

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：特別推進研究

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06092

研究課題名(和文)炭素-水素結合活性化の化学の深化による有機合成技術の革新

研究課題名(英文) Revolution of Synthetic Technologies by Deeping C-H Activation Chemistry

研究代表者

三浦 雅博 (MIURA, Masahiro)

大阪大学・先導的学際研究機構・特任教授

研究者番号：20183626

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 392,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(1)概念的に新規な炭素-水素結合活性化触媒系の開発を行い、配向基に依存しないいくつかの位置選択的反応を創出した。また、(2)実践的かつ標的指向型の直接クロスカップリング反応によるパイ共役機能性分子の創製を行い、独特な酸化還元特性や固体発光特性を示す新規化合物の合成に成功した。さらに、(3)反応中間体錯体の単離同定や計算化学支援により、開発した反応の炭素-水素結合活性化・切断機構の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、炭素-水素結合切断を経る「直接クロスカップリングの真の価値」の創造に向けて、新規高性能触媒の創出とそれに基づく高難度分子変換法の開発、新規機能性材料創製法の開発、炭素-水素結合活性化のメカニズム解明を行った。これにより、当該先端学問領域を深化させるとともに、環境調和性の高い新しい分子変換技術と機能性分子や生理活性化合物の創製法を提供し、有用物質供給面から現代社会の持続可能な発展に対して貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, (1) we developed conceptually novel carbon-hydrogen bond-activating catalyst systems and created several regioselective reactions without using directing groups. In addition, (2) we created pi-conjugated functional molecules by practical and target-directed direct cross-coupling reactions, and succeeded in synthesizing novel compounds exhibiting unique redox and solid-state luminescence properties. Furthermore, (3) the isolation and identification of reaction intermediate complexes and support by computational chemistry have elucidated the carbon-hydrogen bond activation/cleavage mechanism of the developed reactions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：炭素-水素結合活性化 クロスカップリング 有機機能性材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、炭素-水素結合の触媒的活性化の化学は、新しい効率的な次世代型分子変換法の開発基盤として注目を集め、国内外を問わず最も活発に研究が行われている分野の一つである。研究代表者らのグループは草分け的な存在として、この分野の進展を牽引してきた。すなわち、有機分子に普遍的に存在するが、不活性とされてきた炭素-水素結合を遷移金属錯体によって切断し、新たな炭素-炭素および炭素-ヘテロ元素結合を形成する新しい触媒的分子変換法の開発に取り組み、多くの斬新かつ有用な反応を見出してきた。特に、配向基・脱離基制御ならびに酸化変換を含む独自の手法を用いて芳香環上の普遍結合を触媒的に活性化し、新たなパイ共役系を構築する反応を多数開発してきた。一方で、配向基を利用しない直接的反応手法の開発、高機能性有機材料創製法の開発、反応機構の解明等を更なる課題として、炭素-水素結合活性化の化学を学問的体系として確立するとともに、真に有用な技術へと発展させることが望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、上述の要求を実現することを目的とし、研究代表者らがこれまでに蓄積してきた当該分野に関する知見を基に、研究を推進する。具体的には、(1)概念的に新規な炭素-水素結合活性化触媒の創出と高難度分子変換手法の開発、(2)実践的かつ標的指向型の直接クロスカップリング反応の開発による高性能機能性分子の創製、(3)炭素-水素結合活性化・切断の機構解明の三点を研究の中心に据える。これにより「直接クロスカップリングの真の価値」の創出に資することを目標とする。

3. 研究の方法

上記の目標の達成に向けて、以下の課題(1)~(3)を実施した。

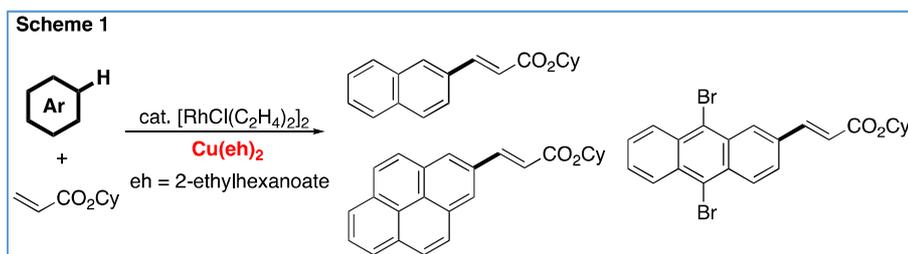
(1)新規遷移金属錯体触媒と酸化剤の協働機能による芳香族化合物の酸化カップリング:研究代表者らが炭素-水素結合活性化のために独自開発したロジウム触媒系からの発展的新概念による新規錯体触媒系の設計と高難度分子変換反応法の開発を行った。電子的ならびに構造的に柔軟な配位子を触媒中心に組み込み、触媒と外部酸化剤が協働的に機能する特異な反応場を構築することで、従来必須とされていた配向性官能基を持たない、単純な芳香族化合物の直接的かつ高度な分子変換手法を開発した。

(2)直接クロスカップリングによる高度縮環(ヘテロ)芳香族化合物の合成と機能創出:二つの異なる炭素-水素結合を選択的に活性化し、複数の炭素-炭素結合を一挙に形成する多重脱水素環化反応や、アルキンとの酸化的多重縮環反応を促進する触媒反応を開発した。これを応用することで平面ならびに非平面型の高度縮環炭素環およびヘテロ環化合物の合成を行った。これらを展開してホール及び電子輸送材料や発光材料、またキラリティーに基づく円偏光発光材料の創製を行った。

(3)炭素-水素結合活性化のメカニズム解明:これまでに国内外での活発な研究によって、炭素-水素結合活性化のための多種多様な触媒系が開発されてきた。しかし、その反応機構の多くは詳細が明らかになっておらず、このことが新たな反応や触媒の理論的設計を阻んでいる。本研究では、開発した反応における遷移金属種の分子機構の解明を視野に入れ、錯体化学を中心としたアプローチを展開した。また、計算化学的アプローチも組み込み詳細機構の理解の深化を推進した。

4. 研究成果

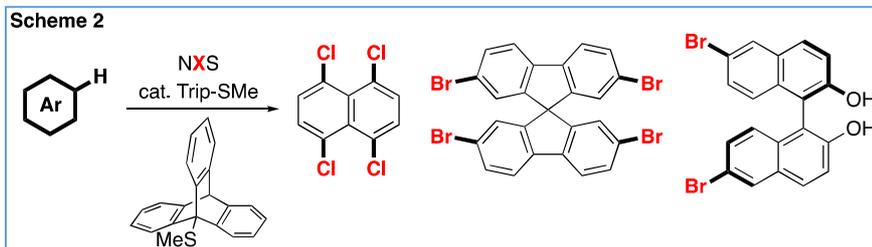
課題(1) 新規遷移金属錯体触媒と酸化剤の協働機能による芳香族化合物の酸化カップリング:研究代表者らが独自に見出し、そして世界中に爆発的に拡散した $Cp^*Rh(III)$ 触媒系からの発展的新概念による新規錯体触媒設計と、それを用いた配向基を有さない単純炭素環の直接官能基化を目指して検討を行った。その結果、 Cp^* 配位子を持たない $Rh(I)$ 前駆体と高い $Cu(eh)_2$ のような高級カルボン酸を対アニオンに有する銅塩を組み合わせることで、配向性官能基を一切持たない単純ナフタレン類とアクリル酸エステルの直接カップリング反応が進行することを見出した(スキーム1)。同時期に類似の Pd 触媒系が米国グループから報告されたが、本 $Rh(I)$ 触媒系は高い立体識別能を有することが特徴であり、位置選



択性が極めて高い。例えばナフタレンとの反応では、立体的に最も空いているβ位のみでカップリング反応が進行する。この触媒反応系は、特に多環芳香族化合物類の反応に有用であり、それ

らのパイ共役系拡張に有用である。

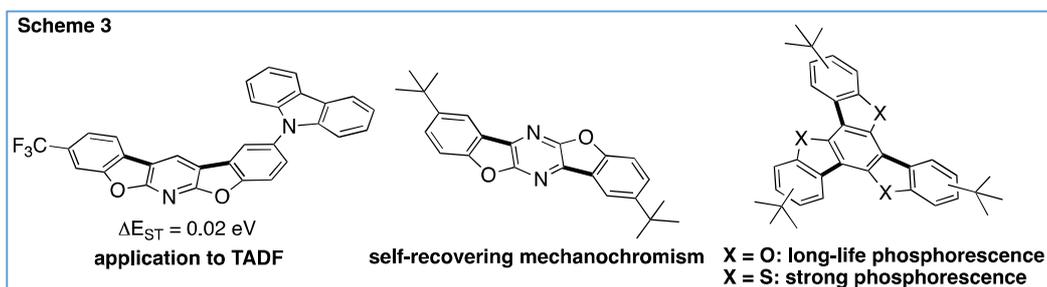
一方で、古典的な芳香族求電子のハロゲン化反応を炭素 - 水素結合活性化の観点から再度見直し、これを高効率化 / マルチ化できれば、単純炭素環の直接官能基化法として極めて強力な合成ツールになると着想した。この考えに基づいて検討を行ったところ、有機スルフィド (Trip-SMe) が NXS (X = Cl, Br, I) を用いた単純炭素環の位置選択的マルチハロゲン化に極めて高活性な触媒となることを見出した (スキーム 2)。本手法を利用することで、1,4,5,8-テトラクロロナフタレンなどの従来法では得ることができなかったマルチハロゲン化アリールを簡便かつ大スケールで合成することができる。得られるマルチハロゲン化合物は、高度縮合炭素環化合物の精密化学合成のビルディングブロックとして有用である。開発したスルフィド触媒は、市販されるに至っている。その情報について以下のウェブサイトでご覧できる。



https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_RR161_J.pdf

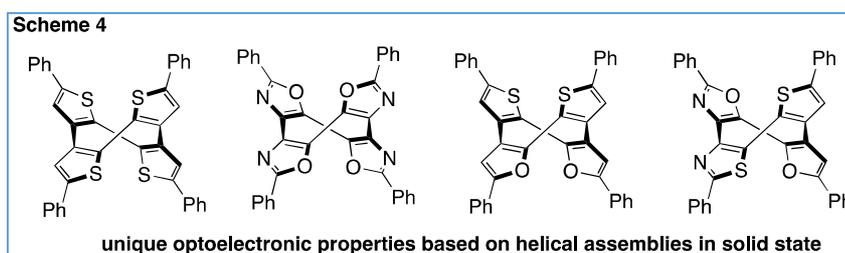
また、反応機構について詳細な研究を行い、Trip-SM 有機触媒とともに、銀塩触媒が有効に機能していることが判明した。

課題(2) 直接クロスカップリングによる平面型および非平面型高度縮環 (ヘテロ) 芳香族化合物の合成と機能創出: Pd 触媒を用いた分子内多重脱水素環化反応を駆使することで、いくつかの新規平面型高度縮環ヘテロ芳香族化合物の合成に成功した。また、得られた化合物が興味深い光学ならびに物理的特性を示すことを明らかとした (スキーム 3)。例えば、D-A 型ベンゾフロピ

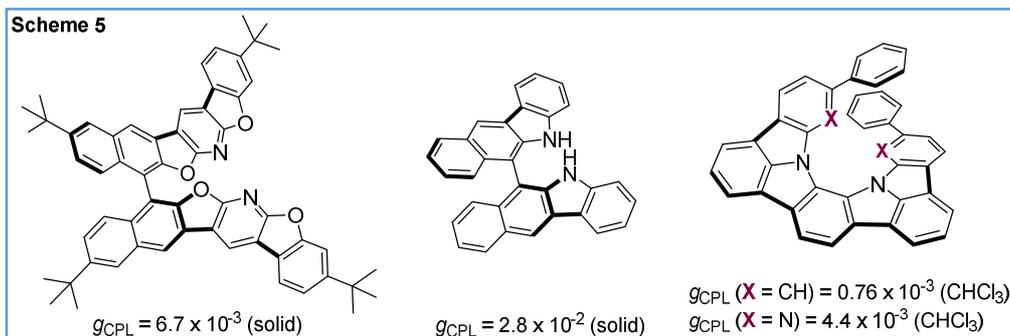


リジンは励起一重項状態 (S_1) と励起三重項状態 (T_1) のエネルギー差 (E_{ST}) が極めて小さいことから熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料への応用が期待される。類似のベンゾフロピラジンはメカノクロミック特性と自己修復性を併せ持つ、稀有な縮合多環式化合物である。さらに含酸素および含硫黄トルクセン誘導体が特異なリン光発光特性を発現することを見出した。

一方で、非平面型高度縮環ヘテロ芳香族化合物の合成と物性探求も並行して進めた。例えば Pd 触媒分子間多重脱水素環化反応によりヘテロ元素含有テトラフェニレン誘導体の新規合成手法を見出した (スキーム 4)。本手法は対称系から非対称系までの幅広いヘテロテトラフェニレン合成へと展開できる。また結晶状態ではヘリシティに基づく特異な光学特性が観測されることも明らかとした。

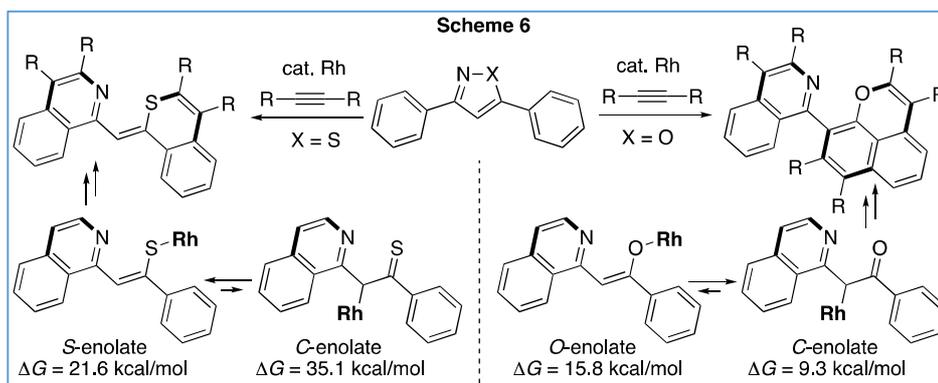


さらに光学活性 BINOL を軸として Pd 触媒分子内多重脱水素カップリングを利用することで、円偏光発光 (CPL) 特性を発現する新規な軸不斉ビスベンゾフロピラジン誘導体の創出にも成功



した(スキーム5)。BINAM由来のビスベンゾカルバゾールでは、比較的単な純構造にもかかわらず $g > 10^{-2}$ の異方性値が観測された。また、同様の多重脱水素カップリングによりアザヘリセン類を創製した。ここでは窒素の追加的導入により g 値が向上することが判明し、その計算化学的シミュレーションに成功した。

課題(3) 錯体化学的アプローチに基づく炭素-水素結合活性化のメカニズム解明: 炭素-水素結合活性化の実験系をうまく再現できる計算手法として B97X-D を用い、金属には SDD、他の軽元素

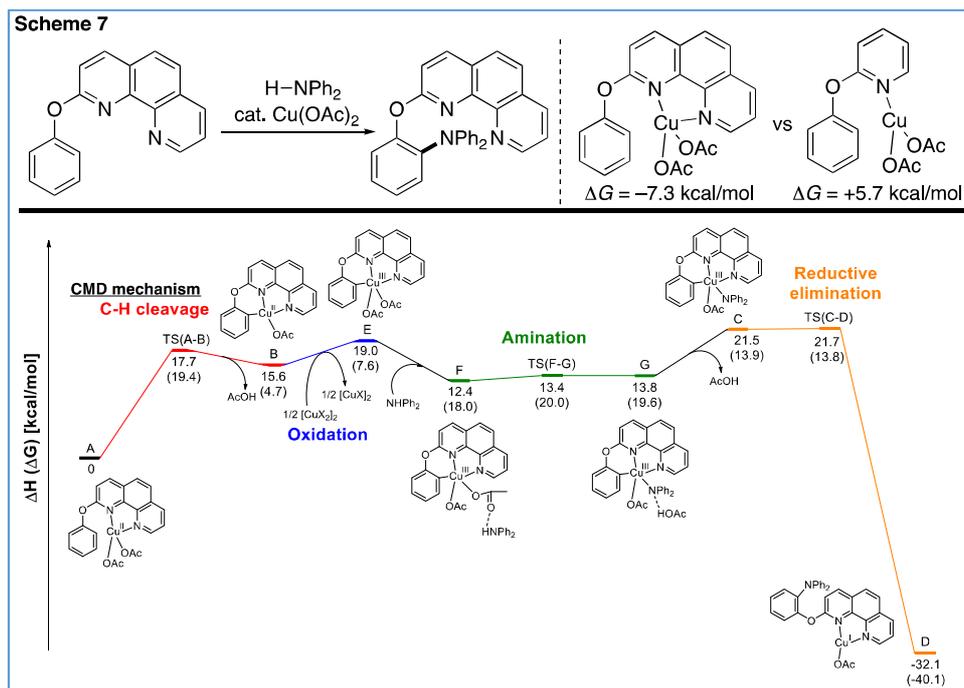


には 6-311G(d,p) を基底関数として利用することで、計算化学的側面から反応機構の理解を進めた。一例として、Rh 触媒を用いたイソオキサゾールおよびイソチアゾールとアルキンの分岐型縮環反応において、*O*-エノラートおよび *S*-エノラート各々に対応する *C*-エノラート中間体との相対的な熱力学的安定性の差が最終反応生成物を決定することを突き止めた(スキーム6)。これは関連する中間体の錯体化学的単離と同定にも成功している。

また、同様の手法によって、様々な生理活性を示すことの知られるエブセレン誘導体の酸化セレン化による新規合成反応の Rh 触媒機構を検討した。その結果、セレン化試薬として取扱い容易なセレン粉末を用いるが、系中で生成した 4 価セレン種が活性種として反応に関与していることが明らかとなった。

より挑戦的な課題として第一遷移元素である銅触媒を用いた、二座配向基補助型炭素-水素結合アミノ化の詳細な反応経路も探索した(スキーム7)。その結果、競争的メタル化-脱プロトン化(CMD)機構を経由する炭素-水素結合活性化が支持された。またこの過程の活性化障壁をより詳細に検討したところ、二座型配向基と単座型配向基の間で大きな差はなく、むしろその直前の配位段階におけるエネルギー差が反応の成否を分けることを明らかとした。

これらの方法論による機構的知見は、炭素-水素結合活性化のメカニズムの理解の深化に極めて有用な情報を与えるものである。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計94件（うち査読付論文 94件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 15件）

1. 著者名 Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Construction of Benzo-Fused Polycyclic Heteroaromatic Compounds through Palladium-Catalyzed Intramolecular C-H/C-H Biaryl Coupling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 12 ~ 22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal13010012	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 Xu Shibo, Nishimura Kazutoshi, Saito Kosuke, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Palladium-catalysed C-H arylation of benzophospholes with aryl halides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 10950 ~ 10960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC04311D	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 Kitano Junya, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Selective Synthesis of C4-Functionalized Benzofurans by Rhodium-Catalyzed Vinylene Transfer: Computational Study on the Cyclopentadienyl Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5679 ~ 5683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c02030	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 Tsuboi Madoka, Nakamura Shotaro, Nishii Yuji, Tohnai Norimitsu, Miura Masahiro	4. 巻 51
2. 論文標題 Effect of Halogens in Bis(haloaryloxy)pyrazine Host Crystals on the Room Temperature Phosphorescence Properties of Bisbenzofuroypyrazine Guest Luminophores	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 819 ~ 822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220243	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 Xu Xu Qing Feng, Nishii Yuji, Uetake Yuta, Sakurai Hidehiro, Miura Masahiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis of Benzoisoselenazolones via Rh(III) Catalyzed Direct Annulative Selenation by Using Elemental Selenium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17952 ~ 17959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103485	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 Tsuboi Madoka, Nakamura Shotaro, Nandi Surajit, de Silva Piotr, Takeda Youhei, Miura Masahiro	4. 巻 94
2. 論文標題 Syntheses and Room Temperature Phosphorescence Properties of Dibenzobenzodithiophenes and Dibenzothiophenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2498 ~ 2504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210225	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 Kona Chandrababu Naidu, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Sulfur-Directed C7-Selective Alkylation of Indoles under Rhodium Catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6252 ~ 6256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01990	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 Kato Moena, Ghosh Koushik, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Rhodium-catalysed direct formylmethylation using vinylene carbonate and sequential dehydrogenative esterification	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8280 ~ 8283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC03362J	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 Kajiwara Rikuo, Xu Shibo, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Bipyridine-Type Bidentate Auxiliary-Enabled Copper-Mediated C-H/C-H Biaryl Coupling of Phenols and 1,3-Azoles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5405 ~ 5409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01735	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 Xu Shibo, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Nickel-Catalyzed Regio- and Stereospecific C-H Coupling of Benzamides with Aziridines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5471 ~ 5475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01821	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 Nishii Yuji, Miura Masahiro, Kona Chandrababu Naidu, Oku Rikuto	4. 巻 53
2. 論文標題 Peri-Selective Direct Acylmethylation and Amidation of Naphthalene Derivatives Using Iridium and Rhodium Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3126 ~ 3136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1472-1059	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 Taniguchi Taisei, Nishii Yuji, Mori Tadashi, Nakayama Ken ichi, Miura Masahiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Chiroptical Properties of Indolo and Pyridopyrrolo Carbazole Based C2 Symmetric Azahelicenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 7356 ~ 7361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100327	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 Hazra Sunit, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed C4-Selective C-H Alkenylation of 2-Pyridones by Traceless Directing Group Strategy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1388 ~ 1393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00050	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 Takishima Ryo, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis and Optical Properties of Axially Chiral Bibenzo[b]carbazole Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1349 ~ 1354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00011	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 Moon Sanghun, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Synthesis of Isothiazoles and Isoselenazoles through Rhodium-Catalyzed Oxidative Annulation with Elemental Sulfur and Selenium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 49 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c03674	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 Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Cp*M-Catalyzed Direct Annulation with Terminal Alkynes and Their Surrogates for the Construction of Multi-Ring Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9747 ~ 9757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c02972	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 Kajiwara Rikuo, Takamatsu Kazutaka, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Copper-Mediated Regioselective C-H Sulfenylation and Selenation of Phenols with Phenanthroline Bidentate Auxiliary	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5915 ~ 5919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c02012	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 Mihara Gen, Ghosh Koushik, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Concise Synthesis of Isocoumarins through Rh-Catalyzed Direct Vinylene Annulation: Scope and Mechanistic Insight	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5706 ~ 5711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c02112	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 Kona Chandrababu Naidu, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Thioether-Directed C4-Selective C-H Acylmethylation of Indoles Using α -Carbonyl Sulfoxonium Ylides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 4806 ~ 4811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01617	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 Nakamura Shotaro, Tsuboi Madoka, Taniguchi Taisei, Nishii Yuji, Tohnai Norimitsu, Miura Masahiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Room Temperature Phosphorescent Crystals Consisting of Cyclized Guests and Their Uncyclized Mother Host Molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 921 ~ 924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200278	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 Ghosh Koushik, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Oxidative C-H/C-H Annulation of Imidazopyridines and Indazoles through Rhodium-Catalyzed Vinylene Transfer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 3547 ~ 3550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00975	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 Takishima Ryo, Nishii Yuji, Hinoue Tomoaki, Imai Yoshitane, Miura Masahiro	4. 巻 16
2. 論文標題 Synthesis and circularly polarized luminescence properties of BINOL-derived bisbenzofuro[2,3-b:3',2'-e]pyridines (BBZFPys)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 325 ~ 336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.32	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 Moon Sanghun, Kato Moena, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 362
2. 論文標題 Synthesis of Benzo[b]thiophenes through Rhodium Catalyzed Three Component Reaction using Elemental Sulfur	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 1669 ~ 1673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.202000112	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 Mihara Gen, Noguchi Teppei, Nishii Yuji, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Miura Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Annulative Coupling of Isothiazoles with Alkynes through N-S Bond Cleavage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 661 ~ 665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04437	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 Nishii Yuji, Ikeda Mitsuhiro, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Miura Masahiro	4. 巻 142
2. 論文標題 TriptycenyI Sulfide: A Practical and Active Catalyst for Electrophilic Aromatic Halogenation Using N-Halosuccinimides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1621 ~ 1629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b12672	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 Nakamura Shotaro, Okamoto Michitaka, Tohnai Norimitsu, Nakayama Ken-ichi, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 93
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Tri-tert-butylated Trioxa and Trithia Analogues of Truxene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 99 ~ 108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190269	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 Ghosh Koushik, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Annulative Coupling Using Vinylene Carbonate as an Oxidizing Acetylene Surrogate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 11455 ~ 11460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04254	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 Fukuzumi Keita, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 92
2. 論文標題 Composite Tetraheteroarylenes and Related Higher Cyclic Oligomers of Heteroarenes Produced by Palladium-Catalyzed Direct Coupling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2030 ~ 2037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190255	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 Taniguchi Taisei, Itai Yuhei, Nishii Yuji, Tohnai Norimitsu, Miura Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Construction of Nitrogen-containing Polycyclic Aromatic Compounds by Intramolecular Oxidative C-H/C-H Coupling of Bis(9H-carbazol-9-yl)benzenes and Their Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1160 ~ 1163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190494	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 Kona Chandrababu Naidu, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Iridium Catalyzed Direct C4 and C7 Selective Alkynylation of Indoles Using Sulfur Directing Groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9856 ~ 9860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201904709	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 Hayashi Yoshihiro, Satoh Tetsuya, Miura Masahiro, Kawauchi Susumu	4. 巻 2019
2. 論文標題 Theoretical Investigation of Regioselectivity in the Rh-Catalyzed Coupling Reaction of 3-Phenylthiophene with Styrene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2998 ~ 3004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201900110	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 Takamatsu Kazutaka, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Regioselective C-H Amination of Phenol Derivatives with Assistance of Phenanthroline-Based Bidentate Auxiliary	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5336 ~ 5344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b01145	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 Bohmann Rebekka Anna, Schobel Jan Hendrik, Unoh Yuto, Miura Masahiro, Bolm Carsten	4. 巻 361
2. 論文標題 Regioselective Syntheses of 1,2 Benzothiazine 1 Imines by Rhodium Catalyzed Annulation Reactions of Sulfondiimines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 2000 ~ 2003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.201900106	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 該当する

1. 著者名 Xu Shibo, Takamatsu Kazutaka, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 25
2. 論文標題 Synthesis of Seven Membered Benzolactones by Nickel Catalyzed C-H Coupling of Benzamides with Oxetanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 9400 ~ 9404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900543	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 Ghosh Koushik, Mihara Gen, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Non-directed C-H Alkenylation of Arenes with Alkenes under Rhodium Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 148 ~ 151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180907	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 Moon Sanghun, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Thioether-Directed Peri-Selective C-H Arylation under Rhodium Catalysis: Synthesis of Arene-Fused Thioxanthenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 233 ~ 236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b03675	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 Nakamura Shotaro, Tohnai Norimitsu, Nishii Yuji, Hinoue Tomoaki, Miura Masahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Effect of Substitution Pattern of tert-Butyl Groups in a Bisbenzofuroprazine Core -System on Optical Properties: Unique Mechanochromic Fluorescence Behavior	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 46 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800189	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 Itai Yuhei, Nishii Yuji, Stachelek Patrycja, Data Przemyslaw, Takeda Youhei, Minakata Satoshi, Miura Masahiro	4. 巻 83
2. 論文標題 Syntheses of Diverse Donor-Substituted Bisbenzofuro[2,3-b:3',2'-e]pyridines (BBZFPys) via Pd Catalysis, and Their Photophysical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10289 ~ 10302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b01451	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 該当する

1. 著者名 Kona Chandrababu Naidu, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Thioether-Directed Selective C4 C-H Alkenylation of Indoles under Rhodium Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 4898 ~ 4901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02038	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 Xu Shibo, Takamatsu Kazutaka, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Nickel Catalyzed Stereospecific C-H Coupling of Benzamides with Epoxides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11797 ~ 11801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201807664	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 Okada Takeshi, Sakai Asumi, Hinoue Tomoaki, Satoh Tetsuya, Hayashi Yoshihiro, Kawauchi Susumu, Chandrababunaidu Kona, Miura Masahiro	4. 巻 83
2. 論文標題 Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of N-Phenylindole-3-carboxylic Acids with Alkenes and Alkynes via C4-H and C2-H/C2-H Bond Cleavage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5639 ~ 5649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b00638	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 Yamamoto Chiaki, Takamatsu Kazutaka, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 94
2. 論文標題 Oxidative Rearrangement of Benzylamines to 4H-3,1-Benzoxazines via Cu/Mn-Promoted Intramolecular C-H Amination/Electrocyclic Reaction Cascade	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)35	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 Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 58
2. 論文標題 A lesson for site-selective C-H functionalization on 2-pyridones: radical, organometallic, directing group and steric controls	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4317 ~ 4322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7SC04509C	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 Fukuzumi Keita, Nishii Yuji, Miura Masahiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Synthesis of Heteroarene-Fused Cyclooctatetraenes through Dehydrogenative Cyclodimerization	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12746 ~ 12750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201707515	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 Yamamoto Chiaki, Takamatsu Kazutaka, Hirano Koji, Miura Masahiro	4. 巻 82
2. 論文標題 A Divergent Approach to Indoles and Oxazoles from Enamides by Directing-Group-Controlled Cu-Catalyzed Intramolecular C-H Amination and Alkoxylation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9112 ~ 9118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b01667	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141件 (うち招待講演 26件 / うち国際学会 46件)

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Thioether-Directed Aromatic C-H Functionalization
3. 学会等名 Joint Workshop on the Organic Chemistry of Sulfur 2023, 27th-28th of February 2023, University of Vienna (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Utilization of Sulfur Function in Directed Catalytic C-H Transformation
3. 学会等名 29th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, July 17-22, 2022 University of Guelph (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Direct Coupling Methods for Constructing Polycyclic Heteroaromatic Systems
3. 学会等名 The 6th International Symposium on C-H Activation, June 19-22, 2022, Goettingen, Germany (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Transition Metal Catalysis for Functionalization of Aromatic Compounds
3. 学会等名 IOC colloquium, RWTH Aachen University, Germany, 2022.04.25 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Construction of Polycyclic Heteroaromatic Compounds through Catalytic Direct Coupling
3. 学会等名 4th International Green Catalysis Symposium, Rennes, France, 2022.4.19-4.22 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miura, Masahiro
2. 発表標題 Synthesis of Polycyclic Heteroaromatic Compounds by Catalytic Direct Coupling
3. 学会等名 Pacifichem 2021, Recent Advances in C-H Functionalization (#371) (Web), 2021.12.17 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅博
2. 発表標題 炭素-水素結合活性化を基盤とする芳香族カップリング反応の開発
3. 学会等名 石油学会関西支部・日本エネルギー学会関西支部合同研究発表会、関西大学、2021.12.3 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅博
2. 発表標題 直接的芳香族カップリングの新展開
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会 第1回例会 (Web)、2021.04.20 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅博
2. 発表標題 クロスカップリング反応のフロンティアを切り拓く
3. 学会等名 触媒学会第126回触媒討論会特別シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅博
2. 発表標題 芳香族化合物の遷移金属触媒反応
3. 学会等名 有機合成化学協会関西支部・近畿化学協会合成部会・近畿化学協会有機金属部会 新春講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦雅博
2. 発表標題 直接的芳香族カップリングの新展開
3. 学会等名 有機合成化学協会関西支部・日本薬学会関西支部 第40回有機合成若手セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Development of Methods for Molecular Construction through Direct C-H Bond Transformation
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会(2020)(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Construction of Polycyclic HeteroaromaticCompounds by Catalytic Direct Coupling
3. 学会等名 The 2nd Japan Germany Singapore Trilateral Symposium on Precision Synthesis and Catalysis(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Development of Direct Aromatic Coupling Reactions by Transition Metal Catalysis
3. 学会等名 Organic Chemistry Colloquium, Freiburg University(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Construction of Benzo-Fused Heterocycles through Aromatic C-H Functionalization
3. 学会等名 The 47th Naito Conference, C-H Bond Activation and Transformation(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Transition Metal Catalysis as Tool of Chemical Synthesis
3. 学会等名 The 1st NCTU Conference on Advanced Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Synthesis of Heteroacenes by Palladium-Catalyzed Direct Coupling
3. 学会等名 Joint Symposium Aachen-Osaka (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Synthesis of Polycyclic Heteroarenes by Pd-Catalyzed Direct Coupling
3. 学会等名 8th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (8th SPJ-OCS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Synthesis of Heteroacenes and Cyclic Heteroarylenes by Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling
3. 学会等名 The 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Transition Metal-Catalyzed Direct Aromatic Coupling
3. 学会等名 6th Gratama Workshop Groningen (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Synthesis of Polycondensed Heteroacenes by Catalytic Intramolecular Dehydrogenative Coupling
3. 学会等名 Joint Symposium Aachen - Osaka (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Miura
2. 発表標題 Transition Metal-Catalyzed Direct Aromatic Coupling
3. 学会等名 International Symposia on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 K. Hirano, M. Miura	4. 発行年 2021年
2. 出版社 WILEY VCH	5. 総ページ数 24
3. 書名 Regioselective C-H Functionalization of Heteroaromatics at Unusual Positions in Regioselective C-H Functionalization of Heteroaromatics at Unusual Positions	

1. 著者名 三浦雅博・平野康次 監修	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 212
3. 書名 直接的芳香族カップリング反応の設計と応用	

〔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
研究分担者	平野 康次 (HIRANO Koji) (70532696)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	西井 祐二 (NISHII Yuji) (70773787)	大阪大学・工学研究科・講師 (14401)	
研究分担者	中山 健一 (NAKAYAMA Kenichi) (20324808)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	藤内 謙光 (TOHNAI Norimitsu) (30346184)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	武田 洋平 (TAKEDA Yohei) (60608785)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	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 分 担 者	川内 進 (KAWAUCHI Susumu) (80204676)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関