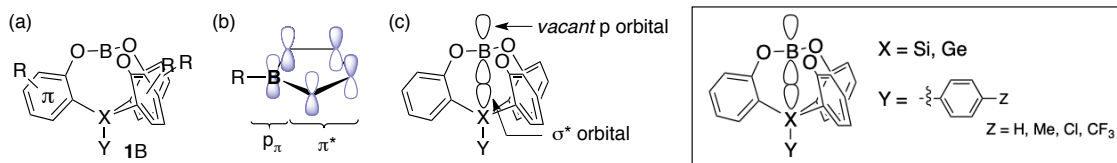


Chiral Cage-shaped Borate

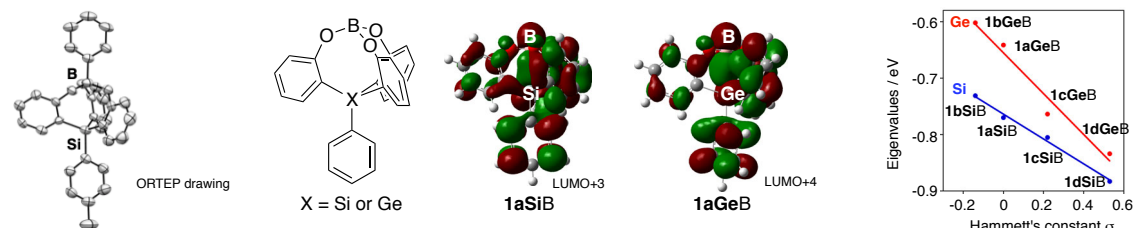


(2) スルースペース効果を利用したカゴ型ホウ素錯体の合成と触媒利用

ルイス酸は触媒や基質の活性化剤として重要で、その性状の緻密な制御が求められている。中分子合成においては、選択的反応の活用が不可欠であり、我々はそのような方法論を提示することのできる新しい触媒系の開発を目指して検討を行っている。これまでカゴ型有機骨格を基軸としたホウ素化合物が触媒として効率よく作用することを報告してきた。下図 a) の錯体 1B において、芳香環上の置換基 R および、根元の元素 X によるカゴ形状の制御により、ルイス酸性が変化する。ここで、根元原子 X が直接ホウ素に影響を与えることができれば、新しい性状制御因子を付与できると想起した。たとえば、b) に示すボロールにおいて、ホウ素の空の p 軌道と近傍の π^* 軌道の共役により LUMO が低下することが知られている¹。カゴ型化合物においては、c) に示すような $p\pi-\sigma^*$ 相互作用が期待され、これが緻密な性状制御に繋がると期待した。そこで、根元の元素 X に Si または Ge を導入し、X として置換フェニル基を付し、系統的なルイス酸性の変化を観測した。

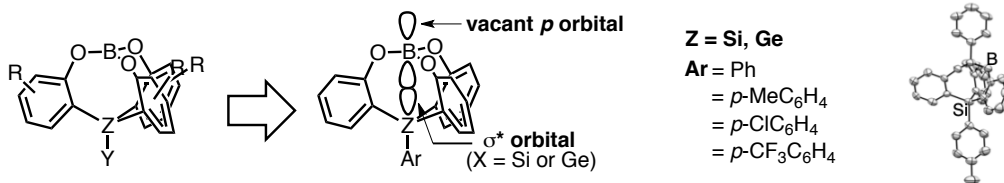


量子化学計算により、X = Si および Ge、Z = H を考察した。非占有軌道に、ホウ素から上部にローブが広がるかたちの、ルイス酸性を示す軌道が見られた。またこの時、ホウ素と根元原子 X の間に p 軌道と σ^* 軌道の重なりが見られ、スルースペースで影響を与えていることがわかった。計算による LUMO のエネルギー準位および実験による配位子解離速度が、置換基 Z のハメット定数と相関を示し、X = Ge の方が X = Si より鋭敏に置換機効果を示した。このように、本手法によるルイス酸調整が可能であることが判明し、また実際の触媒反応へ応用した。



