

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288046

研究課題名(和文) 高次反応制御に必要な立体配座柔軟性キラル自己組織化触媒の精密設計

研究課題名(英文) Rational Design of Conformationally Flexible Chiral Self-Assembled Catalysts for Higher-Ordered Reactions

研究代表者

波多野 学 (Hatano, Manabu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20362270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：生体酵素に匹敵する高度な機能性人工触媒を小分子レベルで自在に創製するには、従来の有機合成の触媒設計の切り口を変える必要がある。従来の静的な単一分子触媒の限界を乗り越えるために、本研究では複数の小分子に酸点と塩基点を適切に配置し、酸・塩基の配座柔軟かつ動的な親和性相互作用を駆動源とするキラル超分子触媒を創製した。従来の単一分子触媒には不向きな分子包接効果の発現を鍵とした高次不斉触媒反応の開発を行なった。「限りなく反応効率を高める」または「合成不可能を可能にする」立体配座柔軟性キラル超分子触媒の創製とそれを用いた不斉触媒反応の開発を行う本研究の目的を達成した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop highly functionalized artificial catalysts in organic synthesis, which are comparable to biological enzymes, at the small molecule level, it is necessary to change the cut angle of catalyst design. In order to overcome the limitation of the conventional single-molecule catalysts, in this research, acid and base sites would be appropriately designed in a plurality of small molecules. As a result, we successfully developed a chiral self-assembled catalysts based on dynamic affinity between acid and base and conformational flexibility of their structures. In particular, we developed multiselective asymmetric catalyses by taking advantage of chiral cavity effect of the self-assembled catalysts, which would be unlike for conventional single molecular catalysts. Overall, conformationally flexible chiral self-assembled catalysts could maximize reaction efficiency and make it possible from difficult or impossible to synthesize new compounds.

研究分野：有機合成化学

キーワード：不斉触媒反応 キラル超分子 自己組織化 分子包接効果

1. 研究開始当初の背景

生体酵素に匹敵する高度な機能性人工触媒を小分子レベルで自在に創製するには、従来の有機合成の触媒設計の切り口を変える必要がある。従来の静的な単一分子触媒の限界を乗り越えるために、本研究では複数の小分子に酸点と塩基点を適切に配置し、酸・塩基の配座柔軟かつ動的な親和性相互作用を駆動源とするキラル超分子触媒を創製する。

2. 研究の目的

従来の単一分子触媒には不向きな分子包接効果の発現を鍵とした高次不斉触媒反応の開発を目指す。「限りなく反応効率を高める」または「合成不可能を可能にする」立体配座柔軟性キラル超分子触媒の創製とそれを用いた不斉触媒反応の開発を行うことが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

従来の単一分子触媒よりも遥かにシンプルなお小分子パーツから成るキラル超分子触媒を開発する。基質一般性が広く効率の高い実用的な不斉触媒反応を開発するほか、単一分子触媒では実現が困難な分子包接効果による基質選択性や、位置および立体選択性を発現するテーラーメイド触媒による高次選択的不斉触媒反応を開発する。

4. 研究成果

(1) Brønsted 酸・Brønsted 塩基複合触媒の開発

Brønsted 酸の認識に特に優れているイミンやグリオキサールを基質とする反応には、Mannich 型反応、アルドール反応、Strecker 反応、ヘテロ Diels-Alder 反応、ヒドロホスホリル化反応など、生理活性物質の中心骨格を形作る重要な反応が多い。こうした反応には広い基質一般性が求められると同時に、基質や反応剤に応じてシステムティックかつ精密に最適化できる高活性触媒の創製が望ましい。本研究では、キラルな酸にアキラルな塩基を組み合わせる超分子触媒設計を行った。その結果、キラルジスルホン酸、キラルピロリン酸、キラルピスリン酸の創製に成功した。

(2) Lewis 酸・Lewis 塩基複合触媒の開発

混ぜるだけで自己組織化して系中で簡単に単一種として調製できる Lewis 酸・Lewis 塩基複合触媒の開発に成功した。嵩高い Lewis 酸配位子それ自身は、キラルピナフトールの塩基部位の酸素原子とホウ素原子の間の動的な配位結合で保たれており、深く狭いキラルな空洞に立体配座柔軟性を与える。それと同時に、嵩高い Lewis 酸配位子のフッ素原子の強い電子求引性に基づいて共役結合を介して超分子化により中心酸部位の触媒活性を増大させた。この柔軟性が基質の包接と生成物の排除をスムーズに行うことの重要なポイントになり、単一分子触媒では不可能な特異な高次選択性を発現するテーラーメイド触媒として機能する。基質選択性や、異常 endo/exo 選択性、異常反応選択性を発現する不斉 DA 反応の開発に成功した。

(3) Brønsted 酸・Lewis 酸複合触媒の開発

Lewis 酸複合型キラルリン酸触媒を創製した。本触媒を用いて、アルデヒド、エステルを用いる不斉 DA 反応に成功した。MacMillan 触媒では適用不可能な α 置換アクロレインや α 置換アクリル酸エステルに適用可能であり、カサランチンなどの光学活性天然アルカロイドの高効率合成に成功した。

(4) Lewis 酸・Brønsted 塩基複合触媒の開発

非常にシンプルなキラルピナフトールと適切な典型金属イオン(Li, Mg, Al, Zn)を適切なモル比で加え、水などを助触媒として適宜用いて自己組織化したキラル超分子触媒を創製した。ヘテロ DA 反応の開発に成功し、触媒機能の解明に成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

(1) 波多野学、西川圭祐、石原一彰、キラルピナフトールジスルホン酸を鍵とする分子触媒設計の新機軸、*TCI メール* **2014**, No. 160, 2-23. 査読有り
<http://www.tcichemicals.com/ja/jp/support-download/tcimail/backnumber/article/160dr.pdf>

(2) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Chiral 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Disulfonic Acid (BINSA) and Its Derivatives for Asymmetric Catalysis, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3(4), 352-365. 査読有り DOI: 10.1002/ajoc.201300256

(3) Manabu Hatano, Kenji Yamashita, Mai Mizuno, Oriie Ito, Kazuaki Ishihara, C-Selective and Diastereoselective Alkyl Addition to β , γ -Alkynyl- α -imino Esters with Zinc(II)ate Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54(9), 2707-2711. 査読有り DOI: 10.1002/anie.201408916

(4) 波多野学、石原一彰、アルキル Z 試薬：亜鉛(II)アート錯体を用いるケトン及びイミノエステルへの高効率 Grignard 付加反応の開発、*和光純薬時報*, **2015**, 83(2), 2-5. 査読有り
<http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/journal/jiho/article/jihoindx.htm#jiho832>

(5) 波多野学、石原一彰、高機能触媒の超分子設計、*化学工業* **2015**, 66(5), 381-388(特別記事欄). 査読有り
<http://www.kako-sha.co.jp/volkagaku.html>

(6) Manabu Hatano, Kenji Yamashita, Kazuaki Ishihara, C- and N-Selective Grignard Addition Reactions of α -Aldimino Esters in the Presence or Absence of Zinc(II) Chloride: Synthetic Applications to Optically Active Azacycles, *Org. Lett.* **2015**, 17(10), 2412-2415. 査読有り DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00927

(7) Manabu Hatano, Yuta Goto, Atsuto Izumiseki, Matsujiro Akakura, Kazuaki Ishihara, Boron Tribromide-Assisted Chiral Phosphoric Acid Catalyst for a Highly Enantioselective Diels-Alder Reaction of 1,2-Dihydropyridines, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(42), 13472-13475. 査読有り DOI: 10.1021/jacs.5b08693

(8) 波多野学、石原一彰、リン酸の酸・塩基協奏機能を活用したホウ素 Lewis 酸-キラルリン酸複合高活性触媒の開発、*月刊ファインケミカル* **2016**, 45(2), 24-32. (特集・不斉合成の進展と最新研究) 査読有り
https://www.cmcbooks.co.jp/user_data/fc_nendobetsu.php

(9) Manabu Hatano, Hideyuki Ishihara, Yuta Goto, Kazuaki Ishihara, Remote Tris(pentafluorophenyl)borane-Assisted Chiral Phosphoric Acid Catalysts for the Enantioselective Diels-Alder Reaction、

Synlett **2016**, 27(4), 564-570. (Cluster, Asymmetric Phosphoric Acid Catalysis, Eds. B. List and T. Akiyama) 査読有り DOI: 10.1055/s-0035-1560369

(10) Manabu Hatano, Katsuya Yamakawa, Tomoaki Kawai, Takahiro Horibe, Kazuaki Ishihara, Enantioselective Cyanosilylation of Ketones with Extremely Reactive Lithium(I) Dicyanotrimethylsilicate(IV) Catalyzed by Chiral Lithium(I) Phosphoryl Phenoxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55(12), 4021-4025. 査読有り DOI: 10.1002/anie.201510682

(11) Manabu Hatano, Kazushi Hayashi, Tatsuhiro Sakamoto, Yuma Makino, Kazuaki Ishihara, Enantioselective Diels-Alder Reaction Induced by Chiral Supramolecular Lewis Acid Catalysts Based on $CN \cdots B$ and $PO \cdots B$ Coordination Bonds, *Synlett* **2016**, 27(7), 1061-1067. (Cluster, Non-Covalent Interactions in Catalysis, Ed. Prof. Robert Phipps) 査読有り DOI: 10.1055/s-0035-1561362

(12) Manabu Hatano, Mai Mizuno, Kazuaki Ishihara, Regioselective 1,4- and 1,6-Conjugate Additions of Grignard Reagent-Derived Organozinc(II)ates to Polyconjugated Esters, *Org. Lett.* **2016**, 18(18), 4462-4465. 査読有り DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01774

(13) 波多野学, 石原一彰, キラルピナフチルジスルホン酸 (BINSAs) を用いる精密分子触媒設計, *化学工業* **2016**, 67(9), 660-667. (特集:ケミカルバイオロジーの新展開) 査読有り

<http://www.kako-sha.co.jp/volkagaku.html>

[学会発表] (計 73 件)

(1) 石原一彰, 波多野学, 阪本竜浩, 赤倉松次郎, 「超分子触媒を用いるエナンチオ-, ジアステレオ-, レジオ-, 基質選択的 Diels-Alder 反応」(C-14), CREST「プロセッシングレーションによる次世代ナノシステムの創製」3 研究領域第 2 回合同公開シンポジウム (科学技術振興機構), コクヨホール(品川), 2014 年 10 月 1 日

(2) 山下賢二, 水野麻依, 波多野学, 石原一彰, 「Grignard 反応剤由来の亜鉛アート錯体を用いる光学活性 α -アルキル置換- α -アミノ酸誘導体の効率的合成」(P5-032), 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀(東京), 2014 年 10 月 14-16 日

(3) 【依頼講演】波多野学, 「亜鉛(II)アート錯体による立体選択的なアルキル付加技術を用いた人工アミノ酸ライブラリーの構築」, 第 1 回 A-STEP 発 新技術説明会「創薬分野」, JST 東京本部別館 (千代田区五番町), 2014 年 10 月 28 日

(4) 山下賢二, 水野麻依, 波多野学, 石原一彰, 「Grignard 反応剤由来の高活性亜鉛アート錯体を用いる α -イミノエステルへの位置及び立体選択的アルキル付加反応」(O-14), 第 106 回有機合成シンポジウム, 早稲田大学 18 号館国際会議場(東京), 2014 年 11 月 6-7 日

(5) Manabu Hatano, Keisuke Nishikawa, Kazuaki Ishihara, “Development of Chiral 3,3'-Diaryl-1,1'-Binaphthyl-2,2'-Disulfonic Acids (BINSAs) as Chiral Brønsted Acid Catalysts” (PS-4), Advanced

Molecular Transformations by Organocatalysts 2nd International Conference & 7th Symposium on Organocatalysis, Ito Hall (The University of Tokyo) (Tokyo), 2014. 11. 21-22.

(6) 山下賢二, 水野麻依, 波多野学, 石原一彰, 「Grignard 反応剤由来の高活性亜鉛アート錯体を用いる α -イミノエステルへの位置及び立体選択的アルキル付加反応」, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 中部大学春日井キャンパス (春日井), 2014 年 11 月 29-30 日, [優秀賞受賞]

(7) Yuta Goto, Matsujiro Akakura, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, “Chiral Supramolecular Phosphoric Acid Catalysts for Enantioselective Diels-Alder Reaction of 1,2-Dihydropyridines toward Alkaloid Synthesis”, The 4th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (JICCEOCA-4) 2014, Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand, 2014. 11. 28-30.

(8) 林和史, 波多野学, 石原一彰, 「Diels-Alder 反応に有効なトリチルカチオン触媒の設計」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(9) 山川勝也, 波多野学, 石原一彰, 「キラルリチウム(I)ホスホリルフェノキシド触媒を用いるケトンのエナンチオ選択的シアノシリル化反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(10) 阪本竜浩, 波多野学, 石原一彰, 「キラル超分子 Lewis 酸触媒の鍵穴制御によるエナンチオ-, レジオ-, 基質選択的 Diels-Alder 反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(11) 山下賢二, 水野麻依, 波多野学, 石原一彰, 「Grignard 反応剤由来の亜鉛アート錯体を用いる α -イミノエステルへの位置及び立体選択的アルキル付加反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(12) 水野麻依, 波多野学, 石原一彰, 「Grignard 反応剤由来の亜鉛アート錯体を用いる多重共役エステルへの高位置選択的 1,4-付加反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(13) 西川圭祐, 波多野学, 石原一彰, 「キラルマグネシウムピナフチルジスルホン酸塩触媒を用いるスチレンとアルジミンのエナンチオ選択的付加環化連続反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(14) 岡本遼, 波多野学, 石原一彰, 「キラルピナフチル-2,2'-ビス(リン酸モノエステル)触媒を用いるイミノエステルとフェノールの位置及びエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(15) 吉田有梨花, 小倉義浩, 神谷渉, 波多野学, 石原一彰, 「金属元素を含まないメチル炭酸テトラアルキルアンモニウム触媒を用いるエステル交換反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 26 日

(16) 後藤優太, 波多野学, 石原一彰, 「三臭化ホウ素で活性化されたキラルリン酸触媒を用いる 1,2-ジヒドロピリジンのエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応」, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(船橋), 2015 年 3 月 27 日

(17) 石原英幸, 後藤優太, 波多野学, 石原一

彰、「ホウ素 Lewis 酸-キラルリン酸複合触媒を用いるエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応」日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋)、2015 年 3 月 27 日

(18) 吉田有梨花、小倉義浩、神谷渉、波多野学、石原一彰、「金属元素を含まないメチル炭酸テトラアルキルアンモニウム触媒を用いるエステル交換反応(アドバンスプログラム IPC-032)」、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋)、2015 年 3 月 26 日

(19) 水野麻依、山下賢二、波多野学、石原一彰、「亜鉛-Grignard 反応剤を用いる光学活性 α -アミノ酸誘導体の実用的合成(アドバンスプログラム IPC-028)」、日本化学会第 95 春季年会、日本大学(船橋)、2015 年 3 月 26 日

(20) 【招待講演】波多野学、「キラル 3,3'-二置換ビナフチルジスホン酸を用いる高活性有機分子触媒の精密設計」、第 8 回有機触媒シンポジウム、兼「有機分子触媒による未来型変換」第 5 回公開シンポジウム、沖縄県市町村自治会館・ホール、2015 年 5 月 10-11 日

(21) 波多野学、阪本竜浩、石原一彰、「1-1 キラル超分子 Lewis 酸触媒の鍵穴制御によるエナンチオ、レジオ、基質選択的 Diels-Alder 反応」、「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」研究領域 第 5 回公開シンポジウム、コクヨホール 東京シヨールーム(東京)、2015 年 6 月 4 日

(22) 西川圭祐、波多野学、石原一彰、「1-2 キラルビナフチルジスホン酸マグネシウム塩触媒によるスチレンとアルジミンのエナンチオ選択的付加環化連続反応の開発」、「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」研究領域 第 5 回公開シンポジウム、コクヨホール 東京シヨールーム(東京)、2015 年 6 月 4 日

(23) Manabu Hatano, Yuta Goto, Kazuaki Ishihara, “Boron Tribromide-Assisted Chiral Phosphoric Acid Catalysts for Highly Enantioselective Diels-Alder Reaction of 1,2-Dihydropyridines”、第 39 回内藤コンファレンス The chemistry of organocatalysts 「有機分子触媒の化学」、シャトラーゼ ガトーキングダム サッポロ(札幌)、2015 年 7 月 6-9 日

(24) 石原一彰、波多野学、阪本竜浩、「C-17 高次選択的 Diels-Alder 反応を制御するテーラード超分子触媒の開発」、CREST 戦略目標 「プロセスインテグレーションによる次世代ナノシステムの創製」3 研究領域第 3 回合同公開シンポジウム、コクヨホール 東京シヨールーム(東京)、2015 年 9 月 29 日

(25) 阪本竜浩、波多野学、石原一彰、「キラル超分子 Lewis 酸触媒によるエナンチオ、レジオ、基質選択的 Diels-Alder 反応」、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀(東京)、2014 年 10 月 13-15 日

(26) 後藤優太、波多野学、石原一彰、「1,2-ジヒドロピリジンの高エナンチオ選択的 Diels-Alder 反応に有効な三臭化ホウ素で活性化されたキラルリン酸触媒の開発」、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀(東京)、2014 年 10 月 13-15 日、[優秀ポスター発表賞受賞]

(27) 山川勝也、波多野学、石原一彰、「キラルリチウム(I)ホスホリルフェノキシド触媒を用いるケトンの高エナンチオ選択的シアノシリル化反応」、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀(東京)、2014 年 10

月 13-15 日

(28) Tatsuhiro Sakamoto, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, “Enantio-, Regio-, and Substrate-Selective Diels-Alder Reaction Induced by Chiral Cavity of Supramolecular Lewis Acid Catalyst”、Shanghai Jiao Tong University Symposium (上海)、2015 年 11 月 5-6 日

(29) 西川圭祐、波多野学、石原一彰、「キラル超分子カリウムマグネシウムビナフチルジスルホナート触媒を用いるスチレンとアルジミンの高エナンチオ選択的付加環化連続反応」、第 108 回有機合成シンポジウム 2015 年・秋、早稲田大学 国際会議場、2015 年 11 月 5-6 日

(30) 水野麻依、山下賢二、波多野学、石原一彰、「Grignard 反応剤由来の高活性亜鉛(II)アート錯体を用いる高位置選択的アルキル付加反応」、第 108 回有機合成シンポジウム 2015 年・秋、早稲田大学 国際会議場、2015 年 11 月 5-6 日

(31) 岡本遼、波多野学、石原一彰、「キラルビス(リン酸モノエステル)触媒を用いるイミノエステルへの高エナンチオ選択アザ-Friedel-Crafts 反応」、第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、三重大学工学部(津)、2015 年 11 月 7-8 日、[優秀賞受賞]

(32) 山川勝也、波多野学、石原一彰、「高活性シリカートを鍵とするキラルリチウム(I)ホスホリルフェノキシド触媒を用いるケトンの不斉シアノシリル化反応」、第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 特別討論会(21 世紀を拓く有機化学)、三重大学工学部(津)、2015 年 11 月 7-8 日、[VIP 賞受賞]

(33) 【依頼講演】波多野学、「Grignard 反応剤由来の高活性亜鉛アート錯体を用いるアルキル付加反応の開発」、第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 特別討論会(21 世紀を拓く有機化学)、三重大学工学部(津)、2015 年 11 月 7-8 日

(34) (Invited lecture) Kazuaki Ishihara, Manabu Hatano, Keisuke Nishikawa, “1728 - Synthesis of 3,3'-diaryl-1,1'-binaphthalene-2,2'-disulfonic acids and design of chiral 3,3'-Ar2-BINSA salt catalysts”、PacifiChem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, Mid-Pacific Center, Sea Pearl Suites 3 & 4 - Hilton Hawaiian Village, 2015 年 12 月 15 - 20 日 (New Organosulfur Chemistry (#436), Organizers: E. Block, E. Juaristi, A. Schwan, X. Jiang, C. Lee)

(35) (Invited lecture) Manabu Hatano, Yuta Goto, Kazuaki Ishihara, “1544 - Boron tribromide-assisted chiral phosphoric acid catalysts for highly enantioselective Diels-Alder reaction of 1,2-dihydropyridines”、PacifiChem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, Mid-Pacific Center, Coral 4 - Hilton Hawaiian Village, 2015 年 12 月 15 - 20 日 (Recent Trends in Organocatalysis (#122), Organizers: M. Terada, M. Shi, J. Antilla, K. Maruoka)

(36) 【依頼講演】波多野学、「キラル 3,3'-二置換ビナフチルジスホン酸を用いる高活性有機分子触媒の精密設計」、「有機分子触媒による未来型分子変換」第 6 回公開シンポジウム、(一財)大阪科学技術センター 大ホール(大阪)、2016 年 1 月 22-23 日

(37) 林和史、阪本竜浩、牧野裕真、波多野学、

石原一彰、「シアノ基とボランの配位結合を活かしたキラル超分子 Lewis 酸触媒によるエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(38) 阪本竜浩、波多野学、石原一彰、キラル超分子 Lewis 酸触媒によるジアステレオ、エナンチオ、レジオ、サイト、基質選択的 Diels-Alder 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(39) 岡本遼、波多野学、石原一彰、キラル C2 対称ビナフチル-2,2'-ビス(リン酸エステル)触媒を用いる α -ケチミノエステルとフランのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(40) 川上太郎、岡本遼、波多野学、石原一彰、「キラル C1 対称ビナフチル-2,2'-ビス(リン酸エステル)触媒を用いる α -ケチミノエステルとフランのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(41) 後藤優太、波多野学、石原一彰、「三臭化ホウ素-キラルリン酸複合触媒を用いる光学活性アルカロイド合成を指向したエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(42) 石原英幸、波多野学、石原一彰、「遠隔位のホウ素 Lewis 酸で活性化された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 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(43) 山川勝也、波多野学、石原一彰、「高配位シリカートを鍵とするキラルリチウム(I)ホスホリルフェノキシド触媒を用いるケトンのエナンチオ選択的シアノシリル化反応」日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(44) 水野麻依、波多野学、石原一彰、「Grignard 反応剤由来の高活性亜鉛アート錯体を用いる多重共役エステルへの高位置選択的アルキル付加反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(45) 西川圭祐、波多野学、石原一彰、「キラル超分子カリウムマグネシウムビナフチルジスルホナート触媒を用いるスチレンとアルジミンのエナンチオ選択的付加環化連鎖反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(46) 望月拓哉、西川圭祐、波多野学、石原一彰、「キラルカリウムビナフチルジスルホナート触媒を用いるイミンとインドールのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(47) 吉田有梨花、小倉義浩、波多野学、石原一彰、「メチル炭酸トリオクチルメチルアンモニウム触媒を用いるキレート性基質のエステル交換反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(48) 多畑勇志、山下賢二、波多野学、石原一彰、「高活性メチル炭酸テトラメチルアンモ

ニウム触媒を用いるエステル交換反応」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(49) 吉田有梨花、多畑勇志、小倉義浩、山下賢二、波多野学、石原一彰、「高活性第四級アンモニウム塩触媒を用いるエステル交換反応(アドバンスドプログラム)」、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学 京田辺キャンパス (京都)、2016 年 3 月 24-27 日

(50) (Invited lecture) Manabu Hatano, "Lanthanum(III) Catalysts for Highly Efficient and Chemoselective Transesterification", International Symposium on Organometallic Chemistry of Rare Earths, Senri Life Science Center Bld. (6F), Osaka, Japan, 2016 年 6 月 4 日 (Host: Prof. Kazushi Mashima (Osaka University))

(51) 阪本竜浩、波多野学、石原一彰、「キラル超分子 Lewis 酸触媒の配座柔軟性を有する鍵穴を活かした高次立体選択的 Diels-Alder 反応」、第 109 回有機合成シンポジウム 2015 年・春、東京工業大学 (大岡山キャンパス) デジタル多目的ホールコラボレーションルーム (東京)、2016 年 6 月 8-9 日

(52) 望月拓哉、波多野学、石原一彰、「キラルカリウムビナフチルジスルホナート触媒を用いるイミンとインドールの高エナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、第 109 回有機合成シンポジウム 2015 年・春、東京工業大学 (大岡山キャンパス) デジタル多目的ホール (東京)、コラボレーションルーム、2016 年 6 月 8-9 日

(53) 波多野学、吉田有梨花、多畑勇志、小倉義浩、山下賢二、石原一彰、「高活性第四級アンモニウム塩触媒を用いるエステル交換反応」、日本プロセス化学会 2016 サマーシンポジウム、名古屋国際会議場 (名古屋)、2016 年 7 月 28-29 日

(54) 岡本遼、波多野学、石原一彰、「キラルビナフチル-2,2'-ビス(リン酸エステル)触媒を用いる α -ケチミノエステルとフランのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、第 33 回有機合成化学セミナー、ヒルトンニセコビレッジ(北海道ニセコ町)、2016 年 9 月 6-8 日

(55) 石原英幸、波多野学、石原一彰、「含フッ素キラル超分子リン酸触媒を用いる高エナンチオ選択的カルボニル-エン環化反応」、フルオラス科学研究会第 9 回シンポジウム、名古屋大学 VBL ホール (名古屋)、2016 年 10 月 7 日

(56) 阪本竜浩、波多野学、石原一彰、「含フッ素キラル超分子 Lewis 酸触媒の鍵穴を用いた高次立体選択的 Diels-Alder 反応」フルオラス科学研究会第 9 回シンポジウム、名古屋大学 VBL ホール (名古屋)、2016 年 10 月 7 日

(57) 阪本竜浩、波多野学、石原一彰、「含フッ素キラル超分子 Lewis 酸触媒の鍵穴を用いた高次立体選択的 Diels-Alder 反応」フルオラス科学研究会第 9 回シンポジウム、名古屋大学 VBL ホール (名古屋)、2016 年 10 月 7 日

(58) Tatsuhiro Sakamoto, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, "Chiral Supramolecular Catalysts Inducing Enantio-, Endo/exo-, Regio-, Site-, and Substrate-Selective Diels-Alder Reaction", The 6th Junior International Conference on Cutting-edge Organic Chemistry in Asia (6th Junior ICCEOCA), (Kyushu University, Fukuoka, Japan), 2016 年 10 月 24-26 日

(59) 【招待講演】波多野学、「高次選択的 Diels-Alder 反応を制御するキラル超分子触媒の開発」、分子研研究会「若い世代が創る次世代型分子触媒の開発とその展望」、自然科学研究機構分子科学研究所・山手3号館2階西大会議室(岡崎)、2016年11月10-11日
(60) 岡本遼、波多野学、石原一彰、「キラルビスリン酸触媒を用いる α -ケチミノエステルと2-メトキシフランのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、第9回有機触媒シンポジウム、名古屋大学 ES ホール(名古屋)、2016年12月1-2日
(61) 多畑勇志、波多野学、石原一彰、「高活性第四級アンモニウム塩を用いるエステル交換反応」、第9回有機触媒シンポジウム、名古屋大学 ES ホール(名古屋)、2016年12月1-2日
(62) 【依頼講演】Manabu Hatano、「Multiselective Diels-Alder Reaction Induced by Chiral Supramolecular Lewis Acid Catalysts」、The 1st M&M SYNTECH Unit International Meeting 2016 (Host: 最先端機能分子・材料合成技術ユニット(研究大学強化促進事業 最先端国際研究ユニット))、(Venture Hall, 3F, Venture Business Laboratory, Nagoya University (名古屋)) 2016年12月17日
(63) Kenji Yamashita, Naoki Ooi, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara、「Chiral Macrocyclic Lithium Binaphtholate Catalysts for Enantioselective Alkynyl Addition to Ketones」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日、[学生講演賞受賞]
(64) Yuta Goto, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara、「Boron Tribromide-Assisted Chiral Phosphoric Acid Catalysts for Enantioselective [4 + 2] and [2 + 2] Cycloaddition Reactions」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日
(65) 石原英幸、波多野学、石原一彰、「トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランで活性化されたキラルリン酸触媒を用いるエナンチオ選択的カルボニル-エン環化反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日
(66) Keisuke Nishikawa, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara、「Chiral Binaphthylidysulfonate Cluster Catalysts for Enantioselective Addition-Cyclization Cascade Reaction of Styrenes with Aldimines」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日
(67) 望月拓哉、波多野学、石原一彰、「キラルカリウムビナフチルジスルホン酸塩触媒を用いるケチミンとインドールのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日
(68) 西尾幸祐、西川圭祐、波多野学、石原一彰「キラルリチウムビナフチルジスルホン酸塩触媒を用いるアルジミンのエナンチオ選択的 Strecker 型反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日
(69) Haruka Okamoto, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara、「Enantioselective Aza-Friedel-Crafts Reaction with Imines

Catalyzed by Chiral Bis(phosphoric acid)s and Chiral Pyrophosphoric Acids」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日

(70) 川上太郎、岡本遼、波多野学、石原一彰、「キラルビスリン酸触媒を用いる α -ケチミノエステルと2-メトキシフランのエナンチオ選択的アザ-Friedel-Crafts 反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日

(71) 山川勝也、波多野学、石原一彰、「キラルリチウム(I)ホスホリルフェノキシド触媒を用いる α 、 β -不飽和 N-アシルピロールのエナンチオ選択的共役シアノ化反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日

(72) Tatsuhiko Sakamoto, Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara、「Multiselective Diels-Alder Reaction Induced by Chiral Supramolecular Lewis Acid Catalysts」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日

(73) 多畑勇志、波多野学、石原一彰、「高活性第四級アンモニウム塩触媒を用いるエステル交換反応」、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、2017年3月16-19日 [図書] (計 3 件)

(1) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Bronsted Acid/Lewis Base Hybrid Complexes, In *Top. Organomet. Chem.* 2015, pp. 1-30. (Ed. Koichi Mikami), DOI: 10.1007/3418_2015_143

(2) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Lewis Acids, In *Boron Reagents in Synthesis (ACS Symposium Series book)* (Ed. Adiel Coca), American Chemical Society, Publication Date (Web): November 30, 2016, DOI: 10.1021/bk-2016-1236.ch002

(3) Manabu Hatano, Kazuaki Ishihara, Bifunctional LB Catalysis with Dual Activation of R-M and C=O ($n \rightarrow \sigma^*$), In *Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis*, Eds. E. Vedejs, S. E. Denmark, Wiley-VCH, Weinheim, Cp. 10, 2016, pp. 339-386, ISBN: 978-3-527-33618-0

(<http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527336184.html>)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

名古屋大学・大学院工学研究科・石原一彰研究室

<https://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

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし