

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750094

研究課題名(和文) アート型金属塩触媒を用いる高次選択的付加反応の開発

研究課題名(英文) Development of Highly Selective Addition Reaction with Metal Ate Salt Catalysts

研究代表者：

波多野 学 (Manabu Hatano)

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)：カルボニル化合物に対する有機金属反応剤を用いる求核付加反応は有機合成化学の基幹反応である。本研究ではアート型金属塩触媒を用いることで、不活性なケトンの活性化を行なうと同時に、有機金属反応剤そのもの、すなわち炭素-金属結合の活性化に着目した。炭素-金属結合の活性化を基盤とする触媒的炭素-炭素結合生成反応の開発を行い、さらには不斉触媒反応の開発へと展開することで、第3級アルコールの高選択的な高効率合成法を開拓した。

研究成果の概要(英文)： Addition of organometallic reagents to carbonyl compounds is one of the most important reactions in organic chemistry. In this study, we developed the activation of not only less reactive ketones but also organometallic reagents using highly active metal ate salt catalysts. Based on the activation of carbon-metal bond and the subsequent carbon-carbon bond forming reactions, we developed the highly efficient, practical tertiary alcohol synthesis. Moreover, catalytic asymmetric tertiary alcohol synthesis was established in the presence of chiral Zn(II)-ate catalysts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：有機合成化学、有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：アート錯体、有機金属反応剤、触媒反応、カルボニル化合物、ケトン、アルコール

## 1. 研究開始当初の背景

カルボニル化合物に対する求核付加反応は有機合成化学の基幹反応である。一般的には、有機リチウム反応剤、Grignard 反応剤、有機亜鉛反応剤、有機ケイ素反応剤などの炭素-金属結合を持つ有機金属化合物は高い反応性を有するため、求核剤として良く用いられる。しかし、有機金属化合物の塩基性が求核性より勝っている場合は、副反応が併発して望む求核付加反応が円滑に進行しない。さらに、活性が高い有機金属反応剤は化学的な

不安定性や構造変化による求核性低下の問題があり、触媒による反応制御は元来困難で、ましてやキラル触媒による不斉触媒反応への展開は従来技術では難題であった。特にケトンの場合は立体障害やエナンチオ面識別の観点からも難易度はアルデヒドとは全く異なり、ケトンへの不斉触媒的炭素-炭素結合生成反応による光学活性第3級アルコール合成法の開発は未だ困難な研究課題である。そこで研究代表者はカルボニル基質と有機金属反応剤を非不斉または不斉アート錯

体型触媒で活性化する手法を開発し、このような既往の問題を解決しようと考えた。

## 2. 研究の目的

従来、カルボニル化合物への求核付加反応においては、基質側の活性化を促すルイス酸触媒の開発に主眼が向けられてきた。しかし、有機金属反応剤そのもの、すなわち反応剤中の炭素-金属結合も触媒的に同時に活性化することができれば、求核性の増大に伴って反応性は向上し、反応効率は飛躍的に高まるはずである。本研究では、系中で調製されるアート錯体型触媒を用いる独創的なアプローチにより、実用的な有機金属求核剤の炭素-金属結合の活性化を重点的に検討した。その結果、求核剤の求核能向上と酸性部位の機能向上の双方を同時に達成させ、ケトン類を基質とする炭素-炭素結合生成を伴う新規触媒反応を開発し、エナンチオ選択的触媒反応へと展開することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1)ケトンへの触媒的 Grignard 付加反応の開発(第2世代の高活性亜鉛アート錯体触媒の創製)

