

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「分子複合系の構築と機能」
研究課題「次世代合成のための多機能集約型触媒の構築」

研究終了報告書

研究期間 平成12年11月～平成18年3月

研究代表者: 香月 勗
(九州大学大学院理学研究院、教授)

1 研究実施の概要

今日我々が享受している文明は膨大な量の機能性物質の使用の上に成り立っている。現在もさまざまな新機能物質の開拓や機能発現の機構の解明が精力的になされており、今後さらに数多くの新たな新規機能性物質が導入されるものと予想される。一方、物質合成の効率に関しては未だ多くの改善の余地がある。特に、不十分な原子効率、立体選択性、さらに過剰なエネルギーの消費などは大きな問題である。十分に効率的でない物質合成法に基づく物質生産はその過程で大量の副生物を生じることになり、地球環境の悪化をもたらす一因となる。一方、地球上では合成物質の何倍もの天然物質が生体合成系によって生産されているにも係らず、それに伴う地球環境への負荷は極めて小さい。このことは、生体物質合成システムの効率に匹敵する効率的合成方法論を確立し、地球環境に負荷をかけることなく機能性物質を合成する方法論の開拓が、有機合成における極めて重要な課題であることを示している。

現時点における生合成と有機合成には大きな違いがある。その一つが反応に関与する触媒（生合成系では酵素）の数の違いである。多くの生合成反応には機能の異なる複数の酵素が関与し、複雑ながらも効率的な反応経路が実現されている。一方、有機合成では一つの反応に対して一つの触媒が用いられる場合が殆どであり、触媒サイクルに含まれる素反応の過程を全て至適化することは必ずしも容易でない。この問題を解決するためには、複数の触媒を同時に働かせる得る反応システムの開発か一つの触媒に異なる機能を集約的に賦与する方法の開拓が必要と考えられる。本チームは、この「多機能集約型触媒の開発とそれを用いる環境調和型反応の開発」を目的として、本研究を遂行した。多機能性を賦与した触媒を開発して効率的な反応を開発するためには、新規な触媒の活性化法、触媒の動的挙動の制御、触媒構造の制御に伴う新規活性種の創製、これらの集積による反応座標の至適化と温和な反応条件の実現、補助配位子の合理的な利用に基づく触媒活性の制御、小分子を活用して原子効率の向上を図ると共におよび環境に負荷をかけない物質以外は副生しない反応の開発などが不可欠である。

本研究目的を達成するために、平成12年度より以下の3課題を設定し、筑波大学大学院数理学研究科（現大学評価・学位授与機構）細見 彰教授、九州大学先端物質化学研究所 金政修司教授との共同研究に着手した。

- (1) 新規な触媒活性化法に基づく高活性および高耐久性多機能触媒の開発
- (2) 小分子を用いる反応の開発
- (3) 新規活性種の創製と不斉合成反応の開発

さらに平成13年より分子歪みを考慮に入れた触媒設計を目指し、福岡教育大学 伊藤克治助教授との共同研究により以下の検討課題についても検討を開始した。

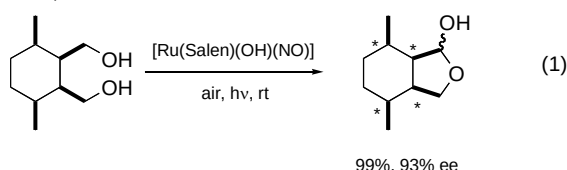
- (4) 歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築に関する研究

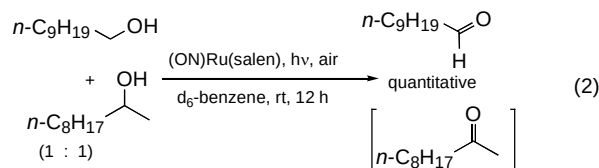
これらの共同研究を通して、多機能を集約しかつ耐久性に富む触媒の構築に関する数多くの新知見を得ると共にそれに基づいて構築した触媒を用いて、真に効率的な炭素-炭素、炭素-酸素、炭素-窒素結合形成反応を数多く開発することができた。また、項目(1)の研究中に金政グループによってルイス酸触媒およびルイス塩基触媒共存下での不斉反応という萌芽的な成果が得られている。

本研究で開発された主な研究成果は以下の通りである。

(小分子、分子状酸素および過酸化水素、を用いる酸化反応の立体制御法の確立と反応機構の解明) (香月グループ分担)

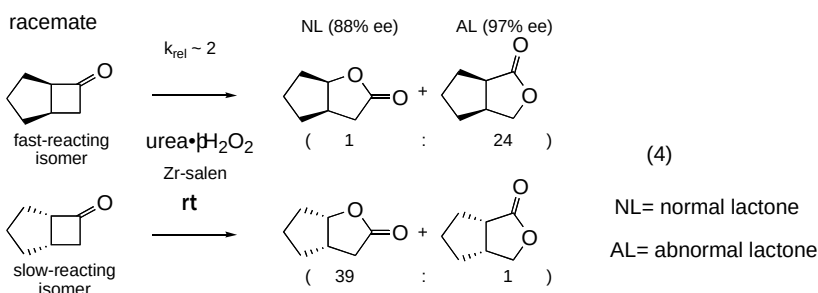
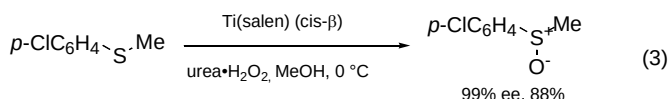
- (1) 光活性化型触媒を用いるアルコールのエナンチオおよび化学選択的酸素（大気）酸化反応の開発 (式1, 2)



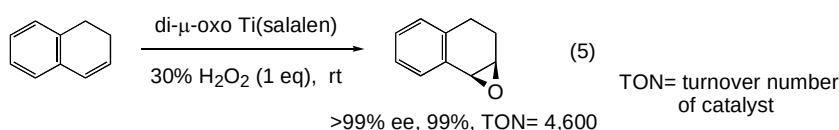


(2) 水素原子移動反応を含む酸素酸化反応機構の解明

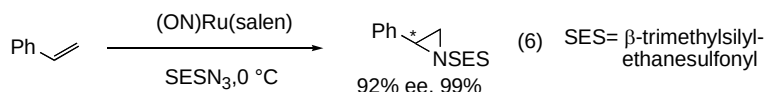
(3) 触媒構造の動的構造変化を利用した過酸化水素を用いる不斉スルホ酸化および Baeyer-Villiger 反応の開発 (式3, 4)



(4) 自己組織化による多核錯体の構築と過酸化水素水を用いる不斉エポキシ化反応の開発 (式5)

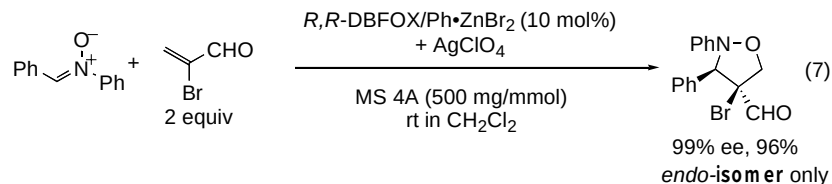


(5) アジド化合物をナイトレン前駆体とする高原子効率的窒素原子移動反応の開発 (式6)

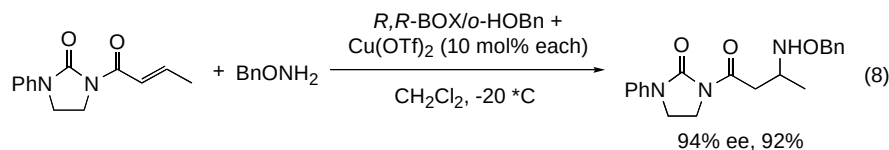


(新規な触媒活性化法に基づく高活性多機能触媒の開発) (金政グループ分担)

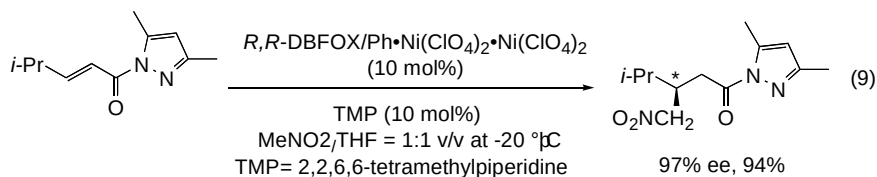
(6) 非配位性アニオンを有するアコ錯体触媒の開発による高エナンチオ選択的 1,3-双極性環状付加反応の開発 (式7)



(7) 耐久性触媒の開発と不斉マイケル付加反応の開発 (式8)

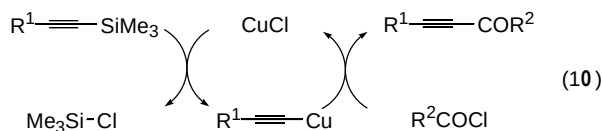


(8) 共に触媒量のルイス酸とアミン触媒を用いる求核剤および求電子剤の同時活性化 (式9)

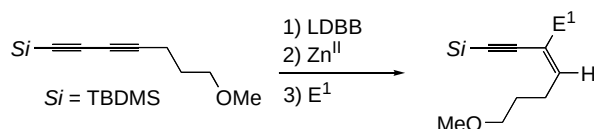
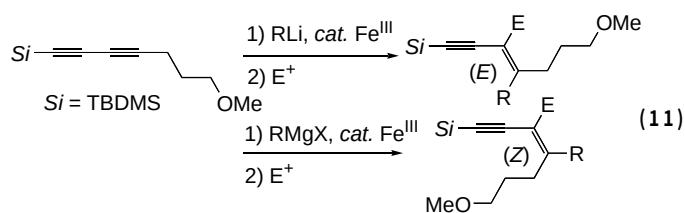


(新規活性種の創製) (細見グループ分担)

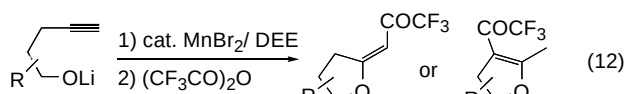
(9) 有機ケイ素化合物と銅塩の金属交換反応の新方法 (式 10)



(10) ジインのビニルアニオンへの立体特異的変換 (立体選択的アルケン合成) (式 11)

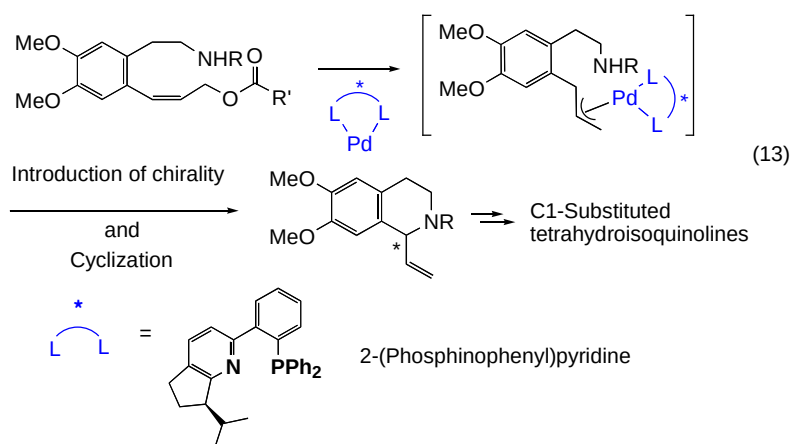


(11) オキシマンガン化を利用したヘテロ環の新規構築法の開発 (式 12)



(歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築) (伊藤、香月グループ分担)

(12) 新規 P-N 型配位子をもつ Pd 錯体を用いるヘテロ環の不斉構築 (式 13)



5年間の研究期間を通して、新しい触媒設計法や反応制御概念を見いだすことができ、それに基づいて当初の目的であった多機能集約型触媒や高耐久性触媒の開発を数多く行うことができた。さらにこれらの触媒を用いることにより、従来法では困難であった小分子の活性化や活性種の制御法を達成することができ、目指した環境調和型反応の基盤を確立することができた。これらの成果は、今後の有機合成化学の進展に資するものである。なお、開発された研究成果の一部を用いて、既に工業化を目指した実用化研究が開始されている。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

〔研究の必要性〕 現在の高度な文明は多様な機能性物質の利用の上に成立している。それらの物質の多くは化石燃料を出発原料とする多段階物質変換により供給されているが、物質変換法の効率が不十分なために望ましくない副生成物の生成を伴うことが多く、地球環境に大きな負荷をかけている。また、最適化されていない条件下での反応はエネルギーの浪費をももたらすことにもなっている。このように未成熟な合成化学の利用は、枯渇が心配されている化石燃料の過剰消費の一因ともなっており、合成化学の効率化は緊急の課題である。

〔研究の目標〕 本研究では、新規触媒の導入によって 1) 合成反応の立体、化学、位置選択性の向上、2) 酸素や過酸化水素などの小分子の利用による反応の原子効率の向上、3) 触媒の耐久性改善に基づく触媒回転数の向上、4) 反応条件の温和化による反応エネルギーの節減あるいはクリーンエネルギーである光エネルギーの利用、5) 反応剤の活性化基に由来する副生成物のクリーン化を目標として研究を開始した。生体系物質変換では酵素の巧みな働きによってこれらの5項目がいずれも完全に実現されているが、合成反応では一部の反応の立体選択性あるいはいくつかの触媒の回転数を除いて未だ不十分な状態にある。酵素と分子触媒では大きさに違いがあり、分子認識の容易さなどに大きな差があることは事実であるが、反応の制御要因を解明に伴い合目的な触媒の設計がなされ、素反応の効率に関しては分子触媒も酵素に近い効率を達成することが可能となりつつある。しかし、物質変換反応の多くは複数の素反応よりなっており、相当する生体内反応では複数の酵素が関与して高効率で達成されているのが普通である。一方、化学反応では一つの触媒を用いるのが普通であり、現状では全ての素反応を最適化するのには容易でない。

本研究では、この問題を解決するために 1) 触媒に異なる複数の機能を付与し素反応に応じて触媒の機能を使い分け、反応の選択性の向上と反応条件の最適化（温和化）を試みた（香月グループ分担）。同時に 2) 強力なルイス酸触媒であるカチオン性錯体を対象として、可逆的に配位可能な中性置換基の導入による耐久性錯体触媒の構築を検討した（金政グループ分担）。さらに 3) より直截的な反応経路の開発を目的として新規活性種の創製を試みた（細見グループ分担）。

〔研究の実施概要〕 1) 分子触媒に複数の触媒機能を付与する試みは多様な触媒活性を示す各種遷移金属のサレン錯体の動的分子挙動とアピカル配位子効果を制御することによって行われ、小分子の酸素（大気）を用いるアルコールの酸化や過酸化水素をもちいるスルホ酸化ならびに Baeyer-Villiger 反応、さらにはアジド化合物を用いるアジリジン化反応などが室温にて高エナンチオ選択的に進行することが見いだされた。なお、酸素酸化の反応機構は、その速度論および反応における速度論的同位体効果の詳細な解析に基づいて、その触媒サイクルは3つの素反応よりなることが明らかにされた。さらに配位子効果を利用して律速段階の制御が可能であることが明らかにされて、多機能集約型触媒の有用性が確認された。（香月グループ分担）

2) ジベンゾフランビス（オキサゾリン）配位子[DBFOX]の亜鉛錯体を基本骨格として触媒の開発を行い、オキサゾリン部の5位に置換基を導入して非会合性のカチオン性錯体を構築した。これを用い 1,3-双極子と親双極子を同時に捕捉して環状付加反応を行わせ、高エンド、高エナンチオ選択性を達成した。さらにオキサゾリン部に *o*-ヒドロキシベンジル基をもつ銅錯体[DBFOX/HOBn-銅錯体]がアミンのような塩基性求核剤の存在下でもルイス酸性を示すことを見出し、アミンの共役付加で高エナンチオ選択性を達成することができた。（金政グループ分担）

3) 有機ケイ素化合物と銅化合物の金属交換、鉄触媒存在下での有機リチウムあるいは有機マグネシウム反応剤ジインへの付加反応によって、アルキニルあるいはアルケニルアニオンの発生を行ない、多様なアルキンやアルケン類の効率的合成法を開拓した。特に後者は有機金属の使い分けによって *E/Z* 選択的にアルケニルアニオンの生成が可能で有り。立体選択的アルケンの合成を可能にした。（細見グループ分担）

4)平成13年度より歪み構造をもつ遷移状態の制御を目指した研究に着手し、P-N型配位子の設計を行い、高エナンチオ選択的 Baeyer-Villiger 反応やヘテロ環式化合物の不斉合成法が達成された（伊藤、香月グループ分担）

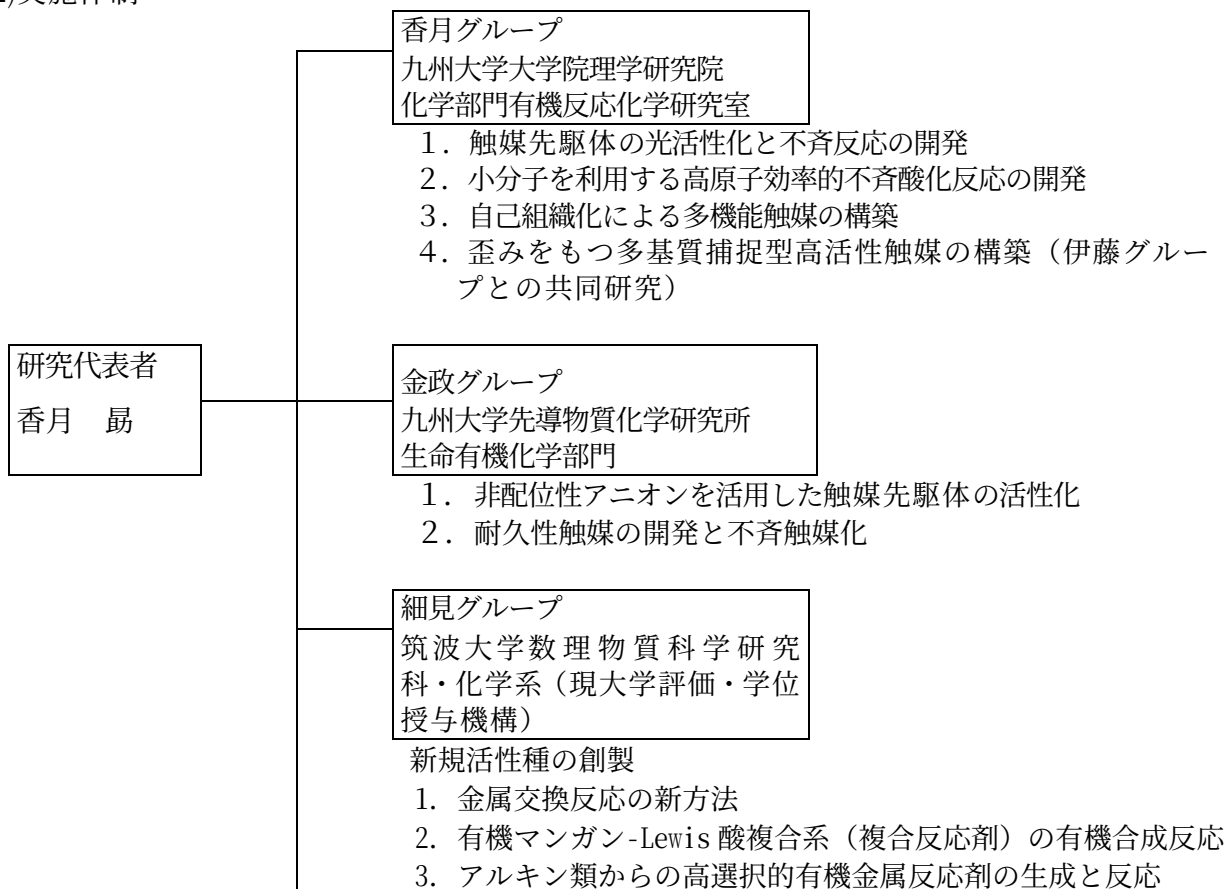
[研究の進展に伴う新展開] 1) 分子触媒の動的挙動の制御法の研究を実施している時に、配位子の柔軟性とキラリティーを考慮して、自己組織化を伴う二核錯体の新規構築法が見いだされた。この新たな手法を用いて、サレンよりも柔軟なサラレン配位子を用いて二核のジ- μ -オキソチタン（サラレン）錯体を構築し、過酸化水素水を用いるエポキシ化で初めて高エナンチオ選択性と同時に高触媒回転数を達成することができた。本法は、工業的実用化が期待されている。（香月グループ分担）

2) 酸触媒と塩基触媒は速やかに塩形成を行うために、一般的に両者を共存させて用いることはできない。カチオン性ニッケル錯体は塩基の存在下でもルイス酸性を示すことが見出され、求核剤と求電子剤の触媒的二重活性化が可能なが明らかになった。この手法を用いて高エナンチオ選択的な各種の不斉マイケル反応が開発されつつあり、今後の発展が期待される。（金政グループ分担）

3) 通常ルイス酸と求核剤の反応ではシリルエノールエーテルのような温和な求核剤が用いられるが、有機マンガンはルイス酸と直接反応して失活することなく活性化された求電子剤に作用することが見出された。この有機マンガン-Lewis 酸複合系（複合反応剤）系は、カルボカチオンとカルボアニオンの共存系とも考えることができ、これらの特徴に基づく合成反応の設計が今後期待される。（細見グループ分担）

4) ジ- μ -オキソチタン（サラレン）錯体に引き続いて、三角両錐構造というアルミニウム（サラレン）錯体が開発され、一般的なヒドロホスホニル化が達成された。その特異な構造から、他のルイス酸触媒への応用が期待される。（香月グループ分担）

(2)実施体制



4. 活性種の立体化学制御法の開発：新規カルボニルイリドの生成と反応制御
5. オキシマンガン化による有機マンガン反応剤の生成と反応
6. 有機ケイ素化合物の特性を利用した有機合成反応

伊藤グループ
福岡教育大学

1. 歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築
(香月グループと共同研究)

3 研究実施内容及び成果

3. 1 多機能集約型触媒の構築と小分子の活用による環境調和型不斉合成反応の開発 (九州大学理学研究院 香月グループ)

(1) 研究実施内容及び成果、ならびに位置づけ

錯体分子の動的挙動の制御ならびにその補助配位子の特性を活かして多機能集約型触媒の構築を行うと共にそれらを利用して酵素反応に匹敵する立体選択性、原子効率、環境調和性を示す物質変換法の確立を目的として検討を行った。

1) 過酸化水素を利用する不斉酸化反応の開発

過酸化水素は、酸化剤の中では有効酸素割合が分子状酸素と並んで高く、それを用いた反応の副生成物は水のみであり環境調和性が高い。このため、過酸化水素を用いる触媒的酸化反応の研究が活発になされてきたが、過酸化水素の自己分解、触媒の低い回転数、立体化学の不十分な制御の克服が課題であった。ここ10年ほどの研究で、自己分解の抑制や触媒回転数で大きな改善が見られているが、なお立体化学の高度な制御は未解決のまま残されていた。過酸化水素と金属触媒より生じる可能性のある活性種は、ヒドロペルオキシ、ペルオキシ、オキシ種の3種類である (Fig. 1)。

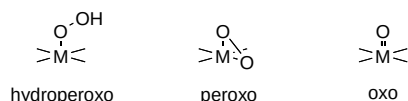


Fig. 1

はその配向の制御が困難であるために不斉反応への応用は容易でないと考えられた。オキシ種を経る酸素原子移動反応はしばしば非立体特異的であり、ジアステレオメリックな複数の生成物を与える可能性がある。それ故、ペルオキシ種に着目して、過酸化水素を用いる不斉反応の検討を行った。ペルオキシ種を経る酸化で高エナンチオ選択性を達成するためには、1) ペルオキシ部位の配向の制御、2) 基質のペルオキシ酸素への接近経路の制御が必要であり、これらの点を考慮して以下の検討を行った。

サレン錯体は通常トランス配位をとるが、二座配位子が存在するとその配位に伴ってシス-β配位をとることが知られている (Fig. 2)。過酸化水素は2個の酸素原子をもつ二

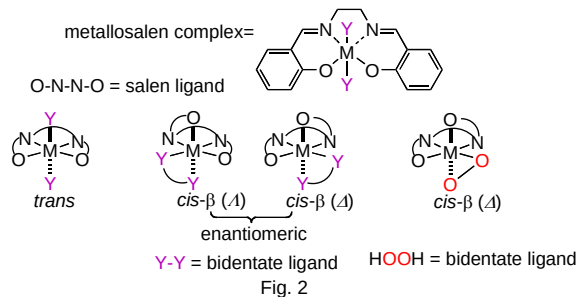
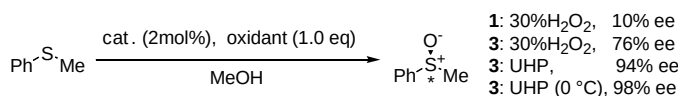
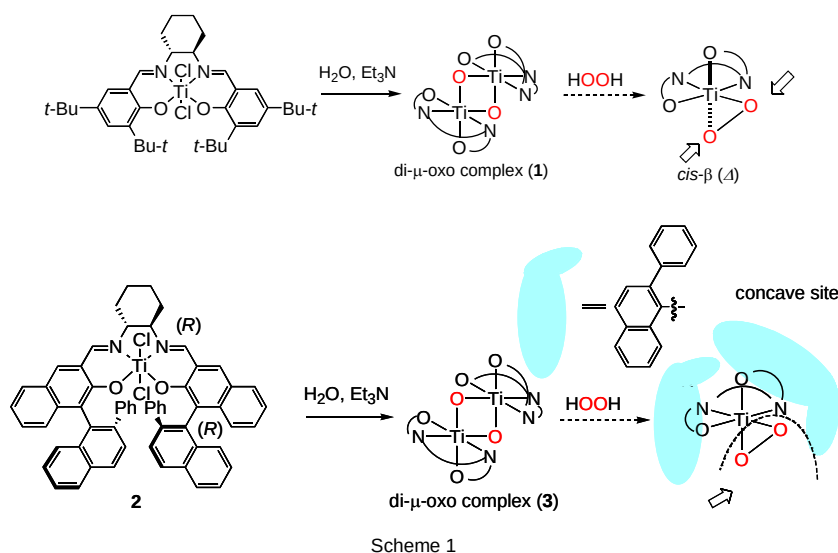


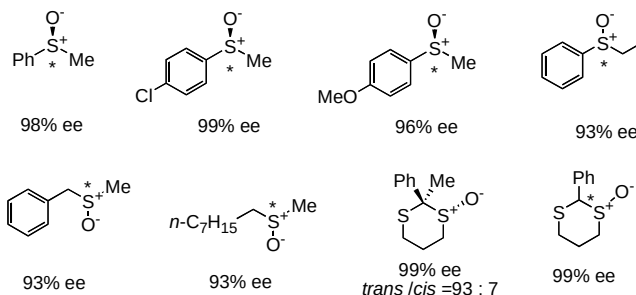
Fig. 2

座配位子である。ただ、生成するペルオキシ環は大きな歪みをもつと考えられることから、中心金属の酸素親和性の強さがシス-βサレン錯体を利用するための鍵になるものと予想された。このことから、酸素親和性の高いチタンイオンを中心金属にもつサレン錯体の触媒活性に興味を持たれた。

幸いなことに、研究開始直前の 1999 年に Belokon らによってシス-β構造をもつジ-μ-オキシチタンサレン錯体(1)が報告された。チタンイオン上のアルコキシド交換は速いので、このサレン錯体を過酸化水素で処理すると望むペルオキシ種を得ることができるものと期待した(Scheme 1)。ただ、ペルオキシの配向の制御は可能なものの、置換基が *t*-ブチル基程度の嵩高さでは基質の接近方向の制御が困難と予想された。一方、先に筆者らが開発したサレン錯体(2)よりシス-βサレン錯体を構築すれば、錯体はコンケーブ型構造をとるために、基質は一方の酸素へのみ接近するものと考えられた。この考えに基づいて、ジ-μ-オキシチタンサレン錯体(1 および 3)を触媒として過酸化水素水によるメチル フェニル スルフィドの酸化を試みたところ、予想したように 1 を用いた時には 10% ee と低い選択性であったが、3 では 76% ee が得られた。さらに、尿素・過酸化水素付加体(UHP)を酸化剤に用いたところ室温で 94% ee, 0 °Cで 98% ee の高選択性が得られた。



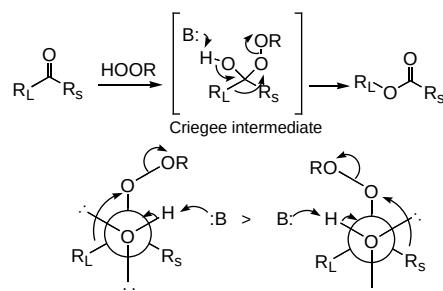
本法の適用範囲は広く、アルキル アリール スルフィドのみならずジアルキル スルフィド、さらには 1,3-ジチアンなどの環式スルフィドのいずれの酸化でも 90% ee 以上の高選択性が達成された。このように広い適用範囲をもつ不斉スルホ酸化は他に例がない (Fig. 3)。



なお、研究当初はジ- μ -オキソチタンサレン錯体より直接ペルオキソ錯体が生成するものと考えていたが、その後の詳細な研究で、ジ- μ -オキソチタンサレン錯体はメタノール中で一旦アピカル位にメトキシ基をもつトランス型錯体となり、その後過酸化水素と反応して目的のスルホキシドを与えることが明らかとなった。サレン錯体は、反応の進行に応じて極めてダイナミックな構造変化を行ない、目的に応じた触媒活性を示している。

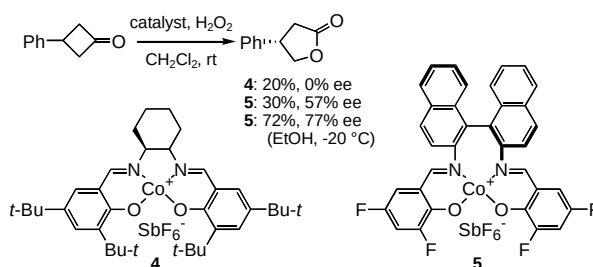
Baeyer-Villiger(B-V)反応はカルボニル化合物をエステルあるいはラクトンに変換するための最も有効な方法である。プロキラルあるいはラセミの環式ケトン Baeyer-Villigerase と呼ばれる酵素で処理すると、高エナンチオ選択的あるいは立体特異的に光学活性なラクトンを与えることが知られている。しかし、これらの変換を化学的な手法にて高立体選択的に行うことは長年困難であった。1994 年 Bolm らと Strukul らは初めて不斉 Baeyer-Villiger 反応を報告した。それ以降多くの方法が報告されているが、いずれも十分な選択性を得るまでには至っていない。

B-V 反応はカルボニル化合物への過酸化物の付加と付加で得られる Criegee 中間体のカルボニル炭素上の置換基の転位の 2 段階よりなり、後者が律速段階である。置換基は求核剤として酸素-酸素結合の σ^* 軌道を攻撃する。すなわち、転位が円滑に進行するためには置換基と酸素-酸素結合がアンチペリプラナーの関係をとる必要がある (Scheme 3)。このことから明らかなように、Criegee 中間体の酸素-酸素結合の配向を制御することが不斉 B-V 反応の成功の鍵となる。筆者らは、過酸化物に過酸化水素を用いれば Criegee 中間体が二座配位子としての性質をもつことになるので、シス- β 錯体とキレートを形成するものと期待した。得られるキレートのコンホメーションをキラルなサレン配位子で制御することができれば、B-V 反応の立体化学を制御できるものと期待した。この作業仮



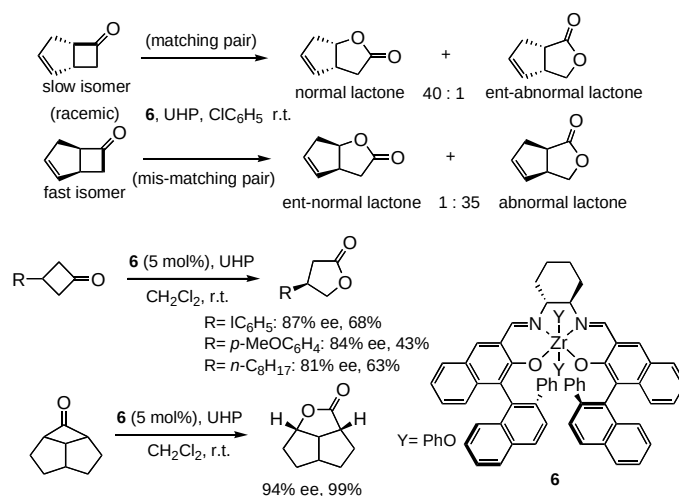
Scheme 3

説を実証するために、トランス型クロム(サレン)錯体(4)とシス- β 型錯体(5)を用いて、3-フェニルシクロブタノンの B-V 反応について検討した (Scheme 4)。カチオン性の両錯体はルイス酸性がありいずれも B-V 反応を触媒するが、エナンチオ選択性を示すのは予想したようにシス- β 型錯体(5)のみであった。さらに、過酸化物として過酸化水素が用いられた時にのみ、エナンチオ選択性が観測された。以上の結果から、Criegee 中間体の生成と同時にキレートを形成して、トランス構造からシス- β 構造へと変化する錯体も触媒として有効であることが期待された。そこでチタンサレン錯体(3)を用いて B-V 反応を試みたが反応は全く進行しなかった。チタンの強いルイス酸性を考慮すると予想外の結果であったが、過酸化水素の存在下では相当するペルオキソ中間体が先に生成するために



Scheme 4

カルボニル化合物の配位、さらには Criegee 中間体の配位が抑制されたものと推測された。そこで、ペルオキシ中間体を不安定化させるために、チタンよりも幾分弱い酸素親和性を持ち、かつチタン-酸素結合よりも長い金属-酸素結合距離をもつジルコニウム錯体に着目した。種々のジルコニウム錯体を用いて検討したところ、幸いなことにジルコニウム(サレン)錯体(**6**)が高い触媒活性と鏡像異性体区別性を示した(Scheme 5)。通常の B-V 反応では、カルボニル炭素上の置換基の転位における優先順位は、メチン>メチレン>メチルであるが、興味深いことに本反応ではケトン的一方の鏡像異性体の転位ではメチレンが優先して転位し、もう一方の異性体の転位ではメチレンが優先して転位する。さらに、メチレンが優先して転位する異性体はメチンが優先して転位する錯体よりも速く反応する。このような例が酵素反応以外で観測されたのは初めてである。一方、プロキラルなケトンも 80% ee 以上の高エナンチオ選択性で進行することが見出された。なお、筆者らと時を同じくして、Ciegee 中間体の立体配座を制御して B-V 反応の立体化学を制御する試みが



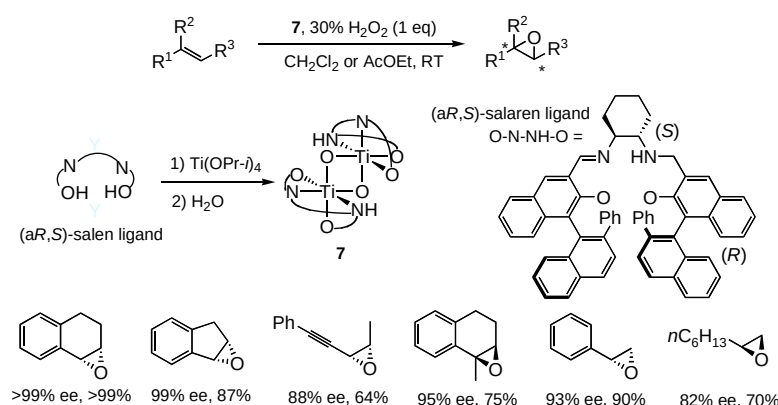
Scheme 5

Seebach らにより報告されているが、これは量論反応である。

エポキシドは各種合成の中間体として利用されており、その不斉合成は重要な課題である。これまでも多くの高エナンチオ選択的エポキシ化が報告されているが、その殆どでアルキルヒドロペルオキシドや次亜塩素酸などの共酸化剤が利用されている。一方、原子効率、環境調和性および実用性の観点から、過酸化水素水の利用が強く望まれている。Julia-Colonna らはポリペプチドを相関移動触媒とする不斉エポキシ化で高エナンチオ選択性を達成しているが、適用できる基質はカルコン誘導体に限られている。Berkessel ら、Pietkeinen、さらには筆者らによってマンガン錯体を触媒に用いる方法が検討されたがいずれも十分な選択性を得るには至っていない。最近 Shi らは糖由来の光学活性なケトン触媒を用いて適用範囲の広い一般的な不斉エポキシ化を報告している。当初オキソン[®]が共酸化剤に用いられたが、その後アセトニトリル共存下で過酸化水素水を用いても円滑に反応が進行することが報告されている。ただ、触媒回転数が10回程度と低いことが問題点である。

筆者らは、スルフィドの酸化に用いた錯体(**3**)より導かれるペルオキシ錯体が不斉エポキシ化も触媒するものと期待して検討を行ったがエポキシ化の進行は全く観測されなかった。そこで、二核チタン(サレン)錯体を触媒に用いて過酸化水素の活性化を試みることにした。ただ、二核サレン錯体(**3**)は反応条件下で容易に解離してペルオキシ錯体を与えることが分かっていたので、如何にして安定な二核チタン(サレン)錯体を構築するかが問題であった。しかし、幸いなことにサレン錯体を分子内 Meerwein-Ponndorf-Verley 還元して得られるチタン(サラレン)錯体[サレン配位子の2個のC=N結合の一つが還元されたものをサラレン配位子とよぶ]が安定な二核錯体を構築することを見出すことができた。特に(a*R*,*S*)-サレン錯体を還元して得られた二核サラレン錯体(**7**)は、メタノール中

に一週間放置しても解離しない位安定であった。錯体(7)を触媒に用いて過酸化水素水によるジヒドロナフタレンのエポキシ化を検討したところ、室温にて1当量の過酸化水素で定量的に、しかも99% ee以上の選択性で進行することが明らかとなった。過酸化水素水を少量ずつ滴下すると触媒回転数は4,600回に達し、目的とした過酸化水素によるエポキシ化をほぼ達成することができた(Scheme 6)。反応の適用範囲も広く、共役オレフィンのみならず反応性の低い非共役末端オレフィンでも良好な選択性で進行する。さらに、多くの金属触媒エポキシ化は非立体特異的であり、シス-オレフィンのエポキシ化ではシスとトランス-エポキシドの混合物を与え、末端オレフィンのエポキシ化では低いエナンチオ選択性しか示さないが、本エポキシ化は立体特異的でありシス-オレフィンからシス-エポキシドのみが、また末端オレフィンのエポキシ化でも高エナンチオ選択性が得られる。



Scheme 6

このようなサラレン錯体の高い触媒活性は、中間体であるペルオキシ種が近傍のアミン水素と水素結合を形成し活性化されることに起因するものと推測している。しかし、このペルオキシ種が二核錯体であるか、単核錯体であるかに関しては未だ十分な知見が得られていない(Fig. 4)。

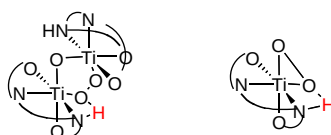
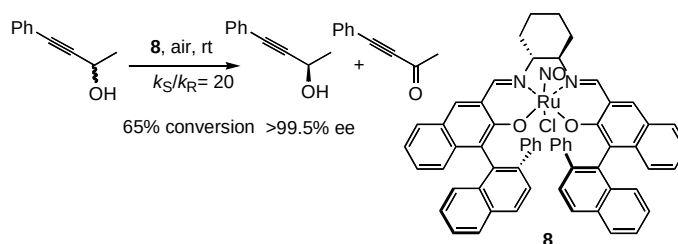


Fig. 4

2) 大気（酸素を）を酸化剤とする酸化反応の開発

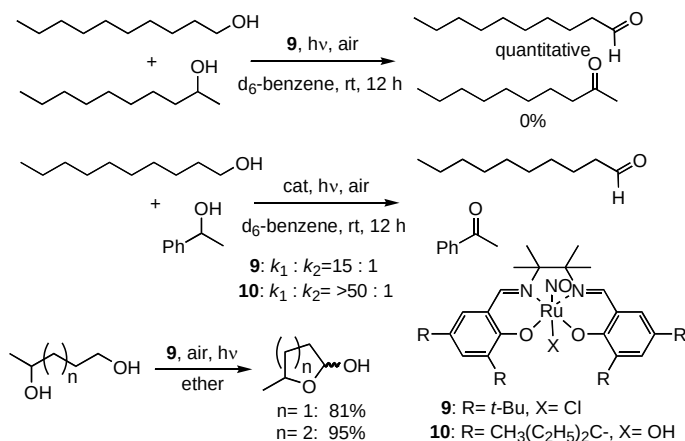
申請者らは、本CREST研究に先立ち、(ニトロシル)ルテニウム(サレン)錯体(8)が可視光照射下室温にてラセミの第2級アルコールの酸化的速度論分割を効率良く触媒することを見出した(Scheme 7)。



Scheme 7

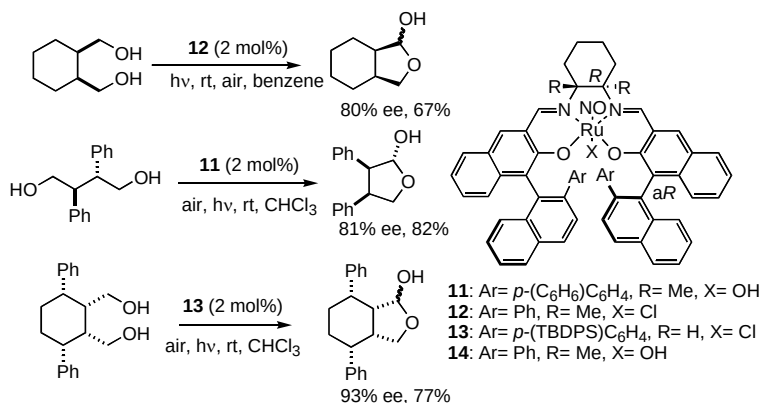
本研究では、この知見を基に、第2級アルコール共存下で第1級アルコールの選択的酸

化を試みた。第1級アルコールと第2級アルコールでは一般的に第2級アルコールが酸化を受けやすいが、大塚らによって嵩高いルテニウム酸化剤を用いると第1級アルコールが選択的に酸化されることが見出されている。後に石井らは、分子状酸素を用いてこの反応の触媒化に成功しているが、加熱と反応を促進するためのメディエーターの添加が必要である。筆者らはサレン錯体へのアルコールの接近を適切に阻害する置換基をジアミン部に導入すれば第1級アルコールの選択的酸化が可能になるものと考え、テトラメチルエチレンジアミン構造をもつ錯体(**9**)を合成した。予期したように、**9**を触媒に用いて第1級アルコールと第2級アルコールとの混合物を酸化すると、添加剤を加えることなく室温で第1級アルコールのみが選択的に酸化された。1,4-および1,5-ジオールの酸化では選択的に末端アルコールが酸化されて、ラクトールを与える。ただ、第2級アルコールがベンジルアルコール誘導体の場合、**9**を用いた反応では十分な選択性が得られない(Scheme 8)。しかし、3,5-位の*t*-ブチル基を*t*-ヘキシル基で置換した錯体(**10**)を用いると、>50:1以上の高選択性が得られた。3,3'-位の置換基およびアピカル位の性質が化学選択性に大きな影響を与えることは、分子内水素原子移動が律速段階であることと密接に関連しているものと思われる(後述)。



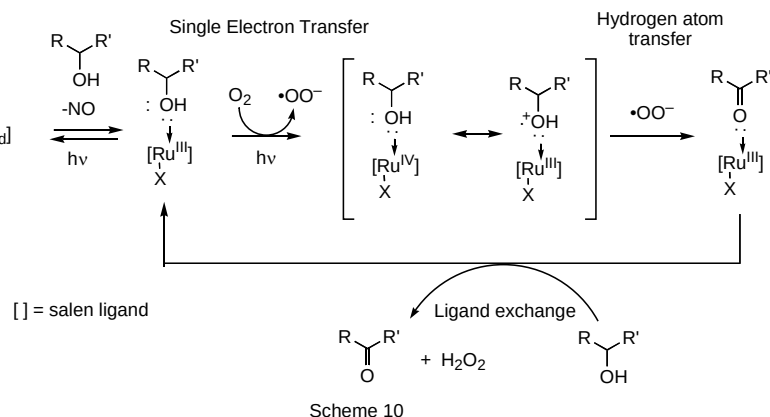
Scheme 8

1,*n*-ジオールの位置選択的酸化が達成されたことから、錯体**9**あるいは**10**を不斉触媒化すれば1,4-メソジオールの非対称化が実現できるものと予想した。1,2-ジメチルシクロヘキシルジアミンをジアミン部に用いてにその非対称化を検討したところ、アピカル配位子としてヒドロキシ基をもつ錯体(**12**)が81% eeと最も良い結果を与えた(Scheme 9)。一方、非環式メソジオールの非対称化ではアピカル配位子にクロロ基をもつ錯体(**11**)が最も良い結果を与えた。さらに、嵩高いメソジオールの非対称化では、3,3'-の置換基が嵩高くアピカル配位子にクロロ基をもつ錯体(**13**)が最良の触媒であった。



Scheme 9

この特異なアピカル配位子の効果を明らかにするために、**12** および **14** を用いて速度論および速度論的同位体効果の検討を行い反応機構に関する考察を行った。その結果、いくつかの予想外の知見が得られた。まず、速度論の考察から、**12** を用いる反応と **14** を用いる反応とでは反応速度式が大きく異なることが明らかとなった。以前の実験結果から、この酸素酸化反応の触媒サイクルは1電子移動(SET)、水素原子移動、配位子交換の3段階を含むものと推測していたが(Scheme 10)、得られた速度式から用いる触媒によって律速段階が異なることが明らかとなった。



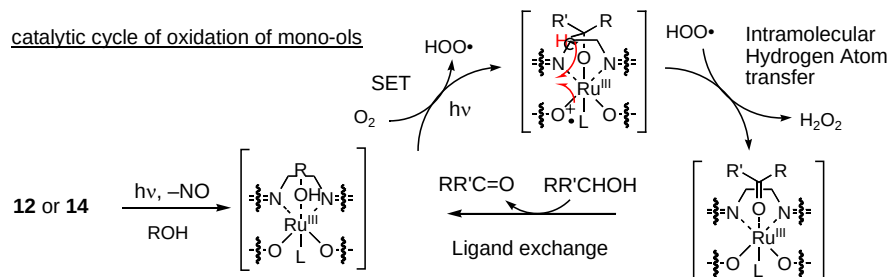
触媒**12**: [速度] $=k_1$ [基質][**12**][酸素]

触媒**14**: [速度] $=k_2$ [**14**][酸素]^{0.3-0.4}

すなわち、クロロ基をもつ錯体(**12**)を用いる反応では電子移動と配位子交換の過程が反応の遷移状態に寄与しているのに反して、ヒドロキシ基をもつ錯体(**14**)を用いる反応では水素原子移動過程と部分的に電子移動過程が遷移状態に寄与していることが分かる。このことは、基質がモノオール、ジオールのいずれの場合にも観測される。一方ラジカルカチオンの生成は上図の触媒サイクルに示されているように、電子移動によって Ru^{IV} 種が生じると同時に共鳴によってアルコールの酸素原子上に生成し、その結果 α 位の水素原子移動を促進しているものと考えていた。このことを確かめるために3種類の異なる条件下[分子内の競争的(competitive)および分子間の競争的(competitive)ならびに独立的(independent)測定条件]で速度論的同位体効果を測定した。これらの測定値を比較することによって遷移状態に関する知見が得られるが、それらは速度式の考察に基づいて得られた知見と同じであった。しかし、興味あることに、水素原子移動が律速である条件下でのモノオールの酸化とジオールの酸化では同位体効果が大きく異なることが明らかとなった。すなわち、メタルアルコキシドの α -炭素上の水素原子の移動に関する同位体効果は 3-7 と比較的大きな値であり、メタルアルコキシドのカチオンラジカルからの水素原子移動反応における同位体効果は 1.9 以下と小さな値であることが報告されている。上記のラジカルカチオンを経る触媒サイクルから本酸化反応の同位体効果は小さいものと推測していたが、モノオールの酸化のそれは3以上であり、ジオールの酸化は1.7以下であった。このことは、モノオールの水素原子移動はアルコキシカチオンラジカルからではなく、メタルアルコキシドから直接水素原子移動が起こっていることを示唆している。一方、ジオールの酸化では、カチオンラジカルが生じその後に水素原子移動が起こっていることを示している。これらのことは、アルコキシド酸素原子上の電子対よりもフェノールの酸素原子上の電子対のイオン化ポテンシャルが小さいことを考慮すると容易に説明がつく。すなわち、モノオールの酸化ではサレン配位子のフェノキシ酸素原子上にラジカルカチオンが生成しているものと推測される。一方、ジオールの酸化では福住らによって報告されているように水素結合によるラジカル種の安定化のために、当初予想したラジカルカチオン種を経て反応が進行しているものと推測される。

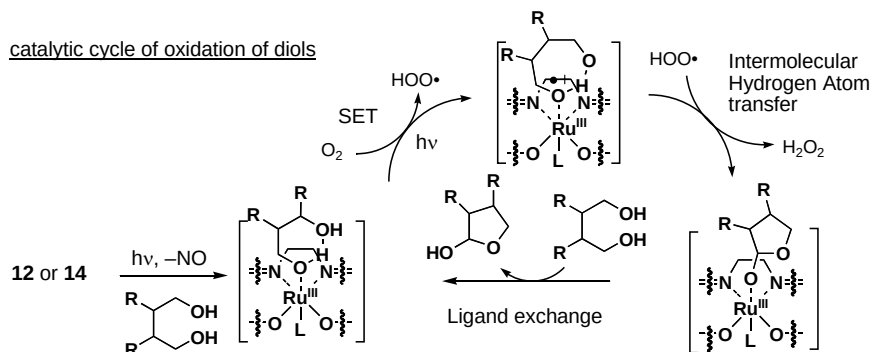
以上の測定結果より、本反応の触媒サイクルは基質によって異なることが明らかとなった。

これらの実験に基づいて、以下の触媒サイクルを提案することができた。まず光照射によってニトロキシル基が解離すると同時にアルコールが配位して Ru^{III} 中間体を与える。ついで上述のように 1 電子移動、水素原子移動、配位子交換の各段階が進行して触媒サ



Scheme 11

イクルが完成する。錯体 **12** ($\text{L}=\text{Cl}$) を用いた反応では 1 電子移動と配位子交換の段階が律速であり (Scheme 11)、錯体 **14** ($\text{L}=\text{OH}$) を用いた反応では水素原子移動が律速段階である (Scheme 12)。ただ、モノオールの酸化における水素原子移動が分子内反応であるのに反して、ジオールの酸化の水素原子移動は分子間反応である。



Scheme 12

モノオールである第 1 級アルコール／第 2 級アルコールの酸化の選択性が 3(3')-位の置換基の嵩高さに依存することは、分子内水素原子移動機構によって明確に説明される。すなわち、分子内水素原子移動を行うためにはアルコキシドのアルキル部位がフェノキシラジカルに接近することが不可欠であり、必然的に 3(3')-置換基とアルキル基の間に反発が生じることになる。このことは、錯体 **10** を用いた酸化反応の速度論、速度論的同位体効果の検討でも同様の結果が得られたことから確認された。しかし興味深いことに、**10** を用いた反応の速度は酸素濃度に依存しておらず、この反応では電子移動過程が遷移状態に寄与する可能性は非常に小さいものと思われる。**10** を用いた反応と **14** を用いた反応における酸素依存性の違いについては現在検討中である。

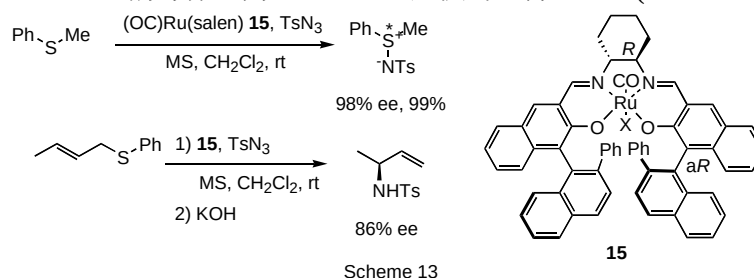
触媒 **10**: $[\text{速度}] = k_3[\mathbf{10}][\text{酸素}]^{0-0.1}$

3) アジド化合物を用いる不斉ナイトレン移動反応の開発

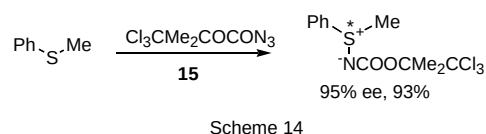
光学活性なアジリジン誘導体は各種含窒素化合物合成の重要なキラルビルディングブロックであり、その効率的合成法の開発は重要な課題である。特に、最も直截的な方法であるアルケンの不斉アジリジン化に関して活発な研究がなされてきたが、アジリジン化剤の原子効率の低さが問題であった。すなわち、従来法では専ら *N*-アリアルスルホニルイミノフェニルヨージナン ($\text{ArSO}_2\text{N}=\text{IPh}$) が用いられているために、当量のヨードベンゼンが副生することが問題であった。一方、アジリジン化剤としてアジド化合物を利用することができれば、副生成物は窒素分子であり、反応の原子効率、環境調和性ともに著しく改善される。このためにアリアルスルホニルアジドを用いた不斉アジリジン化の検

討が Jacobsen らや Müller らによってなされているが、それらの反応では紫外線の照射が必要であり、エナンチオ選択性にも大きな改善の余地があった。筆者らは、低原子価であるがルイス酸性の高い中心金属をもつ触媒を構築することができれば、温和な条件下でアジド化合物からナイトレン種の発生が可能になるものと推測し、(OC)ルテニウム(II) (サレン) 錯体 **15** を合成した。

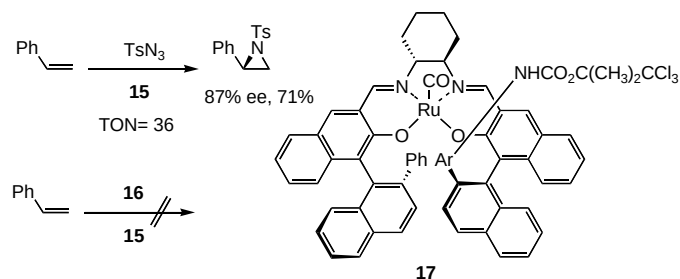
アジリジン化の検討に先立ち、錯体 **15** を触媒に用いて反応性の高いスルフィドのイミド化を検討したところ、90% ee 以上の高エナンチオ選択性で円滑に進行することが見出された。基質にアリルスルフィドを用いるとイミド化に続いて[2,3]シグマトロピー転位が起り、アリルアミン誘導体が高エナンチオ選択的に得られた(Scheme 13)。



しかし、アミノ基上のアリールスルホニル基の脱保護は一般的に厳しい反応条件が必要である。そこで、より温和な条件化で脱保護される基をもつアジド化合物としてカルバモイルアジド化合物に着目し、イミド化の検討を行った。その結果、嵩高くて電子吸引性のアルキル基をもつカルバモイルアジド **16** ($\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCON}_3$) を用いる反応が高エナンチオ選択的に進行することを見出した (Scheme 14)。



この知見を基に、*p*-トルエンスルホニルアジド (TsN_3) あるいは化合物 **16** をアジリジン剤に用いてスチレンのアジリジン化を検討した。その結果、 TsN_3 を用いたアジリジン化は良好なエナンチオ選択性で進行したが、**16** を用いたアジリジン化は進行しなかった。ただ、 TsN_3 を用いた反応でも触媒回転数が 36 と十分な値であった。そこで、**15** と **16** の量論反応の解析を行ったところ、**16** が **15** に付加して生じる活性中間体はアジリジン化ではなく、2'-位のフェニル基への分子内 C-H 挿入反応を行ない、不活性な錯体 **16** を与えることが明らかとなった(Scheme 15)。2'-フェニル基へのアミノ基の挿入位置を正確に決定することは困難であったが、**15** の X 線構造解析の結果に基づいて、アピカル配位子に



最も近い位置に存在するメタ位の炭素上にアミノ基が挿入されたものと推測している。この推測に基づいて、メタ位をフッ素で置換した錯体 **18** の合成を試みた(Fig. 5)。**18** の合成は困難であったが、パラ位にメチル基を導入した錯体 **19** を合成することができた。**19** の存在下 TsN_3 を用いたアジリジン化の検討を行ったところ、**15** を用いた反応とほぼ同様の選択性が得られた上に、触媒回転数も 867 回と **15** のそれを大幅に上回った(Scheme

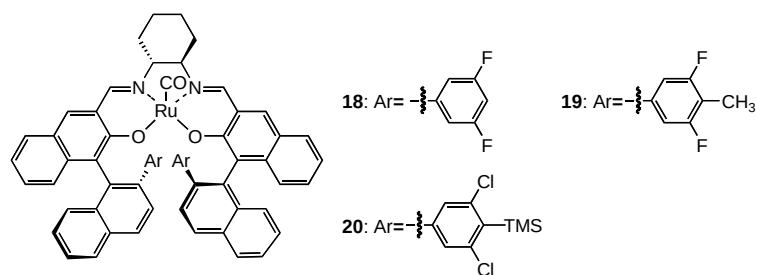
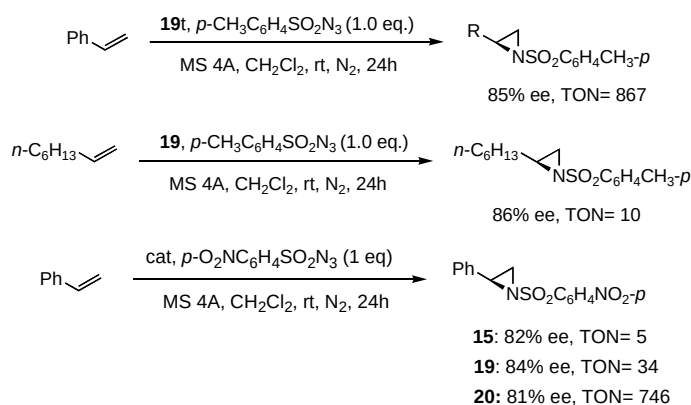


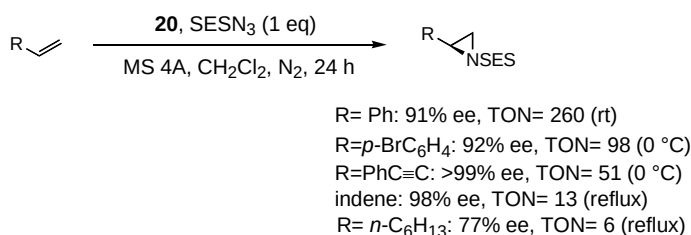
Fig. 5

16)。さらに、**15**を用いた反応の基質が専らスチレン誘導体に限られていたこととは異なり、**19**を触媒に用いると触媒回転数は低いものの非共役の末端オレフィンのアジリジン化も同様の選択性で進行した。ただ、上で述べたように、アミノ基の保護基であるトルエンシルホニル基は脱保護のために厳しい条件を必要とする。しかし、福山らによって *p*-あるいは *o*-ニトロベンゼンシルホニル基は温和な条件で脱保護可能なことが報告されている。が、相当するアジド (*p*-NsN₃あるいは *o*-NsN₃)の反応性は低く、**15**を用いた反応では触媒回転数は5と低いものであった。**19**を用いた反応では34まで改善されたものの、未だ不十分な値である。**15**の X 線構造によれば、アピカル配位子に最も隣接している炭素はメタ位の炭素であるがオルト位の炭素も極めて近い位置にあることが分かる。そこでさらにオルト位の立体保護をも目的として、メタ位のフルオロ置換基をより嵩高いクロロ置換基に変換した錯体**20**を合成した。この錯体**20**を触媒に用いて、*p*-NsN₃を用いるアジリジン化の検討を行ったところ、幾分不斉収率の低下が見られたものの触媒回転数は746回と大幅に改善された。



Scheme 16

一方、2-トリメチルシリルエチルスルホニル(SES)基も *p*-Ns 基と同様に温和な条件下で脱保護可能であり、2-トリメチルシリルエチルスルホニルアジド(SES₃N₃)を用いた反応に興味を持たれた。検討を行った結果、*p*-NsN₃よりも反応性は劣るものの、触媒**20**を用いると SES₃N₃によるアジリジン化は円滑に進行し、しかもエナンチオ選択性も向上することが明らかとなった(Scheme 17)。ただ、脂肪族アルケンの反応は遅くエナンチオ選択性も不十分であり、今後の検討課題である。



Scheme 17

4) 分子内シクロプロパン化反応の開発

[n,1,0]ビシクロ環骨格は数多くの天然有機化合物に存在しており、分子内シクロプロパン化反応はその最も直截的な構築法である。それ故、分子内シクロプロパン化の不斉化の研究が活発になされており、いくつかの優れた方法が開発されているがいずれも基質特異性が強いことが難点である。これは、分子内シクロプロパン化の遷移状態が基質の構造変化に強く影響されるためと考えられる。それ故、分子内シクロプロパン化が[n,1,0]ビシクロ環構築の真に効率的な手段となるためには、基質の構造変化に対応して容易にその構造を調節し得る触媒の構築法の開発が不可欠である。サレン錯体は、構成要素であるサリチルアルデヒドとエチレンジアミンの各種誘導体の合成が簡便でありモジュール合成が可能なことから分子内不斉シクロプロパン化の優れた触媒になるものと期待された。

Doyle らによって、ジアゾケトンとジアゾエステルから導かれるカルベノイド中間体のコンホメーションは大きく異なることが示唆されている。この提案から、アルケニルジアゾケトンとアルケニルジアゾエステルの環化の際の遷移状態も下図に示すように異なっているものと考えられた(Fig. 6)。アルケニルジアゾケトンの環化ではアルケニル基

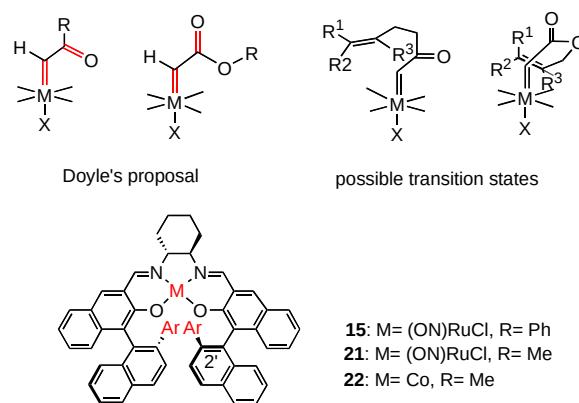
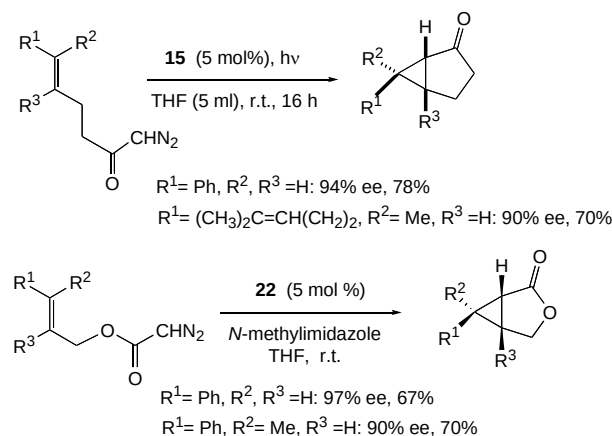


Fig. 6

は斜め上より、一方ジアゾエステルの環化ではサレン配位子の面に沿ってカルベン炭素に接近すると考えられることから、前者の反応には嵩高い 2' 位の置換基を、また後者の反応には小さな置換基をもつ錯体が適しているものと推測された。実際に種々の錯体を用いて環化反応の検討を行ったところ、アルケニルジアゾケトンの環化には 2' 位にフェニル基をもつ錯体 **15** が、他方アルケニルジアゾエステルの環化では小さいメチル基をもつ錯体 **21** および **22** が高い不斉誘起能を示した(Scheme 18)。なお、ルテニウム錯体を用



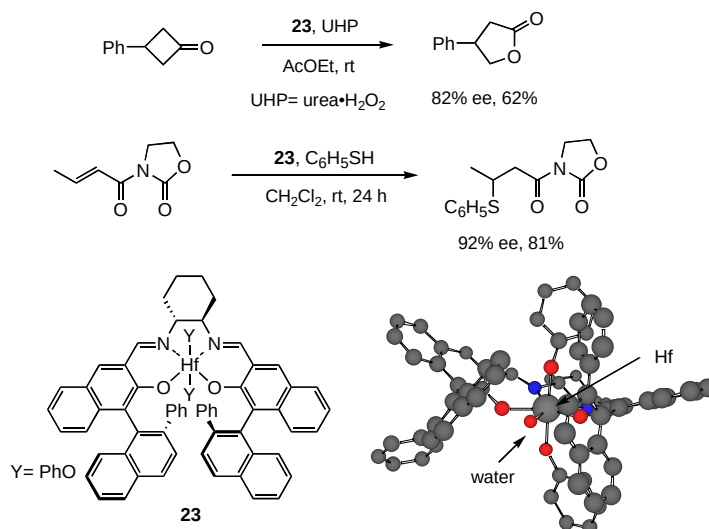
Scheme 18

いる反応ではジアゾ化合物の間でカップリングが進行するために、ジアゾ化合物をゆっくりと添加する必要がある。コバルト錯体を用いた反応ではカップリングは観測されなかった。また、ルテニウム錯体を用いた反応では、活性化のために可視光照射が必要である。

5) 当初計画の実施によって見出された知見を基に開発された反応

◇五角両錐構造をもつハフニウム（サレン）サレン錯体を触媒に用いるチオールの不斉マイケル反応

上で述べたようにジルコニウム（サレン）錯体 **7** は、不斉 Baeyer-Villiger 反応の優れた触媒である。ジルコニウムと同じ 4 族に属するハフニウム（サレン）錯体 **23** も Baeyer-Villiger 反応の触媒として期待されたが、エナンチオ選択性が **7** に対して幾分劣ることが明らかとなった。しかし、X線構造解析の結果から、これらの錯体は平八面体構造ではなくいずれもエクアトリアル位に水が配位した五角両錐構造をもつことが明らかとなった。これらのサレン錯体の特異な構造を活かすべく、*N*-(*E*-2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンへのチオールの 1,4-付加反応の触媒としての利用を検討した。その結果錯体 **23** が、期待した高エナンチオ選択性を示すことが見出された (Scheme 19)。ただ、触媒上の反応空間が狭く、基質が *E*-2-アルケノイル誘導体に限られており、今後に改善の余地を残している。しかし、本反応は五角両錐型錯体を不斉触媒に用いた最初の例である



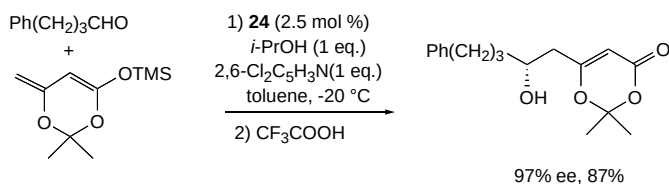
Scheme 19

◇ルイス酸触媒不斉反応の開発

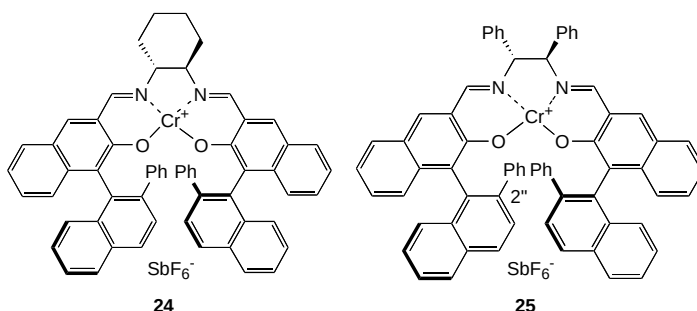
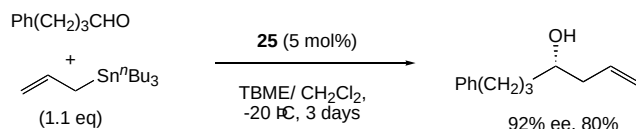
サレン錯体のルイス酸触媒としての利用は Jacobsen らを中心に活発な研究がなされている。その多くでは、ルイス酸触媒で求電子剤を活性化すると同時に求核剤をサレン錯体で捕捉して高選択性を得るという興味ある手法が展開されている。

筆者らは、ビナフチル骨格をもつサレン錯体が各種反応で高い不斉誘起能を示すことから、サレン錯体のみでも高エナンチオ面選択性の達成が可能と考え、ルイス酸触媒反応の検討を行った。クロム（サレン）錯体を触媒に用いて、向山アルドール反応および櫻井-細見反応の不斉化を試みたところいずれの反応でも高エナンチオ選択性が達成された。小林らによって報告されているように、向山アルドール反応は可逆反応でありアルコールの添加が逆反応の抑制に効果的であった。ただ、興味あることに同じアルデヒドの反応であるが、前者の反応にはシクロヘキサン部位をもつ **24** が、後者には 1,2-ジフェニルエチレン部位をもつ **25** がより有効であった。

Mukaiyama-aldol reaction



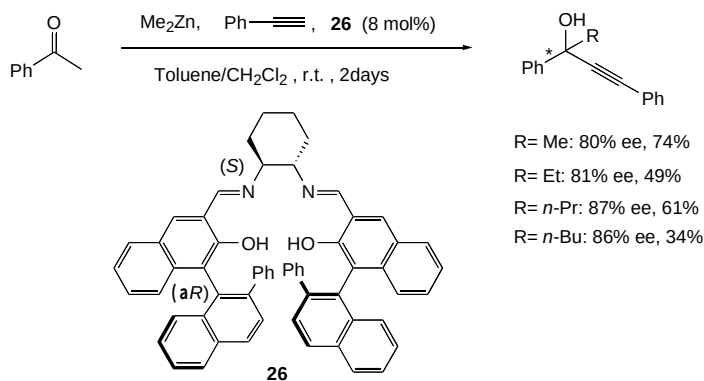
Sakurai-Hosomi reaction



Scheme 20

◇不斉アルキニル付加反応

カルボニル化合物へのアルキニルアニオンの不斉付加反応は光学活性なプロパギルアルコール合成の最も直截的反応である。しかし、アルデヒドへの付加反応に対して多くの優れた方法が開発されているのに反して、ケトンへの付加反応で高エナンチオ選択性を達成した例は2例に限られていた。Cozzi らは、3,5 位に *t*-ブチル基をもつ亜鉛（サレン）錯体が付加反応を触媒することを報告しているがエナンチオ選択性は不十分であった。この反応ではケトンが亜鉛イオンに配位すると共にアルキニル亜鉛がサレン配位子のフェノキシドイオンに配位して分子内付加反応として進行すると考えられている。筆者らは上述の不斉ルイス酸触媒としての検討結果から、亜鉛イオンに配位したケトンの配向も効果的に制御されており、分子間反応の条件でも高選択性が達成されるものと期待した。実際に反応系中で合成した亜鉛サレン錯体を用いて 80% ee 以上の高選択性が達成された (Scheme 21)。メチルケトンのみならず他のアルキルケトンの反応も高選択的に進行する。興味あることに、上で述べたルイス酸触媒反応では (*aR*, *R*) 配置をもつ錯体が良好な触媒であったが、本反応では (*aR*, *S*)-配位子 **26** より反応溶液中で調製した亜鉛サレン錯体がより優れた不斉誘起を示した。この反応の機構は不明であり、その解明は今後の課題である。

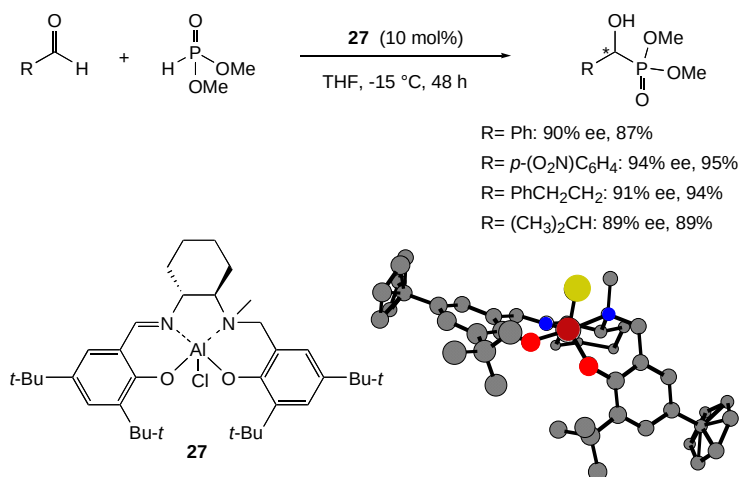


Scheme 21

◇不斉ヒドロホスホニル化反応

α -ヒドロキシおよび α -アミノホスホン酸には特異な生理活性をもつものが多く、その不斉合成の研究が活発に行われている。なかでも、アルデヒドやイミンのヒドロホスホニル化は最も簡便な合成法であるが高選択性を示す方法は極めて限られている。柴崎らは La あるいは Al を中心金属とするピナフトール錯体(LLB および ALB)を触媒に用いて高選択性を達成している。一方、Kee らは、アルミニウム(サレン)錯体を用いてヒドロホスホニル化の検討を行っているが十分な選択性は得られていない。

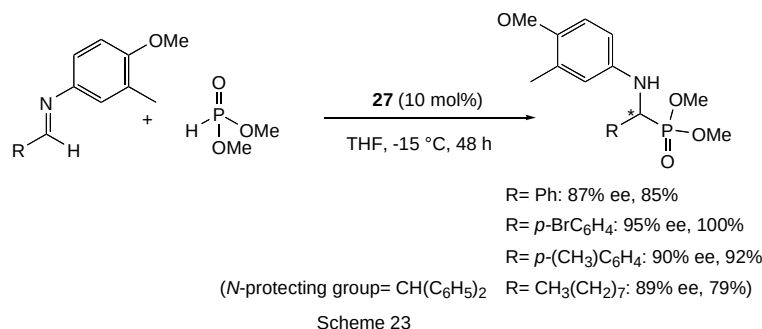
既に述べたように筆者らは、スルホ酸化や Baeyer-Villiger 反応の研究を通して、シス- β 構造をもつサレン錯体が高い不斉誘起能を示すことを見出した。しかし、サレン錯体は二座配位子が存在する時にのみシス- β 構造をとり、ヒドロホスホニル化には適用できない。時を同じくして、サレン配位子の二つのイミノ結合のうちの一つを還元して得られるサラレン配位子のチタンおよびジルコニウム錯体の構造が Kol らによって報告された。錯体は正八面体構造であり、配位子はシス- β 配座をとっていた。さらに、イミノ基が還元されて得られるアミノ基は中心金属に配位することにより不斉窒素原子を構成していた。Kol らの報告はアキラルなサラレン錯体に関するものであったが、シス- β 構造と中心金属に近接した不斉原子の存在はサラレン錯体の不斉触媒としての可能性を示すものであった。ただ、チタンおよびジルコニウム錯体にはジアステレオメリックな関係にある置換容易な二個のアルコキシドがあり、ヒドロホスホニル化では二種類の異なる反応経路を与える可能性があり、不斉化には不適と考えられた。そこで、光学活性なアルミニウム(サラレン)錯体 **27** の合成を行った。X 線構造解析によって、得られたアルミニウム錯体は三角両錐構造を有し、配位子はシス- β 型配座であり、アミノ基はアルミニウムに配位して中心金属のごく近傍に不斉窒素原子が存在していることが確認された。錯体 **27** を用いてアルデヒドへの不斉ヒドロホスホニル化の検討を行ったところ、脂肪族および芳香族アルデヒドのいずれでも高エナンチオ選択性が達成されることが明らかとなった(Scheme 22)。一つの触媒が脂肪族および芳香族アルデヒドの双方の反応で高選択性を示した最初の例である。



Scheme 22

アルデヒドについてイミノ化合物のヒドロホスホニル化について検討を行った。反応の収率とエナンチオ選択性はイミノ化合物の *N*-保護基に大きく依存していたが、置換基がフェニル誘導体の場合一般的に高収率、高選択性を与えた。フェニル誘導体について詳細な検討を行ったところ、3-メチル-4-メトキシフェニル基が最も高い選択性を与え、かつ反応終了後の脱保護も容易であることが明らかとなった(Scheme 23)。Jacobsen らは、光学活性なチオウレアがイミノ化合物のヒドロホスホニル化を高エナンチオ選択的に触

媒することを報告しているが、高選択性を達成するためには分子量の大きな亜リン酸ジベンジルの使用が必要である。本法は亜リン酸ジメチルを用いて高エナンチオ選択性が達成されており、原子効率が高い。



(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、触媒の構造変化あるいは配位子の特性を利用して複数の機能を持つ分子触媒の構築を行うと共にそれらを用いて分子状酸素（大気）、過酸化水素、アジド化合物など高原子効率な酸化剤を室温という温和な条件下で利用し得る各種不斉酸化法の開発に成功した。さらに、この研究過程で分子状酸素を用いたアルコールの酸化の詳細な反応機構の解明、自己組織化による不斉分子触媒の構築、ペルオキシ活性種の水素結合による活性化、耐久性触媒の構築など新たな概念や分子触媒の構築法を導入することができた。これらの新規合成法や触媒構築法は、不斉合成化学に新たな展開をもたらすばかりでなく、今世紀中にその方法論を確立することが切望されているグリーンケミストリー研究の基盤をなすものであり、この分野の今後の研究の発展に大きく貢献するものと期待される。また、本研究で開発された過酸化水素水を用いる不斉エポキシ化は、さまざまな医薬品合成中間体の合成への応用が予想され、医薬品合成のグリーン化など社会的な波及効果も十分に期待される。

3. 2 非配位性アニオンを活用した触媒先駆体の活性化と耐久性触媒の開発を基盤とする不斉触媒化（九州大学先導物質化学研究所 金政グループ）

3. 2. 1 非配位性アニオンを活用した触媒先駆体の活性化

(1)研究実施内容

我々が独自に開発したキラルな DBFOX/Ph 配位子は、4 位に立体遮蔽するためのフェニル基を有する 2 つのオキサゾリン基の窒素原子とジベンゾフランの酸素原子とで金属イオンを補足する 3 座配位子なので、キラルなルイス酸触媒としての活性を発現するには、2 価の金属イオンの対アニオンを非配位性としたカチオン性の錯体に誘導することが必要と考え、各種遷移金属イオンと非配位性アニオンとの塩を用いて錯体への誘導を行った。

その結果、銅(II)、亜鉛(II)、鉄(II)、コバルト(II)、マンガン(II)、ニッケル(II)などの過塩素酸塩やテトラフルオロホウ酸塩の 6 水和錯体が、ルイス酸としての高い触媒活性を有することを見いだした。特にニッケル(II)錯体は、水、アルコール、カルボン酸、フェノール、アミンなどの強配位性求核剤の存在下においても顕著な触媒活性を示し、速やかな配位子交換を起こして、優れた触媒効率を示すことが明らかとなった。

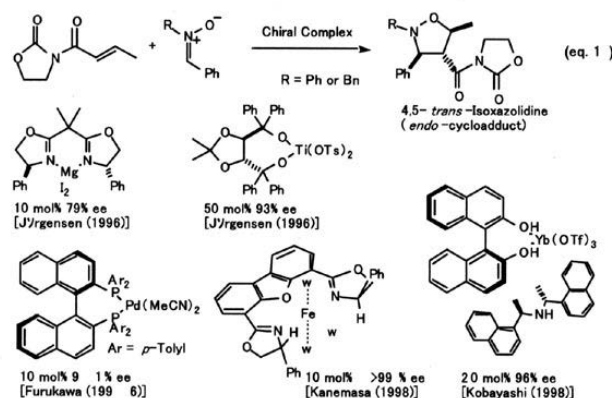
これらの錯体触媒の特徴を活かして、以下に示すような種々の新規触媒反応を開発した。
 ・ 亜鉛(II)およびニッケル(II)イオンから誘導された DBFOX/Ph 錯体触媒下で、不飽和アルデヒドなどの単座配位のアクセプターを用いるニトロンの高エンドかつ高エナンチオ選択的な 1,3-双極性環状付加反応を達成した。

- ・ この反応は、非経験的分子軌道計算および速度論的研究から、1,3-双極子であるニトロンと親双極子のアルデヒドが共に触媒上に配位して分子内デリバリー機構で反応が進行していると提案した。
- ・ 5位にメチルあるいはブチル基などの置換基を導入した DBFOX/Ph 配位子と種々の金属塩とから調製した錯体は、多くの有機溶媒に易溶であり、上記アルデヒド基質を用いるニトロン環状付加反応は短時間で終了し（高度活性化）、高エンド選択的なイソオキサゾリジン環状付加体が高エナンチオ選択的に生成することを見いだした。
- ・ 非会合性のカチオン性遷移金属錯体を得る有効な手段として、アルコール配位子を添加する方法が触媒の高度活性化と高効率化に有効であることを明らかにした。

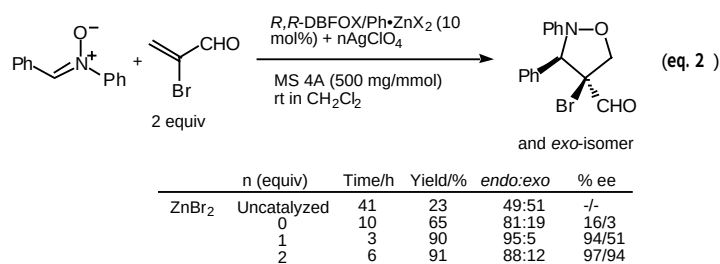
(2)研究成果

◇ニトロンの触媒的エナンチオ選択的な 1,3-双極性環状付加反応：

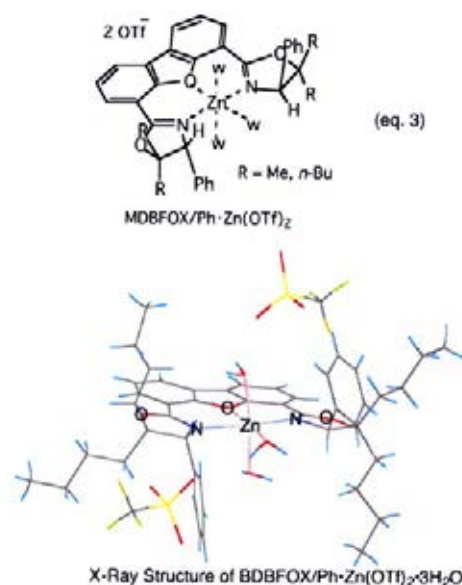
我々は既に、非配位性アニオンを有する DBFOX/Ph のニッケル(II) や鉄(II) イオンのアコ錯体が 2-オキサゾリジノン求核剤を用いるニトロン環状付加反応を効率的に触媒し、顕著なエンド選択性と、ほぼ完全なエナンチオ選択性を発現することを見いだしている(式1)。



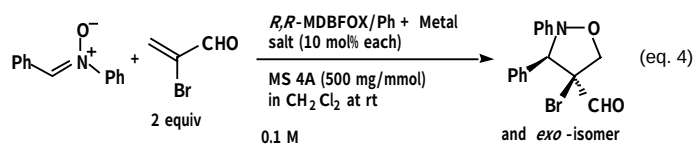
今回は、2-ブロモアクロレインやメタアクロレインのような単座の求核剤を用いるニトロン環状付加反応の開発に挑戦した。その結果、亜鉛(II)およびニッケル(II)錯体を用いると、少量の触媒存在下で顕著な反応加速が達成でき、高エンド選択的で高エナンチオ選択的なニトロンの 1,3-双極性環状付加反応を開発することに成功した(式2)。



これらの反応の中には、触媒が反応溶媒に不溶で懸濁しているにも拘らず、特別に高い触媒活性を示すものがあることから、錯体の溶解度を改善してさらに高活性な触媒反応を完成させる研究を行った。すなわち、DBFOX/Ph 配位子の 2-オキサゾリジン環の 5 位に 2 つの置換基を導入することにより、錯体同士の会合による難容化の問題を解決することができる。易溶性の錯体を用いれば、反応が速やかに完結する(式3)。



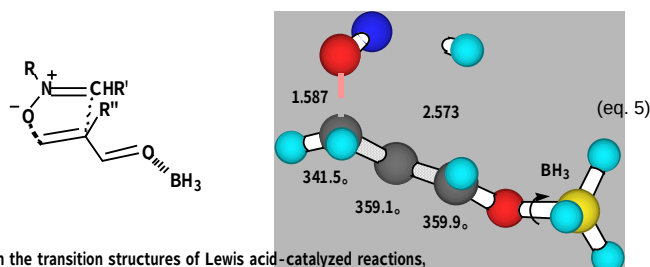
非配位性で有機溶媒に易溶の遷移金属錯体触媒を創製し、触媒の高度活性化と高効率化に有効な手法を開発して、1,3-双極性環状付加反応のキラル触媒化に適用することができた（式4）。



Metal salt	Time/h	Yield/%	endo:exo	% ee
Mg(ClO ₄) ₂	0.75	39	53/47	12/8
Cu(OTf) ₂	4	31	56/44	10/3
Ni(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	4.5	59	94/6	18/-1
CoCl ₂ + 2 AgOTf	0.75	51	92/8	85/14
Co(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	2	90	99/1	95/33
Co(BF ₄) ₂ · 6 H ₂ O	1	92	99.4/0.6	98
Zn(OTf) ₂	0.75	quant	endo only	97/-
ZnI ₂	1.5	98	endo only	99/-
ZnBr ₂	20	73	85/15	26/9
ZnBr ₂ + AgClO ₄ *	2	96	99/1	99/69
ZnBr ₂ + AgClO ₄ **	2	96	endo only	97/-

Preparation of the complex: * 3 h at rt. ** 43 h at rt.

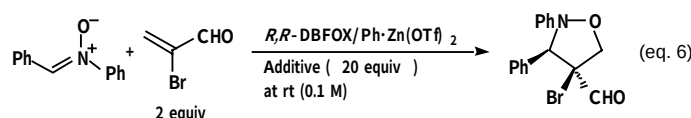
この反応は、非経験的分子軌道計算および速度論的研究から、1,3-双極子と親双極子が共に触媒上に配位して分子内デリバリー機構で反応が進行していると提案した（式5）。



In the transition structures of Lewis acid-catalyzed reactions,

1. The forming and cleaving bonds need the highest stabilization.
2. The maximum stabilization is secured by the full conjugation.
3. The transition structure should be conformationally very rigid.
4. The only exception is the free rotation around the coordinati ng metal - heteroatom single bond.

非会合性のカチオン性遷移金属錯体を得る有効な手段として、アルコール配位子を添加する方法が触媒の高度活性化と高効率化に有効であることを明らかにした (式6)。



Additive (equiv)	Cat/mol%	Time/h	Yield/%	endo:exo	% ee
None	2	21	58	86 : 14	23 / 12
MeOH (20)	2	10	64	80 : 20	45 / 22
None	2	7 (SA)	63	95 : 5	91 / 45
MeOH (20)	2	7 (SA)	76	96 : 4	94 / 55
None	2	1 (SA)	37	86 : 14	78 / 43
MeOH (20)	2	1 (SA)	59	91 : 9	92 / 25
None	0.5	25 (SA)	39	-	3 / 12
MeOH (20)	0.5	25 (SA)	32	-	-3 / 12

SA: Slow addition of nitron. The reaction is quenched as the addition of nitron is complete.

(3)研究成果の今後期待される効果

我々が独自に開発したキラルな DBFOX/Ph 配位子と銅(II)、亜鉛(II)、鉄(II)、コバルト(II)、マンガン(II)、ニッケル(II)などの過塩素酸塩やテトラフルオロホウ酸塩とから誘導できる6水和錯体は、ルイス酸としての高い触媒活性を有する。特にニッケル(II)錯体は、水、アルコール、カルボン酸、フェノール、アミンなどの強配位性求核剤の存在下においても顕著な触媒活性を示し、速やかな配位子交換を起こして、優れたルイス酸触媒活性を示すことが明らかとなった。

このように、配位性の強い求核剤の存在下で効率的なキラル触媒として求電子試薬を活性化できる触媒は希有である。

この触媒系を利用すれば、従来達成することが困難であった触媒反応を達成することができると思われるので、その波及効果は著しいといえる。

3. 2. 2 耐久性触媒の開発と不斉触媒化

(1)研究実施内容

強配位性の求核性基質や強い配位子と共存しても効率的で高い触媒活性を発現し続けることのできるキラル触媒は、既存の反応では実現できなかった格段に高い力量の新しい触媒反応の開発を可能とする鍵物質となる。この考えに基づいて、水、アルコール、アミンなどの存在下あるいはこれらを官能基としてもつ基質を用いた触媒反応を開発した。それらの成果は以下のようにまとめることができる。

- BOX/Ph 系のキラル配位子の金属錯体が触媒として求電子剤を活性化する際に、金属中心上に配位した求電子性基質とキラル遮蔽基であるフェニル基との間の立体反発を軽減しつつ、その遮蔽基によるキラル遮蔽を効率的に行うために、フェニル基の o 位にヒドロキシル基を有するビスオキサゾリン系配位子 BOX/*o*-HOBn を創製した。
- この配位子と銅(II) トリフラートとから調製されたアコ錯体をキラルルイス酸触媒として用いるアミンの共役付加を開発することに成功した。
- 共に触媒量の DBFOX/Ph 配位子のニッケル(II) アコ錯体とアミン存在下で求核剤および求電子剤の両方を同時に活性化できる新しい基質活性化手法を開発し、ニトロメタンおよびマロノニトリルのエナンチオ選択的 Michael 付加反応を達成した。
- 同じ触媒を用いて、環状 1,3-ジカルボニル化合物の Michael 付加反応を経る触媒的エノールラクトン生成反応を初めて開発した。
- アルコール溶媒中での金属アセタートを用いる新しい求核剤前駆体の触媒的金属エノラート化法を開発した。この活性化法を電子吸引性基で活性化された活性メチレン、メチン、メチル化合物などの求核剤前駆体に適用し、アルケノイルピラゾールに対するエナンチオ選択的 Michael 付加反応を達成した。
- 1,2-ジアミンや 1,3,5-トリアミン配位子で金属塩を構造修飾した触媒を用いて求核剤前駆体に作用させると、配位子として用いたアミンが求核剤前駆体からプロトンを引き

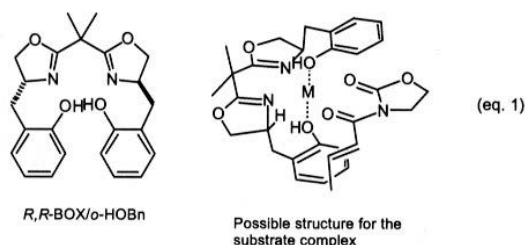
抜いて金属エノラート化がスムーズに進行する。その際、配位子上にアンモニウム官能基を有する金属エノラートが生成するので、このアンモニウム塩配位金属エノラートは官能基化された酵素型触媒として反応を活性化すると期待される。

・ 実際、この触媒を用いて環状 1,3-ジケトンなどを効果的に活性化することができた。反応は短時間で速やかに完了し、Michael 付加反応を起した。

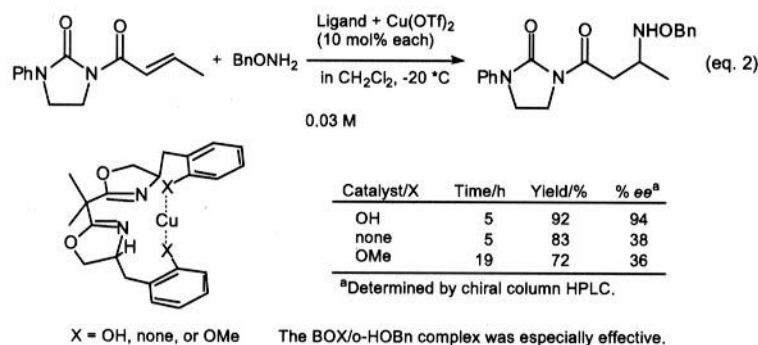
(2)研究成果

◇BOX/*o*-HOBn キラル配位子の創製と銅(II) アコ錯体を触媒とするアミンの共役付加反応：

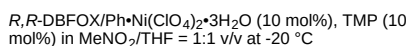
BOX/Ph 系のキラル配位子の金属錯体が触媒として求電子剤を活性化する際に、金属中心上に配位した求電子性基質とキラル遮蔽基であるフェニル基との間の立体反発を軽減しつつ、その遮蔽基によるキラル遮蔽を効率的に行うために、フェニル基の *o* 位にヒドロキシル基を有するビスオキサゾリン系配位子 BOX/*o*-HOBn を創製した (式 1)。



この配位子と銅(II) トリフラートとから調製されたアコ錯体をキラルルイス酸触媒として用いるアミンの共役付加を開発することに成功した (式 2)。



◇共に触媒量のルイス酸とアミン触媒を用いる求核剤および求電子剤の同時活性化：
共に触媒量の DBFOX/Ph 配位子のニッケル(II) アコ錯体とアミン存在下で求核剤および求電子剤の両方を同時に活性化できる新しい基質活性化手法を開発し、これを二重触媒的活性化手法と名付けた。この新しい活性化法を用いて、ニトロメタンおよびマロノニトリルのエナンチオ選択的 Michael 付加反応を達成した (式 3, 4)。



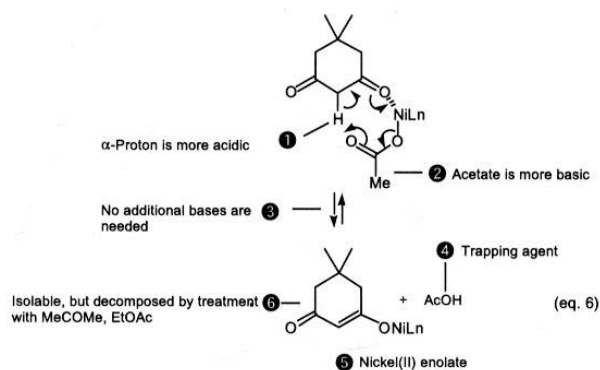
R	X	Time/h	Yield/%	% ee
Me	H	96	85	94
Me	Br	96	97	95
Me	I	96	62	96
Et	H	120	84	95
<i>n</i> -Pr	H	96	96	91
<i>i</i> -Pr	H	168	74	97
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	168	90	91
<i>t</i> -Bu	H	168	39	95

(eq. 5)

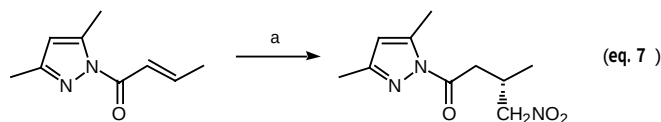
R,R-DBFOX/Ph•Ni(ClO₄)₂•3H₂O (10 mol%), TMP (10 mol%), Ac₂O (2 equiv), THF (0.1 M), rt

R	X	Time/h	Yield/%	ee/% ^a
Me	Br	5	93	96
Me	I	6	62	98
Et	Br	8	73	93
<i>n</i> -Pr	Br	24	94	92
<i>i</i> -Pr	Br	96	71	96
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Br	96	53	95
1-Propenyl	Br	48	85	90
2-Furyl	Br	168	73	89
CO ₂ Me	Br	3	77	nd ^b
Ph	Br	12	94	99

◇金属アセタートを用いる新しい求核剤前駆体の触媒的金属エノラート化：
アルコール溶媒中での金属アセタートを用いる新しい求核剤前駆体の触媒的金属エノラート化法を開発した（式6）。



この活性化法を電子吸引性基で活性化された活性メチレン、メチン、メチル化合物などの求核剤前駆体に適用し、アルケノイルピラゾールに対するエナンチオ選択的 Michael 付加反応を達成した (式 7)。



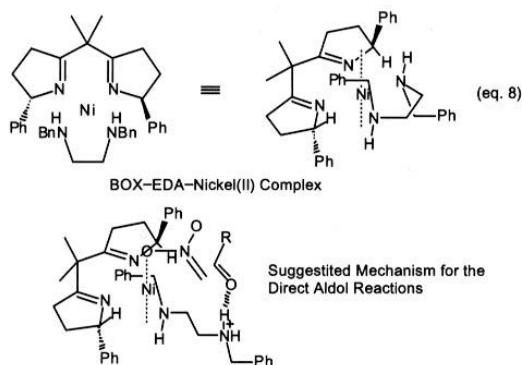
^aDBFOX/Ph + Ni(OAc)₂·4H₂O (10 mol%), Additive, MeNO₂ / Solvent = 1 / 1, rt

Solvent	Additive	mol%	Time/h	Yield/%	%ee
THF	none	-	72	42	>99
THF	TMP	10	24	15	83
THF	MS 4A	b	24	quant	98
<i>t</i> -BuOH	none	-	24	95	98
<i>t</i> -BuOH	TMP	10	22	quant	>99
<i>t</i> -BuOH	CH ₃ COOH	40	24	46	>99
<i>t</i> -BuOH	CF ₃ COOH	50	48	-	-
<i>t</i> -BuOH	MS 4A	b	3	quant	>99
<i>t</i> -BuOH	MS 5A	b	24	quant	>99

^b500 mg/mmol.

◇カチオン性金属塩のアミン錯体を用いる反応活性化：

1,2-ジアミンや 1,3,5-トリアミン配位子で金属塩を構造修飾した触媒を用いて求核剤前駆体に作用させると、アミン配位子が求核剤前駆体からプロトンを引き抜いて金属エノラート化がスムーズに進行する。その際、配位子上にアンモニウム官能基を有する金属エノラートが生成するので、このアンモニウム塩配位金属エノラートは官能基化された酵素型触媒として機能すると期待される。実際、この触媒を用いて環状 1,3-ジケトンなどを効果的に活性化することができた。反応は短時間で速やかに完了し、Michael 付加反応を起した (式 8)。



この反応の原理を拡張して、Box/Ph のような中性 2 座のキラル配位子のカチオン性金属錯体に 1,2-ジアミンや 2-ジメチルアミノエタノールを配位させた触媒系を構築し、金属エノラート化と多重活性化型触媒的アルドール反応を開発した。

(3)研究成果の今後期待される効果

キラルDBFOX/Ph配位子のカチオン性ニッケル(II) アコ錯体は、強配位性求核剤の存在下でも殆どルイス酸活性を損なわれることのない耐久性触媒である。従って、アミン共存下においてもルイス酸活性を失わない。このようなルイス酸は他に例を見ない。この特性を利用して、強配位性求核剤を用いる反応の触媒化やルイス酸とアミンを共存させて行う二重触媒の反応活性化を達成した。最近では、アミン錯体を調製してアミン配位子による脱プロトン化による金属エノラート化を行うことにより、酵素型活性化触媒への可能性を示す反応開発にも成功している。

この触媒系を利用すれば、従来達成することが困難であった触媒反応を達成することができると考えられるので、その波及効果は著しいといえる。

3. 3 新規活性種の創製（筑波大学 細見グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

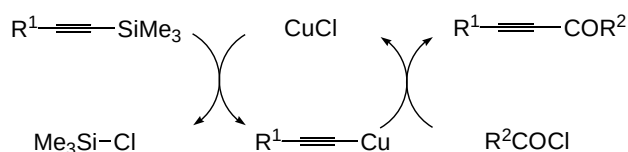
3. 3. 1. マンガン触媒による二酸化炭素の活性化法の開発
各種金属塩触媒存在下で二酸化炭素活性化を試みた。

3. 3. 2. 新規活性種の創製

1) 金属交換反応の新方法

非プロトン性極性溶媒中、塩化銅 (I) がアルキニルシランと反応し、アルキニル銅が生成する反応を見つけ、これを銅による触媒反応として利用することに成功した。

そこで有機ケイ素化合物と銅塩の金属交換反応の概要と生じる活性種の有機合成への利用という観点から多様な有機銅活性種の発生を試みたところ、アリールシランおよびヒドロシランからそれぞれ対応するアリール銅、銅ヒドリド種が発生することを見つけた。さらにジシランのケイ素-ケイ素結合の活性化も可能であることが明らかとなった。



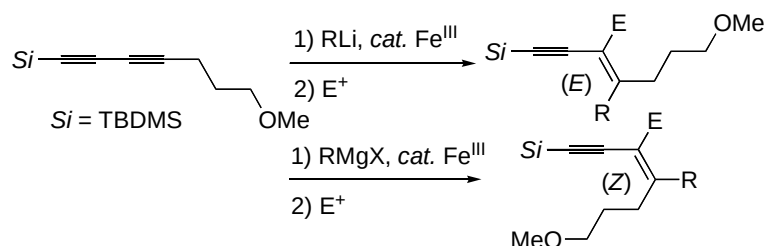
2) 有機マンガン-Lewis 酸複合系（複合反応剤）の有機合成反応

通常 Lewis 酸を用いる反応では炭素求核剤としてエノールシラン類やアリールシラン類が用いられるが、アルキル基を求核体とする反応は非常に困難である。アルキルマンガンアート反応剤が Lewis 酸と直接反応して失活するのではなく、基質に対してこれらが協同的に作用することを新たに見つけた。(1) アセタール炭素上でアルキル基が置換反応を起こすことを見つけた。さらに困難なケタール炭素でのアルキル基の置換反応が起こることも明らかにした。(2) クロチル リン酸エステル、 α -メタリル リン酸エステルに関して反応を試みたところ、 γ -特異的なアルキル化が起こることも見つけた。

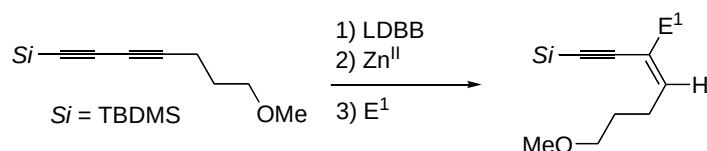
3) アルキン類からの高選択的有機金属反応剤の生成と反応

◇炭素-金属化反応：入手容易なジインに対して鉄触媒の存在下で有機リチウムあるいは有機マグネシウム反応剤を作用させることにより、*E/Z*選択的に高活性なビニルアニオン中間体を発生させることに成功した。これらのアニオン中間体に求電子剤を作用させる

と、多様なオレフィン類を極めて簡便にワンポットで構築することが可能である。



◇2 電子還元反応：共役ジエン類に対して lithium 4,4'-di-*tert*-butylbiphenylide (LDBB) を作用させると、穏和な条件下で2電子還元が速やかに起こり、効率良く対応する *vic*-sp² ジアニオンが生成することを見つけた。さらにこのジアニオンを Et₂Zn にトランスメタル化することにより、*cis*-ジアニオンの一方のアニオンのみを選択的に求電子剤との反応に利用することにも成功した。続く2つ目のアニオンと求電子剤との反応にも成功した。また、亜鉛反応剤ではなく Grignard 反応剤へのジアニオンのトランスメタル化と反応もこれらの目的には有効であることを見つけた。

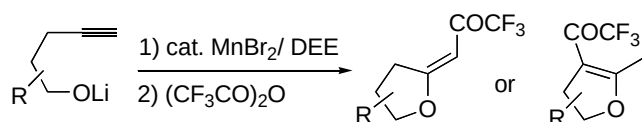


4) 活性種の立体化学制御法の開発：新規カルボニルイリドの生成と反応制御

新規な環状の非安定化カルボニルイリドの生成と反応に初めて成功した。環状ゆえに配座がシスに固定されたイリドの反応を通じてイリドの配座とその双極子付加反応における *endo*/*exo* 選択性を検討したところ、*endo*/*exo* = 71/ 29 と *endo* 選択性を示すことを明らかにした。

5) オキシマンガン化による有機マンガン反応剤の生成と反応

4-ペンチン-1-オール類のリチウムアルコキシドに MnBr₂ を作用させると環化反応が起こ



り、続けて求電子剤を作用させたところ、環化後の有機マンガン中間体が求電子剤と反応することを見つけた。求電子剤の反応する位置をアルコキシドの対カチオンを変えることにより制御することにも成功した。

6) 有機ケイ素化合物の特性を利用した有機合成反応

有機ケイ素化合物を触媒量のリチウムアルコキシドで活性化するという新しい手法を開発した。すなわちトリメトキシシランに対して触媒量の光学活性なアルコールやアミノ酸誘導体を用いて触媒的活性化を行い、発生する不斉な高配位ケイ素によるアセトフェノンイミンに対する触媒的不斉還元の概要を明らかにした。

また、ジメチルシリルエノラート類は、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)等の極性溶媒中で塩化カルシウムにより触媒的に活性化を受け、アルドール付加体や Michael 付加体を高収率で与えることを見つけた。これらのシリルエノラートは、対応するトリメチルシリルエノラートに比べて格段に高い反応性を示す。一方で、本反応は水中でも行うことも可能であり、ホルムアルデヒド水溶液やクロラルの水和物を用いた場合にも対応するアルドール付加体を効率よく得ることができる。

成果の位置づけや他の類似研究との比較

「金属交換反応の新方法」8-10族の後周期遷移金属触媒による酸化的付加や高配位ケイ素からのトランスメタル化の過程を経る反応は知られているが、高配位ケイ素を経ない11族の銅との反応は全くの新反応である。

「有機マンガンをLewis酸複合系（複合反応剤）の有機合成反応」複数の反応剤が直接反応することなく共存可能である反応系を創出することは、触媒系を構築する上で重要な知見をもたらすものである。有機銅-Lewis酸の反応系が知られているが、本反応系は反応性が高いためにより広い応用が可能であり、マンガンを反応剤の利用法としても新しい。

「アルキン類からの高選択的有機金属反応剤の生成と反応」オレフィン類の幾何異性制御合成は古くからの課題であるが、選択性、反応操作などの点でなお改良の余地が多い。アルキン類に対する炭素-金属化反応でビニル金属中間体を与える反応例は知られているがその反応性が不十分であった。本研究で、高い反応性をもつ有用な多置換ビニルリチウム種の簡便な調製法が実現された。アルキン類の2電子還元により生成するvic-sp²ジアニオンは不安定であり、さらに生じた2ヶ所のアニオンを区別して合成反応に利用した例はこれまでにない。

「活性種の立体化学制御法の開発：新規カルボニルイリドの生成と反応制御」官能基による安定化を受けたイリドが知られているが、環状の非安定化カルボニルイリドの生成に初めて成功した。これにより、その反応性の本質の解明が可能となった。

「オキシマンガニ化による有機マンガンを反応剤の生成と反応」全く新しいマンガンを反応剤の調製法である。

「有機ケイ素化合物の特性を利用した有機合成反応」有機ケイ素化合物の逐次高配位化を不斉アルコキシドにより行う点で、不斉配位子を有する遷移金属触媒による反応とは異なる特徴を有している。

(2)研究成果の今後期待される効果

「金属交換反応の新方法」本反応ではケイ素を高配位化することなく金属交換反応を起こすことができるため、高配位化剤としての強塩基性の反応剤は不要であり、銅触媒が次世代型高活性触媒として今後有望であることを物語っている。

「有機マンガンをLewis酸複合系（複合反応剤）の有機合成反応」本反応系は、カルボカチオンとカルボアニオンの共存系とも考えることができるため、これらの特徴に基づく合成反応の設計が活発に行われるものと考えられる。

「アルキン類からの高選択的有機金属反応剤の生成と反応」本研究で、高い反応性をもつ有用な多置換ビニルリチウム種の簡便な調製法が実現された。今後トランスメタル化を経る多様な多置換ビニル金属種の反応へと応用可能である。

「活性種の立体化学制御法の開発：新規カルボニルイリドの生成と反応制御」全く新しい活性種としての環状の非安定化カルボニルイリドを用いた環状化合物の合成が可能となった。

「オキシマンガニ化による有機マンガンを反応剤の生成と反応」全く新しいマンガンを反応剤の調製法としての応用が期待される。

「有機ケイ素化合物の特性を利用した有機合成反応」ケイ素化合物の逐次的活性化の手法は、ケイ素化学や有機合成化学に広く応用されるものと考えられる。これら各種金属の特徴を生かした新規活性種の創製、制御法で新たな知見を得ることができた。得られた成果は何れも有機反応の多様な発展に大きく資するものである。

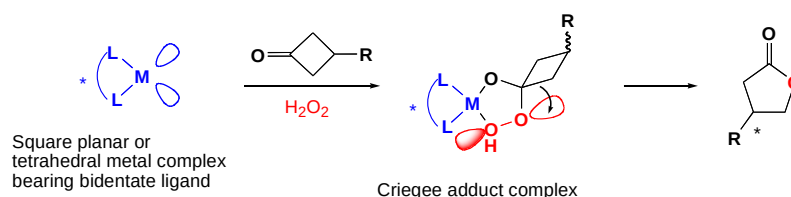
3. 4 歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築（福岡教育大学 伊藤グループ、香月グループとの共同研究）

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、上記テーマに沿って以下の4つの検討を行った。

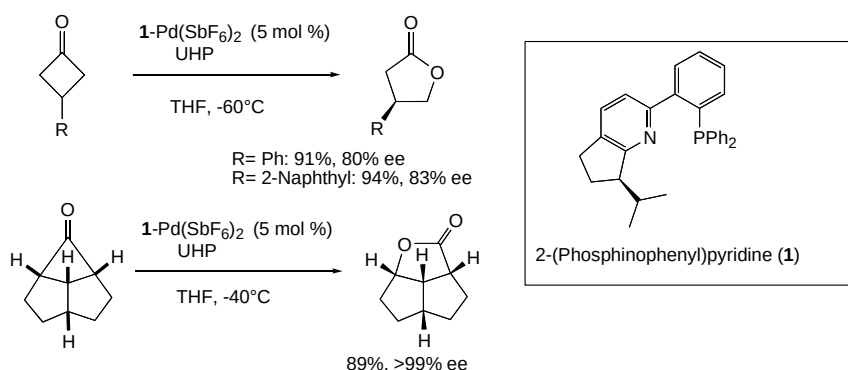
1. 光学活性な P-N 配位子のパラジウム錯体を用いた不斉 Baeyer-Villiger 反応

Baeyer-Villiger (B-V) 反応は、ケトンをエステルやラクトンに直接変換する酸化反応である。従って、これを不斉化すれば光学活性なラクトン合成の有用な手段を提供できる。しかし、酵素反応では多くの報告例があるのに対して、分子触媒を用いた例は限られている。本反応の立体化学を制御するためには、3. 1 でも述べたように中間体の Criegee 付加体が転位する際の立体電子的要求を制御することが必要である。このためには、付加体を中心金属にキレート配位させ、そのコンホメーションを適切に制御することが必要であると考えられた。実際に、キレート生成が可能なシス-β型サレン錯体を触媒に用いた B-V 反応については、高選択性が達成されている。一方、不斉二座配位子を持つ四座型の錯体でも、キレート配位が可能であるために同様の制御が可能であると考えられた。



四座型の錯体を用いた B-V 反応としては、既に Strukul らによって BINAP-白金(II)錯体を用いた反応が報告されているが、中程度の選択性しか得られていない。また、BINOL 誘導体のマグネシウム錯体やアルミニウム錯体を用いた B-V 反応が Bolm らによって報告されているが、3-置換シクロブタノン類の反応で比較的良好な選択性が得られているものの、50mol%と大量の触媒が必要である。

そこで、四配位をとる金属塩と不斉二座配位子の組み合わせについて種々検討したところ、P-N 型配位子 **1** のカチオン性パラジウム(II)錯体が優れた触媒であることを見出した。なお、BINAP のパラジウム錯体を用いた場合は、極めて低い選択性しか得られなかった。**1** のパラジウム錯体の存在下、共酸化剤に過酸化水素-尿素付加体(UHP)を用いて、THF 中、-60°Cで反応を行うと、3- (2-ナフチル) シクロブタノンの反応で、83%ee と良好な

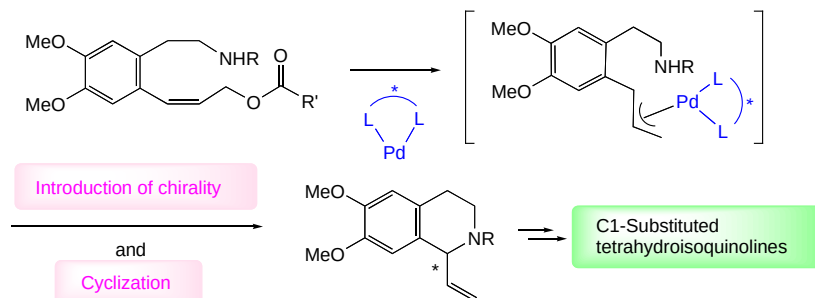


選択性が得られた。更に、同様の条件で三環性の基質について反応を行ったところ、>99%ee と極めて高い選択性が得られた。これは、パラジウム触媒を用いて高選択性を示した B-V 反応の最初の例である。

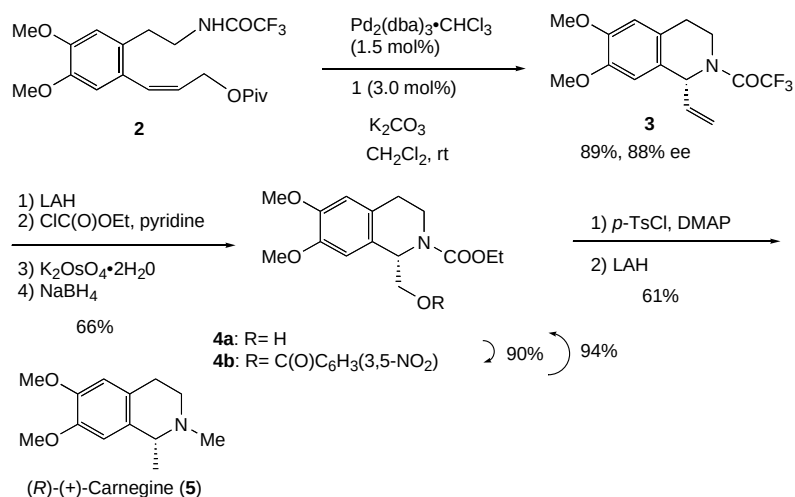
2. 光学活性な P-N 型配位子のパラジウム錯体を用いたヘテロ環化合物の不斉合成

光学活性な 1-置換テトラヒドロイソキノリンは、イソキノリンアルカロイド合成の重要中間体であり、触媒的不斉反応を鍵反応とする構築法の研究は数多く行われている。しかし、これまでの反応では、イソキノリン環の形成と C1 位への不斉の導入が別途に行

われている。そこで我々は、不斉アリル位アルキル化反応や不斉 Baeyer-Villiger 反応で優れた不斉誘起能を示した P-N 型配位子 **1** を用いて、アリルカルボキシラートの不斉分子内アリル位アミノ化反応を行うことにした。本反応は環形成と同時に官能基変換の容易なビニル基を C1 位へ導入できるため、効率的な合成法になるものと期待された。分子間不斉アリル位アミノ化反応は種々検討されて高選択性も得られているのに対して、分子内反応は数例報告されているが基質特異性が強く、テトラヒドロイソキノリン合成の例はない。

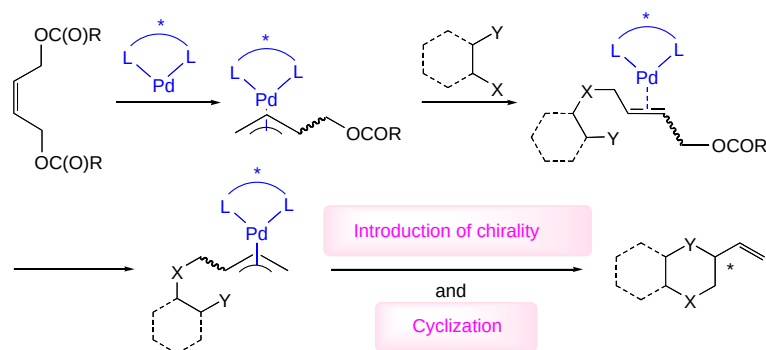


そこで、実際に **2** を合成して反応を行ったところ、これまで不斉アリル化反応に用いられていた BINAP や 2-(ホスフィノフェニル)オキサゾリン配位子では、いずれも不十分



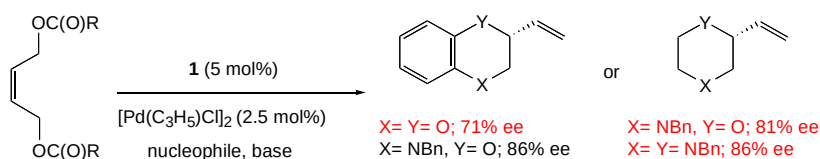
な選択性しか得られなかったが、**1** を用いることで 88% ee と高い選択性を得ることが出来た。得られた生成物 **3** は、**4b** へ誘導して 2 回再結晶し、98% ee へ光学純度を上げた後、(R)-(+)-Carnegine (**5**) へ誘導した。**5** の各種データは、文献値と一致した。

次に、1,4 位にヘテロ原子を持つヘテロ環化合物の不斉合成について検討した。1,2-

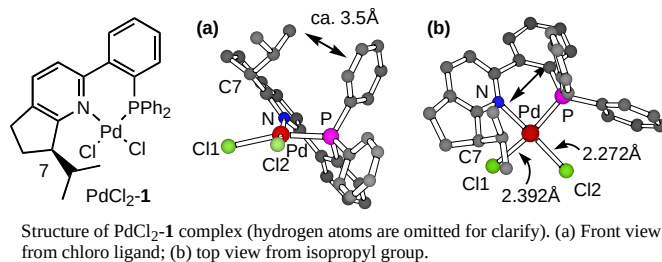


ヘテロ置換求核剤とパラジウム触媒を用いた 1,4-ジアシルオキシ-2-ブテンのタンデムアリル位置換反応は、1,4 位にヘテロ原子を持つ様々な複素環化合物の直截的合成法である。それ故、これまでに光学活性なパラジウム触媒を用いた不斉化が種々検討されてきたが、高選択性を示す例は限られている。

本反応は、 ω -ヘテロ置換アリルエステルを経由する四段階の反応であるが、最終段階で分子内環化と同時に不斉が導入されて生成物が得られる。先の検討で、**1** のパラジウム錯体は分子内環化を高選択的に触媒できることが分かったので、本反応に用いれば同様に高選択性が得られるものと期待した。そこで、**1** のパラジウム錯体の存在下、求核剤にカテコール、2-(ベンジルアミノ)フェノール、2-(ベンジルアミノ)エタノール、及び、1,2-ビス(ベンジルアミノ)エタンを用いて反応を行った。不斉収率と化学収率は、基質の脱離基(R)と塩基の種類に大きく依存することが分かった。それぞれの場合で最適な条件は異なるが、モルホリン誘導体の合成を除く三種類の反応で、これまでで最高の不斉収率を得ることが出来た。

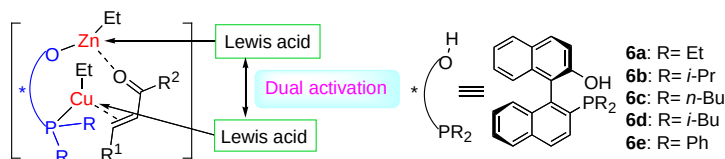


これまで用いてきた **1** は C7 位にイソプロピル基を持っているが、イソプロピル基の配向と不斉誘起能の関係について明らかにするために、パラジウム錯体の X 線構造解析を行った。その結果、興味深いことに通常の P-N 型配位子のパラジウム錯体とは異なり、歪んだ平面四配位型の構造をとっていることが分かった。C7 位のイソプロピル基中の 1 つのメチル基は、CH- π の親和的相互作用のために擬アキシアル位のフェニル基と近い距離(3.5Å)にある。このため、もう一方のメチル基が Cl1 原子の上方に位置することになり、理想的な不斉空間を構築している。これによって、C7 位の置換基がイソプロピル基の場合に最も高い選択性を示すことが合理的に説明できた。



3. 新規 P-O 型配位子の銅錯体を用いた不斉共役付加反応

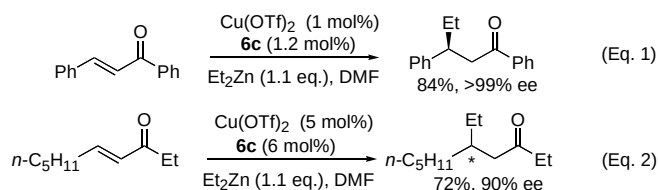
共役付加反応は、炭素-炭素結合生成の有力な手段であり、その不斉化は広く研究されている。中でも、不斉リン配位子をもつ銅錯体の存在下、ジアルキル亜鉛を求核剤に用いる不斉共役付加の研究が活発になされている。しかし、従来法の多くは環状エノンへの付加で高選択性を示し、非環状エノンの反応で高選択性を示す例は限られている。そこで、多基質捕捉型配位子の設計概念を取り入れた新規不斉配位子として、**6** のような P-O 型不斉配位子を設計し、付加反応を検討した。P-O 配位子はリン原子で銅イオンに配位し、酸素原子は亜鉛アルコキシドを形成する。このため、反応は二重結合が銅イオン



に π 配位すると同時に、カルボニルが亜鉛イオンに配位した環状遷移状態を経ると考えられる。このように、2つの基質捕捉部位がキレート配位してエノンに二重活性化することで、高い触媒活性を持つとともに、エノンのエナンチオ面を効果的に区別できるものと期待した。

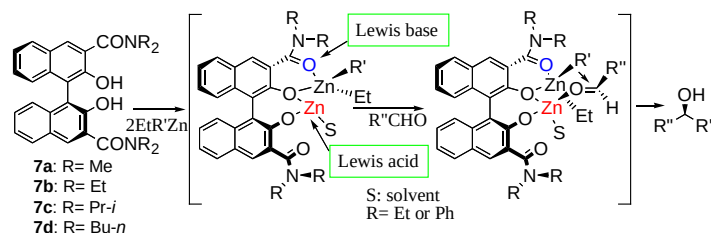
合成した **6a-e** を用いてカルコンの反応を検討したところ、*n*-ブチル基を持つ **6c** が最も良い結果を与えた (Eq. 1)。なお、多くのリン配位子ではリン原子上の置換基はフェニル基が用いられているが、**6e** を用いた反応では低い選択性しか得られなかった。興味深いことに、従来の反応は極性の低いジクロロメタンやトルエン中で高選択性が得られるが、本反応では極性の高い *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で高選択性が得られた。

この最適条件下ではアルキル置換エノンへの付加反応も高選択的に進行し、**6c** が非環状エノンへの付加反応に広く適用可能なことを示すことができた (Eq. 2)。

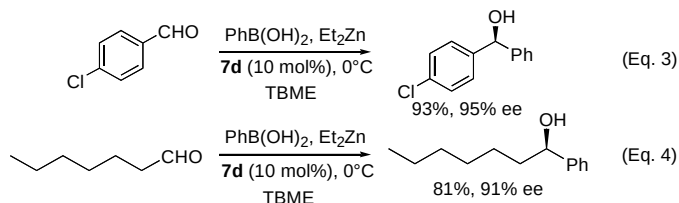


4. 光学活性なビナフトールジカルボキサミド誘導体を用いた不斉アリール化反応

芳香族アルデヒド類の不斉アリール化反応は、医薬品の前駆体として有用なキラルなジアリールメタノールの直截的な不斉合成法として近年注目されている。しかし、アルデヒド類のアルキル化には高エナンチオ選択性を示す触媒が数多く報告されているのに反して、アリール化で高選択性を示す例は限られている。我々は既に、キラルなビナフトールジカルボキサミド誘導体 **7** が、ジエチル亜鉛を用いたアルデヒドの不斉エチル化で高選択性を示すことを報告している。本反応は、アルデヒドを捕捉する亜鉛原子（ルイス酸）と亜鉛試薬を捕捉するアミドカルボニル基の酸素原子（ルイス塩基）の二重活性化により、高選択的に進行する。ここで、ジエチル亜鉛の代わりにエチルフェニル亜鉛を用いれば、フェニル化が高選択的に進行するものと期待された。



そこで、*p*-クロロベンズアルデヒドを基質とし、**7** の存在下、Bolm らの報告に従ってフェニルホウ酸とジエチル亜鉛から系中で調製したエチルフェニル亜鉛を用いてフェニル化を試みた。エナンチオ選択性は、**7** の窒素原子上の置換基に依存し、*n*-ブチル基を持つ **7d** を用いた時に最も良い結果が得られた。溶媒効果についても種々検討したところ、*t*-ブチ



ルメチルエーテル(TBME)を用いた時に 95%ee と高選択性が得られた(Eq. 3)。この最適条件下で他の基質についても検討したところ、直鎖状脂肪族アルデヒドのフェニル化でも 91%ee と高い選択性を達成することができた (Eq. 4)。芳香族及び直鎖状脂肪族アルデヒドの双方のフェニル化で 90%ee を越える選択性を達成したのは、今回が初めてである。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で開発した反応によって得られる生成物は、医薬品や生理活性物質合成の前駆体として利用価値が高く、これらの有用物質合成への応用が期待される。また、本研究の成果を基に、より高い選択性を示す新規触媒の開発が望まれる。

触媒と基質や反応剤との多点相互作用による立体制御法は、生体反応と関連して現在注目されている研究分野の一つである。本研究で開発した多基質捕捉型配位子は、この分野における触媒設計に新たな指針を提供するものである。

4 研究参加者

① 香月グループ(多機能集約型触媒の構築と小分子の活用による環境調和型不斉合成反応の開発に関する研究)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
○香月 昂	九州大学大学院 理学研究院	教授	1. 触媒先駆体の 光活性化と不斉 反応の開発 2. 小分子を利用す る高原子効率的 不斉酸化反応の 開発 3. 自己組織化によ る多機能触媒の 構築 4. 歪みをもつ多 基質捕捉型高 活性触媒の構 築(伊藤グルー プとの共同研 究)	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
入江 亮	九州大学大学院 理学研究院	助教授	項目 1、項目 2、 項目 3	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
内田 竜也	九州大学大学院 理学研究院	助手	項目 1、項目 3、 項目 4	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
児玉 英彦	九州大学大学院 理学研究院	CREST研究員	項目 1、項目 2、 項目 3	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
鬼束 聡明	九州大学大学院 理学研究院	CREST研究員	項目 1、項目 2	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
林 美恵	九州大学大学院 理学研究院	研究補助員	事務	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
川端 裕寿	学振博士研究員	研究員	項目 1	平成 16 年 4～ 平成 18 年 3 月

サハ ビスワジ ット	九州大学大学院 理学府	博士後期課程	項目 3	平成 12 年 11 月～ 平成 15 年 3 月
枘谷 浩太	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 2	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
清水 秀樹	九州大学大学院 理学府	博士後期課程	項目 2	平成 13 年 4 月～ 平成 16 年 4 月
村上 正和	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 1	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年 3 月
中田 健也	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 2	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年.3 月
古川 瑞樹	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 3	平成 13 年 4 月～ 平成 14 年.3 月
齊藤 文内	九州大学大学院 理学府	D 3	項目 1	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
永野 裕之	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 1	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
松岡 悠子	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 1	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
小村 和史	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 1	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
宮崎 高則	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 3	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
宮田 篤	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 2	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
渡辺 輝	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 4	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
嶋田 裕也	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 3	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
舌間 裕晃	九州大学大学院 理学府	D 1	項目 2	平成 15 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
田代 亜矢	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 2	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
田村 友亮	九州大学大学院 理学府	修士課程	項目 1	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
松本 和弘	九州大学大学院 理学府	D 1	項目 1	平成 15 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
石田 浩一	九州大学大学院 理学府	M 2	項目 2	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
江上 寛通	九州大学大学院 理学府	M 2	項目 2	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
寒竹 重史	九州大学大学院 理学府	M 2	項目 1	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
菊田 晋介	九州大学大学院 理学府	M 2	項目 2	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

中村 幸恵	九州大学大学院 理学府	M 2	項目 2	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
岡松 亨	九州大学大学院 理学府	M 1	項目 1	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
佐々木 洋輔	九州大学大学院 理学府	M 1	項目 2	平成 17 年 4 月～ 平成 17 年 9 月
沢田 勇二	九州大学大学院 理学府	M 1	項目 1	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
山口 哲史	九州大学大学院 理学府	M 1	項目 2	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

② 金政グループ(非配位性アニオンを活用した触媒先駆体の活性化と耐久性触媒の開発を基盤とする不斉触媒化の研究)

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
○金政 修司	九州大学機能物質科学研究所、 後に先端物質化学研究所 (〒816-8580 福岡県春日市 春日公園6-1)	教授	1-1. 非配位性アニオンを活用した触媒先駆体の活性化 3-1. 耐久性触媒の開発と不斉触媒化	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
東 亮介	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 3-1	平成 12 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
小野 文靖	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 1-1	平成 12 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
白波瀬 雅	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 3-1	平成 12 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
林 寛崇	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
丸山 さやか	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
吉武 修	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 3 月
伊藤 謙之介	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 1-1	平成 12 年 11 月～ 平成 15 年 3 月
三浦 麻美	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 3-1	平成 12 年 11 月～ 平成 15 年 3 月
小寺 正和	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
藤原 弘明	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
山崎 北斗	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月

長谷川 正行	九州大学大学院 総合理工学府	博士後期課程	項目 3-1	平成 14 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
柳田 浩志	九州大学大学院 総合理工学府	D 2	項目 1-1	平成 14 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
森 亮	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
高木 晃	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
吉田 幸太郎	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
古賀 秀貴	九州大学先導物 質化学研究所	研究生	項目 1-1	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
石井 亜矢子	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 3-1	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
山崎 角	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
児玉 和博	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
村田 真一	九州大学大学院 総合理工学府	修士課程	項目 1-1	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
今井 智之	九州大学大学院 総合理工学府	M 2	項目 3-1	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
奈須 まりこ	九州大学大学院 総合理工学府	M 2	項目 3-1	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
福岡 貴司	九州大学大学院 総合理工学府	M 2	項目 1-1	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

③ 細見グループ（新規活性種の創製に関する研究）

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
○細見 彰	筑波大学大学 院数理物質科 学研究科・化学 系	教授	2-2. マンガン触 媒による二酸化炭 素の活性化法の開 発 3-2. 新規活性種 の創製 3-2-1. 金属交換反 応の新方法 3-2-2. 有機マンガ ン-Lewis 酸複合系 （複合反応剤）の 有機合成反応 3-2-3. アルキン類 からの高選択的有 機金属反応剤の生	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月

			成と反応 3-2-4. 活性種の立体化学制御法の開発：新規カルボニルイリドの生成と反応制御 3-2-5. オキシマンガン化による有機マンガン反応剤の生成と反応 3-2-6. 有機ケイ素化合物の特性を利用した有機合成反応	
北條 信	筑波大学大学院数理物質科学研究科・化学系	助教授	項目 2-2、3-2、3-2-1、3-2-2、3-2-3、3-2-4、3-2-5、3-2-6	平成 13 年 4 月～平成 18 年 3 月
三浦 勝清	筑波大学大学院数理物質科学研究科・化学系	助教授	項目 2-2、3-2、3-2-1、3-2-2、3-2-3、3-2-4、3-2-5、3-2-6	平成 12 年 11 月～平成 18 年 3 月
錦織 寿	筑波大学大学院数理物質科学研究科・化学系	助手	項目 2-2、3-2、3-2-1、3-2-2、3-2-3、3-2-4、3-2-5、3-2-6	平成 13 年 4 月～平成 16 年 3 月
大西 真奈夫	筑波大学大学院数理物質科学研究科	M 2	項目 3-2-3	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
豊原 さやか	筑波大学大学院数理物質科学研究科	M 2	項目 3-2-6	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
堀池 誠	筑波大学大学院数理物質科学研究科	M 2	項目 3-2-6	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
三柳 恵子	筑波大学大学院数理物質科学研究科	M 2	項目 3-2-2	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
山廻邊 綾	筑波大学大学院数理物質科学研究科	M 2	項目 2-2	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
野倉 吉彦	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-5	平成 15 年 4 月～平成 17 年 3 月
山田 祐資	筑波大学大学院理工学研究科	修士課程	項目 2-2	平成 15 年 4 月～平成 17 年 3 月

上野 淳也	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-3	平成 14 年 4 月～平成 16 年 3 月
林田 丞児	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 2-2	平成 14 年 4 月～平成 15 年 3 月
大塚 和則	筑波大学大学院数理物質科学研究科	D 5	項目 3-2-5	平成 14 年 4 月～平成 18 年 3 月
富田 充	筑波大学大学院数理物質科学研究科	D 5	項目 3-2-6	平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月
潮田 伸雄	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-2	平成 13 年 4 月～平成 16 年 3 月
高橋 竜之	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-1	平成 13 年 4 月～平成 17 年 3 月
村上 欣央	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-3	平成 12 年 11 月～平成 14 年 3 月
汪 棣	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-4	平成 12 年 11 月～平成 17 年 3 月
藤澤 直毅	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-1	平成 12 年 11 月～平成 16 年 3 月
中川 貴洋	筑波大学大学院数理物質科学研究科	博士課程	項目 3-2-2	平成 13 年 4 月～平成 17 年 3 月

④ 伊藤グループ（歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築に関する研究(香月グループと共同研究)）

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
○伊藤 克治	福岡教育大学教育学部	助教授	4. 歪みをもつ多基質捕捉型高活性触媒の構築	平成 13 年 6 月～平成 18 年 3 月

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 4 件、海外 102 件)

1. K. Miura, K. Tamaki, T. Nakagawa, and A. Hosomi, A Novel Catalytic System for the Mannich-type Reaction of Silyl Enolates: Stereoselective Synthesis of β -Aminoketones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39** (11), 1958-1960; *Angew. Chem.*, **112** (11), 2034-2036 (2000).
2. H. Ito, T. Yajima, J. Tateiwa, and A. Hosomi, First Gold Complex-Catalysed Selective Hydrosilylation of Organic Compounds, *Chem. Commun.*, (11), 981-982 (2000).
3. K. Miura, T. Nakagawa, S. Suda, and A. Hosomi, Tandem Aldol-Reduction Reaction of Dimethylsilyl Enolates: A New Method for Stereoselective Preparation of 1,3-Diols, *Chem. Lett.*,

- (2), 150-151 (2000).
4. K. Miura, S. Okajima, T. Hondo, T. Nakagawa, T. Takahashi, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Cyclization of Vinylsilanes Bearing a Hydroxy Group: A New Method for Stereoselective Synthesis of Disubstituted Tetrahydrofurans, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (46), 11348-11357 (2000).
 5. K. Miura, H. Saito, N. Fujisawa, and A. Hosomi, Radical Cyclization of 1,6-Enynes Using Allylstannanes, *J. Org. Chem.*, **65** (23), 8119-8122 (2000).
 6. H. Ito and A. Hosomi, New Synthetic Reactions Using Group 11 Metal Compounds as a Catalyst, *J. Synth. Org. Chem., Japan*, **58** (4), 274-284 (2000).
 7. K. Miura, T. Hondo, T. Nakagawa, T. Takahashi, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Cyclization of Vinylsilanes Bearing an Amino Group. Stereoselective Synthesis of Pyrrolidines., *Org. Lett.*, **2** (3), 385-388 (2000).
 8. M. Hojo, R. Sakuragi, Y. Murakami, Y. Baba, and A. Hosomi, Direct Generation of Thiomethylmanganese Reagents and Their Reactions with Electrophiles, *Organometallics*, **19** (24), 4941-4943 (2000).
 9. H. Ito, H. Yamanaka, T. Ishizuka, J. Tateiwa, and A. Hosomi, New Reactivity of a Reducing Reagent Generated from a Copper(I) Salt and a Hydrosilane: Selective Reduction of Ketones and Olefins Conjugated with an Aromatic Group, *Synlett*, (4), 479-482 (2000).
 10. K. Miura, T. Hondo, T. Takahashi, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Cyclization of Vinylsilanes Bearing a Hydroxy Group. Benzyldimethylsilyl Group as an Effective Promoter and Novel Hydroxy Surrogate, *Tetrahedron Lett.*, **41** (13), 2129-2132 (2000).
 11. H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, and A. Hosomi, Boration of an α,β -Enone Using a Diboron Promoted by a Copper(I)-Phosphine Mixture Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **41** (35), 6821-6825 (2000).
 12. M. Hojo, Y. Murakami, H. Aihara, R. Sakuragi, Y. Baba, and A. Hosomi, Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Carbolithiation of Alkynes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **40** (3), 621-623 (2001); *Angew. Chem.*, **113** (3), 641-643 (2001).
 13. M. Hojo, S. Okabe, R. Sakuragi, and A. Hosomi, Allyl- and Propargylchromium Reagents Generated by a Chromium(III) Ate-type Reagent as a Reductant and Their Reactions with Electrophiles, *Chem. Commun.*, (4), 357-358 (2001).
 14. K. Miura, T. Takahashi, H. Nishikori, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Cyclization of Vinylsilanes Bearing a Hemiacetal Group, *Chem. Lett.*, (10), 958-959 (2001).
 15. J. Tateiwa and A. Hosomi, Pentacoordinate Organosilicate-Catalyzed Michael Addition of β -Keto Ester to 3-Buten-2-one, *Eur. J. Org. Chem.*, **4** (8), 1445-1448 (2001).
 16. K. Miura, H. Saito, D. Itoh, T. Matsuda, N. Fujisawa, D. Wang, and A. Hosomi, Allylstannylation of Carbon-Carbon and Carbon-Oxygen Unsaturated Bonds via a Radical Chain Process, *J. Org. Chem.*, **66** (10), 3348-3355 (2001).
 17. K. Miura, N. Fujisawa, H. Saito, D. Wang, and A. Hosomi, Synthetic Utility of Stannyl Enolates as Radical Alkylating Agents, *Org. Lett.*, **3** (16), 2591-2594 (2001).
 18. K. Miura, H. Saito, N. Fujisawa, D. Wang, H. Nishikori, and A. Hosomi, Homolytic Carbostannylation of Alkenes and Alkynes with Tributylstannyl Enolates, *Org. Lett.*, **3** (25), 4055-4057 (2001).
 19. M. Hojo, K. Sakata, N. Ushioda, T. Watanabe, H. Nishikori, and A. Hosomi, Reductive Generation of Enolates Using Chromium(III) Ate-Type Reagent as a Reductant and Reactions of the Enolates with Electrophiles, *Organometallics*, **20** (24), 5014-5016 (2001).
 20. K. Miura, K. Ootsuka, S. Suda, H. Nishikori, and A. Hosomi, Lewis Acid-Catalyzed Reductive Amination of Carbonyl Compounds with Aminohydrosilanes, *Synlett*, (10), 1617-1619 (2001).
 21. J. Tanaka and S. Kanemasa, Ab initio Study of Lewis Acid Catalyzed Nitron Cycloaddition to Electron Deficient Alkenes. Does a Lewis Acid Catalyst Change the Reaction Mechanism? *Tetrahedron*, **57** (5), 899-905 (2001).
 22. Y. Kohmura and T. Katsuki, Mn(salen)-Catalyzed Enantioselective C-H Amination, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3339-3342 (2001).
 23. B. Saito and T. Katsuki, Ti(salen)-Catalyzed Enantioselective Sulfoxidation Using Hydrogen Peroxide as a Terminal Oxidant, *Tetrahedron Lett.*, **42** (23), 3873-3876 (2001).
 24. K. Nakama, S. Seki, and S. Kanemasa, A New Synthetic Access to *N*-Alkylated Nitrones through Lewis Acid-Catalyzed Conjugate Additions of Aldoximes, *Tetrahedron Lett.*, **42** (38), 6719-6722

- (2001).
25. T. Uchida and T. Katsuki, Cationic Co(III)(salen)-Catalyzed Enantioselective Baeyer-Villiger Oxidation of 3-Arylcyclobutanones Using Hydrogen Peroxide as a Terminal Oxidant, *Tetrahedron Lett.*, **42** (39), 6911-6914 (2001).
 26. A. Miyata, M. Murakami, R. Irie, and T. Katsuki, Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols Catalyzed by Ruthenium Complex, *Tetrahedron Lett.*, **42** (40), 7067-7070 (2001).
 27. M. Murakami, T. Uchida, and T. Katsuki, Ru(salen)-Catalyzed Asymmetric Sulfimide Formation Using Arylsulfonyl Azide, *Tetrahedron Lett.*, **42** (40), 7071-7074 (2001).
 28. B. Saito and T. Katsuki, Mechanistic Consideration of Ti(salen)-Catalyzed Asymmetric Sulfoxidation, *Tetrahedron Lett.*, **42** (47), 8333-8336 (2001).
 29. K. Miura, N. Fujisawa, H. Saito, H. Nishikori, and A. Hosomi, Intramolecular Carbostannylation via a Radical Chain Process, *Chem. Lett.*, (1), 32-33 (2002).
 30. K. Masutani, R. Irie, and T. Katsuki, Asymmetric Cyclization via Oxygen Cation Radical: Enantioselective Synthesis of *cis*-4b,9b-Dihydrobenzofuro[3,2-b]benzofurans, *Chem. Lett.*, (1), 36-37 (2002).
 31. M. Hojo, K. Sakata, X. Maimaiti, J. Ueno, H. Nishikori, and A. Hosomi, Homoaldol and Aldol Reactions from Common Enolates and Oxiranes: Reaction of Reductively Generated Chromium Enolates through Cationic Rearrangement, *Chem. Lett.*, (2), 142-143 (2002).
 32. B. Saha, T. Uchida, and T. Katsuki, Highly Enantioselective Intramolecular Cyclopropanation of Alkenyl Diazo Ketones Using Ru(salen) as Catalyst, *Chem. Lett.*, (8), 846-847 (2002).
 33. H. Shimizu, K. Nakata, and T. Katsuki, (Salen)ruthenium-Catalyzed Desymmetrization of *Meso*-Diols: Catalytic Aerobic Asymmetric Oxidation under Photo-Irradiation, *Chem. Lett.*, (11), 1080-1081 (2002).
 34. T. Uchida, T. Katsuki, K. Ito, S. Akashi, A. Ishii, and T. Kuroda, New Asymmetric Catalysis by (Salen)cobalt(III) Complexes (Salen = [Bis(salicylidene)ethylenediaminato] = {{2,2'-[ethane-1,2-diyl]bis[nitrilo-kN]methylidene}bis[phenolato-O]}(2-))) of *cis*- β Structure: Enantioselective Baeyer-Villiger Oxidation of Prochiral Cyclobutanones, *Helv. Chim. Acta*, **85** (10), 3078-3089 (2002).
 35. K. Miura, T. Nakagawa, and A. Hosomi, Lewis Base-Promoted Aldol Reaction of Dimethylsilyl Enolates in Aqueous Dimethylformamide: Use of Calcium Chloride as a Lewis Base Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (4), 536-537 (2002).
 36. K. Itoh and S. Kanemasa, Enantioselective Michael Additions of Nitromethane by a Catalytic Double Activation Method (CDAM) Using Chiral Lewis Acid and Achiral Amine Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (45), 13394-13395 (2002).
 37. K. Miura, T. Hondo, S. Okajima, T. Nakagawa, T. Takahashi, and A. Hosomi, 1,2-Silyl-Migrative Cyclization of Vinylsilanes Bearing a Hydroxy Group: Stereoselective Synthesis of Multisubstituted Tetrahydropyrans and Tetrahydrofurans, *J. Org. Chem.*, **67** (17), 6082-6090 (2002).
 38. K. Miura, K. Ootsuka, S. Suda, H. Nishikori, and A. Hosomi, Lewis Acid-Catalyzed Reductive Etherification of Carbonyl Compounds with Alkoxyhydrosilanes, *Synlett*, (2), 313-315 (2002).
 39. S. Kanemasa, 1,3-Dipolar Cycloadditions and Enantioselective Catalysis, *My Favorite Organic Synthesis, the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, 60-61 (2002).
 40. A. Kamimura, Y. Kaneko, A. Ohta, K. Matsuura, Y. Fujimoto, A. Kakehi, and S. Kanemasa, Enantioselective Preparation of 3,4,5-Trisubstituted 4,5-Dihydroisoxazoles and Their Stereoselective Elaboration of 5-Side Chain, *Tetrahedron*, **58** (47), 9613-9620 (2002).
 41. S. Kanemasa, N. Ueno, and M. Shirahase, Nitroene Cycloaddition Reactions to α,β -Unsaturated Carbonyl Acceptors Catalyzed by a Pinhole Lewis Acid Catalyst. Dramatic Rate Acceleration and Improvement of Regioselectivity and Diastereoselectivity, *Tetrahedron Lett.*, **43** (4), 657-660 (2002).
 42. K. Nakama, S. Seki, and S. Kanemasa, Enantioselective Conjugate Additions of Aldoximes to 3-Crotonoyl-2-oxazolidinone and 1-Crotonoyl-3-phenyl-2-imidazolidinone Catalyzed by the Aqua Complex between *R,R*-DBFOX/Ph and Zinc(II) Perchlorate, *Tetrahedron Lett.*, **43** (5), 829-832 (2002).
 43. T. Tanaka, B. Saito and T. Katsuki, Highly Enantioselective Oxidation of Cyclic Dithioacetal by Using a Ti(salen) and Urea-Hydrogen Peroxide System, *Tetrahedron Lett.*, **43** (18), 3259-3262

(2002).

44. A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, and T. Katsuki, Highly Enantioselective Baeyer-Villiger Oxidation Using Zr(salen) Complex as Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **43** (18), 4481-4485 (2002).
45. A. Miyata, M. Furukawa, R. Irie, and T. Katsuki, Catalytic Aerobic Oxidation of Diols: Highly Efficient Synthesis of Lactols, *Tetrahedron Lett.*, **43** (19), 3481-3484 (2002).
46. M. Murakami and T. Katsuki, Chiral (OC)Ru(salen)-Catalyzed Tandem Sulfimide and [2,3]Sigmatropic Rearrangement: Asymmetric C-N Bond Formation, *Tetrahedron Lett.*, **43** (21), 3947-3949 (2002).
47. K. Omura, M. Murakami, T. Uchida, R. Irie, and T. Katsuki, Enantioselective Aziridination and Amination Using *p*-Toluenesulfonyl Azide in the Presence of Ru(salen)(CO) Complex, *Chem. Lett.*, **32** (4), 354-355 (2003).
48. H. Shimizu and T. Katsuki, (Salen)ruthenium-Catalyzed Desymmetrization of *Meso*-Diols (2): Apical Ligand Effect on Enantioselectivity, *Chem. Lett.*, **32** (6), 480-481 (2003).
49. Y. Matsuoka, R. Irie, and T. Katsuki, Enantioselective Addition of 2-(Trimethylsilyloxy)furan to Aldehydes Using Cr(salen) as Catalyst: Effect of Water on Enantioselectivity, *Chem. Lett.*, **32** (7), 584-585 (2003).
50. S. Onitsuka, Y. Matsuoka, R. Irie, and T. Katsuki, Highly Enantioselective Cr(salen)-Catalyzed Reaction of 2-(Trimethylsilyloxy)furan and Aldehydes: Effect of Alcohol on Enantioselectivity, *Chem Lett.*, **32** (10), 974-975 (2003).
51. B. Saito and T. Katsuki, Asymmetric Oxidation of Racemic 2-Substituted 1,3-Oxathianes, *Chirality*, **15** (1), 24-27 (2003).
52. K. Miura, T. Takahashi, T. Hondo, and A. Hosomi, 1,2-Silyl-Migrative Cyclization of Vinylsilanes Bearing an Amino Group, *Chirality*, **15** (1), 41-52 (2003).
53. M. Murakami, T. Uchida, B. Saito, and T. Katsuki, Ru(salen)-Catalyzed Asymmetric Sulfimide and Subsequent [2,3]Sigmatropic Rearrangement, *Chirality*, **15** (2), 116-123 (2003).
54. S. Kanemasa, Catalyzed Asymmetric Dipolar Cycloaddition, *Farumashia*, 678-679 (2003).
55. K. Miura, T. Takahashi, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Intramolecular Addition of a Hydroxy Group to Vinylgermanes, *Heterocycles*, **59** (1), 93-96 (2003). (Special Issue for Professor Yuichi Kanaoka).
56. K. Miura, D. Wang, Y. Matsumoto, N. Fujisawa, and A. Hosomi, Regio- and Stereoselective Homolytic Hydrostannylation of Propargyl Alcohols and Ethers with Dibutylchlorostannane, *J.Org. Chem.*, **68** (22), 8730-8732 (2003).
57. K. Miura, J. Hayashida, T. Takahashi, H. Nishikori, and A. Hosomi, Acid-Catalyzed Intramolecular Addition of a Carboxy Group to Vinylsilanes, *J. Organometal. Chem.*, **686** (21), 242-250 (2003).
58. S. Kanemasa, Catalyzed Enantioselective Conjugate Addition Reactions of Strongly Coordinating Nucleophiles, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **61**, 1073-1080 (2003).
59. K. Miura and A. Hosomi, Stereoselective Synthesis of Substituted Cyclic Ethers and Amines by Acid-Catalyzed Cyclization of Vinylsilanes Bearing a Hydroxy or Amino Group, *Synlett*, (2), 143-155 (2003).
60. H. Nishikori, R. Yoshihara, and A. Hosomi, Optically Active Lithium-Alkoxide Catalyzed Asymmetric Reduction of Imines with Trimethoxyhydrosilane, *Synlett*, (4), 561-563 (2003).
61. K. Ito, A. Ishii, T. Kuroda, and T. Katsuki, Asymmetric Baeyer-Villiger Oxidation of Prochiral Cyclobutanones Using a Chiral Cataionic Palladium(II) 2-(Phosphinophenyl)pyridine Complex as Catalyst, *Synlett*, (5), 643-646 (2003).
62. T. Miyazaki and T. Katsuki, Nb(salen)-Catalyzed Sulfoxidation, *Synlett*, (7), 1046-1048 (2003).
63. K. Ito, S. Akashi, B. Saito, and T. Katsuki, Asymmetric Intramolecular Allylic Amination: Straightforward Approach to Chiral C1-Substituted Tetrahydroisoquinolines, *Synlett*, (12), 1809-1812 (2003).
64. A. Tashiro, A. Mitsuishi, R. Irie, and T. Katsuki, (NO)Ru(salen)-Catalyzed Aerobic Oxidation of *o*-Hydroxybenzyl Alcohol Derivatives, *Synlett*, (12), 1868-1870 (2003).
65. K. Miura, T. Nakagawa, and A. Hosomi, Magnesium Chloride-Promoted Michael Addition of Dimethylsilyl Enolates to α -Enones, *Synlett*, (13), 2068-2070 (2003).
66. K. Itoh, Y. Oderaotoshi, and S. Kanemasa, Enantioselective Michael Addition Reactions of Malononitrile Catalyzed by Chiral Lewis Acid and Achiral Lewis Base Catalysts, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14** (6), 635-639 (2003).

67. B. Saha, T. Uchida, and T. Katsuki, Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation of Diazo Compounds with Metallosalen Complexes as Catalyst: Structural Tuning of Salen Ligand, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14** (7), 823-836 (2003).
68. K. Itoh and S. Kanemasa, A New Method for Enol Lactone Synthesis by a Michael Addition/Cyclization Sequence, *Tetrahedron Lett.*, **44** (9), 1799-1802 (2003).
69. Y. Tamura, T. Uchida, and T. Katsuki, Highly Enantioselective (OC)Ru(salen)-Catalyzed Sulfimidation Using *N*-Alkoxy carbonyl Azide as Nitrene Precursor, *Tetrahedron Lett.*, **44** (16), 3301-3303 (2003).
70. T. Uchida, Y. Tamura, M. Ohba, and T. Katsuki, Mechanism of Asymmetric Sulfimidation with *N*-Alkoxy carbonyl Azide in the Presence of (OC)Ru(Salen) Complex, *Tetrahedron Lett.*, **44** (43), 7965-7968 (2003).
71. K. Miura, M. Tojino, N. Fujisawa, A. Hosomi, and I. Ryu, Cascade Carbonylation Methods Leading to β -Diketones and β -Functionalized δ -Diketones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **43** (4), 1023-1029 (2004).
72. K. Miura and A. Hosomi, Development of New Reagents Containing Silicon and Related Metals and Application to the Practical Organic Synthesis, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **77** (5), 835-851 (2004).
73. K. Omura, T. Uchida, R. Irie, and T. Katsuki, Design of a Robust Ru(salen) Complex: Aziridination with Improved Turnover Number Using *N*-arylsulfonyl Azides as Precursor, *Chem. Commun.* (18), 2060-2061 (2004).
74. S. Kanemasa, and K. Ito, Double Catalytic Activation with Chiral Lewis Acid and Amine Catalysts, *Eur. J. Org. Chem.*, (23), 4741-4753 (2004).
75. K. Miura, N. Fujisawa, and A. Hosomi, Indium(III) Chloride-Promoted Intramolecular Addition of Allylstannanes to Alkynes, *J. Org. Chem.*, **69** (7), 2427-2430 (2004).
76. M. Shirahase, S. Kanemasa, and Y. Oderaotoshi, Chiral DBFOX/Ph Complex- Catalyzed Enantioselective Nitron Cycloadditions to α,β -Unsaturated Aldehydes, *Org. Lett.*, **6** (5), 675-678 (2004).
77. U. Iserloh, Y. Oderaotoshi, and S. Kanemasa, .D. P. Curran, Synthesis of (*R,R*)-4,6-Dibenzofurandiyl-2,2'-bis(4-phenyloxazoline) (DBFOX/Ph), A Novel Tridentate Ligand, *Org. Synth.*, (80), 46-56 (2004).
78. A. Watanabe, T. Uchida, R. Irie, and T. Katsuki, Zr[bis(salicylidene)ethylenediaminato]-Mediated Baeyer-Villiger Oxidation: Stereospecific Synthesis of Abnormal and Normal Lactones, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **101** (16), 5737-5742 (2004).
79. S. Kanemasa, Nitrile Oxides, Sulfides, and Selenides, *Science of Synthesis, Three Carbon - Heteroatom Bonds, Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, (19), 17-40 (2004).
80. S. Kanemasa, Nitrile Imines, *Science of Synthesis, Three Carbon - Heteroatom Bonds, Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, (19), 41-52 (2004).
81. S. Kanemasa, Nitrilium Salts, *Science of Synthesis, Three Carbon - Heteroatom Bonds, Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, (19), 53-66 (2004).
82. S. Kanemasa, Nitrile Ylides, *Science of Synthesis, Three Carbon - Heteroatom Bonds, Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, (19), 67-78 (2004).
83. B. Saito and T. Katsuki, Zn(salen)-Catalyzed Asymmetric Alkynylation of Ketones, *Synlett*, (9), 1557-1560 (2004).
84. K. Miura, Y. Yamada, M. Tomita, and A. Hosomi, Indium(III) Acetate-Catalyzed 1,4-Reduction and Reductive Aldol Reactions of α,β -Enones with Phenylsilane, *Synlett*, (11), 1985-1989 (2004).
85. K. Matsumoto, A. Watanabe, T. Uchida, K. Ogi, and T. Katsuki, Construction of a New Asymmetric Reaction Site: Asymmetric 1,4-Addition of Thiol Using Pentagonal bipyramidal Hf(salen) Complex as Catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **45** (11), 2385-2388 (2004).
86. M. Shirahase, S. Kanemasa, and M. Hasegawa, Improved Catalysis of Nitron 1,3-Dipolar Cycloadditions by Solving the Aggregation Issue of the DBFOX/Ph - Transition Metal Complexes, *Tetrahedron Lett.*, **45** (21), 4061-4063 (2004).
87. M. Hojo, N. Ushioda, and A. Hosomi, Alkylation of acetals using manganate-BF₃·OEt₂ mixed reagent, *Tetrahedron Lett.*, **45** (23), 4499-4501 (2004).
88. A. Watanabe, K. Matsumoto, Y. Shimada, and T. Katsuki, Oxovanadium(V)-Catalyzed

- Enantioselective Meerwein-Ponndorf-Verley Cyanation of Aldehydes Using Acetone Cyanohydrin, *Tetrahedron Lett.*, **45** (33), 6229-6233 (2004).
89. K. Ito, Y. Imahayashi, T. Kuroda, S. Eno, B. Saito, and T. Katsuki, Palladium-Catalyzed Asymmetric Tandem Allylic Substitution Using Chiral 2-(phosphinophenyl)pyridine Ligand, *Tetrahedron Lett.*, **45** (39), 7277-7281 (2004).
 90. N. Shibata, J. Kohno, K. Takai, T. Ishimaru, S. Nakamura, T. Toru, and S. Kanemasa, Highly Enantioselective Catalytic Fluorination and Chlorination Reactions of Carbonyl Compounds Capable of Two-Point Binding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (27), 4204-4207 (2005).
 91. B. Saito and T. Katsuki, Synthesis of Optically Active C₁ Symmetric Al(salalen) Complex and Its Application to Catalytic Hydrophosphonylation of Aldehydes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (29), 4600-4602 (2005).
 92. K. Matsumoto, Y. Sawada, B. Saito, K. Sakai, and T. Katsuki, Construction of Novel Pseudo Heterochiral- and Homochiral Di- μ -oxo Ti(Schiff-base) Dimers and Enantioselective Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (31), 4935-4939 (2005).
 93. Y. Shimada and T. Katsuki, Cr(salen)-catalyzed Asymmetric Addition of Allylstannane to Aldehydes, *Chem. Lett.* **34** (6), 786-787 (2005).
 94. H. Shimizu, S. Onitsuka, H. Egami, and T. Katsuki, Ruthenium(salen)-Catalyzed Aerobic Oxidative Desymmetrization of *meso*-Diols and Its Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (15), 5396-5413 (2005).
 95. K. Miura, D. Wang, and A. Hosomi, Highly Diastereoselective Hydrostannylation of Allyl and Homoallyl Alcohols with Dibutyl(trifluoromethanesulfoxy)stannane, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (26), 9366-9367 (2005).
 96. K. Miura, D. Wang, and A. Hosomi, Highly Regio- and Stereoselective Hydrostannylation of Propargyl Alcohols and Ethers Using Dibutylchlorostannane and Lithium Chloride, *Synlett*, (3), 406-410 (2005).
 97. K. Miura, D. Wang, Y. Matsumoto, and A. Hosomi, Highly Regio- and Stereoselective Hydrostannylation of Alkynols with A New Lewis Acidic Hydrostannane, *Org. Lett.*, **7** (3), 503-505 (2005).
 98. K. Itoh, M. Hasegawa, J. Tanaka, and S. Kanemasa, Enantioselective Enol Lactone Synthesis under the Double Catalytic Conditions, *Org. Lett.*, **7**(6), 979-981 (2005).
 99. K. Miura, T. Nakagawa, and A. Hosomi, Metal Chloride-Promoted Aldol Reaction of Dimethylsilyl esters with Aldehydes and Ketones, *Synlett*, (12), 1917-1921 (2005).
 100. K. Miura, K. Ootsuka, and A. Hosomi, Synthetic Radical Reactions Using Dibutylchlorogermane and Dibutylethoxygermane as Radical Mediators, *Synlett*, **2005** in press
 101. H. Egami, H. Shimizu, and T. Katsuki, Aerobic Oxidation of Primary Alcohols in the Presence of Activated Secondary Alcohols, *Tetrahedron Lett.*, **46** (5), 783-786 (2005).
 102. K. Ito, S. Eno, B. Saito, and T. Katsuki, Enantioselective conjugate addition of diethylzinc to acyclic enones using a copper phosphino-phenol complex as catalyst, *Tetrahedron Lett.* **46** (23), 3981-3985 (2005).
 103. K. Ito, Y. Tomita, and T. Katsuki, Enantioselective phenyl transfer to aldehydes using 1,1'-bi-2-naphthol-3,3'-dicarboxamide as chiral auxiliary, *Tetrahedron Lett.*, **46** (36), 6083-6086 (2005).
 104. H. Egami, S. Onitsuka, and T. Katsuki, A reasonable explanation for the mechanism of chemoselective aerobic oxidation of alcohols using (ON)Ru(salen) complex as catalyst, *Tetrahedron Lett.*, **46** (36), 6049-6052 (2005).
 105. F. Ono, S. Kanemasa, and J. Tanaka, Reusable nano-sized chiral bisoxazoline catalysts, *Tetrahedron Letters*, **46** (44), 7623-7626 (2005).
 106. 内田竜也、入江 亮、香月 昴、高原子効率的反応を目指した不斉反応場の構築：キラルなサレン錯体の活用、有機合成化学協会誌、**63** (5), 478-491 (2005)。

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

①招待、口頭講演 (国内184件、海外35件)

②ポスター発表 (国内65件、海外3件)

①招待、口頭講演

//香月、伊藤グループ 招待、口頭（国内 69、海外 12）//

（招待）

1. T. Katsuki, Asymmetric Catalysis of Metallosalen Complexes, Frontier in Chemistry 12th Annual Symposium, Scripps, La Jolla, USA, February, 2001.
2. T. Katsuki, New Aspect of Asymmetric Catalysis of Metallosalen Complexes, 221st American Chemical Society National Meeting "Symposium in Organic Chemistry and Catalysis," San Diego, USA, April 1-5, 2001.
3. T. Katsuki, Asymmetric Catalysis of Metallosalen Complexes, 50th Anniversary Natural Products Gordon Research Conference, Tilton, New Hampshire, USA, July 29-August 2, 2001.
4. 香月 昴、触媒的不斉酸化反応の新展開、有機合成セミナー、大阪市立工業研究所、平成13年10月
5. T. Katsuki, O_2 and H_2O_2 : Efficient Terminal Oxidants for Catalytic Asymmetric Oxidation, The Nagoya COE-RCMS Conference on Control of Chemical Reactions for Molecular Architecture, Nagoya University, January 9-10, 2002.
6. 香月 昴、金属錯体を用いる触媒的不斉合成反応の開拓、日本化学会第81春季年会、早稲田大学、東京、平成14年3月26日
7. T. Katsuki, "Enantio- and Chemo-Selective Oxidation Using Molecular Oxygen or Hydrogen Peroxide as Oxidant", Organic / Material Seminar, University of South California, Los Angeles, USA, June 2002.
8. 香月 昴、酸化から酸素酸化へ、第12回福岡シンポジウム、福岡、平成14年5月17日
9. 香月 昴、酸素酸化を目指して、第14回札幌シンポジウム、札幌、平成14年7月6日
10. T. Katsuki, Metallosalen-Catalyzed Oxidation: Use of H_2O_2 as Oxidant, 14th International Conference on Organic Synthesis, Christchurch, New Zealand, July 14-18, 2002.
11. 香月 昴、生体酸化のレベルを目指して：酸素もしくは過酸化水素を用いた選択的酸化、夏期セミナー（有機合成化学協会関西支部）、大阪、平成14年9月11日
12. 香月 昴、有機合成の効率化を目指して、第28回反応と合成の進歩シンポジウム、多摩、東京、平成14年11月6日
13. T. Katsuki, Some Efforts Toward Ecologically Benign Reactions, Nagoya TPCBM Symposium on Natural Products Chemistry, 名古屋、平成14年11月27日
14. 香月 昴、サレン錯体を触媒とする不斉シクロプロパン化反応、第8回ハイテク・リサーチ研究報告会、徳島、平成14年12月21日
15. 香月 昴、原子効率の高い不斉合成を目指して、第123年会日本薬学会、長崎、平成15年3月27日
16. T. Katsuki, Dynamic Asymmetric Catalysis: Ecologically Benign Reactions, International Symposium on Dynamic Complexes, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 平成15年8月4日
17. T. Katsuki, Highly Enantioselective and Atom-Efficient Ru(salen)(CO)-Catalyzed Nitrogen Atom Transfer Reactions Using Azide Compounds as Precursors -Scope and Mechanism-, Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Kyushu University, 平成15年10月2日
18. 香月 昴、動的分子触媒の構築と機能、平成15年度 公開シンポジウム 分子複合型の構築と機能、平成15年12月3-4日
19. T. Katsuki, Ecologically Benign Asymmetric Reactions -Asymmetric Sulfoxidation and Sulfimidation-, 2003 International Symposium on Organic Reactions (ISOR

- 2003), Kaohsiung, Taiwan, December 19-21, 2003.
20. T. Katsuki, Asymmetric Baeyer-Villiger Oxidation: Control of Stereoelectronic Demand in Baeyer-Villiger Oxidation, International Conference "Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry", Moscow, Russia, May 30-June 4, 2004.
 21. 香月 昴、光と空気による不斉酸化：ルテニウム触媒の新たな利用、第28回エレクトロオ-ガニックケミストリ-討論会、九州大学、平成16年6月17日
 22. T. Katsuki, Aerobic Oxidation of Alcohols: Enantio- and Chemo-selectivity and kinetics, International Conference on Catalysis in Organic Synthesis: New Horizons, Hyderabad, India, August 3-4, 2004.
 23. 香月 昴、高原子効率および高立体制御を指向した不斉酸化反応の研究、日本化学会西日本大会、大分大学、平成16年10月30日
 24. T. Katsuki, A Study Aiming for Environmentally Benign Reactions, The Second Mitsui Chemicals International Symposium on Catalysis Science (MICS2005), Chiba, Japan, March 22-23, 2005.
 25. T. Katsuki, Asymmetric Oxidation Using Hydrogen Peroxide as Terminal Oxidant, The Second International Conference on Organic Synthesis and Process Chemistry, Hyderabad, India, April 1-3, 2005.
 26. T. Katsuki, Study on Ecologically Benign and Enantioselective Oxidation, 18th French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistries, Chamonix, France, Sep. 14, 2005.
 27. T. Katsuki, Asymmetric oxidation using hydrogen peroxide, The 4th European-Asian Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, Nagasaki, Japan, Nov. 6-8, 2005.
 28. T. Katsuki, Aerobic oxidative desymmetrization of *meso*-primary diols, PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, Dec. 15-20, 2005.
- (口頭発表)
29. 齊藤文内、香月 昴 (九大院理)、キラルなサレンチタン金属触媒と過酸化水素を用いるスルフィドの不斉酸化反応、2001 モレキュラ-キラリティー-シンポジウム、大阪市、大阪市立大学、平成13年6月8日
 30. 村上正和、香月 昴 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いる高エナンチオ選択的スルフィミド化、第34回酸化反応討論会、名古屋市、名古屋工業研究所、平成13年11月1日
 31. 宮田 篤、入江 亮、香月 昴 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を触媒とする第一級アルコールの化学選択的酸素酸化、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
 32. 古川瑞樹、宮田 篤、入江 亮、香月 昴 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いるジオールの位置選択的酸素酸化、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
 33. 枅谷浩太、入江 亮、香月 昴 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いた2,2'-ジヒドロキシスチルベン触媒的不斉酸素酸化：酸化的環化反応によるシス-4b,9b-ジヒドロベンゾフロ[3,2-b]ベンゾフランの不斉合成、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
 34. 齊藤文内、香月 昴 (九大院理)、キラルなサレンチタン錯体と過酸化水素を用いるスルフィドの触媒的不斉酸化反応、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
 35. 齊藤文内、香月 昴 (九大院理)、キラルなサレンチタン錯体を用いるスルフィドの触媒的不斉酸化の反応機構に関する考察、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
 36. 内田竜也、香月 昴 (九大院理)、シス- β 構造をもつ光学活性なコバルト(III)サレン

- 錯体を触媒とする不斉バイヤービリガー反応(1)、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月28日
37. 村上正和、内田竜也、香月 昶(九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いる高エナンチオ選択的スルフィミド化、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
38. 松岡悠子、相川光介、入江 亮、香月 昶(九大院理)、Cryptomoscato E2の構造に関する合成化学的研究、日本化学会第81春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
39. 渡辺 輝(九大院理)、内田竜也(九大院理)、伊藤克治(福岡教育大)、香月 昶(九大院理)、Highly Enantioselective Baeyer-Villiger Oxidation Using Metallosalen Complexes of *Cis*- β -Structure as Catalyst、シンポジウム「モレキュラー・キラリティー2002」、熊本県、熊本市国際交流会館、平成14年6月6日
40. ビスワジット サハ、内田竜也、香月 昶(九大院理)、金属サレン錯体を触媒として用いる不斉分子内シクロプロパン化、第49回有機金属化学討論会、兵庫県、神戸大学、平成14年9月13日
41. 内田竜也(九大院理)、香月 昶(九大院理)、伊藤克治(福岡教育大)、明石須恵美(福岡教育大)、石井亜矢子(福岡教育大)、黒田有美(福岡教育大)、光学活性なコバルト(III)サレン錯体を触媒に用いる不斉バイヤービリガー反応(2)、日本化学会第82秋季年会、大阪府、大阪大学、平成14年9月25日
42. ビスワジット サハ、内田竜也、香月 昶(九大院理)、キラルなルテニウム-サレン錯体を用いた不斉分子内シクロプロパン化、日本化学会第82秋季年会、大阪府、大阪大学、平成14年9月25日
43. 渡辺 輝(九大院理)、内田竜也(九大院理)、伊藤克治(福岡教育大)、香月 昶(九大院理)、*Cis*- β 構造をもつサレンジルコニウム錯体を用いる高エナンチオ選択的不斉Baeyer-Villiger 反応、日本化学会第82秋季年会、大阪府、大阪大学、平成14年9月26日
44. 清水秀樹、中田健也、香月 昶(九大院理)、(Salen)ruthenium-Catalyzed Desymmetrization of *Meso*-Diols: Catalytic Aerobic Asymmetric Oxidations, 8th International Conference on Chemistry of Antibiotics and Related Microbial Products, 東京都、早稲田大学、平成14年10月24日
45. 宮田 篤、古川瑞樹、清水秀樹、入江 亮、香月 昶(九大院理)、光活性化型サレンルテニウム錯体を触媒としたアルコールの化学及び位置選択的酸素酸化、第35回酸化反応討論会、京都府、同志社大学、平成14年11月4日
46. 松岡悠子、香月 昶(九大院理)、2-(Trimethylsilyloxy)furanのアルデヒドへの不斉付加反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18日
47. 清水秀樹、中田健也、香月 昶(九大院理)、触媒的不斉酸素酸化：サレンルテニウム錯体を触媒に用いるメソ-ジオール類の酸化的不斉非対称化、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月20日
48. 齊藤文内、田中智章、香月 昶(九大院理)、キラルな(サレン)チタン錯体と過酸化水素を用いる環状ジチオアセタール及びオキサチアンの触媒的不斉酸化反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月20日
49. 小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、香月 昶(九大院理)、キラルなサレンルテニウム錯体を触媒に用いるナイトレン移動反応：オレフィンの不斉アジリジン化と位置選択的不斉アミノ化、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月20日
50. 鬼束聡明、松岡悠子、入江 亮、香月 昶(九大院理)、クロムサレン錯体を触媒に用いるシリロキシフuranのアルデヒドへの不斉付加反応、第50回有機金属化学討論会、大阪府、大阪大学、平成15年9月29日
51. 宮崎高則、香月 昶(九大院理)、新規ニオブ錯体を用いた触媒的不斉スルホ酸化反応、

- シンポジウム「モレキュラー・キラリティ- 2003」、静岡県、GranShip、平成15年10月20日
52. 清水秀樹、中田健也、香月 昴（九大院理）、(Nitrosyl)(salen)ruthenium-catalyzed asymmetric aerobic oxidation: desymmetrization of *meso*-diols、The 15th International Symposium on Chirality、静岡県、GranShip、平成15年10月22-23日
 53. 内田竜也、田村友亮、村上正和、大場正昭、香月 昴（九大院理）、Asymmetric (OC)Ru(salen)-catalyzed sulfimination using azide compounds as nitrene precursors: its scope and mechanism、The 15th International Symposium on Chirality、静岡県、GranShip、平成15年10月22-23日
 54. 小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、香月 昴（九大院理）、アジド化合物をナイトレン先駆体として用いるオレフィンの不斉アジリジン化と位置選択的不斉アミノ化、第36回酸化反応討論会、神奈川県、東京工業大学、平成15年10月30日
 55. 伊藤克治（福岡教育大）、柏木理妙（福岡教育大）、林 咲子（福岡教育大）、石井亜矢子（福岡教育大）、黒田有美（福岡教育大）、明石須恵美（福岡教育大）、内田竜也（九大院理）、齊藤文内（九大院理）、香月 昴（九大院理）、新規2-（ホスフィノフェニル）ピリジン-パラジウム錯体を用いる不斉合成：不斉アリル位アルキル化、分子内アミノ化および不斉 Baeyer-Villiger 反応、第84回有機合成シンポジウム、東京都、早稲田大学、平成15年11月17日
 56. 宮田 篤、田代亜矢、古川瑞樹、入江 亮、香月 昴（九大院理）、第一級アルコールの化学選択的酸素酸化：アルデヒド、ラクツール、サリチルアルデヒドの高原子効率の合成、第84回有機合成シンポジウム、東京都、早稲田大学、平成15年11月18日
 57. 松本和弘、渡辺 輝、内田竜也、香月 昴（九大院理）、五方両錐型ハフニウムサレン錯体を触媒として用いた不斉マイケル付加反応の研究、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月26日
 58. 内田竜也、田村友亮、香月 昴（九大院理）、*N*-アルコキシカルボニルアジドを用いた不斉スルフィミド化反応（2）- 反応機構に関する考察、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
 59. 宮崎高則、香月 昴（九大院理）、新規ニオブ錯体を用いた不斉スルホ酸化反応、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
 60. 田代亜矢、三石明正、入江 亮、香月 昴（九大院理）、ルテニウムサレン錯体を触媒に用いる *o*-ヒドロキシベンジルアルコール類の空気酸化、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
 61. 田村友亮、内田竜也、香月 昴（九大院理）、*N*-アルコキシカルボニルアジドを用いた不斉スルフィミド化反応（1）- 新規ナイトレン先駆体の開発、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
 62. 清水秀樹、香月 昴（九大院理）、サレンルテニウム錯体を触媒に用いるメソ-ジオール類の酸化的非対称化反応の研究、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月28日
 63. 渡辺 輝、内田竜也、香月 昴（九大院理）、サレンジルコニウム錯体を触媒とした高エナンチオ特異的不斉 Baeyer-Villiger 反応、日本化学会第84春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月28日
 64. 鬼束聡明、清水秀樹、香月 昴（九大院理）、(ON)Ru(salen)-Catalyzed Aerobic Oxidative Desymmetrization of *meso*-Diols、第51回有機金属化学討論会、東京都、豊島区、学習院大学、平成16年10月23日
 65. 渡辺 輝、松本和弘、嶋田裕也、香月 昴（九大院理）、アセトンシアノヒドリンを用いた Meerwein-Ponndorf-Verley 型触媒的不斉シアノ化の研究、第86回有機合成シンポジウム、東京都、新宿区、早稲田大学、平成16年11月18日
 66. 伊藤克治（福岡教育大）、今林義勝（福岡教育大）、黒田有美（福岡教育大）、江野秀

- 一郎（福岡教育大）、齊藤文内（九大院理）、香月 昶（九大院理）、パラジウム錯体を用いたタンデムアリル位置換反応によるヘテロ環化合物の不斉合成、第34回複素環化学討論会、石川県、金沢市観光会館、平成16年11月18日
67. 川端裕寿、小村和史、内田竜也、入江 亮、香月 昶（九大院理）、耐久性ルテニウムサレン錯体触媒の合成とアジド化合物をナイトレン前駆体に用いる原子効率の高い不斉アジリジン化の開発、第87回有機合成シンポジウム、東京都、江戸川区、タワーホール船堀、平成17年6月15日
 68. 渡辺 輝、内田竜也、松本和弘、入江 亮、香月 昶（九大院理）、金属サレン錯体を触媒とする不斉 Baeyer-Villiger 酸化、第37回酸化反応討論会、大阪府、吹田市、関西大学、平成16年11月8日
 69. 伊藤克治（福岡教育大）、今林義勝（福岡教育大）、黒田有美（福岡教育大）、江野秀一郎（福岡教育大）、齊藤文内（九大院理）、香月 昶（九大院理）、2-(ホスフィノフェニル)ピリジン-パラジウム錯体を用いた不斉タンデムアリル位置換反応、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月29日
 70. 清水秀樹、鬼束聡明、香月 昶（九大院理）、ニトロシルルテニウムサレン錯体を触媒に用いるアルコールの空気酸化の反応機構、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26日
 71. 江上寛通、清水秀樹、香月 昶（九大院理）、ルテニウム錯体を用いた活性第二級アルコール存在下での不活性第一級アルコールの高選択的酸化、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26日
 72. 江上寛通、香月 昶（九大院理）、新規マンガンサレン錯体を用いた不斉エポキシ化反応、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26日
 73. 松本和弘、齊藤文内、香月 昶、酒井 健（九大院理）、自己組織化されたチタン二核錯体を触媒に用いる不斉エポキシ化、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26日
 74. 渡辺 輝、松本和弘、嶋田裕也、香月 昶（九大院理）、アセトンシアノヒドリンを用いる触媒的不斉シアノ化、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月28日
 75. 川端裕寿、小村和史、内田竜也、入江 亮、香月 昶（九大院理）、耐久性ルテニウム-サレン錯体の合成とそれを用いたアジド化合物をナイトレン前駆体とする不斉アジリジン化反応、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月28日
 76. 齊藤文内、香月 昶（九大院理）、光学活性なサレン-亜鉛錯体触媒を用いるケトンへの不斉アルキニル化反応、第85春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月28日
 77. 沢田勇二、松本和弘、香月 昶（九大院理）、新規チタン二核錯体の構築と過酸化水素水を用いる不斉エポキシ化反応、モレキュラーキラリティー2005、大阪府、豊中市、千里ライフサイエンスセンター、平成17年6月7日
 78. 鬼束聡明、清水秀樹、香月 昶（九大院理）、5th World Congress on Oxidation Catalysis、北海道、札幌市、札幌コンベンションセンター、平成17年9月30日
 79. 清水秀樹、鬼束聡明、江上寛通、香月 昶（九大院理）、ニトロシルルテニウムサレン錯体を触媒に用いるガラクトースオキシダーゼ型高選択的酸化反応の開発とその反応機構の研究、第47回天然有機化合物討論会、徳島県、徳島市、アスティとくしま、平成17年10月7日
 80. 伊藤克治（福岡教育大）、富田有紀（福岡教育大）、香月 昶（九大院理）、光学活性なピナフトールジカルボキサミド誘導体を用いた不斉アリール化反応、2005年日本化学会西日本大会、宇部市、山口大学、平成17年10月22日
 81. 伊藤克治（福岡教育大）、江野秀一郎（福岡教育大）、齊藤文内（九大院理）、香月 昶（九大院理）、ジアルキルホスフィノ基をもつ新規軸不斉配位子を用いた不斉合成：不斉

共役付加および不斉アリル位アルキル化反応、第88回有機合成シンポジウム、東京都、早稲田大学、平成17年11月10日

//金政グループ、招待、口頭（国内52、海外14）//
（招待）

1. S. Kanemasa, Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions Catalyzed by Tolerant Chiral Lewis Acid Catalysts. Nitron and Nitronate Cycloaddition Reactions, 18th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Yokohama, July 30, 2001.
2. 金政修司、耐性キラルルイス酸触媒を用いる新しい不斉反応-デュアル活性化法-の開発、光学活性化化合物シンポジウム、東京、平成13年10月1日
3. S. Kanemasa, Enantiomer Synthesis by a Dual Activation Method, Organic Seminar at North Dakota State University, USA, October 24, 2001.
4. S. Kanemasa, How Powerful is the New Methodology Using both Lewis Acid and Base Catalysts? Dual Activation Method in Enantioselective Michael Reactions, Synthetic Seminar in Molecumetics, USA, October 26, 2001.
5. S. Kanemasa, Michael Additions by Use of Chiral Lewis Acid and Amine Catalysts, 9th National Organic Symposium Trust - India/Japan Joint Meeting, India, December 12-16, 2001.
6. 金政修司、エナンチオ選択的ニトロ環状付加反応-ピンホール触媒と分子内デリバリ-、北海道大学精密合成セミナー、札幌、平成14年1月9日
7. S. Kanemasa, Chiral Lewis Acid-Catalyzed Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloadditions of Nitrones, Nitronates, and Diazoalkanes, 2nd CIMS/POSTECH International Symposium, Pohang, January 1-February 4, 2002.
8. S. Kanemasa, Lewis Acid Catalyzed Amine Conjugate Additions Giving Enantiomers of β -Amino Acid Derivatives, LG Research Institute Seminar, Daejeon, Korea, April 18, 2002.
9. S. Kanemasa, Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloadditions of Nitrones to Monodentate Acceptors, CMDS/ KIST Seminar, Daejeon, Korea, April 18, 2002.
10. S. Kanemasa, How Effective Are the Enantioselective Reactions by Use of both Acid and Base Catalysts? Annual Meeting of Korean Chemical Society (KCS Meeting), Seoul, Korea, April 20, 2002.
11. 金政修司、1,3-双極性環状付加反応の立体制御、住友化学特別講演会、兵庫県、宝塚、平成14年7月12日
12. S. Kanemasa, Enantioselective Michael Additions by the Catalytic Double Activation Method, Special Seminar at Aarhus University, Denmark, August 20, 2002.
13. S. Kanemasa, Chiral Nickel(II) or Zinc(II) Complex Catalyzed Enantioselective Nitronate Cycloadditions to α, β -Unsaturated Aldehydes, Special Seminar at Aarhus University, Denmark, August 21, 2002.
14. 金政修司、耐久性キラルルイス酸触媒 -ルイス酸/アミン触媒下での2重活性化型マイケル付加-、東京工業大学特別講演会、東京都、東京工業大学、平成14年11月1日
15. 金政修司、酸/塩基触媒下での不斉 Michael 付加反応、長崎大学特別講演会、長崎県、平成14年11月8日
16. 金政修司、触媒下での不斉 1,3-双極性環状付加反応-ニトロンの場合-、薬学会123年会/シンポジウム-創薬を支える有機合成の最先端、長崎、平成15年3月27-28日
17. 金政修司、新しい反応活性化法：二重触媒的活性化によるエナンチオマー合成、バイオ分子創生研究所講演会、山口県、山口大学、平成15年6月13日
18. S. Kanemasa, New Reactions for Enantiopure Heterocycles under Double Catalytic Conditions, 2003 Gordon Research Conference / Heterocyclic Chemistry, Salve Regina University, New Port, RI, USA、平成15年7月8日
19. S. Kanemasa, Double Catalytic Enantioselective Michael Addition Reactions Producing Enol Lactones, 2003 Gordon Research Conference/Heterocyclic Compounds, USA, July 10, 2003.
20. 金政修司、キラルルイス酸とアミンを併用する不斉合成はどの程度効果的か？、有機

合成化学協会/東海支部創立 60 周年記念講演会、愛知県、名古屋工業大学、平成 15 年 7 月 24 日

21. S. Kanemasa, Double Catalytic Activation Method vs Single Catalytic Method. Which is more Useful? Special Organic Seminar at North Dakota State University, Fargo, ND USA, August 8, 2003.
22. S. Kanemasa, Enantioselective Michael Additions through Double Catalytic Activation Using Chiral Lewis Acid and Amine Catalysts, 19th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, Colo., USA, August 11, 2003.
23. 金政修司、キラルテクノロジー：触媒作りから新反応創出まで、帝人生物医学総合研究所講演会、埼玉県、帝人ファーマ株式会社、平成 15 年 9 月 8 日
24. 金政修司、1,3-双極性環状付加反応の触媒化-どう乗り越えるか？、大塚有機合成化学シンポジウム、徳島県、大塚製薬株式会社、平成 15 年 10 月 9 日
25. Shuji Kanemasa, Nickel(II) Ion-Catalyzed Enantioselective Michael Addition Reactions - Double to Single Catalytic Activations, International Symposium on Integrated Organic Synthesis, Hyogo, Awaji Yume-Butai International Congress Center, July 03-5, 2004.
26. 金政修司、ニッケル触媒を利用する不斉 Michael 付加反応-二重触媒の反応と単一触媒的反応-、2004 有機合成化学協会夏季大学、京都府、ガーデンパレス京都、平成 16 年 7 月 11 - 14 日
27. 金政修司、反応の多重活性化手法-求核剤の触媒的生成-、第 17 回札幌シンポジウム、北海道、札幌市、平成 17 年 7 月 2 日
28. Shuji Kanemasa, Masayuki Hasegawa, Catalytic Enolization with Metal Acetates in Alcohols and Enantioselective Michael Additions under Multi Activation Conditions, 20th International Congress of Heterocyclic Chemistry (Palermo, Italy), July 31-August 5, 2005.

(口頭発表)

29. 東 亮介、金政修司 (九大機能研)、環状ニトロンの触媒的不斉 1,3-双極性環状付加反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 29 日
30. 伊藤謙之介、金政修司 (九大機能研)、共役付加/環化反応による不斉シクロブタノン合成反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 日
31. 伊藤謙之介、金政修司 (九大機能研)、デュアル活性化法によるニトロメタンの触媒的不斉ミカエル付加反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 日
32. 三浦麻実、吉武 修、金政修司 (九大機能研)、キラルルイス酸触媒下での不斉アミン共役付加反応-分子内デリバリー反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 30 日
33. 白波瀬雅、金政修司 (九大機能研)、配位子交換によるキラルピンホール触媒の調製、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 29 日
34. 白波瀬雅、金政修司 (九大機能研)、ニロン環状付加反応の高効率的不斉触媒化、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 29 日
35. 吉武 修、金政修司 (九大機能研)、キラルルイス酸触媒下でのアジドの共役付加反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 29 日
36. 吉武 修、金政修司 (九大機能研)、耐性キラルルイス酸触媒を用いるエナンチオ選択的アジド共役付加反応、日本化学会第 81 回春季年会、東京都、早稲田大学、平成 14 年 3 月 26 日
37. 三浦麻実、金政修司 (九大機能研)、アミン類の触媒的不斉共役付加反応、日本化学会第 81 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 14 年 3 月 29 日
38. 大平落洋二、成 文吉、笠野普広、宮田浩行、南方聖司、小松満男、金政修司 (九大機能研)、銅キラルホスフィン錯体触媒下 *N*-アルキリデン- α -アミノ酸エステルから発生するアゾメチンイリドのジアステレオ選択的不斉シクロ付加、日本化学会第 81 回春季年会、東京都、早稲田大学、平成 14 年 3 月 29 日

39. 山本豪紀、林 里織、西田晶子、野口三千彦、金政修司（九大機能研）、キラルなルイス酸共存下におけるニトリルオキシド付加環化、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
40. 山本豪紀、林 里織、西田晶子、野口三千彦、金政修司（九大機能研）、キラルなルイス酸触媒を用いたニトリルオキシド付加環化の立体制御、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
41. 伊藤謙之介、金政修司（九大機能研）、キラルなルイス酸触媒とアミン類を用いた Dual Activation 法による触媒的不斉シクロブタノン環形成反応、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
42. 山本豪紀、森 亮、仁科正淑、角谷桂子、西田晶子、野口三千彦、金政修司（九大機能研）、ルイス酸を用いたニトリルオキシド付加環化のレギオ・ジアステレオ制御、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月29日
43. 伊藤謙之介、金政修司（九大機能研）、ニトロメタンの Michael 付加反応による複素環化学化合物のエナンチオマー合成、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月30日
44. 三浦麻美、金政修司（九大機能研）、アミン類の触媒的不斉共役付加反応、日本化学会第81回春季年会、東京都、早稲田大学、平成14年3月30日
45. 三浦麻実、金政修司（九大機能研）、4座のビスオキサゾリン系キラル配位子の合成と銅（II）錯体を触媒とするアミン共役付加反応、第32回複素環化学討論会、徳島県、郷土文化会館、平成14年12月4日
46. 伊藤謙之介、金政修司（九大機能研）、キラルルイス酸触媒とアキラルアミン触媒を用いた2重活性化法による不斉エノールラクトン合成、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18日
47. 山崎北斗、金政修司（九大機能研）、金属微粒子表面修飾によるハイブリッド型固体触媒の創製、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18日
48. 吉田幸太郎、金政修司（九大機能研）、2重触媒活性化条件下での光学活性 2-ピロリジノン類のワンポット合成、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月19日
49. 長谷川正行、白波瀬雅、金政修司（九大機能研）、非会合性 *R,R*-DBFOX/Ph 錯体触媒の創製、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月19日
50. 伊藤謙之介、金政修司（九大機能研）、キラルルイス酸触媒とアキラルアミン触媒を用いた2重活性化法による炭素求核剤の触媒的不斉 Michael 付加反応の開発、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月20日
51. 白波瀬雅、金政修司（九大機能研）、 α,β -不飽和アルデヒドの触媒的不斉ニトロ環状付加反応、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月21日
52. 東 亮介、金政修司（九大機能研）、嵩高い立体遮蔽基をもつ DBFOX 系キラル配位子の合成と 1,3-双極性環状付加反応への応用、日本化学会第83回春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月20日
53. 金政修司（九大機能研）、ルイス酸とアミン触媒による反応活性化-エナンチオ選択的 Michael 付加反応、神戸大学有機化学特別講演会、兵庫県、神戸大学、平成15年6月26日
54. 白波瀬雅、金政修司（九大機能研）、 α,β -不飽和アルデヒドの触媒的不斉ニトロ環状付加反応、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月21日
55. 吉田幸太郎、金政修司（九大機能研）、金属アセタート触媒下での 5,5-ジ置換 2-ピロリジノン類のエナンチオ選択的合成、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月26日

56. 柳田浩志、金政修司（九大機能研）、キラルリレー型ピラゾリン配位子の合成、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月26日
57. 長谷川正行、伊藤謙之介、金政修司（九大機能研）、キラル酢酸ニッケルを用いたエナント選択的 Michael 付加反応、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月26日
58. 白波瀬雅、田中淳二、金政修司（九大機能研）、 α,β -不飽和アルデヒドを用いた触媒的ニトロ環状付加反応、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
59. 小野文靖、田中淳二、金政修司（九大機能研）、金微粒子表面修飾法を用いたハイブリッド型固体キラル触媒の創製、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
60. 森 亮、田中淳二、金政修司（九大機能研）、酢酸ニッケルを用いたアゾメチンイリド環状付加反応、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
61. 石井亜矢子、田中淳二、金政修司（九大機能研）、デュアル活性化機能を有する新規触媒の創製、日本化学会第84回春季年会、兵庫県、関西学院大学、平成16年3月27日
62. 今井智之、金政修司（九大先導研）、Diels-Alder 反応におけるゼオライトの触媒効果、日本化学会第85回春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月27日
63. 児玉和博、金政修司、田中淳二（九大先導研）、酢酸塩/アルコール系による触媒的エノラート化と Michael 付加反応、日本化学会第85回春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月27日
64. 長谷川正行、金政修司（九大先導研）、モレキュラーシーブス共存下での触媒的ソフトエノール化、日本化学会第85回春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月27日
65. 小野文靖、金政修司（九大先導研）、回収再利用可能なナノサイズキラル触媒、日本化学会第85回春季年会、神奈川県、横浜市、神奈川大学、平成17年3月27日
66. 石丸剛久、高井和美、中村修一、柴田哲男、融 健、金政修司（九大先導研）、ビスオキサゾリン型化合物を用いた高エナント選択的な触媒的不斉フッ素化反応、日本化学会第85回春季年会、神奈川県、神奈川大学、平成17年3月27日

//細見グループ招待、口頭（国内63、海外9）//

（招待）

1. A. Hosomi, New Developments in Organic Synthesis Using Organometallic Compounds, University of California, San Diego, La Jolla, USA, March 27, 2001.
2. A. Hosomi, New Developments on Highly Coordinate Organometallic Compounds in Organic Synthesis, The 11th International Symposium of Fine Chemistry and Functional Polymers, Hailar, Inner Mongolia, China, Preprint p.16, July 28-31, 2001.
3. 細見 彰、ビニルシランを用いるヘテロ環類の立体選択的合成、平成10-12年度文部省科学研究費補助金特定領域研究(B)(2)「動的立体化学制御」、平成13年度成果取纏めシンポジウム、京都大学、京都、平成13年11月22日
4. A. Hosomi, Highly Coordinate Organometallic Compounds in Organic Synthesis, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, August 4, 2001.
5. A. Hosomi, New Developments in Organic Synthesis Using Organometallic Compounds, Frontier in Organic Chemistry, Los Angeles, USA, April 23, 2002.
6. A. Hosomi, New Developments in Organic Synthesis Using Organometallic Compounds, Moscow State University, Moscow, Russia, July 22, 2002.
7. A. Hosomi, Highly Coordinate Organosilicon Compounds in Organic Synthesis, Moscow State University, Moscow, Russia, July 23, 2002.
8. 細見 彰、高配位遷移金属化合物の反応性と新機能、第25回有機合成化学協会中国

- 四国支部有機合成特別招待講演会特別講演、岡山大学、岡山、平成14年11月19日
9. A. Hosomi, New Developments in Organic Synthesis Using Organometallic Compounds, University of München, München, Germany, December 21, 2002.
 10. A. Hosomi, Highly Coordinate Organosilicon Compounds in Organic Synthesis, Technische Hochschule, Dresden, Dresden, Germany, December 27, 2002.
 11. 細見 彰、ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用、日本化学会第83春季年会日本化学会賞受賞講演、早稲田大学、東京、平成15年3月19日
 12. 細見 彰、高配位有機金属化合物の新機能：有機合成への応用、日本薬学会第123年会特別招待講演、長崎ブリックホール、長崎、平成15年3月28日
 13. 細見 彰、有機ケイ素化合物を用いる新合成反応の開拓、平成14-17年度文部省科学研究費補助金特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」第2回公開シンポジウム、東北大学マルチメディア教育研究棟、仙台、平成15年6月28-29日
 14. 細見 彰、高配位金属化合物の新機能と有機合成への応用、有機合成化学協会仙台地区講演会、東北大学理学部大講義室、仙台、平成15年7月19日
 15. 細見 彰、ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用、姫路工業大学大学院理学研究科特別講演、姫路工業大学、兵庫県赤穂郡上郡町、平成15年9月5日
 16. 細見 彰、ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用、愛媛大学大学院工学部特別講演、愛媛大学、松山市文京町、平成15年9月8日
 17. 細見 彰、ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用、有機合成化学協会関東支部談話会特別講演、和光純薬研修所、神奈川県湯河原町、平成15年9月26日
 18. 細見 彰、物質（分子）を創造し生活を豊かにする化学-発見型科学を目指した精密有機合成化学-、千里山会特別講演、東京都港区・東京ガーデンパレス、平成15年10月25日
 19. 細見 彰、インジウム触媒とヒドロシラン類を用いる新規有機合成反応、平成14-17年度文部省科学研究費補助金特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」合同班会議、大阪・大阪コスモスフェア国際交流センター、平成15年12月18-20日
 20. 細見 彰、ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用、京都薬科大学大学院薬学研究科特別講演、京都市山科区・京都薬科大学、平成16年3月12日（口頭発表）
 21. Seiji Mori, Hajime Ito, and Akira Hosomi, Theoretical Studies on Formation of CuH/AuH with Hydrosilanes and Subsequent Reduction of Carbonyl Compounds、14th International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 10 -11, 2004. Munchen, German, 14th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-14).
 22. 細見 彰、私の辿った化学-明日を見つめて、筑波大学最終講義、つくば市天王台・筑波大学、平成17年3月14日
 23. 細見 彰、ケイ素およびスズ化合物の反応性を活かした新規有機合成反応の開発、京都薬科大学大学院薬学研究科特別講演、京都市山科区・京都薬科大学、平成17年6月8日
 24. 細見 彰、ケイ素およびスズ化合物の反応性を活かした新規有機合成反応の開発、九州大学大学院理学院特別講演、福岡市東区・九州大学、平成17年6月21日
 25. 細見 彰、大学評価に関する最近の話題、九州大学大学院理学院特別講演、福岡市東区・九州大学、平成17年6月21日
 26. 細見 彰、大学評価に関する最近の話題、岐阜大学工学部特別講演、岐阜市・岐阜大学、平成17年7月7日
 27. 北條 信、村上欣央、細見 彰（筑波大化）、鉄塩触媒による共役ジイン類の炭素-リチウム化反応、日本化学会第79春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成13年3

- 月 28 - 31 日
28. 伊藤 肇、細見 彰 (筑波大化)、金(I)錯体を用いたヒドロシリル化反応における計算化学的考察、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 29. 伊藤 肇、山中 浩、細見 彰 (筑波大化)、銅(I)塩触媒によるジボロンを用いた α,β -不飽和化合物およびアルキンのホウ素化反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 30. 三浦勝清、中川貴洋、細見 彰 (筑波大化)、アルカリおよびアルカリ土類金属塩を触媒とするジメチルシリルエノラートの Michael 付加反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 31. 立岩淳一、細見 彰 (筑波大化)、高配位有機ケイ素化合物を用いる Michael 付加反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 32. 北條 信、櫻木理枝、細見 彰 (筑波大化)、2 価マンガン塩による 4-ペンチン-1-オール類の環化反応および求電子反応剤との反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 33. 三浦勝清、高橋竜之、細見 彰 (筑波大化)、分子内に水酸基を有する 14 族ビニル金属類の酸触媒環化反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 34. 三浦勝清、須田俊太郎、細見 彰 (筑波大化)、ジメチルシリルエーテルを用いるカルボニル化合物の還元的エーテル化、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 35. 三浦勝清、斉藤 寛、細見 彰 (筑波大化)、アリルおよびビニルスタンナン類を用いる分子内ラジカル的カルボスタンニル化反応、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 36. 三浦勝清、藤澤直毅、細見 彰 (筑波大化)、スタンニルエノラートを用いるラジカル的アルキル化反応と不斉合成への利用、日本化学会第 79 春季年会、神戸市東灘区、甲南大学、平成 13 年 3 月 28 - 31 日
 37. K. Miura, D. Wang, and A. Hosomi (筑波大化), Highly Selective Homolytic Hydrostannylation of Alkynes and Alkenes Using Dibutylstannyl Triflate, 第 49 回有機金属化学討論会、兵庫県、神戸大学、平成 14 年 9 月 12 - 13 日
 38. M. Hojo and A. Hosomi (筑波大化), Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Carbolithiation of Alkynes, 福岡ミニシンポジウム「次世代合成のための次世代触媒」、福岡県、九州大学附属図書館、平成 14 年 10 月 16 日
 39. 三浦勝清、藤澤直毅、細見 彰 (筑波大化)、インジウム塩を用いるアリルシラン類の環化反応、日本化学会第 83 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 15 年 3 月 18 - 21 日
 40. 三浦勝清、山田祐資、細見 彰 (筑波大化)、インジウム塩を触媒とするヒドロシランによるカルボニル化合物の還元反応、日本化学会第 83 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 15 年 3 月 18 - 21 日
 41. 三浦勝清、富田 充、細見 彰 (筑波大化)、三塩化ガリウムを触媒とするポリメチルヒドロシロキサンによるハロゲン化アルキルの還元反応、日本化学会第 83 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 15 年 3 月 18 - 21 日
 42. 三浦勝清、大塚和則、細見 彰 (筑波大化)、クロロヒドロゲルマンを用いるアルケンおよびアルキン類のラジカル的ヒドロゲルミル化反応、日本化学会第 83 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 15 年 3 月 18 - 21 日
 43. 錦織 寿、伴 知篤、細見 彰 (筑波大化)、高配位シリカートを用いる不斉マイケル付加反応、日本化学会第 83 春季年会、東京都、早稲田大学、平成 15 年 3 月 18 - 21 日
 44. 三浦勝清、高橋竜之、細見 彰 (筑波大化)、水酸基を有するビニルシラン類の *endo*-

- 環化反応による環状エーテル類の立体選択的合成、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
45. 錦織 寿、吉原理津子、細見 彰(筑波大化)、高配位シリカートを經由する触媒的不斉非対称化反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 46. 三浦勝清、板谷 亮、細見 彰(筑波大化)、白金塩(II)をタンデム触媒として用いるビニルシランからの環状エーテル類の立体選択的合成、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 47. 三浦勝清、汪 棣、細見 彰(筑波大化)、ジブチルスタンニルトリフラートを用いるアルケン類の立体選択的ヒドロスタンニル化反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 48. 北條 信、潮田伸雄、細見 彰(筑波大化)、マンガン-Lewis 酸複合反応剤によるラクトール誘導体のアルキル化、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 49. 北條 信、大川扶美子、細見 彰(筑波大化)、エステル置換マンガン反応剤の直接生成と反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 50. 北條 信、野倉吉彦、細見 彰(筑波大化)、4-ペンチン-1-オール類のアルコキシドの環化及び求電子剤との反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 51. 北條 信、上野淳也、細見 彰(筑波大化)、活性金属を利用するアセチレン類の2電子還元反応の研究、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 52. 北條 信、石丸竜平、細見 彰(筑波大化)、多置換共役エンイン類を用いる新規合成反応、日本化学会第83春季年会、東京都、早稲田大学、平成15年3月18-21日
 53. 北條 信、潮田伸雄、細見 彰(筑波大院数理物質)、マンガン-Lewis 酸混合反応剤を用いたアルキル化反応、第50回有機金属化学討論会、豊中市、大阪大学、平成15年9月28-30日
 54. 三浦勝清、堀池 誠、細見 彰(筑波大院数理物質)、白金触媒を用いる環状エーテル類の立体選択的合成、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 55. 北條 信、上野淳也、細見 彰(筑波大院数理物質)、Grignard 反応剤による *vic*-ジアニオンの反応性の制御、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 56. 北條 信、大西真奈夫、細見 彰(筑波大院数理物質)、シリル置換アルキン類のGrignard 反応剤による還元反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 57. 三浦勝清、山田祐資、細見 彰(筑波大院数理物質)、酢酸インジウムとヒドロシランを用いる共役エノン類の還元的アルドールおよび Michael 反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 58. 三浦勝清、富田 充、細見 彰(筑波大院数理物質)、酢酸インジウムとヒドロシランを用いる分子間ラジカル付加反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 59. 三浦勝清、豊原さやか、細見 彰(筑波大院数理物質)、インジウム塩を触媒とするシリルエノラートのアルキンへの分子内付加反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
 60. 三浦勝清、高橋竜之、細見 彰(筑波大院数理物質)、シリル基の β 効果を利用した環状エーテル類の立体選択的合成、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日

61. 三浦勝清、中川貴洋、細見 彰（筑波大院数理物質）、金属塩化物を促進剤とするカルボニル化合物に対する α -ジメチルシリルエステルの求核付加反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
62. 三浦勝清、汪 棣、細見 彰（筑波大院数理物質）、ジブチルクロロスタンナンと塩化物イオンを用いるアルキン類の高位置および高立体選択的なヒドロスタンニル化反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
63. 北條 信、野倉吉彦、細見 彰（筑波大院数理物質）、4-ペンチン-1-オラート類の環化及び求電子剤との反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
64. 北條 信、三柳恵子、細見 彰（筑波大院数理物質）、アルキニルオルトエステルの環化反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
65. 錦織 寿、吉原理津子、細見 彰（筑波大院数理物質）、ピナフトール及びその誘導体のリチウム塩を触媒に用いるイミン類の不斉還元反応、日本化学会第84春季年会、西宮市、関西学院大学、平成16年3月26-29日
66. 北條 信、野倉吉彦、細見 彰（筑波大院数理物質）、塩基触媒によるアルキニルケトン、アミド類の環化反応および求電子剤との反応、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
67. 豊原さやか、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、塩化インジウムを触媒とするアルキン類の二官能基化、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
68. 山廻邊綾、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、インジウムトリフラートを触媒とするアルキンとアルデヒドからの共役エノンの合成、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
69. 大塚和則、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、アルコキシヒドロゲルマンを用いるラジカル還元およびラジカル付加反応、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
70. 富田 充、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、酢酸インジウムを触媒とする分子間ラジカル付加反応：添加剤の効果、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
71. 汪 棣、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、塩化リチウムを用いるアルキン類の高選択的ヒドロスタンニル化と二置換アルケン合成への利用、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日
72. 泉 寛之、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、白金触媒を用いるアセタールと1,1-二置換アルケンの反応、日本化学会第85春季年会、横浜市、神奈川大学、平成17年3月26-29日

②ポスター発表

//香月、伊藤グループ ポスター（国内43、海外3）//

1. K. Masutani, T. Uchida, R. Irie, and T. Katsuki（九大院理）, Asymmetric Aerobic Oxidative Cyclization Catalyzed by (Salen)ruthenium Complexes, 18th International Conference of Heterocyclic Chemistry, 横浜市、パシフィコ横浜、平成13年8月2日
2. 高村義徳、児玉英彦、香月 昂（九大院理）、Mn(salen)-Catalyzed Enantioselective C-H Amination、第48回有機金属化学討論会、横浜市、横浜国立大学、平成13年9月18日
3. 松岡悠子、入江 亮、香月 昂（九大院理）、触媒的不斉ヘテロ Diels-Alder 反応を鍵反応とする Cryptomoscato E2 の合成研究、第43回天然有機化合物討論会、大阪市、大阪国際交流センター、平成13年10月3日
4. 村上正和、内田竜也、香月 昂（九大院理）、キラルなサレンルテニウム錯体を用いる

- 触媒的不斉スルフィミド化、CREST、分子複合系の構築と機能、第2回シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月29日
5. 齊藤文内、香月 昴 (九大院理)、キラルなサレンチタン錯体と過酸化水素を用いるスルフィドの触媒的不斉酸化反応、CREST、分子複合系の構築と機能、第2回シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月29日
 6. 宮田 篤、村上正和、入江 亮、香月 昴 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いる第1級アルコールの化学選択的酸素酸化反応、CREST、分子複合系の構築と機能、第2回シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月29日
 7. 内田竜也、香月 昴 (九大院理)、キラルなカチオン性サレンコバルト(III)錯体を用いる触媒的不斉 Baeyer-Villiger 反応、CREST、分子複合系の構築と機能、第2回シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月29日
 8. T. Uchida, A. Watanabe, K. Ito and T. Katsuki, Enantiotopos Control in Baeyer-Villiger Oxidation with a Hydrogen Peroxide and Metallosalen of *cis*- β Structure System. 8th Symposium: Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, Atlanta, Georgia, USA, June 6, 2002.
 9. 内田竜也 (九大院理)、渡辺 輝 (九大院理)、香月 昴 (九大院理)、伊藤克治 (福岡教育大)、金属サレン錯体のシス- β 構造を利用した Baeyer-Villiger 反応の立体制御：不斉 Baeyer-Villiger 反応の開発、第37回天然物談話会、京都府、ルビノ京都堀川、平成14年7月8日
 10. 齊藤文内 (九大院理)、内田竜也 (九大院理)、田中智章 (九大院理)、渡辺 輝 (九大院理)、伊藤克治 (福岡教育大)、香月 昴 (九大院理)、過酸化水素を用いる効率的合成法の研究：触媒的不斉スルホ酸化および Baeyer-Villiger 反応の開発、第44回天然有機化合物討論会、東京都、東京大学、平成14年10月10日
 11. 内田竜也、Biswajit Saha、香月 昴 (九大院理)、Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation Using Metallosalen Complexes as Catalyst, 8th International Conference on Chemistry of Antibiotics and Related Microbial Products, 東京都、早稲田大学、平成14年10月24日
 12. 村上正和、齊藤文内、内田竜也、香月 昴 (九大院理)、キラル名(OC)Ru-サレン錯体を触媒とするスルフィミド化とシグマトロピー転位の連続反応、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日
 13. ビスワジット サハ、内田竜也、香月 昴 (九大院理)、サレン錯体を触媒に用いる不斉分子内シクロプロパン化反応、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日
 14. C. Ohta, H. Shimizu, A. Kondo, and T. Katsuki, Vanadium-Catalyzed Enantioselective Sulfoxidation of Methyl Aryl Sulfides with Hydrogen Peroxide as terminal Oxidant, 14th Japan-Korea Joint Seminar for Young Organic Chemists, Iizuka, Japan, November 16, 2002.
 15. H. Nagano and T. Katsuki, Stereocontrolled Tetrahydrofuranlylation: Introduction of Optically Active OH-Protecting Group, 14th Japan-Korea Joint Seminar for Young Organic Chemists, Iizuka, Japan, November 16, 2002.
 16. 内田竜也、小村和史、田村友亮、入江 亮、香月 昴 (九大院理)、キラルな(OC)Ru-salen錯体を用いた不斉窒素官能基導入反応の開発、第20回有機合成化学夏季大学、長野市飯綱高原、平成15年7月24日
 17. K. Masutani, R. Irie, A. Miyata, M. Furukawa, and T. Katsuki, Highly Stereo- and Chemo-Selective Aerobic Oxidation Catalyzed by Ruthenium Salen Nitrosyl Complexes, International Symposium on Dynamic Complexes, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, August 3-4, 2003.
 18. Bunnai Saito and Tsutomu Katsuki, Ti(salen)-catalyzed enantioselective

oxidation of oxathianes using hydrogen peroxide as terminal oxidant, The 4th international Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-4), 平成15年8月16-17日

19. 松岡悠子、入江 亮、香月 昂 (九大院理)、キラルなサレン錯体を用いる 2-トリメチルシリロキシフランとアルデヒドの触媒的不斉付加反応: 水の添加効果、第35回有機反応化学討論会、大分市、大分大学、平成15年9月24-25日
20. 伊藤克治 (福岡教育大)、明石須恵美 (福岡教育大)、齊藤文内 (九大院理)、香月 昂 (九大院理)、分子内アリル位アミノ化反応を鍵反応とするイソキノリンアルカロイドの不斉合成法の開発: (R)-Carnegine の合成、第45回天然有機化合物討論会、京都府、京都会館、平成15年10月6日
21. 渡辺 輝、内田竜也、香月 昂 (九大院理)、Zr(salen)-Mediated Enantiospecific Baeyer-Villiger Oxidation、The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry、京都府、京都パークホテル、平成15年11月12日
22. 田村友亮、内田竜也、香月 昂 (九大院理)、Highly enantioselective (OC)Ru(salen)-catalyzed sulfimination、The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry、京都府、京都パークホテル、平成15年11月12日
23. 松本和弘、渡辺 輝、内田竜也、香月 昂 (九大院理)、Enantioselective 1,4-Addition of Thiol with Pentagonal Bipyramidal Hf(salen) as Catalyst、The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry、京都府、京都パークホテル、平成15年11月12日
24. 松岡悠子、鬼束聡明、嶋田裕也、入江 亮、香月 昂 (九大院理)、キラルなCr-サレン錯体を触媒とする不斉向山アルドール反応、平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成15年12月3-4日
25. 伊藤克治 (福岡教育大)、明石須恵美 (福岡教育大)、齊藤文内 (九大院理)、香月 昂 (九大院理)、分子内アリル位アミノ化反応を鍵反応とするイソキノリンアルカロイドの触媒的不斉合成、平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成15年12月3日
26. 小村和史、内田竜也、入江 亮、香月 昂 (九大院理)、New Robust Ru(salen) Complex Allows for Highly Enantioselective Nitrene Transfer Reactions (Aziridination and C-H Amination) Using Azide Compounds as Nitrene Precursors with Remarkably Improved TON、IUPAC 15th International Conference on Organic Synthesis、愛知県、名古屋市、平成16年8月3日
27. 清水秀樹、鬼束聡明、香月 昂 (九大院理)、Study on Ruthenium(salen)-Catalyzed Asymmetric Aerobic Oxidation: Desymmetrization of *meso*-Diols、IUPAC 15th International Conference on Organic Synthesis、愛知県、名古屋市、平成16年8月3日
28. 渡辺 輝、内田竜也、香月 昂 (九大院理)、Highly Topos-Selective and Enantiospecific Baeyer-Villiger Reaction Using Zr(salen) Complex as Catalyst、IUPAC 15th International Conference on Organic Synthesis、愛知県、名古屋市、平成16年8月3日
29. 内田竜也、小村和史、田村友亮、入江 亮、香月 昂 (九大院理)、Asymmetric Aziridination Using Azide Compounds as Nitrene Precursor in The Presence of Robust Ru(salen) complex、第51回有機金属化学討論会、東京都、豊島区、学習院大学、平成16年10月22日
30. 渡辺 輝、内田竜也、香月 昂 (九大院理)、キラルジルコニウム-サレン錯体を用いた不斉 Baeyer-Villiger 反応、平成16年度領域公開シンポジウム、東京都、江東区、日本科学未来館、平成16年10月25日
31. 清水秀樹、鬼束聡明、香月 昂 (九大院理)、サレンルテニウム錯体を用いる触媒的空気酸化によるメソジオールの不対称化反応、平成16年度領域公開シンポジウム、東京都、江東区、日本科学未来館、平成16年10月25日
32. 伊藤克治 (福岡教育大)、江野秀一郎 (福岡教育大)、齊藤文内 (九大院理)、香月 昂

- (九大院理)、ジアルキルホスフィノ基を持つリン単座配位子を用いた不斉アリル位アルキル化反応、日本化学会西日本大会 2004、大分県、大分市、大分大学、平成16年10月30日
33. 江上寛通、香月 昶 (九大院理)、ルテニウム錯体を触媒に用いた第二級アルコール存在下での第一級アルコールの高選択的酸素酸化、日本化学会西日本大会 2004、大分県、大分市、大分大学、平成16年10月31日
 34. 齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、Asymmetric Alkynylation of Ketones Using Zn(salen)complex as Catalyst、The 16th Japan-Korea Joint Seminar for Young Organic Chemists、佐賀県、佐賀市、佐賀大学、平成16年11月13日
 35. 嶋田裕也、松岡悠子、入江 亮、香月 昶 (九大院理)、Cr(salen)-Catalyzed Mukaiyama-Aldol Reaction: Enantioselective Construction of δ -Hydroxy- β -keto Ester Derivatives、The 16th Japan-Korea Joint Seminar for Young Organic Chemists、佐賀県、佐賀市、佐賀大学、平成16年11月13日
 36. 川端裕寿、小村和史、内田竜也、入江 亮、香月 昶 (九大院理)、Asymmetric Aziridination Catalyzed by Robust Ru(salen)(CO) Complexes with Azide Compounds as Nitrene Precursor、12th International Conference on Boron Chemistry、宮城県、仙台市、仙台国際センター、平成17年9月16日
 37. 齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、新規光学活性サラレン-アルミニウム錯体を用いるアルデヒドの触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応、第52回有機金属化学討論会、京都府、京田辺市、同志社大学、平成17年9月16日
 38. 松本和弘、沢田勇二、香月 昶、酒井 健 (九大院理)、Titanium-Mediated Enantioselective Epoxidation with Hydrogen Peroxide、5th World Congress on Oxidation Catalysis、北海道、札幌市、札幌コンベンションセンター、平成17年9月27日
 39. 齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、光学活性な新規サラレン-アルミニウム錯体を用いる不斉ヒドロホスホニル化反応、平成17年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成17年10月20日
 40. 渡辺 輝、松本和弘、嶋田裕也、香月 昶 (九大院理)、アセトンシアノヒドリンを用いる触媒的不斉シアノ化反応、平成17年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成17年10月20日
 41. 江上寛通、鬼束聡明、清水秀樹、香月 昶 (九大院理)、ニトロシルルテニウムサレン錯体が触媒するアルコールの酸素酸化反応機構、平成17年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成17年10月20日
 42. 伊藤克治 (福岡教育大)、江野秀一郎 (福岡教育大)、大籠愛子 (福岡教育大)、齊藤文内 (九大院理)、香月 昶 (九大院理)、新規銅-ホスフィノフェノール錯体を触媒に用いる非環状エノンの不斉共役付加反応、平成17年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成17年10月20日
 43. 川端裕寿、小村和史、内田竜也、入江 亮 (九大院理)、Asymmetric Aziridination Catalyzed by Robust Ru(salen)(CO)Complexes with Azide Compounds as Nitrene precursor、第4回、金属を用いた有機合成・アジア-ヨーロッパシンポジウム、長崎県、長崎市、平成17年11月7日
 44. 齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、Asymmetric Hydrophosphonylation of Aldehydes Catalyzed by New Optically Active Al(salalen) Complex、第4回、金属を用いた有機合成・アジア-ヨーロッパシンポジウム、長崎県、長崎市、平成17年11月7日
 45. 齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、Synthesis of Optically Active Al(salalen) Complex and Its Application to Catalytic Asymmetric Hydrophosphonylation of Aldehydes、2005環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM 2005)、ハワイ、ホノルル、平成17年12月17日
 46. 松本和弘、沢田勇二、齊藤文内、香月 昶 (九大院理)、Construction of Novel Di- μ -oxo Titanium Complexes and Asymmetric Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide、

2005 環太平洋国際化学会議(PACIFICHEM 2005)、ハワイ、ホノルル、平成17年1月18日

//金政グループポスター(国内6、海外0)//

1. O. Yoshitake and S. Kanemasa, Enantioselective Conjugate Addition of Azide to $\alpha \cdot \beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral Lewis Acids, 2001 有機合成化学協会夏季大学、北九州市、門司、平成13年8月7日
2. 白波瀬雅、金政修司(九大機能研)、単座ニトロンのエナンチオ選択的環状付加反応、単座ニトロンのエナンチオ選択的環状付加反応、第2回「分子複合系の構築と機能」公開シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月28日
3. 伊藤謙之介、金政修司(九大機能研)、2重活性化法によるエナンチオ選択的 Michael 付加反応、第2回「分子複合系の構築と機能」公開シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月28日
4. 伊藤謙之介、金政修司(九大機能研)、耐久性キラルルイス酸触媒を用いるニトロメタンの共役付加 / デュアル活性化法、第2回「分子複合系の構築と機能」公開シンポジウム、東京都、日本科学未来館、平成13年10月29日
5. 東 亮介、義宮孝則、金政修司(九大機能研)、環状ニトロンのエナンチオ選択的環状付加反応、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日
6. 長谷川正行、白波瀬雅、金政修司(九大機能研)、非会合性活性 DBFOX/Ph 錯体触媒の創製と反応評価、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日

//細見グループポスター(国内16、海外0)//

1. K. Miura, N. Fujisawa, and A. Hosomi(筑波大化)、Indium(III) Chloride-Promoted Intramolecular Addition of Allylstannanes and Allylsilanes to Alkynes、第49回有機金属化学討論会、兵庫県、神戸大学、平成14年9月12-13日
2. M. Tojino, I. Ryu, K. Miura, N. Fujisawa, and A. Hosomi(筑波大化)、Stannyl Enolates-Mediated Carbonylative Tandem Radical Reaction for the Synthesis of Functionalized Diketones、第49回有機金属化学討論会、兵庫県、神戸大学、平成14年9月12-13日
3. M. Hojo, R. Sakuragi, and A. Hosomi(筑波大化)、Synthesis of Dihydrofurans and Methylene-tetrahydrofurans by Oxymanganation of Alkynyl Alkoxides、第49回有機金属化学討論会、兵庫県、神戸大学、平成14年9月12-13日
4. 北條 信、櫻木理枝、細見 彰(筑波大化)、アルキニルアルコキシドの環化およびその有機マンガニウム中間体と炭素求電子剤との反応、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日
5. 錦織 寿、吉原理津子、細見 彰(筑波大化)、高配位ケイ素反応剤を用いる触媒的不斉非対称化反応、平成14年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成14年11月20日
6. 三浦勝清、大塚和則、細見 彰(筑波大院数理物質)、クロロヒドロゲルマンを用いるラジカル的ヒドロゲルミル化と還元反応、第50回有機金属化学討論会、豊中市、大阪大学、平成15年9月28-30日
7. 北條 信、上野淳也、細見 彰(筑波大院数理物質)、アセチレン類の2電子還元反応を利用した多置換アルケン類の合成、第50回有機金属化学討論会、豊中市、大阪大学、平成15年9月28-30日
8. 北條 信、潮田伸雄、細見 彰(筑波大院数理物質)、マンガニウム反応剤-Lewis 酸の混合反応剤によるアルキル化反応、平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成15年12月3-4日

9. 三浦勝清、藤澤直毅、細見 彰（筑波大院数理物質）、インジウム(III) 触媒による炭素求核剤の不活性アルキンへの分子内付加反応、平成15年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成15年12月3-4日
10. 三浦勝清、豊原さやか、細見 彰（筑波大院数理物質）、インジウム塩を触媒とするアリルシランおよびシリルエノラートのアルキン類に対する付加反応、第51回有機金属化学討論会、東京都、学習院大学、平成16年10月22日-23日
11. 大塚和則、三浦勝清、細見 彰（筑波大院数理物質）、ヒドロゲルマンを用いるハロアルカン類のラジカル還元とラジカル付加反応、第51回有機金属化学討論会、東京都、学習院大学、平成16年10月22日-23日
12. 北條 信、上野淳也、細見 彰（筑波大院数理物質）、共役ジイン類の電子還元により生じる *vic*-ジアニオンの生成と反応、平成16年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成16年10月25日
13. 三浦勝清、堀池 誠、板谷 亮、細見 彰（筑波大院数理物質）、白金(II)触媒によるアルケノールとアルデヒドの新規環化付加反応、平成16年度シンポジウム「分子複合系の構築と機能」、東京都、日本科学未来館、平成16年10月25日
14. 三浦勝清、堀池 誠、泉 寛之、細見 彰（筑波大院数理物質）、Reactions of Alkenes with Aldehydes and Acetals Catalyzed by a Platinum Catalyst (白金触媒を用いるアルデヒドおよびアセタールとアルケンとの反応)、第51回有機金属化学討論会、京都府京田辺市・同志社大学京田辺キャンパス、平成17年9月15-16日
15. 三浦勝清、富田 充、細見 彰（筑波大院数理物質）、インジウム塩によるアルキン類の活性化と触媒的炭素-炭素結合形成への利用、第32回ヘテロ原子化学討論会、茨城県つくば市・エポカルつくば、平成17年12月4-6日
16. 三浦勝清、豊原さやか、細見 彰（筑波大院数理物質）、インジウム塩によるアルキン類の活性化と触媒的炭素-炭素結合形成への利用、第32回ヘテロ原子化学討論会、茨城県つくば市・エポカルつくば、平成17年12月4-6日

(3)特許出願

①国内出願 (21件)

1. サレンマンガン錯体を触媒とするアミノ化合物の製造法、香月 昴、高村義徳、科学技術振興事業団、平成13年3月26日、特願 2001-086653
2. 光学活性なスルホキシドの製造方法、香月 昴、齊藤文内、九州大学総長、平成13年4月12日、特開 2002-308845
3. 分子状酸素と光活性化型触媒とを用いる第1級アルコールの酸化方法、香月 昴、入江亮、宮田 篤、九州大学総長、平成13年9月4日、特開 2003-073325
4. 光学活性なサレンルテニウム(II)錯体を用いる光学活性なスルフィミド化合物の製造方法、香月 昴、村上正和、九州大学総長、平成13年9月4日、特願 2001-265768
5. 光学活性なラクトン化合物の製造方法及び該方法に用いる錯体、香月 昴、渡辺 輝、内田竜也、九州大学総長、平成14年3月27日、特開 2004-002349
6. シス-β構造を有するサレンコバルト錯体を用いる光学活性なラクトン化合物の製造方法、香月 昴、内田竜也、伊藤克治、九州大学長、平成14年6月18日、特開 2003-146978
7. 光学活性なアジリジン化合物及びアミン化合物の製造法、香月 昴、小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、九州大学総長、平成15年2月12日、特願 2003-033351
8. 光学活性なラクトン化合物の製造方法、香月 昴、伊藤克治、石井亜矢子、黒田有美、九州大学総長、平成15年2月19日、特願 2003-041416

9. 光学活性なラクトールの製造方法、香月 昴、清水秀樹、中田健也、九州大学総長、平成15年7月1日、特願 2003-189465
10. 光学活性なスルホキシド化合物の製造方法、香月 昴、宮崎高則、九州大学総長、平成15年4月25日、特願 2003-122404
11. 光学活性なラクトールの製造方法、香月 昴、清水秀樹、中田健也、九州大学総長、平成15年7月1日、特願 2003-189465
12. 1-置換テトラヒドロイソキノリン誘導体及びアルカロイド類の製造方法、伊藤克治、香月 昴、明石須恵美、齊藤文内、福岡教育大学長、平成15年7月22日、特願 2003-277844
13. 光学活性なアジリジン化合物及びアミン化合物の製造方法、香月 昴、小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、九州大学総長、平成15年7月31日、特願 2003-204553
14. 光学活性なラクトン化合物の製造方法、香月 昴、伊藤克治、石井亜矢子、黒田有美、九州大学総長、平成15年9月2日、特願 2003-310279
15. 光学活性なスルフィミド化合物の製造方法、香月 昴、田村友亮、内田竜也、九州大学総長、平成15年9月2日、特願 2003-310132
16. 光学活性なブテノライド類の製造方法、香月 昴、松岡悠子、九州大学総長、平成15年9月2日、特願 2003-316517
17. 混合反応剤及びそれを用いたアセタール類のアルキル化方法、細見 彰、筑波大学長、平成15年9月12日、特願 2003-321451
18. 光学活性な第3級プロパギルアルコール誘導体の製造方法、香月 昴、齊藤文内、独立行政法人 科学技術振興機構、平成16年6月25日、特願 2004-187631
19. 光学活性なアジリジン化合物およびアミン化合物の製造方法、並びに該方法に用いる錯体およびその中間体、香月 昴、小村和史、内田竜也、入江 亮、独立行政法人 科学技術振興機構、平成16年7月2日、特願 2004-197255
20. 光学活性なエポキシ化合物の製造法、並びに該方法に用いる錯体及びその製造法、香月 昴、松本和弘、沢田勇二、独立行政法人 科学技術振興機構、平成17年2月18日、特願 2005-04230
21. 光学活性な α -ヒドロキシホスホン酸及びその誘導体の製造方法、光学活性アルミニウム（サラレン）錯体及びその製造方法、並びにサラレン配位子の製造方法、香月 昴、齊藤文内、平成17年4月12日、特願 2005-114484

②海外出願 (11件)

1. サレンマンガン錯体を触媒とするアミノ化合物の製造方法、香月 昴、高村義徳、科学技術振興機構、平成13年3月26日、(米国(登録) US 6, 723, 879 B2 ヨーロッパ(出願) 01978813.2)
2. A Method for Producing Optically Active Lactone Compounds by Using Salen Cobalt Complexes Having a *cis*- β Structure, T. Katsuki, T. Uchida, K. Ito,九州大学総長、平成14年3月5日、EP 02019881.4
3. 光学活性なアジリジン化合物及びアミン化合物の製造方法、香月 昴、小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、九州大学総長、平成16年2月6日、10/772296 (米国特許出願)

4. 光学活性なラクトン化合物の製造方法、香月 昴、伊藤克治、石井亜矢子、黒田有美、九州大学総長、平成16年2月6日、04250834.1（米国特許出願）
5. 光学活性なアジリジン化合物及びアミン化合物の製造方法、香月 昴、小村和史、村上正和、内田竜也、入江 亮、九州大学総長、平成16年2月12日、04250770.7（ヨーロッパ特許出願）
6. 光学活性なスルフィミド化合物の製造方法、田村友亮、内田竜也、香月 昴、九州大学総長、平成16年2月13日、10/777244（米国特許出願）
7. 光学活性なラクトン化合物の製造方法、香月 昴、伊藤克治、石井亜矢子、黒田有美、九州大学総長、平成16年2月17日、04250834.1（ヨーロッパ特許出願）
8. 光学活性なスルフィミド化合物の製造方法、田村友亮、内田竜也、香月 昴、九州大学総長、平成16年2月20日、04250921.6（ヨーロッパ特許出願）
9. 光学活性なアジリジン化合物及びアミノ化合物の製造方法、並びに該方法に用いる錯体及びその中間体、香月 昴、内田竜也、入江 亮、科学技術振興機構、平成17年6月16日、（PCT/JP2005/011059 米国、ヨーロッパ）
10. 光学活性なエポキシ化合物の製造方法、並びに該方法に用いる錯体及びその製造方法、香月昴、松本和弘、沢田勇二、科学技術振興機構、PCT出願手続き中（米国、ヨーロッパ、インド、中国、韓国、台湾）
11. 光学活性な α -ヒドロキシホスホン酸及びその誘導体、その製造方法、光学活性アルミニウム（サラレン）錯体及びその製造方法、並びにサラレン配位子の製造方法、香月昴、斉藤文内、科学技術振興機構、PCT出願手続き中（米国、ヨーロッパ）

(4)受賞等

①受賞

香月 昴：第54回日本化学会賞「金属錯体を用いる触媒的不斉合成反応の開拓」（平成13年度）

香月 昴：モレキュラーキラリティ賞（平成13年）

細見 彰：第55回日本化学会賞「ケイ素関連金属新反応剤の開拓と実践的有機合成への応用」（平成14年）

入江 亮：文部科学大臣表彰 若手科学者賞「有機合成化学分野における触媒的不斉酸化反応の研究」（平成17年）

松本和弘：Best Poster Presentation Award（5th World Congress on Oxidation Chemistry）（平成17年）

香月 昴：第4回 Ryoji Noyori Award（平成17年）

②新聞報道

なし

③その他

1. Hot paper: K. Matsumoto, Y. Sawada, B. Saito, K. Sakai, and T. Katsuki, Construction of Novel Pseudo Heterochiral- and Homochiral Di- μ -oxo Ti(Schiff-base) Dimers and Enantioselective Epoxidation Using Aqueous Hydrogen Peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (31), 4935-4939 (2005).
2. PNAS 掲載：A. Watanabe, T. Uchida, R. Irie, and T. Katsuki, Zr[bis(salicylidene)ethylenediaminato]-Mediated Baeyer-Villiger Oxidation: Stereospecific Synthesis of Abnormal and Normal Lactones, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **101** (16), 5737-5742 (2004).

(5)その他特記事項
なし

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 14 年 10 月 16 日 (水)	福岡ミニシンポジウム 「次世代合成のための 次世代触媒」	九州大学 中央図書館 視聴覚ホール	80 名	招待したドイツの研究者 4 名と本チームの 3 名がそれ ぞれの最新の成果を発表 し、それに関して質疑応答 による率直な意見交換を行 った。
平成 17 年 1 月 18 日 (火)	シンポジウム 「次世代合成のための 次世代触媒」	九州大学 中央図書館 視聴覚ホール	60 人	研究総括櫻井教授特別講 演、研究チームメンバーの 研究者、香港、アメリカ、 及び日本からの招待研究者 による講演

(2)招聘した研究者等

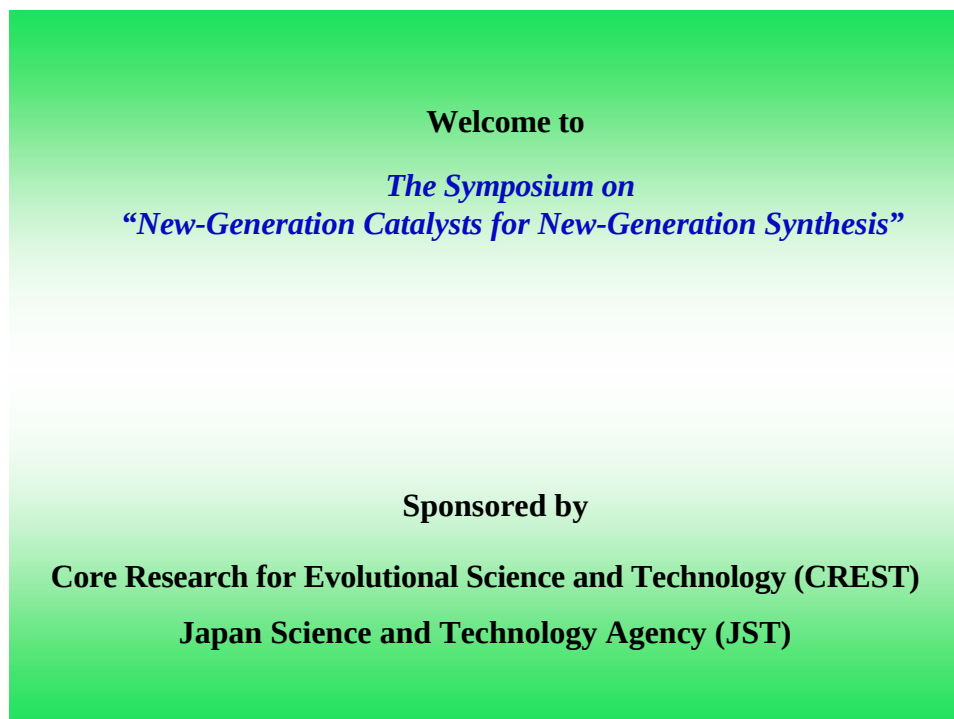
氏 名 (所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Armin de Meijere (ドイツ University of Göttingen 教授)	次世代合成のための多 機能集約型触媒の構築 の研究促進のため	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 14 年 10 月 15 日～ 10 月 18 日
Paul H. Knochel (ドイツ University of München 教授)	次世代合成のための多 機能集約型触媒の構築 の研究促進のため	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 14 年 10 月 15 日～ 10 月 17 日
Oliver Reiser (ドイツ University of Regensburg 教授)	次世代合成のための多 機能集約型触媒の構築 の研究促進のため	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 14 年 10 月 15 日～ 10 月 17 日
Uli Kazmaier (ドイツ University of the Saarland 教授)	次世代合成のための多 機能集約型触媒の構築 の研究促進のため	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 14 年 10 月 15 日～ 10 月 17 日
Dan Yang (香港 The University of Hong Kong 教授)	国内外の新進気鋭の研 究者との意見交換を行 い本研究の促進を図 る。	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 17 年 1 月 16 日～ 1 月 19 日
Patrick J. Walsh (アメリカ University of Pennsylvania 助教授)	国内外の新進気鋭の研 究者との意見交換を行 い本研究の促進を図 る。	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 17 年 1 月 16 日～ 1 月 23 日
魚住 泰広 (分子科学研究所 教授)	国内外の新進気鋭の研 究者との意見交換を行 い本研究の促進を図 る。	九州大学 有機反応化学 研究室	平成 17 年 1 月 17 日～ 1 月 18 日

7 結び

本研究では、生体系に匹敵する効率的な反応系の構築を目的として多機能集約型触媒の構築、触媒の耐久性の向上、新反応の開発のための活性種の新たな創出法の開拓を目的とした。多機

能集約型触媒の開発ではサレンおよびサラレン型錯体の動的挙動の新たな制御法、さらには自己組織化による触媒構築法を開拓して、温和な条件下での分子状酸素(大気)、過酸化水素、アジド化合物など活性化に必要な多様な触媒機能を発現することができ、生体反応に近い環境調和型不斉合成を達成することができた。また、カチオン性錯体の特徴を活かして、強塩基性求核剤の存在下で求電子剤の活性化を達成し、従来法では困難であった 1,3-双極子付加反応やマイケル反応などを開発することができた。また、ルイス酸触媒の存在下でも反応性を示す炭素求核剤、アルキルマンガンなどの新規活性種を創出して、新たな炭素-炭素結合の展開を可能とした。このようにチーム内の各グループは全て当初の目的をほぼ達成することができ、プロジェクトは当初の計画の通りに円滑に運営された。今回の研究では、今世紀の有機合成に求められる小分子の活用による反応効率の向上と反応に伴う環境への負荷の軽減に向けて新たな方法論を提供することができた。また、これらの反応機構についても多くの知見を得ることができ今後の発展に資することができた。また、塩基性触媒と酸性触媒の共存下での不斉反応やルイス酸存在下でも安定な炭素求核剤の開発を行うことができ、炭素骨格構築法の開発への新たな方法論を提供することができた。これらの学術的な貢献と共に、一部の成果は今後実用化の検討がなされる予定であり、社会的な貢献も細やかながら達成することができた。また、CREST 研究の遂行は各研究室の若手研究者にも大きな刺激を与えることとなった。国際学会で Best Poster Presentation Award を獲得した不斉エポキシ化の研究や PNAS に掲載された成果は修士課程の学生によってほぼ達成されたものであり、ミニ国際シンポジウムなどの開催によって若手研究者が触発されたことは本研究推進の貴重な財産である。これらの研究の実施に際して、研究総括・櫻井英樹名誉教授ならびに黒田技術参事をはじめ「分子複合系の構築と機能研究事務所」の方々には暖かいご支援と激励を戴きました。また、研究の円滑な立ち上げのために細かいご配慮を戴きました。上記の成果もご支援の賜物であり、ここに心より深謝申し上げます。

CREST 研究関連写真



CREST に支援戴いたシンポジウム



大雪の中、仙台より駆けつけて下さった櫻井先生を囲んでの第2回シンポジウム記念写真



第1回シンポジウム記念写真

(各研究室関連写真)



錯体構造研究の強力な武器となったグローブボックス



太陽光に代わって大いに活躍したハロゲンランプ



香月研究室集合写真



金政研究室風景



金政研究室集合写真



明るく陽気な細見研究室



細見研究室集合写真



伊藤研究室の風景

