

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 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：2011～2015

課題番号：23105004

研究課題名（和文）多機能型キラルオニウム塩の設計に基づく高選択的分子変換法の開拓

研究課題名（英文）Development of Highly Selective Molecular Transformations based on the Design of Catalytically Relevant, Multi-Functional Chiral Onium Salts

研究代表者

浦口 大輔 (Uraguchi, Daisuke)

名古屋大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70426328

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 39,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、P-スピロ型キラルアミノホスホニウムイオンの構造に内在する触媒機能、すなわち(a)共役塩基の触媒作用、(b)超分子イオン対の触媒作用(c)イオン性ブレンステッド酸触媒作用、(d)二相条件下での触媒作用、を武器に新規かつ多彩な高選択的分子変換の開発に取り組んだ。高度な共役付加反応や酸化/還元型反応に加えてラジカル反応の精密制御に成功し、イオン間力を鍵相互作用とする触媒化学の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：We developed a series of P-spiro chiral tetraaminophosphonium salts as organic molecular catalysts having a charge-assisted hydrogen-bonding ability. Their inherent abilities to exert four different, synthetically relevant asymmetric catalyses have been brought out through the unique molecular design on a single core structure, N4P+. These catalyses have been applied to the development of highly selective transformations, such as (1) an array of unusual conjugate additions which require multiple selectivity control, (2) a Payne-type oxidation of N-sulfonyl imines, (3) a reductive cross coupling of carbonyl compounds (formal pinacol coupling), and (4) a radical coupling reaction under photo-redox conditions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機分子触媒

## 1. 研究開始当初の背景

分子レベルでのものづくりにおいて、有機合成化学が果たすべき役割が大きいことは論をまたない。特に、キラルな有機分子を触媒とする化学は、「持続的利用に耐え得る化学合成法の確立」への社会的な要請の高まりとともに大きな注目を集め、世界的な研究・開発競争が激化している。その中で、キラルな有機イオン対を触媒とする化学はユニークな位置を占め、これまで主に二相条件下での触媒作用について精力的な研究が進められてきた。しかし、イオン間力を鍵相互作用として反応性のアニオン種を直接的に制御できるという、キラル有機カチオンの触媒機能の可能性が明確であるにもかかわらず、分子に潜在する能力を十分に引き出した反応が開発されてきたとは言い難い。これは、複雑なイオン交換プロセスが関与する相間移動条件や、本質的に距離と方向があいまいなイオン間力といった要素が、有機イオン対の触媒化学を詳細に理解することを妨げているためといえる。これに対し研究代表者は、水素結合を介したイオン間相互作用という概念の導入により、溶液中のカチオンとアニオンの距離と角度を規定することで「構造の定まったキラルイオン対」が生成し、結合形成を高立体選択的に制御できることを実証してきた。この成果は、キラル有機イオン対が持つ触媒機能の新たな可能性を拓くとともに、触媒作用への深い理解に基づき戦略的に触媒構造および反応を設計するための指針を示すものと位置づけることができる。

## 2. 研究の目的

申請者のこれまでの研究により実証された、水素結合とイオン間相互作用の組み合わせによる構造の定まったイオン対形成を基盤として、有機イオン対の構造制御に立脚した高効率かつ高選択的な分子変換反応を開拓し、今世紀のものづくりに利用可能な力量あるプロセスの実現を目指す。そのための鍵構造として *P*-スプロ型キラルアミノホスホニウムイオンを取り上げ、ここから引き出し得る多彩な触媒作用、すなわち、(a) 共役塩基の触媒作用、(b) 超分子イオン対の触媒作用、(c) イオン性 Brønsted 酸触媒作用、(d) 二相条件下での触媒作用を武器に、新規かつ多様な高選択的分子変換を開発する。また、分光学的手法を併用することで触媒の構造と機能の相関の本質に多角的に迫り、ここで得られる知見をイオン間力を鍵相互作用とする触媒化学における新たな指導原理にまで高めたい。

## 3. 研究の方法

本研究は、研究代表者の統括の下、博士後期課程学生 2 名及び前期課程学生 2 名が上記 (a)~(d) として挙げた触媒作用に立脚した反応開発をそれぞれ単独で受け持つ体制で行った。(a)~(d) についてそれぞれモデル反応を設定し、

触媒構造と立体選択性等の相関から触媒機能の詳細な理解を目指した。また、触媒分子構造の適切な修飾を継続的に行うことに加え、イオン間の相互作用について低温分光法を用いて精査した。さらに、理論化学的な手法を組み合わせることで、溶液中でのイオン対のふるまいの描像に迫った。

## 4. 研究成果

本研究では、入手・合成が容易なキラルアミンと五塩化リンから一挙に構築可能な、*P*-スプロ環を中心骨格とするアミノホスホニウムイオンに着目し、ここから (a) 共役塩基の触媒作用 (b) 超分子イオン対の触媒作用 (c) イオン性 Brønsted 酸触媒作用 (d) 二相条件下での触媒作用、という 4 つの触媒機能を引き出し、様々な高立体選択的炭素-炭素、炭素-ヘテロ結合形成反応の実現につなげた。以下にそれぞれの触媒作用に関する研究成果の概要を述べる。

## (a) 共役塩基の触媒作用

1 級アミンから合成した *P*-スプロ型アミノホスホニウムイオンは、中心の HN-P<sup>+</sup>-NH 構造に由来する高い水素結合能を持ち、イオン間力との協働により求核的アニオンを認識・制御できる。また、常にアニオン近傍に位置する弱酸性の NH プロトンにより、生成物前駆体であるアニオン種を速やかにプロトン化するという特徴がある。さらに、その共役塩基であるイミノホスホランは強い塩基性を示し、活性プロトンを持つ化合物から求核的アニオン種を発生させる。

①電子不足アルケンへの共役付加反応は基本的な結合形成反応のひとつであり、実用的な触媒システムが多数報告されている。一方、電子不足ポリエンへの共役付加反応はこれまでほとんど知られていない。これは、反応性の似通った反応点を複数備えた基質への付加反応において、そのうちの一つを選んで反応させることの難しさを反映した結果である。我々は、アミノホスホニウムイオンの力を利用することで、 $\delta$ -アルキル置換型のジェニルアシルピロールへのアズラクトンの共役付加において、ほぼ完全な 1,6-位置選択性と完全なジアステレオおよびエナンチオ選択性の獲得に成功した。さらに、 $\zeta$ -置換トリエンルアシルピロールに対するアズラクトンの 1,8-付加反応の 3 つの選択性に係る要素を完全に制御することに成功した。また、領域内共同研究により計算科学的な解析を行い、本反応の選択性発現の起源を明らかにした。

②有機過酸は、最も基本的で汎用性のある酸化剤のひとつとして、古くから広く用いられている。しかし、その熱安定性の低さに起因する潜在的な爆発性から、触媒的に有機過酸を発生させる手法の開発が求められている。また、生成した過酸をキラルな分子触媒によって制御し、立体選択的なプロセスの実現につなげることができれば、高い合成化学的価値がある。

本研究では、キラルアミノホスホニウムイオンの共役塩基であるイミノホスホランの高い塩基性が穏和な酸化剤である過酸化水素の活性化に有効であるという知見を基に、有機過酸等価体を経る分子変換の開発を目指して研究を行った。具体的には、Payne酸化と呼ばれるプロセスに着目し、*N*-スルホニルイミンの触媒的な不斉酸化反応の開発に取り組んだ。検討の結果、*L*-イソロイシンから合成したイミノホスホランを触媒として、様々な芳香族 *N*-スルホニルイミンをほぼ完全なエナンチオ選択性で酸化できる条件を見出した。一方、脂肪族イミンを基質とした反応では、 $\alpha$  位が四級炭素である場合を除いて反応条件を工夫する必要があったが、ジクロロメタンを溶媒として室温で反応を行うことで効率的に生成物が得られた。また、直鎖置換基を持つ脂肪族イミンを用いる反応では、かさ高い *N*-スルホニル基を用いることが重要であった。本法はグラムスケールの反応へも問題なく適用できるため触媒的な過酸等価体の発生と制御を実現できる手法として興味深い。

③電子不足アルケンへの共役付加反応とは対照的に、電子不足アルキンへの共役付加反応において高い立体選択性を得ることは難しい。これは、エナンチオ選択性につながる求核剤のプロキラル面の識別に加えて、生成する二重結合の立体化学の制御が求められるためであり、生成物の中心不斉と幾何異性の同時制御が課題として残されている。

我々は、キラルイミノホスホランの触媒化学に関する研究の一環として、末端に置換基を持つプロピオール酸等価体を用いる反応系に対してイミノホスホラン触媒機能の適用を試み、電子不足内部アルキンへの *E/Z* 選択的な触媒的不斉共役付加反応の開発に成功した。加えて、付加体を様々なキラル  $\alpha$ -四置換アミノ酸誘導体へと効率的に変換する手法を確立し、本法の合成化学的価値を明確にした。

④ふたつの不飽和結合を還元的につなぐカップリング反応は、強力な炭素-炭素結合形成反応のひとつである。なかでも、カルボニル化合物から 1,2-ジオールを直接的に得る反応は有用であり、古くから精力的に研究が進められている。しかしこれらの反応システムは一般に、多量の低原子価金属を必要とし環境負荷が高いことに加え、触媒量のキラル触媒による立体制御や二種のカルボニル化合物間での交差反応が難しく、精密合成への適用は限定的にならざるを得ないという問題を残していた。

本研究では、ピナコールカップリングに代表されるラジカル関与の反応形式がこの問題の本質であると考え、イオン的な反応により形式的な還元的カップリング反応が実現できれば、新たな合成手法が提案できると期待し研究を行った。具体的には、塩基性条件下でのカルボニル化合物のヒドロホスホリ

ル化と引き続くホスファ Brook 転位 (*P*-Brook 転位) による極性転換反応の利用を念頭に、ジアルキルホスファイトを還元剤とするイサチンとアルデヒドのカップリング反応を設計した。反応条件を最適化した結果、キラルイミノホスホラン存在下、*N*-ベンジルイサチンと芳香族アルデヒドのテトラヒドロフラン溶液に低温下でジエチルホスファイトを作用させると、目的のカップリング生成物が良好な収率と立体選択性で生成することを見出した。本成果は、還元的なプロセスを経る「極性転換」を巧みに利用してラジカル種の関与を回避した形式的ピナコールカップリング反応であり、同種の結合プロセスへの適用が望める新たな戦略を提示するものと位置付けられる。

#### (b) 超分子イオン対の触媒作用

上述した通り我々は、「共役塩基の触媒作用」を利用して、末端にアルキル置換基を持つジェニルおよびトリエンルアシルピロールへの 1,6-および 1,8-選択的な共役付加反応を極めて高い位置・立体選択性で実現した。しかしこの反応は、末端にアリール基を持つジェニルアシルピロールを基質とした際に、選択性が反応系の含水量に大きく依存し再現性を得ることが難しいという問題を抱えていた。我々はこの原因を、高い水素結合供与能を有する本アミノホスホニウムイオンが、フェノール類のような水素結合供与部位と受容部位を併せ持った分子を取り込んで、自発的に超分子型イオン対を形成する性質を持つことと関連付けて理解できると考えた。すなわち、水分子の存在によってホスホニウムエノラートが超分子型イオン対となることで、遷移状態の構造が単純イオン対と比較して大きく変化することが選択性に大きな影響を与えると仮定した。

この仮説を実証するため、反応系内に種々のフェノール類を積極的に添加した場合の選択性の変化を評価した。その結果、予想通り添加するフェノール類の構造によって選択性の変化が観測され、その構造を最適化することで安定して高い位置および立体選択性を発現する反応系が構築できた。また非常に興味深いことに、ここで用いるアミノホスホニウムイオンの側鎖を変えることでジアステレオ選択性が反転する現象を見出し、反応条件の最適化により異なるジアステレオマーを高立体選択的に得ることができた。

#### (c) イオン性 Bronsted 酸触媒作用

アミノホスホニウムイオンが示すアニオン性化合物への高い水素結合能は、アリールアミン誘導体とすることで非イオン性化合物の認識および活性化に利用できる。この事実を利用し、アニオンラジカル種の制御を指向した反応系の設計に取り組んだ。具体的には、可視光増感剤であるイリジウム錯体により系内で発生させたラジカル種を経るカップリング反応を設計し、キラルアリールアミノホスホニウム塩を協働させることで高い

エナンチオ選択性を発現させた。

①可視光により励起されたイリジウム錯体が、アリアルミノメタンを酸化して対応するカチオンラジカルを生じるプロセス（還元的消光）を開始段階とするラジカルカップリング反応の構築に成功した。本反応では、イオン性の酸の添加が目的のジアミンを選択的に生成するうえで非常に重要であり、キラルな酸触媒を用いると高いエナンチオ選択性も発現した。ラジカル反応における立体制御は、現在もなお困難とされる課題であり、イオンラジカルとイオン性の酸の組み合わせの有効性を示した本成果は今後の関連研究に大きな影響を与えると期待される。

②上記反応系がレドックスニュートラルであることに着目し、酸化的プロセスを開始段階とする相補的な反応系の構築に成功した。ここで得られた知見は、適切なタイミングで複数の一電子移動プロセスがかかわることで進むとされるレドックス型反応において、電子移動の順番に鈍感な反応系が存在することを実証する成果として価値が高い。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

(1) Independence from the Sequence of Single-Electron Transfer of Photoredox Process in Redox-Neutral Asymmetric Bond-Forming Reaction, Tomohito Kizu, Daisuke Uraguchi, and Takashi Ooi, *J. Org. Chem.* **2016**, *in press*. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00445

(2) Synergistic Catalysis of Ionic Brønsted Acid and Photosensitizer for a Redox Neutral Asymmetric  $\alpha$ -Coupling of *N*-Arylamino-methanes with Aldimines, Daisuke Uraguchi, Natsuko Kinoshita, Tomohito Kizu, and Takashi Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13768-13771. DOI: 10.1021/jacs.5b09329

(3) Enantioselective Reductive Multicomponent Coupling Reactions between Isatins and Aldehydes, Matthew A. Horwitz, Naoya Tanaka, Takuya Yokosaka, Daisuke Uraguchi, Jeffrey S. Johnson, and Takashi Ooi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6086-6090. DOI: 10.1039/C5SC02170G

(4) Highly *E*- and Enantioselective Michael Addition to Electron-deficient Internal Alkynes under the Catalysis of Chiral Iminophosphorane, Daisuke Uraguchi, Kohei Yamada, Takashi Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9954-9957. DOI: 10.1002/anie.201503928

(5) Enantioselective Protonation of  $\alpha$ -Hetero Carboxylic Acid-Derived Ketene Disilyl Acetals under Chiral Ionic Brønsted Acid Catalysis, Daisuke Uraguchi, Tomohito Kizu, Yuki Ohira, Takashi Ooi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13489-13491. DOI: 10.1039/C4CC06081D

(6) Enantioselective formal  $\alpha$ -allylation of nitroalkanes through a chiral iminophospho-

rane-catalyzed Michael reaction-Julia- Kocienski olefination sequence, Daisuke Uraguchi, Shinji Nakamura, Hitoshi Sasaki, Yuki Konakade and Takashi Ooi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3491-3493, DOI: 10.1039/C3CC49477B

(7) Practical Preparation of Chiral *N*-Sulfonyl Oxaziridines by Catalytic Asymmetric Payne Oxidation, Ryosuke Tsutsumi, Seonwoo Kim, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, *Synthesis* **2014**, *46*, 871-878, DOI: 10.1055/s-0033-1340818

(8) Catalytic asymmetric Payne oxidation under the catalysis of *P*-spiro chiral triaminoimino-phosphorane: Application to the synthesis of *N*-sulfonyl oxaziridines, Daisuke Uraguchi, Ryosuke Tsutsumi, Takashi Ooi, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1691-1701. DOI: 10.1016/j.tet.2013.12.086

(9) Catalytic Asymmetric Oxidation of *N*-Sulfonyl Imines with Hydrogen Peroxide-Trichloro-acetonitrile System, Daisuke Uraguchi, Ryosuke Tsutsumi, Takashi Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8161-8164. DOI: 10.1021/ja403491j

(10) Highly Stereoselective Michael Addition of Azlactones to Electron-Deficient Triple Bonds under *P*-Spiro Chiral Iminophosphorane Catalysis: Importance of Protonation Pathway, Uraguchi, Daisuke; Ueki, Yusuke; Sugiyama, Atsushi; Ooi, Takashi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1308-1311, DOI: 10.1039/C2SC22027J

(11) Highly Regio-, Diastereo-, and Enantioselective 1,6- and 1,8-Additions of Azlactones to Di- and Trienyl *N*-Acylpyrroles, Uraguchi, Daisuke; Yoshioka, Ken; Ueki, Yusuke; Ooi, Takashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19370-19373. DOI: 10.1039/C2SC22027J

(12) Chiral Ionic Brønsted Acid-Achiral Brønsted Base Synergistic Catalysis for Asymmetric Sulfa-Michael Addition to Nitro-olefins, Uraguchi, Daisuke; Kinoshita, Natsuko; Nakashima, Daisuke; Ooi, Takashi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3161-3164. DOI: 10.1039/C2SC20698F

(13) Base-Catalyzed Direct Aldolization of  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -Hydroxy Trialkyl Phosphonoacetates, Corbett, Michael T.; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi; Johnson, Jeffrey S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4685-4689. DOI: 10.1002/anie.201200559

[学会発表] (計 57 件)

(1) 「キラルアミノホスホニウム塩／可視光増感剤の協働触媒作用による不斉ラジカル反応」浦口 大輔, JST ACT-C 不斉 炭素-炭素結合形成反応・若手ワークショップ, ホテルグランドヒ市ヶ谷, 2016年3月5-6日, 東京都

(2) 「キラルアミノホスホニウム塩の構造制御を基盤とした高選択的分子変換」浦口 大輔, Organic Seminar 「有機合成化学の可能性：反応性と選択性をいかに制御するか」, ベンチャーホール・名古屋大学, 2016年1月14日, 名古屋市

(3) 「Asymmetric catalysis of *P*-spiro chiral tetraaminophosphonium salts」浦口 大輔,

Pacificchem 2015 "Recent Trends in Organocatalysis", Hilton Hawaiian Village, 2015年12月18日, Honolulu

(4) 「キラル有機イオン対の触媒化学」浦口大輔, 公益財団法人相模中央化学研究所「創立50周年記念講演会」, 一橋講堂, 2015年10月24日, 東京都

(5) 「Catalysis of Chiral Aminophosphonium Salts」浦口大輔, Lectureship Award MBLA 10th Anniversary Special Lectures@日本化学会第95春季年会, 日本大学(船橋キャンパス), 2015年3月29日, 船橋

(6) 「キラルアミノホスホニウム塩の構造制御に基づく高選択的分子変換法の開拓」浦口大輔, 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 特別討論会「創発する有機化学」, 中部大学(春日井キャンパス)9号館・三浦幸平メモリアルホール, 2014年11月29日, 春日井市

(7) 「Catalysis of *P*-Spiro Chiral Aminophosphonium Salts」浦口大輔, Advanced Molecular Transformations by Organocatalysts 2<sup>nd</sup> International Conference & 7<sup>th</sup> Symposium on Organocatalysis, 東京大学, 2014年11月21-22日, 東京都

(8) 「*P*-スピロ型アミノホスホニウム塩を用いる触媒的分子変換」浦口大輔, 理研シンポジウム: 第9回有機合成化学のフロンティア, 理化学研究所 和光研究所 鈴木梅太郎ホール, 2014年6月27日, 和光市

(9) 「水素結合供与型アミノホスホニウム塩を用いる触媒的不斉合成」浦口大輔, 「有機分子触媒による未来型分子変換」第4回公開シンポジウム(分子活性化ー有機分子触媒合同シンポジウム), 北海道大学学術交流会館, 2014年6月20-21日, 札幌市

(10) 「キラル有機イオン対触媒の創製と機能創出」浦口大輔, 第24回万有福岡シンポジウム グリーンサスティナブルケミストリーを指向した有機合成ー有機合成が世界を救う, 九州大学医学部百年講堂, 2014年6月7日, 福岡市

(11) 「アミノホスホニウム塩の構造制御に基づく触媒機能の創出」浦口大輔, 合同シンポジウムー日本プロセス化学会 2013 ウィンターシンポジウム・新学術領域研究「有機分子触媒による未来型分子変換」第3回公開シンポジウムー, 仙台市民会館, 2013年11月28-29日, 仙台市

(12) 「キラルイミノホスホランを有機塩基触媒とする高選択的分子変換」浦口大輔, 薬学会年会シンポジウム「有機合成化学の若い力」, パシフィコ横浜, 2013年3月28日, 横浜市

(13) 「キラルアミノホスホニウム塩を触媒とする高選択的分子変換」浦口大輔, 日本化学会第93春季年会「特別企画: 有機分子触媒の最先端」, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013年3月25日, 草津市

(14) 「Chiral Ionic Brønsted Acid-Achiral

Brønsted Base Synergistic Catalysis for Asymmetric Sulfa-Michael Addition to Nitroolefins」浦口大輔, 1<sup>st</sup> Japan-USA Organocatalytic Symposium in Hawaii, Waikiki Prince Hotel, 2012年12月16-18日, Hawaii

(15) 「*P*-スピロ型キラルアミノホニウム塩の触媒作用」浦口大輔, 新学術領域研究「有機分子触媒による未来型分子変換」第1回全体会議, 京都大学大学院薬学研究科 薬学部記念講堂, 2012年6月8-9日, 京都市

(16) 「アニオン認識型キラルオニウム塩の創製と触媒的不斉合成への応用」浦口大輔, 日本化学会第92春季年会 進歩賞受賞講演, 慶応義塾大学, 2012年3月25-28日, 横浜市

(17) 「多機能型キラルオニウム塩の設計に基づく高選択的分子変換法の開拓」浦口大輔, 新学術領域研究「有機分子触媒による未来型分子変換」第1回公開シンポジウム, TKP ガーデンシティ仙台, 2012年1月21日, 仙台市

(18) “*E/Z*-Selective Asymmetric Conjugate Addition to Electron-Deficient Internal Alkynes” Kohei Yamada, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2015.12.15-20, Pacificchem 2015 (Hawaii・USA)

(19) “Chiral tetraaminophosphonium salts mediated highly regio- and stereoselective 1,6- and 1,8-additions” Ken Yoshioka, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2015.12.15-20, Pacificchem 2015 (Hawaii・USA)

(20) “Regio-, Stereo-, and Enantioselective Conjugate Addition of Azlactones to Enynyl *N*-Acylpyrazoles ligands” Ryo Shibasaki, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2015.11.09-13, The 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference (京都)

(21) “Development of Dialkyl Phosphite Mediated Formal Asymmetric Cross Pinacol-Type Reaction Under the Catalysis of Chiral Triaminoiminophosphorane” Naoya Tanaka, Matthew A. Horwitz, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, Jeffrey S. Johnson, 2015.06.17-19, The 16<sup>th</sup> Tetrahedron Symposium (Berlin, Germany)

(22) “Synthesis of  $\alpha$ -Hetero Carboxylic Acids via Protonation under Chiral Ionic Brønsted Acid Catalysis” Tomohito Kizu, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2014.07.06-13, the 19<sup>th</sup> International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-XIX) (Ottawa, Canada)

(23) “Diastereoselectivity Ambivalence in 1,6-Selective Conjugate Additions under the Catalysis of Chiral Aminophosphonium Aryloxides” Ken Yoshioka, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2013.11.7-8, 第3回 キャンパスアジアシンポジウム, ソウル・韓国

(24) “Diastereodivergent Catalysis of Chiral Aminophosphonium Aryloxides for Highly Regio- and Stereoselective 1,6-Addition to  $\delta$ -Aryl Dienyl *N*-Acylpyrroles” Ken Yoshioka, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 第10回カルバニオン化学国際シンポジウム (ISCC-10), 2013年9月23-26日, 京都市

(25) “Development of a Vinylog of Stereoselective Michael Addition to  $\delta$ -Substituted Dienyl N-Acylpyrroles” Ken Yoshioka, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 有機分子触媒による未来型分子変換第1回 国際会議 (兼) 第6回有機触媒シンポジウム, 2013年5月27-28日, 大津市

(26) “Highly Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Vinylogous Michael Reaction” Ken Yoshioka, Yusuke Ueki, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2012.11.12-16, IKCOC-12 (京都)

(27) “Catalytic Enantioselective Oxidation of N-Sulfonyl Imines Using Hydrogen Peroxide” Ryosuke Tsutsumi, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, 2012.11.12-16, IKCOC-12 (京都)

(28) “Catalytic Asymmetric Protonation of  $\alpha$ -Amino Acid-Derived Ketene Disilyl Acetals Using P-Spiro Diaminodioxaphosphonium Barfates as Chiral Proton” Natsuko Kinoshita, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011, 2011年12月4-8日, 奈良県

[図書] (計7件)

(1) 「イオン対を中心とした不斉塩基触媒」浦口 大輔, 大井 貴史, “CSJ カレントレビュー—「有機分子触媒の化学」” 日本化学会; (2016)

(2) “Site-Selective Conjugate Addition through Catalytic Generation of Ion-Pairing Intermediates” Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, “Topics in Current Chemistry: Site Selective Catalysis” T. Kawabata Ed. Springer; (2016)

(3) “Axially Chiral  $C_2$ -Symmetric Catalysts” Daisuke Uraguchi, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi, “Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications” P. I. Dalko Ed. 161-193 Wiley-VCH; (2013)

(4) “Asymmetric phase-transfer catalysis” Kohsuke Ohmatsu, Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, “Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products” V. Andrushko, N. Andrushko Eds. Wiley-VCH; (2013)

(5) “1,4,6,9-Tetraaza-5 $\lambda$ 5-phosphaspiro[4.4]non-5-ene, 3,8-bis(1-methylethyl)-2,2,7,7-tetrakis(4-methylphenyl)-, hydrochloride (1:1), (3R,5R,8R)-” Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, “ELECTRONIC ENCYCLOPEDIA OF REAGENTS FOR ORGANIC SYNTHESIS (e-EROS)” Wiley; RN01546 (2012)

(6) “C-C Bond Formation: Alkylation” Daisuke Uraguchi, Takashi Ooi, “COMPREHENSIVE CHIRALITY” Wiley-VCH; 1-36 (2012)

(7) “Hydrogen-Bonding Catalysts Other than Ureas and Thioureas” Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi, “Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis 2” Thieme; 413-435 (2012)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計1件)

名称: 光学活性アルキルアミノスルホンアミド誘導体の製造方法及び光学活性  $\beta$ -アミノアルコール誘導体

発明者: Ooi, Takashi; Uraguchi, Daisuke

権利者: 名古屋大学, 三井化学(株)

種類: 特許公報(B2)

番号: 特許第 5757022 号(P5757022)

取得年月日: 平成 27 年 6 月 12 日(2015.6.12)

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-II-3/ooiken/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

浦口 大輔 (URAGUCHI, Daisuke)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70426328

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし