

## 平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書

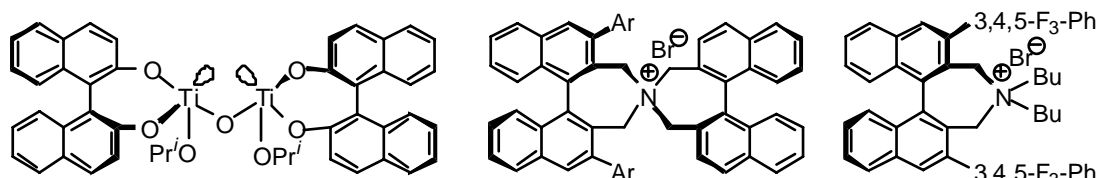
◆記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字		MARUOKA KEIJI					
①研究代表者氏名		丸岡 啓二		②所属研究機関・部局・職		京都大学・大学院理学研究科・教授	
③研究課題名	和文	精密酸塩基触媒の創製と精密有機合成化学への活用					
	英文	Design of Fine Acid Base Catalysts and their Utility in Selective Organic Synthesis					
④研究経費 金額単位：千円	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	総合計	
	28,700	19,000	19,000	14,300	14,300	95,300	
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）				
丸岡 啓二	京都大学・大学院理学研究科・教授	有機合成化学・有機金属化学	二点配位型ルイス酸塩基の創製と機能性評価、並びに選択的有機合成への活用				
大井 貴史	京都大学・大学院理学研究科・助教授	有機合成化学・有機金属化学	キラル相間移動触媒の創製と触媒的不斉合成プロセスの開拓				
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>本研究では、次世代の精密有機合成化学の強力な進展に向けて、精密酸塩基触媒の合理的、合目的な触媒設計を行ない、他の反応触媒では及びもつかないような反応性、選択性が獲得できるような、精密合成反応プロセス（触媒的不斉合成も含む）の確立を目指したい。すなわち、精密ルイス酸触媒の創製では、本研究室で開発された「二点配位型ルイス酸」にさらなる機能性を賦与し、中心金属として典型金属のみならず、前周期遷移金属や後周期遷移金属を用い、より洗練された触媒設計を行なうことにより、官能基をより精密に認識することによって基質の高度な選択的捕捉を試み、精密有機合成、不斉合成への応用を計る。また、特殊反応場を有する機能性ルイス酸として、(2,6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウム化合物を用いる分子認識システムを開拓した実績をもとに、このような半球型の特殊反応場を有する各種の有機金属化合物（ケイ素、ゲルマニウム、スズ等）を調製することにより、新しい機能性を追求して新規な機能性ルイス酸の創製へとつなげたい。一方、基質の官能基との精密な分子認識に基づいた精密塩基として、二点配位型塩基に加え、高度に芳香環を有するキラル相間移動触媒を新たに上げる。この非金属有機分子触媒は、ルイス酸のように金属を使わないという意味でルイス酸の化学と対極をなすものであり、環境調和型の不斉分子触媒といえる。それだけに、酸・塩基および金属・非金属というこれら両極の化学から得られる新しい知見を本研究期間で帰納的に集約することによって、この研究領域を精密有機合成化学の新たな分野にまで育て上げたい。</p>							

⑦ 研究成果の概要 (研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、簡潔に記入してください。)

◎ 二点配位型ルイス酸の化学

二点配位によるカルボニル基の二重活性化は既に実験的に確かめられているが、この基礎的な知見を不斉合成にまで展開させた。すなわち、本研究室では既に有機アルミニウムの化学で、MAO 並びにビス (ジメチルアルミノキサン) の共通項である Al-O-Al ユニットが優れた二点配位能を現わすことを見い出しており、この知見をもとに Ti-O-Ti ユニットを有する光学活性二点配位型ビス-チタン触媒をデザインし、その  $\mu$ -オキソ構造が実際に二点配位を起こし高い反応性、選択性を示す可能性について検討した。その結果、不斉アリル化反応において、光学活性二点配位型ビス-チタン触媒 1 がアルデヒド基質の種類にかかわらず、均一な高い選択性を示すことを見出した。ビス-チタン触媒 1 とカルボニル基との二点配位型錯体は、溶液中で一点配位型錯体と平衡にあり、ダイナミックな活性中間体として挙動するという知見を得るため、超伝導核磁気共鳴装置で低温下、追跡実験を行った。また、この光学活性二点配位型ビス-チタン触媒 1 はメタリル化やプロパルギル化においても同様の高い選択性を発現し、その後の官能基変換によって、光学活性アルドール体の不斉合成プロセスが達成できた。更に光学活性ビス-チタン触媒 1 の精密合成化学への応用を検討し、ニトロンとアクロレインとの不斉 1,3-双極子環状付加反応、およびジアゾ酢酸エステルと  $\alpha$ -置換型アクロレインとの不斉 1,3-双極子環状付加反応に応用するとともに、天然物であるマンザシジン A の短段階合成への適用例も示すことができた。



キラル二点配位型ビス-チタン触媒, (S,S)-1    スピロ型キラル相間移動触媒, (S,S)-2    高活性単純化触媒, (S)-3

◎ 環境調和型キラル相間移動触媒の化学

本研究室で開発した光学活性ビナフトール由来のスピロ型キラル相間移動触媒 2 を更に改良し、グリシンエステル由来のキラルアンモニウムエノラートとアルデヒドとの直截的不斉アルドール反応を行ない、各種の生理活性  $\alpha$ -アミノ- $\beta$ -ヒドロキシカルボン酸エステルを高アンチ選択的、高エナンチオ選択的に合成することに成功した。また、ペプチドの末端官能基化として、ペプチドの N-末端での不斉アルキル化を検討し、3,5-ジ-tert-ブチルフェニル基およびその拡張型置換基を有するスピロ型キラル相間移動触媒 2 を用いることによって、極めて高いジアステレオ選択性の獲得に成功した。これら一連の研究で得られた知見を基に、グリシンエステルの不斉アルキル化に基づいた天然および非天然型  $\alpha$ -アルキルアミノ酸合成に理想的なキラル相間移動触媒 2 (Ar = 3,4,5-F<sub>3</sub>-Ph) を作り上げ、従来の工業的なアミノ酸合成法 (酵素法や光学分割法など) では合成できないようなアミノ酸をも高エナンチオ選択的に合成できることを明らかにした。

一方、スピロ型キラル相間移動触媒の反応性を向上させるためには、ごく微量のクラウンエーテルの添加が有効であることを見いだした。更に、本研究でキラル相間移動触媒 2 の単純化にとり組み、一方の光学活性ビナフトール部をより柔軟性に富むビフェニル基で置き換えることにより、触媒設計の単純化を計ることに成功した。さらに、本触媒の構造の単純化ならびに反応性・選択性の飛躍的向上を目指し、究極の有機分子触媒とも言えるモノビナフトールジアルキルアンモニウム塩 3 のデザインに成功した。これにより、各種の人工アミノ酸の実用的不斉合成プロセスが可能になった。こういった不斉アルキル化法ではかさ高いアミノ酸の合成には不向きなため、かさ高いアミノ酸合成を目指して不斉ストレッカー反応を可能にする、最適のラセン型キラル相間移動触媒を新たに考案した。これにより、各種のかさ高いアミノ酸の実用的合成が可能になった。

◎ 半球型を有する機能性ルイス酸の開発

半球型の機能性有機金属分子としてのトリス(2,6-ジフェニルベンジル)-シリル、ゲルミル、スズ化合物を効率よく合成し、それらの機能性評価を行った。まず、トリス(2,6-ジフェニルベンジル)スズヒドリドが飽和アルデヒドと不飽和アルデヒドとの官能基選択的還元剤として有効であること、また、トリス(2,6-ジフェニルベンジル)シリノールのジメチルアルミニウム錯体が Tishchenko 反応に優れた活性を現わすことを見出した。特に、半球型のトリス(2,6-ジフェニルベンジル)シリル基が  $\alpha$ -シリルケトンや  $\beta$ -シリルケトンの求核剤 (アルキルリチウムやアミド塩基) に対するカルボニル基の顕著な保護能力を見出した。こういった化合物の X 線構造解析、NMR 測定等を行ない、芳香環によって形成された半球形の遮蔽および安定化効果を詳細に調べた。さらに、不安定なグリオキシレートがトリス(2,6-ジフェニルベンジル)シリル基によって安定化させることを見出し、安定なグリオキシレート体としての精密有機合成への有用性を明らかにした。

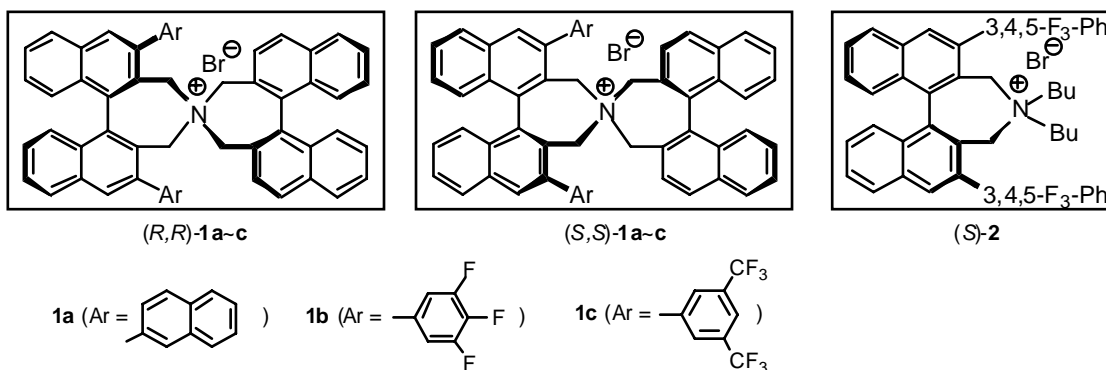
⑧特記事項 (この研究において得られた独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、当該研究分野及び関連研究分野への影響等、特記すべき事項があれば記入してください。)

◎二点配位型ルイス酸の化学

従来、光学活性ビナフトール/Ti(IV)錯体は(ビナフトキシ)チタニウムジクロリド、(ビナフトキシ)チタニウムジイソプロポキシドや(ビナフトキシ)チタニウムオキシドなどが知られており、不斉アリル化や不斉エン反応などに活用されていたが、その真の活性種は永らく不明であった。本研究者は既に有機アルミニウムの化学で、MAO並びにビス(ジメチルアルミノキサン)の共通項であるAl-O-Alユニットが二点配位による優れた活性化能を現わすことを見出し、この知見をもとにTi-O-Tiユニットを有する光学活性二点配位型ビス-チタン触媒をデザインし、その $\mu$ -オキシ構造が実際に二点配位を起こし、高い反応性、選択性を示すことを初めて明らかにした。この知見は、従来、合成されていた(ビナフトキシ)チタニウムジクロリド、(ビナフトキシ)チタニウムジイソプロポキシドや(ビナフトキシ)チタニウムオキシドなどが、反応系のわずかな湿気によって系内で高活性な $\mu$ -オキシ錯体が発生し、それが不斉反応における反応性、選択性発現の根源であることを示唆している点で極めて重要な知見である。今後は、他の金属を用いた場合もM-O-Mユニットを構築することにより、高い反応性、選択性を示すことが期待され、同種或いは異種の金属を用いる $\mu$ -オキシ錯体の新たな金属化学が展開できる。

◎環境調和型キラル相間移動触媒の化学

現代の有機合成化学では、合成反応剤として金属元素が縦横無尽に取り扱われている。しかし、金属、特に遷移金属の中には採取時の環境汚染に加え、貴金属の高コスト性や金属本来の有毒性、有害性による使用後の環境汚染など環境保全の立場から問題となるものも多い。このため地球環境に優しいクリーンな有機合成化学という観点から、金属を使わない環境調和型非金属触媒のデザインにも取り組んだ。これまでキラル相間移動触媒として有効なものほとんどすべてが天然由来のシンコナルカロイド誘導体に限られており、これらは常に触媒設計における制限や触媒自体の分解などの欠点を有していた。こういった問題の抜本的な解決を計るため、市販のキラル有機分子から独自の発想でデザイン、開発した第四級スピロアンモニウム型キラル相間移動触媒は、実用的見地からみても理想に近い触媒系である。高触媒活性、 $C_2$ 対称軸を有し触媒設計の微調整(fine tuning)が可能な本触媒の幾つかは、以下のように既にアルドリッチ、和光純薬や関東化学からの試薬販売化が行なわれている。



◎アルドリッチ商品:

(S,S)- $\beta$ -Naphthyl-NAS Bromide, (S,S)-1a [54,839-1]

(S,S)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide, (S,S)-1b [54,838-3]

◎和光純薬商品:

(R,R)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide, (R,R)-1b

(R,R)-3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl-NAS Bromide, (R,R)-1c

◎関東化学商品:

(R)-4,4-Dibutyl-2,6-bis(3,4,5-Trifluorophenyl)-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]-azepinium bromide, (R)-2

(S)-4,4-Dibutyl-2,6-bis(3,4,5-Trifluorophenyl)-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]-azepinium bromide, (S)-2

本研究者によって始められたキラル相間移動触媒のデザインと実用的不斉合成プロセス開発の研究は、「キラル有機分子触媒の化学」分野の発展の端緒となり、それ以降、日本のみならず、世界各地で「キラル有機分子触媒の化学」分野の研究が盛んになり、この5年間で著しい発展を見せている。日本でもこの分野の研究者が増加しており、現在、有機合成化学のひとつの大きな分野に発展しつつある。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

◆発表論文

◎ 二点配位型ルイス酸の化学

- (1) Practical Approach for Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes with a Chiral Bis-Titanium(IV) Complex  
S. Kii and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **42**(10), 1935-1939 (2001).
- (2) New Chiral Bis-Titanium(IV) Catalyst with Dibenzofuran Spacer for Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes and Ketones  
H. Hanawa, S. Kii, and K. Maruoka, *Advanced Synth. Cat.*, **343**(1), 57-60 (2001).
- (3) Bidentate Lewis Acid for Organic Synthesis  
K. Maruoka, *Catalysis Today*, **66**(1), 33-45 (2001).
- (4) Practical Approach to Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Carbonyl Substrates with New Aluminum Catalysts  
T. Ooi, H. Ichikawa, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**(19), 3610-3612 (2001).
- (5) A Convenient, Homochiral Bis(Amino Alcohol) for Obtaining High Enantioselectivity in the Addition of Diethylzinc to Aldehydes  
T. Ooi, M. Takeuchi, and K. Maruoka, *Chem. Lett.* (11), 1108-1109 (2001).
- (6) Bidentate Lewis Acid Catalysts in Asymmetric Synthesis  
K. Maruoka, *Pure & Appl. Chem.*, **74**(1), 123-128 (2002).
- (7) Catalytic Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) and Oppenauer (OPP) Reactions: Remarkable Acceleration of the Hydride Transfer by Powerful Bidentate Aluminum Alkoxides  
T. Ooi, Y. Itagaki, T. Miura, and K. Maruoka, *Synthesis* (2), 279-291 (2002). [Feature Article]
- (8) Catalytic, Enantioselective Hetero-Diels-Alder Reaction with Novel, Chiral Bis-Titanium(IV) Catalyst  
S. Kii, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *Synlett* (6), 931-932 (2002).
- (9) Practical Oppenauer Oxidation of Alcohols with Modified Aluminum Catalyst  
T. Ooi, H. Otsuka, T. Miura, H. Ichikawa, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **4**(16), 2669-2672 (2002).
- (10) Isopropoxyaluminum 1,1'-Biphenyl-2-oxy-2'-perfluorooctanesulfonamide as a Catalyst for Tishchenko reaction  
T. Ooi, K. Ohmatsu, K. Sasaki, T. Miura, H. Ichikawa, and K. Maruoka, *Tetrahedron. Lett.*, **44**(15), 3191-3193 (2003).
- (11) Bis((*S*)-binaphthoxy)(isopropoxy)titanium) Oxide as a  $\mu$ -Oxo Type Chiral Lewis Acid: Application to Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes  
H. Hanawa, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(7), 1708-1709 (2003).
- (12) Catalytic Enantioselective Allylation of Ketones with Novel Chiral Bis-Titanium(IV) Catalyst  
S. Kii and K. Maruoka, *Chirality* **15**(1), 68-70 (2003).
- (13) Asymmetric Skeletal Rearrangement of Symmetrically  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Disubstituted  $\alpha$ -Amino Aldehydes: A New Entry to Optically Active  $\alpha$ -Hydroxy Ketones  
T. Ooi, A. Saito, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(11), 3220-3221 (2003).
- (14) Fluorotetraphenylbismuth: A New Reagent for Efficient Regioselective  $\alpha$ -Phenylation of Carbonyl Compounds  
T. Ooi, R. Goto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (35), 10494-10495 (2003).
- (15) Catalytic Asymmetric Methallylation and Propargylation of Aldehydes with Bis((*S*)-binaphthoxy)(isopropoxy)titanium) Oxide  
S. Konishi, H. Hanawa, and K. Maruoka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**(12), 1603-1605 (2003).
- (16) Catalytic Asymmetric Allylation of Aldehydes and Related Reactions with Bis((*S*)-binaphthoxy)(isopropoxy)titanium) Oxide as a  $\mu$ -Oxo Type Chiral Lewis Acid  
H. Hanawa, D. Uraguchi, S. Konishi, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *Chem. Eur. J.*, **9**(18), 4405-4413 (2003).
- (17) (2,7-Disubstituted-1,8-biphenylenedioxy)bis(dimethylaluminum) as Bidentate Organoaluminum Lewis Acids: Elucidation and Synthetic Utility of the Double Electrophilic Activation Phenomenon  
T. Ooi, M. Takahashi, M. Yamada, E. Tayama, K. Omoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(4), 1150-1160 (2004).
- (18) Efficient Asymmetric Catalysis of Chiral Organoaluminum Complex for Enantioselective Ene Reactions of Aldehydes  
T. Ooi, K. Ohmatsu, D. Uraguchi, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **45**(23), 4481-4484 (2004).
- (19) Meerwein-Ponndorf-Verley Alkynylation of Aldehydes: Essential Modification of Aluminum Alkoxides for Rate Acceleration and Asymmetric Synthesis  
T. Ooi, T. Miura, K. Ohmatsu, A. Saito, and K. Maruoka, *Org. Biomol. Chem.*, **2**(22), 3312-3319 (2004).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- (20) Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Nitrones and Acrolein with a Bis-Titanium Catalyst as Chiral Lewis Acid  
T. Kano, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(34), 11926-11927 (2005).
- (21) Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction between Diazoacetates and  $\alpha$ -Substituted Acroleins: Total Synthesis of Manzacidin A  
T. Kano, T. Hashimoto, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(7), 2174-2175 (2006).

◎環境調和型キラル相間移動触媒の化学

- (22) Distinct Advantage of the *in situ* Generation of Quaternary Ammonium Fluorides under Phase-Transfer Conditions toward Catalytic Asymmetric Synthesis  
T. Ooi, K. Doda, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **3**(9), 1273-1276 (2001).
- (23) Facile Conversion of Trialkylsilyl Esters to Alkyl Esters Mediated by Tetrabutylammonium Fluoride Trihydrate  
T. Ooi, H. Sugimoto, K. Doda, and K. Maruoka, *Heterocycles*, **54**(2), 593-596 (2001).
- (24) Concise, Catalytic Asymmetric Synthesis of Tetrahydroisoquinoline- and Dihydroisoquinoline-3-carboxylic Acid Derivatives  
T. Ooi, M. Takeuchi, D. Ohara, and K. Maruoka, *Synthesis* (11), 176-178 (2001). [Special Topics Issue]
- (25) Advantage of Anaerobic Conditions in the Highly Enantioselective Synthesis of  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -Amino Acids by Chiral Phase-Transfer Catalysis  
T. Ooi, M. Takeuchi, and K. Maruoka, *Synlett* (7), 1185-1187 (2001).
- (26) Design of New, Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical, Catalytic Asymmetric Synthesis  
K. Maruoka, *J. Fluorine Chem.*, **112**(1), 95-99 (2001).
- (27) Esterification of Carboxylic Acids Catalyzed by *in situ* Generated Tetraalkylammonium Fluorides  
T. Ooi, H. Sugimoto, K. Doda, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **42**(52), 9245-9248 (2001).
- (28) Conformationally Flexible Chiral Quaternary Ammonium Bromides for Asymmetric Phase-Transfer Catalysis  
T. Ooi, Y. Uematsu, M. Kameda, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(9), 1551-1554 (2002).
- (29) Evaluation of the Efficiency of Chiral  $\beta$ -Np-NAS-Br in the Organic-Aqueous Phase-Transfer Alkylation of Protected Glycine Derivative  
T. Ooi, Y. Uematsu, and K. Maruoka, *Adv. Synth. Catal.*, **344**(3-4), 288-291 (2002).
- (30) Asymmetric Induction in the Neber Rearrangement of Ketoxime Sulfonates under Phase-Transfer Conditions: Experimental Evidence for the Strong Participation of Anionic Pathway  
T. Ooi, M. Takahashi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(26), 7640-7641 (2002).
- (31) Direct Asymmetric Aldol Reactions of Glycine Schiff Base with Aldehydes Catalyzed by Chiral Quaternary Ammonium Salts  
T. Ooi, M. Taniguchi, M. Kameda, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(23), 4542-4544 (2002).
- (32) Substituent Effect of Binaphthyl-Modified Spiro-Type Chiral Phase-Transfer Catalysts  
T. Hashimoto and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.* **44**(16), 3313-3316 (2003).
- (33) Highly Stereoselective *N*-Terminal Functionalization of Small Peptides by Chiral Phase-Transfer Catalysis  
T. Ooi, E. Tayama, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**(5), 579-582 (2003).
- (34) Designer Chiral Quaternary Ammonium Bifluorides as an Efficient Catalyst for Asymmetric Nitroaldol Reaction of Silyl Nitronates with Aromatic Aldehydes  
T. Ooi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(8), 2054-2055 (2003).
- (35) Highly Enantioselective Construction of Quaternary Stereocenters on  $\beta$ -Keto Esters by Phase-Transfer Catalytic Asymmetric Alkylation and Michael Reaction  
T. Ooi, T. Miki, M. Taniguchi, M. Shiraishi, M. Takeuchi, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(32), 3796-3798 (2003).
- (36) Design of *N*-Spiro  $C_2$ -Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromides as Novel Chiral Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Application to Practical Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acids  
T. Ooi, M. Kameda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(17), 5139-5151 (2003).
- (37) Highly Enantioselective Michael Addition of Silyl Nitronates to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Designer Chiral Ammonium Bifluorides: An Efficient Access to Optically Active  $\gamma$ -Nitro Aldehydes and Their Enol Silyl Ethers  
T. Ooi, K. Doda, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(30), 9022-9023 (2003).
- (38) Enantioselective Amino Acid Synthesis by Chiral Phase-Transfer Catalysis  
K. Maruoka and T. Ooi, *Chem. Rev.*, **103**(8), 3013-3028 (2003).

- ⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)
- (39) New, Improved Procedure for the Synthesis of Structurally Diverse *N*-Spiro  $C_2$ -Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromides  
T. Ooi, Y. Uematsu, and K. Maruoka, *J. Org. Chem.*, **68**(11), 4576-4578 (2003).
- (40) A New *N*-Spiro  $C_2$ -Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Bromide Consisting of 4,6-Disubstituted Biphenyl Subunit as an Efficient Chiral Phase-Transfer Catalyst  
T. Ooi, Y. Kubota, and K. Maruoka, *Synlett* (12), 1931-1933 (2003).
- (41) Catalytic Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acid Derivatives and Peptides using Chiral Phase-Transfer Catalysts  
K. Maruoka, *Proc. Japan Acad.*, **79**(7), Ser. B, 181-189 (2003).
- (42) Symmetrical 4,4',6,6'-Tetraarylbinaphthyl-substituted Ammonium Bromide as a New, Chiral Phase-Transfer Catalyst  
T. Hashimoto, Y. Tanaka, and K. Maruoka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**(12), 1599-1602 (2003).
- (43) Highly Enantioselective Alkylation of Glycine Methyl and Ethyl Ester Derivatives under Phase-Transfer Conditions: Its Synthetic Advantage  
T. Ooi, Y. Uematsu, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **45**(8), 1675-1678 (2004).
- (44) Design of New Chiral Phase-Transfer Catalysts with Dual Functions for Highly Enantioselective Epoxidation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones  
T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(22), 6844-6845 (2004).
- ④(45) Development of Highly Diastereo- and Enantioselective Direct Asymmetric Aldol Reaction of Glycinate Schiff Base with Aldehydes  
T. Ooi, M. Kameda, M. Taniguchi, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(31), 9685-9695 (2004).
- (46) Stereoselective Terminal Functionalization of Small Peptides for Catalytic Asymmetric Synthesis of Unnatural Peptides  
K. Maruoka, E. Tayama, and T. Ooi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**(16), 5824-5829 (2004).
- (47) Catalytic Asymmetric Synthesis of a Nitrogen Analogue of Dialkyl Tartrate by Direct Mannich Reaction under Phase-Transfer Conditions  
T. Ooi, M. Kameda, J. Fujii, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **61**(14), 2397-2399 (2004).
- (48) Evaluation of the Relationship between the Catalyst Structure and Regio- as well as Stereoselectivity in the Chiral Ammonium Bifluoride-Catalyzed Asymmetric Addition of Silyl Nitronates to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes  
T. Ooi, K. Morimoto, K. Doda, and K. Maruoka, *Chem. Lett.* (7), 824-825 (2004).
- (49) Development of Recyclable Fluorous Chiral Phase-Transfer Catalyst: Application to Catalytic Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acids  
S. Shirakawa, Y. Tanaka, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **6**(9), 1429-1431 (2004).
- (50) Asymmetric Organocatalysis of Structurally Well-Defined Chiral Quaternary Ammonium Fluorides  
T. Ooi and K. Maruoka, *Acc. Chem. Res.*, **37**(8), 526-533 (2004).
- (51) Highly Enantioselective Conjugate Addition of Nitroalkanes to Alkylidenemalonates Using Efficient Phase-Transfer Catalysis of *N*-Spiro Chiral Ammonium Bromides  
T. Ooi, S. Fujioka, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(38), 11790-11791 (2004).
- (52) *anti*-Selective Asymmetric Synthesis of  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -amino Acid Esters by the *in situ* Generated Chiral Quaternary Ammonium Fluoride-Catalyzed Mukaiyama-Type Aldol Reactions  
T. Ooi, M. Taniguchi, K. Doda, and K. Maruoka, *Adv. Synth. Catal.*, **346**(9-10), 1073-1076 (2004).
- (53) Design of New Polyamine-Based Chiral Phase-Transfer Catalysts for the Enantioselective Synthesis of Phenylalanine  
T. Kano, S. Konishi, S. Shirakawa, and K. Maruoka, *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**(8), 1243-1245 (2004).
- (54) Dramatic Rate Enhancement of Asymmetric Phase-Transfer-Catalyzed Alkylations  
S. Shirakawa, K. Yamamoto, M. Kitamura, T. Ooi, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(4), 625-628 (2005).
- (55) Powerful Chiral Phase Transfer Catalysts for the Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Alkyl- and  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -amino Acids  
M. Kitamura, S. Shirakawa, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(10), 1549-1551 (2005).
- (56) Asymmetric Synthesis of Functionalized Aza-Cyclic Amino Acids with Quaternary Stereocenters by a Phase Transfer Catalyzed Alkylation Strategy  
T. Ooi, T. Miki, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**(2), 191-193 (2005).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- (57) Chiral Designer Phase Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
K. Maruoka, *Pure Appl. Chem.*, **77**(7), 1285-1296 (2005).
- (58) Highly Enantioselective Phase-Transfer-Catalyzed Alkylation of Protected  $\alpha$ -Amino Acid Amides toward Practical Asymmetric Synthesis of Vicinal Diamines,  $\alpha$ -Amino Ketones, and  $\alpha$ -Amino Alcohols  
 T. Ooi, M. Takeuchi, D. Kato, Y. Uematsu, E. Tayama, D. Sakai, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(14), 5073-5083 (2005).
- (59) Importance of Chiral Phase-Transfer Catalysts with Dual Functions in Obtaining High Enantioselectivity in the Michael Reaction of Malonates and Chalcone Derivatives  
 T. Ooi, D. Ohara, K. Fukumoto, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**(15), 3195-3197 (2005).
- (60) Convenient Preparation of Highly Active Phase-Transfer Catalyst for Catalytic Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Alkyl- and  $\alpha,\alpha$ -Dialkyl- $\alpha$ -amino Acids: Application to the Short Asymmetric Synthesis of BIRT-377  
 Z. Han, Y. Yamaguchi, M. Kitamura, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **46**(49), 8555-8558 (2005).
- (61) A Practical Synthesis of (*S*)-2-Cyclohexyl-2-phenylglycolic Acid via Organocatalytic Asymmetric Construction of a Tetrasubstituted Carbon Center  
 O. Tokuda, T. Kano, W. T. Gao, T. Ikemoto, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**(22), 5103-5105 (2005).
- (62) *N*-Spiro Chiral Quaternary Ammonium Bromide Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Conjugate Addition of Nitroalkanes to Cyclic  $\alpha,\beta$ Unsaturated Ketones Under Phase Transfer Conditions  
 T. Ooi, S. Takada, S. Fujioka, and K. Maruoka, *Org. Lett.*, **7**(23), 5134-5146 (2005).
- (63) Asymmetric Strecker Reaction of Aldimines Using Aqueous Potassium Cyanide by Phase-Transfer Catalysis of New Chiral Quaternary Ammonium Salts with Tetranaphthyl Backbone  
 T. Ooi, Y. Uematsu, and K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(8), 2548-2549 (2006).

◎半球型を有する機能性ルイス酸の開発

- (64) Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)tin Hydride as a Unique Reducing Agent for Radical and Ionic Chemistry  
 K. Sasaki, Y. Kondo, and K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**(2), 411-414 (2001).
- (65) Remarkable Template Effect of a Lewis Acid Receptor in the Intramolecular Radical Cyclization: Control of Reaction Pathway as well as Stereochemistry  
 T. Ooi, Y. Hokke, E. Tayama, and K. Maruoka, *Tetrahedron*, **57**(1), 135-144 (2001).
- (66) Tris(2,6-diphenylbenzyl)amine (TDA) and Tris(2,6-diphenylbenzyl)phosphine (TDP) with Unique Bowl-Shaped Structures: Synthetic Application of Functionallized TDA to Chemoselective Silylation of Benzylic Alcohols  
 M. Naiki, S. Shirakawa, K. Kon-i, Y. Kondo, and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **42**(32), 5467-5471 (2001).
- (67) A Highly Chemoselective Mukaiyama Aldol Reaction of Saturated Aldehyde over Unsaturated Aldehyde with Enol Tris(2,6-diphenylbenzyl)silyl Ether  
 S. Shirakawa and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **43**(8), 1469-1472 (2001).
- (68) Chemoselective Reduction of Saturated Aldehydes and Ketones over Unsaturated Carbonyls with Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)tin Hydride  
 K. Sasaki, N. Komatsu, S. Shirakawa, and K. Maruoka, *Synlett* (4), 575-576 (2002).
- (69) Unusually Stable Silyl Ketones with Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)silyl Group for Various Nucleophilic Attacks and  $\alpha$ -Deprotonation  
 S. Shirakawa, N. Komatsu, A. Iwasaki, and K. Maruoka, *Synlett* (4), 577-579 (2002).
- (70) Bowl-Shaped [Tris(2,6-diphenylbenzyl)siloxy]-dimethylaluminum Catalyst for Effecting Tishchenko Reaction  
 S. Shirakawa, J. Takai, K. Sasaki, T. Miura, and K. Maruoka, *Heterocycles*, **59**(1), 57-61 (2003).
- (71) Synthetic Utility of Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)silyl Glyoxylate as a Stable Glyoxylate: Application to Highly Diastereoselective Aldol Reactions  
 S. Shirakawa and K. Maruoka, *Tetrahedron Lett.*, **44**(2), 281-284 (2003).

- ⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

◆国際会議等学会発表

- (1) 酵素にまさるキラル相間移動触媒：環境調和型不斉触媒を用いる実用的アミノ酸合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、平成13年度前期(春季)有機合成化学講習会、東京都、2001年6月14~15日
- (2) Chiral, Bidentate Ti(IV) Lewis Acids for Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, The 84th Canadian Chemical Society 2000 Conference, Montreal, QC, Canada, 2001.5.26-30
- (3) Design of New, C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical, Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, The 1st International Rhodia Conference, Lyon, France, 2001.7.2-5
- (4) Bidentate Lewis Acid Catalysts in Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, The 11th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed toward Organic Synthesis (OMCOS-11), Taipei, Taiwan (ROC), 2001.7.22-26
- (5) Bidentate Lewis Acids in Organic Synthesis: Recent Application to Asymmetric Catalysis  
Keiji Maruoka, Swiss Lectureship, Bern University, Bern, Switzerland, 2001.10.15
- (6) Rational Design of Binaphthyl-Modified, C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase Transfer Catalysts for Highly Practical Amino Acid Syntheses  
Keiji Maruoka, Swiss Lectureship, Fribourg University, Fribourg, Switzerland, 2001.10.16
- (7) Unusual Behavior of Bowl-Shaped Tris(2,6-diphenylbenzyl)metal Molecules for Various Functionnal Groups: Their Syntetic Utility  
Keiji Maruoka, Swiss Lectureship, Neuchatel University, Neuchatel, Switzerland, 2001.10.17
- (8) Catalytic Asymmetric Synthesis with Chiral Bis-metal Reagents  
Keiji Maruoka, Swiss Lectureship, Geneve University, Geneve, Switzerland, 2001.10.18
- (9) Practical Asymmetric Synthesis using New-Type Phase Transfer Catalysts  
Keiji Maruoka, Swiss Lectureship, Geneve University, Geneve, Switzerland, 2001.10.19
- (10) 環境調和型キラル相間移動触媒のデザイン：実用的キラルアミノ酸、ペプチド合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、キラルセミナー「キラルテクノロジーの最新技術」、大阪、2001年10月26日
- (11) キラルルイス酸触媒からルイス塩基触媒創製への展開：環境調和型キラル相間移動触媒のデザインと実用的アミノ酸、ペプチド合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、九州大学理学研究院講演会、福岡、2001年12月5日
- (12) 環境調和型キラル相間移動触媒のデザイン：実用的キラルアミノ酸、ペプチド合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、日本曹達小田原研究所講演会、小田原、2001年12月7日
- (13) 環境調和型有機合成を目指して：酵素にまさるキラル相間移動触媒のデザインと実用的アミノ酸合成プロセスの確立  
丸岡啓二、日本化学会東海支部三重地区講演会、津、2001年12月14日
- (14) Environmentally-Benign C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Quaternary Ammonium Salts for Highly Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Pfizer Lecturer, University of California at Irvine, Irvine, California, U. S. A., 2002.3.6
- (15) Design of New, C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical, Catalytic Asymmetric Amino Acid and Peptide Synthesis  
Keiji Maruoka, University Lecturer, Kansas State University, Kansas City, U. S. A., 2002.3.8
- (16) 環境調和型キラル相間移動触媒を用いる実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、日本プロセス化学会創設記念シンポジウム、東京、2002年7月4~5日
- (17) キラル相間移動触媒の分子デザインと実用的不斉合成への応用  
丸岡啓二、藤沢薬品工業化学研究所講演会、大阪、2002年7月16日
- (18) 天然酵素を凌駕する環境調和型キラル相間移動触媒有用アミノ酸類の実用的不斉合成  
丸岡啓二、第29回有機反応懇談会、京都、2002年8月3日
- (19) 次世代型キラル相間移動触媒を用いる実用的不斉合成  
丸岡啓二、大塚製薬有機化学研究所講演会、徳島、2002年8月5日
- (20) Design of New, C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, The First Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China, 2002.9.16-20
- (21) 天然酵素を凌駕する環境調和型キラル有機分子触媒を用いる実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、第33回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋、2002年10月5~6日



- ⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)
- (22) Design of New, C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical, Catalytic Asymmetric Amino Acid and Peptide Synthesis  
Keiji Maruoka, Department Seminar, California Institute of Technology, California, U. S. A., 2002.10.8
- (23) キラル相間移動触媒の分子デザインと実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、大阪市立工業試験所講演会、大阪、2002年10月22日
- (24) Design of Chiral Bidentate Lewis Acids in Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Indian Lectureship, Indian Institute of Technology, Bangalore, India, 2002.11.27
- (25) Design of Chiral Bidentate Lewis Acids in Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Indian Lectureship, National Chemical Laboratory, Pune, India, 2002.11.27
- (26) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Indian Lectureship, Indian Institute of Technology, Bombay, India, 2002.12.2
- (27) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Indian Lectureship, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India, 2002.12.4
- (28) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Indian Lectureship, ChemBiotech Research Institute, Calcutta, India, 2002.12.6
- (29) 環境調和型キラル相間移動触媒を用いる実用的不斉合成  
丸岡啓二、有機合成化学協会中国四国支部パネル講演会、高知、2002年12月14日
- (30) 天然酵素を凌駕する環境調和型キラル相間移動触媒のデザイン：実践的不斉合成への活用  
丸岡啓二、有機合成化学協会総合講演会、札幌、2003年2月5日
- (31) キラル有機酸塩基触媒のデザインと実用的不斉合成への応用  
丸岡啓二、第20回有機合成化学夏季大学、長野市、2003年7月23日
- (32) 次世代型キラル有機酸塩基触媒のデザインと触媒的不斉合成への応用  
丸岡啓二、長瀬産業研究開発センター講演会、神戸市、2003年8月26日
- (33) Asymmetric Synthesis with Chiral Quaternary Ammonium Fluoride Catalysts  
Keiji Maruoka, 2nd Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, Mie, Japan, 2003.9.23-27
- (34) Design of New C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, 2003-Asian-German Symposium in Organic Chemistry on New Synthetic Methods/German Chemical Society Annual Meeting, Munich, Germany, 2003.10.7-10
- (35) Catalytic Asymmetric Synthesis by Chiral Binaphthyl-Modified Phase Transfer Catalysis  
Keiji Maruoka, Departmental Seminar, Regensburg University, Regensburg, Germany, 2003.10.13
- (36) Catalytic Asymmetric Synthesis with Binaphthyl-Modified Chiral Phase-Transfer Catalysts  
Keiji Maruoka, 7th SFB(Sonderforschungsbereich)-Symposium, Aachen, Germany, 2003.10.16-17
- (37) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, The 2nd Takeda Science Foundation Symposium on PharmaSciences, Kyoto, Japan, 2003.12.1-3
- (38) Design of New C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts for Catalytic Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, International Symposium on Organic Reactions 2003 (ISOR-2003), Kaohsiung, Taiwan, 2003.12.18-21
- (39) 環境調和型キラル相間移動触媒を用いる実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、東レ研修センター講演会、三島、2004年1月9日
- (40) 酵素を凌駕するキラル相間移動触媒のデザインと実用的不斉合成への応用  
丸岡啓二、長崎大学薬学部講演会、長崎、2004年1月22日
- (41) 使ってみようと思わせるキラル相間移動触媒のデザイン  
丸岡啓二、日本化学会春季年会企画シンポジウム、神戸、2004年3月29日
- (42) 酵素を凌駕するキラル相間移動触媒のデザインと実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、イハラケミカル工業研究所講演会、静岡、2004年5月14日
- (43) 酵素を凌駕するキラル有機触媒の精密デザインと触媒的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、有機合成化学協会仙台地区春の講演会、仙台、2004年5月28日
- (44) 酵素を凌駕するキラル有機分子触媒のデザインと実用的不斉合成への応用  
丸岡啓二、北海道大学理学研究科化学専攻講演会、札幌、2004年6月29日

- ⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）
- (45) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, 10th Belgian Organic Synthesis Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2004.7.12-7.16
- (46) Chiral Designer Phase Transfer Catalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, 15th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-15), Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, 2004.8.1-6
- (47) 酵素を凌駕するキラル有機分子触媒のデザインと実用的不斉合成への応用  
丸岡啓二、関西学院大学理工学部講演会、神戸、2004年8月27日
- (48) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Ann Arbor Laboratories, Pfizer Inc., Detroit, U. S. A., 2004.10.27
- (49) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Pharmaceutical Research Institute, Bristol-Myers Squibb, New Jersey, U. S. A., 2004.10.28
- (50) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Process Research Laboratory, Merck Co., New Jersey, U. S. A., 2004.10.28
- (51) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Chemical Synthesis Department, Hoffmann-La Roche, New Jersey, U. S. A., 2004.10.29
- (52) 次世代型キラル酸塩基触媒のデザインと精密有機合成への応用  
丸岡啓二、第86回有機合成シンポジウム、東京、2004年11月17～18日
- (53) キラル酸塩基触媒の精密デザインと触媒的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、新潟大学自然科学研究科講演会、新潟、2004年11月24日
- (54) 酵素を凌駕するキラル有機分子触媒のデザイン  
丸岡啓二、名古屋大学エコトピア科学研究機構セミナー、名古屋、2004年12月9日
- (55) 酵素を凌駕するキラル相間移動触媒のデザインと実用的不斉合成プロセスの開拓  
丸岡啓二、花王素材開発研究所講演会、和歌山、2004年12月10日
- (56) 環境調和型有機合成を指向するキラル相間移動触媒のデザイン  
丸岡啓二、ナガセケムテックス研究所講演会、福知山、2005年3月30日
- (57) Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts  
Keiji Maruoka, Institutional Lecture at Laboratorio de Radicales Libres, Instituto de Quimica Organica General (CSIC), Madrid, Spain, 2005.4.15
- (58) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase-Transfer Catalysts as Chiral Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, 40th Euchem Conference on Stereochemistry, Burgenstock, Switzerland, 2005.4.16-22
- (59) 次世代型キラル有機分子触媒のデザインと実践的不斉合成  
丸岡啓二、15周年記念萬有福岡シンポジウム、福岡、2005年5月14日
- (60) 環境調和型キラル有機分子触媒のデザインと実践的不斉合成手法の開拓  
丸岡啓二、第16回萬有仙台シンポジウム、仙台、2005年5月28日
- (61) キラル相間移動触媒を用いる不斉合成  
丸岡啓二、モレキュラー・キラリティー2005（MC2005）シンポジウム、大阪、2005年6月7～8日

- ⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）
- (62) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Truly Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Firmenich Company, Geneva, Switzerland, 2005.7.15
- (63) Design of Chiral Phase Transfer Catalysts as Truly Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Lecture at Max-Planck Institute Seminar, Muelheim, Germany, 2005.7.25
- (64) Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts  
Keiji Maruoka, Lecture at Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, China, 2005.10.10
- (65) Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts  
Keiji Maruoka, Lecture at Suzhou University, Suzhou, China, 2005.10.11
- (66) Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts  
Keiji Maruoka, Lecture at Pekin University, Beijing, China, 2005.10.12
- (67) Design of Powerful Chiral Phase Transfer Catalysts for Asymmetric Carbon-Carbon Bond Formation  
Keiji Maruoka, 10th International Chemical Conference in Taipei (ICCT 10), Hsinchu, Taiwan, 2005.10.28-30
- (68) キラル有機分子触媒のデザインと実用的不斉合成手法の開拓  
丸岡啓二、アステラス製薬講演会、大阪、2005年11月7日
- (69) Designer Chiral Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, First Asian Symposium on Advanced Organic Synthesis, Kyoto, Japan, 2005.11.10
- (70) 環境調和型キラル有機分子触媒のデザインと活用  
丸岡啓二、第50回有機合成化学協会関東支部新潟（長岡）シンポジウム、長岡、2005年11月19～20日
- (71) Design of C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Phase Transfer Catalysts as Truly Efficient Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Catalytic Asymmetric Synthesis with Designer Chiral Organocatalysts  
丸岡啓二、ノバルティスファーマ・つくば研究所講演会、筑波、2005年11月21日
- (72) 環境調和型キラル有機分子触媒のデザインと実践的不斉合成手法の開拓  
丸岡啓二、平成17年度東工大資源研有機系部門講演会、横浜、2005年12月2日
- (73) Design of Extremely Active Chiral Phase Transfer Catalyst for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, PACIFICHEM2005-Organocatalyzed Asymmetric Synthesis Symposium, Honolulu, 2005.12.17-20
- (74) 有用アミノ酸の実用的不斉合成を指向したキラル有機分子触媒のデザイン  
丸岡啓二、和光純薬工業試薬化成品研究所セミナー、筑波、2006年2月15日
- (75) キラル有機分子触媒のデザインと有用アミノ酸の実用的不斉合成  
丸岡啓二、第6回G S Cシンポジウム、東京、2006年3月7日

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- (76) Chiral Designer Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Department Seminar in National Taiwan University, Taipei, Taiwan, 2006.3.22
- (77) Chiral Designer Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Department Seminar in National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, 2006.3.23
- (78) Chiral Designer Organocatalysts for Practical Asymmetric Synthesis  
Keiji Maruoka, Department Seminar in National Taiwan Normal University, Taipei, Taiwan, 2006.3.24

◆特許等

- (1) 軸不斉を有する光学活性な4級アンモニウム塩その製法および $\alpha$ -アミノ酸誘導体の不斉合成への応用  
丸岡啓二、国際出願、PCT/JP01/03373、2001年6月26日
- (2) ビナフチル基およびビフェニル基を含むN-スピロ不斉相間移動触媒  
丸岡啓二、整理番号 0152JP01、特願 2001-135526、2001年5月2日
- (3) キラル相間移動触媒およびそれを用いた不斉ペプチドの製造方法  
丸岡啓二、整理番号 0159JP01、特願 2001-301866、2001年9月28日
- (4) Preparation of Optically Active Azoniaspirotridecane Salts and Preparation of  $\beta$ -Hydroxyketones by using them  
K. Maruoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2002), JP2002173492, 2002.06.21.
- (5) Preparation of Optically Active  $\alpha$ -Amino Ketones  
K. Maruoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2002), JP2002255912, 2002.09.11.
- (6) Preparation of Tetraalkylammonium Fluorides as Aldol Condensation Catalysts and  $\beta$ -Hydroxyketones with the Catalysts  
K. Maruoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2002), JP2002212149, 2002.07.31.
- (7) Preparation of Chiral Phase Transfer Catalysts and their Use in Diastereoselective Preparation of Peptides Substituted at Ca Position of N-Terminal Amino Acid Residue  
K. Maruoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2003), JP2003081976, 2003.03.19.
- (8) Catalysts for the Synthesis of Carboxylic Acid Esters by the Dimerization of Aldehydes and their Production Methods  
K. Maruoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2003), JP2003038962, 2003.02.12.
- (9) 光学活性3,5-ジヒドロ-4H-ジナフト[2,1-c:1',2'-e]アゼピンおよびそのシュウ酸塩の製造方法  
丸岡啓二、大井貴史、生中雅也、奥田佳朗、整理番号 P103N08086、特願 2003-183416、2003年6月26日
- (10) 光学活性4級アンモニウム塩化合物およびそれが触媒する不斉エポキシ化反応  
丸岡啓二、整理番号 04P00007、特願 2004-36294、2004年2月13日
- (11) 光学活性アンモニウム塩化合物およびその製造中間体  
丸岡啓二、整理番号 03P00123、特願 2004-36295、2004年2月13日
- (12) 軸不斉を有する光学活性な4級アンモニウム塩を用いた $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法  
丸岡啓二、整理番号 0456JP01、特願 2004-056659、2004年3月1日
- (13) 軸不斉を有する光学活性アミノ酸誘導体及び該アミノ酸誘導体を不斉触媒として用いる光学活性化合物の製造方法  
丸岡啓二、整理番号 A6602、特願 2004-333798、2004年11月17日
- (14) 光学活性四級アンモニウム塩、その製造法、並びにそれを用いた光学活性 $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造法  
丸岡啓二、特願 2005-41791、2005年2月17日
- (15) フッ素含有光学活性四級アンモニウム塩、その製造方法、並びにそれを用いた光学活性 $\alpha$ -アミノ酸誘導体の製造方法  
丸岡啓二、特願 2005-41792、2005年2月17日
- (16) 光学活性アンモニウム塩化合物、その製造中間体および製造方法  
丸岡啓二、整理番号 05P00065、特願 2005-59694、2005年3月3日

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- (17) アルジミンまたはその誘導体を用いる一置換アルキル化化合物の製造方法  
丸岡啓二、整理番号 P105N08098、特願 2005-220757、2005 年 7 月 29 日
- (18) 光学活性なビシナルジアミンおよびその製造方法  
丸岡啓二、特願 2005-232103、2005 年 9 月 2 日
- (19) 光学活性  $\alpha$ -置換マンデル酸化合物の製造方法  
丸岡啓二、整理番号 A7098、特願 2005-260391、2005 年 9 月 8 日
- (20) 光学活性な 3- アミノアスパラギン酸誘導体の製造方法  
丸岡啓二、特願 2005-255610、2005 年 9 月 22 日
- (21) 光学活性な 3- ニトロアルキルマロン酸エステル誘導体の製造方法  
丸岡啓二、特願 2005-263664、2005 年 9 月 29 日