

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01971

研究課題名(和文)カルボニル化合物を求核剤原料とする分子変換プロセスの創製

研究課題名(英文)Development of novel reactions using carbonyls as latent nucleophiles

研究代表者

大宮 寛久 (Ohmiya, Hirohisa)

金沢大学・薬学系・教授

研究者番号：40508876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：研究者は、ラジカル反応を制御するN-ヘテロ環カルベン触媒系を構築し、アルデヒドとカルボン酸誘導体を用いた高高いケトン合成やアルケンのアルキルアシル化反応の開発に繋げた。さらに、銅触媒を活用し、アルデヒドからキラル β -アルコキシアルキルアニオンを触媒的に形成させ、これを利用した触媒的不斉付加反応の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって見出された分子変換反応により、多様な有機分子へのアプローチにおいて柔軟性が格段に増すと考えられる。そして、従来の変換手法に比べて圧倒的な省資源、低エネルギー、低環境負荷、低コスト化を可能とする理想的な変換プロセスに繋げることができる。

研究成果の概要(英文)：The researcher found a radical NHC catalysis enabling decarboxylative cross-coupling reactions of tertiary/secondary, redox-active esters derived from alkyl carboxylic acids with aldehydes to generate ketones. Additionally, the radical NHC catalysis could be employed with the alkylation of acrylonitriles, acrylates and styrenes with redox esters obtained from tertiary alkyl carboxylic acids and aldehydes, via a radical relay mechanism. The researcher achieved reductive umpolung using a copper catalyst and a silylboronate to convert an aldehyde to a nucleophilic β -silyloxyalkylcopper(I) species. The β -silyloxyalkylcopper(I) species, generated via addition of the silylcopper(I) species to an aldehyde followed by [1,2]-Brook rearrangement, could react with various electrophiles to afford a series of alcohol derivatives.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ラジカル反応 カルベン触媒 銅触媒 有機触媒 不斉触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アルデヒドに代表されるカルボニル化合物は自然界に多く見られ、容易に入手可能である。これらは従来、C=O 結合の性質により、化学反応における求電子剤原料として利用されてきた。一方で、カルボニル化合物を求核剤原料として利用する分子変換プロセスを開発できれば、多様な有機分子へのアプローチにおいて柔軟性が格段に増すと考えられる。そして、従来の変換手法に比べて圧倒的な省資源、低エネルギー、低環境負荷、低コスト化を可能とする理想的な変換プロセスに繋げることができる。

2. 研究の目的

本研究では、カルボニル化合物を求核剤原料として直接利用する分子変換プロセスの実現を目的とし、その達成のために画期的な触媒システムを創り出す。

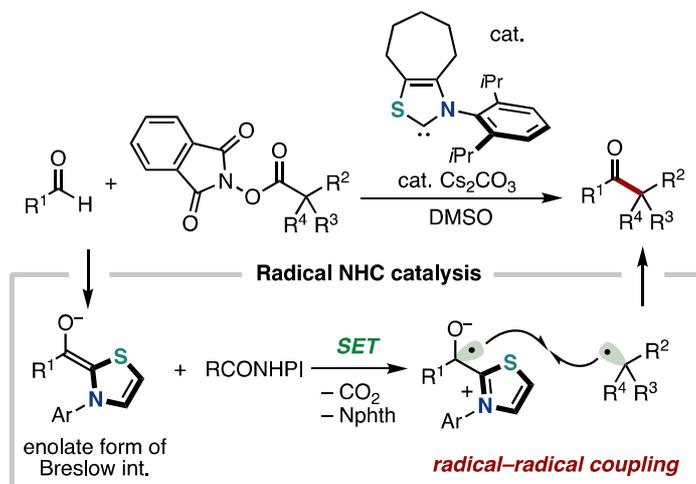
3. 研究の方法

「アルデヒドをアシルアニオンとして用いる直接的手法」と「アルデヒドをアルキルアニオンとして用いる還元的手法」の二つタイプの反応を標的とする。

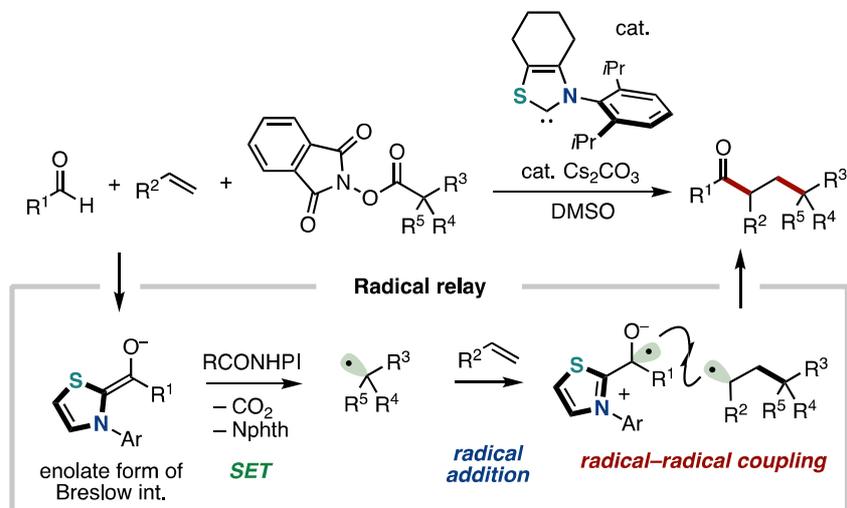
4. 研究成果

【N-ヘテロ環カルベン触媒を用いたアルデヒドの直接的変換反応】

N-ヘテロ環カルベン (NHC) 触媒と脂肪族カルボン酸誘導体を用いたアルデヒドの脱炭酸型アルキル化反応の開発に成功した(下図)。NHC 触媒前駆体であるチアゾリウム塩および炭酸セシウム存在下、アルデヒドと第3級、第2級脂肪族カルボン酸誘導体を DMSO 中で反応させたところ、脱炭酸を伴った炭素-炭素結合形成反応が進行し、嵩高いケトンが定量的に得られた。本反応は、アルデヒド、NHC 触媒、塩基から生成したエノラート型 Breslow 中間体から脂肪族カルボン酸誘導体への一電子移動、続くエノラート型 Breslow 中間体由来のラジカルとアルキルラジカルとのラジカル-ラジカルカップリングを経由して進行している。

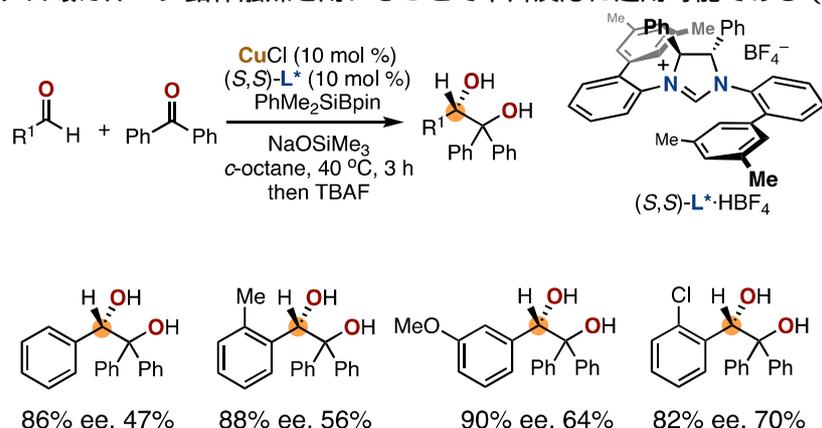


N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルケンのラジカルリレー型アルキルアシル化反応の開発に成功した(下図)。本反応は金属や光などを必要とせず、有機分子触媒のみで炭素-炭素二重結合への第3級炭素とアシル基の位置選択的導入が可能である。触媒量のチアゾリウム塩及び炭酸セシウム存在下、アルデヒド、アルケン、脂肪族カルボン酸誘導体を DMSO 中で反応させたところ、アルケンのアルキルアシル化反応が進行し、目的のケトン体が高収率で得られた。本反応は、1)アルデヒドと NHC から形成されるエノラート型 Breslow 中間体から脂肪族カルボン酸誘導体への一電子移動、2)発生したアルキルラジカルのスチレンへの付加、3)付加により得られたラジカルとエノラート型 Breslow 中間体由来ラジカルのラジカル-ラジカルカップリング、を経て進行する。また、アルキル求電子剤として α -プロモカルボニル化合物を適用することができた。触媒量のチアゾリウム塩および炭酸セシウム存在下、アルデヒド、スチレン、 α -プロモエステルを用いることで、アルケンのアルキルアシル化反応が位置選択的に進行し、複雑な α -ケトカルボニル化合物を一挙に合成することが可能であった。

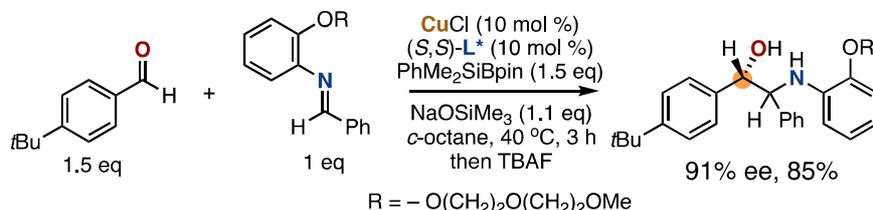


【銅触媒を用いたアルデヒドの還元的変換反応】

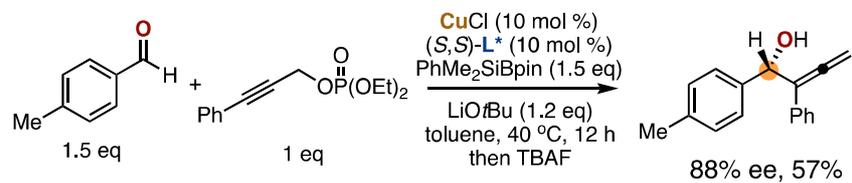
銅触媒を用いることでアルデヒドとケトンの還元的カップリング反応の開発に成功した。銅触媒が、アルデヒドとケトンとを新しい形式で認識・活性化し、高い化学選択性を可能にした。CuCl/N-ヘテロ環カルベン錯体触媒および NaOtBu とシリルボラン存在下、芳香族アルデヒドとケトンを反応させたところ、クロスカップリング反応が進行し、1,2-ジオール体が得られた。本反応では、アルデヒドへのシリルボランの付加、続く 1,2-Brook 転位を経て α -アルコキシアルキル銅種が触媒的に形成する。この α -アルコキシアルキル銅種がケトンと反応する。本手法は、キラル銅/N-ヘテロ環カルベン錯体触媒を用いることで不斉反応に適用可能である（下図）。



キラル銅/N-ヘテロ環カルベン錯体触媒とシリルボランを用いることで芳香族アルデヒドとイミンの不斉還元的カップリング反応の開発に成功した（下図）。反応系中で触媒的に生成したキラルシリル銅(I)種のアルデヒドへのエナンチオ選択的付加、続く立体特異的 1,2-Brook 転位により、キラル α -アルコキシアルキル銅(I)錯体が形成される。そして、キラル α -アルコキシアルキル銅がイミンと立体保持で反応し、目的物であるキラル α -アミノアルコールを与える。



求電子剤として、入手容易なリン酸プロパルギルを用いることで、キラル α -アレニルアルコールの不斉合成を達成した（下図）。キラル銅/N-ヘテロ環カルベン錯体触媒、シリルボランとアルコキシド塩基を用いることにより、芳香族アルデヒドとリン酸プロパルギルの不斉還元的クロスカップリングが位置選択的に進行し、キラル α -アレニルアルコールを与えた。本反応では、シリル銅種のアルデヒドへの不斉付加、続く 1,2-Brook 転位を経て“キラル α -アルコキシアルキル銅種”が触媒的に形成する。このキラル銅種が、 S_N2' 型でリン酸プロパルギルと反応する。



< 引用文献 >

- T. Ishii, Y. Kakeno, K. Nagao, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 3854 (2019).
 T. Ishii, K. Ota, K. Nagao, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 14073 (2019).
 K. Ota, K. Nagao, H. Ohmiya, *Org. Lett.*, **22**, 3922 (2020).
 M. Takeda, A. Mitsui, K. Nagao, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 3664 (2019).
 A. Mitsui, K. Nagao, H. Ohmiya, *Org. Lett.*, **22**, 800 (2020).
 Y. Kondo, K. Nagao, H. Ohmiya, *Chem. Commun.*, **56**, 7471 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ota, K.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 22
2. 論文標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Radical Relay Enabling Synthesis of α -Ketocarboxyls	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 3922_3925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01199	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 Sato, Y.; Nakamura, K.; Yabushita, K.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 93
2. 論文標題 Tertiary Alkylations of Aldehydes, Ketones or Imines Using Benzylic Organoboronates and a Base Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1065_1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200122	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 Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 11
2. 論文標題 Recent Advances in N-Heterocyclic Carbene-Based Radical Catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 5630_5636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC01538E	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 Sato, Y.; Nakamura, K.; Sumida, Y.; Hashizume, D.; Hosoya, T.; Ohmiya, H.	4. 巻 142
2. 論文標題 Generation of Alkyl Radical through Direct Excitation of Boracene-Based Alkylborate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 9938_9943
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c04456	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 Ohmiya, H.	4. 巻 10
2. 論文標題 N-Heterocyclic Carbene-Based Catalysis Enabling Cross-Coupling Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 6862_6869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c01795	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 Kondo, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 56
2. 論文標題 Reductive Umpolung for Asymmetric Synthesis of Chiral α -Allenic Alcohols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 7471_7474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02619K	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 Kakeno, Y.; Kusakabe, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct Synthesis of Dialkyl Ketones from Aliphatic Aldehydes through Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 8524_8529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c02849	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 Sato, Y.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Hosoya, T.; Ohmiya, H.	4. 巻 18
2. 論文標題 Boracene-Based Alkylborate Enabling Ni/Ir Hybrid Catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 6598_6601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D00B01610A	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 Takeda, M.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 59
2. 論文標題 Transition-Metal-Free Cross-Coupling Using Tertiary Benzylic Organoboronates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 22460_22464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010251	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 Shibutani, S.; Nagao, K.; Ohmiya, H.	4. 巻 23
2. 論文標題 Organophotoredox-Catalyzed Three-Component Coupling of Heteroatom Nucleophiles, Alkenes, and Aliphatic Redox Active Esters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 1798-1803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00211	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 Ohnishi Nagisa, Yasuda Shigeo, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 8
2. 論文標題 Synergistic N Heterocyclic Carbene/Palladium Catalyzed Aldehyde Acylation of Allylic Amines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1133 ~ 1135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900303	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 Ishii Takuya, Ota Kenji, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 141
2. 論文標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Radical Relay Enabling Vicinal Alkylacylation of Alkenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14073 ~ 14077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b07194	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 Shibutani Shotaro, Kodo Taiga, Takeda Mitsutaka, Nagao Kazunori, Tokunaga Norihito, Sasaki Yusuke, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 142
2. 論文標題 Organophotoredox-Catalyzed Decarboxylative C(sp ³) ² Bond Formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1211 ~ 1216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b12335	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 Mitsui Atsuhisa, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 22
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Enantioselective Reductive Cross-Coupling of Aldehydes and Imines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 800 ~ 803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04144	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 Yuasa Akihiro, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 16
2. 論文標題 Allylic cross-coupling using aromatic aldehydes as α -alkoxyalkyl anions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 185 ~ 189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.21	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 Haruki Hiroki, Yasuda Shigeo, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 25
2. 論文標題 Dehydrative Allylation between Aldehydes and Allylic Alcohols through Synergistic N-Heterocyclic Carbene/Palladium Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 724 ~ 727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805955	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 Yabushita Kenya, Yuasa Akihiro, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 141
2. 論文標題 Asymmetric Catalysis Using Aromatic Aldehydes as Chiral α -Alkoxyalkyl Anions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 113 ~ 117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11495	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 Takeda Mitsutaka, Mitsui Atsuhisa, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 141
2. 論文標題 Reductive Coupling between Aromatic Aldehydes and Ketones or Imines by Copper Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3664 ~ 3669
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b13309	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 Takemoto Shunsuke, Ishii Takuya, Yasuda Shigeo, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 -
2. 論文標題 Synergistic N-Heterocyclic Carbene/Palladium-Catalyzed Allylation of Aldehydes with Allylic Carbonates	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 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190012	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 Ishii Takuya, Kakeno Yuki, Nagao Kazunori, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 141
2. 論文標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of Aldehydes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3854 ~ 3858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b00880	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90件（うち招待講演 19件 / うち国際学会 14件）

1. 発表者名 渋谷将太郎・古戸大芽・竹田光孝・長尾一哲・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒を用いたジアルキルエーテル合成
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷将太郎・古戸大芽・竹田光孝・長尾一哲・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 可視光と有機硫黄触媒を用いたジアルキルエーテル合成
3. 学会等名 第18回 次世代を担う有機化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田健治・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 含窒素複素環カルベン触媒を用いたアルケンのラジカルリレー型アルキルアシル化反応
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機触媒で電子反応を制御する
3. 学会等名 慶應義塾大学 理工学部応用化学科 オンライン講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長尾一哲・渋谷将太郎・古戸大芽・竹田光孝・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒による C(sp ³)_ヘテロ原子結合形成反応
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田健治・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒を用いたアルケンのラジカルリレー型 アルキルアシル化反応
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古戸大芽・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒による脱炭酸型セミピナコール転位
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村溪・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 有機ホウ素アート錯体の光励起に基づく触媒的ラジカル反応の開発
3. 学会等名 反応と合成の進歩 2020 特別企画シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機触媒で電子反応を制御する
3. 学会等名 塩野義製薬 webセミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Radical-Mediated Organocatalysis
3. 学会等名 NTU Chemistry Virtual Seminar Series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機触媒で電子反応を制御する
3. 学会等名 京都大学大学院理学研究科 学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機触媒と金属触媒のハイブリッドに基づく高次反応制御法の開発
3. 学会等名 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」第4回公開シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林理乃・長尾一哲・池田善一・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒を用いたアゾール類と脂肪族カルボン酸誘導体の脱炭酸型クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川雅就・長尾一哲・池田善一・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒によるスルホンアミドの脱炭酸型アルキル化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 向真潔・長尾一哲・山口滋・大宮寛久
2. 発表標題 データ駆動によるキラルN-ヘテロ環カルベン配位子の設計と不斉銅触媒反応への応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三井惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとニトリルの還元的クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松木佑樹・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アリールラジカル介在型N-ヘテロ環カルベン触媒によるアリールアシル化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 掛布優樹・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 ラジカル型N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドのアルキル化を用いたジアルキルケトン合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渋谷将太郎・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒によるアルケンのラジカルリレー型二官能基化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾朋信・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元を用いた有機ケイ素化合物と脂肪族カルボン酸誘導体の脱炭酸型クロスカップリング
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古戸大芽・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒による脱炭酸型セミピナコール転位反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西汀紗・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アリールラジカル介在型N-ヘテロ環カルベン触媒による第二級アミドの脱水素型C _H アシル化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 第三級アルキルボロン酸エステルを用いたメタルフリー型クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田健治・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒を用いたカルボン酸と α -ケトカルボニルの脱炭酸型クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 ラジカル型N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドと α -プロモカルボニルのクロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 剣持真琳・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 有機ホウ素アート錯体の直接光励起に基づくラジカル反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤由季也・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 有機ホウ素アート錯体の直接光励起を活用したラジカル型N-ヘテロ環カルベン触媒反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本祐輔・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 光分解性アザボラセン型ホウ素アート錯体の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 第三級アルキルボレートを用いたクロスカップリング反応
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渋谷将太郎・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 有機光酸化還元触媒を用いたアルケンの二官能基化反応
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤由季也・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 アルキルボレートの光励起を活用したラジカル介在型N-ヘテロ環カルベン触媒反応
3. 学会等名 日本薬学会第141年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機硫黄光触媒による炭素_ヘテロ原子結合形成反応
3. 学会等名 日本薬学会第141年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 新触媒が拓く極性転換型反応
3. 学会等名 有機元素化学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三井惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 銅触媒によるアルデヒドとイミンの不斉還元的クロスカップリング
3. 学会等名 モレキュラー・キラリティー シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 掛布優樹・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒を用いたアルデヒドの直接アルキル化反応
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大西汀紗・春木大輝・安田茂雄・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 協働型N-ヘテロ環カルベン/パラジウム触媒によるアルデヒドアシルアニオンのアリル化反応
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三井惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとイミンを用いた銅触媒不斉還元的カップリング
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村溪・藪下絢矢・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 イス塩基触媒と有機ボロン酸エステルを用いたアルデヒド、ケトンあるいはイミンの第三級アルキル化
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井卓也・掛布優樹・太田健治・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドの脱炭酸型アルキル化反応
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとケトンを用いた銅触媒クロスピナコールカップリング
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹本俊佑・石井卓也・安田茂雄・大宮寛久
2. 発表標題 協働型N-ヘテロ環カルベン/パラジウム触媒系によるアルデヒドアシルアニオンのアリル化
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村溪・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 塩基触媒と有機ボロン酸エステルを用いたアルデヒド、ケトンあるいはイミンの第三級アルキル化
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三井惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとイミンを用いた銅触媒不斉還元的カップリング
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長尾一哲・石井卓也・掛布優樹・太田健治・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドの脱炭酸型アルキル官能基化反応
3. 学会等名 第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田健治・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルケンのピシナルアルキル化反応
3. 学会等名 日本薬学会北陸支部第131回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shotaro Shibutani, Taiga Kodo, Mitsutaka Takeda, Kazunori Nagao, Norihito Tokunaga, Yusuke Sasaki, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Organophotoredox-Catalyzed C(sp ³)-Heteroatom Bond Formation
3. 学会等名 第12回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Ota, Takuya Ishii, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Vicinal Alkylacylation of Alkene
3. 学会等名 第12回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Organocatalyzed Radical Strategy
3. 学会等名 10th Frontier Chemistry Seminar (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田健治・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒を用いたアルケンのラジカルリレー型アルキルアシル化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松木佑樹・竹本俊佑・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベンを用いたアルケンのラジカルリレー型アリールアシル化反応"
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷将太郎・古戸大芽・竹田光孝・長尾一哲・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒を用いた嵩高いジアルキルエーテル合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古戸大芽・渋谷将太郎・竹田光孝・長尾一哲・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒による脱炭酸型C(sp ³)-ヘテロ原子結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三井惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとイミンを用いた銅触媒不斉還元的クロスカップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤結衣・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとリン酸プロパルギルを用いた銅触媒不斉還元的カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 第三級アルキルボレートと第二級ハロゲン化アルキルのC(sp ³)-C(sp ³)カップリング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村湊・藪下絢矢・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 塩基触媒と有機ボロン酸エステルを用いたアルデヒド、ケトンあるいはイミンの第三級アルキル化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村 溪・佐藤由季也・隅田 有人・細谷孝充・大宮寛久
2. 発表標題 第三級アルキルボレートの直接光励起を活用した炭素-炭素結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三井 惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 銅触媒アルデヒド-イミンカップリングによるキラル- α -アミノアルコールの不斉合成
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村 溪・隅田 有人・細谷孝充・大宮寛久
2. 発表標題 アルキルボレートの直接光励起を活用したニッケル触媒クロスカップリング
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷将太郎・古戸大芽・竹田光孝・長尾一哲・徳永礼仁・佐々木悠祐・大宮寛久
2. 発表標題 有機光触媒を用いた脱炭酸型C(sp ³)-O結合形成反応
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in POSTECH (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in Chungbuk National University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in Kaist (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Ishii, Yuki Kakeno, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Decarboxylative Direct Alkylation of Aldehydes
3. 学会等名 The 1st Symposium International on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand "Reductive Coupling between Aromatic Aldehydes and Ketones by Copper Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsutaka Takeda, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Reductive Coupling between Aromatic Aldehydes and Ketones by Copper Catalysis
3. 学会等名 The 1st Symposium International on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand "Reductive Coupling between Aromatic Aldehydes and Ketones by Copper Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in SIOC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in East China Normal University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 ACP Lectureship in Fudan University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yukiya Sato, Kei Nakamura, Kenya Yabushita, Kazunori Nagao, and Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Tertiary Alkylations of Aldehydes, Ketones, or Imines Using Organoboronates and Base Catalyst
3. 学会等名 27th ISHC Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Ishii, Yuki Kakeno, Kenji Ota, Kazunori Nagao and Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of Aldehydes
3. 学会等名 27th ISHC Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of Aldehydes
3. 学会等名 ICCEOCA-14 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機合成触媒の協働化に基づく新反応の開発
3. 学会等名 東京農工大学 大学院工学研究院 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大宮寛久
2. 発表標題 有機合成触媒の協働化に基づく新反応の開発
3. 学会等名 第13回有機合成化学のフロンティア（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹本俊佑・石井卓也・安田茂雄・大宮寛久
2. 発表標題 含窒素複素環カルベン-パラジウム錯体の協働触媒系に基づくアルデヒドアシルアニオンのアリル化
3. 学会等名 第48回複素環化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井 卓也・竹本 俊佑・春木大輝・安田茂雄・大宮寛久
2. 発表標題 協働型カルベン/パラジウム触媒系によるアルデヒドアシルアニオンのベンジル化およびアリル化
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹田光孝・藪下絢矢・安田茂雄・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドを η^5 -アルコキシアリルアニオン等価体として用いる協働型パラジウム/銅触媒 Csp ³ -Csp ² クロスカップリング
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 春木大輝, 安田茂雄, 大宮寛久
2. 発表標題 協働型カルベン/パラジウム触媒系によるアルデヒドとアリルアルコールの脱水型アリル化
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとケトンを用いた触媒的クロスピナコールカップリング
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三井 惇央・竹田 光孝・長尾 一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとイミンを用いた銅触媒還元的カップリング反応
3. 学会等名 日本薬学会北陸支部第130回例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藪下絢矢・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドをキラル -アルコキシアルキルアニオンとして用いる不斉クロスカップリング
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹田光孝・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとケトンの銅触媒遷元的カップリング
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 掛布優樹・石井卓也・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドの脱炭酸型アルキル化を用いたケトン合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大西汀紗・春木大輝・長尾一哲・安田茂雄・大宮寛久
2. 発表標題 協働型N-ヘテロ環カルベン/パラジウム触媒系によるアリルアルコールおよびアリルアミンのアルデヒドアシル化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井卓也・掛布優樹・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン触媒によるアルデヒドの脱炭酸型アルキル化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井卓也・掛布優樹・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 カルベン触媒によるアルデヒドと脂肪族カルボン酸誘導体の脱炭酸型カップリング
3. 学会等名 日本薬学会第139年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹田光孝・三井 惇央・長尾一哲・大宮寛久
2. 発表標題 アルデヒドとケトンあるいはイミンを用いた銅触媒還元的カップリング
3. 学会等名 日本薬学会第139年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Umpolung Transformations Using Aldehydes by Synergistic Catalysis
3. 学会等名 The 2nd Japan-Spain Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mitsutaka Takeda, Kenya Yabushita, Shigeo Yasuda, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Synergistic Palladium/Copper-Catalyzed Csp ³ -Csp ² Cross-Couplings Using Aldehydes as α -Alkoxyalkyl Anion Equivalents
3. 学会等名 International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (MACOS)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Haruki, Takuya Ishii, Shigeo Yasuda, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Synergistic NHC/Palladium-Catalyzed Benzoylation and Allylation of Aldehyde Acyl Anions
3. 学会等名 ICCEOCA-13
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Reductive Umpolung Transformations of Aldehydes
3. 学会等名 6th Japan-UK Symposium on Asymmetric Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ https://seimitsu.w3.kanazawa-u.ac.jp
--

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

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
---------	---------