

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2016～2020

課題番号：16H06354

研究課題名(和文) 基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の創製

研究課題名(英文) Development of Functional Organosuperbase Catalysts Enabling Molecular Recognition

研究代表者

寺田 眞浩 (TERADA, Masahiro)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：50217428

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 145,000,000円

研究成果の概要(和文)：超強塩基性を備えた有機分子が従来の有機塩基では成し得なかった分子変換において特異な反応活性を示すことが明らかにされ脚光を浴びるようになってきた。本研究はこれまで触媒としての利用がほとんどなされていなかった超強塩基性有機分子に着目し、触媒としての機能開拓を図るとともに不斉認識などを付与した基質認識型・超強塩基性有機分子触媒を設計開発し、高度分子変換に要求され触媒反応系の開拓を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発により高度分子変換に要求される「先例の無い触媒活性」「高い立体選択性」「回収再使用系の構築」が実現されることで、分子変換ひいてはプロセス化学に変革をもたらすことが期待される。また、超強塩基性官能基を有する有機分子触媒の触媒作用機構の詳細については依然として十分に解明されていない。触媒サイクルや立体化学制御機構を理解し、指導原理を見出すことで超強塩基性有機分子触媒に関する学術的な深化を遂げることができる。

研究成果の概要(英文)：Brønsted bases have been extensively employed for activation of reactants having an acidic proton. Among these, organobases were commonly utilized as a reagent for molecular transformations, however applicable transformations have been quite limited because of these less basic properties. In recent years, intensive interest has been devoted to the development of organosuperbases, although little attention has been devoted to the catalytic use of these fascinating molecules. We focused on the utilization of these organosuperbase as a catalyst and the development of functional organosuperbase catalysts enabling molecular recognition, namely, chiral organosuperbases. The purpose of this research is that the design and synthesis of chiral organosuperbases, which have unprecedented and remarkable catalytic activity, high selectivity, and construction of catalyst-recycling system. As the result, we have successfully developed a new type of chiral organosuperbase catalysts.

研究分野：有機合成化学

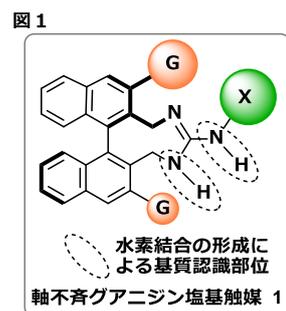
キーワード：不斉合成 有機分子触媒 水素結合 塩基 触媒 分子変換 分子認識

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境負荷の軽減を目的とした高度分子変換法の開発は、モノづくりの根幹を支える有機合成化学において最重要課題の一つとなっている。ブレンステッド塩基は酸性プロトンを有する反応基質の活性化剤として多用されてきたが、多くの場合、強塩基性を備えたアルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属塩が主流となってきた。一方、有機塩基は反応剤として有機変換反応に汎用されてはいるものの塩基性が充分でないため対象となる分子変換が限られていた。近年になって、超強塩基性を備えた有機分子が従来の有機塩基では成し得なかった分子変換において特異な反応活性を示すことが明らかにされ、脚光を浴びるようになってきた。しかし、こうした強塩基性金属塩あるいは超強塩基性有機分子による分子変換は、いずれも当量を用いることが前提となっており、触媒としての利用はこれまでほとんど関心が払われてこなかった。超強塩基性有機分子に着目し、これらの触媒としての機能開拓を図ることに加え、不斉認識などの基質認識能を付与した基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発ができれば、従来法では困難とされてきた高度分子変換が可能になると期待される。

これまでに申請者らはブレンステッド塩基触媒の開発研究の一環として、強塩基性を有する有機分子触媒の設計開発に取り組み、2006年にグアニジンにピナフチル骨格を導入した軸不斉強塩基触媒(1)の開発に成功している。反応基質と水素結合を介した相互作用を利用することで、高い立体制御を達成してきた(M. Terada, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2010**, 1159-1168) (図1)。しかし、既存の塩基性有機分子触媒では、その塩基性が不十分なゆえに基質適用範囲の拡充はもはや多くを望めないのが現状となっていた。



