

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：12602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K06474

研究課題名(和文) ホウ素アート錯体の直接光励起による有機ラジカル生成に基づく分子合成戦略

研究課題名(英文) Molecular synthesis based on radical formation by direct photoexcitation of boron-ate complex

研究代表者

隅田 有人 (Sumida, Yuto)

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・准教授

研究者番号：40630976

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直接励起による網羅的な有機ラジカル発生法の開発を目的とし、これを用いた高難度な分子変換を実現した。特に、boraceneから調製されたホウ素アート錯体を用いることで、従来困難であった可視光直接励起による有機ラジカル発生を達成し、その結果として多様な有機分子の高効率な変換を可能にした。この方法論は、従来の光触媒に依存しない直截的な化学変換を提供し、光合成化学における新たな手法の基盤を開拓するものである。本研究の成果は、有機合成、創薬科学、ケミカルバイオロジー、材料科学など多岐にわたる分野に大きく貢献するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、直接励起による有機ラジカル発生法という新たな化学手法を確立し、高難度な分子変換を実現した点にある。これにより、従来の熱的経路では困難であった反応様式を可能にし、有機合成の新たな可能性を切り拓いた。また、社会的意義としては、この新手法が創薬や材料科学などの分野での応用展開を見据えたものである点が挙げられる。特に、光触媒を必要としないため、コストや環境負荷の低減にも寄与する。本研究成果は、持続可能な化学プロセスの開発に貢献し、将来的には産業界での実用化も期待される。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop an exhaustive organic radical generation method by direct excitation and to achieve highly challenging molecular transformations using this method. In particular, by using boron-ate complexes prepared from boracene, organic radical generation by direct excitation with visible light, which was previously difficult, was achieved. The resultant system also enables highly efficient conversion of a wide variety of organic molecules. This methodology provides straightforward chemical transformations that do not rely on conventional photocatalysis and pioneers the basis for new methods in photosynthetic chemistry. The results of this research will contribute significantly to a wide range of fields, including organic synthesis, drug discovery science, chemical biology and materials science.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機ホウ素アート錯体 光反応 ラジカル反応

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機ラジカルは一電子に基づく反応性に由来して、二電子による化学変換とは異なる合成戦略をもたらす。近年、光レドックス触媒による温和な有機ラジカル発生を用いて、高難度な分子変換が次々と達成されている。可視光を利用した化学変換は、光エネルギーによる分子合成を可能にすることから、環境調和性に優れている。この光化学反応を用いた有機合成、すなわち合成光化学は、持続可能な分子合成法を提供するだけでなく、一電子移動 (SET) に基づく反応形式により、二電子機構とは異なる反応性、選択性を達成できる。近年、光レドックス触媒 (光触媒) を主体に多くの方法論が開発され、新たな合成ツールを供与し続けている。この光触媒による分子合成戦略の根幹は、可視光エネルギーを、光触媒を通して基質の活性化に利用し、温和な条件下で反応性ラジカルを簡便に活用できる点にある。しかしその反応設計には、これら光触媒の酸化還元過程を考慮する必要がある。すなわち、励起された光触媒と基質との SET が起こると、光触媒は一電子を失うかあるいは獲得する。触媒サイクルが完結し、反応がさらに進行するためには、逆向きの SET 過程が必要となる。その結果、触媒反応は多段階のエネルギーあるいは電子移動を経るため、いくつもの歯車が噛み合う必要がある。これに対して申請者は、反応基質が直接光励起により有機ラジカルを発生できれば、光触媒に依存しない直截的な化学変換になると考えた。本研究では、より直截的な、反応基質の直接光励起による有機ラジカル発生法に基づき、これらの課題を解決する。また反応系中での励起分子形成により触媒化を実現し、合成光化学における新たなプラットフォームの開拓に取り組んだ。具体的には、可視光励起されるホウ素アート錯体を設計し、励起エネルギーを炭素-ホウ素結合の選択的な切断に利用することで、革新的な有機ラジカル発生法と、それに基づく分子変換法を確立する。これは分子合成の基盤技術であるため、確立すれば、創薬・基礎医学など多くの分野への波及効果が期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題は、直接励起による網羅的な有機ラジカル発生法を開発し、有機合成における高難度な分子変換への活用を目的とする。申請者は、独自に見出した boracene から調製できるホウ素アート錯体が、これまで達成困難であった、可視光直接励起による有機ラジカル発生を見出しており (*J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 9938) これを基盤に新たな方法論開発に着手する。本研究では、直接励起による有機ラジカル発生法 (直接励起法) を基盤に、これまで困難であった分子変換を開発する。これに伴い、発生可能な有機ラジカルの拡大を目指して新たなホウ素アート錯体を設計する。さらに得られた知見をもとに反応系中でのホウ素アート錯体形成を利用して、直接励起法による分子変換の触媒化を達成する。以上を実現することで、光合成化学における新たな手法の基盤を開拓する。これにより有機合成のみならず、創薬科学、ケミカルバイオロジー、材料科学など、多岐に渡る分野へ大きく寄与できる。

3. 研究の方法

本研究では、ホウ素アート錯体を利用した光誘起ラジカル反応の開発とその応用を中心に進めた。まず、ホウ素アート錯体の合成を行った。前研究で報告した初期のホウ素アート錯体は、5環性ホウ素化合物 (boracene) に強い求核性を示す有機リチウムや有機マグネシウム化合物を反応させることで得られた。申請者はこれを第一世代として、次により官能基許容性に優れた第二世代ホウ素アート錯体の開発に取り組んだ。次に、光誘起ラジカル反応の実験を行うとともに、ホウ素アート錯体の光反応性を評価するために、光物性測定を行った。これにより、ホウ素アート錯体が光照射により効率的にラジカルを生成することを確認した。さらに、得られたラジカルを利用した有機合成反応の開発を行った。具体的には、ラジカル付加反応やラジカル環化反応を利用して、新規な有機分子を合成する方法を検討した。この際、反応条件の最適化を行い、反応の収率や選択性を向上させるためのパラメータを詳細に調査した。特に、温度、溶媒、照射時間などの条件が反応に与える影響について体系的に研究した (1)。

最後に、得られた化合物を光ケージド化合物への展開を行った。合成した有機分子の抗菌活性や抗がん活性を評価するために、*in vitro* および *ex vivo* の生物活性試験を実施した。これにより、ホウ素アート錯体を利用した光誘起ラジカル反応が、新規な生物活性物質の創出に有用であることを実証した (2)。以下、(1) と (2) に関して、その詳細について報告する。

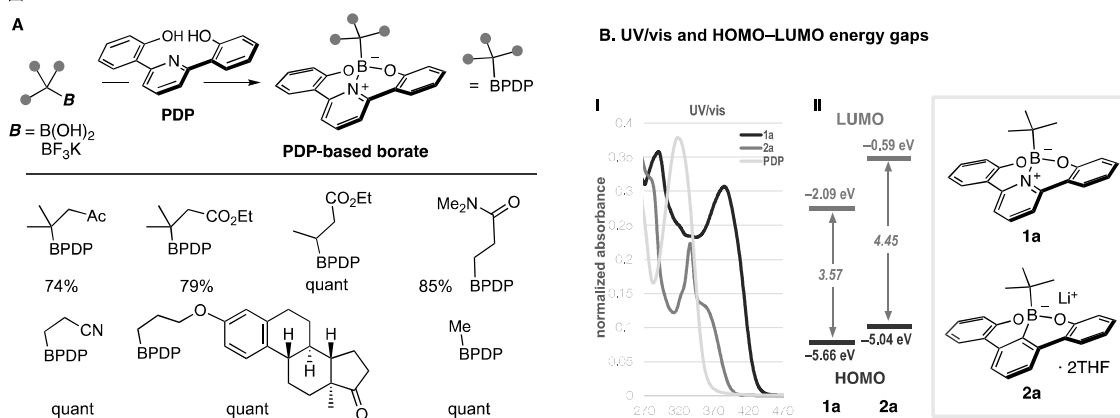
4. 研究成果

(1) 光励起ホウ素アート錯体を利用した有機合成反応の開発

Boracene を利用した光励起ホウ素アート錯体は、反応後に boracene が回収できるのが一つのメリットではあるものの、その調製に有機リチウムや Grignard 試薬を用いることから官能基許容性に問題があった。これを解決するには有機ボロン酸から調製できることが望ましい。そこで第一世代である boracene 由来のホウ素アート錯体の構造アナログとして、第二世代の光励起ホウ素アート錯体を設計した (図 1A)。このホウ素アート錯体は、2,2'-(pyridine-2,6-diyl)diphenol (以下、PDP) を三座配位子として、アルキルボロン酸あるいはアルキルトリフルオロボロン酸塩 (RBF₃K) から誘導できるため、ケトン、エステル、アミドなどさまざまな官能基を含んだホウ

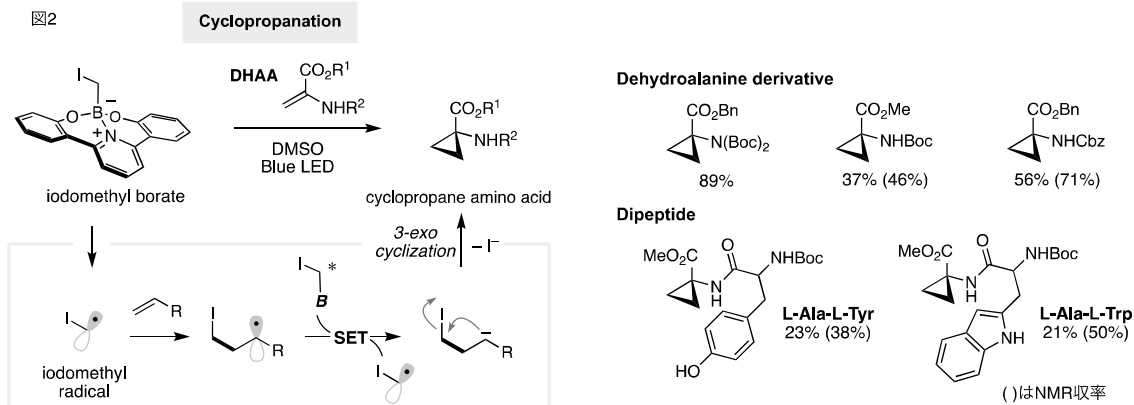
素アート錯体を合成できる。アルキルボロン酸に対して当モル量の PDP をトリエチルアミン存在下で作用させると、対応するホウ素アート錯体を得られた。次に、*tert*-BuBF₃K を出発物質として PDP とのホウ素アート錯体合成を試みた。最適化の結果、塩基は必須ではなく、加熱と同時にトリメチルシリルクロリド (TMSCl) を加えて BF₃K を活性化すれば、目的のホウ素アート錯体が定量的に得られることを見出した。この PDP 由来のホウ素アート錯体は、第一世代と比較して熱および酸性条件に高い耐性を示した。たとえば、この化合物は固体状態では空気下でも極めて安定であり、NMR モニタリング実験において重クロロホルム溶液中でも、数週間後に 1% 未満の分解しか観察されなかった。このホウ素アート錯体は、小過剰 (2~7 等量) のトリフルオロ酢酸 (TFA) の存在下でも目立った分解は見られなかった。加えて、本ホウ素アート錯体は従来のシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製できた。第 3 級、第 2 級、第 1 級アルキルボロン酸のいずれの場合でもホウ素アート錯体を合成でき、さらにメチルボロキシチンを用いることで、メチルホウ素アート錯体も調製できた。近年のホウ素化反応の隆盛によって、前駆体となるアルキルホウ素化合物は多彩に合成できるようになっている。このため、取得可能な PDP 配位型ホウ素アート錯体は広範囲になっている。合成した *tert*-ブチルホウ素アート錯体に関して、光物性や酸化還元電位を種々測定するとともに、量子化学計算により HOMO/LUMO を算出した。Boracene を基本骨格とした第一世代のホウ素アート錯体と比べると、吸収波長および発光波長は大きく長波長シフトしており、これは計算によって得られた HOMO/LUMO のエネルギーギャップからも一致している (図 1B)。単結晶 X 線構造解析からホウ素アート錯体 1a の炭素-ホウ素結合長 (1.629(2)Å) が第一世代ホウ素アート錯体 2a の (1.645(2)Å) と比べて僅かに伸長していることが明らかとなった。サイクリックボルタンメトリ測定では酸化波が 1.03 V (vs SCE in MeCN) に観測された。これは第一世代ホウ素アート錯体 (0.78 V vs SCE in MeCN) よりも大きく、励起状態における還元力が弱いことを示唆されたが、440 nm の可視光照射下で 4-シアノピリジンと反応させたところ、脱シアノアルキル化) が進行したことから、近年汎用される光酸化還元触媒と同等程度の十分な還元能を有している。

図 1



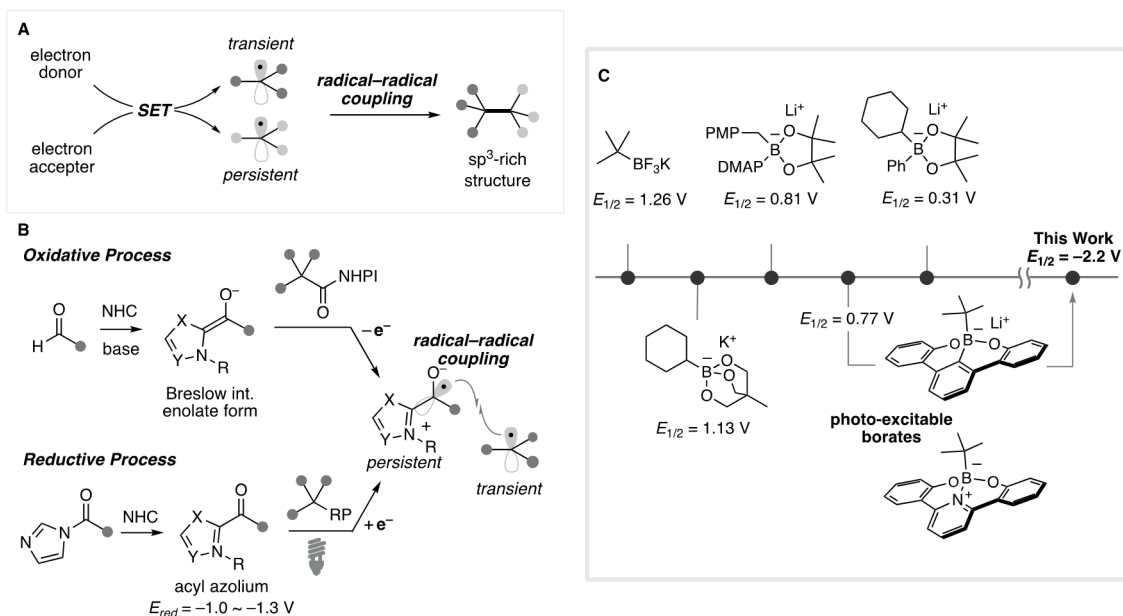
Minisci 反応は、ヘテロ芳香環に対してラジカル付加が起こり、続く再芳香族化によって形式的に C-H 結合を直接官能基化できる手法である。比較的複雑な化合物でも位置選択的に進行するため、有機合成や創薬化学で広く採用されている。ここ数年で、光酸化還元化学の登場で汎用性の高いラジカル発生が利用できるようになり、シリル化やホウ素化を含むさまざまなタイプの Minisci 反応が実現している。我々が見出したホウ素アート錯体を用いることで、酸化剤としての酸素ガスと可視光 (440 nm) のみで駆動する Minisci 反応が実現できた。レピジンに対して、メチルラジカルを含む様々なアルキルラジカル付加が進行し、またヘテロ芳香環としてはキニネなどの生物活性分子のアルキル化も可能であった。シクロプロピル基は低分子の生物活性や代謝耐性、またペプチド鎖などの立体構造制御に大きく関与するため、天然物や医薬品開発においては特に重要な構造単位である。広くは Simmons-Smith 反応のような [2+1] 環化反応や Corey-Chaykovsky 反応のような段階的の反応を用いるのが一般的である。一方、デヒドロアミノ酸 (DHAA) のシクロプロパン化は、基質が高度に官能基化されていることから、そのほとんどがジアゾ化合物を用いた遷移金属触媒によるシクロプロパン化に限られている。ラジカルを介したシクロプロパン化は近年新たな選択肢として有望視されているが、DHAA を用いた応用例はなかった。これに対して、申請者は、市販のヨードメチルトリフルオロホウ酸カリウム (ICH₂BF₃K) からヨウ素-炭素結合を損なうことなく、PDP 型ヨードメチルホウ素アート錯体を得られることを見出した (図 2)。PDP 型ヨードメチルホウ素アート錯体は、単結晶 X 線構造が確認できるとともにシリカゲルカラムで精製できた。PDP 型ヨードメチルホウ素アート錯体をシクロプロパン化剤として、種々の DHAA と反応させた。その結果、チロシンやトリプトファンなどのラジカル種と反応しうるアミノ酸由来の DHAA でも対応するシクロプロパン化が進行した。本シクロプロパン化のメカニズムは、幾つかの機構実験から、以下のように考えている。1) 励起されたホウ素アート錯体の炭素-ホウ素結合が均等開裂し、ヨードメチルラジカルが生成する。2) ヨードメチルラジカルのアルケンへのラジカル付加により、より熱力学的に安定な炭素中心ラジカルが形成される。3) もう一分子の励起ホウ素アート

錯体からの一電子還元によって炭素アニオンに変換される、ラジカル極性交差過程を経て、分子内環化が進行し、ラジカル連鎖機構となっていく。



ホウ素アート錯体の励起状態における高い一電子還元能を利用して、交差ラジカルカップリングが行えると考えた。異なる2つのラジカル種が反応する交差ラジカルカップリングは、sp³炭素リッチな構造を構築する上で、魅力的な手法となる。寿命が異なる2つのラジカル種が同程度の速度で形成する場合、長寿命なラジカルと短寿命なラジカルの、それぞれの自己反応速度の大きな差に起因して、交差ラジカルカップリングが高選択的に進行することが知られている。これは Persistent Radical Effect (PRE) と呼ばれ、PREに基づく交差ラジカルカップリングが近年数多く報告されている(図3A)。申請者は、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)による脱炭酸型交差ラジカルカップリングを報告している(図3B)。NHC触媒とアルデヒドより形成される Breslow 中間体から一電子受容体であるレドックス活性エステルに対して一電子移動が進行し、それぞれ長寿命なケチルラジカルと短寿命なアルキルラジカルが生じる。結果、高い選択性で交差ラジカルカップリングが起こり、嵩高いケトン体を与える。一方、カルボン酸から誘導可能なアシルドナー等価体とNHCから生じるアシルアゾリウム中間体が、還元剤によって一電子還元を受けることで、同様にケチルラジカルとアルキルラジカルを与えることも Scheidt や Studer らのグループを中心に報告されている。彼らは、光酸化還元触媒を媒介させることで、還元的な交差ラジカルカップリングを達成している。上記の背景のもと、申請者は、還元的プロセスにおける一電子還元剤とラジカル前駆体の両方を、光励起ホウ素アート錯体が担えば、より直截的で効率的なものになると考えた。つまり、アルキルホウ素化合物によってアシルアゾリウム中間体 (E_{1/2} = ca. -1.0 ~ -1.3 V vs SCE in MeCN) を一電子還元できれば、合成化学的に有用な手法になり得るが、汎用されるアルキルホウ素化合物では困難であった。これに対して、申請者が開発したホウ素アート錯体であれば、励起状態での高い還元力によって実現可能と期待した(図3C)。その検証のため、反応条件をスクリーニングしたところ、トリアゾールを活性中心としたNHC触媒とアシルイミダゾールをアシル供与体に用いた時に交差ラジカルカップリング反応を達成できた。ま

図3



た、アルケン添加によるラジカルリレー反応が効率よく進行し、ビシナルアルキルアシル化体が得られた。本反応における機構の知見を得るべく、UV-vis スペクトル測定および消光実験を行うことで、どの反応剤が電子移動を起こしているかを調べた。消光実験を行うことで、どの反応剤が電子移動を起こしているかを調べた。これらの結果から、電荷移動錯体を形成していない

ことやホウ素アート錯体のモル吸光係数が非常に大きいこと、さらに励起ホウ素アート錯体からアシルアゾリウム中間体への一電子還元が示唆されたため、ラジカルカップリング機構で進行していると考えている。

(2) 光励起ホウ素アート錯体を利用した網羅的ケージド化法の開発

光励起ホウ素アート錯体は光によって任意の時空間で炭素中心ラジカルを放出できるという技術に他ならない。申請者は、この性質を利用すれば、従来とは異なる光ケージド分子になると考えた。光ケージド分子とは、生理活性物質に対し光分解性保護基(Photoremovable Protecting Group = PPG)を連結することで、一時的に不活化した分子である。これは細胞内外局所での目的分子の生物活性発現や、*in vivo* imagingなども可能にするので、生命現象の機構解明に広く利用される分子ツールとなっている。汎用される PPG としてニトロベンジル基やクマリニル基、BODIPY、ルテニウム錯体、シアニン色素などがあり、一部は市販されている。しかし、いずれの PPG を用いた光ケージド化でも、その連結に求核性ヘテロ原子(CO₂H, OH, NH など)が必要となるため、標的の生物機能分子にこれらの官能基が存在しなくてはならない。これが光ケージド化できる生物機能分子の構造制限となっていた。申請者が開発した光励起ホウ素アート錯体では、炭素上で光ケージド化できることから、原理上では全ての有機分子が適用可能になる。申請者はターゲットとしてアセチルコリン(ACh)を選択した。AChはベタイン構造を有する普遍的な神経伝達物質であり、1世紀以上前に Dale によって発見・同定され、Loewi によって確認された最初の神経伝達物質である。AChは生物種を問わず最も重要な神経伝達物質であり、その濃度バランスの崩壊は、アルツハイマー型認知症などの脳機能障害やパーキンソン病などの運動障害など、ヒトにおける様々な疾患の原因となる。しかし、その構造単純さから「とっかかり」がなく、光ケージド化は未達成であった。申請者のケージド化戦略は以下の通りである。シクロプロパン化で用いた PDP 型ヨードメチルホウ素アート錯体を出発物質として、対応する第3級アミンを反応させる。得られたホウ素アート錯体が光照射により、 α -アンモニオメチルラジカルが生じ、このディストニックなラジカルが水素化されれば、形式的な N-メチル化によってアセチルコリンの脱ケージド化が達成できると考えた(図 5C)。実際に、さまざまな第3級アミンとヨードメチルホウ素アート錯体を作用させると Menshutkin 反応が進行し、対応するホウ素メチル化体が得られた(図 6A)。これらのベタイン構造を有するホウ素アート錯体も、合成できれば比較的安定であり、基本的にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製できる。この合成シーケンスに従って、アセチルコリンやピリドスチグミンを含む、さまざまなベタイン構造を持つ生物活性分子のケージド化体を構築できた。重水/重 DMSO (95/5)の混合溶媒中、LED (390 nm) 照射により炭素-ホウ素結合を開裂させると、期待通り、重水素化アセチルコリンの生成が確認できた。ケージドアセチルコリン **CagMe-ACh** の光物性を測定することで、アンケーシング断面積を算出した。アンケーシング断面積 ($\Phi_{FE}(\lambda_{irr})$) は、ケージド分子の性能を表す指標であり、反応量子収率/照射した波長の光子量で表される。今回開発したケージド分子は 24.4 (390 nm の LED ライトを使用した場合)であり、従来から汎用されるケージド分子と遜色ない値といえる。母骨格への電子的摂動の付与は、炭素-ホウ素結合の均等開裂の効率に関わるため、構造修飾はケージド分子としての性能を直截的に変化させる。電子求引基である CF₃ 基を導入した **CagMe^{CF3}-ACh** は、吸収波長の長波長シフト、より優れたアンケーシング断面積、安定性、溶解性を示した。さらに、脱ケージド化のメカニズムから、まず α -アンモニオメチルラジカルが生じるため、系中にチオールなどの水素源を添加することで、効率向上につながると考えた。そこで生理的条件を阻害しないトリペプチドであるグルタチオン(GSH)を選択して添加したところ、期待通り、アセチルコリンの生成が増加した。

本研究では、可視光で直接励起され、炭素-ホウ素結合開裂を起こすことでアルキルラジカルを生じるホウ素アート錯体を開発した。第二世代ホウ素アート錯体では、アルキルボロン酸に対して 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)diphenol (PDP) を三座配位子とすることで、官能基許容性の問題を大幅に解決できた。いずれのホウ素アート錯体も、励起状態では高い還元力を示す。結果として光酸化還元触媒を必要とすることなく、一電子還元を伴ったラジカル反応が可能となった。また、この事象を「意図した時空間でのラジカル発生」と視点を変えることで、有機分子の炭素原子上での脱着を可能とする光ケージド化法へと転化した。実際に細胞条件下、あるいはハエの脳を使った実験によってイメージングプローブとして利用可能であることを示した。

- (1) Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5865.
- (2) Kemmochi, M.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100640.
- (3) Nakamura, R.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1001.
- (4) Sato, Y.; Goto, Y.; Nakamura, K.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12886.
- (5) Nakamura, R.; Yamazaki, T.; Kondo, Y.; Tsukada, M.; Miyamoto, Y.; Arakawa, N.; Sumida, Y.; Kiya, T.; Arai, S.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 10651.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Rikako, Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 95
2. 論文標題 Direct Photoexcitable Iodomethylborate Enabling Cyclopropanation of Reactive Alkenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1001 ~ 1005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220112	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 Takemura Naho, Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 12
2. 論文標題 Organic Photoredox-Catalyzed Silyl Radical Generation from Silylboronate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7804 ~ 7810
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c01964	査読の有無 無
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 Miyamoto Yusuke, Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 23
2. 論文標題 Generation of Functionalized Alkyl Radicals via the Direct Photoexcitation of 2,2 -(Pyridine-2,6-diyl)diphenol-Based Borates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5865 ~ 5870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c01996	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 Nakano Misaki, Nakamura Rikako, Sumida Yuto, Nagao Kazunori, Furuyama Taniyuki, Inagaki Fuyuhiko, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 69
2. 論文標題 Fluorescent-Oxaboroles: Synthesis and Optical Property by Sugar Recognition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 526 ~ 528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c21-00179	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 Kemmochi Marin, Miyamoto Yusuke, Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct Photoexcitation of Borate Enabling Minisci Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1~5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100640	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 Yukiya, Goto Yamato, Nakamura Kei, Miyamoto Yusuke, Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 11
2. 論文標題 Light-Driven <i>N</i> -Heterocyclic Carbene Catalysis Using Alkylborates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 12886 ~ 12892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c04153	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 Sumida Yuto, Ohmiya Hirohisa	4. 巻 50
2. 論文標題 Direct excitation strategy for radical generation in organic synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 6320 ~ 6332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cs00262g	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19件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 佐藤 由季也・隅田 有人・大宮 寛久
2. 発表標題 光駆動型プロトン共役電子移動に基づくN-ヘテロ環カルベン触媒系を用いたアルケンのアミドアシル化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 梨香子・近藤 結衣・塚田 美穂・新井 敏・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 炭素-ホウ素結合の光開裂に基づく分子ケージド法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武村 菜穂・隅田 有人・大宮 寛久
2. 発表標題 光酸化還元触媒とシリルボランを用いたシリルラジカル形成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隅田 有人
2. 発表標題 光駆動型ホウ素アート錯体を活用したラジカル介在型分子変換
3. 学会等名 令和3年度第2回 有機金属若手研究者の会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 由季也・隅田 有人・大宮 寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン/光酸化還元協働触媒によるアルケンのアミドアシル化反応
3. 学会等名 第51回複素環化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 梨香子・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 光励起ヨードメチルホウ素アート錯体によるアルケンのシクロプロパン化反応
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 由季也・隅田 有人・大宮 寛久
2. 発表標題 N-ヘテロ環カルベン/光酸化還元協働触媒によるアルケンのアミドアシル化反応
3. 学会等名 第15回 有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隅田 有人
2. 発表標題 ホウ素アート錯体の特性に基づく分子構築法の開拓
3. 学会等名 第48回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村梨香子・近藤結衣・塚田美穂・新井敏・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 炭素-ホウ素結合の光開裂に基づく分子ケージド化法の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤由季也・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 光駆動型プロトン共役電子移動に基づくN-ヘテロ環カルベン触媒系を用いたアルケンのアミドアシル化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武村菜穂・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 光酸化還元触媒とシリルボランを用いたシリルラジカル形成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隅田有人
2. 発表標題 光駆動型ホウ素アート錯体を活用した ラジカル介在型分子変換
3. 学会等名 令和3年度第2回 有機金属若手研究者の会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Miyamoto, Yuto Sumida, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Generation of Functionalized Alkyl Radicals via the Direct Photo- Excitation of 2,2 - (Pyridine-2,6-diyl)diphenol-Based Borates
3. 学会等名 AIMECS 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rikako Nakamura, Yuto Sumida, Hirohisa Ohmiya
2. 発表標題 Light-Driven Cyclopropanation of Alkenes with Iodomethylborate
3. 学会等名 AIMECS 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村梨香子・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 ヨードメチルホウ素アート錯体とアルケンを用いた可視光駆動型シクロプロパン化反応
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤結衣・荒川希美・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 炭素-ホウ素結合開裂に基づく光ケージドプロープの開発
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村溪・佐藤由季也・後藤大和・隅田有人・大宮寛久
2. 発表標題 ホウ素アート錯体の光励起を活用したラジカルリレー型N-ヘテロ環カルベン触媒反応
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
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 アザボラセン型ホウ素アート錯体の直接光励起によるラジカル形成
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤由季也・中村溪・竹田光孝・後藤大和・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 第19回 次世代を担う有機化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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

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