

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2010～2014

課題番号：22105006

研究課題名(和文)高機能性反応活性種の創出に基づく炭化水素類の効率的分子変換

研究課題名(英文)Efficient Transformation of Hydrocarbons Based on the Development of Designed Reactive Species

研究代表者

岩澤 伸治(Iwasawa, Nobuharu)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40168563

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 39,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高機能性反応活性種の創出を鍵として、入手容易なアルケンや芳香族炭化水素を出発物とする有用な合成反応の開発を目的に研究を行った。その結果、アルキンの求電子的な活性化に基づく新たな反応活性種の生成とそれを利用する環状骨格形成反応、PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするアルケンの脱水素ボリル化反応、ロジウム触媒とアルミニウム反応剤を組み合わせ用いる芳香族炭化水素の直接カルボキシル化反応、さらにはアルデヒドからの脱ホルミルを伴うアルキルラジカル生成反応の開発に成功した。またこれら反応の反応機構に関する詳細な検討を行い、いくつかの興味深い反応素過程を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：In the present study, innovative synthetic reactions were developed based on the generation of novel reactive transition metal species using easily available hydrocarbons as starting material. Various useful reactions such as carbon-carbon bond forming reactions based on electrophilic activation of alkynes and allenes, PSiP-pincer palladium catalyzed dehydrogenative borylations, rhodium catalyzed direct carboxylation of aromatic C-H bonds, and generation of alkyl radicals from aldehydes using cobalt-salen complexes, and so on were realized. Exploration of the mechanism of these reactions clarified further unique characteristics of these reactions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機化学 合成化学

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー、省資源、環境調和の観点から、無駄のない、また効率の高い合成反応を開発することは、現在、緊急かつ重要な課題として世界中で活発な研究が行われ、中でも我が国は世界をリードする優れた成果を多数挙げている。しかしその多くは、既知反応をベースとして、触媒効率の追求、触媒の固定化、反応メディアの拡大などに関するものであり、そもそもの反応は、必ずしも 21 世紀の物質生産に課される制約条件を意識して開発されたものではない。これからの「ものづくり」のブレークスルーをもたらすのは、現在の我々に課せられたさまざまな制約を前提とした新たな反応体系の構築を目指した新反応開発であることは論を待たない。

我々は、これまで主に遷移金属錯体を利用する合成反応の開発を中心にさまざまな研究を行ってきた。その目指すところは、既知反応の効率を高める、あるいは選択性の向上を目指すといったものではなく、新しい独創的な合成反応を開発することである。これらの反応はいずれも、新しい反応活性種の創出を鍵として新反応の開発を行ったものであり、さまざまな有用な化合物を触媒量の遷移金属触媒を用いるだけで簡便に、あるいは複雑な骨格を有する化合物を一挙に与えることのできるものである。ものづくりの刷新を実現するために、このような研究をさらに強力に推進し、独創的な反応を開発することが強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究ではこのような研究背景を踏まえ、これからの「ものづくり」を刷新する反応を数多く開発することを目指して研究を行った。その際、多機能性遷移金属活性種の創出を鍵とし、これまで実現困難とされてきた不活性結合、不活性分子の活性化による各種の反応開発、そして多段階反応を一挙に行い有用な分子骨格を端的に構築することのできる、高効率かつ高選択的な触媒反応の開発を目指した。また、基質活性化の対象とする部位としては、分子効率の観点から最も無駄の少ないアルカン、アルケン、アルキン等の炭化水素類の炭素-炭素結合、炭素-水素結合等とし、その新しい活性化法の開発と、それを基盤とする有用化合物合成を目指した。具体的には、1) 求電子的遷移金属錯体による単純アルケン、アルキン類の活性化に基づく、多機能性遷移金属活性種の創出とこれを利用する超効率的な多環性化合物合成法の開発、2) Pincer 型錯体創出に基づくアルケン、アルキン類からの触媒的炭素求核種の生成とその炭素求電子剤との反応、3) 新たな反応活性種の創製と反応開発、等に焦点を絞り、有用性の高い新反応を多数開発することを目指した。本研究では出来る限り反応の本質的な革新性を追求し、反応開発における新概念の創出に重点を置いて研究を推進した。

3. 研究の方法

(1) アルキン、アルケンの求電子的活性化に基づく多機能性反応活性種の創出と反応

まずは、これまで我々が集中的に行ってきた、アルキン類の求電子的な活性化に基づく多機能性反応活性種の創出に関する研究を基盤として、その展開を様々に検討した。具体的には、遷移金属錯体により求電的に活性化されたアルキンに対し求核的に付加する部位として、分子内にカルボニルあるいはイミンなどのヘテロ原子や電子豊富なアルケンなどを持つ鎖状あるいは環状のアルキン基質を様々にデザインし、各種のカルベン錯体部位を含む複合型反応活性種の創出を目指した。また、プロパルギル位に脱離基を持つアルキンに適切な求核剤を付加させた後、金属部位からの電子の押し込みにより脱離基を脱離させ、 α, β -不飽和カルベン錯体活性種を発生させる手法を検討し、併せてこれら活性種の捕捉剤、また [3 + 2] あるいは [4 + 3] 付加環化反応等について幅広く検討を行った。さらに分子内反応から分子間反応へと適用範囲を拡大すると共に、アルキンに止まらずアレン類やアルケン類の求電子的活性化に基づく多機能性遷移金属活性種の創出についても積極的に検討を行った。

(2) PSiP-Pincer 型錯体創出に基づく反応活性種の生成と反応

既に我々は、1) シリル基の強力なトランス影響・電子供与能を利用したアルキル金属種の求核性の向上、2) square planar 構造におけるジアリアルシリル骨格の歪みによる五配位型 trigonal bipyramidal 構造の優位性に基づく求電子剤の配位・活性化能の向上、の二点を考慮し、ケイ素を中心に有する PSiP-Pincer 型錯体を用いたアレン類のヒドロカルボキシ化反応の開発に成功している。本研究ではこの成果を基盤として、アルキンやアルケンからの炭素求核種の触媒的な創出とその反応について検討を行った。またこのようなケイ素を中心に有する PSiP-Pincer 型錯体の各種反応剤との反応を広く検討し、さまざまな新しい可能性を追求した。

(3) その他の新たな反応活性種の創製と反応

上記の課題に加え、さまざまな遷移金属錯体を利用して、新しい反応活性種を創製し、それを利用する分子変換反応について広く検討を行った。また、その過程で見出された知見をもとに新たな展開を図った。

4. 研究成果

(1) アルキン、アルケンの求電子的活性化に基づく多機能性反応活性種の創出と反応

アルキンの求電子的活性化に基づき、 α, β -不飽和カルベン錯体活性種の創製に成功した。すなわち、白金触媒を用いるプロパルギルエーテル部位を有するアニリン誘導体とビニルエーテル類との反応により、天然物、

生理活性物質に広く見られる三環性インドールが収率よく得られることを見出した。この反応では求電子的に活性化されたアルキンへのアニリン窒素からの求核付加によって生じるアルケニル金属種から電子の押し込みにより、プロパルギル位置換基であるメトキシ基が脱離することで、 π -不飽和カルベン錯体中間体が生成し、二炭素ユニットである多置換ビニルエーテル類との分子間[3+2]付加環化反応が触媒的に進行する。さらにビニルエーテルに換えシロキシジエンを用いて同様の反応を行うと、 π -不飽和カルベン錯体活性種との分子間[4+3]付加環化反応が進行し、7員環の縮環したインドールを得ることに成功した。これらの反応は触媒的な、 π -不飽和カルベン錯体の創製を実現した点で反応化学的に興味深いだけでなく、生成物として有用な三環性インドール骨格が得られることから、合成化学的にも有用性の高い優れた反応である。

また、プロパルギルエーテルからの求電子的な、 π -不飽和カルベン錯体中間体の触媒的発生法、ならびにこれを3炭素活性種としたシロキシジエンとの[4+3]型付加環化反応の開発に成功した。すなわち、入手および取り扱い容易なプロパルギルエーテル誘導体を基質として用い、これに触媒量のレニウム錯体を作用させると、分子内ヒドリド移動、引き続いてのエーテル部位の脱離反応が進行することで、 π -不飽和カルベン錯体中間体が発生し、シロキシジエンとの[4+3]型付加環化反応によりシクロヘプタジエン誘導体が収率よく得られることを見いだした。本手法はこれまで報告されていた、 π -不飽和カルベン錯体の触媒的な発生法と比べ、より簡便に、 π -不飽和カルベン錯体中間体を発生させることのできる合成化学的価値の高い反応である。

さらにアルキンに代えアレンとビニルエーテルを基質とした求電子的活性化を契機とする反応に関しても、配位子を適切に選択することにより、[2+2]付加環化体と[3+2]付加環化体の作り分けが行えることも見出した。またシロキシジエンを基質とした反応についても検討を行い、高度に酸素官能基化された6, 7員環化合物の合成に新たな可能性を見出すことができた。

これらの炭素骨格形成反応に加えて、活性化されたアルキンに対するイミン窒素の求核付加を契機とする含窒素複素環化合物の合成法を開発することもできた。

これらの反応開発と並行して、これまでに開発に成功した反応を基盤として有用天然有機化合物の全合成研究を行い、Englerin、Integrifolinの全合成を達成すると共に、Yuremamineの提唱構造の合成を行った。

(2) PSiP-Pincer型錯体創出に基づく反応活性種の生成と反応

我々が独自に開発したPSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とし、ジボロンを用いる

アルケン類の脱水素ボリル化反応を実現した。末端アルケンと等モル量のB2pin2に対してトルエン溶媒中室温で、パラジウムトリフラート錯体とAlEt₃をそれぞれ2 mol%作用させると、アルケンの脱水素ボリル化反応が触媒的に進行し、アルケニルボロン酸エステルが高収率で得られることを見いだした。本反応は単純末端アルケン、並びに種々の官能基化された末端アルケンを用いても、対応するアルケニルボロン酸エステルを良好な収率で、かつ多くの場合trans体を選択性良く与える。従来報告されているジボリル金属錯体を活性種とする反応が、ヒドロホウ素化や水素化反応を伴うため過剰量のアルケンを必要とするのに対し、今回我々の開発した反応はモノボリルパラジウム錯体を活性種とするためこれら副反応を伴わずに進行する。

そこでさらに、アルケンに対し二倍モル量のジボロンを用いて反応を行ったところ、脱水素ボリル化が連続して進行し、合成中間体として有用性の高いジボリルアルケンが得られることを見いだした。本反応では電子的に活性化されたスチレン、及びN-ビニルフルイミドを基質とすると、対応する1,1-ジボリル化体が高収率かつ高選択的に得られるのに対し、脂肪族一置換アルケンを基質とした場合、位置選択性が逆転し、これまで一般的な合成法の報告されていないtrans体の1,2-ジボリル化体が位置選択的に、かつ高いtrans選択性で得られることがわかった。

続いて、本反応の反応機構について詳細な検討を行った。まず、既に合成単離に成功し、ヒドリドパラジウム錯体等価体として機能することが明らかとなっている

²-(Si-H)Pd(0)錯体とジボロンとの反応を¹H NMRで追跡した結果、反応初期段階ではトランス五配位錯体が主生成物として観測され、これが徐々にシス五配位錯体へと変換されることを見いだした。また五配位ボリルパラジウム錯体の構造はそれぞれX線結晶構造解析により決定し、単離した五配位錯体の熱的な異性化は非常に遅いことがわかった。そこでそれぞれのボリルパラジウム錯体に対して、等モル量のピナコールボロンを室温下作用させたところ、トランス錯体はジボロンを生成しながらシラン配位錯体へと速やかに変換されることが明らかとなった。以上の結果から、シラン配位錯体とジボロンとの反応では、まず速度論的に有利なトランス錯体が生成するが、本反応は可逆であり、シラン配位錯体がヒドリドパラジウム錯体へと変換された後、熱力学的により安定なシス錯体が最終的に得られることを明らかにした。また、シラン配位錯体とアルケンとのヒドロメタル化によるアルキルパラジウム錯体の生成過程についても詳細なNMR実験等を行うことにより、興味深い動的挙動を明らかにすることができた。このように、PSiP-ピンサー型錯体のやや歪みのある構造に起因する特徴的な反応性を明らかにすることができた。

(3) その他の新たな反応活性種の創製と反応

上記の成果に加え、あらたにさまざまな新たな反応活性種を創出することができた。以下、簡潔に述べる。

脂肪族アルデヒドに対してアセトニトリル中、過酸化水素、及び触媒量のコバルト-サレン錯体を作用させると、脱ホルミルを伴いアルキルラジカルが生成することを見出した。生じたラジカルは酸素により捕捉され、生成物としてヒドロペルオキシドを与える。本反応は幅広い基質一般性を有し、種々の官能基を有する脂肪族アルデヒドから収率良く対応するヒドロペルオキシドを与えた。従来、アルデヒドからラジカル種を発生させる手法は限られており、本反応はアルキルラジカルの穏やかな条件下での触媒的発生法として興味深いものである。

また、ロジウム錯体を触媒として、酸化還元反応を利用したアリルアルコールと二分子の α 、 β -不飽和アルデヒドとからの γ -ピロン合成法の開発に成功した。本反応は多段階連続反応を触媒的に実現した反応機構的にユニークな反応であるばかりでなく、ポリケチドとして有用性の高い γ -ピロンを単純な分子から一挙に合成することの出来る優れた反応である。

さらに環状のアルキン-ヘキサカルボニルジコバルト錯体から、アシルコバルト種の生成を実現し、アルケンへの付加反応を開発した。この反応は酸の添加により促進され、アルキンコバルト錯体の新たな利用法として有用なものである。

一価のロジウム種が芳香族炭素-水素結合の活性化に高い触媒活性を有すること、またアリールロジウム種が高い求核性を持つことに着目し、芳香族炭化水素の直接カルボキシル化反応の開発を目指し研究を行った。まず、メチルアルミニウム反応剤存在下、 $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2/\text{PCy}_3$ を触媒とすることで、フェニルピリジン誘導体の α -位C-H結合のカルボキシル化反応が、1気圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見いだした。さらにこの成果を基盤として単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応の開発を目指して検討を行った結果、 $[\text{RhCl}(\text{dcype})]_2$ (dcype = 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン)に対しN,N,N',N'-テトラメチル尿素(TMU)存在下、化学量論量の $\text{AlMe}_1.5(\text{OEt})_{1.5}$ を作用させることにより、良好な触媒回転数で目的の芳香族カルボン酸を得ることに成功した。本反応は電子豊富及び電子不足な芳香族化合物に加えてヘテロ芳香族化合物など、非常に幅広い基質に適用可能である。また本反応は、還元的なアルミニウム金属種とロジウム触媒を組み合わせ用いて炭素-水素結合を活性化し求核的な付加反応を行う新しい形式の反応である。

以上、各種の遷移金属錯体を活用し高機能

性反応活性種の創出を鍵として、炭素資源として入手容易なアルケンや芳香族炭化水素を出発物とする有用な合成反応の開発に成功した。これらの成果は、分子活性化の手法としてさらなる展開が可能と期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計25件)

K. Saito, H. Sogou, T. Suga, H. Kusama, N. Iwasawa, Platinum(II)-Catalyzed Generation and [3+2]-Cycloaddition Reaction of α , β -Unsaturated Carbene Complex Intermediates for the Preparation of Polycyclic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 689-691. DOI: 10.1021/ja108586d 査読あり

H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa, Rhodium(I)-Catalyzed Direct Carboxylation of Arenes with CO₂ via Chelation-Assisted C-H Bond Activation, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1251-1253. DOI: 10.1021/ja109097z 査読あり

H. Kusama, Y. Karibe, R. Imai, Y. Onizawa, H. Yamabe, N. Iwasawa, Tungsten(0)- and Rhenium(I)-Catalyzed Tandem Cyclization of Acetylenic Dienol Silyl Ethers Based on Geminal Carbo-Functionalization of Alkynes, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4839-4848. DOI: 10.1002/chem.201003019 査読あり

K. Ito, H. Tamashima, N. Iwasawa, H. Kusama, Photochemically Promoted Transition Metal-Free Cross-Coupling of Acylsilanes with Organoboron Esters, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3716-3719. DOI: 10.1021/ja1102597 査読あり

J. Takaya, Y. Miyashita, H. Kusama, N. Iwasawa, [3+2] Cycloaddition of Metal-Containing Azomethine Ylides for Highly Efficient Synthesis of Mitosene Skeleton, *Tetrahedron* 2011, 67, 4455-4466. DOI: 10.1016/j.tet.2011.04.017 査読あり

J. Takaya, K. Sasano, N. Iwasawa, Efficient One-to-One Coupling of Easily Available 1,3-Dienes with Carbon Dioxide, *Org. Lett.* 2011, 13, 1698-1701. DOI: 10.1021/ol2002094 査読あり

J. Takaya, N. Kirai, N. Iwasawa, PSiP-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes: Efficient Route to Mono- and Diborylalkenes From Alkenes and Diboron" *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12980-12983. DOI: 10.1021/ja205186k 査読あり

J. Takaya, N. Iwasawa, Reaction of Bis(o-phosphinophenyl)silane with

M(PPh₃)₄ (M=Ni, Pd, Pt): Synthesis and Structural Analysis of 2-(Si-H)metal(0) and Pentacoordinate Silyl Metal(II) Hydride Complexes of Ni Triad Bearing PSiP-Pincer Ligand, Dalton Trans. 2011, 40, 8814-8821. DOI: 10.1039/C1DT10526D 査読あり

H. Kusama, E. Watanabe, K. Ishida, N. Iwasawa, Efficient Ligand Control for the Cationic Platinum(II)-Catalyzed Concise Synthesis of Two Types of Fused Carbocycles with Angular Oxygen Functionality, Chem. Asian J. 2011, 6, 2273-2277. DOI: 10.1002/asia.201100460 査読あり

Y. Karibe, H. Kusama, N. Iwasawa, Chromium(0)-Catalyzed Tandem Cyclization of α,β -Unsaturated Thioimides Containing an Enyne Moiety, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 6214-6218. DOI: 10.1002/anie.201201505 査読あり

M. Ebisawa, H. Kusama, N. Iwasawa, Selective Intermolecular [2+2] Cycloaddition Reaction Using Platinum(II) Catalyst with Hollow-Shaped Triethynylphosphine, Chem. Lett. 2012, 41, 786-788. DOI: 10.1246/cl.2012.786 査読あり

J. Takaya, S. Nakamura, N. Iwasawa, Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Palladium Complexes Bearing a Tridentate PXP-Pincer Ligand of Heavier Group 14 Element (X=Ge, Sn), Chem. Lett. 2012, 41, 967-969. DOI: 10.1246/cl.2012.967 査読あり

I. Ooi, T. Sakurai, J. Takaya, N. Iwasawa, Protonation-Triggered Generation of Acyl-cobalt Species from Alkyne-[Co₂(CO)₆] Complexes and Their Reaction with Alkenes, Chem. Eur. J. 2012, 18, 14618-14621. DOI: 10.1002/chem.201202749 査読あり

J. Takaya N. Iwasawa, Catalytic, Direct Synthesis of Bis(boronate) Compounds, ACS Nano, 2012, 2, 1993-2006. DOI: 10.1021/cs300320u 査読あり

N. Kirai, J. Takaya, N. Iwasawa, Two Reversible σ -bond Metathesis Pathways for Boron-Palladium Bond Formation: Selective Synthesis of Isomeric Five-coordinate Borylpalladium Complexes, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 2493-2496. DOI: 10.1021/ja400294m 査読あり

N. Kirai, S. Iguchi, T. Ito, J. Takaya N. Iwasawa, PSiP-Pincer Type Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes and 1,3-Dienes, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 784-799. DOI: 10.1246/bcsj.20130004 査読あり

H. Kusama, H. Sogo, K. Saito, T. Suga,

N. Iwasawa, Construction of Cyclohepta[b]indoles via Platinum Catalyzed Intermolecular Formal [4+3]-Cycloaddition Reaction of α,β -Unsaturated Carbene Complex Intermediates with Siloxydienes, Synlett 2013, 24, 1364-1370. DOI: 10.1055/s-0033-1338938 査読あり

K. Sasano, J. Takaya, N. Iwasawa, Palladium(II)-Catalyzed Direct Carboxylation of Alkenyl C-H Bonds with CO₂, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10954-10957. DOI: 10.1021/ja405503y 査読あり

E. Watanabe, A. Kaiho, H. Kusama, N. Iwasawa, Cobalt-Salen Complex Catalyzed Oxidative Generation of Alkyl Radicals from Aldehydes for the Preparation of Hydroperoxides, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11744-11747. DOI: 10.1021/ja406028c 査読あり

J. Takaya, N. Kirai, N. Iwasawa, Mechanistic Studies on the Stereoisomerization Between Two Stereoisomeric, Isolable Five-coordinate Borylpalladium(II) Complexes Bearing a Phenylene-Bridged PSiP-Pincer Type Ligand, Organometallics 2014, 33, 1499-1502. DOI: 10.1021/om401004c 査読あり

J. Takaya, N. Iwasawa, Silyl Ligand-Mediated Reversible σ -Hydrogen Elimination and Hydrometallation at Palladium, Chem. Eur. J. 2014, 20, 11812-11819. DOI: 10.1002/chem.201403220 査読あり

⑳ T. Suga, H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa, Direct Carboxylation of Simple Arenes with CO₂ through a Rhodium-Catalyzed C-H Bond Activation, Chem. Commun. 2014, 50, 14360-14363. DOI: 10.1039/C4CC06188H 査読あり

㉑ C. Zhu, J. Takaya, N. Iwasawa, Use of Formate Salts as a Hydride and a CO₂ Source in PGeP-Palladium Complex-Catalyzed Hydrocarboxylation of Allenes, Org. Lett., 17, 1814-1817 (2015). DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00692 査読あり

㉒ T. Ohyama, M. Uchida, H. Kusama, N. Iwasawa, Total Synthesis of Proposed Structure of Yuremamine and All Diastereomers Using [3+2]-Cycloaddition of Platinum-Containing Azomethine Ylide, Chem. Asian J., 2015, 10, 1850-1853. DOI: 10.1002/asia.201500491 査読あり

㉓ J. Takaya, S. Ito, H. Nomoto, N. Saito, N. Kirai, N. Iwasawa, Fluorine-Controlled C-H Borylation of Arenes Catalyzed by PSiN-Pincer Platinum Complex, Chem. Commun. 2015, 51, 17662-17665. DOI: 10.1039/C5CC07263H 査読あり

②5 H. Kusama, A. Tazawa, K. Ishida, N. Iwasawa, Total Synthesis of Englerin A Utilizing Intermolecular [3+2] Cycloaddition Reaction of Platinum-Containing Carbonyl Ylide, Chem. Asian J. 2016, 11, 64-67. DOI: 10.1002/asia.201500935 査読あり

〔学会発表〕(計 8 0 件)

N. Iwasawa, "PSiP-Pincer Palladium Complexes for Innovative Catalytic Reactions" The 15th Korea-Japan Seminar on Organic Chemistry, September 30-October 3, 2011, Busan, Korea.

N. Iwasawa, "New Catalytic Reactions Utilizing PSiP Pincer-Type Boryl Palladium Complexes" 7th Asian European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, July 23-25, 2012. Tarragona, Spain.

N. Iwasawa, "Rhodium-Catalyzed Direct Carboxylation Reaction of sp² C-H Bond" The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), August 4-9, 2013. Sapporo, Japan

N. Iwasawa, "Rhodium- and Palladium-Catalyzed Direct Carboxylation Reaction of sp² C-H Bond" The 16th Korea-Japan Seminar on Organic Chemistry, September 27-30, 2013, Sendai, Japan

N. Iwasawa, "Transition Metal-Catalyzed Direct Carboxylation of sp²-C-H Bonds" the 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, June 28-July 2, 2015, Sitges, Spain.

〔図書〕(計 5 件)

「二酸化炭素固定化の新展開」鷹谷絢、岩澤伸治 in 「不活性結合・不活性分子の活性化：革新的な分子変換反応の開拓」、岩澤伸治、茶谷直人、村上正浩編：化学同人、2011; CSJ Current Review, Vol. 5, pp 152-166.

「CO₂原料からのカルボン酸合成技術」鷹谷絢、岩澤伸治 二酸化炭素の直接利用最新技術 エヌ・ティー・エス 2013; pp 131-139.

"Carboxylation of Organometallic Reagents" Takaya, J.; Iwasawa, N. In Science of Synthesis, C-1 Building Blocks in Organic Synthesis 2; van Leeuwen, P. W. N. M. Ed.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2013; pp 263-288.

"Addition of Carbon Dioxide to Alkenes and Other Unsaturated Hydrocarbons" Takaya, J.; Iwasawa, N. In Science of Synthesis, C-1 Building Blocks in Organic Synthesis 1; van Leeuwen, P. W. N. M. Ed.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2013;

pp 281-307.

"Heavier Group 14 Elements-Based Pincer Complexes in Catalytic Synthetic Transformations of Unsaturated Hydrocarbons" Takaya, J.; Iwasawa, N. In Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis; Szabó, K. J.; Wendt, O. F. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2014; pp. 229-248.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩澤 伸治 (IWASAWA, Nobuharu)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：40168563

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし