

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21200033

研究課題名（和文）高次選択的反応に有効な触媒化学と超分子化学を結ぶしなやかな動的錯体触媒の設計

研究課題名（英文）Design of Conformationally Flexible Tailor-Made Catalysts toward Higher-Ordered-Selective Reactions Based on Single/Supra-molecular Chemistry

研究代表者

波多野 学 (HATANO MANABU)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：20362270

研究成果の概要（和文）：21世紀の目指す有機合成化学に相応しいグリーンサステイナブルプロセスの実現に向け、複数の小分子に酸と塩基を適切に配置し、酸・塩基のしなやかな動的相互作用を利用して酵素レベルの触媒機能を小分子で制御する。単一小分子触媒の精密設計と超分子化学の分子を繋ぐ技術を基盤とする。従来の触媒には不向きな高次選択的な不斉触媒反応を指向したテーラー・メイド触媒の創製が究極の目的である。しなやかな酸・塩基複合型触媒を開発し、不斉アミナル合成、不斉シアノ化合成、不斉マンニッヒ反応、不斉ヒドロホスホニル化反応、不斉 Diels-Alder 反応、エステル交換反応などの開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：To develop an extremely efficient green sustainable chemistry in the 21<sup>st</sup> century, we designed the highly active catalysts with the use of a variety of associative interactions between acids and bases of small molecules. The key to developing the novel ‘tailor-made catalysts’ toward the higher-ordered substrate-, regio-, chemical-, stereo-selectivities of the reactions is special designs and techniques between single-molecule chemistry and supramolecular chemistry. In this context, we developed conformationally flexible chiral/achiral acid-base combined catalysts, which were highly effective for, such as, catalytic asymmetric amination, tertiary alcohol synthesis, aza-Friedel-Crafts reaction, Mannich-type reaction, cyanosilylation, 1,4-hydrophosphinylation/1,2-hydrophosphonylation, Diels-Alder reaction, transesterification, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
総計	23,800,000	7,140,000	30,940,000

研究分野：合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学、及びナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：酸・塩基複合化学、超分子化学、触媒化学、有機合成化学、不斉触媒反応、人工酵素

## 1. 研究開始当初の背景

新しい機能性物質の創製に重要な視点には、多様性(構造的要素)、多元性(構成的要素)、多重性(機能・条件的要素)がある。こうした

システムの根底には、「有機・無機化学」あるいは「有機・無機複合化学」という学問体系の概念が、無意識に支配してきた。しかし、切り口を変えて見れば、「酸・塩基化学」も

また、これらの根源的3要素の背景となる重要な基礎的学問体系である。特に「酸・塩基複合化学」は、酸と塩基の融合領域を開拓するものであり、酸または塩基単一では成し得ない優れた特長が顕現される。研究代表者は、酸・塩基複合化学の視点から既存領域である触媒化学と超分子化学を結び、有機合成における普遍性のある新しい触媒設計概念を確立することを研究目標とした。

## 2. 研究の目的

酵素タンパクの環境低負荷条件下での高度な触媒機能を、小分子レベルで再現することができれば、グリーンケミカルプロセスの実現に大きく寄与できる。小分子の中に酵素類似機能を組み込むために、複数の小分子に酸と塩基を適切に配置し、酸・塩基のしなやかな動的相互作用を利用して酵素レベルの触媒機能を小分子で制御する。単一小分子触媒の精密設計と超分子化学の分子を繋ぐ技術を基盤として、酵素類似の分子包接機能を組み込む。従来の小分子触媒には不向きな分子包接効果による基質選択的または立体および位置選択的な不斉触媒反応を指向したテーラーメイドな酸・塩基複合型の動的な小分子触媒を開発することが本研究の目的である。

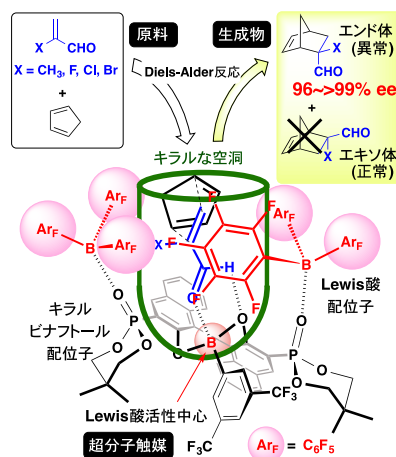
## 3. 研究の方法

本研究申請は、研究代表者が専門としている酸・塩基複合化学を基盤とする触媒化学と超分子化学を融合して、酵素を凌駕する酸・塩基複合型のしなやかな動的な小分子触媒を創製した。その際、酵素化学的な発想とグリーン・ケミストリーに裏打ちされた触媒設計が必要不可欠である。さらに、触媒反応化学と理論計算化学の両面とも併せて触媒反応設計を行なった。具体的には、「非共役系酸・塩基複合塩触媒の多元的触媒設計」、「共役系酸・塩基結合形成による活性増幅型酸および塩基触媒の設計」に分類して開発した。それぞれの触媒反応では、分子包接効果による立体選択性や位置特異性など、従来の単一小分子触媒やナノ超分子触媒では制御が困難な炭素-炭素結合生成を伴う不斉触媒反応等の分子変換反応を中心に開発を行なった。

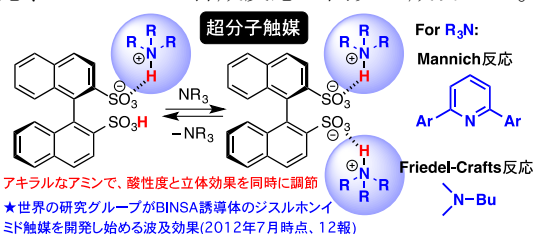
## 4. 研究成果

(1) 【立体配座柔軟性キラル超分子触媒を用いる異常な高エンドまたは高エキソ選択的な不斉Diels-Alder反応】Diels-Alder反応は、基質の組み合わせに依存して生成物のエンド/エキソ選択性が定まる。従って、ジエノフィルのみでエナンチオ面制御する従来のキラル触媒では、高エナンチオ選択性を発現できても、基質に依存したエンド/エキソ選択性を逆転させることは困難である。本研究では、酵素のような深いキラルキャビティ

によってジエノフィルだけでなくジエンも同時に制御し、単分子触媒ではできない異常なエンドまたはエキソ選択性を発現するキラル超分子触媒の開発を行った。シクロペンタジエンと $\alpha$ -置換アクロレインの不斉Diels-Alder反応で、通常はエキソ体が優先的に得られる反応系にも関わらず、エンド体が高収率・高エナンチオ選択的に得られるキラル超分子触媒の開発に成功した。さらに、通常はエンド体が優先的に得られるシクロペンタジエンとアクロレインでの反応系では、エキソ体が高収率・高エナンチオ選択的に得られるキラル超分子触媒の開発にも成功した。



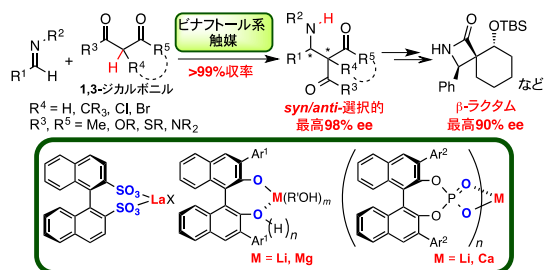
(2) 【キラルビナフトールスルホン酸ピリジニウム塩触媒を用いる不斉触媒反応】キラル1,1'-ビナフトール-2,2'-ジスルホン酸と種々のアミンとのキラルアンモニウム塩を設計した。アキラルなアミンの調節でアンモニウム塩の酸性度の制御が可能であり、かつアミンの立体が不斉場の構築に大きく寄与する。検討の結果、1,1'-ビナフトール-2,2'-ジスルホン酸と2,6-ジアリールピリジンや第3級アルキルアミンとのアンモニウム塩が極めて有効な不斉触媒となった。これらの触媒を用いて、これまで達成されて来なかった不斉Mannich反応、不斉アザ-Friedel-Crafts反応、アミナル合成反応の開発に成功した。



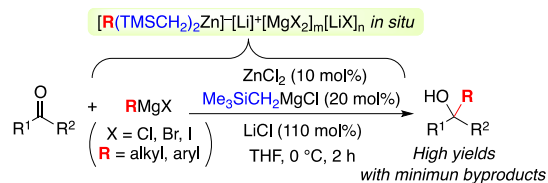
(3) 【キラルビナフトール系酸・塩基複合触媒の創製】多様な1,3-ジカルボニル化合物は、それぞれ酸性度や立体が大きく異なるため、その活性化においてひとつの触媒では全種に対応できない。そこで、安価で実用性の高いビナフトールに由来する種々の高活性酸・塩基複合塩触媒(ビナフトール塩、スル

アキラルなアミンで、酸性度と立体効果を同時に調節  
★世界の研究グループがBINSIA誘導体のジスルホンイミド触媒を開発し始める波及効果(2012年7月時点、12報)

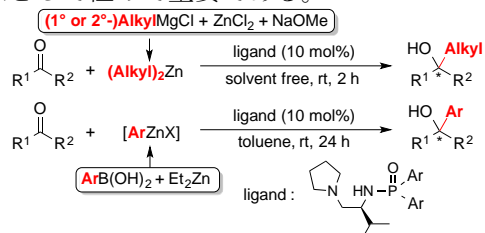
ホン酸塩、リン酸塩)を創製し、金属イオン(Li, Mg, Ca, La)を横断的に使い分けることで、幅広い基質に相補的に対応した不斉 Mannich 反応及び不斉シアノ化反応を開発した。反応生成物は、アミノ酸誘導体やβ-ラクタム等の生理活性化合物へ高収率、高選択的に誘導することに成功した。



(4) 【高活性亜鉛アト錯体を触媒とするケトンへの高効率グリニャール付加反応】ケトンに対するグリニャール付加反応において、塩化亜鉛触媒を添加することで、触媒の亜鉛(II)アト錯体を系中で形成させ、副反応を抑制して第3級アルコールを高収率・高化学選択的に得ることに成功した。特に、塩化リチウム存在下、トリメチルシリルメチル( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ )基を含む高活性亜鉛(II)アト錯体を触媒に用いると、ほとんど制限なく種々のグリニャール反応剤( $\text{RMgX}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}$ )に適用できた。

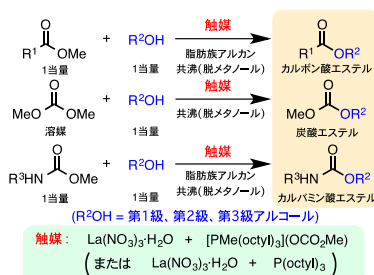


(5) 【キラル亜鉛触媒によるケトンへのエナンチオ選択的アルキル/アリール付加反応】キラルホスホoramid-亜鉛(II)触媒を開発した。アルキル源としてグリニャール反応剤を用いることで、幅広いアルキル基を導入できた。さらに、アリール源としてアリールボロン酸を用いるケトンへのエナンチオ選択的アリール付加反応を開発した。ヘテロアリール基の付加も成功した。空気中で取り扱いが容易なうえ、低毒性かつ安価で種類豊富なアリールボロン酸をアリール源として、温和な条件下で実施できる本手法は、プロセス化学を指向した光学活性第3級アルコール合成法として極めて重要である。



(6) 【高活性ランタン触媒による革新的エステル交換反応】エステル交換合成技術は、織

維、接着剤、医薬品、香料等の工業製造に欠かせない。しかし、反応性の低い第3級アルコールに適用できる実用的な触媒はなかった。一方、従来は、スズ、アンチモン、チタン、亜鉛などの金属塩触媒・添加物が用いられるが、経口医薬品合成やポリエステル合成では特定の金属イオンは毒性や着色が問題となる。また、普通はどちらか一方の原料が過剰に必要であり、反応時間の長さや触媒量の問題などがある。本研究では、中性であることを最大の特長とする低毒性かつ安価な均一系の高活性硝酸ランタン-ホスホニウム塩複合触媒を開発した。モル比1:1の第1~3級アルコールとエステル間の高効率エステル交換反応できる。各種光学活性エステルもラセミ化せずに無着色でエステル交換できる点も優れている。



## 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22件)

- (1) Manabu Hatano, Takuya Ozaki, Yoshihiro Sugiura, Kazuaki Ishihara, Enantioselective Direct Amination with Primary Carboxamides Catalyzed by Chiral Ammonium 1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonates, *Chem. Commun.* **2012**, 48(41), 4986-4988. DOI: 10.1039/C2CC31530K, 査読有.
- (2) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Conformationally Flexible Chiral Supramolecular Catalysts for Enantioselective Diels-Alder Reactions with Anomalous Endo/Exo Selectivities, *Chem. Commun.* **2012**, 48(36), 4273-4283. DOI:10.1039/C2CC00046F, 査読有.
- (3) Manabu Hatano, Tomokazu Mizuno, Atsuto Izumiseki, Ryota Usami, Takafumi Asai, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara, Enantioselective Diels-Alder Reactions with Anomalous endo/exo Selectivities Using Conformationally Flexible Chiral Supramolecular Catalysts, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50(51), 12189-12192. DOI: 10.1002/anie.201106497, 査読有.
- (4) Manabu Hatano, Riku Gouzu, Tomokazu Mizuno, Hitoshi Abe, Toshihide Yamada, Kazuaki Ishihara, Catalytic Enantioselective Alkyl and Aryl Addition

to Aldehydes and Ketones with Organozinc Reagents Derived from Alkyl Grignard Reagents or Arylboronic Acids, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*(7), 1149-1158. DOI: 10.1039/C1CY00108F, 査読有.

(5) Manabu Hatano, Yoshihiro Sugiura, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara, Enantioselective Friedel-Crafts Aminoalkylation Catalyzed by Chiral Ammonium 1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonates, *Synlett* **2011**, (9) 1247-1250. DOI: 10.1055/s-0030-1260538, 査読有.

(6) Manabu Hatano, Tomokazu Mizuno, Kazuaki Ishihara, Commercially Available Neat Organozincs as Highly Reactive Reagents for Catalytic Enantioselective Addition to Ketones and Aldehydes Under Solvent Free Conditions, *Tetrahedron* **2011**, *67*(24), 4417-4424. DOI: 10.1016/j.tet.2011.02.042, 査読有.

(7) Manabu Hatano, Sho Kamiya, Katsuhiko Moriyama, Kazuaki Ishihara, Lanthanum(III) Isopropoxide Catalyzed Chemoselective Transesterification of Dimethyl Carbonate and Methyl Carbamates, *Org. Lett.* **2011**, *13*(3), 430-433. DOI: 10.1021/ol102754y, 査読有.

(8) Manabu Hatano, Yoshiro Furuya, Takumi Shimmura, Katsuhiko Moriyama, Sho Kamiya, Toshikatsu Maki, Kazuaki Ishihara, Ligand-Assisted Rate Acceleration in Lanthanum(III) Isopropoxide Catalyzed Transesterification of Carboxylic Esters, *Org. Lett.* **2011**, *13*(3), 426-429. DOI: 10.1021/ol102753n, 査読有.

(9) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Highly Practical BINOL-Derived Acid-Base Combined Salt Catalysts for the Asymmetric Direct Mannich-Type Reaction, *Synthesis* **2010**, (22), 3785-3801. DOI: 10.1055/s-0030-1258296, 査読有.

(10) Manabu Hatano, Tomokazu Mizuno, Kazuaki Ishihara, A Concise Synthesis of (S)-(+)-Ginnol Based on Catalytic Enantioselective Addition of Commercially Unavailable Di(n-alkyl)zinc to Aldehydes and Ketones, *Synlett* **2010**, (13), 2024-2028. DOI: 10.1055/s-0030-1258129, 査読有.

(11) Manabu Hatano, Takahiro Horibe, Kazuaki Ishihara, Magnesium(II)-Binaphtholate as a Practical Chiral Catalyst for the Enantioselective Direct Mannich-Type Reaction with Malonates, *Org. Lett.* **2010**, *12*(15), 3502-3505. DOI: 10.1021/ol101353r, 査読有.

(12) Manabu Hatano, Tomokazu Mizuno, Kazuaki Ishihara, Catalytic

Enantioselective Synthesis of Sterically Demanding Alcohols Using Di(2°-alkyl)zinc Prepared by the Refined Charette's Method, *Chem. Commun.* **2010**, *46*(30), 5443-5445. DOI: 10.1039/COCC01301C, 査読有.

(13) Manabu Hatano, Orié Ito, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Zinc(II)-Catalyzed Addition of Grignard Reagents to Ketones *J. Org. Chem.* **2010**, *75*(15), 5008-5016. DOI: 10.1021/jo100563p, 査読有.

(14) Manabu Hatano, Katsuhiko Moriyama, Toshikatsu Maki, Kazuaki Ishihara, Which is the Actual Catalyst: Chiral Phosphoric Acid or Chiral Calcium Phosphate? *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*(22), 3823-3826. DOI: 10.1002/anie.201000824, 査読有.

(15) Manabu Hatano, Yoshihiro Sugiura, Kazuaki Ishihara, Synthesis of Chiral 3,3'-Disubstituted 1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonic acids *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*(21-22), 1311-1314. DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.03.014, 査読有.

(16) Manabu Hatano, Orié Ito, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Zinc(II)-catalyzed Grignard Additions to Ketones with RMgBr and RMgI, *Chem. Commun.* **2010**, *46*(15), 2674-2676. DOI: 10.1039/B926243A, 査読有.

(17) Manabu Hatano, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Highly Chemoselective Stoichiometric Alkylation of Ketones with Grignard Reagent Derived Zinc(II) Ate Complexes, *Synlett* **2010**, (2), 321-324. DOI: 10.1055/s-0029-1219220, 査読有.

(18) Manabu Hatano, Takahiro Horibe, Kazuaki Ishihara, Chiral Lithium(I) Binaphtholate Salts for the Enantioselective Direct Mannich-Type Reaction with a Change of Syn/Anti and Absolute Stereochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(1), 56-57. DOI: 10.1021/ja909874b, 査読有.

(19) Manabu Hatano, Yasushi Hattori, Yoshiro Furuya, Kazuaki Ishihara, Chiral Lanthanum(III)-Binaphthyl-disulfonate Complexes for Catalytic Enantioselective Strecker Reaction, *Org. Lett.* **2009**, *11*(11), 2321-2324, DOI: 10.1021/ol900680f, 査読有.

(20) Manabu Hatano, Shinji Suzuki, Eri Takagi, Kazuaki Ishihara, Highly Efficient Synthesis of Functionalized Tertiary Alcohols Catalyzed by Potassium Alkoxide-Crown Ether Complexes, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*(26), 3171-3174. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.01.028, 査読有.

[学会発表] (計 42 件)

(1) 宇佐美 良太, 水野 智一, 波多野 学,

石原 一彰, キラル超分子 Lewis 酸触媒を用いる正常エンド/エキソ及びエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 27 日, 3K3-27\*A.

(2) 泉関 督人, 赤倉 松次郎, 波多野 学, 石原 一彰, キラル超分子 Lewis 酸触媒を用いる異常エキソ及びエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 27 日, 3K3-26\*A.

(3) 水野 智一, 宇佐美 良太, 赤倉 松次郎, 波多野 学, 石原 一彰, キラル超分子 Lewis 酸触媒を用いる異常エンド及びエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 27 日, 3K3-25\*A.

(4) 後藤 優太, 泉関 督人, 波多野 学, 石原 一彰, ルイス酸複合型キラルリン酸触媒を用いるエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K7-35\*A.

(5) 尾崎 拓也, 波多野 学, 石原 一彰, キラルアンモニウムピナフチルジスルホナートを触媒とするエナンチオ選択的アミナル合成, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K7-34\*A.

(6) 【依頼講演】波多野 学, 酸・塩基協奏作用を鍵とする高次機能塩触媒による精密反応設計, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K7-28\*若.

(7) 神谷 渉, 波多野 学, 石原 一彰, 安価な硝酸ランタン-ホスホニウム塩複合触媒を用いるエステル交換反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K7-18\*A.

(8) 山下 賢二, 水野 智一, 伊藤 織恵, 波多野 学, 石原 一彰, グリニヤール反応剤由来の亜鉛アート錯体を用いる  $\alpha$ -イミノエステルへの高位置選択的 C-アルキル化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K6-04\*A.

(9) 堀部 貴大, 波多野 学, 石原 一彰, キラルマグネシウム(II)ピナフトラート触媒を用いる  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンへのエナンチオ選択的ヒドロホスホニル化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K6-03\*A.

(10) 堀部 貴大, 波多野 学, 石原 一彰, キラルマグネシウム(II)ピナフトラート触媒を用いる  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンへのエナンチオ選択的ヒドロホスホニル化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学(横浜), 2012 年 3 月 25 日, 1K6-03\*A.

(11) 【依頼講演】 Manabu Hatano, Conformationally Flexible Chiral Supramolecular Catalysts for Enantioselective Diels-Alder Reactions

with Anomalous Endo/Exo Selectivities, The 1st Nagoya Symposium on Green Synthesis & Catalysis (NSGSC-1), ES Hall (Nagoya University), 2012/3/13, L5

(12) Manabu Hatano, Tomokazu Mizuno, Atsuto Izumiseki, Ryota Usami, Takafumi Asai, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara, Unusual Endo or Exo-Selective Enantioselective Diels-Alder Reaction Using Conformationally Flexible Chiral Supramolecular Catalysts, 第 53 回有機金属化学討論会, 名古屋(名古屋大学東山キャンパス), 2011 年 9 月 7-9 日, P-35.

(13) 尾崎 拓也, 杉浦 良洋, 波多野 学, 石原 一彰, キラルピナフチルジスルホン酸アンモニウム塩触媒を用いるエナンチオ選択的アミナル合成, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 4C1-05.

(14) 杉浦 良洋, 波多野 学, 赤倉 松次郎, 石原 一彰, エナンチオ選択的アザ・フリーデル・クラフツ反応に有効なキラルピナフチルジスルホン酸アンモニウム塩触媒の設計, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 4C1-04.

(15) 神谷 渉, 波多野 学, 石原 一彰, 安価、安定、低毒性な硝酸ランタンを触媒とするエステル交換反応, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 3C3-50.

(16) 合津 陸, 波多野 学, 石原 一彰, アリールボロン酸をアリール源とするキラル亜鉛触媒によるケトンへのエナンチオ選択的アリール付加反応, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 3C3-49.

(17) 水野 智一, 波多野 学, 石原 一彰, グリニヤール反応剤を用いるアルデヒド及びケトンへの触媒的不斉アルキル付加反応: (+)-Ginnol の最短合成, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 3C3-47.

(18) 泉関 督人, 波多野 学, 石原 一彰, エナンチオ及びエンド/エキソ選択的ディールス・アルダー反応を制御するキラル超分子触媒の設計, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 2C2-20.

(19) 宇佐美 良太, 水野 智一, 波多野 学, 赤倉 松次郎, 石原 一彰, キラル超分子触媒を用いる  $\alpha$ -置換アクロレインに対する異常な高エンド選択的不斉ディールス・アルダー反応, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 2C2-19.

(20) 堀部 貴大, 波多野 学, 石原 一彰, キラル第一・二族金属ピナフトラート塩触媒を用いるアルジミンへの直截的マンニッヒ型反応及びケトンへの直截的ホスホニル化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学(横浜), 2011 年 3 月 26-29 日, 2C2-17.

(21) Manabu Hatano, Which is the Actual

Catalyst: Chiral Phosphoric Acid or Chiral Calcium Phosphate? Nagoya University Global COE in Chemistry, 3rd Annual Symposium, Symposion Hall (Nagoya University), 2010/6/16, R-05.

(22)宇佐美 良太, 水野 智一, 波多野 学, 石原 一彰, 高エンド選択的不斉 Diels-Alder 反応に有効なキラル超分子触媒の設計, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 4F6-38.

(23)杉浦 良洋, 波多野 学, 石原 一彰, キラルピナフチルジスルホン酸アンモニウム塩を触媒とするエナンチオ選択的アザ・フリーデル・クラフツ反応, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 3F5-27.

(24)堀部 貴大, 波多野 学, 石原 一彰, syn または anti 選択的直截的不斉マンニヒ型反応に有効なキラルリチウムピナフトラート塩触媒の設計, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 3F5-26.

(25)神谷 渉, 森山 克彦, 波多野 学, 石原 一彰, 第 2 級及び第 3 級アルコールを用いるランタン(III)触媒によるエステル交換反応, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 1F7-38.

(26)水野 智一, 波多野 学, 石原 一彰, グリニャール反応剤を用いるアルデヒドに対する触媒的エナンチオ選択的 2 級アルキル基付加反応, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-47.

(27)伊藤 織恵, 鈴木 伸治, 波多野 学, 石原 一彰, 高活性亜鉛アート錯体を触媒とするケトンへの高効率グリニャール付加反応, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-46.

(28)鈴木 伸治, 波多野 学, 石原 一彰, 石原 一彰, グリニャール反応剤由来の亜鉛アート錯体を用いるケトンへの高化学選択的アルキル付加反応, 日本化学会第 91 春季年会, 長瀬, 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-45.

(29)【招待講演】波多野 学, 酸・塩基複合塩を鍵とする高機能不斉触媒の開発, 九州大学大学院教育プログラム院生企画シンポジウム・有機合成化学の最前線, 九州大学理学部, 2010 年 3 月 6 日.

(30)【招待講演】Shinji Suzuki, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Extremely Active Zinc(II)-Catalyzed Grignard Reactions to Synthesize Secondary and Tertiary Alcohols, Joint Conference The 4th International on Green and Sustainable Chemistry [CSC-4] & The 2nd Asian-Oceanian Conference on Green and Sustainable Chemistry [AOC-2] (中国、北京), 2009 年 8 月 23 日. OP-48.

(31)【招待講演】波多野 学, 酸・塩基複合塩を鍵とする高機能触媒の開発, 日本化学

会第 3 回関東支部大会(2009)、早稲田大学理工キャンパス, 2009 年 9 月 4-5 日, 1B1-09. [産業財産権]

○出願状況(計 3 件)

(1)名称: エステル製造方法

発明者: 石原 一彰, 波多野 学

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特許出願 2011-196789

出願年月日: 平成 23 年 9 月 9 日

国内外の別: 国内

(2)名称:  $\beta$ -アミノカルボニル化合物の製法

発明者: 石原 一彰, 波多野 学

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 特許出願 2010-150999

出願年月日: 平成 22 年 7 月 1 日

国内外の別: 国内

(3)名称: 光学活性アルコールの製造方法

発明者: 石原 一彰, 波多野 学

権利者: 名古屋大学、積水メディカル

種類: 特許

番号: 特許出願 2009-101386

出願年月日: 平成 21 年 4 月 17 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 2 件)

(1)名称: 亜鉛-マグネシウムアート錯体を  
含む求核試薬及びそれを使用する  
求核付加体の製造方法

発明者: 石原 一彰, 波多野 学

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特許第 4873502 号

取得年月日: 平成 23 年 12 月 2 日

国内外の別: 国内

(2)名称: 不斉触媒、光学活性アルコールの  
製造方法及びピナフトール誘導體

発明者: 石原 一彰, 波多野 学

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特許第 4570920 号

取得年月日: 平成 22 年 8 月 20 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.ishihara-lab.net/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

波多野 学 (Manabu Hatano)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20362270

(2)研究分担者

該当無し

(3)連携研究者

該当無し