

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06446

研究課題名(和文)ハイブリッド触媒系による立体分岐型不斉合成

研究課題名(英文)Stereodivergent Synthesis Enabled by Hybrid Catalysis

研究代表者

大井 貴史(001, Takashi)

名古屋大学・工学研究科(WPI)・教授

研究者番号：80271708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 111,500,000円

研究成果の概要(和文)：連続的立体制御の困難さゆえに未解決の課題として残されていた鎖状オレフィンの不斉2炭素官能基化反応を始め、様々な高難度不斉触媒反応を実現した。また、イオン性キラル有機分子触媒と光レドックス触媒とのハイブリッド化によるラジカル触媒反応の立体制御に成功した。例えば、キラルボラートの堅牢性と立体制御能を活用し、カチオン性イリジウム錯体とのハイブリッドシステムによるラジカル環化付加反応を開発した。さらに、光エネルギーを活用したハイブリッド触媒系によって初めて実現可能な結合変換反応の開拓を進め、異なる2つのC-H結合間のアクセプターレス脱水素型クロスカップリング反応の実現に結実させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果のように化学反応を精密に制御するための方法論を開拓し、従来困難であった反応を実現することは、最小単位のものづくりである合成化学において普遍的に重要な価値をもつ。革新的な新薬や電子機器デバイスの機能ユニットを創出する手段となるだけではなく、既存の有用な物質を、卑近な原料からより低コストで環境負荷を低減しながらつくり出すプロセスの実現にもつながる。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have realized previously difficult asymmetric transformations, such as the three-component 1,2-dicarbonyl functionalization of acyclic olefins, which had remained an unsolved problem due to the difficulty of continuous stereocontrol. The other representative achievement is the development of hybrid catalytic system of chiral ionic organic molecular catalysts and photoredox catalysts, leading to the realization of precise stereocontrol of asymmetric radical reactions.

We have also developed unique hybrid catalytic system of zwitterionic catalysts and photoredox catalysts for implementing dehydrogenative cross-coupling, specifically a direct coupling between heteroatom-containing C-H donors and enamides or 1,1-diarylethenes, under visible-light irradiation without any external oxidants.

研究分野：有機合成化学

キーワード：触媒的不斉合成 イオン性分子触媒 イオン対 イオン反応 ラジカル反応 光レドックス触媒

### 1. 研究開始当初の背景

化学は、原子の組み合わせを変えることで多様性を創出し、新たな物質・機能・現象の発見により科学技術の発展を支える学問である。2017年当初、化学情報の世界的権威である **Chemical Abstracts Service (CAS)** にはおよそ1億3千万種類の化合物が登録されていたが、この膨大な数の化合物を礎として、創薬や電子材料開発をはじめとする物質科学は今日に至るまでの進歩を遂げてきた。また、化合物の合成と機能評価の積み重ねの歴史は、分子構造のわずかな違いが、物質としての性質に決定的な変化をもたらすという法則を自明のものにしている。特に、生物活性化合物における性質の変化は劇的で、ある分子の炭素原子に結合する水素と窒素の位置を入れ替えるだけで、薬が毒になるという例もある。物質科学を基盤とする文明の永続的な発展のためには、合成化学による多様な物質の創製が不可欠であることは論を俟たないが、同時に、ひとつひとつの化合物を精査し、分子構造と機能の相関を理解する緻密さが求められる。こうした要請に応えるため、複雑な化合物を一挙に構築する化学反応と、反応によって生成する可能性がある複数の化合物を自在につくり分ける触媒システムの開拓が普遍的に重要な課題となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来の単一触媒では実現困難な不斉触媒反応のためのハイブリッドキラル触媒系を構築し、複雑なキラル化合物の任意の立体異性体を合成する技術の確立に取り組んだ。最大の問題は、触媒同士の反応による不活性化であり、複数の触媒による重奏的な働きを引き出すため、反応機構や分子間相互作用の理解にもとづく適切な組み合わせの案出や、不活性化を回避する戦略の開発を目指した。また、オンデマンド不斉触媒反応の開発過程で、光エネルギーを活用したハイブリッド触媒系の潜在的力量を見出し、光レドックス触媒と有機分子触媒を組み合わせたハイブリッドシステムの開発と高難度分子変換反応の実現にも挑んだ。

### 3. 研究の方法

高度な反応制御を実現するハイブリッド触媒システムの開発を目指し、まず、エナンチオ選択性に加えてジアステレオ選択性や位置選択性、化学選択性の制御が必要な新反応の開発を通して、触媒分子の構造と選択性との相関に関する知見を集積した。例えば、オキシインドールとラセミ体の第2級アルキルハライドを基質とする不斉アルキル化反応を開発し、キラル有機分子触媒の構造修飾により、エノラートのプロキラル面の識別とアルキルハライドの速度論的光学分割を同時に制御する触媒システムの開発を行なった。また、アズラクトンのエンイニルアシルピラゾールへの共役付加では、1,4-付加体と1,6-付加体が生成し得るが、反応位置を完全に切り替えるために、2種類の分子触媒の構造を適切に設計した。脱プロトン化によって生じるエノラートからアシル基の転位といった複数の反応経路を通り得るアセトキシケトスルフィドを求核剤とする反応では、立体化学を含めた反応の完全制御を行うとともに、触媒の分子構造によって反応経路が決定される要因を理論計算によって検証した。

また、イオン性キラル有機分子触媒の創製と反応開発に関する研究で集積された知見をもとに、光レドックス触媒とのハイブリッド化によるラジカル触媒反応の立体制御を目指した研究を行なった。さらに、イオン性有機分子触媒と光レドックス触媒とのハイブリッドシステムには、従来の極性反応を主体とした合成化学技術では困難な分子変換反応を実現できる力量があることを見出したことで、ラジカル反応の制御に資する触媒研究の重要性を改めて認識し、光エネルギーを活用したハイブリッド触媒系によって初めて実現可能な結合変換反応の開拓に挑む研究に取り組んだ。代表的な研究成果を以下の4欄に示す。

### 4. 研究成果

連続的立体制御の困難さゆえに未解決の課題として残されていた鎖状オレフィンの不斉2炭素官能基化反応を実現した。このような反応は、入手容易な原料から複数の不斉点をもつ複雑なキラル化合物を1段階で合成できる有用な手法である。しかし、求核剤と複数の求電子剤との間で起こる連続的な結合形成の制御と立体化学の制御を同時に達成することは困難である。さらに、鎖状骨格を有するオレフィンを基質とする場合、1つ目の炭素-炭素結合形成後に生じるキラルアニオン中間体が自由に結合回転をするため、続く2つ目の炭素-炭素結合形成反応における立体制御が容易ではないという点が本反応の実現を一層困難にしていた。この問題に対して、触媒とシアノ基との間の水素結合によってキラルアニオン中間体の配座を固定するという作業仮説のもと、高い水素結合供与能を有するキラルトリアゾリウムイオンを触媒として用いることで、完全なジアステレオ選択性と高いエナンチオ選択性で進行する鎖状オレフィンのシアノアルキル化反応の開発を達成した。

触媒同士の反応による不活性化を回避する構造設計の重要性を意識し、ハイブリッド不斉触媒系の開発のために、優れた堅牢性が期待できる新しいアニオン性有機分子触媒の開発も行なった。例えば、6配位キラルホスファートイオンを合理的に設計することで、カチオン性中間体を介する **Pictet-Spengler** 型反応の立体化学を高度に制御する能力を引き出した。また、O,N,N,O-四座骨格の採用によって高い堅牢性を発揮するキラルボラートイオンの開発も行なった。ここ

で開発したボラートの機能は、不斉 Prins 型環化反応への応用によって評価し、プロキラルなオキソニウムイオン中間体への分子内付加と続く脱プロトン化の方向を正確に制御できることを実証した。

上記の研究で集積された知見を活かすことで、イオン性キラル有機分子触媒と光レドックス触媒とのハイブリッド化によるラジカル触媒反応の立体制御に成功した。例えば、キラルボラートの堅牢性と立体制御能を活用し、カチオン性イリジウム錯体とのハイブリッドシステムによるラジカル環化付加反応を開発した。*N*-シクロプロピルウレアと $\alpha$ -アルキルスチレン類を基質とする環化反応において、ボラートがウレアから生成するディストニックラジカルカチオンの立体を精密に制御することで、高いジアステレオおよびエナンチオ選択性で結合形成が進行する(図1)。また、本法は $\alpha$ -置換アクリレートとの環化反応にも展開可能であったことから、ディストニックラジカルカチオンの幅広い適用性が実証されたと同時に、キラルボラートの汎用性の高さが明らかとなった。

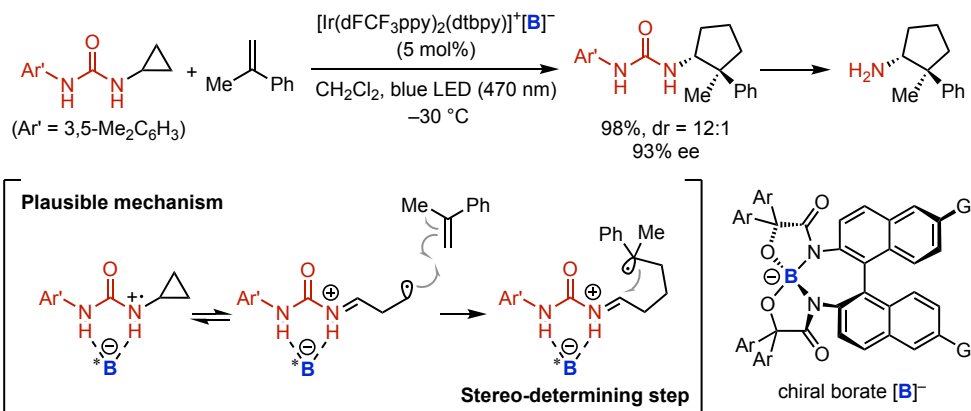


図 1

以上の研究を通じて、ラジカル反応の制御に資するハイブリッド触媒系の重要性を改めて認識し、光エネルギーを活用したハイブリッド触媒系によって初めて実現可能な結合変換反応を開拓した。例えば、合成化学分野で汎用されたきた反応剤の 1 つであるエノールシリルエーテル類の新反応開発に成功した。エノールシリルエーテル類は、向山アルドール反応などの各種求電子剤への求核付加反応だけでなく、一電子酸化を起こすことが知られている。通常、酸化によるラジカルカチオンの生成に続いてシリルカチオンの脱離が速やかに進行することで、脱シリル化したカルボニル化合物が得られる。一方、ラジカルカチオンの物性を考慮すると、アリル位に相当する炭素-水素結合の酸性度が向上しているため、脱シリル化よりも速やかに脱プロトン化を進行させることができれば、対応するアリルラジカルが生成し、アリル位での結合形成反応を実現できると想定した。実際、光レドックス触媒である [Ir(dFCF<sub>3</sub>ppy)<sub>2</sub>(4,4'-dCF<sub>3</sub>bpy)]PF<sub>6</sub> と、脱プロトンを担う塩基触媒として 2,4,6-コリジンを組み合わせることで、アリルラジカルの生成を起点とした C-H 結合変換反応を進行させることに成功した。電子不足オレフィンやイミン、シアノピリジン等のラジカル受容体を適切なハイブリッド触媒系の存在下で反応させることで、エノールシリルエーテル類のアリル位 C-H アルキル化、アミノアルキル化、ヘテロアリアル化が効率的に進行した。また、これらの反応で得られた生成物はエノールエーテル部位を残したままであり、引き続き $\alpha$ -位での極性反応を行うことで高度に官能基化されたカルボニル化合物へと変換できることも実証した(図2)。

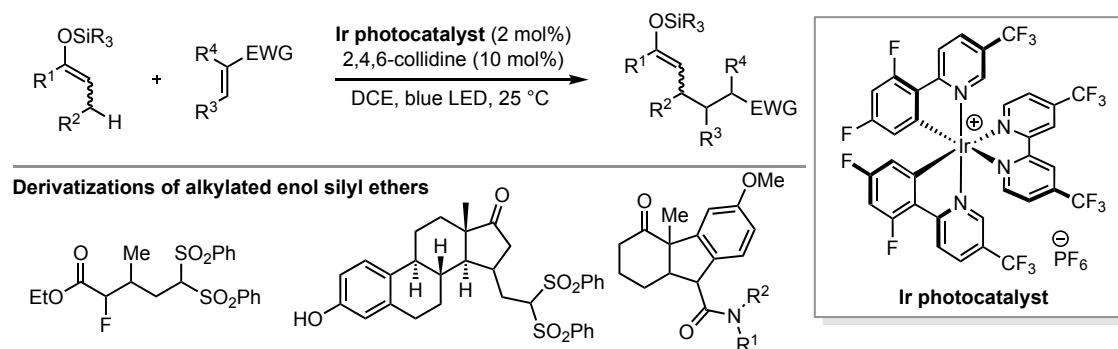


図 2

汎用性の高さが期待できる分子変換技術として、有機分子に遍在する非プロトン性 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の直接的変換反応のための触媒開発も達成した。具体的には、ラジカルを介する水素原子移動 (HAT) 反応に注目し、効率的 HAT を実現するためのハイブリッド触媒系を開発した。HAT の活性化エネルギーは、関与する結合の結合解離エンタルピー (BDE) と、極性効果、立体効果

の影響を強く受けるため、HAT 反応の適用性を拡大するためには、BDE が大きく、かつ構造修飾によって電子的・立体的性質を調節できるラジカル触媒の開発が重要となる。この観点からアミドに対応するアミジルラジカルを取り上げ、高活性なラジカルを触媒的に発生させるための前駆体として、双性イオン型トリアゾリウムアミデートを開発した (図 3)。この双性イオンは室温・空気下で安定な化合物であり、単独では触媒機能を発揮しないが、適切なイリジウム光レドックス触媒との一電子移動 (SET) によって、高活性なアミジルラジカルを円滑に生成する。アミジルラジカルは、対応するアミドの BDE (100.2 kcal) に相当する優れた水素原子引き抜き能力を発揮し、広範な炭化水素類の C-H アルキル化反応を可能にした。

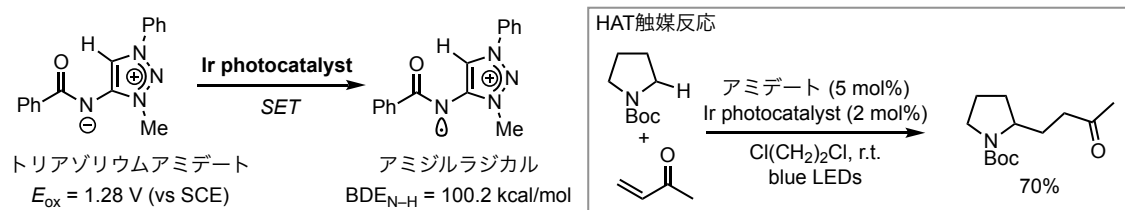


図 3

トリアゾリウムアミデートは高活性なラジカル触媒前駆体としての機能をもつだけでなく、HAT によって生成する共役酸であるアミドトリアゾリウムが一電子受容剤として働くという特性をもつ。カチオン性分子であるアミドトリアゾリウムの還元電位は SCE 基準で  $-0.87\text{ V}$  であり、比較的容易に一電子還元が進行する。さらに、電気化学測定等による種々の検証実験を行なった結果、アミドトリアゾリウムは一電子還元を起点としてアミデートを再生させることを発見した。すなわち、トリアゾリウムアミデートは一電子酸化によるラジカルの生成、HAT による炭素ラジカルの生成とアミドトリアゾリウムへの変換、一電子還元によるアミデートの再生という3つの素過程によってレドックス触媒サイクルを完結できることを見出した (図 4)。さらに、HAT で切断された C-H 結合の水素原子は、理論上、分子状水素として放出されるという考えをもとに、分子状水素を副生成物とする脱水素型 C-H 変換反応、とくに異なる2つの C-H 結合間のアクセプターレス脱水素型クロスカップリング (ADC) 反応の実現に結実させた。

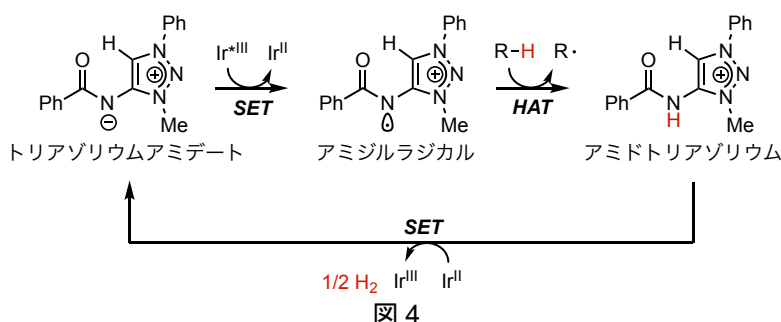


図 4

具体的にはまず、THF とエナミドをモデル基質として、ADC 反応が実現できることを実証した。エナミドへのラジカル付加で生成する中間体は一電子酸化を受けやすいため、ラジカル中間体の酸化によるカルボカチオンの生成と続く脱プロトン化によって、脱水素型カップリングが実現可能となる。加えて、HAT とカルボカチオンの脱プロトン化過程で生じるアミドトリアゾリウムが、上述の通り一電子還元を起点とする水素放出を起こすことで、アミデートと光レドックス触媒が再生し、触媒サイクルが完結する。実際に触媒量のイリジウム光触媒とトリアゾリウムアミデートを用いて、1,2-ジクロロエタン中で反応を行ったところ、目的の脱水素型カップリング生成物が得られた (図 5)。反応条件を検討した結果、適切な酸化還元電位を持つ光触媒の選択が重要であるとともに、触媒量のコリジンの添加が効果的であることを見出した。さらに、最適反応条件下で、分子状水素が発生していることを実験的に確認した。本反応では、エーテル類に限らず、アルキルアニリン誘導体や脂肪族アルデヒドなど、ヘテロ原子を有する様々な炭素ラジカル前駆体を利用でき、ラジカル受容体にはエナミドやジアリールエチレンが利用可能である。

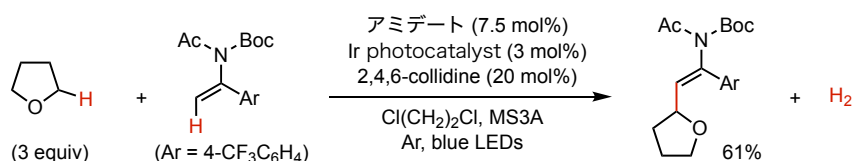


図 5

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuto Tsuchiya, Ryota Onai, Daisuke Uraguchi and Takashi Ooi	4. 巻 56
2. 論文標題 Redox-Regulated Divergence in Photocatalytic Addition of $\alpha$ -Nitro Alkyl Radicals to Styrenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 11014-11017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC04821F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohsuke Ohmatsu, Naho Matsuyama, Yuya Nagato, and Takashi Ooi	4. 巻 49
2. 論文標題 Ion-Paired Ligands for Palladium-Catalyzed Allylic Alkylation under Base-Free Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1114-1116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsubasa Nakashima, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi	4. 巻 19
2. 論文標題 Mannich-type allylic C-H functionalization of enol silyl ethers under photoredox-thiol hybrid catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 141-145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D00B01862G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kohsuke Ohmatsu, Mari Kiyokawa, Yuto Shirai, Yuya Nagato, and Takashi Ooi	4. 巻 103
2. 論文標題 Hybrid Catalysis of 8-Quinolinecarboxaldehyde and Bronsted Acid for Efficient Racemization of $\alpha$ -Amino Amides and Its Application in Chemoenzymatic Dynamic Kinetic Resolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 HETEROCYCLES	6. 最初と最後の頁 218-224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-20-S(K)32	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Yuto Kimura, Fumito Ueoka, and Takashi Ooi	4. 巻 142
2. 論文標題 Urea as a Redox-Active Directing Group under Asymmetric Photocatalysis of Iridium-Chiral Borate Ion Pairs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 19462-19467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c09468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Kohsuke Kato, and Takashi Ooi	4. 巻 12
2. 論文標題 o-Quinone Methide with Overcrowded Olefin Component as a Dehydration Catalyst under Aerobic Photoirradiation Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 2778-2783
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC06240E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuto Kimura, Daisuke Uruguchi and Takashi Ooi	4. 巻 19
2. 論文標題 Catalytic Asymmetric Synthesis of 5-Membered Alicyclic $\alpha$ -Quaternary $\beta$ -Amino Acids via [3+2]-Photocycloaddition of $\alpha$ -Substituted Acrylates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 1744-1747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D10B00126D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsubasa Nakashima, Haruka Fujimori, Kohsuke Ohmatsu, and Takashi Ooi	4. 巻 27
2. 論文標題 Exploiting Transient Radical Cations as Bronsted Acids for Allylic C-H Heteroarylation of Enol Silyl Ethers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 9253-9256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101352	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohsuke Ohmatsu, Tsubasa Nakashima, Makoto Sato, and Takashi Ooi	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct allylic C-H alkylation of enol silyl ethers enabled by photoredox-Bronsted base hybrid catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 2706
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10641-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kohsuke Ohmatsu, Ryuhei Suzuki, Yukino Furukawa, Makoto Sato, and Takashi Ooi	4. 巻 10
2. 論文標題 Zwitterionic 1,2,3-Triazolium Amidate as a Catalyst for Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Radical Alkylation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 2627-2632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uraguchi, Yuto Tsuchiya, Tsuyoshi Ohtani, Takafumi Enomoto, Shigeyuki Masaoka, Daisuke Yokogawa, and Takashi Ooi	4. 巻 59
2. 論文標題 Unveiling Latent Photoreactivity of Imines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 3665-3670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuya Nagato, Mari Kiyokawa, Yusuke Ueki, Jun Kikuchi, Kohsuke Ohmatsu, Masahiro Terada, Takashi Ooi	4. 巻 9
2. 論文標題 Non Enzymatic Hybrid Catalysis for Stereoconversion of l-Amino Acid Derivatives to d-Isomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Asian J. Or. Chem	6. 最初と最後の頁 561-565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Fumito Ueoka, Naoya Tanaka, Tomohito Kizu, Wakana Takahashi, Takashi Ooi	4. 巻 -
2. 論文標題 A Structurally Robust Chiral Borate Ion: Molecular Design, Synthesis, and Asymmetric Catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202001637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukino Furukawa, Ryuhei Suzuki, Tsubasa Nakashima, Rafael Gramage-Doria, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi	4. 巻 91
2. 論文標題 Protonated Bis-1,2,3-triazole as an Anion-Binding Chiral Bronsted Acid for Catalytic Asymmetric Friedel-Crafts Reaction of Indoles with Imines	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. J.	6. 最初と最後の頁 1252-1257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Keiko Kuwata, Yuh Hijikata, Rie Yamaguchi, Hanae Imaizumi, Sathiyarayanan AM, Christin Rakers, Narumi Mori, Kohki Akiyama, Stephan Irle, Peter McCourt, Toshinori Kinoshita, Takashi Ooi, Yuichiro Tsuchiya	4. 巻 362
2. 論文標題 A femto-molar range suicide germination stimulant for the parasitic plant <i>Striga hermonthica</i>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 1301-1305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aau5445	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuyoshi Ohtani, Yuto Tsuchiya, Daisuke Uruguchi and Takashi Ooi	4. 巻 -
2. 論文標題 Photocatalytic Borylcyclopropanation of $\alpha$ -Boryl Styrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qo00197b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Kohei Yamada, Makoto Sato, and Takashi Ooi	4. 巻 140
2. 論文標題 Catalyst-Directed Guidance of Sulfur-Substituted Enediolates to Stereoselective Carbon-Carbon Bond Formation with Aldehydes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5110-5117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b12949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Ryo Shibazaki, Naoya Tanaka, Kohei Yamada, Ken Yoshioka, and Takashi Ooi	4. 巻 57
2. 論文標題 Catalyst-Enabled Site-divergent Stereoselective Michael Reactions: Overriding Intrinsic Reactivity of Enynyl Carbonyl Acceptors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 4732-4736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201800057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Yasutaka Kawai, Hitoshi Sasaki, Kohei Yamada, and Takashi Ooi	4. 巻 47
2. 論文標題 Allenedicarboxylate as a Stereochemically Labile Electrophile for Chiral Organic Base-Catalyzed Stereoselective Michael Addition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 594-597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Daisuke Uruguchi, Hitoshi Sasaki, Yuto Kimura, Takaki Ito, and Takashi Ooi	4. 巻 140
2. 論文標題 Molecular Design, Synthesis, and Asymmetric Catalysis of a Hexacoordinated Chiral Phosphate Ion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 2718-2721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b13433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohsuke Ohmatsu, Yukino Furukawa, Mari Kiyokawa and Takashi Ooi	4. 巻 53
2. 論文標題 Diastereo- and enantioselective phase-transfer alkylation of 3-substituted oxindoles with racemic secondary alkyl halides	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 13113-13116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC07122A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計68件 (うち招待講演 22件 / うち国際学会 21件)

1. 発表者名 中島 翼, 大松 亨介, 大井 貴史
2. 発表標題 光レドックス触媒とチオール触媒の協働作用によるシリルエノールエーテルのアリル位Mannich型反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤森 春佳, 大松 亨介, 大井 貴史
2. 発表標題 シリルエノールエーテルのアリル位ヘテロアリール化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田 博貴, 大松 亨介, 大井 貴史
2. 発表標題 水素原子移動触媒による含フッ素ベンジル位C-H官能基化反
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大井 貴史
2. 発表標題 分子を創り、振舞いを理解する
3. 学会等名 第31回万有仙台シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大井 貴史
2. 発表標題 ないものを創る希望の有機触媒
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大井 貴史
2. 発表標題 有機イオン対の分子設計に基づく触媒機能の創出
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Behavior of Molecules: From Catalysis to Biological Functions
3. 学会等名 SCS Lectureships (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Hybrid catalysis for Unconventional Organic Transformation
3. 学会等名 第3回ハイブリッド触媒公開シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design and Asymmetric Catalysis of Weakly-Coordinating Chiral Anions
3. 学会等名 Markovnikov Congress on Organic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 有機イオンの分子設計と触媒機能
3. 学会等名 京都大学特別講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design and Asymmetric Catalysis of Weakly-Coordinating Chiral Anions
3. 学会等名 The 8th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Zwitterionic 1,2,3-Triazolium Amidate as a Catalyst for Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Radical Alkylation
3. 学会等名 The 14th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design and Asymmetric Catalysis of Weakly-Coordinating Chiral Anions
3. 学会等名 The First International Symposium on Molecular Recognition and Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design of Organic Ions for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 Symposium on Supramolecular Chemistry in Celebration of Professor Julius Rebek 75th birthday (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Behavior of Molecules: From Catalysis to Biological Functions
3. 学会等名 Department Seminar in Wuhan University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 分子を創り、振舞いを理解する
3. 学会等名 第22回スクリプス・バイオメディカルフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Suzuki, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
2. 発表標題 Zwitterionic 1,2,3-Triazolium Amidate as a Catalyst for Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Radical Alkylation
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Onai, Yuto Tsuchiya, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi
2. 発表標題 Divergence in Photoredox Reaction: Radical Addition of $\alpha$ -Bromo Nitroalkanes to Styrene Derivatives
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naho Matsuyama, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
2. 発表標題 Palladium-Halide Ion Hybrid Catalysis for Base-Free Allylation of Carbonyl Compounds with Allylic Carbonates
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kailong Zhu, Tsuyoshi Ohtani, Chandra Bhushan Tripathi, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi
2. 発表標題 Formal Hydroformylation of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acids under Photoexcited Ketone Catalysis
3. 学会等名 2019 International C-H Functionalization Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Suzuki, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
2. 発表標題 Zwitterionic 1,2,3-Triazolium Amidate as a Catalyst for Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Radical Alkylation
3. 学会等名 2019 International C-H Functionalization Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuto Tsuchiya, Ryota Onai, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi
2. 発表標題 Divergence in Photoredox Reaction: Radical Addition of $\alpha$ -Bromo Nitroalkanes to Styrene Derivatives
3. 学会等名 2019 International C-H Functionalization Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土屋 祐人, 小内 椋太, 浦口 大輔, 大井 貴史
2. 発表標題 光触媒反応における経路分岐: $\alpha$ -ブロモニトロアルカンのスチレンに対するラジカル付加
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小内 椋太, 土屋 祐人, 浦口 大輔, 大井 貴史
2. 発表標題 光触媒反応の経路分岐: - ニトロアルキルラジカルのスチレン類に対する付加の機構考察
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松山 菜歩, 大松 亨介, 大井 貴史
2. 発表標題 パラジウム-ハロゲン化物イオン協働触媒作用によるカルボニル化合物のアリル化反応
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Suzuki, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
2. 発表標題 Zwitterionic 1,2,3-Triazolium Amidate as a Catalyst for Photoinduced Hydrogen-Atom Transfer Radical Alkylation
3. 学会等名 第12回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Morita, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Cyanoalkylation of Electron-Deficient Olefins
3. 学会等名 第12回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular design of organic ions for asymmetric catalysis
3. 学会等名 Advances in Organocatalysis, SCI (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design and Asymmetric Catalysis of Weakly-Coordinating Chiral Anions
3. 学会等名 International Conference on Organometallics and Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design of Organic Ion Pairs for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 ICCC 2018: Post Conference in Nagasaki (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Ion-Pair Catalysis for Selective Organic Synthesis
3. 学会等名 The Second Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design of Organic Ion Pairs for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 Chinese Chemical Society Chemistry Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 土屋祐人、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 可視光触媒を用いたラジカル付加-環化反応によるイソオキサゾリン-N-オキシドの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nakashima, T.; Ohmatsu, K.; Ooi, T.
2. 発表標題 Direct Allylic C-H Alkylation of Enol Silyl Ethers Enabled by Photoredox-Bronsted Base Hybrid Catalysis
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 孫福凌、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 ラジカルカチオンの強酸性の活用にもとづくケテンシリルアセタールのアリル位アルキル化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nagato, Y.; Ohmatsu, K.; Ooi, T.
2. 発表標題 Hybrid Catalysis for Catalytic Stereoconversion of L-Amino Acid Derivatives to D-Isomers
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松山菜歩、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 パラジウム-ハロゲン化物イオン協働触媒作用によるカルボニル化合物のアリル化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上岡史人、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 高堅牢性キラルポレートの新製とアニオン指向型触媒的不斉反応への応用
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大谷毅、土屋祐人、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 Photocatalytic Borocyclopropanation of Vinylboronate
3. 学会等名 第11回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島翼、佐藤真、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 光レドックス触媒とブレンステッド塩基触媒の協働作用によるシリルエノールエーテルのアリル位C-Hアルキル化反応
3. 学会等名 第11回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡史人、田中直也、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 高堅牢性キラルパラトイオンの創製とアニオン指向型触媒的不斉反応への応用
3. 学会等名 第11回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 有機イオン対触媒の設計と機能創出
3. 学会等名 第114回有機合成シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 分子を創り、振舞いを理解する：触媒機能から生物活性まで
3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田康平、河合靖貴、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 軸不斉のラセミ化を伴うアレンジエステルへの立体選択的Michael付加
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島翼、佐藤真、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 光レドックス触媒とプレnstेटド塩基触媒の協働作用によるシリルエノールエーテルのアリル位C-Hアルキル化反応
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永戸雄也、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 -アミノカルボニル化合物の触媒的異性化反応
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡史人、田中直也、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 高堅牢性キラルポラートイオンの創製とアニオン指向型触媒的不斉反応への応用
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木隆平、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 1,2,3-トリアゾールを鍵骨格とする超分子キラル酸触媒の開発
3. 学会等名 第35回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡史人、田中直也、浦口 大輔、大井 貴史
2. 発表標題 非配位性アニオン触媒を指向した高堅牢性キラルポラートイオンの創製
3. 学会等名 第35回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 新しい分子の振舞いを理解する：触媒機能から生物活性まで
3. 学会等名 有機合成夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村悠人、佐々木仁嗣、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 触媒的利用を志向した新奇キラル6配位リン化合物の合成および物性評価
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木隆平, 大松亨介, 大井貴史
2. 発表標題 アニオン捕捉型超分子キラルプレステッド酸触媒の開発と応用
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡史人, 田中直也, 浦口大輔, 大井貴史
2. 発表標題 新規キラルヒドロジェンボレートの創製と触媒機能評価
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今泉直樹, 荒巻吉孝, 大井貴史
2. 発表標題 ルイス酸、ルイス塩基間での一電子移動によるラジカルイオンペア形成と光酸化還元反応触媒への展開
3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ooi
2. 発表標題 Molecular Design of Organic Ion Pairs for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 1st International Symposium on Catalysis for Sustainable Chemical Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kosuke Kato, Daisuke Uraguchi, and Takashi Ooi
2. 発表標題 Stereoselective Mannich-type Reaction of Aromatic Lactams under the Catalysis of Chiral Ammonium Betaines
3. 学会等名 1st International Symposium on Catalysis for Sustainable Chemical Synthesis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yusuke Morita, Kohsuke Ohmatsu, and Takashi Ooi
2. 発表標題 Catalytic Asymmetric Strecker Reaction of Ketoimines with Potassium Cyanide
3. 学会等名 1st International Symposium on Catalysis for Sustainable Chemical Synthesis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田康平、佐藤真、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 分子内アシル転位を経る触媒的不斉グリコレートアルドール反応の開発と理論計算による反応機構解析
3. 学会等名 第10回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村悠人、佐々木仁嗣、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 反応性カチオン種の制御を指向した新規キラル非配位性アニオン型触媒の創製と機能評価
3. 学会等名 第10回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 土屋祐人、大谷毅、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 ドナー - アクセプター型イミンの光触媒機能創出
3. 学会等名 第10回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村悠人、佐々木仁嗣、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 反応性カチオン種の制御を指向した新規キラル非配位性アニオン型触媒の創製と機能評価
3. 学会等名 第28回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 木村悠人、佐々木仁嗣、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 触媒的利用を志向した新奇キラル六配位リン化合物の合成および物性評価
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木仁嗣、木村悠人、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 新規キラル6配位型キラルホスフェイトイオンの分子設計・合成および不斉触媒反応への応用
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今泉直樹、荒巻吉孝、大井貴史
2. 発表標題 光照射下でのラジカルイオンペア形成と触媒的結合形成反応への展開
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 登優美子、山田康平、浦口大輔、大井貴史
2. 発表標題 触媒的不斉Michael付加を利用した 置換型2,3-ブタジエン酸エステルの速度論的光学分割
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田康平、河合靖貴、浦口大輔、大井 貴史
2. 発表標題 軸性不斉のラセミ化を伴うアレンジエステルへの立体選択的Michael付加
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木隆平、古川由季乃、大松亨介、大井貴史
2. 発表標題 1,2,3-トリアゾールを鍵骨格とするアニオン補足型超分子キラルプレステッド酸触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井貴史
2. 発表標題 新しい分子の振舞いを理解する：触媒機能から生物活性まで
3. 学会等名 第32回農薬デザイン研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

国際研究集会 Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Nagoya	開催年 2018年～2018年
--	--------------------

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------