

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288048

研究課題名(和文) 立体的に混み合ったsp<sup>3</sup>炭素での触媒の高効率結合変換による不斉中心構築研究課題名(英文) Development of Catalytic Methods for Construction of Stereogenic Centers through Bond Formation with Sterically Demanding sp<sup>3</sup> Carbons

研究代表者

大村 智通 (Ohmura, Toshimichi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00378803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：立体的に混み合った環境にあるsp<sup>3</sup>炭素-水素結合を、高い触媒効率で炭素-ホウ素結合に変換する新しいイリジウム触媒系を確立した。また、sp<sup>3</sup>炭素-水素結合が炭素-炭素多重結合に付加する触媒的ヒドロアルキル化を見出した。さらに、窒素官能基を 位に有する分岐型アルキルホウ素反応剤を用い、立体特異的鈴木-宮浦カップリングの新知見を得るとともに、アルカリ金属アルコキッドにより促進される求核的炭素-炭素結合形成反応を明らかとした。本成果は、光学活性なキラル分子群の効率的創出に資すると考えられ、医薬品開発や機能性材料開発、不斉認識の研究等に有益であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The principle investigator established an efficient iridium catalyst system for conversion of sterically demanding C(sp<sup>3</sup>)-H bonds into C(sp<sup>3</sup>)-B bonds. He also found an iridium-catalyzed addition of C(sp<sup>3</sup>)-H bond across carbon-carbon multiple bonds, namely hydroalkylation. New insights into  $\alpha$ -aminoalkylboron reagents in stereospecific Suzuki-Miyaura coupling, as well as in nucleophilic carbon-carbon bond formation mediated by alkali metal alkoxides, is obtained in the present study. These findings are valuable for rapid production of enantioenriched chiral molecules, which would innovate drug and functional material developments and researches involving chiral recognition.

研究分野：有機金属化学、有機合成化学

キーワード：不斉化学合成 合成化学 有機ホウ素化合物 遷移金属触媒 触媒の分子変換

## 1. 研究開始当初の背景

医薬品開発や機能性材料開発、不斉認識の研究等においては、最適な機能を発現するキラルな有機分子を見出すために、分子構造と分子機能・分子物性の相関評価を系統的に実施する必要があり、そのため候補分子ライブラリーの迅速な構築が鍵となると言える。一方で、物質生産における低環境負荷・省エネルギーに対する社会的要請は近年ますます高まっており、これを踏まえつつ光学活性なキラル分子群を効率よく精密に合成するための方法論創出が強く求められている。本研究課題では、遷移金属触媒を用いる  $sp^3$  炭素での結合変換に焦点を絞り、立体化学を高度に制御し高効率で不斉中心を構築する触媒的新手法の開発に取り組んだ。特に  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的活性化を基軸としたアキラルな有機基質のエナンチオ選択的官能基化(戦略1)ならびにキラル有機金属反応剤と触媒金属のトランスメタリゼーションを鍵とする立体特異的炭素-炭素結合形成(戦略2)について検討した。戦略1において取り組んだ  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的変換は、対応する  $sp^2$  炭素-水素結合の触媒的変換に比較して困難な反応であり、研究が立ち後れていたことから、有効な触媒系の開拓と変換に適した基質構造に関する基盤的知見の獲得が急務となっていた。また、戦略2において扱った位に分岐を有する非環状アルキル金属反応剤は、立体的な要因による低反応性と、アルキル遷移金属中間体の副反応(水素脱離)の制御の困難さから、反応開発と合成的応用に関する研究は立ち後れていた。

## 2. 研究の目的

上述の戦略1ならびに戦略2について検討を行うことにより、 $sp^3$  炭素での高効率結合形成を実現し、立体化学を高度に制御して不斉中心を構築可能な、触媒的新手法を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

上述の戦略1ならびに戦略2について、並行して検討を行った。戦略1では、 $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的ホウ素化について重点的に検討を進めた。また、 $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的付加反応であるヒドロアルキル化の開発に取り組んだ。戦略2では、位に窒素官能基を有する光学活性アルキルホウ素反応剤の立体特異的鈴木-宮浦カップリングを検討した。また、同様のホウ素反応剤を用いるハロゲン化アルキルの求核的  $\alpha$ -アミノアルキル化の開発に取り組んだ。

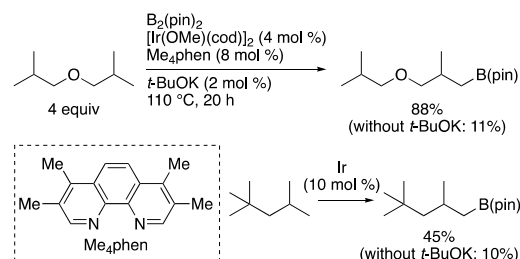
## 4. 研究成果

(1)  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的ホウ素化(戦略1)

立体的に混み合ったイソプロピル基を有するジイソブチルエーテルや 2,2,4-トリメチルペンタンの C-H ホウ素化について、有効

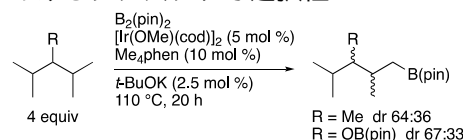
な触媒系の探索を行った(図1)。その結果、3,4,7,8-テトラメチルフェナントロリン( $Me_4phen$ )を配位子に有するイリジウム触媒が効果的であることを明らかにするとともに、触媒量の  $t$ -BuOK を共存させることにより、触媒回転効率(TON)が4.5~8.0倍向上することを見出した。

図1. イソプロピル基の高効率 C-H ホウ素化



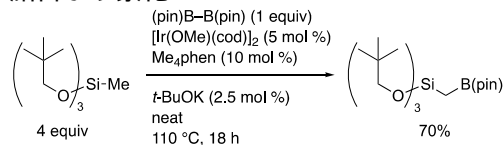
イソプロピル基の位に分岐のある基質に対し上述の C-H ホウ素化条件を適用した(図2)。しかしながら生成物のジアステレオマー比は低く(dr 64:36~67:33)反応点近傍の立体化学にはあまり影響を受けないことが明らかとなった。

図2.  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的ホウ素化におけるジアステレオ選択性



$sp^3$  炭素-水素結合の触媒的ホウ素化に適した基質構造を探索し、ケイ素上に高いネオペンチルオキシ基が3つ置換したメチルシランのメチル炭素-水素結合が効率よく化学選択的にホウ素化できることを見出した(図3)。

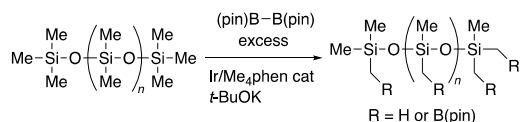
図3. 高いネオペンチルオキシ基が3つ置換したメチルシランの効率的  $sp^3$  炭素-水素結合ホウ素化



従来の  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的ホウ素化は、基質を大過剰量(通常4当量)用い、ホウ素源であるビス(ピナコラート)ジボロンを制限物質とする必要があった。これはジボロンを過剰量用いると触媒の失活が速く、目的物の収率低下を招くためである。上述した Ir/ $t$ -BuOK 触媒系は、この点においても改善をはかれることを見出した。ジメチルポリシロキサンに対し過剰量のジボロンを用いて反応を行うと、多重 C( $sp^3$ )-H ホウ素化が効率よく進行した(図4)。ドデカメチルペンタ

シロキサン ( $n = 3$ ) の反応では、最高 4 個のメチル基をポリルメチル基に変換できた。

図 4. ジメチルポリシロキサンの多重  $sp^3$  炭素-水素結合ホウ素化

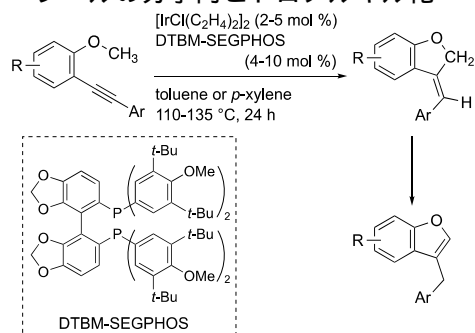


本研究課題の研究期間においては、メチレン炭素-水素結合の効率的変換およびエナンチオ選択的 C-H ホウ素化の実現には至らなかったが、上述した成果は立体的に混み合った  $sp^3$  炭素の効率的変換に資する新知見であり、これを基に不斉 C-H ホウ素化の確立に向け今後更に検討を進める予定である。

(2)  $sp^3$  炭素-水素結合の触媒的付加反応：分子内ヒドロアルキル化の開発 (戦略 1)

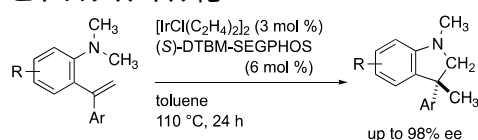
$sp^3$  炭素-水素結合の活性化に有効な触媒系の探索において、酸素の位炭素-水素結合が分子内の炭素-炭素三重結合に付加する分子内ヒドロアルキル化を見出した (図 5)。反応条件を精査し、(i) 嵩高く電子供与性の芳香環がリン上に置換したピフェニル型二座リン配位子 DTBM-SEGPHOS とイリジウムを組み合わせた触媒が、 $sp^3$  炭素-水素結合活性化に高活性であること、および (ii) 酸素および窒素原子の位に位置する  $sp^3$  炭素-水素結合が効率よく活性化できること、の二点を明らかとした。

図 5. イリジウム触媒による *o*-アルキルアニソールの分子内ヒドロアルキル化



また、炭素-炭素三重結合よりも反応性の劣る炭素-炭素二重結合に対し、分子内付加が進行する触媒系を見出すとともに、生成物に生じる第四級不斉炭素中心の立体化学を高度に制御できることを明らかとした (図 6)。

図 6. イリジウム触媒による *o*-アルケニル-N-メチルアニリンのエナンチオ選択的分子内ヒドロアルキル化

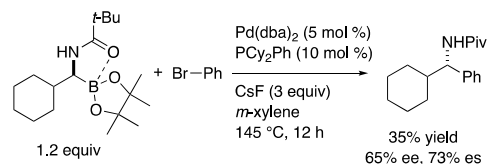


上述した成果は、メチレン炭素-水素結合の活性化に有効な触媒系の開発、ならびに立体的に混み合った  $sp^3$  炭素の立体選択的形に資する基盤的新知見であり、今後更に検討を進める予定である。

(3) 位に窒素官能基を有する光学活性アルキルホウ素反応剤の立体特異的鈴木-宮浦カップリング (戦略 2)

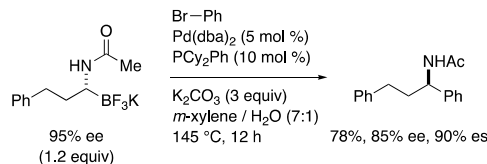
位にピバロイルアミノ基を有する光学活性アルキルホウ素反応剤を用いて、立体特異的鈴木-宮浦クロスカップリングを検討した (図 7)。その結果、分岐アルキル基を有するホウ素反応剤では、反応効率および不斉転写効率が共に低下したことから、反応点近傍の立体的要因の影響を受けやすいことが明らかとなった。

図 7. 分岐アルキル基を有するホウ素反応剤の立体特異的鈴木-宮浦クロスカップリング



一方、ボラート構造のホウ素反応剤を用いたところ、反応効率を維持するために反応条件の再検討が必要であったものの、ホウ酸エステル構造のホウ素反応剤よりも高い不斉転写効率が達成できることを見出した (図 8)。

図 8. アート錯体型ホウ素反応剤の立体特異的鈴木-宮浦クロスカップリング



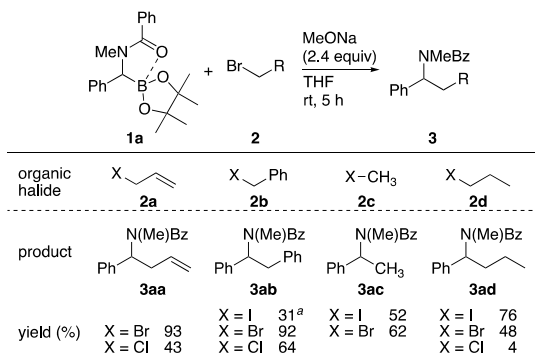
上述した成果は、高度な立体化学制御を伴う触媒的炭素-炭素結合形成法の確立に資すると考えられ、これを基に今後研究をさらに展開する予定である。

(4) 位に窒素官能基を有するベンジルホウ素反応剤による有機ハロゲン化物の求核的  $\alpha$ -アミノアルキル化 (戦略 2)

位に窒素官能基を有するベンジルホウ素反応剤と臭化アリルのカップリング反応を検討中に、化学量論量のアルカリ金属アルコキシドの存在下、遷移金属触媒を用いなくてもカップリング反応が効率よく進行することを見出した。MeONa を用い THF 中室温で **1a** と種々の有機ハロゲン化物の反応を検討した (図 9)。その結果、(i) 有機ハロゲン化物の反応性は  $S_N2$  反応と同様の傾向であり、求核的な  $\alpha$ -アミノベンジル化が進行

していること、(ii)メトキシドによる  $S_N2$  反応が競争するため、ヨウ化ベンジルやヨウ化メチルのように  $S_N2$  反応に高い反応性を示す有機ハロゲン化物の反応では目的物の収率が低下すること、の二点が明らかとなった。

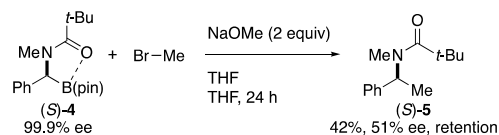
図 9. 様々な有機ハロゲン化物との反応



<sup>a</sup>  $\text{MeOCH}_2\text{Ph}$  (44%) was also formed.

光学的に純粋な出発物を用いて検討を行ったところ、不斉転写効率は 51% まで低下してしまうものの、(S)-4 と臭化メタンの反応から得られた 5 は S 体が主たる鏡像異性体であったことから、反応は立体保持で進行することが明らかとなった (図 10)。

図 10. 求核的  $\alpha$ -アミノアルキル化における不斉転写効率と立体化学



上述した成果は、有機ホウ素化合物の化学における新知見であり、立体的に混み合った  $sp^3$  炭素上での実践的炭素-炭素結合形成法の確立に資すると考えられることから、今後更に検討を進める予定である。

## 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 3 件)

Toshimichi Ohmura, Ikuo Sasaki, Takeru Torigoe, Michinori Sugimoto, “A (Borylmethyl)silane Bearing Three Hydrolyzable Groups on Silicon: Synthesis via Iridium-Catalyzed  $C(sp^3)$ -H Borylation and Conversions to Functionalized Siloxanes”, *Organometallics* **2016**, *35*, 1601-1603 (査読有)

DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00316

Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura, Michinori Sugimoto, “Iridium-Catalyzed Intramolecular Methoxy C-H Addition to Carbon-Carbon Triple Bonds: Direct Synthesis of 3-Substituted Benzofurans from

*o*-Methoxyphenylalkynes”, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10415-10419 (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201602152

Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura, Michinori Sugimoto, “Utilization of a Trimethylsilyl Group as a Synthetic Equivalent of a Hydroxyl Group via Chemoselective  $C(sp^3)$ -H Borylation at the Methyl Group on Silicon”, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2943-2956 (査読有)

DOI: 10.1021/acs.joc.6b02917

[学会発表] (計 42 件)

Toshimichi Ohmura, “Functionalization of Organosilicon Feedstocks and Their Derivatives via Catalytic Borylation of the  $C(sp^3)$ -H Bonds”, 2014 Canada-Japan Workshop, 2014 年 7 月 4 日、Ottawa University (カナダ) [招待講演]

Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Sugimoto, “Catalytic Functionalization of Sterically Hindered  $C(sp^3)$ -H Bonds: An Efficient Iridium Catalyst System for Directing Group-Free C-H Borylation”, XIXth International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-XIX), 2014 年 7 月 10 日、Ottawa Convention Center (カナダ)

Toshimichi Ohmura, Kyoko Miwa, Michinori Sugimoto, “Catalytic Construction of Stereogenic Carbon Centers via Stereospecific Suzuki-Miyaura Coupling of  $\alpha$ -(Acylamino)alkylboron Reagents”, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-26), 2014 年 7 月 15 日、ロイトン札幌

Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Sugimoto, “Iridium/*t*-BuOK-Catalyzed  $C(sp^3)$ -H Borylation of the TMS Group of Alkyltrimethylsilanes Leading to the Synthesis of Alkanols”, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-26), 2014 年 7 月 17 日、ロイトン札幌

大村智通、鳥越尊、杉野目道紀、「イリジウム触媒による立体的に混み合った  $sp^3$  炭素-水素結合の高効率ボリル化」、第 61 回有機金属化学討論会、2014 年 9 月 24 日、九州大学

大村智通、三輪恭子、杉野目道紀、「非ベンジル型  $\alpha$ -(アシルアミノ)アルキルホウ素反応剤の立体特異的鈴木-宮浦カップリング」、第 61 回有機金属化学討論会、2014 年 9 月 25 日、九州大学

大村智通、鳥越尊、杉野目道紀、「触媒的炭素-水素結合ホウ素化を鍵とするトリメチルシリル基の水酸基への変換」、第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム、2014 年 10 月 17 日、ラフォーレ那須 (栃木県)

Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe,

Michinori Suginome, "C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Activation without Assistance of Coordinating Functional Groups: Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Alkylsilanes and Aliphatic Compounds", The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014), 2014年10月28日、東大寺総合文化センター(奈良県)

大村智通「ホウ素反応剤を用いる触媒的分子変換の新展開」、近畿化学協会ヘテロ原子部会平成26年度第3回懇話会、2015年2月12日、大阪科学技術センター[招待講演]

大村智通、佐々木郁雄、鳥越尊、杉野目道紀、「イリジウム触媒によるメチルアルコキシシランのケイ素上メチル基選択的sp<sup>3</sup>炭素-水素結合ホウ素化」、日本化学会第95春季年会、2015年3月27日、日本大学

Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, "Highly-Efficient Ir/*t*-BuOK Catalyst for Non-Directed C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation", 日本化学会第95春季年会、2015年3月27日、日本大学

大村智通、西浦弘樹、杉野目道紀、「アミノメチル」シリルボラン:パラジウム触媒を用いるシレン等価体としての利用」、日本化学会第95春季年会、2015年3月29日、日本大学

Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, "Enabling Oxidative Conversion of Alkyltrimethylsilanes to Alkanols by Chemoselective C-H Borylation at Methyl Group on Silicon", 46th Silicon Symposium, 2015年6月22日、University of California, Davis campus (米国)

Toshimichi Ohmura, "Novel Molecular Transformations Using Boron Reagents and Catalysts", Chuo Organometallic Seminar, 2015年6月27日、中央大学(東京)

Toshimichi Ohmura, Kyoko Miwa, Kousuke Sugihara, Michinori Suginome, "Synthesis of Chiral Amines via Catalytic Carbon-Carbon Bond Formation Using Enantioenriched  $\alpha$ -(Acetylamino)alkylboron Compounds", IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress, 2015年8月10日、Busan (韓国)

Toshimichi Ohmura, Ikuo Sasaki, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, "Catalytic C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation-Based Functionalization of Methylalkoxysilanes", The 5th Asian Silicon Symposium jointly with the 3rd International Symposium on Applied Silicon Chemistry (ASIS-5, ISASC-3), 2015年10月19日、Jeju (韓国)

Toshimichi Ohmura, Hiroki Nishiura, Michinori Suginome, "An (Aminomethyl)borylsilane as a Synthetic Equivalent of Silene under Palladium-Catalyzed Conditions", The 5th

Asian Silicon Symposium jointly with the 3rd International Symposium on Applied Silicon Chemistry (ASIS-5, ISASC-3), 2015年10月19日、Jeju (韓国)

大村智通、佐々木郁雄、鳥越尊、杉野目道紀、「トリアルコキシメチルシランのケイ素上メチル基選択的C-Hホウ素化」、第19回ケイ素化学協会シンポジウム、2015年10月19日、ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市)

鳥越尊、大村智通、杉野目道紀、「イリジウム触媒炭素-水素結合ホウ素化を鍵とするジメチルシラシクロペンタンの1,4-ジオールへの変換」、第19回ケイ素化学協会シンポジウム、2015年10月19日、ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市)

大村智通、西浦弘樹、杉野目道紀、「シレン合成等価体として利用可能なポリルシランの開発」、第19回ケイ素化学協会シンポジウム、2015年10月19日、ラフォーレ琵琶湖(滋賀県守山市)

⑳ 大村智通「ホウ素反応剤を用いる触媒的分子変換反応の開拓-常識を越える新反応を求めて-」、触媒学会有機金属研究会オルガノメタリックセミナー2015「新しい分子変換に挑戦する有機金属化学」、2015年10月30日、東北大学[招待講演]

㉑ Toshimichi Ohmura, "Novel Molecular Transformations Based on Catalytic Activation of Boron-Containing  $\sigma$ -Bonds by Transition Metals or 4,4'-Bipyridines", Pacificchem 2015, 2015年12月18日、Honolulu, Hawaii (米国)[招待講演]

㉒ 大村智通、恵村一木、鳥越尊、杉野目道紀、「イリジウム触媒によるシロキサン化合物のマルチC(sp<sup>3</sup>)-Hホウ素化」、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学

㉓ Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, "Iridium-Catalyzed Intramolecular Addition of C(sp<sup>3</sup>)-H Bond to Carbon-Carbon Triple Bond", 日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学

㉔ 大村智通、佐々木郁雄、杉野目道紀、「(アミノシリル)ボランを用いた無触媒シリレン挿入を鍵とするアルコキシシランのアルコキシジシランへの変換」、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大学

㉕ 大村智通、佐々木郁雄、鳥越尊、杉野目道紀、「イリジウム触媒によるsp<sup>3</sup>炭素-水素結合ホウ素化に基づく官能性ポリシロキサン合成」、第5回JACI/GSCシンポジウム、2016年6月3日、ANAクラウンプラザ神戸

㉖ Toshimichi Ohmura, Ikuo Sasaki, Michinori Suginome, "Use of Amino(boryl)silane as a Synthetic Equivalent of Silene under Transition-Metal-Free Conditions", 47th

- Silicon Symposium, 2016 年 6 月 20 日、Oregon (米国)
- ②⑧ Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, “Iridium-Catalyzed Intramolecular Hydroalkylation of Alkynes via C(sp<sup>3</sup>)-H Activation at a Methoxy Group”, 17th Tetrahedron Symposium, 2016 年 6 月 30 日、Sitges (スペイン)
- ②⑨ Toshimichi Ohmura, Kazuki Emura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, “Multiple Functionalization of Dimethylpolysiloxanes Based on Iridium-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation”, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 2016 年 7 月 12 日、京都
- ③⑩ Toshimichi Ohmura, Yohei Morimasa, Michinori Suginome, Yasujiro Murata, Tomoya Ichino, Tetsuya Taketsugu, Satoshi Maeda, “4,4'-Bipyridine-Catalyzed Diboration of Pyrazines: B-B Bond Activation through Radical Pathway”, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 2016 年 7 月 14 日、京都
- ③⑪ Toshimichi Ohmura, Kazuki Emura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, “Multiple C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation Using Ir/*t*-BuOK Catalyst System for the Synthesis of Functionalized Dimethylpolysiloxanes”, The 3rd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat 2016), 2016 年 8 月 29 日、Seoul (韓国)
- ③⑫ 鳥越尊、大村智通、杉野目道紀、「メトキシ C-H 結合のアセチレンへのイリジウム触媒分子内ヒドロアルキル化に基づくベンゾフラン合成」, 第 63 回有機金属化学討論会、2014 年 9 月 15 日、早稲田大学 (東京)
- ③⑬ 大村智通、佐々木郁雄、鳥越尊、杉野目道紀、「3 つの加水分解性基を有するメチルシランの化学選択的 C(sp<sup>3</sup>)-H ボリル化に基づく官能性ポリシロキサン合成」, 第 63 回有機金属化学討論会、2014 年 9 月 15 日、早稲田大学 (東京)
- ③⑭ 大村智通、恵村一木、鳥越尊、杉野目道紀、「イリジウム触媒多重 C(sp<sup>3</sup>)-H ホウ素化に基づくジメチルポリシロキサンの官能基化」, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム、2016 年 10 月 7 日、安芸グランドホテル (広島県)
- ③⑮ Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, “Iridium-Catalyzed Sequential Activation of C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds: Benzofuran Synthesis through Intramolecular Hydroalkylation Followed by Double Bond Migration”, ACP-2016-Koria, 2016 年 10 月 29 日、Daejeon (韓国)
- ③⑯ Toshimichi Ohmura, “Iridium-Catalyzed Chemoselective C(sp<sup>3</sup>)-H Functionalization for Synthesis of Organoboron Compounds and Heterocycles”, Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), 2016 年 11 月 12 日、Taipei (台湾) [招待講演]
- ③⑰ Toshimichi Ohmura, Kousuke Sugihara, Michinori Suginome, “ $\alpha$ -(Acylamino)benzylboronic Esters as a Synthone of  $\alpha$ -Aminobenzyl Anion for Synthesis of Nitrogen-Containing Organic Compounds”, 21st International Conference on Organic Synthesis, 2016 年 12 月 15 日、Mumbai (インド)
- ③⑱ Toshimichi Ohmura, “Synthesis of Organometallic Compounds and Heterocycles Based on Iridium-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Activation”, The 13th Kinki-Youngnam Joint Symposium on Organometallic Chemistry, 2017 年 1 月 25 日、京都大学 [招待講演]
- ③⑲ Toshimichi Ohmura, Ikuo Sasaki, Michinori Suginome, “Nickel-Catalyzed Alkene-Alkene-Silylene [2+2+1] Cycloaddition with Use of (Aminosilyl) boronic Esters as a Synthetic Equivalent of Silylene”, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜)
- ④① 大村智通、杉原弘亮、杉野目道紀、「 $\alpha$ -アミノアルキルホウ素反応剤を用いる有機ハロゲン化物の無触媒  $\alpha$ -アミノアルキル化」, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜)
- ④② Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura, Michinori Suginome, “Iridium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Addition of N-Methyl C-H Bond across C-C Double Bond Giving Dihydroindoles”, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜)
- ④③ 大村智通、日下智史、杉野目道紀、「イリジウム触媒による炭素-炭素二重結合へのメトキシ C-H 結合の分子内付加反応」, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/suginome-lab/jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大村 智通 (OHMURA, Toshimichi)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号： 00378803

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし