

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0058

研究課題名(和文) 二機能性キラル金属ナノ粒子触媒の遷移状態における不斉発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation on reaction mechanism in the transition state of bifunctional chiral metal nanoparticle catalysts

研究代表者

宮村 浩之 (Miyamura, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：00548943

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：二機能性不斉配位子とRh-Agナノ粒子からなるキラル金属ナノ粒子が、アリールボロン酸の不飽和カルボニル化合物やニトロアルケンへの不斉1,4-付加反応において高収率、高エナンチオ選択性をもって目的物を与えることを見出した。本触媒系では、不斉配位子のジエン構造が金属種と相互作用し不斉反応場を構築し、二級アミド構造が水素結合による直接の相互作用で、基質を不斉反応場の適切な位置に配向し、遷移状態のエネルギーを低下させることで反応を加速し、高度な立体選択性が発現しているという仮説を立てた。反応機構研究の結果、金属活性種、不正配位子と金属種との相互作用、不斉発現の遷移状態について多くの知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Chiral metal nanoparticle catalysts of bifunctional chiral ligand and Rh-Ag nanoparticles mediate asymmetric 1,4-addition of aryl boronic acid to unsaturated carbonyl compounds in high yield and enantioselectivity. We hypothesized that the diene structure of the ligand construct asymmetric environment through interaction with active metal species and the secondary amide moiety places substrate in appropriate position in the reaction environment through hydrogen bonding. According to kinetic studies, XPS analysis, SR-MAS NMR analysis, and non-linear effect analysis provided various information about the active metal species, fashion of interaction between active metal species and chiral ligand, and transition states of intermediates in the catalytic cycles.

研究分野：有機合成化学

キーワード：不斉合成 加反応 キラル金属ナノ粒子 遷移状態 反応機構研究 二機能性触媒 キラル配位子 不斉1,4-付

1. 研究開始当初の背景

(1) 不斉炭素-炭素結合形成反応は、有機化合物の骨格である炭素-炭素結合を作ると同時に、不斉点を構築し片方のエナンチオマーを選択的に合成できることから光学活性な医薬品、農薬、機能性分子を合成する上で理想的な反応形式である。

このような触媒的不斉合成反応は均一系の金属錯体や有機触媒を中心に開発されてきた。しかし、これらの触媒は高い選択性で目的物を与えるものの、不斉炭素-炭素結合形成反応において触媒回転数、回転速度、触媒の耐久性、寿命が十分でなく、また一般的に生成物との分離が困難なため工業レベルでの実用化は困難であった。

(2) 一方、不均一系触媒は、生成物と触媒の分離、再使用性に優れ、流通系反応へも容易に応用可能なことから実用面では理想的である。これまでに不斉配位子や有機触媒を高分子担体に固定化する等の手法で均一系触媒の不均一化が行われてきたが、担体のかさ高さ故の活性や選択性の低下が問題となっていた。そのような状況下、不均一系キラル金属ナノ粒子触媒が着目を集めている。シンコナルカロイドで修飾されたキラル白金ナノ粒子を用いる不斉水素化反応(織戸反応 J. Synth. Org. Chem. Jpn. 1979, 37, 173; Chem. Rev. 2007, 107, 4836.) が長年広く研究されてきたが、キラル金属ナノ粒子による不斉炭素-炭素結合形成反応は近年まで極めて限られていた (Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 1450, 発表論文 4)。申請者らは架橋構造を有する有機高分子に合金ナノ粒子を含む様々な金属ナノ粒子を簡便な方法(高分子カルセラド(内包化)法)で固定化する独自の手法を開発してきた (Aldrichimica Acta 2013, 46, 3)。さらに本手法を用いキラル金属ナノ粒子触媒を開発し高いレベルでの選択性、活性を示す触媒系を発見した (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1683)。

本研究を計画した当初、基質と二点以上で相互作用することで、さらなる反応加速に加え高度な不斉反応場を構築できる二機能性キラル Rh ナノ粒子触媒についての駆け出しの結果を得ていた(図 1)。

2. 研究の目的

(1) 本触媒中の不斉配位子は Rh と相互作用するジエン構造と、活性プロトンを持つ。そして、1) 金属ナノ粒子と相互作用し不斉反応場を構築する。 2) 基質と直接相互作用することで基質を不斉反応場の適切な位置に配向し、遷移状態のエネルギーを低下させることで反応を加速する。 という二つの機能を有すると考えている(図 1)。

1). 本触媒はアリールボロン酸のエノエートへの不斉 1,4 付加反応において、これまで報告されている均一系触媒や通常キラル金属ナノ粒子触媒に比べ多くの利点を有している(表 1)。しかし、本反応がどのような機構で行われているかは仮説の域を脱しない。従って、その基質活性化における遷移状態の解明

は、今後本手法を一般化し、理論を構築し新しい触媒をデザインしていく上でも大変重要である。

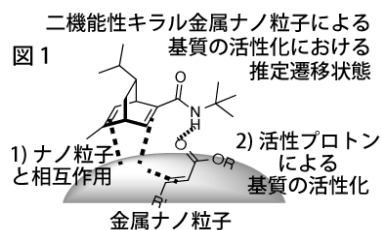


表 1

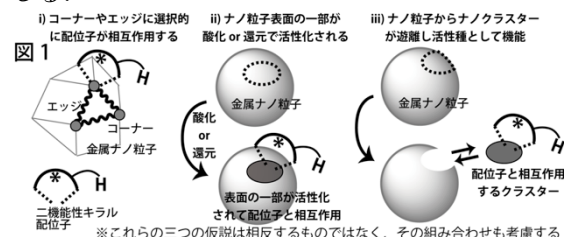
(a) キラル金属ナノ粒子による不斉合成反応	
△ 用いる金属触媒量が多い (0.75-0.5 mol%)	
△ 用いるキラル配位子量が多い (1.0-2.0 mol%)	
* 基質としてエノンのみ有効	
(b) 本研究が対象とする二機能性キラル金属ナノ粒子触媒	
✓ 用いる金属触媒量が少ない (0.25 mol%)	
✓ 用いるキラル配位子量が少ない (0.05 mol%)	
✓ エノン、エノエートどちらも高い収率、選択性	
✓ ほぼ完全なエナンチオ選択性 (99% ee)	
二機能性キラル金属ナノ粒子	
1) ナノ粒子と相互作用	
2) 活性プロトンによる基質の活性化	
(c) 均一系金属錯体による反応 (Tetrahedron-asym. 1999, 10, 4047; J. Org. Chem. 2000, 65, 5951; TL 2005, 46, 4247; Org. Lett. 2005, 7, 3821; Org. Lett. 2011, 12, 350; Org. Biomol. Chem. 2013, 11, 7893)	
△ 用いる金属触媒量が多い (3-5 mol%)	
△ 用いるキラル配位子量が多い (3.3-5.5 mol%)	
* 触媒の再使用ができない	

3. 研究の方法

(1) ナノ粒子と配位子両者と基質との相互作用が、反応加速や高い立体制御に重要であると考えられるが、本反応がどのような機構で行われているかは仮説の域を脱しない。本研究では非常に複雑な触媒系を対象にしているため、以下のように段階を追って基礎を固めつつ、その機構解明を進めることとした。

(2) Step 1) 金属ナノ粒子の遷移状態の特定 ~ ナノ粒子がどのような状態、酸化数、形状で触媒機能を発現しているか

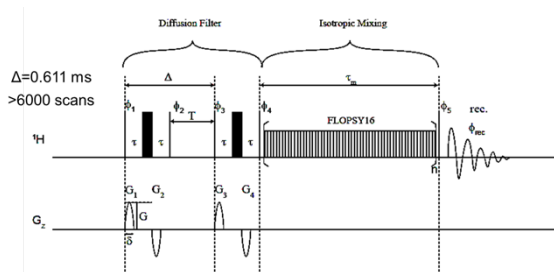
金属ナノ粒子における触媒の活性種として、三つの有力な仮説をたてた(図 1)。i) 金属ナノ粒子上のコーナーやエッジといった配位不飽和で反応性の高い欠損部位に配位子が相互作用することで不斉反応に活性な部位が形成される。ii) 基質によって金属ナノ粒子が酸化、もしくは還元されることで表面上の酸化状態が変化し、配位子と相互作用可能な活性部位が生じる。iii) 数十~数百の原子からなる金属ナノ粒子から、数個から十個程度の原子からなるクラスターが遊離し、そのクラスターと配位子が相互作用することで実際の活性種が生じる。



具体的な解析手法として、XPS 測定や還元剤もしくは、酸化剤で触媒を予め処理し、その触媒を用いた速度論的解析を実施した。

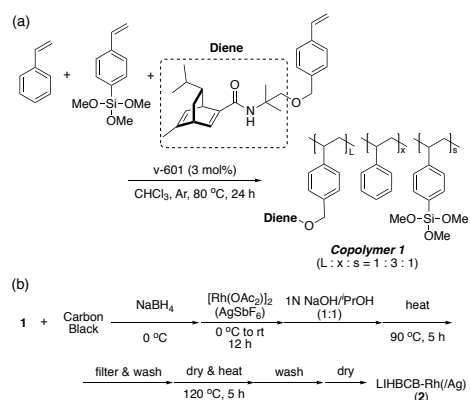
(3) Step 2) 金属活性種と不斉配位子との相互作用の様式の決定

ロジウムナノ粒子とキラルジエン配位子の直接的な相互作用を解明すべく固相 NMR による検討を行うこととした。当研究室では既に溶媒に膨潤させた固相触媒を NMR で観測する「Swollen-resin magic angle spinning (SR-MAS) NMR」法を開発しているが、本手法に「diffusion filter」と「isotropic mixing」という新たな技術を組み合わせ、その観測を行った。本観測に用いた NMR のパルスシーケンスは下図のとおりである。



一方、光学純度の異なる不斉配位子を用いた際の生成物の光学純度をプロットしその活性化状態を予測する非線形効果の測定、解析も行った。

(4) Step 3) 二機能性触媒における基質の活性化における遷移状態と不斉発現の反応機構の解明



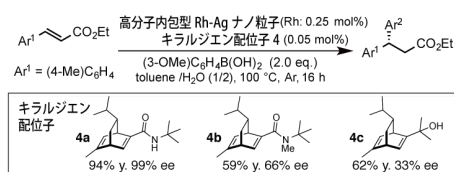
不斉配位子と金属ナノ粒子を同一高分子担体に固定化する一体型触媒をデザインすることで、金属活性種と不斉配位子の強固な相互作用が期待できる。具体的には上図のような共有結合で二機能性ジエン配位子を高分子に直接導入した高分子を調製し、高分子カルセランド法にて金属ナノ粒子を本高分子に担持した。ジエン配位子の熱的安定性を考慮し、90 °C で架橋構造を構築可能なトリメトキシシリル基を側鎖に有する高分子としてデザインした。

一方で、水素結合にて基質を活性化可能な尿素誘導体や Lewis 酸を外部添加することで、反応性や立体選択性が同変化するることによっても、基質の活性化の様式を推定することが可能と考えられる。このような協調的に基質を活性化可能な反応系を用いた速度論的解析も行った。

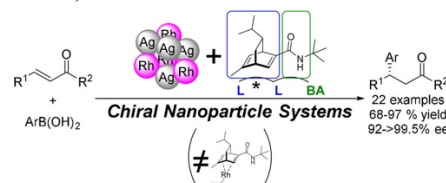
4. 研究成果

(1)キラル二機能性配位子と Rh-Ag 二元金属ナノ粒子からなるキラル金属ナノ粒子触媒の開発

アリールボロン酸の α, β 不飽和エステルに対する不斉 1,4-付加反応において、二級アミド構造を有するキラルジエン配位子 **4a** が高い収率、選択性を示すことを明らかにした (Scheme 1)。三級アミド構造を有する配位子 **4b** やアルコール基を有する配位子 **4c** では、収率、選択性どちらも低下した。これは Scheme 2 に示すように、配位子 **4a** がジエン部位で金属活性種と相互作用することで不斉反応場を構築し、二級アミド構造がアミドプロトンと不飽和エステルとの水素結合を介し活性化し、かつ不斉反応場での配向を安定化させる 2 つの機能を有するため、反応性、選択性ともに向上したと考えられる。



Scheme 1. Effect of ligand structure on reactivity and selectivity in asymmetric 1,4-addition of aryl boronic acid to unsaturated ester using heterogeneous Rh-Ag nanoparticle (発表論文 8)



Scheme 2. Asymmetric 1,4-addition of aryl boronic acid to unsaturated ester using heterogeneous Rh-Ag nanoparticle with chiral bifunctional diene ligand (発表論文 8)

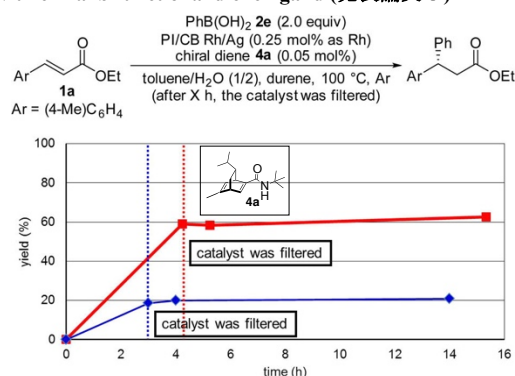
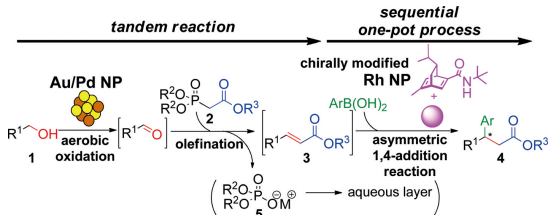


Figure 1. Confirmation of heterogeneous nature of active species by hot filtration experiments (発表論文 8)

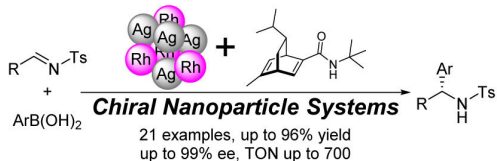
一方、本反応が実際に不均一系で進行していることを確かめるために、反応終了後の溶液への Rh の流出、触媒の回収、再使用を検討した。反応溶液の金属の流出は ICP の測定限界値以下で、五回の回収、再使用において収率、選択性が維持された。さらに、反応進行途中で活性種が固相担体から流出していないかを確認するため、hot-filtration test を行い、反応開始後 3 時間と 4 時間の時点で触媒をろ別したところ、反応が停止したことから、反応進行中の活性種も固相担体中で生じていることが確認された (Figure 1)。

(2) 二機能性キラル金属ナノ粒子触媒系を用いる様々なアリールボロン酸の不斉1,4付加, 1,2付加反応への展開 (機構研究のモデルとなる反応)

開発した二機能性キラル Rh-Ag 触媒のさらなる不斉合成反応への展開を行った. Au-Pd ナノ粒子によるアルコールの酸素酸化, オレフィン化反応と本不斉1,4-付加反応をワンポット条件で集積化することに成功し, 目的物が高収率, 高選択性で得られた (scheme 3). また, 本触媒系は, アリールボロン酸のイミンへの不斉1,2-付加反応や不飽和アミドやニトロアルケンへの不斉1,4-付加反応においても高収率, 高選択性で目的物を与えた (schemes 4 & 5, 発表論文1).



Scheme 3. Integration of aerobic oxidation, olefination and asymmetric C-C bond formation using two different metal nanoparticle catalysts (発表論文7)

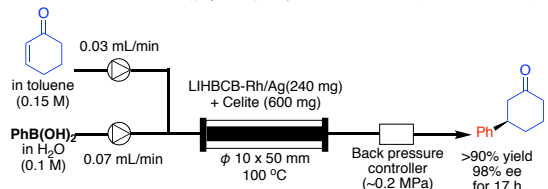


Scheme 4. Asymmetric 1,4-addition of aryl boronic acid to imine using chiral Rh-Ag nanoparticle catalysts (発表論文3)



Scheme 5. Asymmetric 1,4-addition of aryl boronic acid to unsaturated imine using cooperative catalyst of Sc(OTf)₃ and chiral bifunctional metal nanoparticle (発表論文5)

研究の方法(4)で開発した, キラル二機能性配位子と Rh ナノ粒子を同一高分子に担持した触媒は, 配位子の外部添加なしに, 上述した様々な不斉1,4,1,2-付加反応において高収率, 高選択性を持って目的物を与えた. さらに, 本触媒をカラムに充填して行う連続フロー反応においても良好な結果を与えた (scheme 6)



Scheme 6. Continuous flow reaction using integrated heterogeneous catalysts of bifunctional ligand and Rh-Ag nanoparticles (Submitted)

一方, 海外研究協力者である M. Conte (Univ. Sheffield, UK) との共同研究において, 本研究において開発した Rh ナノ粒子触媒の酸素酸化活性を見出し, 反応機構研究に

おいて反応系中の水が重要な役割を担っていることを見出した (発表論文2).

(3) キラル金属ナノ粒子触媒系における, 導入期の存在と, 還元処理による導入期の消失 (Step 1)

キラル金属ナノ粒子触媒系における活性種の解明を行うため, 均一系触媒とキラル金属ナノ粒子触媒の反応プロファイルと比較した. その結果, 均一系では導入期が観測されないものの, キラル金属ナノ粒子系では導入期が確認された (Figure 2).

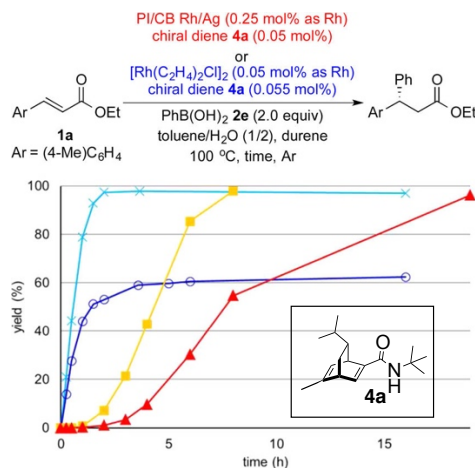
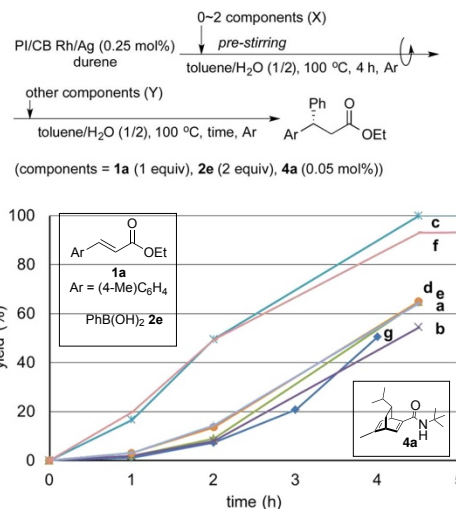


Figure 2. Reaction profiles of homogeneous Rh complex systems and heterogeneous chiral metal nanoparticle systems (発表論文8)



Plots were started after 4 h pre-stirring except for plot g. a) no component was added during pre-stirring; b) X = 1a, Y = 2e, 4a; c) X = 2e, Y = 1a, 4a; d) X = 4a, Y = 1a, 2e; e) X = 1a, 4a, Y = 2e; f) X = 2e, 4a, Y = 1a; g) pre-stirring was not conducted.

Figure 3. Effect of reductive treatments of chiral metal nanoparticle catalysts on induction period (発表論文8)

導入期での触媒活性種の生成機構を解明すべく, 種々の添加剤と触媒を予め混合してから反応プロファイルを観測したところ, 還元能のあるアリールボロン酸やクエン酸で処理したところ, 導入期の消失が観測された (Figure 3). このことから Rh ナノ粒子は予め酸化度の高い状態で固定化されているが, 反応系中のアリールボロン酸によって, 部分的に還元され真の活性種が生じていることが示唆された. さらに, ニトロアルケンへの不斉1,4-付加反応において回収, 再使用における

反応プロファイルを観測したところ、徐々に反応速度が低下することがわかった。一方で、反応進行中の6時間の時点で触媒をろ過、回収すると、再使用において反応速度が維持されることがわかった (Figure 4)。

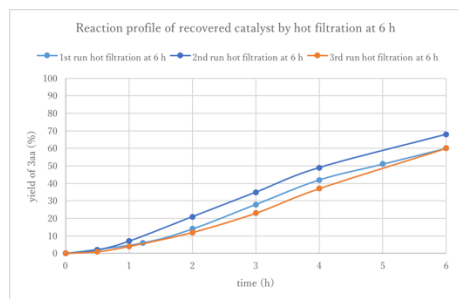
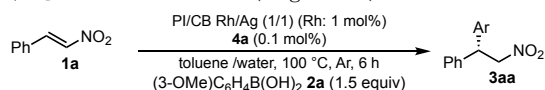


Figure 4. Reaction profiles during short term recovery and reuse of chiral Rh-Ag nanoparticle catalysts for asymmetric 1,4-addition to nitroalkene (発表論文 1)

(4) 反応経過段階における触媒活性種の XPS 測定 (Step 1)

そこで、初期の触媒、反応進行中に回収した触媒、回収、再使用後の触媒の XPS 解析を行ったところ、初期の触媒と反応進行中に回収した触媒の Rh の酸化度はほとんど変わらなかったが、回収、再使用後に測定した触媒では Rh 種がより還元されていることがわかった (Figure 5)。長時間反応条件に触媒を晒すことで、触媒活性種の一部が非可逆的な還元による失活を起こしたと考えられる。

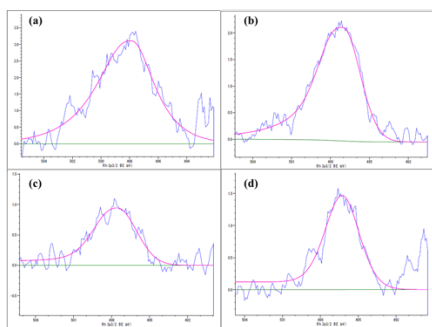


chart	(a)	(b)	(c)	(d)
peak top (eV)	497.859	497.060	497.564	496.282

Figure 5. Rh 3p_{3/2} XPS spectrum of (a) fresh catalyst (b) catalyst collected by hot filtration (at 1 h) (c) catalyst collected by hot filtration (at 5 h) (d) catalyst after recovery reuse (発表論文 1)

(5) セルロース担持キラル金属ナノ粒子におけるキラル配位子と金属ナノ粒子の相互作用の観測 (Step 2)

SR-MAS NMR の手法と「diffusion filter」と「isotropic mixing」という新たな技術を組み合わせ、キラルジエン配位子とセルロース上に担持された Rh ナノ粒子との相互作用を観測した。Figure 6 の(a)はキラルジエン配位子 **4a** を溶解させた toluene-d⁸ で膨潤させた Rh-Cell **I** を固相 NMR のサンプル管に封入し、「diffusion filter」をかけて観測したスペクトルである。その結果、固相担体と相互作用し

ていない自由度の高いキラルジエン配位子由来のピークはほとんど消失した。一方、「isotropic mixing」により自由度の低い物質間での磁性の移動が可能となる。Rh-Cell 上の Rh ナノ粒子上に相互作用しているキラルジエン配位子が相互作用していれば、セルロース上の磁性を触媒上のキラルジエン配位子に移動させることでそのスペクトルを観測することができると考えられる。「diffusion filter」と「isotropic mixing」をかけて観測した結果が(b)であり、仮説の通りキラルジエン配位子由来のピークが観測することができた。この結果は、セルロース上に担持された Rh ナノ粒子とキラルジエン配位子との間に直接的な相互作用があることを強く示唆するものである。

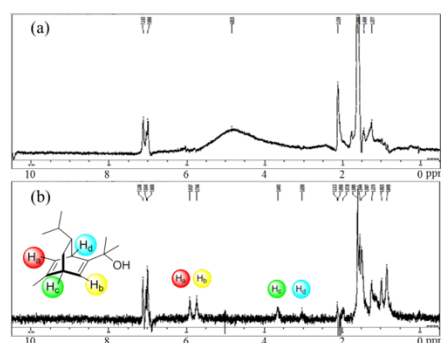


Figure 6. SR-MAS analysis of the mixture of Rh-Cell and chiral diene **4a** (a) with diffusion filter and (b) with diffusion filter and isotropic mixing (発表論文 6)

(6) 均一系キラルロジウム錯体とキラル金属ナノ粒子触媒系における非線形効果 (Step 3)

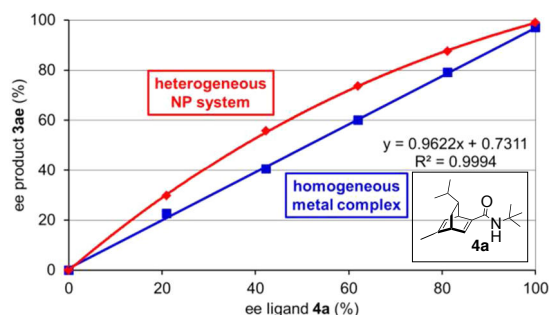
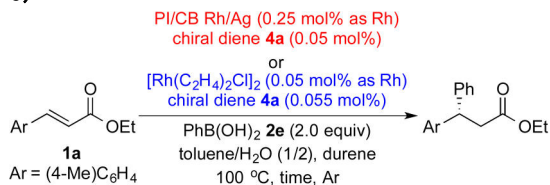


Figure 7. Non-linear effect of homogeneous Rh complex system vs. heterogeneous chiral metal nanoparticle systems in asymmetric 1,4-addition to unsaturated ester (発表論文 8)

対応する均一系の触媒との比較として、用いる配位子の光学純度と得られる化合物の光学純度をプロットする非線形効果 (nonlinear effect) の検討を行った。不飽和エステルを基質に用いる場合、キラル金属ナノ粒子を用いる不均一系においては、正の非線形効果が観測されたのに対し、均一系の Rh 触媒を用いる反応系においては線形性が観測された (Figure

7). これは、二つの触媒系が全く異なる反応機構を有していることを示唆する。特に、不均一系では正の非線形効果が得られたことから、複数の配位子が関与する触媒活性種の存在が示唆された。一方で、ニトロアルケンを基質として用いるとキラル金属ナノ粒子系でも非線形効果が観測されなかった。このことから、同様の触媒系を用いても反応によって真の活性種が異なるという興味深い知見も得られた。

(7) Lewis 酸や尿素誘導体添加による触媒活性や立体選択性の変化 (Step 3)

不飽和アミドを基質として用いるキラル金属ナノ粒子における不斉 1,4-付加反応においては Lewis 酸の添加が反応の加速に大きな影響を及ぼした (発表論文 5)。一方で、ニトロアルケンへの 1,4-付加反応においてはジメチルウレアの添加が反応を加速することを見出した。速度論的同位体効果等の反応機構研究により、ニトロアルケンを用いる場合は、その他の不飽和カルボニル化合物を基質として用いる場合と異なり、反応の律速段階が Rh nitronate のプロトン化であることがわかった。本段階において、ジメチルウレアが二機能性配位子と共同して、溶媒の水から Rh nitronate へのプロトン移動を促進させていると考えている (Figure 8)。

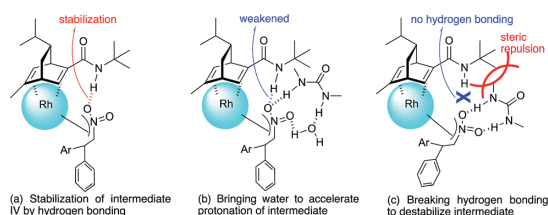


Figure 8. Effect of dimethylurea on the transition state of asymmetric 1,4-addition to nitroalkene (発表論文 1)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Miyamura, H.; Nishino, K.; Yasukawa, T.; Kobayashi, S.: Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition reactions of aryl boronic acids with nitroalkenes: reaction mechanism and development of homogeneous and heterogeneous catalysts. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8362-8372. (10.1039/c7sc03025h) 査読あり
- ② Weston, J. O.; Miyamura, H.; Yasukawa, T.; Sutarma, D.; Baker, C. A.; Singh, P. K.; Bravo-Sanchez, M.; Sano, N.; Cumpson, P. J.; Ryabenkova, Y.; Kobayashi, S.; Conte, M.: Water as a catalytic switch in the oxidation of aryl alcohols by polymer incarcerated rhodium nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3985-3998. (10.1039/C7CY01006K) 査読あり
- ③ Yasukawa, T.; Kuremoto, T.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.: Asymmetric Arylation of Imines Catalyzed by Heterogeneous Chiral Rhodium Nanoparticles. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2716-2718. (10.1021/acs.orglett.6b01172) 査読あり
- ④ Yasukawa, T.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.: Chiral Ligand-Modified Metal Nanoparticles as Unique Catalysts for Asymmetric C-C Bond-Forming Reactions: How Are Active Species Generated? *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7979-7988. (10.1021/acscatal.6b02446) 査読あり
- ⑤ Yasukawa, T.; Saito, Y.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.: Chiral Nanoparticles/Lewis Acids

as Cooperative Catalysts for Asymmetric 1,4-Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Amides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8058-61. (10.1002/anie.201601559) 査読あり

- ⑥ Yasukawa, T.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.: Cellulose-supported chiral rhodium nanoparticles as sustainable heterogeneous catalysts for asymmetric carbon-carbon bond-forming reactions. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6224-6229. (10.1039/c5sc02510a) 査読あり
- ⑦ Miyamura, H.; Suzuki, A.; Yasukawa, T.; Kobayashi, S.: Integrated Process of Aerobic Oxidation-Olefination-Asymmetric C-C Bond Formation Catalyzed by Robust Heterogeneous Gold/Palladium and Chirally Modified Rhodium Nanoparticles. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3815-3819. (10.1002/adsc.201500529) 査読あり
- ⑧ Yasukawa, T.; Suzuki, A.; Miyamura, H.; Nishino, K.; Kobayashi, S.: Chiral Metal Nanoparticle Systems as Heterogeneous Catalysts beyond Homogeneous Metal Complex Catalysts for Asymmetric Addition of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6616-6623. (10.1021/jacs.5b02213) 査読あり

[学会発表] (計 3 件)

- ① Miyamura, H.: "Development of heterogeneous metal nanoparticle catalysts toward continuous-flow reactions" The first international conference on automated flow and microreactor synthesis (ICAMS-1), ホテル阪急エキスポパーク, 吹田市, 大阪府 2018.1.18. 招待講演
- ② 宮村浩之: 「金属ナノ粒子が拓く環境に優しい化学とフロー合成」, タワーホール船堀, 日本化学会秋季事業 第7回 CSJ化学フェスタ2017, 「中分子戦略」特別企画: 「中分子」に託そう, 分子化学の未来を!, 東京, 2017.10.17. 招待講演
- ③ 宮村浩之: 「不均一系金属ナノ粒子触媒を用いる有機合成反応の開発 -反応集積化と不斉合成への展開-」, 関西学院大学 神戸三田キャンパス, 関西学院大学大学院理工学研究科 機能性ナノ単一サイズ有機分子創製研究 パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 2016年度合同シンポジウム, 兵庫, 2016.12.16. 招待講演

[図書] (計1件)

- ① T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi "Applications in Catalysis" in *Chiral Nanomaterials: Preparation, Properties and Applications*, (ed. Z. Tang), John Wiley & Sons, Weinheim, 2017, 223-258.

[その他]

ホームページ等

(1) 宮村浩之-東京大学 大学院理学系研究科 教員情報wiki

[http://www.s.u-](http://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/people/index.php/MIYAMURA%2C_Hiroyuki)

[tokyo.ac.jp/en/people/index.php/MIYAMURA%2C_Hiroyuki](http://www.s.u-tokyo.ac.jp/en/people/index.php/MIYAMURA%2C_Hiroyuki)

(2) 有機合成化学研究室

[http://www.chem.s.u-](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index.html)

[tokyo.ac.jp/users/synorg/index.html](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/synorg/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮村 浩之 (MIYAMURA, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号: 00548943