カルボニル化合物のうち、特にケトンへのアルキル化反応を促すには、有機金属求核剤の求核性の抜本的な強化が必要である。研究代表者はこれまでに塩化亜鉛を触媒として用い、Grignard 反応剤(RMgCl)から系中で亜鉛アート錯体(触媒的反応剤)を生成させることで、高効率アルキル化反応を達成してきた。しかし、用いることのできる反応剤は、塩化物反応剤(RMgCl)に限られていた。従って、合成的有用性の高い臭化物反応剤やヨウ化物反応剤への適用は急務であった。本申請研究では、亜鉛アート錯体([RR']<sub>2</sub>Zn][MX])の求核基とならないアルキル基(R')に着目した。具体的には、β-ケイ素効果を活用できるトリメチルシリルメチル基を導入して、求核性を飛躍的に向上させた第2世代の高活性亜鉛アート錯体を創製することにした。これを用い、ケトンへの触媒的 Grignard 付加反応による非不斉第3級アルコールの高効率合成を検討した。

(2)ケトンに対する不斉 Grignard 付加反応の開発

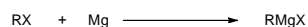
Grignard 反応剤をアルキル源とする有機亜鉛反応剤を調製することによって、未だ成し遂げられていないケトンへの不斉アルキル化反応の実現を目指した。これまで培ったアート型の活性化方法を活用し、キラルホスホアミド-亜鉛触媒の共役ホスホリル基の強いルイス塩基性を駆動源として、有機亜鉛反応剤をアート型に活性化することがポイン

トである。ジアルキル亜鉛反応剤の市販品は10種類にも満たないため、Grignard 反応剤をアルキル源とする手法が拓ければ、これまでにない実用性の高い不斉アルキル化による光学活性第3級アルコール合成が達成できる。

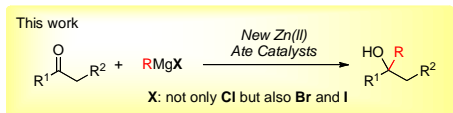
## 4. 研究成果

研究代表者が以前に開発したケトンへの触媒的 Grignard 付加反応では、適用できる Grignard 反応剤は塩化物(RMgCl)に限られていた。一般にハロゲン化アルキルと金属マグネシウムからの Grignard 反応剤の調製は、ヨウ化アルキル(RI)、臭化アルキル(RBr)、塩化アルキル(RCl)の順に難しくなる(下図参照)。一方、Grignard 反応剤の反応性は一般的に RMgCl > RMgBr > RMgI の順である。従って、原料(RBr)の入手および調製の容易さと反応性とのバランスから RMgBr が多用される。しかし、RMgBr は RMgCl よりも求核性が乏しいため、併せ持つ塩基性が競合し、望む Grignard 付加反応が選択的に進行しないことが多い。同様に、RMgI も反応性が非常に乏しいため、元来 Grignard 付加反応には不向きと言える。RMgCl だけでなく、RMgBr や RMgI も適用可能にするには、高活性亜鉛アート錯体触媒の開発が必要である。

Preparation of Grignard reagents



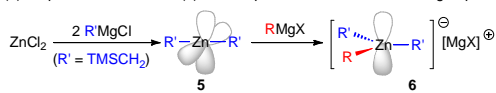
Commercial availability of RX:	RCl	<	RBr	>	RI
Reactivity of RX:	RCl	<	RBr	<	RI
Reactivity of RMgX:	RMgCl	>	RMgBr	>	RMgI



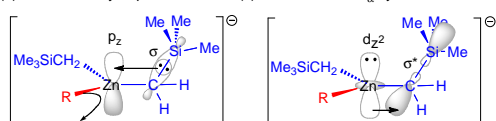
研究代表者は、新たに亜鉛上を2つのトリメチルシリルメチル基で置換した亜鉛アート錯体を開発した(下図参照)。塩化亜鉛(10 mol%)と Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>MgCl (20 mol%)は系中で速やかに反応し、まず(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Znが生じる。引き続き RMgX と反応することで、触媒的反応剤となる [R(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn]<sup>-</sup>[MgX]<sup>+</sup>が系中で調製される。本亜鉛アート錯体触媒は触媒活性の向上にかかわる2つの特長を持つ。第1に、2つのσ(C-Si)-Zn(pz)の軌道の重なりから生じる電子の流れ込みにより亜鉛上のアニオン性が向上し、目的とするアルキル基の求核性が増大する。第2に、2つのトリメチルシリルメチル基はそれぞれ、d<sub>2</sub>(Zn)-σ\*(C-Si)の軌道の重なりから生じる電子の逆供与により、トリメチルシリルメチル基自身は求核種とならずに、亜鉛アート錯体上に

とどまることができる。これらの特長は、炭化水素におけるβ-ケイ素効果にあたるが、有機金属化合物に活用した例はなく、独創的である。

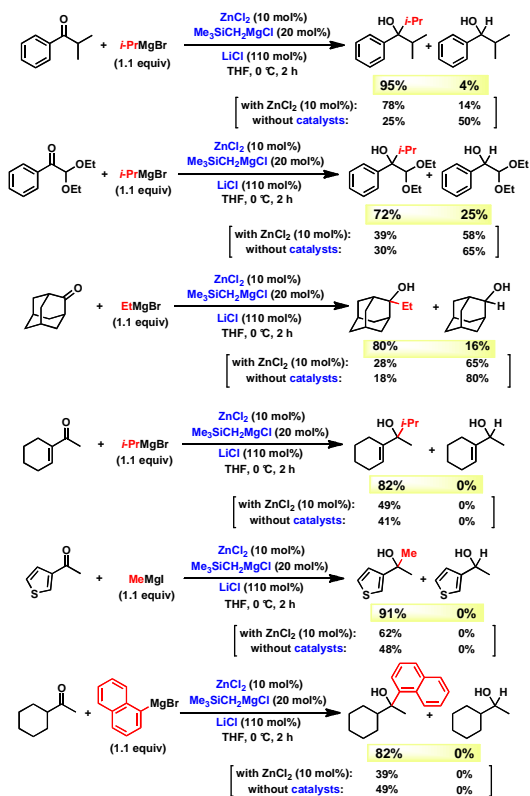
(a) Preparation of active Zn(II) ate complexes with nontransferable groups.



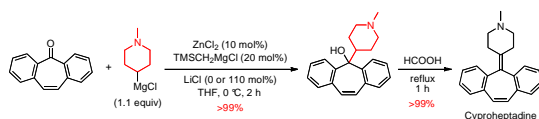
(b) Activated R by σ-p donation. (c) Stabilized Zn-C<sub>α</sub> by d-σ\* donation.



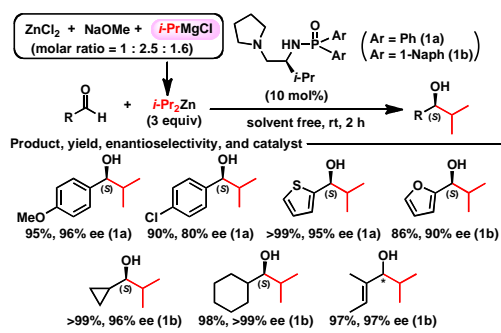
最適条件下でケトンの基質一般性について検討した(下図参照)。例えば、基質としてα位に嵩高いイソプロピル基や官能基をもつ芳香族ケトンを用いた例を示した。いずれの場合も無触媒条件および塩化亜鉛触媒のみを用いる反応条件下に比べて大幅な収率の向上が見られた。また環状の脂肪族ケトンの例としてアダマンタノンのエチル化を行った。生成物はフォトレジスト原料である。塩化亜鉛触媒を用いても28%収率にとどまっていたが、本触媒法を用いたところ第3級アルコールが80%収率で得られた。また、1,2付加と1,4付加が競合するα,β-不飽和ケトンや、還元反応はおこらないが求核性の低いMeMgI、塩化亜鉛触媒のみでは適用できなかったアリール化について、対応する第3級アルコールを高収率で得ることに成功した。



