

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220803

研究課題名(和文)次世代型有機分子触媒の創製と実践的精密有機合成への応用

研究課題名(英文) Design of Next-Generation Organocatalysts for the Application to Practical, Fine Organic Synthesis

研究代表者

丸岡 啓二 (MARUOKA, Keiji)

京都大学・薬学研究科・研究員(特任教授)

研究者番号：20135304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 150,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では有機分子触媒の性能に応じて、有機塩基触媒、有機酸触媒、有機酸塩基複合触媒、有機ラジカル触媒という四つの研究項目に分けて、次世代型有機分子触媒の合理的な設計と創製を目指すとともに、これらの過程で見出された次世代型有機分子触媒を駆使して、数多くの実践的な環境調和型精密有機合成反応、とくに発展が著しく遅れていた有機ラジカル触媒の創製と新規有機ラジカル反応の開拓に焦点を当てた。取り扱う研究範囲が広いこと、現在、世界中で急速に発展しつつある分野のため、研究のスピードがきわめて重要であることを勘案して、本研究の研究体制を幾つかのグループに分けた。これにより、多くの成果を生み出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子触媒は、従来の生体触媒や金属触媒に加え、第三の触媒として、その化学安定性・環境調和性ゆえに近年、注目を集めている。この分野において、次世代型有機分子触媒を創製できれば、従来の生体触媒や金属触媒では及びもつかないような反応性や選択性の獲得が可能になるであろう。とくに、これまで著しく発展の遅れていた有機ラジカル化学の分野を大幅に発展させる意義は大きい。各種の新規な次世代型有機分子触媒の誕生によって、従来、合成が難しいと考えられていた新規有機化合物の創製へとつながり、学術のみならず、産学界における関連研究の諸分野の発展に大きな波及効果をもたらすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The rational design of high-performance organocatalysts has been performed in the research project, which is divided into four main research items consisting of high-performance base organocatalysts, acid organocatalysts, combined acid-base organocatalysts and radical organocatalysts. By using such high-performance organocatalysts, we succeeded to develop various new synthetic methodologies including environmentally benign and asymmetric organic transformations. In particular, we focused on the design and synthesis of organoradical catalysts and the application to new organoradical reactions, since the development of this area has been significantly delayed. Considering the diversity and the speed of research is extremely important due to the rapidly developing fields around the world, the research areas were divided into several groups, which certainly produced more effective results by maximizing the advantages of the Japanese small group system compared to the Western style system.

研究分野：化学

キーワード：高性能有機触媒 精密有機合成 塩基触媒 酸触媒 酸塩基複合触媒 ラジカル触媒 環境調和型 不斉変換反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

キラル有機分子触媒の分野は、2000年頃の研究論文を契機として始まった。すなわち、2000年に List、Barbas らがプロリンを用いる不斉アルドール反応を報告し、また同年、MacMillan がキラル第二級アミン触媒を用いて不斉ディールズ・アルダー反応が行えることを示し、「Organocatalyst (有機触媒)」の言葉を提唱した。一方、1999年に研究代表者は光学活性ビナフトール由来のキラル相間移動触媒、すなわち「丸岡触媒® (Maruoka Catalyst®)」を創製し、最も単純なアミノ酸であるグリシン誘導体の不斉アルキル化反応により、各種の天然型および非天然型アミノ酸の実用的不斉合成手法を開発した (JACS, 121, 6519 (1999))。その後、丸岡触媒® の構造簡素化および高性能化に挑み、実用的な「簡素化丸岡触媒®」を考案し、現在、関東化学、シグマ-アルドリッチ、ストレム社など世界中で市販されている。また、数年前から長瀬産業 (株) やキシダ化学 (株) がこの「簡素化丸岡触媒®」を用いる新規医薬中間体用非天然型アミノ酸の事業化に乗り出している。このように、特別推進研究の期間 (2009~2014年) に、有機塩基触媒、有機酸触媒、有機酸塩基複合触媒や有機ラジカル触媒など様々な有機分子触媒の創製と精密有機合成化学への応用を行った。しかしながら、5年の研究期間でできることは限られており、とくに有機ラジカル触媒分野の開拓が遅れてしまった。そのため、本研究テーマである次世代型有機分子触媒の創製と精密有機合成化学への応用を行うための機が熟しているといえよう。

2. 研究の目的

本研究では、各種の次世代型有機塩基触媒、有機酸触媒や有機酸塩基複合触媒のデザインと触媒機能の創出に努めたい。特に有機ラジカル触媒化学分野の発展は全般的に遅れているため、次世代型有機ラジカル触媒の創製と機能創出の研究を重点的に推し進めたい。それによって、世界中で急速に発展しつつある「脱金属触媒」としての有機分子触媒化学分野を本質的な意味で短期間にダイナミックに展開させ、この分野で国際的なリーダーシップを取ることに、有機分子触媒化学研究の国際的トップ拠点を築きたい。

3. 研究の方法

有機分子触媒の種類に応じて、「次世代型有機塩基触媒」、「次世代型有機酸触媒」、「次世代型有機酸塩基複合触媒」、「次世代型有機ラジカル触媒」という四つの研究項目に分けて、次世代型有機分子触媒の合理的な設計と創製を目指すとともに、これらの過程で見出された次世代型有機分子触媒を駆使して、実践的な精密有機合成反応を開拓した。取り扱う研究範囲が広いこと、現在、世界中で急速に発展しつつある分野のため、研究のスピードがきわめて重要であることを勘案して、本研究の研究体制を幾つかのグループに分けた。それぞれ的小グループが知恵を出し合い、緊密な情報交換体制を取ることに、欧米型の一教授体制に比べ、日本の小グループ体制のメリットを最大限に活用した。基礎研究と実用化研究の双方を目指すことにより、次世代型有機分子触媒プロジェクトを強力に推し進め、実りある多くの成果を生み出した。

研究進捗評価において、指摘事項は特になかった。

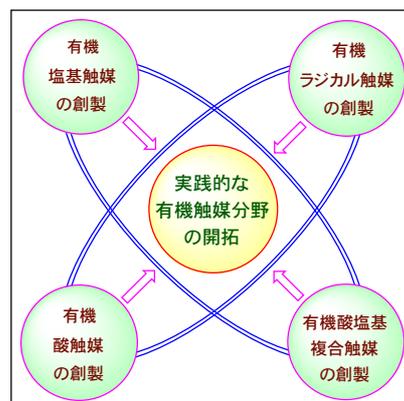
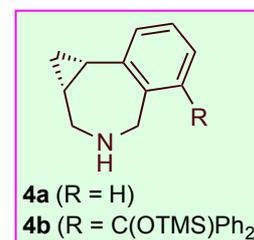
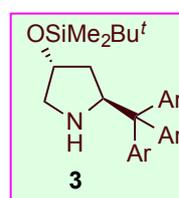
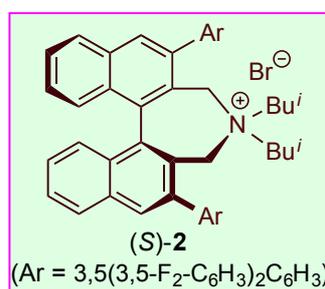
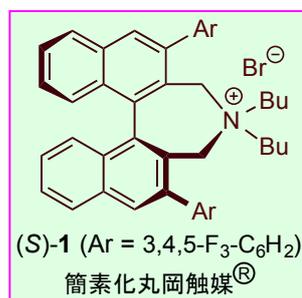


図1 次世代型有機触媒プロジェクト

4. 研究成果

(1) 次世代型有機塩基触媒:

①キラル相間移動触媒の研究では、ローター型のホモジナイザーを固体-液体の二相系相間移動反応の攪拌に適用したところ、ホモジナイザーによる大きな攪拌速度に加えて、固体塩基を粉砕して表面積が大幅に増加され、簡素化丸岡触媒® (S)-1 の存在下、固体-液体の二相系反応において著しい加速効果が認められた (Adv. Synth. Catal., 358, 2996-2999 (2016))。また、簡素化丸岡触媒® (S)-1 を用いるグリシンエステル誘導体の求核的芳香族置換反応において、芳香環基質としてアレーンクロミウム錯体を用いることにより求核的反応が円滑に進行し、 α -アールグリシン誘導体が高エナンチオ選択的に得られることを見出した (Angew. Chem. Int. Ed., 54, 838-840 (2015))。さらに、キラル相間移動触媒を用いる α -ケトエステルと第一級アミン (p -



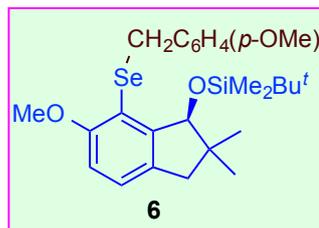
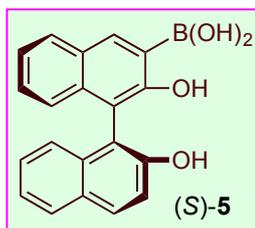
ニトロベンジルアミン) による生体模倣型の α -アミノ酸合成に取り組み、中性条件下において簡素化丸岡触媒® (S)-**1** のアニオン対の効果を詳細に調べることにより、2,4,6-トリメチル安息香酸塩がもっとも好い結果を与えることが判った (*Org. Lett.*, **21**, 2294-2297 (2019))。一方、キラル相間移動触媒 (S)-**2** を用いた δ -ラクタムの α 位での不斉アルキル化では、アミド窒素上に2,2-ジアリールビニル基を反応性および立体選択性の向上のための新たな保護基として導入することで、高エナンチオ選択的に反応を進行させることに成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 2211-2214 (2020))。

②ピロリジン型キラルアミン触媒の研究では、安価な光学活性4-ヒドロキシプロリンを原料として、カラムクロマトグラフィーのみで分離可能な2-トリアリールメチルピロリジン **3** を新たな光学活性アミン有機触媒として開発し、アルデヒドの α 位のエナンチオ選択的な官能基化に有効であることを見出した。具体的には、過酸化ベンゾイルを求電子剤とした用いた不斉ベンゾイロキシ化反応では、従来の2-トリフェニルメチルピロリジンよりも高収率および高エナンチオ選択的に反応を進行させることに成功した (*J. Org. Chem.*, **82**, 12928-12932 (2017))。また、 α -セレンオエンオンを親電子剤として用いた不斉共役付加反応でも、このアミン触媒 **3** を用いることで反応は高立体選択的に進行し、不斉アリル化反応生成物の合成等価体が得られた (*Chem. Commun.*, **54**, 176-179 (2018))。

③またアミン有機触媒の研究では、フェニルシクロプロパン構造によって、触媒の基本構造として汎用される軸不斉を持ったビナフチル構造と同等の不斉環境を構築できることを見出した (*Org. Lett.*, **21**, 8071-8074 (2019))。このフェニルシクロプロパンを基本構造とした全く新しいキラルアミン有機触媒 **4a-b** は、アルデヒドの不飽和ニトロ化合物への不斉共役付加反応において高いエナンチオ選択性を発現した。アミン有機触媒 **4a-b** の開発により、新規な有機塩基触媒および有機酸塩基触媒の合成を目指した触媒設計の新たな可能性が示された。

(2) 次世代型有機酸触媒：

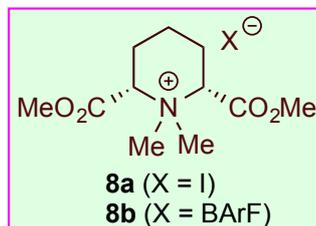
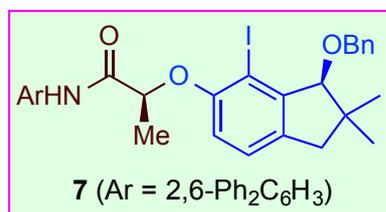
①カルボン酸ならびにボロン酸を中心としたキラル酸触媒 (S)-**5** を調製し、ヒドロキサム酸のキノンイミンケタールへの不斉アザ-共役付加反応に対する反応性・選択性に関して詳細な検討を重ねることにより、高エナンチオ選択的反応の開発に成功した (*J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 16016-16019 (2015))。続いて、この反応機構の解明にも取り組み、今後の精密な触媒設計に必要な指針を確立することができた。



②また、全く新しい展開として、 π 酸である求電子的セレン種に高効率のキラル有機酸触媒としての性能を付与することに成功した。この求電子的セレン型キラル酸触媒 **6** に関する知見を深め、 β,γ -不飽和カルボン酸の不斉ラクトン化反応等 (*J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5206-5209 (2016))、幾つかの精密不斉合成反応に適用することができた。

③さらに、次世代型有機硫黄ラジカル触媒の研究で見出された、誘導化の容易なインダノール骨格由来の不斉反応場の効率的合成法が確立したため、この鋳型を基に種々のキラル有機ヨウ素触媒を調製し、従来、高いエナンチオ選択性が得られ難かった親電子的脱芳香族化反応で、その不斉識別能を評価したところ、既知のキラルヨウ素触媒に比べ、触媒 **7** が最も優れたエナンチオ選択性を発現することを見出した (*Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 7200-7204 (2018))。

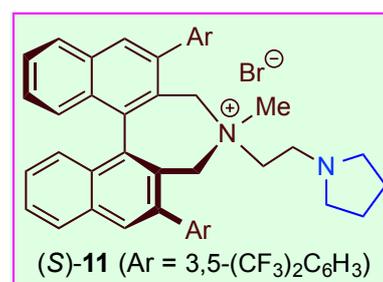
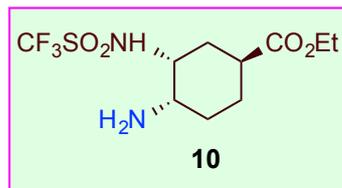
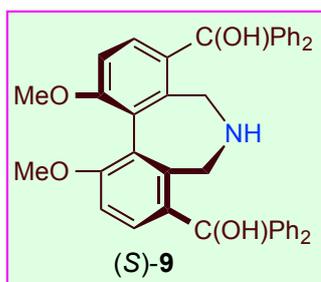
④一方、有機塩基触媒である相間移動触媒として使われているテトラアルキルアンモニウム塩が有機酸触媒としても挙動できるかどうかについて詳細に検討したところ、触媒 **8a-b** がシリルエノールエーテルやシリルケテンアセタール等を用いるマンニヒ型反応に有効であるという興味深い結果が得られた (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15767-15770 (2015))。触媒の X 線構造解析により、アンモニウムの α 位の水素が活性化されて、ヨウ素陰イオンと相互作用していることを見出された。



(3) 次世代型有機酸塩基触媒：

①ビナフチルアミン或いはビフェニルアミン有機触媒に酸性官能基としてジフェニルヒドロキシメチル基を導入したキラル有機酸塩基複合触媒は、酵素様のポケット内に反応中心を持つ。この特異な反応空間を利用して、アルデヒドの不飽和ケトンへの不斉共役付加反応において、二官能性触媒(**S-9**)を用いることにより、先例のないアンチ選択性の獲得に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9487-9491 (2017))。

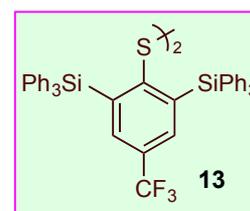
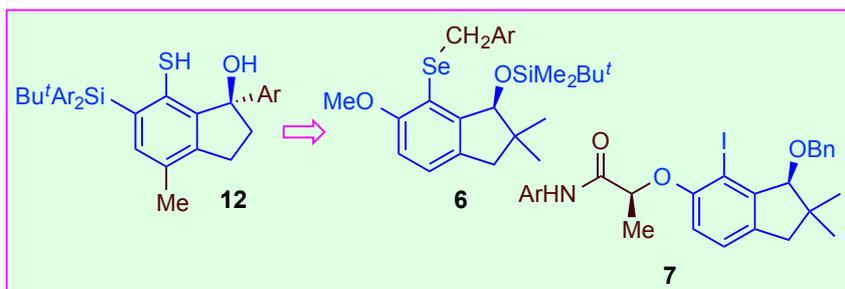
②また、シクロヘキサンジアミン由来のキラル酸塩基触媒 **10** を用いる不斉アルドール反応において、顕著な水の加速効果が認められた (*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17666-17667 (2008))。理論計算による反応の遷移状態の解析を行うことにより、水2分子が反応の遷移状態エネルギーを下げていることが判り、その代わりとなる各種のジオールを添加してみたところ、シス-2-ブテン-1, 4-ジオールが更なる加速効果を有することが認められ、理論計算が新規合成反応の開発に有力なツールとなり得ることを示せた (*Chem. Asian. J.*, **10**, 2112-2116 (2015))。



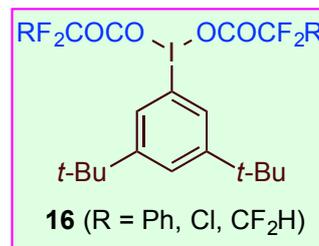
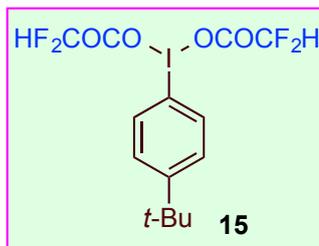
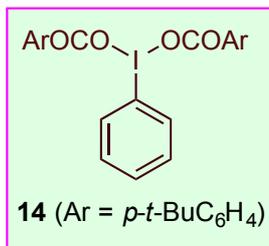
③さらに、分子内にアミノ基を有するキラル相間移動型の複合触媒(**S-11**)を新たに触媒設計して、分子内の適当な位置にアミノ基を配置することにより、別々に使うより、はるかに高い反応性や選択性が得られることを実証した (*ACS Catal.*, **9**, 78-82 (2019))。

(4) 次世代型有機ラジカル触媒：

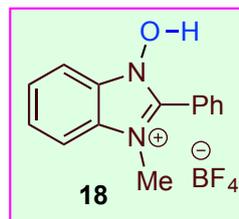
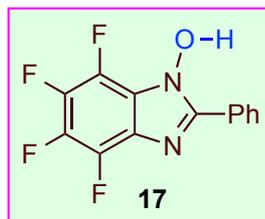
①光学活性インダノール骨格を簡便に合成する手法を開発することにより、様々な不斉チルラジカルをスクリーニングできる体制を整えることができ、特に新規有機ラジカル触媒 **12** を開発することにより、世界初の不斉ラジカル環化反応を達成した (*Nature Chem.*, **6**, 702-705 (2014))。この知見により、新たにキラルセレン触媒やキラルヨウ素触媒が設計可能になり、光学活性インダン構造が触媒設計におけるプリビリッジド構造であることを実証できた。また、嵩高いチルラジカル **13** は、*N*-トシルビニルアジリジンとアルケンの[3+2]環化反応に有効であることを見出し、特にこの[3+2]環化反応はフラレンにも適用でき、フラレンの官能基化に有用であることが見出された (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 8081-8085 (2016))。



②一方、超原子価ヨウ素触媒 **14** を用いると、アルデヒドから温和な条件でアシルラジカルを発生できることを見だし、各種の不飽和エステルとの新たなラジカル共役付加反応を起こすことができた。この手法では、脱一酸化炭素の副反応を極力抑えることが可能などの利点がある (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11060-11064 (2014))。また、光学活性不飽和エステルを用いる新たなジアステレオ選択的ラジカル共役付加反応も達成した (*Chem. Eur. J.*, **22**, 6552-6555 (2016))。超原子価ヨウ素剤を用いたラジカル反応の開発において、様々なラジカル活性種の効率的な発生法を見出し、医薬品の開発において重要な含フッ素置換基を種々の有機化合物に効率的に導入する手法を確立した。有機ラジカル反応剤として、 α アミノアルカンスルフィン酸ナトリウムの合成法を開発し、これと超原子価ヨウ素反応剤 PIFA (Phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate)) を組み合わせ、メタルフリーかつ簡便な α アミノアルキルラジカルの新規発生法を見出した (*Org. Biomol. Chem.*, **14**, 6417-6421 (2016))。さらに超原子価ヨウ素剤とジフルオロ酢酸から容易に調製できる新たなジフルオロメチル化剤 **15** の開発に成功した。このジフルオロメチル化剤を用いることにより、様々な複素環式化合物に対するラジカル的ジフルオロメチル化反応の開発に成功した (*Org. Lett.*, **19**, 5126-5129 (2017))。さらに、超原子価ヨウ素反応剤 **16** を開発することにより、各種の置換型ジフルオロメチル化反応も可能になった。



③一方、新たな次世代型有機ラジカル触媒の開発に関しては、種々の *N*-ヒドロキシベンゾイミダゾール(NHBI)化合物を合成し、有機ラジカル触媒としての活性評価を行った結果、触媒骨格にフッ素原子を導入したフッ素置換型 NHBI 触媒 **17** が *N*-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)よりも高い触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、異なるアプローチとして、イミダゾールの窒素部位をアルキル化することによりイミダゾール部位をカチオン状態にした、カチオン型 NHBI 触媒 **18** を合成し、有機ラジカル触媒としての可能性を追求した。実際に合成した触媒の反応活性は、単純な炭化水素化合物の直截的な C-H 官能基化反応を利用して評価を行ない、得られた結果をもとに触媒の更なるチューニングを試みた。例えば、カチオン型 NHBI 触媒 **18** を用いて、アルデヒドから直截的にアシルラジカルを発生させることにより、各種のラジカル的なアシル化反応を試みた。中でも、セレクトフルオールと組み合わせることによりフッ化アシルの生成が円滑に起こり、その後のアミドやエステルへの変換のみならず、新たな炭素炭素結合形成反応を開発することができた。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計27件（うち査読付論文 27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 T. Inukai, T. Kano, K. Maruoka	4. 巻 59
2. 論文標題 Construction of a Quaternary Carbon Center by Catalytic Asymmetric Alkylation of 3-Arylpiperidin-2-ones under Phase-Transfer Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 2211-2214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913518	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 J.-F. Bai, K. Yasumoto, T. Kano, K. Maruoka	4. 巻 58
2. 論文標題 Asymmetric Synthesis of Chiral 1,4-Enynes through Organocatalytic Alkenylation of Propargyl Alcohols with Trialkenylboroxines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8898-8901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201904520	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 S. Paria, Q. Kang, M. Hatanaka, K. Maruoka	4. 巻 9
2. 論文標題 Design of Efficient Chiral Bifunctional Phase-Transfer Catalysts Possessing an Amino Functionality for Asymmetric Aminations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 78-82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b03292	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 A. Takeshima, T. Kano, K. Maruoka	4. 巻 21
2. 論文標題 Synthesis of Phenylcyclopropane-Based Secondary Amine Catalysts and Their Applications in Enamine Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 8071-8074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b03070	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 Q.-K. Kang, S. Selvakumar, K. Maruoka	4. 巻 21
2. 論文標題 Asymmetric Synthesis of α -Amino Acids by Organocatalytic Biomimetic Transamination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 2294-2297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b00588	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 Y. Shimazaki, Y. Omatsu, K. Maruoka	4. 巻 57
2. 論文標題 Indanol-Based Chiral Organoiodine Catalysts for Enantioselective Hydrative Dearomatization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 7200-7204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201803889	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 T. Kano, H. Maruyama, C. Homma, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Chiral Amine-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Aldehydes to α -Phenylselenoenones as Formal Z-Allylating Agents	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 176-179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC08691A	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 T. Kano, Y. Aota, K. Maruoka	4. 巻 56
2. 論文標題 Asymmetric Synthesis of Less Accessible β -Tertiary Amines from Alkynyl Z-Ketimines	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem., Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 16293-16296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201710084	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 S.B.J. Kan, H. Maruyama, M. Akakura, T. Kano, K. Maruoka	4. 巻 56
2. 論文標題 Catalyst-Controlled, Enantioselective, and Diastereodivergent Conjugate Addition of Aldehydes to Electron-Deficient Olefins	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 9487-9491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201705546	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 M. Shimogaki, H. Maruyama, S. Tsuji, C. Homma, T. Kano, K. Maruoka	4. 巻 82
2. 論文標題 Synthesis of Chiral Tritylpyrrolidine Derivatives and Their Application to Asymmetric Benzoyloxylation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 12928-12932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b02562	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 R. Sakamoto, H. Kashiwagi, K. Maruoka	4. 巻 19
2. 論文標題 The Direct C-H Difluoromethylation of Heteroarenes Based on the Photolysis of Hypervalent Iodine(III) Reagents That Contain Difluoroacetoxy Ligands	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Org. Lett.	6. 最初と最後の頁 5126-5129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b02416	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 R. Sakamoto, K. Maruoka	4. 巻 75
2. 論文標題 The Design of Environmentally-Benign, High-Performance Organocatalysts for Asymmetric Catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Synth. Org. Chem. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1141-1149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.75.1141	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 Y. Liu, N. Arumugam, A.I. Almansour, R. S. Kumar, K. Maruoka	4. 巻 17
2. 論文標題 Practical Synthesis of Both Enantiomeric Amino Acid, Mannich, and Aldol Derivatives by Asymmetric Organocatalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Rec.	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201700008	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 Y. Kawamata, T. Hashimoto, K. Maruoka	4. 巻 138
2. 論文標題 A Chiral Electrophilic Selenium Catalyst for Highly Enantioselective Oxidative Cyclization	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5206-5209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.6b01462	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 T. Hashimoto, K. Takino, K. Hato, K. Maruoka	4. 巻 55
2. 論文標題 A Bulky Thiyl-Radical Catalyst for the [3+2] Cyclization of N-Tosyl Vinyl- aziridines and Alkenes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8081-8085
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201602723	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 T. Kano, Y. Aota, K. Maruoka	4. 巻 358
2. 論文標題 Rate Acceleration of Solid-Liquid Phase-Transfer Catalysis by Rotor-Stator Homogenizer	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Adv. Synth. Catal.	6. 最初と最後の頁 2996-2999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.201600425	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 S. Selmadurai, R. Sakamoto, K. Maruoka	4. 巻 22
2. 論文標題 Diastereoselective Radical Hydroacylation of Alkylidenemalonates with Aliphatic Aldehydes Initiated by Photolysis of Hypervalent Iodine(III) Reagents	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 6552-6555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201600425	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 R. Sakamoto, T. Inada, S. Selmadurai, S.A. Moteki, K. Maruoka	4. 巻 14
2. 論文標題 Efficient Generation of Perfluoroalkyl Radicals from Sodium Perfluoroalkanesulfinates and a Hypervalent Iodine(III) Reagent: Mild, Metal-Free Synthesis of Perfluoroalkylated Organic Molecules	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 6417-6421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6OB01245K	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 T. Hashimoto, A. O. Galvez, K. Maruoka	4. 巻 137
2. 論文標題 Boronic Acid-Catalyzed, Highly Enantioselective Aza-Michael Additions of Hydroxamic Acid to Quinone Imine Ketalsyclization	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 16016-16019
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.5b11518	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 S. Shirakawa, S. Liu, S. Kaneko, Y. Kumatabara, A. Fukuda, Y. Omagiri, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Tetraalkylammonium Salts as Hydrogen-Bonding Catalysts	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 15767-15770
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201508659	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 T. Kano, R. Kobayashi, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Versatile In Situ Generated N-Boc-Imines: Application to Phase-Transfer-Catalyzed Asymmetric Mannich-Type Reactions	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8471-8474
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201502215	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 T. Kano, H. Sugimoto, H. Maruyama, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Regio- and Stereoselective Conjugate Addition of Aldehydes to α -Tosyl Enones under the Catalysis of a Binaphthyl-Modified Chiral Amine	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 8462-8465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201500225	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 T. Hashimoto, H. Nakatsu, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Catalytic Asymmetric Diels-Alder Reaction of Quinone Imine Ketals: A Site-Divergent Approach	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 4617-4621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201410957	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 S. Shirakawa, K. Yamamoto, K. Maruoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Phase-Transfer-Catalyzed Asymmetric SNAr Reaction of α -Amino Acid Derivatives with Arene Chromium Complexes	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 838-840
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201409065	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 T. Hashimoto, K. Maruoka	4. 巻 115
2. 論文標題 Recent Advances of Catalytic Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloadditions	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 5366-5412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/cr5007182	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 S. A. Moteki, H. Maruyama, K. Nakayama, H.-B. Li, G. Petrova, S. Maeda, K. Morokuma, K. Maruoka	4. 巻 10
2. 論文標題 Positive Effect of Water in Asymmetric Direct Aldol Reactions with Primary Amine Organocatalyst: Experimental and Computational Studies	5. 発行年 2015年
3. 雑誌名 Chem. Asian. J.	6. 最初と最後の頁 2112-2116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201500078	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 S. A. Moteki, A. Usui, S. Selvakumar, T. Zhang, K. Maruoka	4. 巻 53
2. 論文標題 Metal-Free C-H Bond Activation of Branched Aldehydes with Hypervalent Iodine(III) Catalyst under Visible-Light Photolysis: Successful Trapping with Electron-Deficient Olefins	5. 発行年 2014年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 11060-11064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201406513	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16件 (うち招待講演 16件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of New, High-Performance Organocatalysts with Privileged Structures for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 31st International Symposium on Chirality, University of Bordeaux (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of High-Performance Organocatalysts with Privileged Structures for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 2019 Designing Molecules Workshop and Conference, Kansas State University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of Organoradical Catalysts for Selective Organic Synthesis
3. 学会等名 Israel-Japan Conference, Israel Institute of Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Asymmetric Enamine Catalysis with Nitroso and Related Compounds Catalyzed by High-Performance Organocatalysts
3. 学会等名 The Organic Chemistry Day in Pavia, University of Pavia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Asymmetric Phase-Transfer Catalysis: Basic Design of Maruoka Catalyst and the Industrial Application
3. 学会等名 Boehringer-Ingelheim Lectureship, Boston College (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Indanol-Based Chiral Organoiodine Catalyst for Enantioselective Hydrative Dearomatization
3. 学会等名 The 6th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry, Cardiff University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 New Strategy of Generating Carbon Radicals for Organic Synthesis
3. 学会等名 8th Pacific Symposium on Radical Chemistry, Queensland University of Technology (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 New Strategy of Generating Acyl Radicals for Organic Synthesis
3. 学会等名 2nd International Conference on Hydrogen Atom Transfer (iCHAT 2017), The University of Rome Tor Vergata (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of High-Performance Organocatalysts with Privileged Structures for Asymmetric Catalysis
3. 学会等名 Spanish-Japanese Symposium on Modern Synthetic Methodology, University of Oviedo (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of Bifunctional Organocatalysts by Experimental and Computational Studies
3. 学会等名 Andrews Lectureship, University of New South Wales (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 In-Situ Generation and Synthetic Utility of Less Accessible or Unprecedented N-Boc-Imines
3. 学会等名 5th UK Japan Symposium on Asymmetric Catalysis, The University of Manchester (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of New Organoradical Catalysts for Selective C-H Activation and Asymmetric Cyclization
3. 学会等名 PACIFICHEM2015 - Recent Trends in Organocatalysis Symposium (招待講演)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Synthetic Utility of Organocatalyzed Domino Reactions: In-Situ Generation of Less Accessible or Unprecedented N-Boc-Imines from Aminals
3. 学会等名 First Symposium Dominocat, RWTH Aachen University (招待講演)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of Organoradical Reagents and Catalysts for Selective Organocatalytic Synthesis
3. 学会等名 8th Pacific Symposium on Radical Chemistry, 24th International Symposium on Synthesis in Organic Chemistry (招待講演)
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of New Organoradical Reagents for Selective C-H Activation and Asymmetric Cyclization
3. 学会等名 8th Pacific Symposium on Radical Chemistry, The 14th International Symposium on Advancing the Chemical Sciences (ISACS-14): Challenges in Organic Chemistry (招待講演)
4. 発表年 2014年

1. 発表者名 Keiji Maruoka
2. 発表標題 Design of New Organoradical Catalysts for Selective C-H Activation and Asymmetric Cyclization
3. 学会等名 ORCA COST Meeting (招待講演)
4. 発表年 2014年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Taichi Kano and Keiji Maruoka	4. 発行年 2015年
2. 出版社 The Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 135-163
3. 書名 Asymmetric Organocatalysts, in Sustainable Catalysis: Without Metals or Other Endangered Elements	

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科化学専攻有機合成化学研究室
<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/yugo/>
 京都大学大学院薬学研究科有機触媒化学研究室
<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/yugo/orgcat/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	加納 太一 (KANO Taichi) (40372560)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	橋本 卓也 (HASHIMOTO Takuya) (20437198)	京都大学・理学研究科・助教 (14301)	削除：平成29年10月20日