

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03907

研究課題名(和文) 非対称稠密反応空間による不斉ホウ素化

研究課題名(英文) Asymmetric Borylation with Chiral Dense Reaction Space

研究代表者

伊藤 肇 (Ito, Hajime)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90282300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,280,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、結晶・固体と液晶との中間の性質を持つソフトクリスタルの機能拡張とメカニズム解明を目指して行われた。新たなソフトクリスタルとして、外部刺激によって、ジャンプする性質を持つ結晶の開発と機構解明に成功した。また、結晶内で分子レベルの回転部位を持つ発光性アンフィダイナミック結晶や発光性強弾性錯体の開発にも成功した。さらにソフトクリスタルの研究から着想を得て、新しいメカノケミカル有機合成反応を多数見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光学活性有機ホウ素化合物は、医薬品や機能材料などの開発に極めて重要な化合物であり、世界的に活発な研究がなされている。本研究では、資源として豊富でかつ安価な、シンプルな化合物(末端アルケン、非対称アルケン、芳香族化合物)から、高価値な光学活性有機ホウ素化合物を触媒的に合成する方法を開拓した。また、触媒の設計原理について、「非対称稠密反応空間」という新しい指針を導入することで、これまでに構築することができなかった高度な反応を開発することができた。

研究成果の概要(英文)：Aiming to establish a new guideline for catalyst development in asymmetric synthetic reactions, this study successfully developed catalysts that can precisely control the selectivity of reaction substrates based on the concept of "asymmetric tight-lattice reaction space". Based on the QuinoxP* ligand, the substituent pattern on phosphorus was successfully designed with the aid of computational chemistry. We also reported a novel approach to control the steric environment by introducing silicon substituents into the backbone. We also succeeded in synthesizing many new optically active organoboron compounds, and developed mechanochemical synthesis.

研究分野：有機化学、メカノケミカル合成、錯体化学、有機結晶、有機材料

キーワード：不斉合成 光学活性配位子 ホウ素化 計算化学 反応経路自動探索法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

光学活性有機ホウ素化合物は、医薬品や機能材料などの開発に極めて重要な化合物であり、世界的に活発な研究がなされている。しかし資源として豊富でかつ安価な、シンプルな化合物(末端アルケン、非対称アルケン、芳香族化合物)から、光学活性有機ホウ素化合物を触媒的に直接合成することは現状では困難である。有機ホウ素化合物に対する立体選択的な変換反応が豊富に存在するため、これを中間体として、多様な光学活性化合物が容易に合成できる。このことは、もし新しい構造をもつ光学活性有機ホウ素化合物を合成できれば、それだけ研究者が手に入る光学活性化合物が飛躍的に増大することを意味する。このため、多くの世界中の研究者が、光学活性有機ホウ素化合物の新しい合成法の開発を重要な研究対象として研究を行っている(例えば Hoveyda (米), *Nature* **2014**, 513, 367; Aggarwal (英), *Nature*, **2017**, 547, 436 など)。本申請者も 2000 年に銅(I)触媒による求核的ホウ素化反応を世界で初めて報告して以降、光学活性有機ホウ素化合物の合成研究で多くの成果を挙げている。しかし、世界中で活発に研究が行われている中で、本質的に選択的ホウ素化が難しい基質が数多く残っており、これらの攻略が課題となっている。

触媒的不斉ホウ素化では、基質がシンプルなほど高い選択性を得るのが難しい。末端アルケンではスチレン型基質のみで不斉ホウ素化が成功している(林ら *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 3426)。しかし例えば官能基がない脂肪族末端アルケンは、石油化学産物として容易に手に入る一方、不斉ホウ素化に対して高い選択性を示す触媒は知られていない。脂肪族アルケンの不斉ホウ素化では、触媒の反応場が脂肪族の C-H 結合からなる基質の形状を認識し、エナンチオ選択性と同時に位置選択性も制御する必要があるためである。C-H 結合にはたらく分子間相互作用は小さいため、触媒による構造の認識、選択性の発現は難しい挑戦である。この研究は未開拓かつ重要な学理的課題を含むと同時に、feedstock ケミカルである脂肪族オレフィンなどへの高付加価値化という点で、社会的にも重要である。

2. 研究の目的

本申請者は、自らが開発し活発な研究を行ってきた「銅(I)触媒によるエナンチオ選択的ホウ素化」に対して「非対称稠密反応空間」という考え方で触媒デザインを行うと、これまでは困難とされていたシンプルな化合物に対して高い選択性で反応が実施できることを発見した。この考え方をベースとして、さらに計算化学を組み合わせ、これまで困難とされていた「C-H 結合間に働く分子間相互作用の遷移状態での制御」を達成し、不斉ホウ素化の完成と、新しい不斉錯体触媒開発原理を確立することが本申請の目的である。申請者が新たに提唱する「非対称稠密反応空間」という考え方は、官能基のないシンプルなアルケン類の触媒的不斉合成に効果的である。これまでの不斉合成における錯体触媒では、 C_2 対称性をもつ構造設計がしばしば採用されてきた。この考え方では、反応設計が容易になる一方で、触媒上の 2 つの方向が比較的開いた状態となるため、基質の認識ではやや不利である。「非対称稠密反応空間」では、反応点の周辺により立体制御が高度に行われる非対称(C_1 対称性)の構造を組み立て、更にアダマンチル基など空間的に大きな容積をしめるアルキル基を導入して反応場を稠密にし、触媒と基質の C-H 結合に対して反発的な分子間相互作用と吸引力的な相互作用(分散力など)を同時にかつ強力に発生させることで、官能基のない基質でも選択性を発現させようというものである(上図)。この配位子設計によってこれまで難しいとされていた C-H 結合しかないシンプルな基質の不斉ホウ素化が可能となる。本研究では、これらの新しい戦略をもとに、計算化学者(前田)・有機リン化学者(今本)・ペプチド化学者(Bode)を有機的に組織する。(右図)。世界的に注目されている本研究領域を、飛躍的に前進させ、有機化学のみならず、生命科学、材料化学分野へも大きな成果をもたらす。

3. 研究の方法

ア. 末端アルケン・非対称内部アルケン・ポリエンの位置選択的不斉ホウ素化：現在のプロトタイプ触媒で末端脂肪族アルケンの高選択的エナンチオ選択的ホウ素化(98% ee, 論文作成中)に世界で初めて成功している。本研究ではより高選択的な触媒・配位子を設計し、より困難な課題である、非対称な脂肪族アルケンやポリエンに対する位置選択的、エナンチオ選択的なホウ素化を達成する。触媒の構造のデザインにおいては、比較的弱い分子間力(分散力、CH/相互作用)の高精度な見積もりを行う。さらに前田理教授(研究分担者・北海道大学)と協力して反応経路自動探索法を活用した反応経路の設計を行う。また光学活性有機リン配位子の合成は一般に高度なテクニックを必要とするが、この合成の世界的第一人者である今本恒雄千葉大学名誉教授(研究協力者・日本化学)からの実験指導や光学活性有機リン化合物中間体の供給によって本研究を達成する。

イ. 不斉脱芳香族ホウ素化による環状光学活性有機ホウ素の新合成手法の開発：芳香族化合物は、上記の脂肪族アルケンと同様に、天然資源に多く含まれており、比較的容易に入手可能な化合物群である。最近ではクロスカップリング反応によって多種多様な置換基を導入することができるため、以前に比べて複雑な構造をもつ芳香族化合物を容易に出発物質として活用できる。

この芳香族化合物に対して、芳香族安定化に逆らった不斉変換を行うことができれば、環状光学活性有機ホウ素化合物の有力な合成手法となりうる。

ウ. 光学活性含フッ素有機ホウ素化合物の新しい合成法とキラルフッ素合成ブロックの開発：生理活性化合物へのフッ素原子導入は、医薬品開発の強力な手法である。また最近特に、ポジトロン断層法の造影剤としての重要性も増している。しかし、フッ素導入反応は難易度の高い反応であり、特に不斉 sp³ 炭素に対するエナンチオ選択的なフッ素導入はいまだ容易ではない。我々は最近、ホウ素化反応と脱フッ素化反応を組み合わせることで、光学活性なホウ素部位をもつ有機フッ素化合物を合成する手法確立する。

エ. アルキンの位置選択的ホウ素化とペプチドライゲーションを用いた高分子量ペプチド合成：研究協力者であるスイス連邦工科大学の Jeffrey W. Bode 教授らは、2012 年にアシルボロンという化合物が室温、水中、低濃度という条件下で高速にアミド結合を形成することを明らかにした。上記の「非対称稠密触媒」でアルキンに対しても位置選択的なホウ素化が可能な触媒を開発し、アシルボロンの効率的な合成方法を確立する。アミノ酸型アシルボロンは、In vitro, In vivo での高分子量ペプチド合成や、タンパク質の選択的改変を可能とするため、生命科学研究の非常に有力なツールとなる。アシルボロンの合成法開発を伊藤が担当し、ライゲーションと生命科学への応用を Bode 教授が担当する。

オ. 新規有機ホウ素化合物を活用した有機材料開発

本研究で得られる触媒では、これまで合成が困難な、新しい有機ホウ素化合物が合成できる。これを用いて発光性メカノクロミズム、赤外発光などをしめす新しい有機材料を開発する。

4. 研究成果

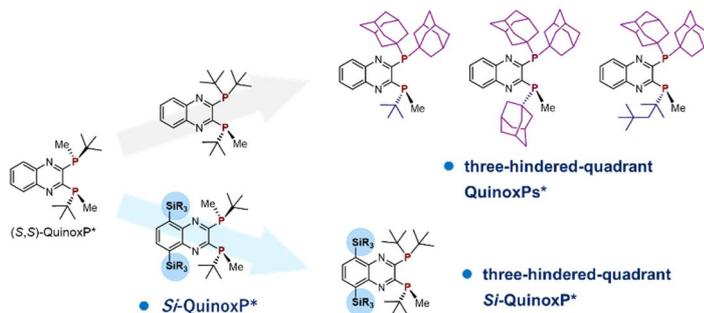
a. 非対称稠密空間をもつ配位子の開発と不斉ホウ素化への適用(下図)

脂肪族末端アルケンのエナンチオ選択的 Markovnikov ヒドロホウ素化は実現されていなかったが、本研究では、銅(I)触媒による末端アルケンの内部選択的モノホウ素化反応に最適な不斉配位子を、QuinoxP*型ビスホスフィン配位子を出発点として、実験と評価、計算による配位子の評価と再設計を繰り返すことにより触媒系を改良し、高い不斉収率 (99% ee) と位置選択性を与える配位子を半合理的に設計できることを明らかにした (Iwamoto, H.; Imamoto, T.; Ito, H.* *Nature Commun.* **2018**, 9, 2290)。設計された配位子は、C₁ 対称性とバルキーな置換基 (アダマンチル基・t-オクチル基) を持ち、非対称稠密空間をもつ配位子としての最初の成功例である。

キラルな構造をもつラセミの塩化ベンジル化合物を、エナンチオ収束的に不斉ポリリル化する方法は、有機合成的な観点で魅力的であるが、それを可能にする反応はほとんど報告されていない。本研究では、上記脂肪族末端アルケンのエナンチオ選択的 Markovnikov ヒドロホウ素化において開発された非対称稠密空間をもつ配位子を援用して、塩化ベンジルのラセミ体の銅 (I) 触媒によるエナンチオ選択的ポリリル化を初めて実現した (Iwamoto, H.; Endo, K.; Ozawa, Y.; Watanabe, Y.; Kubota, K.; Imamoto, T.; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11112)。この反応は第二塩化ベンジルのラセミ混合物を高いエナンチオ選択性 (up to 92% ee) で対応するキラルなベンジルボロナートに変換する。反応機構を検討した結果、ベンジル型ラジカル中間体の生成が示唆された。DFT 計算の結果、非対称稠密空間配位子と銅 (I) 中心の錯体触媒が、ベンジルラジカル中間体を非共有結合相互作用を介して効率的に認識し、最終的に高い選択性を与えたことを明らかにした。

さらに高レベルな遷移状態の構造制御を目指して、リガンド骨格

にシリル置換基を有する新しい C₂ 対称型 P キラルビスホスフィンリガンド (R,R)-5,8-TMS-QuinoxP* を開発した。この配位子は、元になった配位子である (R,R)-QuinoxP* よりも、環状アリル求電子体の直接エナンチオ収束型ホウ素化反応において高い反応性とエナンチオ選択性を示した (例: ペペリジン型基質の場合: 76% ee に対して 95% ee)。また、(R,R)-5,8-TMS-QuinoxP* を用いて直鎖状アリル求電子体のホウ素化速度論的分離を達成した (最大 90% ee, s = 46.4)。X 線結晶構造解析と計算機シミュレーションにより、(R,R)-5,8-TMS-QuinoxP* のリガンド骨格上のシリル基の役割を調べたところ、ホスフィン部位とシリル部位が連動した構造を持つことが明らかになった。DFT 計算の結果、エントロピー効果により、触媒サイクル中の休止状態である二量体種が熱力学的に不安定化し、反応性が向上することが明らかになった。さらに、直接エナンチオ変換を行う場合、ラセミ体アリル基の両エナンチオマーからのホウ素化反応の鍵として、炭素-炭素二重結合に対する高いエナンチオ選択的認識が示された。この場合反応は、アリル位のキラリティにほとんど影響されないため、直接エナンチオ収束型ホウ素化反応が進行することが明らかになった。



b. 不斉脱芳香族ホウ素化による環状光学活性有機ホウ素の新合成手法の開発

銅(I)触媒を用いたピロールの C-B 結合形成を伴う脱芳香族化反応により、5 員環の N-ヘテロ環アリルボロン酸塩のエナンチオ選択的合成に初めて成功した(Hayama, K.; Kojima, R.; Kubota, K.; Ito, H.* *Org. Lett.* **2020**, 22, 739)。この反応は、ピロール-2-カルボキシレートにボリル銅(I)活性種を位置およびエナンチオ選択的に付加し、得られた銅(I)エノラートをジアステレオ選択的にプロトン化してピロリジン型アリルボロン酸を生成するものである。この生成物から、その後のアリルボロ化/酸化工程を経て、連続した 5 つの立体中心を持つピロリジン誘導体を迅速に構築することに成功した。

さらに、銅(I)触媒とシリルボロン酸塩を用いてインドール-2-カルボン酸のシリル化脱芳香族化反応を行った(Hayama, K.; Takahashi, Rikuro.; Kubota, K.; Ito, H.* *Chem. Lett.* **2021**, 50, 289)。この反応は、インドール基質へのシリル銅(I)種の位置選択的付加と、生成した銅(I)エノラート中間体の高ジアステレオ選択的プロトン化により、対応する脱芳香族シリル化生成物が得られると推定される。また、開発した触媒系を用いたピロール類の初のシリル化脱芳香族化反応についても報告した。

c. 光学活性含フッ素有機ホウ素化合物の新しい合成法とキラルフッ素合成ブロックの開発

CF₃ 置換アルケンを銅(I)/Josiphos 触媒の存在下でジボロン試薬で処理することにより、初めて CF₃ 置換アルケンの触媒的エナンチオ選択的 β -ボリル置換に成功し、対応する光学活性 β -gem-difluoroallylboronates を高いエナンチオ選択性で得ることができた(Kojima, R.; Akiyama, S.; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 7196)。このようにして得られた生成物は、高度に立体特異的なアリル化反応により、対応するジフルオロメチレン含有ホモアリルアルコールに容易に変換することが可能であった。

さらに、Z-三置換アルケニルフルオリドを有するアリルボロネートをジアステレオおよびエナンチオ選択的に合成する初めての触媒的ホウ素化反応を開発した(Akiyama, S.; Kubota, K.; Mikus, M. S.; Paioti, P. H. S.; Romiti, F.; Liu, Q.; Zhou, Y.; Hoveyda, A. H.*; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11998)。Z-または E-アリルジフルオリドを基質とし、銅(I)/Josiphos タイプ配位子をもつ触媒の存在下、ジボロンによるホウ素化を実施すると、98:2 以上の Z/E 選択性と 99:1 のエナンチオマー比で最大 99% の収率で生成物を得ることができた。生成物は様々な修飾が可能であり、代表的な例としてアルデヒド/アルジミンへのジアステレオ選択的付加により、フッ素置換された立体異性四級中心を有するホモアリルアルコール/アミンを合成することができた。

次に、不活性オレフィン、ビス(ピナコラト)ジボロンおよびアルキル求電子剤において、ラジカルリレー機構を介した初の触媒的分子間 1,2-アルキルボリル化反応に成功した。この方法を成功させるためには、ラジカルがアルケンにまず反応することを促進するために、アルキル求電子のボリル置換を遅らせる必要がある。この問題は、電子的または立体的に混み合ったアルキル求電子剤を用いることで克解決し、その結果、不活性アルケンに対して、gem-ジフルオロ、モノフルオロ、三級または二級アルキル基とボリル基を同時に高い位置選択性で導入することに成功した。

d. アシルホウ素化合物の新規合成法の開発

銅(I)触媒を用いたアルデヒドのホウ素化反応とそれに続く酸化反応により、アシルトリフルオロホウ酸カリウム(KAT)を効率よく合成できることを報告した(Taguchi, J.; Takeuchi, T.; Takahashi, R.; Masero, F.; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7299)。この方法は、利用できるアルデヒドの種類が多いこと、反応の段階が比較的に少ないこと、反応条件が穏やかであること、反応が様々な官能基に耐えられることなどの特徴があり、例えば、ハロゲン化物、スルフィド、アセタール、エステル部位を持つ様々な KAT を容易に生成させることができる。さらに、この方法を応用し、天然由来のアミノ酸を出発物質として、C 末端に KAT 部位を有する種々の β -アミノ酸類似体の 3 段階合成を行った。

e. 様々な有機ホウ素化合物の新しい合成法

銅(I)触媒を用いた三置換アリルボロン酸によるカルボニル化合物のリニア生成物選択的アリル化反応に成功した(Iwamoto, H.; Hayashi, Y.; Ozawa, Y.; Ito, H.* *ACS Catal.* **2020**, 10, 2471)。シリル基の電子的および立体的効果が非常に重要であった。この反応により、合成上有用なアルケニルシラン部位を有する立体規定された三置換ホモアリルアルコール誘導体を得られた。計算化学を用いた検討の結果、シリル基は立体障害となるアリル銅(I)中間体を熱力学的に安定化し、さらに遷移状態のエネルギーを低下させることで、リニア生成物のカルボニルアリル化経路を速度論的に容易にしていることが示唆された。

また、トリフルオロメチル置換アレンの銅(I)触媒によるボリル置換を経由した 3-ボリル-1,1-ゲムジフルオロジエン類の合成法を開発した(Akiyama, S.; Nomura, S.; Kubota, K.; Ito, H.* *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 4172)。ボリル化化合物を収率 91% で、かつ優れた選択性で得ることができた。この反応は、トリフルオロメチル置換アレンへの β -選択的なボリルカップリング、および銅(I)-フルオロ脱離を経て進行することが示唆された。その後、ホウ素化生成物を鈴木-宮浦クロスカップリングや Diels-Alder 反応により変換することで、既存法では合成困難なジフルオロ部位を有する様々な化合物を得ることができた。

さらにこれまで報告のない、ケチミンの触媒的不斉求核ホウ素化反応に成功した(Kubota, K.*;

Miura, D.; Takeuchi, T.; Osaki, S.; Ito, H.* *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6733)。一連の非環状ジアルキルケチミンとビス(ピナコラト)ジボロンを銅(I)/キラルN-ヘテロ環カルベン触媒系存在下で効率的に反応させ、光学活性 α -アミノ3級ボロン酸を高い不斉選択性(最大99% ee)で合成した。この生成物は、他の方法では合成が困難なかさ高い脂肪族置換基を有するペプチジルボロン酸誘導体への変換が可能である。

多置換アリルホウ酸塩は、高密度置換炭素骨格を迅速かつ立体選択的に構築するための魅力的で貴重な前駆体である。銅(I)触媒を用いた gem-ジアルキルアレン、アルキルハライドおよびジボロン試薬の位置および立体選択的な三成分カップリング反応により、多置換アリルホウ酸塩が生成した(Ozawa, Y.; Endo, K.; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13865)。アルデヒドのアリル化反応により、第四級炭素を有する対応するホモアリルアルコールがジアステレオ選択的に合成された。計算化学的研究により、選択性を決定する機構は、ボリル銅(I)種のアレン基質への配位およびボリルカップリングステップと関連していることが明らかになった。

f. 発光機能をもつ新規有機ホウ素化合物の開発

アシルトフルオロホウ酸カリウム(KAT)を出発物質とした簡単な2段階反応により、新しい有機ホウ素ルミノフォアを合成した。KATと2-ヒドラジノピリジンとの反応から得られたヒドラゾンを環化すると、これまでにない構造であるC,N-キレート環を持つ6員環のボラヘテロサイクルが形成された(Taguchi, J.; Matsuura, S.; Seki, T.; Ito, H.* *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2450)。DFTおよびTD-DFT計算の結果を援用しつつ、このようなボラヘテロサイクルに基づく4つのルミノフォアを設計・合成した。これらは固体状態で青から赤までの可変な蛍光を示した。さらに、そのうちの1つは、青から黄/緑へのメカノフルオロクロミズムを示す。これらのルミノフォアの1つが前述のメカノクロミズムを示す結果、4つのルミノフォアを混合するだけで白色発光を実現した。

また、同様にアシルトフルオロホウ酸カリウム(KAT)を出発物質として、新規なC,Oキレート型ボラヘテロ環の合成に成功した(Matsuura, S.; Taguchi, J.; Seki, T.; Ito, H.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 1547)。アシルトリフルオロホウ酸カリウムとテトラヒドロキノリン-8-オールを反応させると、一段階でC,N置換された有機ホウ素化合物が得られた。得られた5種のホウ酸塩はすべて固体状態でフォトルミネッセンスを示した。そのうち1つは、黄色からオレンジ色への可逆的なメカノクロミック発光を示した。さらに誘導体化することにより、O,C,O-三座配位子を有するB-キラルボレートが得られ、サーモクロミズムを示した。

g. メカノケミカル合成の開発

研究代表者のグループで同時期に行われた、新学術領域研究(研究領域提案型)「ドミノ型相転移ソフトクリスタルの機構解明と新機能創成」の研究に触発されて、本研究に関連した、有機物の固体あるいは結晶状態でのボールミル反応を検討することを行った。その結果、有用な合成反応を多数開発することができた。

固体CNカップリングのアルケン添加による大幅な加速効果(Kubota, K.*; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H.* *Nature Commun* **2019**, *10*, 111)、イリジウム触媒による固体CHホウ素化反応(Pang, Y.; Ishiyama, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4654)、メカノケミカル法によるアリールPd(II)錯体のグローブボックスフリー合成法(Kubota, K.*; Takahashi, R.; Ito, H.* *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5837)、固体鈴木-宮浦クロスカップリングのアルケン添加による大幅な加速効果(Seo, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8202)、強誘電材料共存下でのボールミルを用いたメカノレドックス反応(Kubota, K.*; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H.* *Science* **2019**, *366*, 1500)、メカノケミカル条件下における選択的モノクロスカップリング反応(Seo, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9884)、メカノレドックスによるヘテロ環化合物のCF₃化反応(Pang, Y.; Lee, J. W.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22570)、グローブボックスおよびシュレンクラインを用いないCNクロスカップリング反応(Kubota, K.*; Takahashi, R.; Uesugi, M.; Ito, H.* *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16577)、高温条件による不溶性化合物の固体鈴木-宮浦クロスカップリング反応(Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.*; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165)、ボールミルによるGrignard化合物の合成(Takahashi, R.; Hu, A.; Gao, P.; Gao, Y.; Pang, Y.; Seo, T.; Maeda, S.; Jiang, J.; Takaya, H.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Nature Commun.* **2021**, *12*, 6691)、フッ素置換芳香族ボロン酸のメカノケミカル条件による高効率な鈴木-宮浦クロスカップリング(Takahashi, R.; Seo, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14803)、カルバゾール基質における固体CNクロスカップリング反応(Kubota, K.*; Endo, T.; Uesugi, M.; Hayashi, Y.; Ito, H.* *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102132f)、高効率な固体園頭カップリング反応(Gao, Y.; Feng, C.; Seo, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 430)、ボールミルクロスカップリング反応における温度効果の検討(Kubota, K.*; Kondo, K.; Seo, T.; Ito, H.* *Synlett* **2022**, *33*, 898)。

h. まとめ

本研究において、当初計画していた成果得られたのみならず、予想を超える成果が得られた。「非対称稠密反応空間」をもつ配位子の開発に成功しただけでなく、数々の未踏有機ホウ素化合物の新しい合成法の開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計43件（うち査読付論文 43件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kubota Koji, Ito Hajime, Kondo Keisuke, Seo Tamae	4. 巻 33
2. 論文標題 Insight into the Reactivity Profile of Solid-State Aryl Bromides in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Using Ball Milling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 898 ~ 902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1748-3797	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 Jin Mingoo, Ando Rempei, Ito Hajime	4. 巻 61
2. 論文標題 Distinct Fold-Mode Formation of Crystalline Cu(I) Helical Coordination Polymers with Alternation of the Solid-State Emission Using Shape of the Counter Anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02725	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 Gao Yunpeng, Feng Chi, Seo Tamae, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 13
2. 論文標題 Efficient access to materials-oriented aromatic alkynes via the mechanochemical Sonogashira coupling of solid aryl halides with large polycyclic conjugated systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 430 ~ 438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC05257H	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 Kubota Koji, Endo Tsubura, Uesugi Minami, Hayashi Yuta, Ito Hajime	4. 巻 15
2. 論文標題 Solid State C-N Cross Coupling Reactions with Carbazoles as Nitrogen Nucleophiles Using Mechanochemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202102132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202102132	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 Takahashi Rikuro, Seo Tamae, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 11
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Solid-State Polyfluoroarylation of Aryl Halides Using Mechanochemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 14803 ~ 14810
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c03731	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 Takahashi Rina, Hu Anqi, Gao Pan, Gao Yunpeng, Pang Yadong, Seo Tamae, Jiang Julong, Maeda Satoshi, Takaya Hikaru, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 12
2. 論文標題 Mechanochemical synthesis of magnesium-based carbon nucleophiles in air and their use in organic synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-26962-w	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 Ozawa Yu, Endo Kohei, Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Synthesis of Multi-Alkylated Allylic Boronates through Three-Component Coupling Reactions between Allenes, Alkyl Halides, and a Diboron Reagent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13865 ~ 13877
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06538	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 Takeuchi Takumi, Shishido Ryosuke, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of hydrosilylboronates via the monoborylation of a dihydrosilane Si-H bond and their application for the generation of dialkylhydrosilyl anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11799 ~ 11804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC01440D	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 Ando Rempei, Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 23
2. 論文標題 Charge-transfer crystal with segregated packing structure constructed with hexaarylbenzene and tetracyanoquinodimethane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5564 ~ 5568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00726B	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 Kubota Koji, Miura Daiyo, Takeuchi Takumi, Osaki Shun, Ito Hajime	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of Chiral α -Amino Tertiary Boronates via the Catalytic Enantioselective Nucleophilic Borylation of Dialkyl Ketimines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6733 ~ 6740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01689	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 Kubota Koji, Toyoshima Naoki, Miura Daiyo, Jiang Julong, Maeda Satoshi, Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 60
2. 論文標題 Introduction of a Luminophore into Generic Polymers via Mechanoradical Coupling with a Prefluorescent Reagent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16003 ~ 16008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105381	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 Iwamoto Hiroaki, Ozawa Yu, Takenouchi Yuta, Imamoto Tsuneo, Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 Backbone-Modified C ₂ -Symmetrical Chiral Bisphosphine TMS-QuinoxP*: Asymmetric Borylation of Racemic Allyl Electrophiles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6413 ~ 6422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c08899	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 Seo Tamae, Toyoshima Naoki, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 Tackling Solubility Issues in Organic Synthesis: Solid-State Cross-Coupling of Insoluble Aryl Halides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6165 ~ 6175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00906	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 Akiyama Sota, Oyama Natsuki, Endo Tsubura, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 A Copper(I)-Catalyzed Radical-Relay Reaction Enabling the Intermolecular 1,2-Alkylborylation of Unactivated Olefins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5260 ~ 5268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c02050	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 Jin Mingoo, Ando Rempei, Jellen Marcus J., Garcia-Garibay Miguel A., Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 Encapsulating N-Heterocyclic Carbene Binuclear Transition-Metal Complexes as a New Platform for Molecular Rotation in Crystalline Solid-State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1144 ~ 1153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11981	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 Hayama Keiichi, Takahashi Rikuro, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 50
2. 論文標題 Copper(I)-catalyzed Stereoselective Silylative Dearomatization of Indoles and Pyrroles Using Silylboronates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 289 ~ 292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200725	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 Kubota Koji, Takahashi Rikuro, Uesugi Minami, Ito Hajime	4. 巻 8
2. 論文標題 A Glove-Box- and Schlenk-Line-Free Protocol for Solid-State C-N Cross-Coupling Reactions Using Mechanochemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry and Engineering	6. 最初と最後の頁 16577 ~ 16582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c05834	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 Pang Yadong, Lee Joo Won, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 59
2. 論文標題 Solid State Radical C-H Trifluoromethylation Reactions Using Ball Milling and Piezoelectric Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22570 ~ 22576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202009844	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 Shishido Ryosuke, Uesugi Minami, Takahashi Rikuro, Mita Tsuyoshi, Ishiyama Tatsuo, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 142
2. 論文標題 General Synthesis of Trialkyl- and Dialkylarylsilylboranes: Versatile Silicon Nucleophiles in Organic Synthesis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14125 ~ 14133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03011	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 Seo Tamae, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 142
2. 論文標題 Selective Mechanochemical Monoarylation of Unbiased Dibromoarenes by in Situ Crystallization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9884 ~ 9889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01739	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 Seki Tomohiro, Feng Chi, Kashiya Kentaro, Sakamoto Shunichi, Takasaki Yuichi, Sasaki Toshiyuki, Takamizawa Satoshi, Ito Hajime	4. 巻 59
2. 論文標題 Photoluminescent Ferroelastic Molecular Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8839 ~ 8843
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914610	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 Akiyama Sota, Nomura Syogo, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 85
2. 論文標題 Copper(I)-Catalyzed Boryl Substitution of 1-Trifluoromethyl Allenes for the Synthesis of 3-Boryl-Substituted 1,1-gem-Difluorodienes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4172 ~ 4181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b03353	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 Seki Tomohiro, Toyoshima Naoki, Ito Hajime	4. 巻 49
2. 論文標題 Mixed crystal formation of two gold isocyanide complexes with various ratios for continuous tuning of photophysical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2073 ~ 2076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00195C	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 Iwamoto Hiroaki, Hayashi Yuta, Ozawa Yu, Ito Hajime	4. 巻 10
2. 論文標題 Silyl-Group-Directed Linear-Selective Allylation of Carbonyl Compounds with Trisubstituted Allylboronates Using a Copper(I) Catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2471 ~ 2476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b05408	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 Hayama Keiichi, Kojima Ryoto, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Chiral N-Heterocyclic Allylboronates via the Enantioselective Borylative Dearomatization of Pyrroles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 739 ~ 744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04581	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 Taguchi Jumpei, Matsuura Satsuki, Seki Tomohiro, Ito Hajime	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Tunable Optical Properties of C,N Chelated Borate Luminophores Derived from Potassium Acyltrifluoroborates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 2450 ~ 2455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904983	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 Seki Tomohiro, Mashimo Takaki, Ito Hajime	4. 巻 49
2. 論文標題 Crystal Jumping of Simple Hydrocarbons: Cooling-induced Salient Effect of Bis-, Tri-, and Tetraphenylethene through Anisotropic Lattice Dimension Changes without Thermal Phase Transitions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 174 ~ 177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190768	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 Seki Tomohiro, Ida Kentaro, Sato Hiroyasu, Aono Shinji, Sakaki Shigeyoshi, Ito Hajime	4. 巻 26
2. 論文標題 Aurophilicity Mediated Construction of Emissive Porous Molecular Crystals as Versatile Hosts for Liquid and Solid Guests	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 735 ~ 744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904597	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 Takahashi Rina, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 56
2. 論文標題 Air- and moisture-stable Xantphos-ligated palladium dialkyl complex as a precatalyst for cross-coupling reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 407 ~ 410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC06946A	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 Kubota Koji, Pang Yadong, Miura Akira, Ito Hajime	4. 巻 366
2. 論文標題 Redox reactions of small organic molecules using ball milling and piezoelectric materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 1500 ~ 1504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aay8224	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 Shishido Ryosuke, Sasaki Ikuo, Seki Tomohiro, Ishiyama Tatsuo, Ito Hajime	4. 巻 25
2. 論文標題 Direct Dimesitylborylation of Benzofuran Derivatives by an Iridium Catalyzed C-H Activation with Silyldimesitylborane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 12924 ~ 12928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903776	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 Seo Tamae, Ishiyama Tatsuo, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 10
2. 論文標題 Solid-state Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions: olefin-accelerated C-C coupling using mechanochemistry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 8202 ~ 8210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC02185J	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 Akiyama Sota, Kubota Koji, Mikus Malte S., Paioti Paulo H. S., Romiti Filippo, Liu Qinghe, Zhou Yuebiao, Hoveyda Amir H., Ito Hajime	4. 巻 58
2. 論文標題 Catalytic Enantioselective Synthesis of Allylic Boronates Bearing a Trisubstituted Alkenyl Fluoride and Related Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11998 ~ 12003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906283	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 Iwamoto Hiroaki, Endo Kohei, Ozawa Yu, Watanabe Yuta, Kubota Koji, Imamoto Tsuneo, Ito Hajime	4. 巻 58
2. 論文標題 Copper(I) Catalyzed Enantioconvergent Borylation of Racemic Benzyl Chlorides Enabled by Quadrant by Quadrant Structure Modification of Chiral Bisphosphine Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11112 ~ 11117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906011	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 Kubota Koji, Uesugi Minami, Osaki Shun, Ito Hajime	4. 巻 17
2. 論文標題 Synthesis of 2-alkyl-2-boryl-substituted-tetrahydrofurans via copper(I)-catalysed borylative cyclization of aliphatic ketones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 5680 ~ 5683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB00962K	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 Kubota Koji, Takahashi Rina, Ito Hajime	4. 巻 10
2. 論文標題 Mechanochemistry allows carrying out sensitive organometallic reactions in air: glove-box-and-Schlenk-line-free synthesis of oxidative addition complexes from aryl halides and palladium(0)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5837 ~ 5842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC01711A	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 Taguchi Jumpei, Takeuchi Takumi, Takahashi Rina, Masero Fabio, Ito Hajime	4. 巻 58
2. 論文標題 Concise Synthesis of Potassium Acyltrifluoroborates from Aldehydes through Copper(I) Catalyzed Borylation/Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7299 ~ 7303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201901748	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 Aono Shinji, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Dependence of Absorption and Emission Spectra on Polymorphs of Gold(I) Isocyanide Complexes: Theoretical Study with QM/MM Approach	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4773 ~ 4794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10602	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 Kubota Koji, Seo Tamae, Koide Katsumasa, Hasegawa Yasuchika, Ito Hajime	4. 巻 10
2. 論文標題 Olefin-accelerated solid-state C-N cross-coupling reactions using mechanochemistry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-08017-9	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 Pang Yadong, Kojima Ryoto, Ito Hajime	4. 巻 16
2. 論文標題 Copper(I)-catalysed stereoselective debromoborylation of aliphatic 1,1-dibromo-1-alkenes with bis(pinacolato)diboron	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 6187 ~ 6190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8OB01778F	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 Ito Hajime, Seo Tamae, Kojima Ryoto, Kubota Koji	4. 巻 47
2. 論文標題 Copper(I)-catalyzed Stereoselective Defluoroborylation of Aliphatic Gem-Difluoroalkenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1330 ~ 1332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180656	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 Iwamoto Hiroaki, Imamoto Tsuneo, Ito Hajime	4. 巻 9
2. 論文標題 Computational design of high-performance ligand for enantioselective Markovnikov hydroboration of aliphatic terminal alkenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-04693-9	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 Kojima Ryoto, Akiyama Sota, Ito Hajime	4. 巻 57
2. 論文標題 A Copper(I)-Catalyzed Enantioselective α -Boryl Substitution of Trifluoromethyl-Substituted Alkenes: Synthesis of Enantioenriched α -gem-Difluoroallylboronates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7196 ~ 7199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201803663	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51件 (うち招待講演 16件 / うち国際学会 19件)

1. 発表者名 伊藤肇
2. 発表標題 メカノケミカル合成の夜明け
3. 学会等名 ケムステバーチャルシンポジウム【最先端有機化学】(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tamae Seo, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 In Situ Crystallization Enables Selective Monoarylation of Dibromoarenes
3. 学会等名 The 6.5th Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Ball-Mill Organic Synthesis: Mechano-redox and Solid State Cross-Coupling
3. 学会等名 Department Webmnar, Indian Institute of Science Education and Research (IISER) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠藤 康平・岩本 紘明・小澤 友・渡邊 裕太・久保田 浩司・今本 恒雄・伊藤 肇
2. 発表標題 三象限遮蔽型不斉ビスホスフィン配位子/銅(I)触媒系を用いたエナンチオ収束的ホウ素化反応の開発
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三浦 大洋・竹内 拓未・大崎 峻・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 脂肪族ケチミン類のホウ素化による光学活性第三級 -アミノボロン酸誘導体の触媒的不斉合成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 陸朗・上杉 実那美・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 空気下で簡便に実施可能な固体C-Nクロスカップリング反応
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤肇
2. 発表標題 メカノケミカル有機合成の夜明け
3. 学会等名 MRMforum2020 TS-5 動的分子アーキテクトゥクス（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤肇
2. 発表標題 シリルボランの新しい合成法と有機ケイ素求核反応への応用
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会 特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀬尾 珠恵・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 メカノケミストリーによる固体クロスカップリング反応
3. 学会等名 第32回万有札幌シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Solid-state cross-coupling as a new tool for organic chemistry
3. 学会等名 Mechanochemistry Virtual Symposium #1 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤肇
2. 発表標題 シリルホウ素化合物の新しい合成法と幅広いケイ素求核剤の発生
3. 学会等名 ケイ素化学協会 オンライン講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤 友、遠藤 康平、伊藤 肇
2. 発表標題 1,1-二置換アレン類のアルキルホウ素化反応による多置換アリルホウ素化合物の位置および立体選択的合成
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 高橋 陸朗、瀬尾 珠恵、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 塩基性条件下に不安定なアリル-ボロン酸を用いたメカノケミカル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 竹内 拓未、宍戸 亮介、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 ジヒドロシランのSi-Hモノホウ素化によるヒドロシリルボランの合成
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 瀬尾 珠恵、豊島 直喜、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 メカノケミストリーによる不溶性アリールハライドの固体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 YADONG PANG、JOO WON LEE、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 メカノレドックスによるC-H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 秋山 颯太、大山 夏生、遠藤 円、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒を用いたラジカルリレー機構によるオレフィンの分子間1,2-カルボホウ素化反応の開発
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 高橋 里奈、Anqi Hu、Yadong Pang、瀬尾 珠恵、久保田 浩司、伊藤 肇
2. 発表標題 無溶媒メカノケミカル合成による炭素求核剤として働く有機マグネシウム試薬の合成と有機合成への応用
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 Hajime Ito
2. 発表標題 Experimental Reaction Developments with Power of Computation
3. 学会等名 3rd ICReDD International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 眞下 峻希・田口 純平・関 朋宏・小野 ゆり子・武次 徹也・伊藤 肇
2. 発表標題 非芳香族アミノ酸類縁体分子の固体室温長寿命発光
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 宍戸 亮介・上杉 実那美・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 トリアルキルシリルボランの新規合成法の開発
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 小澤 友・岩本 紘明・竹ノ内 雄太・今本 恒雄・伊藤 肇
2. 発表標題 計算化学による直接エナンチオ収束ホウ素化反応の反応機構解析
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 高橋 陸朗・羽山 慶一・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 インドール及びピロールの脱芳香族シリル化反応の開発
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 羽山 慶一・小島 遼人・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒によるピロールの不斉脱芳香族ホウ素化反応の開発
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 三浦 大洋・竹内 拓未・大崎 駿・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒を用いた脂肪族ケチミン類に対する不斉ホウ素化反応の開発
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 竹内 拓未・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 計算化学を駆使した配位子デザインによるエチルメチルケトンの不斉ホウ素化
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 TAKAHASHI, Rina; KUBOTA, Koji; ITO, Hajime
2. 発表標題 Xantphos-ligated Palladium Dialkyl Complex as an Effective Precatalyst for Cross-coupling Reactions
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 Sota Akiyama, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 Copper(I)-Catalyzed Enantioselective Synthesis of Fluorine-Containing Allylic Boronates and their Transformations
3. 学会等名 Nanyang Research Conference Synthetic Chemistry and Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yu Ozawa, Hiroaki Iwamoto, Yuta Takenouchi, Tsuneo Imamoto, Hajime Ito
2. 発表標題 Reactivity and Enantioselectivity Enhancement of Direct Enantioconvergent Borylation by Gear-meshing-like Effect in Phosphorus Ligand
3. 学会等名 Nanyang Research Conference Synthetic Chemistry and Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宍戸 亮介・上杉 実那美・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 トリアルキルシリルボラン化合物の一般的合成法の開発
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田 浩司・羽山 慶一・高橋 陸朗・小島 遼人・伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒による脱芳香族ホウ素化およびケイ素化
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上杉 実那美・宍戸 亮介・久保田 浩司・伊藤 肇
2. 発表標題 新奇トリアルキルシリルボランの合成とシリルアニオン等価体としての利用
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋山 颯太
2. 発表標題 Copper(I)-Catalyzed selective Synthesis of Fluorine-Containing Organoboron Compounds and their Applications
3. 学会等名 第10回大津会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Copper(I)-catalyzed borylation: the discovery and recent development
3. 学会等名 Sichuan University Lecture
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋山 颯太、久保田 浩司、S. Malte Mikus、Paulo H. S. Paioti、Filippo Romiti、Qinghe Liu、Yuebiao Zhou、Amir. H. Hoveyda、伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒を用いた光学活性モノフルオロアルケニルアリルホウ素化合物の合成とそれら化合物を応用した含フッ素四級不斉中心の構築
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 Hiroaki Iwamoto, Tsuneo Imamoto, Hajime Ito
2. 発表標題 Computer-assisted design of asymmetric copper-catalyzed borylation of terminal aliphatic alkenes
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting & Exposition 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Takeuchi, Jumpei Taguchi, Rina Takahashi, Fabio Masero, Hajime Ito
2. 発表標題 Concise synthesis of potassium acyltrifluoroborates from aldehydes by borylation and oxidation
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting & Exposition 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Synthesis of Trialkylsilylboranes Through Rh-Catalyzed Borylation of Trialkylsilanes and generation of a Broad Range of Trialkylsilyl Nucleophiles
3. 学会等名 The 7th Asian Silicon Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Shishido, Minami Uesugi, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 General Synthesis of Oligosilanes: Rhodium-Catalyzed Si-H Borylation and Silicone-Silicone Coupling Reaction
3. 学会等名 10th Organometallic Catalysis Directed Towards Organic Synthesis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiichi Hayama, Ryoto Kojima, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 Enantioselective Borylative Dearomatization of Pyrroles Using Cu(I) Catalysis
3. 学会等名 20th Organometallic Catalysis Directed Towards Organic Synthesis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内 拓未、田口純平、高橋 里奈、Fabio Masero、伊藤 肇
2. 発表標題 アルデヒドのホウ素化と続く酸化によるカリウムアシルトリフルオロボレートの合成
3. 学会等名 第31回万有札幌シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryosuke Shishido
2. 発表標題 Direct dimesitylborylation of benzofurans via iridium-catalyzed C-H activation with silyldimesitylborane
3. 学会等名 The 47th Naito Conference on C-H Bond Activation and Transformation (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Copper(I)-Catalyzed Borylation with Diboron: the Beginning and Recent Study
3. 学会等名 Nanjing University Lecture (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Asymmetric Copper-Catalyzed Borylative Dearomatization: New Pathway to Optically Active Heterocyclic Boron Compounds
3. 学会等名 4th International Conference on Organometallic and Catalysis 2018 (OM&Cat 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Copper-Catalyzed Asymmetric Borylative Dearomatization for Optically Active Heterocyclic Compounds
3. 学会等名 16th Boron Chemistry Meeting in the Americas (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩本 紘明・小澤 友・今本 恒雄・伊藤 肇
2. 発表標題 銅(I)触媒による不斉ホウ素化反応における量子化学計算を駆使した高性能不斉ビスホスフィン配位子の合理的デザイン
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 Jumpei Taguchi, Takumi Takeuchi, Rina Takahashi, Jeffrey W. Bode, Hajime Ito
2. 発表標題 Oxidative Synthesis of α -Amino Acylborons and their Application to Peptide Ligation
3. 学会等名 The 8th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Computer-Assisted Design of P-Chirogenic Ligand for Enantioselective Markovnikov Hydroboration of Aliphatic Terminal Alkenes
3. 学会等名 The 8th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Copper(I)-catalyzed borylation: from the early to current study
3. 学会等名 Lecture at Suzhou Research Institute of LICP (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 Copper(I)-catalyzed borylation: from the early to current study
3. 学会等名 Lecture at University of Science & Technology of China (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hajime Ito
2. 発表標題 How do we design new chemical reactions by combining computations and experiments?
3. 学会等名 1st ICReDD International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 2,3-ビスホスフィノピラジン錯体、その製造方法、遷移金属錯体及び不斉触媒並びに有機ホウ素化合物の製造方法	発明者 伊藤肇、岩本紘明、 今本恒雄、田村健、 佐野夏博	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、P2017-074-wo01	取得年 2019年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

有機元素化学研究室 https://i.togroup.php.eng.hokudai.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
研究分担者	関 朋宏 (Seki Tomohiro) (50638187)	静岡大学・理学部・講師 (13801)	
研究分担者	前田 理 (Maeda Satoshi) (60584836)	北海道大学・理学研究院・教授 (10101)	
研究分担者	百合野 大雅 (Yurino Taiga) (20771504)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

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