このようにブレンステッド塩基に新たな可能性を追求するには分子設計の抜本的な見直しは不可避の状況となっていた。そこで申請者らは従来研究の問題解決を図るために、超強塩基性有機分子であるホスファゼンに着目した。ホスファゼンは単位構造となる P=N ユニット (イミノホスホラン) の数が増えるほど塩基性が增大することが報告されており、これまでにユニット数に応じて P1 から P7 まで合成されている(*Liebigs. Ann.* **1996**, 1055)。比較的よく用いられているホスファゼン塩基は、グアニジンよりもわずかに高い塩基性を示す P1-*t*-Bu ホスファゼンと、アルカリ金属 *t*-BuO⁻ (*t*-BuOM) よりも高い塩基性を示す P4-*t*-Bu ホスファゼンである。しかし、こうした有機超強塩基の有機合成化学への利用はまだ途についたばかりであり、特に、ホスファゼン塩基に不斉源を導入し、不斉触媒を開発した例は Ooi らによるキラル P1 ホスファゼンの例が報告されているのみである(*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12392)。P1 ホスファゼンの塩基性は前述の通り、グアニジンよりわずかに高いものの、より高い塩基性を示す有機分子の機能化、すなわち基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の開発は全くの未開拓な研究分野となっていた。

2. 研究の目的

本研究の核心である超強塩基性有機分子触媒は触媒分子そのものを安定な共有結合で構築可能なことから分解などの問題を回避でき、回収も比較的容易である。回収再利用系の構築を含め、高い活性と選択性の獲得など、環境負荷の軽減を図る新規触媒の設計開発は真に有用な高度分子変換が切望されるプロセス化学においてその重要性は高まる一方となっている。本研究は、ブレンステッド塩基、なかでもこれまで触媒としての利用がほとんどなされていなかった超強塩基性有機分子に着目し、これらの触媒としての機能開拓を図るとともに、不斉認識や分子認識など基質認識能を付与した基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発を目的とした(図2)。この設計開発により高度分子変換に要求される「先例の無い触媒活性」「高い立体選択性」「回収再利用系の構築」を実現し、分子変換ひいてはプロセス化学にイノベーションをもたらすことを目標としている。

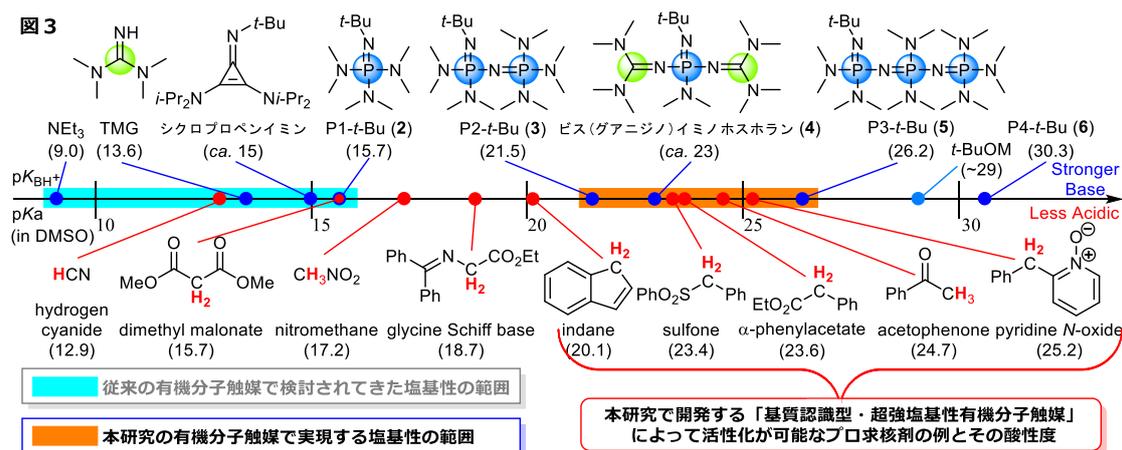
図2



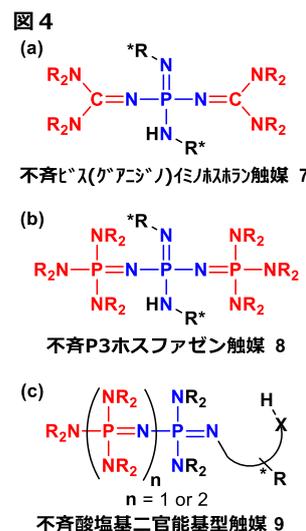
3. 研究の方法

本研究では、従来の塩基性有機分子触媒で検討されてきた塩基性の範囲(図3:ブルーの帯)を大きく超える塩基性の範囲(図3:オレンジの帯)を対象としており、これまで活性化が困難

であったプロ求核剤を利用した触媒反応系の構築を可能とするのが特徴である。これら「基質認識能を付与した不斉超強塩基性有機分子触媒」の開発研究を通じ、従来のブレンステッド塩基反応の価値観を大きく変える革新的なアプローチをもたらすことを目指した。



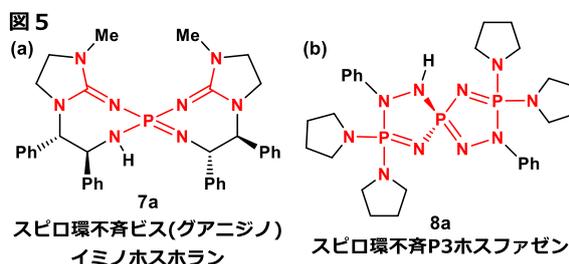
基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の開発にあたっては、イミノホスホランユニットを基本骨格とし、これにイミノ基を介した共役系を導入することで高い塩基性の獲得と基質認識能を付与することで、本研究の目的である「基質認識型・超強塩基性有機分子触媒」の設計開発を行った。特に、超強塩基性の実現と同時に基質認識機能を獲得することは本研究における重要な課題であった。この際、脱プロトン化で生じるアニオン性求核剤と触媒の共役酸を「水素結合」を介して相互作用させることで不斉反応場の精密制御を試みた。触媒開発にあたり二つの設計指針を採用した。まず、単官能基型 (monofunctional) ・超強塩基性有機分子触媒としてビス(グアニジノ)イミノホスホラン(4) (図 3) を基本骨格とする **7** (図 4a) ならびに P3 ホスファゼン(5) (図 3) を基本骨格とする **8** (図 4b) を考案した。一方、超強塩基性ユニットとともに水素結合ドナーとなるブレンステッド酸を同一分子に組み込んだ、いわゆる酸塩基二官能基型 (bifunctional) ・超強塩基性有機分子触媒として **9** (図 4c) を計画した。いずれの場合も超強塩基性ユニットと水素結合形成サイトを効果的に配置した分子設計にしない限り、制御された不斉反応場の構築は容易ではないが、**7, 8** ともに擬 C₂ 対称性を備え、制御された不斉反応場の構築に有利な分子設計となっている。本研究で開発する超強塩基性有機分子触媒は P2-*t*-Bu~P3-*t*-Bu ホスファゼンと同等の極めて高い塩基性を実現することが可能である (図 3: スケール上側の **3~5**)。従って、従来の有機分子触媒では活性化が困難であったプロ求核剤を利用した触媒反応系の開拓が期待され (図 3: スケール下側の赤の片括弧で括ったプロ求核剤など)、「基質認識型・超強塩基性有機分子触媒による効率的かつ選択的な物質変換」という未踏領域を開拓することとした。



「基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計」とともに「対象とする触媒反応系の開拓」、さらには「立体選択性の発現機構と反応機構の解析」と、3つの研究がうまく連動することで強力に研究を推進することが可能となる。研究代表者の寺田はこれら 3 項目の統括をするとともに、主に超強塩基性有機分子触媒の設計開発を担当し、研究代表者と所属を同じくする近藤准教授は研究分担者として触媒反応系の開拓を中心に、また、他機関 (岩手大学) に所属する是永教授は研究分担者として量子科学計算による解析を主に担当した。3者が連携することで量子科学計算による解析結果を触媒分子や反応系の設計へとフィードバックし、研究開発の推進を理論的に支援する体制のもとで研究推進を図った。

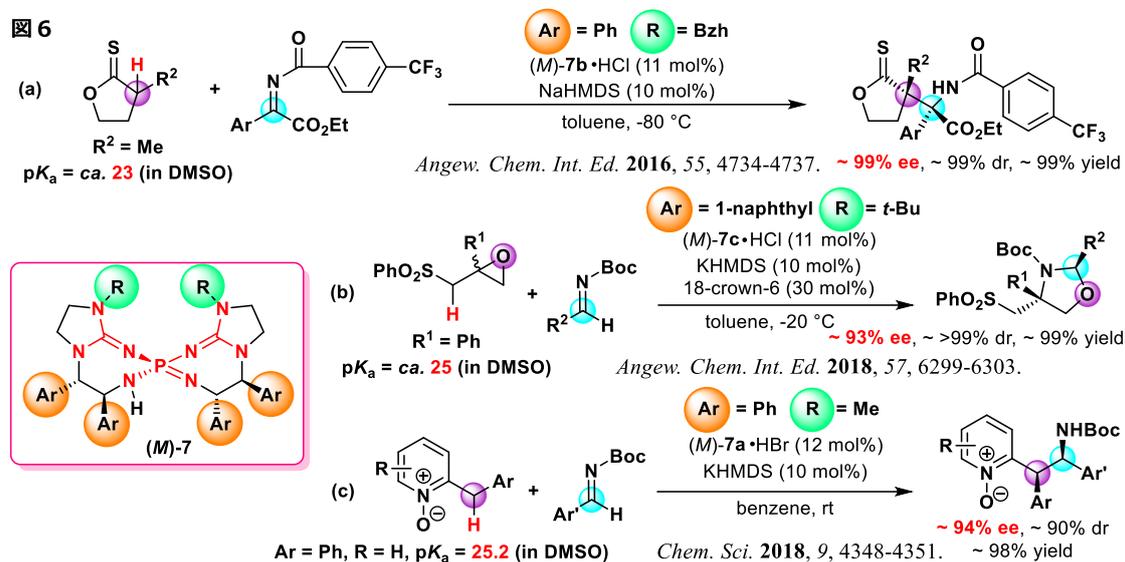
4. 研究成果

本研究を開始するにあたって超強塩基性を示す基質認識型・有機分子触媒としてすでに開発に成功していた擬 C₂ 対称性を有するスピロ環不斉ビス(グアニジノ)イミノホスホラン **7a** (図 5a) (*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15306 お



よび *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15836)ならびにその誘導体を用いた触媒反応系の開拓を推進した。一方、スピロ環不斉 P3 ホスファゼン **8a** の基本骨格の合成にも成功しており (*Synlett* **2013**, *24*, 2531) (図 5b)、これらの触媒としての利用について検討した。

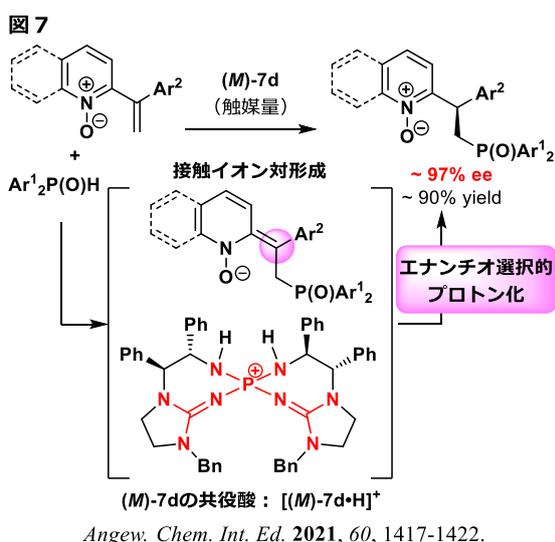
先ず、スピロ環不斉ビス(グアニジノ)イミノホスホラン **7** の各種誘導体を用いて触媒反応系の拡充を検討した。これまでのカルボニル基の α 位の脱プロトン化を起点とした触媒反応系の開拓とともに、カルボニル基以外のプロ求核剤の活性化を活用した触媒反応系を探索した結果、以下の触媒反応系をはじめとするいくつかの反応開発に成功した (図 6)。



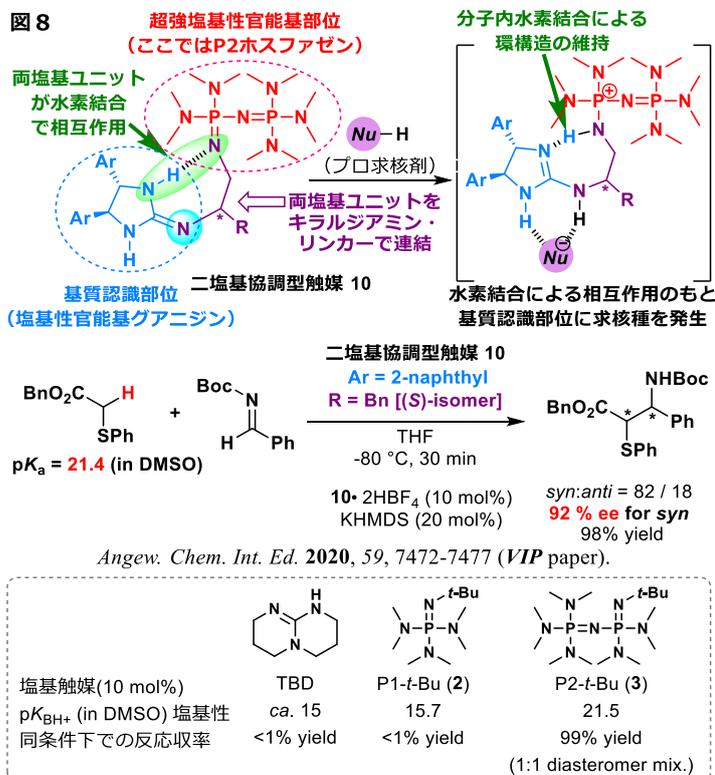
酸性度の低いプロ求核剤としてチオノラクトンを用いた反応系では第 4 級不斉炭素を含む連続した 4 置換炭素の立体化学制御を達成している (図 6a)。**7c** を用いることでスルホンの α 位の脱プロトン化に続くエポキシドの開環を経て進行するイミンとの形式的な環化付加反応の開発に成功した (図 6b)。さらに、**7a** はピリジン *N*-オキシドのベンジル位の脱プロトンにも優れた触媒活性を示し、高収率で立体選択性良く生成物を与えた (図 6c)。このように、いずれのプロ求核剤も該当するプロトンの酸性度は低く ($pK_a = 23\sim 25$ in DMSO)、活性化には強力な塩基が必要な反応系ばかりである。**7** が超強塩基性を有すること、また、 C_2 対称性を有する合理的な分子設計としたことで初めて成しえた高度な立体化学制御と効率的な分子変換ということが出来る。

7 が酸性度の低いプロ求核剤の活性化を経る触媒反応系に優れた触媒機能を示すことを明らかにしてきたが、**7** の共役酸が触媒反応系で過渡的に生じるアニオン種中間体のエナンチオ選択的プロトン化の触媒としても機能することを明らかにした (図 7)。超強塩基 **7d** がプロ求核剤を脱プロトン化することで生じる共役酸 $[\text{7d}\cdot\text{H}]^+$ は弱酸であるにもかかわらず立体選択的なプロトン化機能を示したことから、この方法論に基づく新たな触媒反応系への展開が期待される結果となっている。

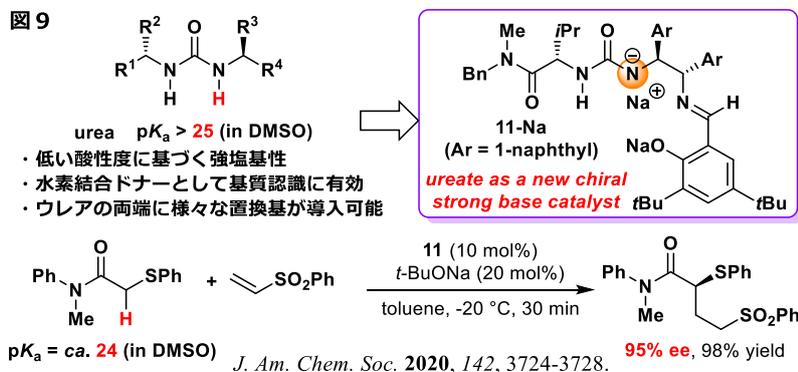
研究計画の遂行にあたりスピロ環不斉 P3 ホスファゼン **8a** の開発を進めるか否かが懸念事項となった (図 5b)。**8a** はより塩基性の高い P3 ホスファゼンを母骨格として有しており **7** に比較し若干の塩基性の向上は期待されるものの、**7** と同様の分子設計のため構築される不斉反応場も類似していると考えられた。従って、反応系の格段の拡充には結び付けにくく、しかも **8a** はスピロ環由来の螺旋不斉は有するものの、不斉源の導入は容易ではなく、触媒反応系を大幅に拡充する目的には必ずしも合致していなかった。そのため、**8a** を基本骨格とする触媒開発を一旦中断し、酸塩基二官能基型・不斉超強塩基性有機分子触媒 **9** を開発する具体的な検討に入った (図 4c)。二官能基型は有機分子触媒の設計指針として定番となっているが、この **9** の触媒分子設計がきっかけとなり、『二つの独立した塩基性官能基を触媒分子内に組み込んだ「二塩基協調型触媒 **10** (図 8)」』という思いがけない着想をもた



らすことになった。酸塩基二官能基型触媒 **9** の酸性官能基はそもそも求電子剤を補足する基質認識部位として導入していることから必ずしも酸性官能基である必要は無く、水素結合供与の性質を備えていれば良いとの考えに至り、塩基性官能基であるグアニジンの N-H 官能基で代用できると考えたのがきっかけである。過去、グアニジンを塩基性官能基とする軸不斉グアニジン塩基触媒 **1** (図 1) の設計開発を通じて培った研究経験を生かした分子設計である。触媒分子内に組み込んだ二つの塩基性官能基の一つは基質認識をするための官能基 (グアニジン) として、残りの一つは超強塩基性を担保するための官能基 (ホスファゼン) として導入し、互いに水素結合を介して相互作用する分子設計となっている。この新規触媒 **10** による反応系の開発にも成果を挙げており、酸性度の低いプロ求核剤を用いる反応において、高収率かつ高立体選択性を実現した。アキラルな有機塩基の比較で P2-*t*-Bu (**3**) のみが **10** と同様に高い活性を示していることから **10** が超強塩基性を備えていることは明白である (図 8 中、点線で囲った比較実験参照)。 **10** はグアニジン部位とホスファゼン部位とをジアミンで連結するという 3 成分連結に基づく収束合成によって多様な置換パターン of 触媒合成が容易にできる。特に、超強塩基性部位として導入した P2 を P3 にするなどホスファゼン部位を変えることで超強塩基性をさらに向上させることができ、プロ求核剤のさらなる拡充に基づく触媒反応系の開拓に威力を発揮するものと期待される超強塩基性有機分子触媒である。



前述の新たに開発した触媒 **10** は 3 成分連結に基づく収束合成によって簡便に合成でき、触媒のライブラリー構築が極めて容易な点もその特徴としている。触媒反応系の拡充の観点から、こうしたライブラリー構築が容易な超強塩基性有機分子触媒の開発研究は益々重要になることが予測された。この多様な置換パターンを迅速に合成することが可能な塩基触媒としてウレアのアルカリ金属塩であるウレアートを塩基性官能基とした新規な超強塩基性分子触媒 **11** の設計開発を着想するに至った (図 9)。ウレア官能基の両端に多彩な置換基を導入でき容易にライブラリー構築ができると期待され、なおかつ N-H の酸性度は低く、脱プロトン化した後のウレアートは超強塩基性を示すと考えられる。また、ウレア官能基が有機分子触媒の基質認識部位として多用されてきたことも分子設計の鍵となっている。Schiff 塩基部を導入した **11** を用いることで高度な立体化学制御を実現し、ウレアートを塩基性官能基とした不斉触媒の開発にも成功した。



このように本研究の推進によって、当初の計画には予定していなかった二つの新規触媒を独創的な発想のもとに設計開発することに成功した。特に、これらの新規触媒では多様な置換パターンに基づく触媒ライブラリーを構築できる分子設計が強みとなっており、今後、様々な触媒反応系に合致した超強塩基性分子触媒の開発が大いに期待される成果を挙げる事ができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 94
2. 論文標題 Development of Molecular Transformations on the Basis of Catalytic Generation of Anionic Species by Organosuperbase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 339 ~ 356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200308	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 Das Saikat, Hu Qiupeng, Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Enantioselective Protonation: Hydrophosphinylation of 1,1 Vinyl Azaheterocycle N Oxides Catalyzed by Chiral Bis(guanidino)iminophosphorane Organosuperbase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 1417 ~ 1422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202012492	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 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Brønsted Base Catalyzed Formal Reductive [3+2] Annulation of 4,4,4 Trifluorocrotonate and Iminoketones	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 585 ~ 588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002943	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 Kondoh Azusa, Aita Kohei, Ishikawa Sho, Terada Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Tetrasubstituted Furans through One-Pot Formal [3 + 2] Cycloaddition Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2105 ~ 2110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00619	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 Kondoh Azusa, Tasato Naoko, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Brønsted Base-Catalyzed Transformation of , -Epoxyketones Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement for the Synthesis of Allylic Alcohols Having a Tetrasubstituted Alkene Moiety	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5170 ~ 5175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01765	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 Kondoh Azusa, Ma Chaoyan, Terada Masahiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of diarylalkanes through an intramolecular/intermolecular addition sequence by auto-tandem catalysis with strong Brønsted base	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10894 ~ 10897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC04512H	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 Kondoh Azusa, Ishikawa Sho, Terada Masahiro	4. 巻 18
2. 論文標題 Enantioselective hydrophosphinylation of 1-alkenylphosphine oxides catalyzed by chiral strong Brønsted base	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 7814 ~ 7817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D00B01778G	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 Kondoh Azusa, Ishikawa Sho, Terada Masahiro	4. 巻 142
2. 論文標題 Development of Chiral Ureates as Chiral Strong Brønsted Base Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3724 ~ 3728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b13922	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 Kondoh Azusa, Oishi Masafumi, Tezuka Hikaru, Terada Masahiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Development of Chiral Organosuperbase Catalysts Consisting of Two Different Organobase Functionalities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7472 ~ 7477
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202001419	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 Kondoh Azusa, Ozawa Ryosuke, Terada Masahiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Synthesis of Trisubstituted Allenamides Utilizing 1,2-Rearrangement of Dialkoxyposphoryl Moiety under Brønsted Base Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1164 ~ 1167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190489	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 Kondoh Azusa, Koda Kazumi, Terada Masahiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Organocatalytic Nucleophilic Substitution Reaction of gem-Difluoroalkenes with Ketene Silyl Acetals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2277 ~ 2280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00566	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 Kondoh Azusa, Iino Akio, Ishikawa Sho, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Efficient Synthesis of Polysubstituted Pyrroles Based on [3+2] Cycloaddition Strategy Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement under Brønsted Base Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15246 ~ 15253
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803809	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 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Brønsted Base-Catalyzed Reductive Cyclization of Alkynyl α -Iminoesters through Auto-Tandem Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5309 ~ 5313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b02236	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 Kondoh Azusa, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Organocatalytic Arylation of α -Ketoesters Based on Umpolung Strategy: Phosphazene-Catalyzed SNAr Reaction Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 13110 ~ 13113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803218	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 Hu Qiupeng, Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Enantioselective direct Mannich-type reactions of 2-benzylpyridine N-oxides catalyzed by chiral bis(guanidino)iminophosphorane organosuperbase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4348 ~ 4351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8SC00808F	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 Kondoh Azusa, Akahira Shiori, Oishi Masafumi, Terada Masahiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Enantioselective Formal [3+2] Cycloaddition of Epoxides with Imines under Brønsted Base Catalysis: Synthesis of 1,3-Oxazolidines with Quaternary Stereogenic Center	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6299 ~ 6303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201802468	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 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 24
2. 論文標題 Brønsted Base-Catalyzed Umpolung Intramolecular Cyclization of Alkynyl Imines	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3998 ~ 4001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201800219	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 Kondoh Azusa, Ozawa Ryosuke, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Intramolecular addition of benzyl anion to alkyne utilizing [1,2]-phospha-Brook rearrangement under Brønsted base catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 7277 ~ 7281
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB02059G	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 Kondoh Azusa, Koda Kazumi, Kamata Yuji, Terada Masahiro	4. 巻 46
2. 論文標題 Synthesis of Indolizine Derivatives Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement/Cycloisomerization Sequence	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1020 ~ 1023
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170377	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 Kondoh Azusa, Kamata Yuji, Terada Masahiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Synthesis of Enantioenriched α -Amino- β , γ -unsaturated Esters Utilizing Palladium-Catalyzed Rearrangement of Allylic Carbamates for Direct Application to Formal [3 + 2] Cycloaddition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1682 ~ 1685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b00471	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 Kondoh Azusa, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 23
2. 論文標題 Generation and Application of Homoenate Equivalents Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement under Brønsted Base Catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2769 ~ 2773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201605673	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 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 76
2. 論文標題 Novel Transformations Utilizing [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement Under Brønsted Base Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 151 ~ 163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.76.151	査読の有無 無
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 Kondoh Azusa, Ishikawa Sho, Aoki Takuma, Terada Masahiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of 2,3-allenylamides utilizing [1,2]-phospha-Brook rearrangement and their application to gold-catalyzed cycloisomerization providing 2-aminofuran derivatives	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12513 ~ 12516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6CC06591K	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 Kondoh Azusa, Terada Masahiro	4. 巻 14
2. 論文標題 Brønsted base-catalyzed three-component coupling reaction of α -ketoesters, imines, and diethyl phosphite utilizing [1,2]-phospha-Brook rearrangement	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 4704 ~ 4711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6OB00739B	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 Terada Masahiro、Kondoh Azusa、Takei Akira	4. 巻 27
2. 論文標題 Novel Methodology for the Efficient Synthesis of 3-Aryloxindoles: [1,2]-Phospha-Brook Rearrangement? Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Sequence	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1848 ~ 1853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0035-1561859	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17件 (うち招待講演 17件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Masashiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Chiral Brønsted Base Catalysis
3. 学会等名 Pharmaron Lecture Series No. 1, Department Seminal of Shanghai Jiao Tong University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Higher Ordered Organosuperbase as Enantioselective Catalyst
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 寺田真浩
2. 発表標題 水素結合を戦略的相互作用として用いる有機分子触媒の創製
3. 学会等名 第54回 有機反応若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Enantioselective Catalysis by Chiral Bis(guanidino)iminophosphorane Organosuperbase
3. 学会等名 6th Japan-UK Symposium on Asymmetric Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids & Bases
3. 学会等名 Department Seminal of Guangzhou University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids & Bases
3. 学会等名 Department Seminal of Fudan University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids & Bases
3. 学会等名 Department Seminal of East China Normal University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids & Bases
3. 学会等名 Department Seminal of Shanghai Jiao Tong University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Chiral Bis(guanidino)iminophosphorane as Organosuperbase Catalyst
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 Masahiro Terada
2. 発表標題 Efficient Asymmetric Synthesis of Enantio-Enriched Compounds
3. 学会等名 BIO-FORUM 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Chiral Bis(guanidino)iminophosphorane as Organosuperbase Catalyst
3. 学会等名 The 5th Organic Chemistry Frontiers International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Recent Progress on Chiral Brønsted Acid and Base Catalysts in Asymmetric Synthesis
3. 学会等名 2nd FRIMS International Symposium on Frontier Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Chiral Bis(guanidino)iminophosphorane as Higher Order Organosuperbase Catalyst
3. 学会等名 International Conference on Chemistry for Human Development 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 New Aspects of Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids and Bases
3. 学会等名 Department Seminal of ICIQ: Institute of Chemical Research of Catalonia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 New Aspects of Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids and Bases
3. 学会等名 Department Seminal of Instituto de Investigaciones Quimicas (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 New Aspects of Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids and Bases
3. 学会等名 Department Seminal of Shanghai Jiao Tong University (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Masahiro Terada
2. 発表標題 Development of Chiral Bis(guanidino)iminophosphoranes as Uncharged Organosuperbase Catalysts for Enantioselective Transformations
3. 学会等名 C&FC 2016: 7th International Symposium on Catalysis & Fine Chemicals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 寺田真浩 他	4. 発行年 2016年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 244
3. 書名 有機分子触媒の化学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学理学研究科 化学専攻ホームページ http://www.chem.tohoku.ac.jp/ 研究室ホームページ http://www.orgreact.sakura.ne.jp/index.html

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
研究分担者	近藤 梓 (KONDOH Azusa) (30645544)	東北大学・理学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	是永 敏伸 (KORENAGA Toshinobu) (70335579)	岩手大学・理工学部・教授 (11201)	

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 Cambridge - Tohoku Organic Chemistry Symposium	開催年 2017年～2017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