

# 利用成果報告書

- 1 課題番号 H29-J04
- 2 報告者 野崎京子 工学系研究科化学生命工学専攻
- 3 利用区分 成果公開有償利用
- 4 利用課題名 遷移金属触媒を用いた新規重合および有機合成反応の開発
- 5 使用装置名 元素分析
- 6 利用期間 平成 29 年 4 月 2 日 ~ 平成 30 年 3 月 31 日

- 7 利用成果・実績の概要  
本研究において後周期遷移金属を触媒として用いた新たな有機合成反応及び重合反応の開発を行った。低分子化合物の合成反応に関しては、パラジウムを用いた系で成果を挙げた。光学活性配位子を用いた不斉1,5転移を利用して、精密合成の困難な不斉ケイ素中心を有する芳香族化合物の合成を達成している。また、Mg-Al二重レイヤー担体上にパラジウムを担持した触媒を用いることで、ベンゼン環を有さないシクロヘキサノンオキシムからベンゼン環を有する第一級アニリンへの誘導化を達成している。また、配位子の精密設計により、これまで共重合の困難であったモノマーをエチレン及びプロピレンとの共重合に適用し、新たな構造を有するポリマーを合成している。その他にも、これまで反応の報告されていなかったコラニレンに対する1,3-双極子付加環化反応や、IrやRhを用いたアミノボランの脱水素化に関する研究等で成果を挙げている。
- 8 社会・経済への波及効果  
上記の研究で得られた成果は、学術的に重要な進歩をもたらしたのみならず、“これまでこの世になかった物質を生み出す”ことを通じて将来的な産業技術の発展に寄与するものであると考える。

## 9 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果(発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所(学会等名)	発表した時期	国内・外の別
Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration. Poster	Yosuke Sato, Chihiro Takagi, Ryo Shintani, Kyoko Nozaki	19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS19)	2017/6/25-29	国外
Synthesis, Structure, and Properties of Azapentabenzocorannulenes. Poster	Shingo Ito, Taro Nagano, Yuki Tokimaru, Kyoko Nozak	17th International Symposium on Novel Aromatics (ISNA 2017)	2017/7/23-28	国外
Electron Transport of Solid-State Single Molecular Device with Quinoidal Fused Oligosilole Derivative. Poster	eung Joo Lee, Shuhei Urayama, Yasuo Azuma, Tomohiro Tsuda, Ryo Takano, Ryo Shintani, Kyoko Nozaki, Yutaka Majima	2017 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2017)	2017/7/23-28	国内
ロジウム触媒を用いた縫合反応によるキノイド型縮環オリゴシロールの合成および物性探索. Poster	津田 知拓・新谷 亮・三澤 奈々・飯野 亮・藤井 幹也・山下 晃一・野崎 京子	第64回有機金属化学討論会	2017年9月7-9日	国内
部分飽和IzQO配位子を有するメチルパラジウム錯体の合成および反応性. Poster	秋田 隼平・中野 遼・伊藤 慎庫・野崎 京子	第64回有機金属化学討論会	2017年9月7-9日	国内
パラジウム/IzQO触媒を用いた極性官能基をもつ1,1-二置換エチレンとエチレンの配位共重合. Poster	安田 妃那・中野 遼・伊藤 慎庫・野崎 京子	第64回有機金属化学討論会	2017年9月7-9日	国内
プロピレンのイソおよびシンジオ特異的オリゴマー化によるデオキシプロピオナート構造の構築. Poster	村山 駿輝・太田 祐介・野崎 京子	第64回有機金属化学討論会	2017年9月7-9日	国内
Development of $\pi$ -extension method of corannulene using 1,3-dipolar cycloaddition. 口頭	時丸 祐輝・伊藤 慎庫・野崎 京子	第28回基礎有機化学討論会	2017年9月7-9日	国内
PCP-Ir錯体の合成と二酸化炭素水素化反応への応用. 口頭	高岡 咲都子・永澤 彩・楠本 周平・中島 一成・西林 仁昭・野崎 京子	錯体化学会第67回討論会	2017年9月16-18日	国内
アセトン、クロロホルム、アルコールを原料としたメタクリル酸エステルのワンポット合成. Poster	公山 稔・川上 貴史・岡添 隆・野崎 京子	第7回CSJ化学フェスタ2017	2017年10月17-19日	国内
部分飽和IzQO配位子を有するメチルパラジウム錯体の合成および反応性. Poster	秋田 隼平・中野 遼・伊藤 慎庫・野崎 京子	第7回CSJ化学フェスタ2017	2017年10月17-19日	国内
プロピレンのイソおよびシンジオ特異的オリゴマー化によるデオキシプロピオナート構造の構築. Poster	村山 駿輝・太田 祐介・野崎 京子	第7回CSJ化学フェスタ2017	2017年10月17-19日	国内
PCP-Ir錯体の合成と二酸化炭素水素化反応への応用. Poster	高岡 咲都子・永澤 彩・楠本 周平・中島 一成・西林 仁昭・野崎 京子	第7回CSJ化学フェスタ2017	2017年10月17-19日	国内

1,3-双極子付加環化反応を用いたコラニユレンのπ拡張法の開発. Poster	時丸 祐輝・伊藤 慎庫・野崎 京子	第7回CSJ化学フェスタ2017	2017年10月17-19日	国内
メチレン架橋ビスホスフィンモノオキシド配位子を有するパラジウム錯体を用いたエチレンと極性モノマーの配位共重合. 口頭	安田 妃那・満重 佑輔・Brad P. Carrow・伊藤 慎庫・小林 稔・田谷野 孝夫・渡邊 由美子・奥野 好成・林 慎也・黒田 潤一・奥村 吉邦・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide Catalyzed by Bifunctional Aluminum Porphyrin Complexes. 口頭	前田 千尋・徳田 秀樹・依馬 正・Jingyuan Deng・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Iso-Selective Hydroformylation of Non-Activated Alkenes Using a N-Triphos/Rh Catalyst. 口頭	Andreas Phanopoulos・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by half-sandwich Ir and Rh complexes: Mechanism and the role of Cp* non-innocence. 口頭	Shrinwantu Pal・楠本 周平・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Development of a Method for Introducing Substituents to Azapentabenzocorannulenes. 口頭	中村 公洋・永野 太郎・時丸 祐輝・伊東 慎庫・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
アザペンタベンゾコラニユレンをコアとする液晶性分子の合成と性質. 口頭	永野 太郎・宮島 大吾・伊藤 慎庫・相田 卓三・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Synthesis of nitrogen-containing curved polycyclic aromatic hydrocarbons via 1,3-dipolar cycloaddition to corannulene. 口頭	時丸 祐輝・伊藤 慎庫・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
部分飽和IzQO配位子を有するメチルパラジウム錯体のシストランス異性化反応. 口頭	秋田 隼平・中野 遼・伊藤 慎庫・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内
Single-step synthesis of deoxypropionate motif in natural products by stereospecific oligomerization of propylene. 口頭	村山 駿輝・太田 祐介・野崎 京子	日本化学会第98春季年会	2018年3月20-23日	国内

10 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文(発表題目)	発表者氏名	発表した場所(学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外の別
Palladium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic 5,10-Dihydrophenazasilines via Enantioselective 1,5-Palladium Migration	Y. Sato, C. Takagi, R. Shintani, K. Nozaki	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>	H29.6.14	国外
Cp*Ir-catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Carbon-Carbon Single Bonds	H. Ando, S. Kusumoto, W. Wu, K. Nozaki	<i>Organometallics</i>	H29.6.15	国外
Competing Annulene and Radialene Structures in a Single Anti-Aromatic Molecule Studied by High-Resolution Atomic Force Microscopy	S. Ito, R. Pawlak, T. Meier, P. Spjiker, F. F. Canova, J. Tracey, K. Nozaki, A. S. Foster, E. Meyer	<i>ACS Nano</i>	H29.7.16	国外
Formal arylation of NH3 to produce diphenylamines over supported Pd catalysts	Y. Koizumi, K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno	<i>Chem. Commun.</i>	H29.9.11	国外
Selective Synthesis of Primary Anilines from Cyclohexanone Oximes by the Concerted Catalysis of a Mg-Al Layered Double Hydroxide Supported Pd Catalyst	X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	H29.9.13	国外
Cationic Co-Salphen Complexes Bisligated by DMAP as Catalysts for the Copolymerization of Cyclohexene Oxide with Phthalic Anhydride or Carbon Dioxide	M. Hatazawa, R. Takahashi, J. Deng, H. Houjou, K. Nozaki	<i>Macromolecules</i>	H29.10.6	国外

Synthesis of Pyrrole-Fused Corannulenes: 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides to Corannulene	Y. Tokimaru, S. Ito, K. Nozaki	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>	H29.10.25	国外
Palladium/IzQO-Catalyzed Coordination-Insertion Copolymerization of Ethylene and 1,1-Disubstituted Ethylenes Bearing a Polar Functional Group	H. Yasuda, R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>	H30.1.8	国外
Nickel-Catalyzed Propylene/Polar Monomer Copolymerization	Y. Konishi, W. Tao, H. Yasuda, S. Ito, Y. Oishi, H. Ohtaki, A. Tanna, T. Tayano, K. Nozaki	<i>ACS Macro Lett.</i>	H30.1.30	国外
Methylene-Bridged Bisphosphine Monoxide Ligands for Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Polar Monomers	Y. Mitsushige, H. Yasuda, B. Carrow, S. Ito, M. Kobayashi, T. Tayano, Y. Watanabe, Y. Okuno, S. Hayashi, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki	<i>ACS Macro Lett.</i>	H30.2.16	国外
Dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by half-sandwich Ir and Rh complexes: Mechanism and the role of Cp* non-innocence	S. Pal, S. Kusumoto, K. Nozaki	<i>Organometallics</i>	H30.3.13	国外