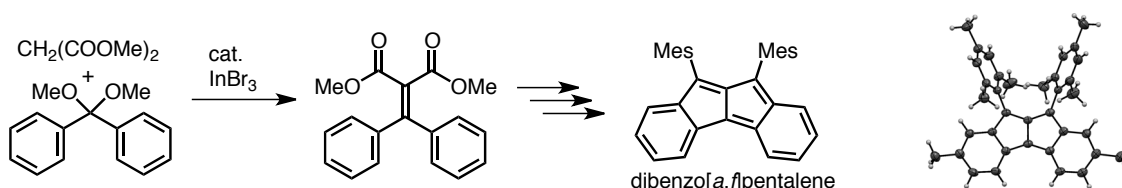
三種類のルイス酸 (ホウ素、インジウム、亜鉛) に関する検討結果を以下に示す。

ホウ素化合物に対して下図のようなカゴ型の構造規制を施し、置換基 Ar と連結元素 Z を導入することで、触媒再生能力とルイス酸性制御に成功した¹)。剛直なカゴ構造の特異な空間的配置が、連結元素の σ^*Z -Ar 軌道とホウ素の空の $p\pi$ 軌道間の渡環相互作用を生み出した。



(3) ルイス酸触媒を利用したカップリングによるジベンゾ[a, f]ペンタレンの合成

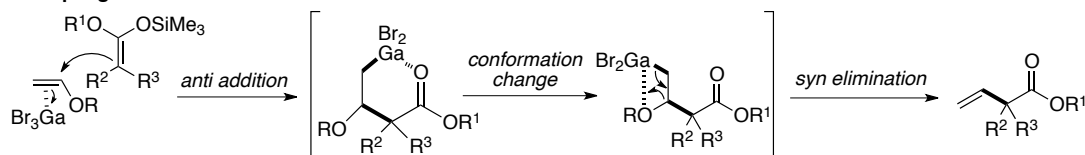
インジウム触媒を用いることで、ジベンゾペンタレンの[a, f]体を初めて合成することに成功した。異性体の[a, e]体は100年以上前に合成が達成され、多彩な合成法の確立に伴い、近年、機能性有機材料の基本骨格として注目されているが、[a, f]体は、60年前にその合成が試みられたものの、未だ単離同定に至っていなかった。この化合物は5員環上での電子の高度な非局在化が見積もられ、反芳香族性の誘起と開殻性の発現が示唆されるユニークな性状を示した。



(4) エノールエーテルへのカルボガリウム化

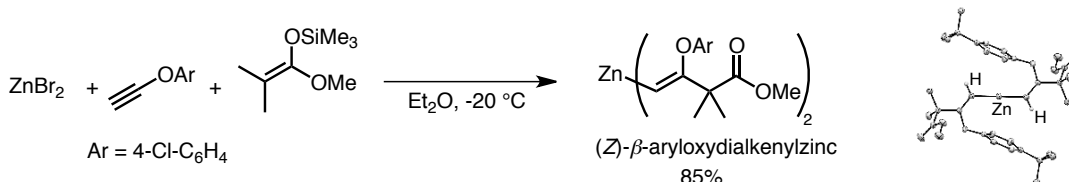
ホウ素と同族のガリウムは、それ自体のルイス酸性がそれほど高くなく、触媒として作用する傾向が強いことが我々のこれまでの研究から明らかになっており、その利用の拡大は重要である。特に臭化ガリウムは中程度のルイス酸性と高いπ電子親和性を有する興味深いルイス酸である。今回、エノール誘導体とシリルケテンアセタールのカップリング反応が臭化ガリウムを触媒として進行することを明らかとした。臭化ガリウムはエノール誘導体のアルケン部位を活性化することでシリルケテンアセタールの求核攻撃を促進し、鍵であるカルボメタル化反応がアンチ選択的に進行すると考えている。反応速度解析および理論化学計算により、その脱離基の性質が反応サイクルの律速段階に対して大きな影響を与えていることが判明した。

Cross-coupling of Enol Derivatives



(5) アルコキシアルキンへのカルボ亜鉛化

亜鉛を用いた下図に示す三成分の反応により、一気にビニル亜鉛種を合成する手法を開発した。X線結晶構造解析からZnとシリルケテンアセタール由来の置換基がトランス関係にあることが判明し、カルボジンケーションがアンチ付加で進行することを確認した。この構造は、固体で単離された単核ジアルケニル亜鉛錯体としては初めての例である。この系をフロー合成に展開した。すなわち、アルコキシアルキンのanti選択的カルボメタル化に、ZnBr₂を用いることにより初めて成功した。フロー系を用いることで、アルキンとの接触を避けることができ、活性亜鉛種が効率的に利用できる系となり、今後の展開が大いに期待できる状況となった。



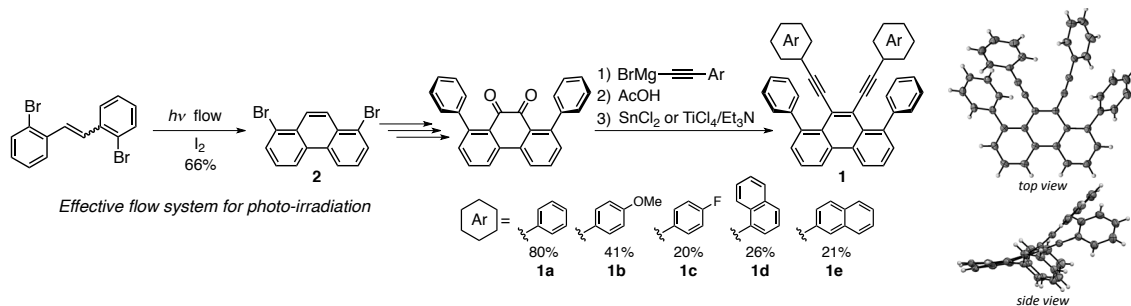
(6) α-イミニルラジカルの発生と合成展開

α-カルボニルラジカルを利用した合成研究は、現在さかんに行われている。ところがその窒素類縁体であるα-イミニルラジカルはこれまで報告がなかった。そこで、窒素上に電子求引基を付すことでその発生に成功し、炭素-炭素結合に展開できた。光触媒がこの反応を効率よく進行させることから、フローシステムを用いることで、きわめて効率よく反応が進行することがわかった。

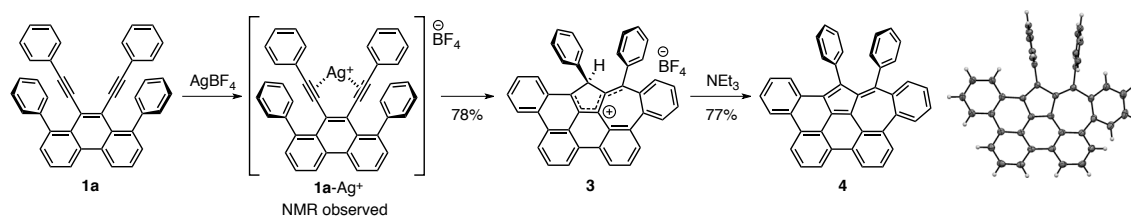
(7) 隣接アルキニル置換化合物の合成とその光物性の解明および金属触媒による渡環反応

単純なPAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)であるフェナントレンに着目し、1, 8, 9, 10位に置換基を導入することで、歪んだπ骨格の構築を目指した。フロー光合成を用いることで、鍵

となる前駆体である 1,8-ジブロモフェナントレン 2 を効率よく合成できた。2 に対しフェニル基と種々のアリールエチニル基を導入し 1a-1e の各誘導体を合成した。これらは、混み合った置換基間の反発を避けるように、基底状態において大きく歪んだ構造を示した。励起時には構造緩和に起因して発光波長の低エネルギーシフトが観測された。

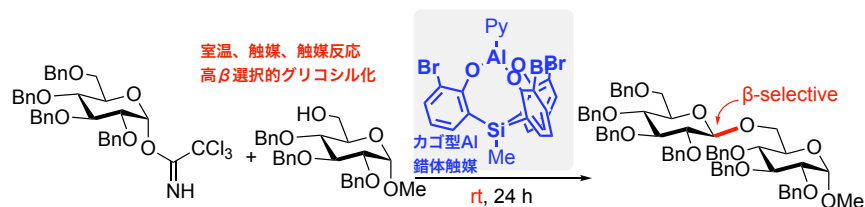


また、フェナントレン 1a に対して AgBF_4 を作用させ、渡環反応によるさらなる π 共役系の拡張を試みた。アセチレン部位の銀(I)イオンへの配位を経て、渡環反応が進行し、7員環と5員環を含むカチオン 3 を得た。つづく、トリエチルアミンの処理によって含アズレン PAH 4 を得た。4 は長波長域に弱い吸収を有するとともに、可逆な酸化還元を示し、内包されているアズレン骨格の性質を強く反映した PAH であることが明らかとなった。



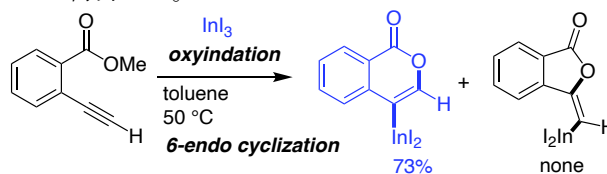
(8) カゴ型アルミニウム錯体による立体選択的グリコシル化

従来は緻密な温度制御と反応操作が必要であった $\text{S}_{\text{N}}2$ 型グリコシル化反応が、糖鎖研究グループとの共同研究により、カゴ型 Al 錯体を用いることで室温での高 β 選択的に進行することを最近明らかにした。カゴ型アルミニウム錯体の中程度のルイス酸性と適度な立体障害が共存する反応場を形成できたことが、高選択性の鍵である。実用性の高いプロセスへの応用が期待できる重要な結果である。



(9) ルイス酸による選択的複素環合成法の開発：

アルキニル安息香酸エステルからの環化反応は、従来は 5-exo 環化で進行するが (ホウ素ルイス酸)、インジウムを用いることで、初めて 6-endo 体を得る系を開発した。インジウムの電荷受容能力の高さにより新しい選択性を発現した。この反応で得られた生成物は置換基を変更すれば凝集誘起発光を示すことが判明した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計34件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Konishi Akihito, Satake Shoya, Yasuda Makoto	4. 巻 49
2. 論文標題 Catalytic Cycloisomerization of Conjugated Bisbutatrienes into Pentalene Skeletons: Synthesis and Properties of Bisbutatrienes with an Acenaphthene Backbone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 589 ~ 592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200121	査読の有無 無
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 Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 15
2. 論文標題 Carbometalation and Heterometalation of Carbon Carbon Multiple Bonds Using Group 13 Heavy Metals: Carbogallation, Carboindation, Heterogallation, and Heteroindation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 636 ~ 650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901730	査読の有無 無
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 Kang Kyoungmin, Sakamoto Kosuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of (Z) (Carbonylamino)alkenylindium through Regioselective anti Carboindation of Ynamides and Its Transformation to Multisubstituted Enamides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 4930 ~ 4934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905175	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minami Yohei, Konishi Akihito, Yasuda Makoto	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of -Alkenyl, -Unsaturated Ketones via Dehydrogermylation of Oxagermacycles with Regeneration of the Germanium(II) Species	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9818 ~ 9823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03454	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Daiki, Kadonaga Yuichiro, Manabe Yoshiyuki, Fukase Koichi, Sasaya Shota, Maruyama Hikaru, Nishimura Sota, Yanagihara Mayu, Konishi Akihito, Yasuda Makoto	4. 巻 141
2. 論文標題 Synthesis of Cage-Shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lewis Acid Catalyst for Stereoselective Glycosylation Driven by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17466 ~ 17471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b08875	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yata Tetsuji, Kita Yuji, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 84
2. 論文標題 Regioselective Synthesis of 5-Metalated 2-Pyrones by Intramolecular Oxymetalation of Carbonyl-ene-yne Compounds Using Indium Trihalide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14330 ~ 14341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02186	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kang Kyoungmin, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 84
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Carboaddition of Internal Alkynyl Ethers with Organosilicon or -stannane Nucleophiles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13345 ~ 13363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01505	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Kensuke, Nishimoto Yoshihiro, Yasuda Makoto	4. 巻 21
2. 論文標題 Geometrically Selective Synthesis of (E)-Enamides via Radical Allylation of Alkyl Halides with -Aminoallylic Stannanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6589 ~ 6592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b01744	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimoto Yoshihiro, Nakao Shuichi, Machinaka Shota, Hidaka Fumiko, Yasuda Makoto	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Pheox- and Phebox-Aluminum Complexes: Application as Tunable Lewis Acid Catalysts in Organic Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 10792 ~ 10796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901791	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Konishi Akihito, Horii Koki, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Yasuda Makoto	4. 巻 141
2. 論文標題 Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10165 ~ 10170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b04080	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda	4. 巻 141
2. 論文標題 Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a,f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 560-571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530	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 Yuji Kita, Tetsuji Yata, Yoshihiro Nishimoto, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective Oxymetalation of Terminal Alkynes via 6-Endo Cyclization: Mechanistic Investigation and Application to the Efficient Synthesis of 4-Substituted Isocoumarins	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 6041-6052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC01537F	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 Yoshihiro Nishimoto, Junyi Yi, Tatsuaki Takata, Akio Baba, and Makoto Yasuda	4. 巻 23
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Allylindation of Alkynes Using InBr ₃ and Allylic Silanes: Synthesis, Characterization, and Application of 1,4-Dienylindiums toward Skipped Dienes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1884-1897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules23081884	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 Yohei Minami, Akihito Konishi, and Makoto Yasuda	4. 巻 20
2. 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C, ₀ -Chelated Gernyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 4148-4152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778	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 Kensuke Suzuki, Yoshihiro Nishimoto, Hiroshi Yunoki, Kensuke Tsuruwa, Naoto Esumi, and Makoto Yasuda	4. 巻 47
2. 論文標題 Regio- and Stereo-controlled Addition Reaction of Aminoallylic Stannanes to Aldehydes Mediated by Germanium Dichloride	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 821-824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180291	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 Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, and Makoto Yasuda	4. 巻 24
2. 論文標題 Construction of Polycyclic π -Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8-Diphenyl-9,10-bis(phenylethynyl)phenanthrene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 8548-8552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201801915	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 Yoshihiro Nishimoto, Rina Hirase, and Makoto Yasuda	4. 巻 20
2. 論文標題 Anti-Carboalumination of Alkynes Using Aluminum Trihalide and Silyl Ketene Imines: Stereo- and Regioselective Synthesis of Alkenylaluminum Compounds Bearing a Cyano Group	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 3651-3655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01371	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 Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, Gaku Fukuhara, Masaki Nishijima, Tadashi Mori, and Makoto Yasuda	4. 巻 24
2. 論文標題 1,8-Diphenyl-9,10-Bis(arylethynyl)phenanthrenes: Synthesis, Distorted Structure, and Optical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 6625-6631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800150	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 Yuji Kita, Tetsuji Yata, Yoshihiro Nishimoto, and Makoto Yasuda	4. 巻 83
2. 論文標題 Indium Catalyzed Hydrofunctionalization of Styrene Derivatives Bearing a Hydroxy Group with Organosilicon Nucleophiles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 740-753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b02739	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 Naoto Esumi, Kensuke Suzuki, Yoshihiro Nishimoto, and Makoto Yasuda	4. 巻 24
2. 論文標題 Generation of α -Iminyl Radicals from α -Bromo Cyclic N-Sulfonylimines and Application to Coupling with Various Radical Acceptors Using a Photoredox Catalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 312-316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201704060	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 Akihito Konishi, Yui Okada, Motohiro Nakano, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, and Makoto Yasuda	4. 巻 139
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Dibenz[a,f]pentalene: Harmonization of the Antiaromatic and Singlet Biradical Character	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 15284-15287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b05709	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 Yoshihiro Nishimoto, Satoshi Yazawa, Kensuke Kiyokawa, Takahito Kajiki, Yasunori Tsukahara, Tomohisa Yamauchi, Yuji Wada, Akio Baba, and Makoto Yasuda	4. 巻 46
2. 論文標題 Effect of Functional Groups in Organic Chlorides on Radical Reduction with Hydrostannane under Microwave Irradiation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1116-1118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170413	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 Yoshihiro Nishimoto, Kyoungmin Kang, and Makoto Yasuda	4. 巻 19
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Anti-Carbozincation of Alkynyl Ethers Using ZnBr ₂ toward (Z)-Zincated Enol Ether Synthesis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 3927-3930
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b01847	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 Naoto Esumi, Yoshihiro Nishimoto, and Makoto Yasuda	4. 巻 19
2. 論文標題 First anti-Selective Direct Michael Addition of α -Alkoxy Ketones to Enones by Cooperative Catalysis of Samarium(III) Trifluoromethanesulfonate and Tributyltin Methoxide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 2831-2835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201700501	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 Akihito Konishi, Koichi Nakaoka, Hideto Nakajima, Kouji Chiba, Akio Baba, and Makoto Yasuda	4. 巻 23
2. 論文標題 Tuning Lewis Acidity by a Transannular p - * Interaction between Boron and Silicon/Germanium Atoms Supported by a Cage-Shaped Framework	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 5219-5223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201700659	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 Yoshihiro Nishimoto, Yuji Kita, Hiroki Ueda, Hiroto Imaoka, Kouji Chiba, Makoto Yasuda, and Akio Baba	4. 巻 22
2. 論文標題 Coupling Reaction of Enol Derivatives with Silyl Ketene Acetals Catalyzed by Gallium Trihalides	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 11837-11845
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201602150	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 Akihito Konishi, Yohei Mimani, Takahisa Hosoi, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda	4. 巻 22
2. 論文標題 First Isolation and Characterization of the Highly Coordinated Group 14 Enolates; Effects of the Coordination Controls on the Geometry and Tautomerization of Germyl Enolates	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 12688-12691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201603147	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 Yoshihiro Nishimoto, Aya Okita, Akio Baba, Makoto Yasuda	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of Thioethers by InI3-Catalyzed Substitution of Siloxy Group Using Thiosilanes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1330-1336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules21101330	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 Naoto Esumi, Kensuke Suzuki, Yoshihiro Nishimoto, and Makoto Yasuda	4. 巻 18
2. 論文標題 Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds from Silyl Enol Ethers and Bromocarbonyls, Catalyzed by an Organic Dye under Visible Light Irradiation with Perfect Selectivity for the Halide Moiety over the Carbonyl Group	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 5704-5707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.6b02869	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 Akihito Konishi, Koichi Nakaoka, Hikaru Maruyama, Hideto Nakajima, Tomohiro Eguchi, Akio Baba, and Makoto Yasuda	4. 巻 23
2. 論文標題 C3-Symmetric Boron Lewis Acid with a Cage-Shape for Chiral Molecular Recognition and Asymmetric Catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 1273-1277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201605712	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 Akihito Konishi, Hideto Nakajima, Hikaru Maruyama, Sachiko Yoshioka, Akio Baba, and Makoto Yasuda	4. 巻 125
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Sterically Crowded Aryloxides: 'Mitsubishi'-Class of Tetrametallic Aluminum Complexes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 130-134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2016.10.019	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 Yoshihiro Nishimoto, Takashi Nishimura, and Makoto Yasuda	4. 巻 21
2. 論文標題 Indium Tribromide Catalyzed Coupling Reaction of Enol Ethers with Silyl Ketene Imines toward the Synthesis of α,β -Unsaturated Nitriles	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 18301-18308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201503414	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 Itaru Suzuki, Naoto Esumi, and Makoto Yasuda	4. 巻 5
2. 論文標題 Photoredox α -Allylation of α -Halocarbonyls with Allylboron Compounds Accelerated by Fluoride Salts under Visible Light Irradiation	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 179-182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201500475	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 Akihito Konishi, Ryosuke Yasunaga, Kouji Chiba, and Makoto Yasuda	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis, Characterization, and Properties of a Benzofuran-based Cage-shaped Borate: Photo Activation of Lewis Acid Catalysts	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 3348-3351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6CC00291A	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 -

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Cage-shaped Aluminum Aryloxides as a Lewis Acid Catalyst
3. 学会等名 The 1st Symposium for the Distinguished Lectureship Awards on The International Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Germyl Enolates Characterizations, Structures and Reactivity of Stereoselective Aldol Reactions
3. 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOG-GTL-16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Cage-Shaped Aluminum Lewis Acid Catalyst for Selective Reactions
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress and the 20th General Assembly of the Federation of Asian Chemical Societies (ACC 2019)- Joint FACS/IUPAC ChemRAWN Symposium on Green Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Regio- and Stereoselective Synthesis of Functionalized Organic Compounds via Main Group Organometallic Compounds
3. 学会等名 The University of Hong Kong -Osaka University, 2nd Joint Symposium on Materials Research - Diverse Aspects of Future Chemistry - (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田 誠
2. 発表標題 典型金属の性状制御
3. 学会等名 第5回 新学術領域研究「反応集積化が導く中分子戦略：高次生物機能分子の創製」若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Lewis Acidity of Borates Controlled by Their Cage-Structure
3. 学会等名 Strasbourg University -Osaka University, Joint Symposium on "Diverse Facets of Chemistry II" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 喜多悠二, 西本能弘, 安田 誠
2. 発表標題 Synthesis of Isocoumarins by Intramolecular Oxyindation of Alkynes
3. 学会等名 ISPAC 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Change of Cyclization Mode by Indium to Synthesize Isocoumarins
3. 学会等名 The 12th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Akihito Konishi, Ryosuke Yasunaga, Kouji Chiba, Makoto Yasuda
2. 発表標題 Benzofuran-based Cage-shaped Borates for a Lewis Acid Catalyst and its Activation by Photo Irradiation
3. 学会等名 The 12th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Boron or Aluminum in Cage-shaped Organic Ligands for Tunable Catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 安田 誠
2. 発表標題 有機骨格による金属錯体設計と触媒利用
3. 学会等名 第50回有機反応若手の会（招待講演）
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Makoto Yasuda
2. 発表標題 Lewis Acids Bearing Cage-Shaped Organic Ligands for Catalysts of Selective Reactions
3. 学会等名 Golden Jubilee Chemistry Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 安田 誠
2. 発表標題 金属と炭素の協同作用：芳香族化合物を選択的に見分ける金属触媒の設計
3. 学会等名 平成27年度有機合成化学北陸セミナー（招待講演）
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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