

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03052

研究課題名(和文)有機触媒による不斉多様化反応の開発と生理活性物質合成への展開

研究課題名(英文)envelopment of Enantiodivergent reaction and application to the biological active molecules

研究代表者

長澤 和夫 (NAGASAWA, KAZUO)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10247223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：一つのキラル源から両鏡像異性体をそれぞれ選択的に合成する不斉多様化反応開発では、エントロピーの駆動力が鍵となる。我々が開発してきた、構造自由度の高いグアニジン-チオウレア官能基複合型有機触媒を用い、フェノール類とイミン類とのフリーデル・クラフツ(FC)反応を検討したところ、本触媒反応がエントロピー駆動型で進行することがわかった。本FC反応において、熱力学的パラメータに着目した理論計算による解析を行ったところ、触媒がS字構造をとりながら反応基質と水素結合等の弱い相互作用を形成することでエントロピー項が大きく影響することを見出した。本触媒反応を用い、(+)-グラシラミンの全合成を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生理活性物質合成や医薬品開発において、両鏡像異性体の合成が多々求められる。この時、これらを一つのキラル源から触媒的に合成する手法(触媒的不斉多様化反応)は、必要な試薬・時間・エネルギーを大きく削減し、環境負荷を大きく低減することから、次世代のモノ作りに必須である。触媒的不斉多様化反応において、触媒によるエントロピーの駆動力に基づく反応活性が重要であるが、これまで報告されたエントロピー駆動型触媒反応は数例である。本研究で理論計算をもとに見出した、グアニジン-チオウレア型有機触媒によるエントロピー駆動が生ずる触媒構造因子は、今後の新たな不斉多様化反応触媒を開発するための指針となる。

研究成果の概要(英文)：An entropy-driven reaction is one of the significant factors to develop a catalytic enantio-divergent reaction, which selectively synthesizes both enantiomers from one chiral source of the catalyst. In the Friedel-Crafts (FC) reaction between phenols and imines in the presence of structurally flexible guanidine-thiourea bifunctional organocatalyst developed by our group, we found that the reaction proceeded under the entropy-driven mode. Then, the thermodynamic parameters of the catalytic FC reaction were investigated by theoretical calculation. As a result, it was found that the entropy factor was significantly affected by the S-shaped catalyst with interacting substrates through a weak interaction such as hydrogen bonding. This catalytic reaction was successfully applied to the total synthesis of (+)-gracilamine.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機触媒 不斉多様化反応 エントロピー 理論計算 グアニジン チオウレア アルカロイド 全合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生理活性物質合成や医薬品開発において、両鏡像異性体の合成が多々求められる。この時、これらを一つのキラル源から触媒的に合成する手法(触媒的不斉多様化反応)は、必要な試薬・時間・エネルギーを大きく削減し、環境負荷を大きく低減する。したがって次世代のモノ作りに必須の合成手法である。これまで見出された触媒的不斉多様化反応においては、熱力学的パラメータの中で、触媒のエントロピー駆動力に基づく反応活性が重要である。そこでエントロピー駆動に着目した触媒反応の開発が精力的に検討されてきているが、これまで見出された反応例は数例に過ぎず、またエントロピー駆動を実現するための触媒設計の指針も取得されていない。

2. 研究の目的

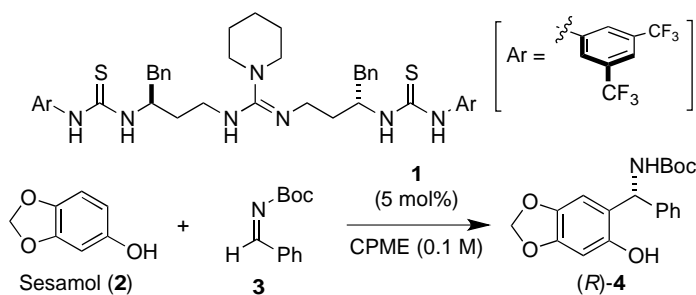
私たちはこれまでに、構造自由度の高いグアニジン-チオウレア官能基複合型有機触媒を用いることで、いくつかのエントロピー駆動型触媒反応を見出し、またその中には不斉多様化反応が進行することを見出している。本研究では、これまでに見出したエントロピー駆動型触媒反応の中から、フェノール類とイミン類とのフリーデル・クラフツ(FC)反応に着目し、実験化学と理論化学の両面から本反応の熱力学パラメータに関する解析を行い、触媒のエントロピー駆動にかかる要因を明らかにし、触媒設計の指針を明らかにする。また本反応のアルカロイドの不斉合成への応用を目的とした。

3. 研究の方法

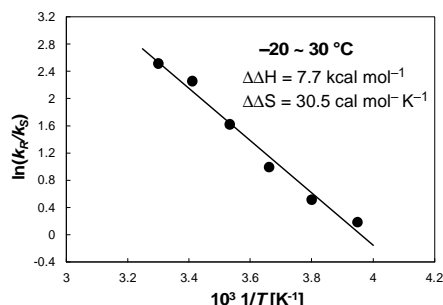
理論計算に基づくエントロピー駆動型不斉触媒反応の解析をおこない、また本反応の基盤として、ヒガンバナアルカロイド、グラシラミンの不斉合成を検討した。

4. 研究成果

構造自由度の高いグアニジン-チオウレア官能基複合型有機触媒 **1** を用い、セサモール(2)とイミン **3** のフリーデル・クラフツ(FC)反応を検討したところ、FC付加体 (R)-4 の不斉収率が、反応温度の上昇(-20~30 °C の範囲)とともに高くなることを確認した (Scheme 1)。



Entry	temp. (°C)	yield (%)	ee (%)
1	-20	50	9
2	-10	52	25
3	0	50	46
4	10	64	67
5	20	72	81
6	30	68	85



Scheme 1. グアニジン-チオウレア官能基複合型有機触媒 **1** を用いるセサモール(2)とイミン **3** のフリーデル・クラフツ(FC)反応

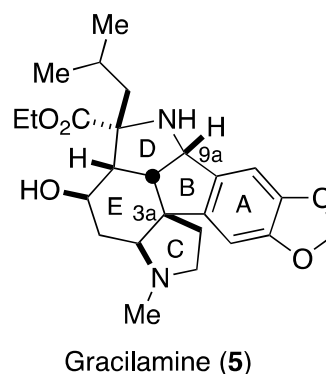
アイリングプロットによる解析を行ったところ、この反応では活性化エントロピー項が活性



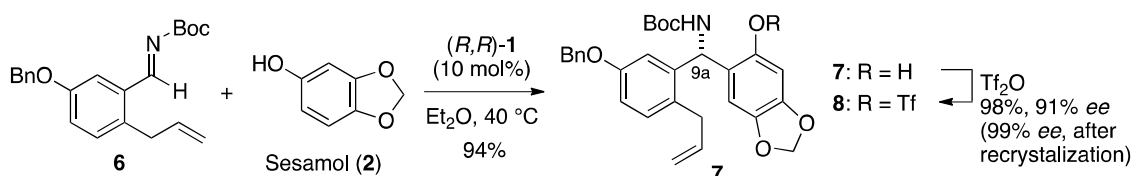
TS-R と TS-S のエネルギー差の主な要因を特定するために、歪み / 相互作用解析を行った。この解析では、TS-R と TS-S のエネルギーを、元の TS の構造を維持したまま、触媒と基質の 2 つのフラグメントの歪みエネルギー (DEF) と相互作用エネルギー (INT) に分解した。TS-R と TS-S の間の、触媒と基質の DEF (DEF<sub>cat</sub> および DEF<sub>sub</sub>) の差と INT の差を M06-2X/6-31G\* レベルで求めたところ、TS-R と TS-S のエネルギー差 ( $\Delta E$ : +3.5 kcal/mol) は、主に  $\Delta$ DEF<sub>cat</sub> (+2.1 kcal/mol) と  $\Delta$ INT (+1.9 kcal/mol) によるものであることがわかった。これは TS-R が TS-S に比べ、大きな歪みを伴わずに 1 の S 字型構造上に良好な水素結合ネットワークを形成していることを示している。

#### < エントロピー駆動型触媒的 FC 反応を基盤とする (+)-グラシラミンの全合成 >

グラシラミン (5) は、ヒガンバナ科植物である *Galanthus gracilis* から単離されたアルカロイドである。5 は A 環から E 環の五つの環からなる多環縮環構造と C3a 位全炭素第四級炭素を含む七つの不斉炭素を有する。前述の通り、開発したグアニジン-チオウレア触媒 1 を用いる不斉アザ FC 反応を活用することで、C9a 位炭素の立体選択的な構築を基盤とした 5 の不斉全合成を計画した。またこの時、5 の C3a 位不斉炭素を含む BC 環をフェノール誘導体に対する超原子価ヨウ素試薬を用いたジアステレオ選択的な酸化のカップリング反応により B 環を構築し、ついで得られたジエノンに対する位置選択的な分子内アザ-マイケル反応により 5 の C 環を構築することを計画した。



市販の 3-ヒドロキシベンズアルデヒドから合成したイミン 6 とセサモール(2)を用い、(R,R)-1 存在下、不斉アザ FC 反応を行なった。その結果、C9a 位不斉炭素を有する 7 が収率 94%、91% の不斉収率で得られた。7 のフェノール性水酸基を Tf 化し 8 とし、これを加熱ヘキサンから再結晶したところ 8 の光学純度が 99% へ向上した (Scheme 2)。

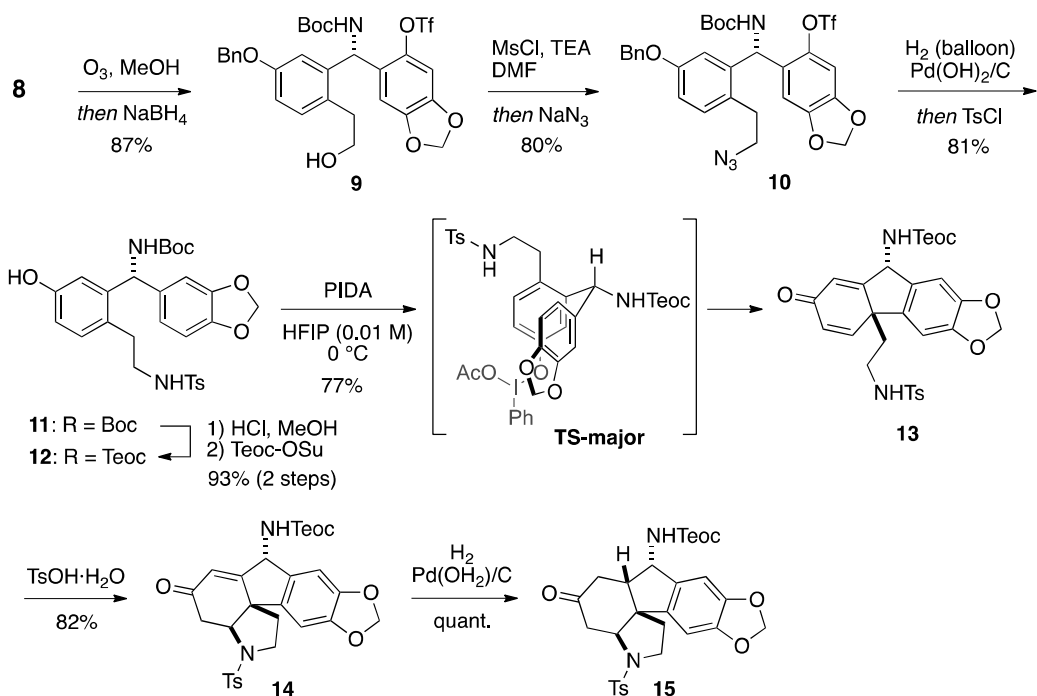


Scheme 2. 不斉アザ FC 反応による C9a 位不斉炭素の構築

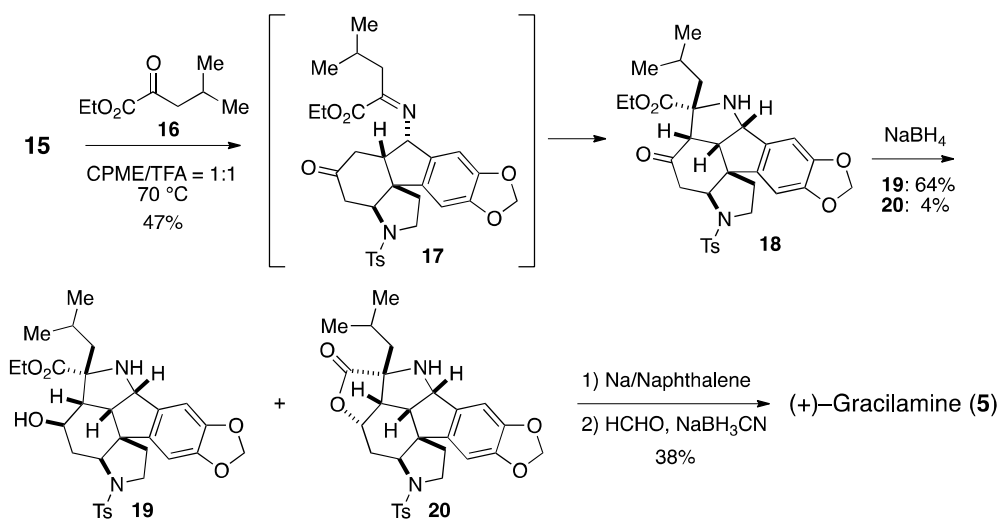
ついで 8 のアリル基を 1 炭素減炭しながらアジドを導入し、還元後生じたアミンにトシルクロリドを作用させることで NTs 化された 11 を得た。得られた 11 の Boc 基を Teoc に変換し 12 を得、これに対しヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)中、ジアセトキシヨードベンゼン(PIDA)を作用させたところ、ジエノン 13 が収率 77% で単一の異性体として得られた。本環化反応は、立体障害の少ない TS-major を経由して進行したと考えられる。得られたジエノン 13 に対し、位置選択的なアザ-マイケル反応を検討した。その結果、*p*-トルエンスルホン酸を作用させることで C7a 位選択的に反応が進行し、目的とする 14 が収率 82% で得られることを見出した。さらにエノン 14 のオレフィンを接触水素還元しケトン 15 を定量的に得た (Scheme 3)。

15 に対し、 $\alpha$ -ケトエステル 16 を反応させた。その結果イミン 17 を経由した分子内マンニッヒ反応が進行し、18 が収率 47% で得られた。18 のケトンを水素化ホウ素ナトリウムにより還元し目的とする 19 を 64% で得た。なお対応するジアステレオマーは直ちにラクトン化し 20 が 4% で得られた。19 のトシル基の脱保護、還元的アミノ化によるメチル基の導入により、(+)-グラシラミン (5) の全合成を達成した (Scheme 4)。合成した 5 の比旋光度から、グラシラミンの絶

対立体配置も明らかとした。



Scheme 3. C3a 位不斉炭素の構築と位置選択的なアザ-マイケル反応



Scheme 4. (+)-グラシラミン (5)の全合成

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18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 Adachi Kanna, Yamada Tomoshi, Ishizuka Hayate, Oki Mana, Tsunogae Shunsuke, Shimada Noriko, Chiba Osamu, Orihara Tatsuya, Hidaka Masafumi, Hirokawa Takatsugu, Odagi Minami, Konoki Keiichi, Yotsu Yamashita Mari, Nagasawa Kazuo	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of C12 Keto Saxitoxin Derivatives with Unusual Inhibitory Activity Against Voltage Gated Sodium Channels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2025 ~ 2033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904184	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 Odagi Minami, Okuda Kazuma, Ishizuka Hayate, Adachi Kanna, Nagasawa Kazuo	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Spiroguanidine Derivatives by Dearomative Oxidative Cyclization using Hypervalent Iodine Reagent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 218 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900726	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 Hosoya Keisuke, Iida Keita, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis of Hydrocarbazole Derivatives by Oxidative Dearomative Cyclization of Diarylamines using a Hypervalent Iodine Reagent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11980 ~ 11988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c01760	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 Orihara Tatsuya, Kawaguchi Masaki, Hosoya Keisuke, Tsutsumi Ryosuke, Yamanaka Masahiro, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 85
2. 論文標題 Enantioselective Epoxidation of 2,3-Disubstituted Naphthoquinones by a Side Chain Truncated Guanidine?Urea Bifunctional Organocatalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15232 ~ 15240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02084	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 Nagata Akiko, Akagi Yusuke, Masoud Shadi Sedghi, Yamanaka Masahiro, Kittaka Atsushi, Uesugi Motonari, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 84
2. 論文標題 Stereoselective Synthesis of Four Calcitriol Lactone Diastereomers at C23 and C25	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7630 ~ 7641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00403	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 Ishizuka Hayate, Adachi Kanna, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 92
2. 論文標題 Synthesis of Isoxazolidines by Intramolecular Hydroamination of N-Alkoxyamides in the Presence of a Visible-Light Photoredox Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1447 ~ 1449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190127	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 Odaghi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Recent Advances in Natural Products Synthesis Using Bifunctional Organocatalysts Bearing a Hydrogen Bonding Donor Moiety	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1766 ~ 1774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.201900459	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 Imaoka Takuya, Iwata Makoto, Nagasawa Kazuo	4. 巻 2018
2. 論文標題 Synthesis of a Quaternary N,N -Aminal-Containing A-E Ring System of Palau amine via Enamide-Type Overman Rearrangement Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2572 ~ 2578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201800086	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 Kawaguchi Masaki, Nakano Katsuhiro, Hosoya Keisuke, Orihara Tatsuya, Yamanaka Masahiro, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 20
2. 論文標題 Asymmetric Epoxidation of 1,4-Naphthoquinones Catalyzed by Guanidine?Urea Bifunctional Organocatalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2811 ~ 2815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b00641	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 Shiozawa Motoki, Iida Keisuke, Odagi Minami, Yamanaka Masahiro, Nagasawa Kazuo	4. 巻 83
2. 論文標題 Synthesis of 2,6,7-Trisubstituted Prenylated indole	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7276 ~ 7280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.7b03273	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 Hosoya Keisuke, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 59
2. 論文標題 Guanidine organocatalysis for enantioselective carbon-heteroatom bond-forming reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 687 ~ 696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2017.12.058	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 Odagi Minami, Yamamoto Yoshiharu, Nagasawa Kazuo	4. 巻 57
2. 論文標題 Total Synthesis of (+)-Gracilamine Based on an Oxidative Phenolic Coupling Reaction and Determination of Its Absolute Configuration	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2229 ~ 2232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201708575	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 Kato Takanari, Yasui Koji, Odagi Minami, Nagasawa Kazuo	4. 巻 359
2. 論文標題 Guanidinium Hydroiodide/Cumene Hydroperoxide-Mediated Intermolecular Oxidative Coupling Reaction of $\alpha$ -Ketoamides with Oxindoles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 2881 ~ 2889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adsc.201700266	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 Odagi Minami, Furukori Kota, Takayama Kan, Noguchi Keiichi, Nagasawa Kazuo	4. 巻 56
2. 論文標題 Total Synthesis of Rishirilide B by Organocatalytic Oxidative Kinetic Resolution: Revision of Absolute Configuration of (+)-Rishirilide B	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6609 ~ 6612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201701431	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 Tsuchiya Shigeki, Cho Yuko, Yoshioka Renpei, Konoki Keiichi, Nagasawa Kazuo, Oshima Yasukatsu, Yotsu-Yamashita Mari	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and Identification of Key Biosynthetic Intermediates for the Formation of the Tricyclic Skeleton of Saxitoxin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5327 ~ 5331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201612461	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 Odagi Minami, Nagasawa Kazuo, Hosoya Keisuke, Yamamoto Yoshiharu	4. 巻 28
2. 論文標題 Oxidative Kinetic Resolution of cis-Fused Tricyclic 1-Tetralone Derivatives by Guanidine-Bisurea Bifunctional Organocatalyst	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1305 ~ 1309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0036-1588151	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 Iwata Makoto, Kamijoh Yuko, Yamamoto Eri, Yamanaka Masahiro, Nagasawa Kazuo	4. 巻 19
2. 論文標題 Total Synthesis of Pyrrole-Imidazole Alkaloid (+)-Cylindradine B	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 420 ~ 423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.6b03722	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 Nagasawa Kazuo, Odagi Minami, Furukori Kota, Yamamoto Yoshiharu	4. 巻 95
2. 論文標題 Total Synthesis of (+)-Linorexpin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 116 ~ 116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/REV-16-SR(S)3	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42件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 石塚颯, 安達菜菜, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 可視光レドックス触媒によるN-アシルイソキサゾリジン合成法の開発
3. 学会等名 第115回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayate Ishizuka, Kanna Adachi, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Intramolecular Hydroamination of N-Alkoxyamides under Blue LEDs Mediated Photoredox Catalyst Conditions
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥田和真, 小田木陽, 安達菜菜, 石塚颯, 長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を用いたフェノールの脱芳香族的スピログアニジノ化反応の開発
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石塚颯, 安達菜菜, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 分子内ヒドロアミノ化を経由したN-アシルイソキサゾリジンの光触媒的合成
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥田和真, 小田木陽, 安達菜菜, 石塚颯, 長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を用いたフェノール類の脱芳香族的スピログアニジノ化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 折原辰弥, 細谷圭介, 堤亮祐, 山中正浩, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 計算化学を用いた新規グアニジン-ウレア有機触媒の設計と二置換型1,4-ナフトキノン誘導体の不斉エポキシ化反応における遷移状態解析
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小田木陽、的羽泰世、長澤和夫
2. 発表標題 酸化的フェノールカップリング反応を基盤としたハ斯巴ナン系アルカロイドの合成研究
3. 学会等名 第62回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯田啓太、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 酸化的環化反応および位置選択的な分子内aza-Michael反応を基盤としたアクアミリン型インドールアルカロイド類の合成研究
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 的羽泰世、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬による酸化的環化反応を基盤とするハ斯巴ナン系アルカロイドの合成研究
3. 学会等名 第117回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森偉央、杉本幸太、佐竹彰治、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 キラルグアニジニウム次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた2-オキシインドール類のエナンチオ選択的な酸化的二量体化反応の開発
3. 学会等名 第79回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯田啓太, 細谷圭介, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 酸化的環化反応および位置選択的な分子内aza-Michael反応を基盤とするアクアミリン型アルカロイド類の合成研究
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 的羽泰世, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 (+)-ステファジアミンの全合成
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森偉央, 杉本幸太, 佐竹彰治, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 キラルグアニジニウム次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた2-オキシインドール類のエナンチオ選択的酸化的ホモカップリング反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 折原辰弥, 川口昌輝, 細谷圭介, 中野克洋, 堤 亮祐, 山中正浩, 小田木陽, 長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-ウレア官能基複合型触媒を用いた二置換型1,4-ナフトキノン誘導体に対する不斉エポキシ化反応
3. 学会等名 第75回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kota Sugimoto, Takanari Kato, Keisuke Hosoya, Minami Odagi, and Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Guanidinium Iodide Catalyzed Oxidative Coupling Reaction of 1,3-Dicarbonyls with Oxindoles
3. 学会等名 4th International Symposium C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 ジアリールアミンの酸化的環化反応の開発とモノテルペンインドールアルカロイド類の合成研究
3. 学会等名 第60回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 ジアリールアミンの酸化的環化反応を基盤としたアスピドスペルマ型アルカロイドの合成研究
3. 学会等名 第76回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本幸太、加藤誠也、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジニウム-次亜ヨウ素酸塩触媒を用いたオキシインドール誘導体と $\alpha$ -ケトアミドの酸化的カップリング反応
3. 学会等名 第76回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 折原辰弥、川口昌輝、細谷圭介、堤 亮祐、山中正浩、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 非対称型グアニジン-ウレア触媒を用いた1,4-ナフトキノン誘導体に対する不斉エポキシ化反応
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 細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 ジアリールアミンの酸化的環化反応を基盤としたアスピドスペルマ型インドールアルカロイドの合成研究
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 杉本幸太、加藤誠也、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジニウム-次亜ヨウ素酸塩触媒を用いたオキシインドール誘導体の酸化的スピロ環化反応
3. 学会等名 第77回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 折原辰弥、細谷圭介、山中正浩、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 1,4-ナフトキノン誘導体に対するグアニジン-ウレア官能基複合型触媒を用いた不斉エポキシ化反応
3. 学会等名 第115回有機合成シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田啓太、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 酸化的環化反応および位置選択的なaza-Michael反応を基盤としたアクアミリン型アルカロイド類の合成研究
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 的羽泰世、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬による脱芳香族的酸化的環化反応を用いたハスパナン骨格ABC環の合成
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kota Sugimoto, Takanari Kato, Keisuke Hosoya, Choon-Hong Tan, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Guanidinium Hypoiodite Catalyzed Enantioselective Spirocyclization of Oxindole
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 杉本幸太、加藤誠也、細谷圭介、Choon-Hong Tan、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 キラルグアニジニウム-次亜ヨウ素酸塩触媒を用いたオキシインドール誘導体の不斉酸化的スピロ環化反応
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 飯田啓太、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬を用いた酸化的環化反応を基盤としたアクアミリン型アルカロイド類の合成研究
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 的羽泰世、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬による酸化的環化環化反応を用いたハスパナン系アルカロイドの合成研究
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川口昌輝、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-ウレア触媒を用いた1,4-ナフトキノ誘導体に対する不斉エポキシ化反応
3. 学会等名 第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長澤 和夫
2. 発表標題 Gracilamineの合成
3. 学会等名 有機分子構築研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 超原子価ヨウ素試薬によるジアリールアミン類の酸化的環化反応を基盤としたヒドロカルボゾール誘導体の合成法の開発
3. 学会等名 第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Minami Odagi, Yoshiharu Yamamoto, Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Total synthesis of gracilamine based on 1,2-type aza-Friedel-Crafts reaction using guanidine-bisthiourea bifunctional organocatalyst
3. 学会等名 20th European Symposium on Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keisuke Hosoya, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Chiral Synthesis of C3 and C4-disubstituted tetralone derivatives based on oxidative kinetic resolution using guanidine-bisurea bifunctional organocatalyst
3. 学会等名 20th European Symposium on Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keisuke Hosoya, Minami Odagi, Kazuo Nagasawa
2. 発表標題 Synthesis of hydrocarbazole derivatives based on oxidative cyclization of diarylamine with hypervalent iodine reagent
3. 学会等名 The 8th International Meeting on Halogen Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小田木陽、山本祥晴、長澤和夫
2. 発表標題 触媒的 Aza-Friedel-Crafts反応を基盤としたGracilamineの全合成と絶対立体配置の決定
3. 学会等名 第59回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 モノテルペンインドールアルカロイド類の合成を志向したヒドロカルバゾール誘導体の合成法の開発
3. 学会等名 第74回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川口昌輝、中野克洋、小田木陽、山中正浩、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-チオウレア触媒を用いた不斉アザフリーデル-クラフツ反応におけるエントロピー依存的立体制御機構の理論的解析と実験的考察
3. 学会等名 第74回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 折原辰弥、川口昌輝、小田木陽、佐竹彰治、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-ウレア触媒を用いた二置換型1,4-ナフトキノンに対する不斉エポキシ化反応の開発
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 川口昌輝、中野克洋、小田木陽、山中正浩、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-ウレア触媒を用いた一置換型1,4-ナフトキノン誘導体に対する不斉エポキシ化反応
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 折原辰弥、川口昌輝、細谷圭介、小田木陽、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-ウレア有機触媒を用いた二置換型1,4-ナフトキノン誘導体の不斉エポキシ化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第98回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川口昌輝、中野克洋、細谷圭介、小田木陽、山中正浩、長澤和夫
2. 発表標題 グアニジン-チオウレア触媒を用いたエントロピー依存的な不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応の立体制御機構に対する実験的検証
3. 学会等名 日本化学会 第98回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長澤 和夫
2. 発表標題 From Natural product synthesis to Organcatalysis
3. 学会等名 岸義人博士誕生日記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2018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
研究 分担 者	山中 正浩  (YAMANAKA MASAHIRO)  (60343167)	立教大学・理学部・教授    (32686)	

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0件

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
---------	---------