

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301
研究種目：特別推進研究
研究期間：2009～2014
課題番号：21000006
研究課題名（和文） 高性能有機触媒の創製と精密有機合成化学への応用
研究課題名（英文） Design of High-Performance Organocatalysts for the Application to Fine Organic Synthesis
研究代表者
丸岡 啓二 (MARUOKA, Keiji)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20135304
交付決定額（研究期間全体）（直接経費）： 426,300,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では有機触媒の性能に応じて、高性能有機塩基触媒、高性能有機酸触媒、高性能有機酸塩基複合触媒、高性能有機ラジカル触媒という四つの研究項目に分けて、高性能有機触媒の合理的な創製を目指すとともに、これら高性能有機触媒を駆使して数多くの精密有機合成反応、とくに環境調和型および不斉分子変換反応を新たに開拓した。

研究成果の概要（英文）：The rational design of high-performance organocatalysts has been performed in the research project, which is divided into four main research items consisting of "high-performance base organocatalyst", "high-performance acid organocatalyst", "high-performance polyfunctional acid/base organocatalyst" and "high-performance radical organocatalyst". By using such high-performance organocatalysts, we succeeded to develop a series of new synthetic methodologies including environmentally benign and asymmetric organic transformations.

研究分野：化学

キーワード：高性能有機触媒・精密有機合成・塩基触媒・酸触媒・酸塩基複合触媒・ラジカル触媒・環境調和型・不斉変換反応

1. 研究開始当初の背景

20世紀後半に急速に発達したキラル触媒は、生体触媒に加え、そのほとんどが金属元素に不斉要素を持った配位子を配位結合させた金属触媒であった。一方、興味深いことに、このような金属を用いないキラル触媒としての有機触媒は既に1970年代に使われていたものの、約30年間研究の表舞台には登場しなかった。しかし、2000年頃の研究論文を契機として、研究者の興味の熟成が大爆発を起こした。すなわち、2000年にList, Barbasらがプロリンを用いる不斉アルドール反応を報告し、また同年、MacMillanがキラル第二級アミン触媒を用いて不斉ディールズ・アルダー反応が行えることを示し、「Organocatalyst（有機触媒）」の言葉を提唱した。一方、1999年に研究代表者は光学活性ピナフトール由来のキラル相間移動触媒を創製し、最も単純なアミノ酸であるグリシン誘導体の不斉アルキル化反応により、各種の天然型および非天然型アミノ酸の実用的

不斉合成手法を開発した (*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6519 (1999))。現在、このキラル相間移動触媒は「丸岡触媒® (Maruoka Catalyst®)」として登録商標されており、和光純薬や試薬最大手のシグマ-アルドリッチ社から市販されている。研究代表者はさらに、このキラル相間移動触媒の構造簡素化および高性能化に挑み、「簡素化丸岡触媒®」を考案した。この簡素化触媒は触媒活性が極めて高いことが判り、グリシン誘導体の不斉アルキル化において、わずか0.01~0.05モル%の触媒量でも反応が円滑に進行し、しかもほぼ完璧な選択性が得られることを見出した。この「簡素化丸岡触媒®」は、現在、関東化学、シグマ-アルドリッチ、ストレム社など世界中で市販されている。また、数年前から長瀬産業(株)がこの「簡素化丸岡触媒®」を用いる非天然型アミノ酸の事業化に乗り出しており、現在、新規医薬中間体用として的人工アミノ酸を100g~300kg単位で受託製造している。さらに最近では、有機酸塩基複合触媒や

有機酸触媒の創製にも手掛け、本研究テーマである高性能有機触媒の創製と精密有機合成化学への応用を行うための機が熟しているといえよう。

2. 研究の目的

もとより、金属を活性中心とする金属触媒は、酵素や抗体をはじめとする生体触媒に見られる弱点や限界を補う意味で発展してきた経緯がある。しかし、こういった金属触媒も金属の種類によっては高価、有毒、有害、廃棄困難であったり、触媒が水や酸素に不安定であったりと、生体触媒とは別の意味で困った点も多く見いだされている。有機触媒は、こういった従来の生体触媒や金属触媒に加え、第三の触媒として近年、注目を集めている。生体触媒や金属触媒に較べて、有機触媒の顕著な優位点はその高度な化学安定性にあると思われる。生体触媒は反応条件によっては失活してしまい、金属触媒は配位子が外れたりゼロ価の金属に還元されたりと化学安定性に関しては難がある。こういった欠点のない有機触媒において、とくに「高性能有機触媒」を創製できれば、従来の生体触媒や金属触媒では及びもつかないような反応性や選択性の獲得が可能になり、新たな研究分野を創出できるようになる。本研究では、有機触媒分野において、従来、ほとんど手掛けられていなかった「高性能有機触媒」の創製を目指した。すなわち、有機触媒の性能に応じて、「高性能有機塩基触媒」、「高性能有機酸触媒」、「高性能有機酸塩基複合触媒」、「高性能有機ラジカル触媒」という四つの研究項目に分けて、高性能有機触媒の合理的な設計と創製を目指すとともに、これらの過程で見出された高性能有機触媒を駆使して、精密有機合成反応の開拓した。それによって、現在、世界中で急速に発展しつつある「脱金属触媒」としての有機触媒化学分野を本質的な意味で短期間にダイナミックに展開させ、有機触媒研究の国際的拠点を築くことを目指した。

3. 研究の方法

有機触媒分野で、「ゼロ（無）から1（有）を生み出す基礎研究」と「1から1万、10万を生み出す展開研究」の双方を目指すことにより、高性能有機触媒プロジェクトを強力に推し進めた。すなわち、有機触媒の種類に応じて、「高性能有機塩基触媒」、「高性能有機酸触媒」、「高性能有機酸塩基複合触媒」、「高性能有機ラジカル触媒」という四つの研究項目に分けて、高性能有機触媒の合理的な設計と創製を目指すとともに、これらの過程で見出された高性能有機触媒を駆使して、環境調和型の精密有機合成反応を開拓した。取り扱う研究範囲が広いのと、現在、世界中で急速

に発展しつつある分野のため、研究のスピードが極めて重要であることを勘案して、幾つかの小グループによる研究体制を敷いた。それぞれの小グループが知恵を出し合い、緊密な情報交換体制を取ることで、欧米型の一教授体制に較べ、日本の小グループ体制のメリットを最大限に活用した。本研究の性格上、作業仮説を立てて幾つかの実験を行い、得られた結果を再検討して作業仮説を新たに立て直して実験を行なうとことにより、短期間の間に帰納的に最適の結果を導き出す必要があった。そのため、多くの実験を平行して望ましい結果を迅速に得るように務めた。

4. 研究成果

(1) 高性能有機塩基触媒

新規キラル相間移動触媒として、触媒骨格に水素結合能を有する水酸基を組み込んだ二官能性キラル相間移動触媒を新たに創製し、不斉フッ素化反応およびオキシインドール誘導体の不斉共役付加反応の開発に成功した。また、環境調和型の不斉変換反応の開発を試み、中性条件下におけるアミド化合物の不斉共役付加反応の実現化に成功した。この反応において触媒量の低減化にも取り組み、わずか 0.05 mol% の触媒量で高収率・高エナンチオ選択的反応を達成した。また、キラル相間移動触媒を用いるオレフィンの異性化を伴う不斉アルキル化反応も開発した。さらに、二官能性キラル相間移動触媒を改良し、中性条件下における環境調和型不斉アミノ化反応の開発に成功した。一方、ニトロ酢酸エステルのマレイミドへの不斉共役付加反応にも取り組み、高収率・高エナンチオ選択的反応を達成した。続いて、キラル相間移動触媒および反応系の精緻なデザインを行うことにより、これまでに前例のない四置換アレンの触媒的不斉合成が実現可能になった。また、*o*-ヨードアニリド類の不斉相間移動アルキル化反応を行うことにより、*N*-アリル化された光学活性 *o*-ヨードアニリド類を触媒的に不斉合成できた。中性条件下におけるニトロ酢酸エステルのホルムアルデヒド水溶液への不斉付加反応にも取り組み、高収率・高エナンチオ選択的反応を達成した。また、エナミン形成による基質の活性化を利用する二級アミン触媒として、嵩高いジフェニルトリメチルシロキシメチル基によって精密に不斉場が構築された触媒を新たに創製し、従来型の触媒では達成困難であったアルデヒドの高エナンチオ選択的 α -酸化や α -臭素化反応を開発した。

(2) 高性能有機酸触媒

光学活性ビナフチルジカルボン酸触媒では、さらなる精密な触媒設計を行ない、ビニロガ

スアザエナミンを用いる不斉アルケニル化反応、C,N-環状アゾメチンイミンを用いた逆電子要請型不斉1,3-双極子付加環化反応、及びシアン化物を用いない Strecker 型生成物の触媒的不斉合成法の開発に成功した。また触媒量の低減化にも取り組み、Strecker 型生成物の触媒的不斉合成反応においては、わずか 0.1 mol% の触媒量で高収率・高立体選択的反応を達成した。オキサゾリジノン基を有する α -ジアゾエステル類の不斉マンニッヒ反応による選択的な三置換アジリジン骨格の不斉合成を達成するとともに、非環状アゾメチンイミン種の発生と合成的活用に関して検討し、 α -ジアゾエステルとの不斉マンニッヒ型反応の開発に成功した。一方、著名な古典反応である Ugi 反応に、当研究室で見出された非環状アゾメチンイミンという活性種を用いることにより、触媒的不斉合成へと展開することに成功した。キノイミンケタールという基質に内在する二つのアルケンのうち、立体的に不利な側で位置選択的に反応する不斉 Diels-Alder 反応を開発することに成功した。またカルボン酸触媒の研究過程においてボロン酸触媒で高エナンチオ選択的不斉合成が可能であることが見出され、新しい研究の端緒も得られた。

(3) 高性能有機酸塩基複合触媒

エナミン経由型の交差アルドール反応において、グリオキシム酸エステルの反応では高いシン選択性を得ることは困難であるが、アミノスルホンアミド触媒を用い、基質の適切な修飾により、完全なシン選択性を得ることに成功した。六員環キラル有機二官能性触媒開発においては、環上の置換基による反応性及び選択性への影響が詳細に検討され、不斉マンニッヒ反応において高収率・高立体選択性を得ることに成功した。また、アントラセン骨格を有する光学活性アミノスルホンアミド触媒を新たに調製し、遠隔不斉制御の実現に向けてアントラセン部位の遮蔽効果による反応性及び選択性への影響が精査され、アルデヒド類の不斉共役付加反応において高収率・高立体選択性を得ることに成功した。キラル第二級アミン触媒を用いることによって、脂肪族アルデヒド同士の交差型アルドール反応を選択的に起こし、シン-及びアンチ-交差型アルドール体が選択的に合成できた。さらに、第1級アミノ基を有する光学活性アミノスルホンアミド触媒を新たに調製し、水の添加効果による反応性及び選択性への影響が調べられ、不斉アルドール反応において高収率・高立体選択性を得ることに成功した。一方、ビアリール骨格を有する有機酸塩基複合触媒の反応としては、アミノスルホンアミド触媒を用いることで、高立体選択的にアルデヒドをケトンやケチミンに付加さ

せて、不斉四置換炭素の構築に成功した。さらに、新たに開発したアミノアセトアルデヒドを求核剤としたマンニッヒ反応により、高立体選択的な vic-ジアミンの合成法を確立し、アゲラスタチンAの短段階合成に成功した。また、嵩高いアミノアルコール触媒の開発により、アクリル酸エステルを求電子剤とした触媒的不斉共役付加反応を達成した。一方、実用的な見地からシス-ジアミン構造を有するキラル有機酸塩基触媒に立体的あるいは電気的性質の異なる様々なアキラル有機酸を添加することにより、エナンチオ選択性の逆転のみならず、ジアステレオ選択性・位置選択性の逆転が起こることを見出した。有機酸塩基複合触媒の反応としては、新たに開発した α -チオアセトアルデヒドを求核剤とした不斉アルドール反応及びマンニッヒ反応において、ビアリール骨格を有するアミノスルホンアミドが触媒として有効であることを見出し、光学活性硫黄化合物の合成法を確立した。また、系中発生させたニトロソカルボニル化合物を求電子剤とした新たな立体選択的な炭素-窒素結合形成反応であるヒドロキシアミノ化反応において、アミン有機触媒として α -トリチルピロリジンを用いることで、高い立体選択性が得られることを見出した。

(4) 高性能有機ラジカル触媒

有機ラジカル反応剤として、超原子価ヨウ素反応剤や触媒を取り上げ、超原子価ヨウ素反応剤の置換基効果を詳細に検討することにより、飽和炭化水素類の位置選択的酸化反応を可能にした。また、ある種の超原子価ヨウ素触媒が温和な条件下でアルデヒドからアシラジカルを発生させるのに有効であることを見出し、 α , β -不飽和カルボニル化合物との炭素-炭素結合形成が可能になった。一方、有機不斉ラジカル触媒として光学活性チールラジカル触媒の開発に成功し、世界に先駆けて不斉ラジカル環化反応を高エナンチオ選択的に進行させることに成功した。

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 113 件) (すべて査読あり)

- (1) An Organic Thiyl Radical Catalysed Enantioselective Cyclization. T. Hashimoto, Y. Kawamata, and K. Maruoka, *Nature Chem.*, **6**, 702 (2014). DOI: 10.1038/nchem.1998
- (2) Phase-Transfer Catalyzed Asymmetric Synthesis of Tetrasubstituted Allenes. T. Hashimoto, K. Sakata, F. Tamakuni, M. J. Dutton, and K. Maruoka, *Nature Chem.*, **5**,

- 240 (2013). DOI: 10.1038/NCHEM.1567
- (3) Metal-Free Enantioselective Hydroxyamination of Aldehydes with Nitrosocarbonyl Compounds Catalyzed by an Axially Chiral Amine. T. Kano, F. Shirozu, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18036 (2013). DOI: 10.1021/ja4099627
- (4) In Situ Assembled Boronate Ester Assisted Chiral Carboxylic Acid Catalyzed Asymmetric Trans-Aziridinations. T. Hashimoto, A. O. Galvez, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17667 (2013). DOI: 10.1021/ja407764u
- (5) Organocatalytic Asymmetric Synthesis of Propargylamines with Two Adjacent Stereocenters: Mannich-Type Reactions of In Situ Generated C-Alkynyl Imines with β -Keto Esters. T. Kano, T. Yurino, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11509 (2013). DOI: 10.1002/anie.201304963
- (6) Site-Selective Oxidation of Unactivated C(sp³)-H Bonds with Hypervalent Iodine(III) Reagents. S. A. Moteki, A. Usui, T. Zhang, C. R. Solorio-Alvarado, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8657 (2013). DOI: 10.1002/anie.201304359
- (7) Axially Chiral Dicarboxylic Acid Catalyzed Activation of Quinone Imine Ketals: Enantioselective Arylation of Enecarbamates. T. Hashimoto, H. Nakatsu, Y. Takiguchi, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16010 (2013). DOI: 10.1021/ja407501h
- (8) Acid-Catalyzed in Situ Generation of Less Accessible or Unprecedented N-Boc Imines from N-Boc Aminals. T. Kano, T. Yurino, D. Asakawa, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 5532 (2013). DOI: 10.1002/anie.201300231
- (9) Recent Developments in Asymmetric Phase-transfer Reactions. S. Shirakawa and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 4312 (2013). DOI: 10.1002/anie.201206835
- (10) Catalytic Asymmetric Three-component 1,3-Dipolar Cycloaddition of Aldehydes, Hydrazides, and Alkynes. T. Hashimoto, Y. Takiguchi, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11473 (2013). DOI: 10.1021/ja405444c
- (11) Construction of a Chiral Quaternary Carbon Center by Catalytic Asymmetric Alkylation of 2-Arylcyclohexanones under Phase-Transfer Conditions. T. Kano, Y. Hayashi, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7134 (2013). DOI: 10.1021/ja403340r
- (12) Powerful Amino Diol Catalyst for Effecting the Direct Asymmetric Conjugate Addition of Aldehydes to Acrylates. T. Kano, F. Shirozu, M. Akakura, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16068 (2012). DOI: 10.1021/ja307668b
- (13) Stereocontrolled Synthesis of Vicinal Diamines by Organocatalytic Asymmetric Mannich Reaction of N-Protected Aminoacetaldehydes: Formal Synthesis of (-)-Agelastatin A. T. Kano, S. Sakamoto, M. Akakura, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7516 (2012). DOI: 10.1021/ja301120z
- (14) Catalytic Asymmetric Synthesis of Axially Chiral *o*-Iodoanilides by Phase-Transfer Catalyzed Alkylations. S. Shirakawa, K. Liu, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 916 (2012). DOI: 10.1021/ja211069f
- (15) Efficient Organocatalytic Cross-Aldol Reaction between Aliphatic Aldehydes through Their Functional Differentiation. T. Kano, H. Sugimoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18130 (2011). DOI: 10.1021/ja208873k
- (16) Generation and Exploitation of Acyclic Azomethine imines in Chiral Brønsted Acid Catalysis. T. Hashimoto, H. Kimura, Y. Kawamata, and K. Maruoka, *Nature Chem.*, **3**, 642 (2011). DOI: 10.1038/NCHEM.1096
- (17) Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Asymmetric Trisubstituted Aziridine Synthesis Using α -Diazoacyl Oxazolidinones. T. Hashimoto, H. Nakatsu, K. Yamamoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9730 (2011). DOI: 10.1021/ja203901h
- (18) Desymmetrizing Asymmetric Ring Expansion of Cyclohexanones with *a*-Diazoacetates Catalyzed by Chiral Aluminum Lewis Acid. T. Hashimoto, Y. Naganawa, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8834 (2011). DOI: 10.1021/ja202070j
- (19) Asymmetric Neutral Amination of Nitroolefins Catalyzed by Chiral Bifunctional Ammonium Salts in Water-Rich Biphasic Solvent. L. Wang, S. Shirakawa, and K. Maruoka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 5327 (2011). DOI: 10.1002/anie.201101307
- (20) Design of Structurally Rigid trans-Diamino-Based Tf-Amide Organocatalysts with a Dihydroanthracene Framework for Asymmetric Conjugate Additions of Heterosubstituted Aldehydes to Vinyl Sulfones. S. A. Moteki, S. Xu, S.

- Arimitsu, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17074 (2010). DOI: 10.1021/ja107897t
- (21) Catalytic Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of C,N-Cyclic Azomethine Imines with α,β -Unsaturated Aldehydes. T. Hashimoto, Y. Maeda, M. Omote, H. Nakatsu and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4076 (2010). DOI: 10.1021/ja100787a
- (22) Metal-free Direct Asymmetric Aminooxylation of Aldehydes Catalyzed by a Binaphthyl-based Chiral Amine. T. Kano, H. Mii, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6638 (2010). DOI: 10.1002/anie.201002965
- (23) Enantioselective Base-Free Phase-Transfer Reaction in Water-Rich Solvent. R. He, S. Shirakawa, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16620 (2009). DOI: 10.1021/ja906821y
- (24) Stereoselective Synthesis of α -Alkyl- β -keto Imides via Asymmetric Redox C-C Bond Formation between α -Alkyl- α -diazocarbonyl Compounds and Aldehydes. T. Hashimoto, H. Miyamoto, Y. Naganawa, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11280 (2009). DOI: 10.1021/ja903500w
- (25) Stereoselective Construction of Seven-Membered Rings with an All-Carbon Quaternary Center by Direct Tiffeneau-Demjanov-type Ring Expansion. T. Hashimoto, Y. Naganawa, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6614 (2009). DOI: 10.1021/ja900941k
- (26) Direct Asymmetric Benzoyloxylation of Aldehydes Catalyzed by 2-Triptypyrrolidine. T. Kano, H. Mii, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3450 (2009). DOI: 10.1021/ja809963s
- [学会発表] (計 97 件)
- (1) Design of New Organoradical Catalysts for Selective C-H Activation and Asymmetric Cyclization. K. Maruoka, COST ORCA Meeting, Palermo, Italy, 2014.5.7-10.
- (2) Design of High-Performance Organocatalysts for Selective Synthesis. K. Maruoka, 2013 KAUST Symposium Functional Molecules and Materials, KAUST, Thuwal, Saudi Arabia, 2013.12.17-19.
- (3) Design of New Organoradical Reagents for C-H Activation and Cyclization. K. Maruoka, The 11th International Symposium on Organic Reaction (ISOR-11), Taipei, Taiwan, 2013.11.19-22.
- (4) Design of New Organoradical Reagents and Catalysts for C-H Activation and Asymmetric Radical Cyclization. K. Maruoka, Tetrahedron Conference in Seoul, Seoul, Korea, 2013.10.21-24.
- (5) Enantioselective Carbon-Heteroatom Bond Formation by Binaphthyl-based Amine Catalysts. T. Kano, First International Conference on Organocatalysis, Otsu Prince Hotel, Shiga, Japan, 2013.5.27-28.
- (6) Design of High-Performance Organocatalysts for Asymmetric Catalysis: A Good Harmony with Water. K. Maruoka, The 20th Symposium on Chemistry Postgraduate Research, Hong Kong, 2013.4.27.
- (7) Design of High-Performance Organocatalysts for Green Sustainable Chemistry: A Good Harmony with Water. K. Maruoka, The 2nd Korea Forum on Organic Chemistry-KSOS, Seoul, Korea, 2012.11.23.
- (8) Design of High-Performance Organocatalysts for the Efficient Synthesis of Both Enantiomeric Products. K. Maruoka, COST ORCA Meeting, Athens, Greece, 2012.11.1-3.
- (9) The Power of Asymmetric Phase Transfer Catalysis. K. Maruoka, International Conference "Catalysis in Organic Synthesis" 2012, Moscow, Russia, 2012.9.15-20.
- (10) Design of Single and Supramolecularly Assembled Organocatalysts for Green Sustainable Chemistry. K. Maruoka, 30th Smolenice Conference: Advances in Organic Synthesis, Smolenice, Slovakia, 2012.9.9-13.
- (11) Design of High-Performance Organocatalysts for Green Sustainable Chemistry: A Good Harmony with Water. K. Maruoka, The 2nd Korea Forum on Organic Chemistry-KSOS, Seoul, Korea, 2012.11.23.
- (12) Design of High-Performance Organocatalysts for the Efficient Synthesis of Both Enantiomeric Products. K. Maruoka, COST ORCA Meeting, Athens, Greece, 2012.11.1-3.
- (13) The Power of Asymmetric Phase Transfer Catalysis. K. Maruoka, International Conference "Catalysis in Organic Synthesis" 2012, Moscow, Russia, 2012.9.15-20.
- (14) Design of Single and Supramolecularly Assembled Organocatalysts for Green

- Sustainable Chemistry. K. Maruoka, 30th Smolenice Conference: Advances in Organic Synthesis, Smolenice, Slovakia, 2012.9.9-13.
- (15) Design of High-Performance Bifunctional Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis. K. Maruoka, 242nd American Chemical Society National Meeting, Denver, U. S. A., 2011.8.28-9.1.
- (16) Design of High-Performance Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis. K. Maruoka, 23rd International Congress of Heterocyclic Chemistry, Glasgow, England, 2011.8.1-4.
- (17) Asymmetric α -Functionalizations of Aldehydes Catalyzed by Binaphthyl-based Secondary Amines. T. Kano, Gordon Research Conference, Salve Regina University, Newport, U.S.A., 2011.6.26-7.1.
- (18) Design of High-Performance Organocatalysts for Green Sustainable Chemistry. K. Maruoka, CATAFLU. OR Symposium, Bologna, Italy, 2011.3.24-25.
- (19) Design of High-Performance Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis. K. Maruoka, PACIFICHEM2010 - Asymmetric Organocatalysis Symposium, Honolulu, U. S. A., 2010.12.17-18.
- (20) Design of High-Performance Bifunctional Organocatalysts. K. Maruoka, International Symposium on Organocatalysis (ISOm 2010), Muelheim, Germany, 2010.7.14-17.
- (21) Design of High-Performance Bifunctional Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis. K. Maruoka, First International Conference on Advancing the Chemical Science (1st ICACS), San Francisco, U. S. A., 2010.7.7-9.
- (22) Surprising Discovery on Base-Free Phase-Transfer Reactions. K. Maruoka, 2009 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2009), Seoul, Korea, 2009.12.13-17.
- (23) Catalytic Asymmetric Synthesis using High-Performance Organocatalysts. K. Maruoka, Gratama Workshop 2009, Delft, The Netherlands, 2009.9.13-16.

[図書] (計 31 件)

- (1) Asymmetric Organocatalysis: Vol. 6. K. Maruoka, Ed., *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2012. pp. 1-974
- (2) Comprehensive Chirality: Vol. 5. K. Maruoka, Ed., *Synthetic Method IV - Asymmetric Oxidation Reduction, C-N*; Elsevier, 2012. pp. 1-599.

- (3) 使える!有機合成反応 241 実践ガイド. 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康敬, 大寺純蔵, 富岡清 編, 化学同人, 2010. pp. 1-504.

[産業財産権]

○取得状況 (計 6 件)

名称: アゼピン化合物またはその塩、不斉触媒、ならびに光学活性化合物の製造方法

発明者: 丸岡啓二

権利者: 国立大学法人京都大学・日本曹達株式会社

種類: 特許権

番号: 特願 2012-046481

出願年月日: 2011 年 04 月 15 日

取得年月日: 2012 年 03 月 08 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/yugo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸岡 啓二 (MARUOKA, Keiji)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 20135304

(2) 研究分担者

加納 太一 (KANO, Taichi)

京都大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号: 40372560

橋本 卓也 (HASHIMOTO, Takuya)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 20437198

茂木 真 (MOTEKI, Shin)

京都大学・大学院理学研究科・特定助教

研究者番号: 10546980

(3) 連携研究者

白川 誠司 (SHIRAKAWA, Seiji)

京都大学・大学院理学研究科・特定准教授

研究者番号: 60459865