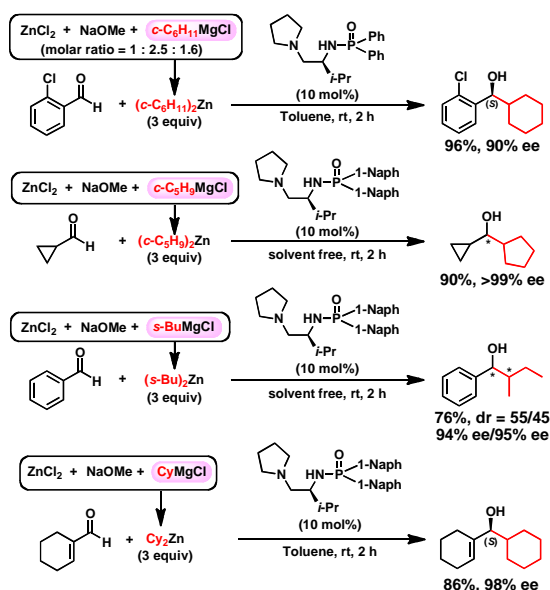
メルク社より製造販売されている抗ヒスタミン剤シプロヘプタジンの定量的な合成にも成功した。現行法は50%収率であることから、本法による早急な実用化が期待できる。



一方、研究代表者はこれまでに、キラルホスホルアミド-亜鉛(II)錯体を触媒とするアルデヒド及びケトンに対する市販のジアルキル亜鉛反応剤を用いたエナンチオ選択的第1級アルキル基付加反応に成功している。しかし、市販のジアルキル亜鉛種は10種類もなく、そのうちいくつかは入手困難である。そこで新たなアルキル源として、200種類以上が市販されているGrignard反応剤に着目した。Charetteらの既存手法を大きく拡張し、反応系中で塩を含まない無溶媒のジ(2°-アルキル)亜鉛反応剤を合成することに成功した。これを用いて、ケトンに対する高エナンチオ選択的第2級アルキル基付加反応を開発した。いずれの場合も、高収率、高エナンチオ選択的に対応する光学活性第2級アルコールを得ることに成功した。

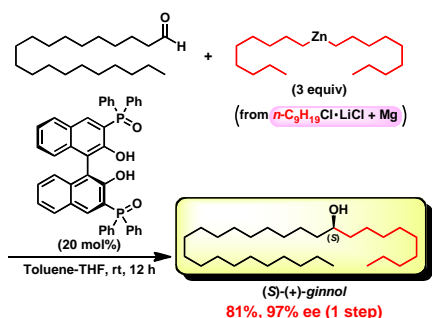


特筆すべきは、これまで行なわれてこなかったシクロヘキシル化やシクロペンチル化、



また sec-ブチル化などの第2級アルキル付加反応が実現したことである。これにより、従来まで合成困難だった2つの相同する環構造を持つ光学活性カルピノールが1段階で、ほぼ100%に近い光学純度で得ることに成功した。得られた生成物は種々の誘導により不斉点と官能基を複数増やすことができ、その合成的有用性を実証した。

さらに、高等植物樹脂である Ginnol の合成を試みた。Ginnol は単純な構造の光学活性第2級アルコールであるものの、これまで対応するアルキル化剤が調製できなかったため、何段階も掛けて増炭し、合成されてきた。それに対して、今回の手法では、1段階での高収率・高エナンチオ選択的な合成に成功した。



以上のように、本課題研究では、非不斉または不斉アート型金属塩触媒を用いる高次選択的付加反応の開発を行なった。問題となる数々の副反応を大幅に低減し、合成困難な目的の第3アルコールを効率的に合成できた。しかも同時に反応点やエナンチオ選択性まで制御するという高次選択的な反応開発がアート型金属塩触媒によって可能であることを明らかにした。

## 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15件)

①Manabu 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*, in press, 査読有り.

②Manabu 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*, 426-429, 査読有り.

③Manabu Hatano, Sho Kamiya, Katsuhiko Moriyama, Kazuaki Ishihara, Lanthanum(III) Isopropoxide Catalyzed

Chemoselective Transesterification of Dimethyl Carbonate and Methyl Carbamates, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 430-433, 査読有り.

④Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Highly Practical BINOL-Derived Acid-Base Combined Salt Catalysts for the Asymmetric Direct Mannich-Type Reaction, *Synthesis*, **2011**, 3785-3801, 査読有り.

⑤Manabu 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**, 2024-2028, 査読有り.

⑥Manabu 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*, 3502-3505, 査読有り.

⑦Manabu 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*, 5443-5445, 査読有り.

⑧Manabu Hatano, Orié Ito, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Zinc(II)-Catalyzed Addition of Grignard Reagents to Ketones, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 5008-5016, 査読有り.

⑨Manabu 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*, 3823-3826, 査読有り.

⑩Manabu Hatano, Yoshihiro Sugiura, Kazuaki Ishihara, Synthesis of Chiral 3,3'-Disubstituted 1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonic acids, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, *21*, 1311-1314, 査読有り.

⑪Manabu Hatano, Orié Ito, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Zinc(II)-Catalyzed Grignard Additions to Ketones with RMgBr and RMgI, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2674-2676, 査読有り.

⑫Manabu Hatano, Shinji Suzuki, Kazuaki Ishihara, Highly Chemoselective Stoichiometric Alkylation of Ketones with Grignard Reagent Derived Zinc(II) Ate Complexes, *Synlett*, **2010**, 321-324, 査読有り.

⑬Manabu 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*, 56-57, 査読有り.



⑭ Manabu Hatano, Yasushi Hattori, Yoshiro Furuya, Kazuaki Ishihara, Chiral Lanthanum(III)-Binaphthylidysulfonate Complexes for Catalytic Enantioselective Strecker Reaction, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 2321-2324, 査読有り.

⑮ 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*, 3171-3174, 査読有り.

〔学会発表〕(計 28 件)

① 堀部 貴大, 波多野 学, 石原 一彰, キラル第一・二族金属ピナフトレ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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 2C2-17.

② 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の不斉ディールス・アルダー反応, 日本化学会第 91 春季年会, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 2C2-19.

③ 泉関 督人, 波多野 学, 石原 一彰, エナンチオ及びエンド/エキソ選択的のディールス・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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 2C2-20.

④ 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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 3C3-47.

⑤ 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のアリール付加反応, 日本化学会第 91 春季年会, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 3C3-49.

⑥ 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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 3C3-50.

⑦ 杉浦 良洋, 波多野 学, 赤倉 松次郎, 石原 一彰, 安価、安定、エナンチオ選択的のアザ・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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 4C1-04.

⑧ 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, 講演予稿集, 2011 年 3 月 11 日, 4C1-05.

⑨ Sho Kamiya, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Inexpensive, Stable, and Low-Toxic Lanthanum(III) Nitrate-Catalyzed Transesterification, 7th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture and Nagoya Univ. G.-COE-RCMS International Symposium on Organic Chemistry, Nagoya Univ., 2011 年 3 月 17 日, #P05

⑩ Kazuaki Ishihara, Manabu Hatano, Takahiro Horibe, Enantioselective Direct Mannich-Type Reaction Catalyzed by Chiral Lithium Complexes, PACIFICHEM 2010, Hawaii, Honolulu, 2010 年 12 月 16 日, #225.

⑪ Shinji Suzuki, Orié Ito, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Zinc-Catalyzed Addition of Grignard Reagents to Ketones, ICCEOCA-5, 台湾(新竹), 2010 年 11 月 7 日, #J-01.

⑫ 鈴木 伸治, 伊藤 織恵, 波多野 学, 石原 一彰, 亜鉛(II)触媒を用いるケトンへの高効率グリニャール付加反応の開発, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋市, 2010 年 11 月 4-5 日, 1E1-01.

⑬ 水野 智一, 波多野 学, 石原 一彰, キラル亜鉛(II)触媒を用いるアルデヒド及びケトンに対する不斉アルキル化反応の開発: (+)-ginnol の最短合成への応用, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋市, 2010 年 11 月 4-5 日, 1E1-02.

⑭ 宇佐美 良太, 水野 智一, 波多野 学, 石原 一彰, キラル超分子触媒を用いる高エンド選択的の不斉 Diels-Alder 反応の開発, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋市, 2010 年 11 月 4-5 日, 2P75.

⑮ 波多野 学, 森山 克彦, 堀部 貴大, 牧利克, 石原 一彰, 直截的不斉マンニッヒ型反応に有効なキラルピナフトール系酸・塩基複合塩触媒の開発, 日本プロセス化学会 2010 サマーシンポジウム, タワーホール船堀(東京), 2010 年 7 月 15-16 日, 2P75.

⑯ Manabu Hatano, Which is the Actual Catalyst: Chiral Phosphoric Acid or Chiral Calcium Phosphate?, Nagoya Univ. Global COE in Chemistry, 3rd Annual Symposium, Nagoya Univ., 2010 年 6 月 16 日, R-05.

⑰ 鈴木 伸治, 波多野 学, 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 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-45.

⑱ 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 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-46.

⑲ 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のエナンチオ選択的 2 級アルキル基

付加反応, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 1F6-47.

⑳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 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 1F7-38.

㉑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ッヒ型反応に有効なキラルリチウムビナフトレート塩触媒の設計, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 3F5-26.

㉒杉浦 良洋, 波多野 学, 石原一彰, キラルビナフトリ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 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 3F5-27.

㉓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 90 春季年会, 近畿大学(長瀬), 2010 年 3 月 26-29 日, 4F6-38.

㉔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, 九州大学(箱崎), 2010 年 3 月 6 日.

㉕堀部 貴大, 波多野 学, 石原一彰, キラルリチウムビナフトレート触媒を用いる直截的不斉マンニッヒ型反応, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 岐阜大学, 2009 年 11 月 7-8 日, 2I10.

㉖伊藤 織恵, 波多野 学, 石原一彰, 亜鉛(II)触媒とグリニャール反応剤(RMgX : X = Cl, Br, I)を用いる高効率第 3 級アルコール合成法の開発, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 岐阜大学, 2009 年 11 月 7-8 日, 2P77.

㉗Shinji 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], 北京, 2009 年 8 月 23 日, 0P-48.

㉘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(東京), 2009 年 9 月 4-5 日, 1B1-09.

[産業財産権]

○出願状況(計 6 件)

①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: 国立大学法人名古屋大学、積水メディカル

種類: 特許権

番号: PCT/JP2010/070745

出願年月日: 2010 年 11 月 19 日

国内外の別: 国外

②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: 特許権

番号: 特願 2010-237228

出願年月日: 2010 年 10 月 22 日

国内外の別: 国内

③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、堀部 貴大

権利者: 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許権

番号: 特願 2010-150999

出願年月日: 2010 年 7 月 1 日

国内外の別: 国内

④名称: 新規なビナフトリジスルホン酸化合物

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、積水メディカル

種類: 特許権

番号: PCT/JP2010/053497

出願年月日: 2010 年 3 月 4 日

国内外の別: 国外

⑤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: 国立大学法人名古屋大学、積水メディカル

種類: 特許権

番号: 特願 2009-265527

出願年月日: 2009 年 11 月 20 日

国内外の別: 国内

⑥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: 国立大学法人名古屋大学、積水メディカル

種類: 特許権(優先権主張)

番号: 特願 2009-101386

出願年月日: 2009 年 4 月 17 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.nubio.nagoya-u.ac.jp/nubio4/>

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・講師

研究者番号: 20362270

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし