

平成 22 年 4 月 9 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064001

研究課題名（和文）高効率分子変換における遷移金属-典型元素複合系

研究課題名（英文）Metal-Catalyzed Reaction of Main Group Elements

研究代表者

宮浦 憲夫 (MIYAURA NORIO)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10002049

研究成果の概要（和文）：イリジウム触媒を用いる C-H 結合直接ホウ素化反応を開発した。また触媒の付加・カップリング反応に活性な新規有機トリオールボレート塩を開発し市販した。さらに新規不斉二座ホスホロアミダイト配位子 (Me-BIPAM, N-Me-BIPAM) を開発し、ロジウムおよびルテニウム触媒を用いたアリールボロン酸の不斉付加反応を達成した。

研究成果の概要（英文）：We studied B-C bond-forming reactions including borylation of C-H bonds of arenes and alkenes with iridium catalysts. A novel triolborate salts were developed for catalyzed cross-coupling or addition reactions. We developed new bidentate chiral phosphoramidites (Me-BIPAM, N-Me-BIPAM). These ligands were found to be effective for rhodium- and ruthenium-catalyzed asymmetric addition reactions of arylboronic acids to α,β -unsaturated carbonyl compounds, aldehydes and imines.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|------|------------|
| 2006 年度 | 52,800,000 | 0 | 52,800,000 |
| 2007 年度 | 13,800,000 | 0 | 13,800,000 |
| 2008 年度 | 14,500,000 | 0 | 14,500,000 |
| 2009 年度 | 13,800,000 | 0 | 13,800,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 94,900,000 | 0 | 94,900,000 |

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ホウ素化学、合成化学、触媒・化学プロセス、構造・機能化学

1. 研究開始当初の背景

非金属元素であるホウ素やケイ素化合物のホウ素-炭素 (B-C)、ホウ素-ホウ素 (B-B)、ケイ素-ケイ素結合 (Si-Si) と遷移金属錯体との反応は有機分子の触媒的ホウ素化法、ケイ素化法、あるいは炭素-炭素結合形成法として機能性有機分子あるいは材料合成に有用な分子変換技術を提供している。遷移金属触媒を用いた有機ホウ素化合物の反応の触

媒サイクルには、酸化的付加反応あるいはトランスメタル化反応により形成する金属-典型元素結合や金属-炭素結合が鍵中間体として含まれており、その形成と化学的性質が深く関与している。従前は個々の元素に特徴的な科学が研究の対象であったが、触媒反応では複数の元素の協同作業、特に中間体として形成する異種元素間結合錯体に関する理解が重要である。従って、これらの中間体の化

学的調査や素反応の速度論的調査を通じて、元素間結合で特徴的に働く相乗効果を解明することは反応機構のみならず、関連する他の元素化合物との統一的理解（原理）あるいは関連する触媒反応への展開に有用であった。

2. 研究の目的

本研究は、これらの触媒反応で最も重要かつ未解決な課題である遷移金属錯体と B-B, Si-Si, B-C, Si-C 結合化合物のトランスメタル化反応、H-B, B-B, Si-Si, B-C, B-halogen 結合化合物の遷移金属錯体に対する酸化付加反応、およびこれらの反応で生成する金属錯体中間体の化学的調査を中心課題として実施する。

3. 研究の方法

(1) トランスメタル化を經由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

この研究に関連して我々はアルキンのシス選択的ヒドロホウ素化反応、有機ハロゲン化合物のホウ素化反応、B-B 化合物の共役付加反応などを報告している。鍵中間体である Pd-B や Rh-B 錯体を調製して付加・カップリング反応に対する化学的調査を行う。特に、末端アルキンのシス選択的ヒドロホウ素化反応は他に例を見ないビニリデン錯体を經由するヒドロメタル化法であることを報告している。新規性が高いことから重点課題として機構的調査を実施する。

(2) トランスメタル化反応を經由する遷移金属-炭素錯体の形成

金属-炭素結合の化学は有機合成を目的とした触媒サイクルに極めて重要であることから、Rh や Pd 錯体に対する B-C, Si-C, Bi-C 結合のトランスメタル化反応の機構的調査を行う。この研究に関連して我々はすでに、カチオン性 Pd 錯体とアリールボロン酸反応における中間体の単離、生成の速度論的調査を報告している。関連する典型元素化合物の反応を調査し、相互の機構的類似性・相違を明らかにする。

(3) 酸化付加反応を經由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

元素間結合の低原子価金属錯体に対する酸化付加反応は最も汎用性の高い金属-典型元素結合の形成法であり、我々はジボロンのアルケン、アルキンに対する付加反応や芳香族 C-H 結合の直接ホウ素化反応に利用してきた。特に、Ir-B, Rh-B 錯体は我々が最近展開

している芳香族 C-H ホウ素化反応の鍵中間体であり、これを発展させてアルケン C-H ホウ素化、アリール C-H ホウ素化、アルキン C-H ホウ素化を目指した錯体化学的調査を行う。

4. 研究成果

(1) トランスメタル化を經由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

トランスメタル化を經由する遷移金属-ホウ素錯体として銅-ホウ素、パラジウム-ホウ素による付加・カップリング反応を開発した。また、シス選択的ヒドロホウ素化の機構的調査によりロジウム-ホウ素錯体が生成していることを見出した。

(2) トランスメタル化反応を經由する遷移金属-炭素錯体の形成

銅、カチオン性パラジウム、ロジウムおよびルテニウム錯体に対するホウ素-炭素結合のトランスメタル化を經由する反応を開発した。アリールホウ素化合物の位置選択的クロスカップリング反応を達成し、速度論的調査および理論計算によりカチオン性パラジウム中間体へトランスメタル化すると結論付けた。ロジウム触媒を用いるアリールボロン酸の共役付加反応に高いエナンチオ選択性を示す新規不斉配位子二座ホスホロアミダイト (Me-BIPAM, N-Me-BIPAM) を開発し市販した。ロジウム/N-Me-BIPAM 触媒を用いてイミンへのアリールボロン酸の高エナンチオ選択的付加反応を達成した。さらにルテニウム/Me-BIPAM 触媒を用いて、芳香族アルデヒドへのアリールボロン酸の不斉付加反応が高エナンチオ選択的に行えることを見出した。また触媒的炭素-炭素結合形成試薬として有機トリオールボレート塩を新たに開発し市販するとともに触媒的クロスカップリング反応および付加反応において高活性を示すことを報告した。トリオールボレート塩を利用して、クロスカップリング反応におけるトランスメタル化機構を解明した。

(3) 酸化付加反応を經由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

ホウ素-水素、ホウ素-ホウ素、ケイ素-ケイ素結合の酸化付加を經由するイリジウム触媒 C-H 結合直接ホウ素化およびケイ素化反応を開発した。芳香族、ヘテロ芳香族、ビニルエーテル、芳香族ケトン、エステル、アミドのオルト位メタル化を達成した。

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 40 件)

- (1) Synthesis of Lithium 2-Pyridyltriorborate and its Cross-Coupling Reaction with Aryl Halides, Yamamoto, Y.; Sugai, J.; Takizawa, M.; Miyaura, N. *Organic Syntheses* in press (2010). (査読有)
- (2) Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Heteroaryltriorborates with Aryl Halides for Synthesis of Biaryls, Yamamoto, Y.; Takizawa, M.; Yu, X.-Q.; Miyaura, N. *Heterocycles* **2010**, *81*, 359-368. (査読有)
- (3) Ortho-C-H Borylation of Benzoate Esters with Bis(pinacolato)diboron Catalyzed by Iridium-phosphine Complexes, Ishiyama, T.; Isou, H.; Kikuchi, T.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159-161. (査読有)
- (4) 山本靖典, 宮浦憲夫, 「キラル触媒による光学活性化合物の製造」, *M&E* **2009**, *36*, 120-127.
- (5) 山本靖典, 宮浦憲夫, 「有機環状トリオールボレート塩を用いる遷移金属触媒反応」, *Wako Organic Square* **2009**, No.27, 2-4.
- (6) Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Arenes and Heteroarenes:
1-Chloro-3-iodo-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzenes and 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)indole, Ishiyama, T.; Takagi, J.; Nobuta, Y.; Miyaura, N. *Organic Synthesis* 2009, *Col. Vol. 11*, 1007-1014. (査読有)
- (7) Special Account for Celebrating 20 Years of SYNLETT: Palladium(II)-Catalyzed Additions of Arylboronic Acids to Electron-deficient Alkenes, Aldehydes, Imines and Nitriles, Miyaura, N. *Synlett*, **2009**, 2039-2050. (査読有)
- (8) Chiral *N*, *N*-Dimethyl Bisphosphoramidite (Me-BIPAM) for Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation, Kurihara, K.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3158-3160. (査読有)
- (9) Me-BIPAM for Enantioselective Ruthenium(II)-Catalyzed Arylation of Aldehydes with Arylboronic Acids, Yamamoto, Y.; Kurihara, K.; Miyaura, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4414-4416. (査読有)
- (10) Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Cyclic Heteroaryl(triol)borates to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds, Yu, X.-Q.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Synlett*. **2009**, 994-998. (査読有)
- (11) Novel *N*-Linked Bidentate Phosphoramidite Ligand (*N*-Me-BIPAM) for Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Arylboronic Acids to *N*-Sulfonyl Arylaldimines, Kurihara, K.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 260-270. (査読有)
- (12) γ -Selective Cross-Coupling Reactions of Potassium Allyltrifluoroborates with Haloarenes Catalyzed by a Pd(0)/*D*-*t*-BPF or Pd(0)/Josiphos ((*R,S*)-CyPF-*t*-Bu) Complex: Mechanistic Studies on Transmetalation and Enantioselection, Yamamoto, Y.; Takada, S.; Miyaura, N.; Iyama, T.; Tachikawa, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 152-160. (査読有)
- (13) Air- and Water-Stable Cyclic Triolborates for Metal-Catalyzed Bond-Forming Reactions, Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Sandwich Chemistry*, Pfizer Global Research & Development (2008)
- (14) 山本靖典, 宮浦憲夫, 「有機ボロン酸を用いる触媒的結合形成反応」, *化学工業* **2009**, *60*, 9-14. (査読有)
- (15) 山本靖典, 宮浦憲夫, 「トリオールボレート塩：金属触媒反応用に開発されたホウ素試薬」, *和光純薬新報* **2008**, *76*, 2-5.
- (16) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids and Esters, Miyaura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535-1553. (査読有)
- (17) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboron Compounds in Organic Syntheses, Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **2008**, *66*, 194-204. (査読有)
- (18) Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Esters Catalyzed by Dicationic Palladium(II)-chiraphos Complex for Short-step Synthesis of SmithKline Beecham's Endothelin Receptor Antagonist, Nishikata, T.; Kiyomura, S.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Synlett*. **2008**, 2487-2490. (査読有)
- (19) A Separate Preparation of H-BN Nano-Tubes, -Bamboos, and -Fibers from Borazine Oligomer using Aluminum Porous Template, Wang, Y.; Shimada, S.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 251-256. (査読有)
- (20) Stepwise Palladium-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to Enones and Regioselective Baeyer-Villiger Oxidation for Enantioselective Syntheses of β -Diaryl Esters and (+)-(*R*)-Tolterodine, Kobayashi, K.; Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1019-1025. (査読有)
- (21) Vinylic C-H Borylation of Cyclic Vinyl Ethers with Bis(pinacolato)diboron Catalyzed by an Iridium(I)-dtbpy Complex, Kikuchi, T.; Takagi, J.; Isou, H.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 2082-2090. (査読有)
- (22) Iridium-Catalyzed Vinylic C-H Borylation of Cyclic Vinyl Ethers by Bis(pinacolato)diboron, Kikuchi, T.; Takagi, J.; Ishiyama, T. Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 664-665. (査読有)
- (23) Practical Synthesis of Pinacolborane for One-pot Synthesis of Unsymmetrical Biaryls via Aromatic C-H Borylation-Cross-Coupling Sequence, Kikuchi, T.; Nobuta, Y.; Umeda, J.; Yamamoto, Y.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 4967-4971. (査読有)
- (24) 1,4-Additions of Arylboron-, -silicon, and -bismuth Compounds to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Dicationic Palladium(II) Complexes, Yamamoto, Y.; Nishikata, T.; Miyaura, N. *Pure and Appl. Chem.* **2008**, *80*, 807-817. (査読有)
- (25) Aryl(triol)borates: Novel Reagent for Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Amines, Anilines

- and Imidazoles, Yu, X.-Q.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 1517-1522. (査読有)
- (26) Cyclic Triolborates: Air- and Water-Stable Ate-Complexes of Organoboronic Acids, Yamamoto, Y.; Takizawa, M.; Yu, X.-Q.; Miyaura, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 928-931. (査読有)
- (27) 山本靖典、宮浦憲夫、「キラル配位子 Me-BIPAM の開発と不斉触媒への応用」, *WAKO Organic Square* **2007**, *20*, 2-4.
- (28) Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated *N*-Acylamides Catalyzed by Dicationic Palladium(II)-(*S,S*)-Chiraphos Complex, Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1442-1443. (査読有)
- (29) Tandem Conjugate Addition—Aldol Cyclization to give Optically Active 1-Aryl-1*H*-indenes via Asymmetric Palladium(2+)-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids, Nishikata, T.; Kobayashi, Y.; Kobayashi, K.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Synlett.* **2007**, 3055-3057. (査読有)
- (30) Palladium(II)-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β -Arylenals for Enantioselective Syntheses of 3,3-Diarylalkanal: A Shot-steps Synthesis of (+)-(*R*)-CDP 840, Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4007-4010. (査読有)
- (31) Palladium(II)-Catalyzed 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β -Arylenones for Enantioselective Synthesis of 4-Aryl-4*H*-chromenes, Nishikata, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1759-1764. (査読有)
- (32) Cross-Coupling Reactions using Allyltrifluoroborate, Miyaura, N.; Yamamoto, Y. *Organometallic News* **2007**, 16-21.
- (33) Enantioselective 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Rhodium(I)-Chiral Phosphoramidite Complexes, Kurihara, K.; Sugishita, N.; Oshita, K.; Piao, D.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *692*, 428-435. (査読有)
- (34) Improvements of Efficiency and Regioselectivity in the Iridium(I)-Catalyzed Aromatic C-H Silylation of Arenes with Fluorodisilanes, Saiki, T.; Nishio, Y.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 6068-6073. (査読有)
- (35) Asymmetric Cross-Coupling of Potassium Crotyltrifluoroborates with Aryl and 1-Alkenyl Bromides Catalyzed by a Pd(OAc)₂/Josiphos Complex, Yamamoto, Y.; Takada, S.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1368-1369. (査読有)
- (36) Rhodium(I)- or Palladium(II)-Catalyzed 1,4-Additions of Organoboron-, -Silicon and -Bismuth Compounds to Electron-deficient Alkenes, Yamamoto, Y.; Nishikata, T.; Miyaura, N. *J. Synth. Org. Chem. Jpn (Engl. Ed.)*, **2006**, *64*, 1112-1121. (査読有)
- (37) Synthesis of *B*-Substituted Borazines via the Rhodium-Catalyzed Hydroboration of Alkenes with *N*-Trimethyl or *N*-Triethylborazine, Yamamoto, Y.; Miyamoto, K.; Umeda, J.; Nakatani, Y.; Yamamoto, T.; Miyaura, N. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4909-4917. (査読有)
- (38) 1,4-Addition of Arylboronic Acids to β -Aryl- α,β -unsaturated Ketones and Esters Catalyzed by Rhodium(I)-Chiraphos Complex for Catalytic Enantioselective Synthesis of Selective Endothelin A Receptor Antagonists, Itoh, T.; Mase, T.; Nishikata, T.; Iyama, T.; Tchikawa, H.; Kobayashi, Y.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9610-9621. (査読有)
- (39) γ -Selective Cross-Coupling of Potassium Allyltrifluoroborates with Aryl and 1-Alkenyl Bromides Catalyzed by a Pd(OAc)₂/*D*-*t*-BPF Complex, Yamamoto, Y.; Takada, S.; Miyaura, N. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 704-705. (査読有)
- (40) Iridium-Catalyzed Borylation of Arenes and Heteroarenes via C-H Activation, Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Pure and Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1369-1375. (査読有)

【学会発表】(計 95 件うち招待講演計 25 件)

宮浦憲夫 (招待講演) 21 件

- (1) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids, The Second Symposium on Academic Exchange and Collaborative Research between GSE-HU and MRC-ETHZ, Sapporo (2010, 2, 9)
- (2) 有機ボロン酸の触媒化学, 宮浦憲夫, 特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第4回公開シンポジウム (2009, 9, 1)
- (3) 有機ボロン酸の触媒化学, 第15回精密合成化学セミナー, 札幌 (2010, 1, 8)
- (4) 有機ボロン酸の触媒化学, 北海道大学触媒化学研究センター研究討論会 in 東京, 東京 (2009, 1, 22)
- (5) クロスカップリング反応におけるプロセス化学の新展開, 日本プロセス化学会 2008 ウィンターシンポジウム, 東京 (2008, 12, 1)
- (6) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids, Donald S. Matteson Symposium, Pullman, WA (2008.9.13)
- (7) C-C 結合形成反応 (3) 日本化学会実力養成化学スクール:「有機化学」研修コース, 東京 (2008, 7, 25)
- (8) キラル触媒による光学活性化合物の製造, 科学技術週間セミナー in 北海道 2008 札幌 (2008, 4, 16)
- (9) Enantioselective C-C Bond-Forming Reactions of Organoboronic Acids, The First Merck Catalysis Symposium in China, Shanghai, China (2008, 3)
- (10) 有機ボロン酸を用いる触媒的結合形成反応, 日本化学会第 88 春季年会, 東京 (2008, 3)
- (11) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids for 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds, The 10th

SNU and Hokkaido University Joint Symposium On Nano Technology, Bio Technology and Catalysis, Seoul, Korea (2008, 1)

- (12) 有機ボロン酸の触媒化学, 触媒学会北海道地区札幌講演会 & 有機金属研究会 Organometallic Seminar XXXV, 札幌 (2007, 12)
- (13) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboron Acids and Esters for Organic Syntheses, The 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 14), Nara (2007, 8)
- (14) ホウ素化合物の触媒的有機合成化学, 第92回有機合成シンポジウム, 東京 (2007, 11)
- (15) 有機ボロン酸を用いる触媒的不斉炭素-炭素結合形成機構, 第57回有機反応化学討論会, 広島 (2007, 9)
- (16) イリジウム触媒を用いるアレーンのホウ素化とケイ素化, 日本化学会第87春季年会特別企画C - H結合の活性化を利用した有機合成, 大阪 (2007, 3)
- (17) 有機ボロン酸の触媒化学, 有機金属部会平成18年度第3回例会, 九州 (2006, 11)
- (18) Metal-Catalyzed Reactions of Organoboron Compounds for C-C and B-C Bond Formation, IFOC-5, 東京 (2006, 11)
- (19) N. Miyaura, Organoboron Compounds in Organic Syntheses and Materials, 2nd BASF Boron Conference, 東京 (2006, 9)
- (20) 炭素-ホウ素, 炭素-ケイ素結合形成における相乗系イリジウム錯体, 第56回錯体化学討論会, 広島 (2006, 9)
- (21) 有機ホウ素化合物のクロスカップリング反応, 日本化学会第86春季年会特別企画・最新のクロスカップリング, 東京 (2006, 3)

山本靖典 (招待講演) 4件

- (1) ヘテロ芳香族トリオールポレート塩の触媒反応, 日本薬学会第130年会, 岡山 (2010, 3, 28)
- (2) Metal-catalyzed asymmetric addition reactions of organoboron compounds 特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第4回若手国際シンポジウム (2009WOMC), 福岡 (2009, 10, 29)
- (3) ロジウムおよびパラジウム触媒を用いる有機ホウ素化合物の1,4-付加反応, 特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第1回若手コロキウム, 福岡 (2007, 3, 8)
- (4) 有機ホウ素化合物を用いる遷移金属触媒反応, 北海道支部2007年冬季研究発表会, 札幌 (2007, 2, 6)

【図書】(計4件)

- (1) 山本靖典, 宮浦憲夫, 「鈴木カップリングを革新するボロン酸誘導体」, 日本発ブロックバスターを目指して: 創薬研究の最前線, シーエムシー出版, 印刷中 (2010)
- (2) Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Metal-Catalyzed

Borylation of C-H and C-halogen Bonds of Alkanes, Alkenes and Arenes for Synthesis of Boronic Esters, Boronic Acids, Ed. by D. Hall, Wiley-VCH, in press (2010).

- (3) 宮浦憲夫, 「アリールボロン酸の Suzuki Coupling における遷移金属触媒」, 触媒技術の動向と展望 2007年版第1編研究動向: 触媒年鑑 (2007).
- (4) Miyaura, N.; Yamamoto, Y.; Boron Compounds in Organic Synthesis, *Comprehensive Organometallics Chemistry III*, Eds. by R. H. Crabtree and M. P. Mingos, Elsevier (2007): Vol. 9. pp 146-244.

【産業財産権】

出願状況 (計1件)

名称: B - アリールボラジンの製造方法
発明者: 宮浦憲夫, 山本靖典
権利者: 日本触媒, 北海道大学
種類: 特許権
番号: 特願2009-137319
出願年月日: 2009, 6, 8
国内外の別: 国内

取得状況 (計8件)

名称: ピナコールボランの製造方法
発明者: 宮浦憲夫, 山本靖典
権利者: 北海道大学, 広栄化学(株)
種類: 特許権
番号: 特開2009-191025
取得年月日: 2009, 8, 27
国内外の別: 国内

名称: 有機トリオールポレート塩を含んでなる有機合成用試薬
発明者: 宮浦憲夫, 山本靖典
権利者: 北海道大学
種類: 特許権
番号: PCT/WO2008-09367 A1
取得年月日: 2008, 8, 7
国内外の別: 国外

名称: 光学活性置換インデン類の製造方法
発明者: 宮浦憲夫, 山本靖典, 西形孝司
権利者: 北海道大学, 科学技術振興機構
種類: 特許権
番号: 特開2008-214313
取得年月日: 2008, 9, 18
国内外の別: 国内

名称: 有機ケイ素化合物の製造方法
発明者: 宮浦憲夫, 石山竜生, 齋木文章
権利者: 東レ・ダウコーニング(株)
種類: 特許権
番号: 特開2008-24607
取得年月日: 2008, 3, 27
国内外の別: 国内

名称：光学活性化化合物の製造方法
発明者：宮浦憲夫、山本靖典、西形孝司
権利者：北海道大学、科学技術振興機構
種類：特許権
番号：特開2008-024607
取得年月日：2008,2,7
国内外の別：国内

名称：β-シアリール電子求引性基置換化合物の製造方法
発明者：宮浦憲夫、山本靖典、西形孝司、伊藤孝浩
権利者：北海道大学、科学技術振興機構、萬有製薬
種類：特許権
番号：PCT/WO 2008-010455 A1
取得年月日：2008,1,24
国内外の別：国外

名称：不斉合成用触媒およびそれに用いる配位子、
並びにこれらを用いた不斉合成反応による光
学活性化化合物の製造方法
発明者：宮浦憲夫、山本靖典
権利者：科学技術振興機構
種類：特許権
番号：PCT/WO 2006-088142 A1
取得年月日：2006,8,24
国内外の別：国外

名称：ヘキサアルキルボラジンの製造方法
発明者：宮浦憲夫、山本靖典、中谷泰隆、山本哲也
権利者：北海道大学、日本触媒
種類：特許権
番号：PCT/WO 2006-049229
取得年月日：2006,5,11
国内外の別：国外

〔その他〕

<受賞>

宮浦憲夫
文部科学大臣表彰科学技術賞 (平成22年4月13日)
日本化学会賞 (平成20年3月27日)
有機合成化学協会賞 (平成19年2月22日)
山本靖典
日本化学会北海道支部奨励賞 (平成19年2月6日)

<記事>

SYNFACTS **2009**, 885 “Enantioselective Ruthenium(II)-catalyzed Aldehydes Arylations”
SYNFACTS **2009**, 650 “Rhodium-Catalyzed Asymmetric 1,4-Addition of Heteroaryl Triolborates”
SYNFACTS **2008**, 743 “Biaryls via a One-Pot Borylation-Cross-Coupling Sequence Using Pinacolborane”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮浦憲夫 (MIYaura NORIO)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10002049

(2) 研究分担者

山本靖典 (YAMAMOTO YASUNORI)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30271646